

УДК 541.64:547.313.3

© 1991 г. А. М. Аладышев, В. И. Цветкова, Ф. С. Дьячковский

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА
НА МИКРОСФЕРИЧЕСКОМ $TiCl_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОМБИНИРОВАННОГО СОКАТАЛИЗАТОРА**

Изучена полимеризация пропилена в массе в присутствии высокоактивного микросферического $TiCl_3$ и комбинированного сокатализатора $AlEt_2Cl + AlEt_3$. Показано, что полимеризация пропилена с использованием комбинированного сокатализатора протекает на активном центре с изменяющимся лигандным окружением. Методом ингибирования полимеризации сероуглеродом определено число активных центров катализатора для исследуемых систем и установлено, что наблюдаемое увеличение скорости полимеризации в присутствии комбинированного сокатализатора связано в основном с возрастанием величины константы скорости роста полимерной цепи. Предложен способ и найдены условия повышения активности каталитической системы $TiCl_3 - AlEt_2Cl$ без существенной потери в ее стереоспецифичности путем введения в систему добавок $AlEt_3$.

Известно, что каталитические системы, используемые при получении изотактического ПП, значительно различаются по активности и стереоспецифичности в зависимости от природы алюминийорганического соединения (АОС). В настоящее время широкое применение в процессе полимеризации пропилена находит высокостереоспецифическая каталитическая система $TiCl_3 - AlEt_2Cl$. Однако эта система обладает более низкой активностью по сравнению с системой $TiCl_3 - AlEt_3$, которую не используют в промышленности из-за ее низкой стереоспецифичности. Для выяснения причин наблюдаемых различий несомненный интерес, по мнению ряда авторов, представляет исследование процесса полимеризации пропилена при использовании комбинированного сокатализатора [1–3].

В настоящей работе изучали влияние индивидуальных АОС— $AlEt_2Cl$ и $AlEt_3$ и их смесей на скорость образования и свойства ПП (ММ и ММР) с целью исследования механизма активирующего действия АОС на соединения переходного металла. Такой подход позволил также выяснить относительную реакционную способность стереоспецифических и нестереоспецифических активных центров этих систем. Кроме того, в работе исследовали возможность повышения активности каталитической системы $TiCl_3 - AlEt_2Cl$ (при сохранении ее высокой стереоспецифичности) путем введения в реакционный объем добавок $AlEt_3$.

В работе использовали микросферический $TiCl_3$, способ приготовления которого приведен в работе [4]. Полимеризацию пропилена проводили в среде сжиженного мономера в режиме полного заполнения реактора [5]. Характеристики применяемых сокатализаторов ($AlEt_2Cl$ и $AlEt_3$) и мономера приведены там же. ММР атактического ПП (АПП) исследовали методом ГПХ на гель-хроматографе марки «Waters» (элюент — толуол, скорость потока 1 мл/мин, колонки заполнены стирогелем, размер пор геля 10^5 , 10^4 , $3 \cdot 10^3$ и 10^2 Å, время анализа 3,5 ч, температура колонок 20° ; калибровку проводили по ПС-стандартам фирмы «Waters»). Ненасыщенность АПП определяли методом озонолиза на приборе АДС-4М [6].

Определение числа активных центров (АЦ) катализатора осуществляли методом ингибирования полимеризации пропилена сероуглеродом с последующим определением содержания внедренной в полимер серы [7].

Исследование проводили в диапазоне мольных отношений $AlEt_2Cl : AlEt_3 = 0,1 - 10$ при суммарной концентрации АОС $16 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Это соответствует оптимальной концентрации $AlEt_2Cl$ и $AlEt_3$ при полимери-

зации пропилена в среде сжиженного мономера в присутствии микросферического $TiCl_3$, [8]. Ранее было показано [9], что активность катализической системы зависит как от соотношения $AlEt_2Cl : AlEt_3$ в сокаталиторе, так и от способа формирования катализитического комплекса. В связи с этим при проведении полимеризации пропилена в присутствии комбинированного сокаталитора использовали три способа формирования катализитической системы.

I. Полимеризацию начинали с использованием системы $TiCl_3-AlEt_3$ и затем через определенный промежуток времени (15 или 40 мин) в реакционную среду вводили $AlEt_2Cl$; мольное отношение $AlEt_2Cl : AlEt_3 = 1 : (1-4)$.

II. Полимеризацию начинали в присутствии системы $TiCl_3-AlEt_2Cl$, а потом через 15 или 40 мин в реактор вводили определенное количество $AlEt_3$; $AlEt_2Cl : AlEt_3 = (1-4) : 1$.

III. В реакционную среду вводили смесь $AlEt_2Cl + AlEt_3$ заданного состава (до ввода $TiCl_3$ в реактор).

Проведенные исследования показали, что добавки $AlEt_2Cl$ к системе $TiCl_3-AlEt_3$ в ходе полимеризации при указанных выше условиях (способ I) существенно не влияют на скорость полимеризации пропилена и стереоспецифичность катализитической системы (табл. 1).

Несколько неожиданные результаты были получены при использовании второго способа формирования катализитической системы. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые изменения скорости полимеризации во времени при вводе $AlEt_3$ в реакционную среду в разные моменты времени. Как видно из рис. 1 (кривая 2), добавка $AlEt_3$ через 15 мин после начала полимеризации приводит к резкому (более чем в 7 раз) возрастанию эффективной константы скорости полимеризации $k_{\text{эфф}}$, после чего наблюдается быстрое снижение активности системы во времени. Особенно интересно, что в этом случае начальная активность и скорость дезактивации системы $TiCl_3-AlEt_2Cl+AlEt_3$ (способ II) выше, чем для системы $TiCl_3-AlEt_3$. При введении $AlEt_3$ на более поздней стадии процесса (на 40 мин) наблюдается лишь постепенное возрастание скорости полимеризации в 2–3 раза, которая достигает максимального значения через 50 мин в случае $AlEt_2Cl : AlEt_3 = 4 : 1$. При $AlEt_2Cl : AlEt_3 = 1 : 1$ изменение скорости полимеризации во времени для разных моментов ввода $AlEt_3$ в реакционную среду имеет аналогичный характер.

Из данных рис. 1 следует, что увеличение значений $k_{\text{эфф}}$ при введении

Таблица 1

Влияние способа формирования системы $TiCl_3+AlEt_2Cl+AlEt_3$ на ее активность и характеристики АПП
(Общая $[AOC] = 16 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50° , $\tau = 90$ мин)

Катализитическая система	$[TiCl_3] \cdot 10^4$, моль/л	$AlEt_2Cl$, моль/моль $AlEt_3$	Время ввода добавки, мин	Выход ПП, г/г $TiCl_3$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$, л	Атактический ПП				
						выход		$M_{C=C}$	M_n	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
				г $TiCl_3$ · мин	г/г $TiCl_3$	% от ПП				
$TiCl_3 - AlEt_3$	1,45	—	—	3600	70	640	17,8	14 830	14 750	8,6
	1,81	1 : 4	15	3000	67	660	22,0	16 070	—	—
	1,76	1 : 4	40	3070	66	670	21,8	16 240	14 900	8,7
	1,48	1 : 1	15	2800	64	630	22,5	8 670	—	—
	1,50	1 : 1	40	2900	63	645	20,3	11 020	4400	15,6
	2,23	4 : 1	15	960	23	80	8,3	920	—	—
	2,33	5 : 1	15	920	20	68	7,4	810	—	—
	2,42	8 : 1	15	830	18	48	5,8	730	—	—
$TiCl_3 - AlEt_2Cl$	2,54	10 : 1	15	760	15	45	5,9	700	—	—
	5,15	—	—	430	10	24	5,4	620	600	2,1
	5,28	4 : 1	15	1720	34	350	20,5	8 540	5500	4,0
	5,90	4 : 1	40	770	17	80	11,7	1 950	—	—
	2,87	1 : 1	15	1950	45	730	37,4	5 780	4100	34,6
	3,84	1 : 1	40	1050	24	160	15,2	1 140	1200	29,4

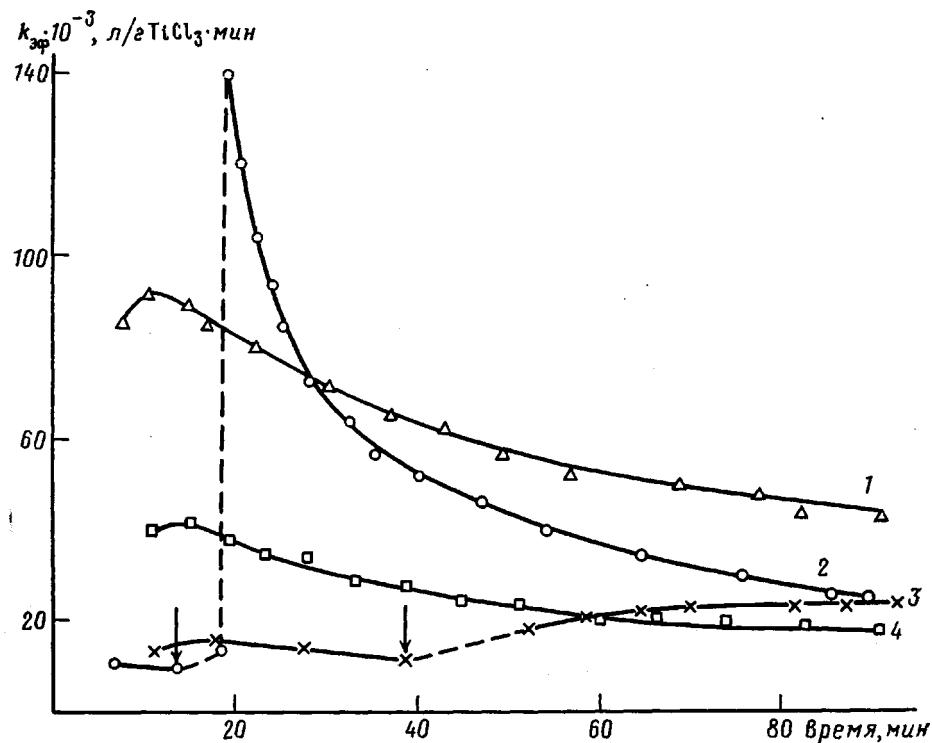


Рис. 1. Влияние условий формирования каталитической системы на ее активность при полимеризации пропилена (условия полимеризации приведены в табл. 1 и 2):
 1 – $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$, $[\text{AlEt}_3]=3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2, 3 – $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl+AlEt}_3$, $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{AlEt}_3=4 : 1$; 4 – $\text{TiCl}_3\text{+AlEt}_2\text{Cl+AlEt}_3$, $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{AlEt}_3=4 : 1$. Стрелками показан момент ввода AlEt_3

AlEt_3 на более ранних стадиях процесса в 4–5 раз выше, чем при вводе AlEt_3 на более поздних стадиях. Наблюдаемые различия в результатах, полученных для разных периодов ввода AlEt_3 в реакционную среду, по нашему мнению, связаны с неодинаковым выходом полимера к 15 и 40 мин, который может блокировать АЦ катализатора и тем самым накладывать диффузационное ограничение на транспорт мономера и АОС к АЦ. На это указывают и результаты работы [10], в которой показано, что добавление дополнительного количества АОС (AlEt_3 , $\text{Al(iso-Bu)}_2\text{H}$, Al(iso-Bu)_3) к каталитической системе $\delta=\text{TiCl}_3 \cdot 0,33\text{AlCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ через 20, 40 и 60 мин приводит к резкому повышению скорости полимеризации. Причем возрастание величины k_{3p} (например, для $\text{Al(iso-Bu)}_2\text{H}$) одинаково для любого момента ввода добавки АОС в реакционную среду. Отметим, что в работе [10] при прочих равных условиях полимеризацию пропилена проводили при концентрации мономера в ~80 раз меньшей, чем в настоящей работе, а это обеспечивает к одному и тому же моменту времени значительно меньший выход полимера.

С учетом полученных выше данных становится понятным отсутствие влияния добавок AlEt_2Cl в ходе опыта к системе $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ на скорость полимеризации и свойства образующегося ПП. Это связано с тем, что выход полимера на системе $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ значительно превосходит к одному и тому же моменту времени выход на системе $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$. А это обуславливает в свою очередь значительные затруднения транспорта АОС и мономера к АЦ. Кроме этого дополнительное ограничение на транспорт АОС и мономера к АЦ накладывает образующийся в ходе синтеза высокомолекулярный АПП [8].

При данном способе формирования каталитической системы $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl+AlEt}_3$ выход изотактического ПП при исследованных отноше-

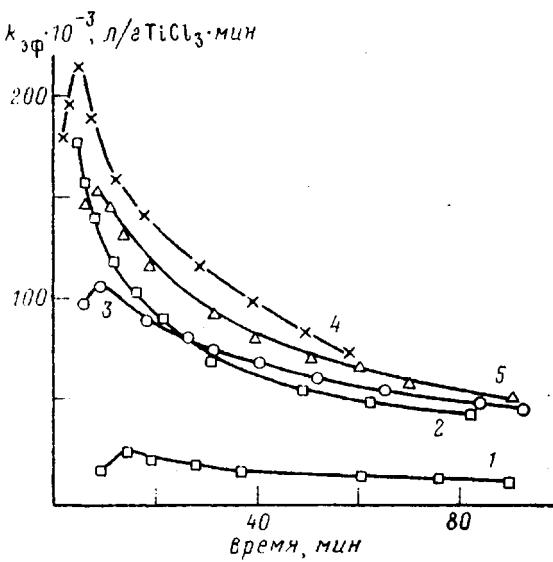


Рис. 2. Изменение катализитической активности во времени для систем $TiCl_3 - AlEt_2Cl$ (1), $TiCl_3 - AlEt_3$ (2) и $TiCl_3 + AlEt_2Cl + AlEt_3$ при $AlEt_2Cl : AlEt_3 = 2 : 1$ (3), $1 : 1$ (4) и $1 : 4$ (5). Условия полимеризации приведены в табл. 2

ниях $AlEt_2Cl : AlEt_3$ и временах ввода $AlEt_3$ увеличивается в 4–7 раз по сравнению с системой $TiCl_3 - AlEt_2Cl$, но одновременно возрастает выход АПП вследствие понижения стереоспецифичности системы.

Третий способ осуществления процесса полимеризации пропилена с использованием комбинированного сокаталитатора, как следует из анализа немногочисленных работ, посвященных рассматриваемому вопросу, применяют наиболее часто [1–3]. На рис. 2 приведены типичные кривые изменения $k_{\text{эфф}}$ от времени полимеризации в присутствии комбинированного сокаталитатора, содержащего различные количества $AlEt_3$. Из результатов, представленных в табл. 2 и на рис. 2, видно, что с увеличением содержания $AlEt_3$ в комбинированном сокаталитаторе наблюдается возрастание величины начальной эффективной скорости полимеризации $k_{0 \text{ эффектив}}$, достигающей максимального значения при соотношении $AlEt_2Cl : AlEt_3 = 1 : 1$, которая затем практически не изменяется. Выход ПП по мере повышения концентрации $AlEt_3$ в сокаталитаторе также растет и при соотношении $AlEt_2Cl : AlEt_3 = 1 : 2$ достигает максимального значения.

При дальнейшем увеличении содержания $AlEt_3$ наблюдается некоторое

Таблица 2

Влияние мольного соотношения $AlEt_2Cl : AlEt_3$ в комбинированном сокаталитаторе на активность катализитической системы и характеристики АПП
(Общая $[AOC] = 16 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50° , $t = 90$ мин)

$AlEt_2Cl$ моль/моль	$[TiCl_3] \cdot 10^4$, моль/л	$k_0 \text{ эффектив} \cdot 10^3$, л $\text{г } TiCl_3 \cdot \text{мин}$	Выход ПП, г/г $TiCl_3$	Атактический ПП			
				выход		$\bar{M}_{C=C}$	\bar{M}_n
				г/г $TiCl_3$	% от ПП		
$AlEt_2Cl$	5,15	27	430	24	5,4	620	600
8 : 1	4,43	34	640	50	7,8	1 730	—
4 : 1	2,46	68	1070	180	17,0	4 030	8 900
2 : 1	2,05	94	2790	705	25,3	10 360	11 800
1 : 1	2,54	270	4940	1310	26,9	14 100	15 500
1 : 2	2,07	265	5010	1440	28,7	12 960	12 700
1 : 4	1,45	240	3930	1160	29,5	12 850	—
1 : 10	1,63	220	3520	940	26,7	13 680	—
$AlEt_3$	1,15	230	3600	640	17,8	14 830	14 750

рое понижение выхода ПП (табл. 2), что связано с возрастанием скорости дезактивации катализитической системы. На это указывает тот факт, что при полимеризации пропилена в присутствии смеси $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{AlEt}_3$ (соотношение $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{AlEt}_3 = 1 : 2$) и индивидуального AlEt_3 понижение $k_{\text{дф}}$ в 2 раза от максимального значения происходит за 45 и 25 мин соответственно. Достигаемый выход изотактического ПП при сравнимых условиях полимеризации в 1,3 и 8 раз превышает выход ПП соответственно на системах $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$ и $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$. Однако при данном способе формирования катализитической системы даже присутствие больших количеств AlEt_2Cl в комбинированном сокаталитаторе не улучшает качества образующегося ПП по сравнению с системой $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$. Исключение составляет случай полимеризации пропилена при соотношении $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{AlEt}_3 = 8 : 1$ (табл. 2), где достигается увеличение активности системы при небольшом возрастании относительного выхода АПП вследствие наличия большого избытка AlEt_2Cl в сокаталитаторе.

Исходя из наблюдаемой значительной разницы в выходах АПП при использовании систем $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$ и $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ (табл. 1), можно было ожидать, что уже малые добавки AlEt_3 в сокаталитатор приведут к резкому росту выхода АПП. Однако, как видно из табл. 2, при введении AlEt_3 в сокаталитатор (до $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{AlEt}_3 = 8 : 1$) наблюдается сравнительно небольшое увеличение выхода АПП. Это может быть связано с тем, что AlEt_2Cl , обладающий по сравнению с AlEt_3 более высокой адсорбционной способностью, препятствует адсорбции последнего на поверхности TiCl_3 [11] и тем самым понижает число АЦ, содержащих AlEt_3 в лигандном окружении ионов титана. Это и определяет наблюдаемое незначительное повышение выхода АПП в рассмотренных условиях. При дальнейшем увеличении количества AlEt_3 в сокаталитаторе происходит резкое возрастание выхода АПП. Так, при изменении соотношения $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{AlEt}_3$ с 4 : 1 до 1 : 2 выход АПП увеличивается со 180 до 1440 г/г TiCl_3 . Последующее повышение содержания AlEt_3 приводит к постепенному понижению выхода АПП. Однако даже при наблюдаемом уменьшении выхода АПП количество атактической фракции, образующейся в присутствии смеси $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{AlEt}_3$, остается выше, чем при использовании системы $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$.

Наряду с изучением кинетики полимеризации в присутствии комбинированного сокаталитатора одним из важных вопросов является исследование ММ и ММР образующихся полимеров, в связи с чем в настоящей работе на примере АПП был проведен анализ зависимости ММ и ММР от содержания AlEt_3 в комбинированном сокаталитаторе и от способов формирования катализитической системы. При полимеризации пропилена с использованием комбинированного сокаталитатора можно предположить существование по крайней мере двух возможных путей образования АПП.

1. Образование смеси атактических полимеров, полученных на двух типах раздельно работающих АЦ (тип А – центры, активируемые только AlEt_3 ; тип В – центры, активируемые как AlEt_3 , так и AlEt_2Cl) [11], с неизменяющимся лигандным окружением ионов титана. При этом, ввиду того что среднечисленные ММ атактического ПП, синтезированного на системах $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$ и $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ при одинаковых условиях полимеризации, различаются в ~20–25 раз (табл. 1), гель-хроматограмма АПП, полученного на системе $\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{AlEt}_3$ (система III), должна характеризоваться по крайней мере бимодальным распределением.

2. Образование цепочек АПП на АЦ, находящихся в динамическом равновесии с AlEt_2Cl и AlEt_3 , которое может быть сдвинуто в ту или иную сторону в зависимости от отношения $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{AlEt}_3$ в комбинированном сокаталитаторе. При смене лигандного окружения иона титана происходит изменение констант скорости роста и передачи полимерной цепи. В связи с этим можно ожидать, что образцы АПП, полученные при разных соотношениях $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{AlEt}_3$, будут иметь унимодальное ММР со смещением максимума кривой распределения в сторону низких или высоких ММ в зависимости от содержания AlEt_3 в сокаталитаторе.

На рис. 3, а представлены гель-хроматограммы АПП, полученные на микросферическом TiCl_3 , в присутствии комбинированного сокаталитатора, для различных моментов времени формирования системы II. Так как при данном способе формирования катализитической системы полимеризация пропилена проводилась фактически на двух системах (в начале в течение 15 или 40 мин на $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$, а затем на системе II), образующийся суммарный АПП представляет собой смесь, состоящую из

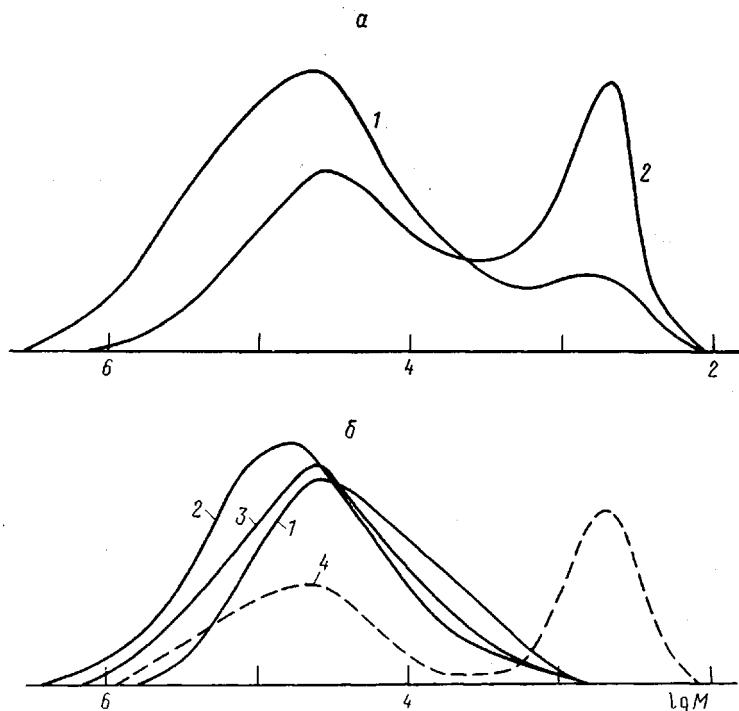


Рис. 3. Гель-хроматограммы АПП: а – АПП получен на системе $TiCl_3 - AlEt_2Cl + AlEt_3$ ($AlEt_2Cl : AlEt_3 = 1 : 1$) при времени ввода $AlEt_3$ 15 (1) и 40 мин (2); б – АПП получен в присутствии комбинированного сокатализатора при $AlEt_2Cl : AlEt_3 = 4 : 1$ (1), 2:1 (2) и 1:1 (3); 4 – АПП получен смешением атактических фракций, синтезированных на системах $TiCl_3 - AlEt_2Cl$ и $TiCl_3 - AlEt_3$ при 50° ; $[AlEt_2Cl] = 13,4 \cdot 10^{-3}$; $[AlEt_3] = 3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л

атактических полимеров, синтезированных в присутствии индивидуального $AlEt_2Cl$ и комбинированного сокатализатора. При этом образующийся в процессе полимеризации АПП в основном состоит из продукта, полученного в присутствии комбинированного сокатализатора [8]. Можно ожидать, что полученный АПП будет характеризоваться широким ММР. Действительно, гель-хроматограммы АПП, синтезированного на системе II, независимо от времени ввода $AlEt_3$ в реактор имеют широкое ярко выраженное бимодальное ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 34,6$ и 29,4 для ввода $AlEt_3$ на 15 и 40 мин соответственно).

В то же время из приведенных на рис. 3, б гель-хроматограмм АПП, синтезированного в присутствии катализитической системы III, видно, что полученные продукты характеризуются унимодальным ММР во всем диапазоне изменения отношения $AlEt_2Cl : AlEt_3$ в сокатализаторе. Причем для всех образцов АПП наблюдается смещение максимума кривой распределения в область высоких ММ по мере увеличения концентрации $AlEt_3$ в сокатализаторе. Однако для гель-хроматограммы АПП, приготовленного смещением атактических фракций, полученных раздельно на системах $TiCl_3 - AlEt_2Cl$ и $TiCl_3 - AlEt_3$, при тех же условиях, что и АПП, синтезированный на системе III, наблюдается бимодальное ММР (рис. 3, б, кривая 4). Экспериментальные данные по выходам и среднене-численным ММ атактического ПП, синтезированного на системах III, $TiCl_3 - AlEt_2Cl$ и $TiCl_3 - AlEt_3$, показывают, что они не могут быть описаны простой схемой параллельной полимеризации на двух типах АЦ. Это свидетельствует о том, что образование АПП в присутствии комбинированного сокатализатора происходит на нестереоспецифическом АЦ, находящемся в динамическом равновесии с имеющимися в системе сокатализаторами.

Логично предположить, что в данном случае наблюдаемое увеличение

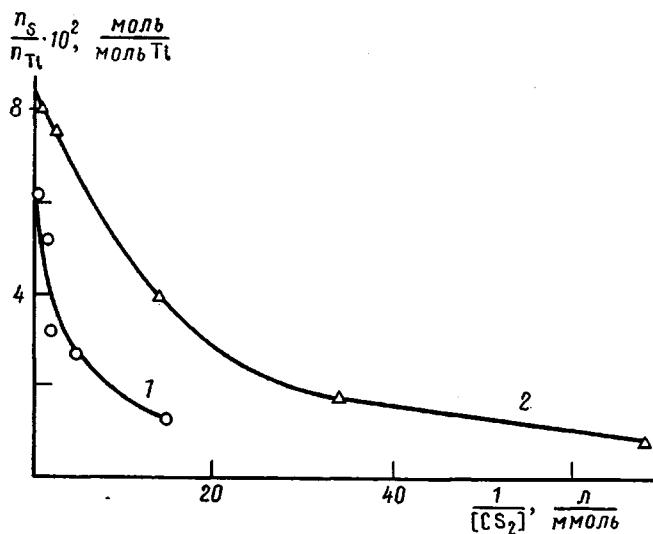


Рис. 4. Зависимость содержания серы в полимере, полученном на системах $TiCl_3-AlEt_2Cl$ (1) и $TiCl_3+AlEt_2Cl+AlEt_3$ (2), от концентрации введенного CS_2 . $[TiCl_3]=10 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[AOC]=16 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50° , $AlEt_2Cl : AlEt_3 = 4 : 1$, $[C_3H_6]=0,326$ моль/л

скорости полимеризации в присутствии комбинированного сокатализатора связано с возрастанием величины k_p . Для проверки этого предположения методом ингибирования полимеризации пропилена CS_2 было определено число АЦ¹ для систем $TiCl_3-AlEt_2Cl$ и $TiCl_3+AlEt_2Cl+AlEt_3$. Результаты приведены на рис. 4. Действительно, как видно, число АЦ, рассчитанное с учетом того, что 1 макромолекула ПП содержит 2 атома серы, для исследованных систем различается незначительно ($n_p=3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/моль Ti и $4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/моль Ti соответственно для систем $TiCl_3-AlEt_2Cl$ и $TiCl_3+AlEt_2Cl+AlEt_3$), в то время как k_{ϕ} для этих систем различаются в 2,5 раза. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемое увеличение скорости полимеризации в присутствии комбинированного сокатализатора связано в основном с возрастанием величины константы скорости роста полимерной цепи.

Совокупность полученных данных по влиянию природы и концентрации АОС, а также различных способов формирования каталитической системы на ее активность и стереоспецифичность при полимеризации пропилена позволяет сделать вывод о том, что для получения системы, обладающей одновременно высокой активностью и стереоспецифичностью, необходимо ее формирование проводить в большом избытке $AlEt_2Cl$ по отношению к $AlEt_3$. Кроме этого с целью повышения числа АЦ формирование каталитической системы вначале проводится с использованием $AlEt_3$ и затем в реакционную среду вводится большой избыток $AlEt_2Cl$ (соотношение $AlEt_2Cl : AlEt_3 = (8-10) : 1$). Это позволяет увеличить k_{ϕ} и выход изотактического ПП в 1,5–1,8 раза по сравнению с системой $TiCl_3-AlEt_2Cl$ при сохранении высокой стереоспецифичности системы. По ММ атактический ПП близок к АПП, образующемуся на системе $TiCl_3-AlEt_2Cl$; его отмыка не требует применения специальных растворителей и может быть осуществлена пропиленом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волошин И. А., Каширина Г. Н. // Пласт. массы. 1975. № 9. С. 11.
2. Шестак Н. П., Проневич Е. П., Иванченко Э. В. // Известия Сев.-Кавказ. науч. центра высшей школы техн. наук. 1981. № 2. С. 93.

¹ Часть работы, касающейся определения числа активных центров катализаторов, проведена в Научно-исследовательском институте макромолекулярной химии (ЧСФР, г. Брно) совместно с сотрудником этого института П. Возкой под руководством доктора И. Мейзлика.

3. Schneko H., Weirauch K., Reinmöller M., Kern W. // Makromolek. Chem. 1964. B. 77. S. 159.
4. Бухаркина Н. С., Коновалов В. П., Ерофеев Б. В., Сосфенов Н. И., Уваров Б. А., Лисицын Д. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 2. С. 20.
5. Аладышев А. М., Лисицын Д. М., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 377.
6. Пебалик В. В., Позняк Т. И., Гербич В. М., Лисицын Д. М. // Каучук и резина. 1972. № 8. С. 51.
7. Vozka B., Mejzlik J. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 6. S. 1489.
8. Аладышев А. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1987. 203 с.
9. Аладышев А. М., Позняк Т. И., Лисицын Д. М. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по катализитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата, 1982. Ч. 2. С. 173.
10. Заворожин Н. Д., Фаворская М. В., Жубанов Б. А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1982. № 3. С. 38.
11. Keii T. Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization. Tokyo, 1972.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова АН СССР

Поступила в редакцию
24.04.90

A. M. Aladyshev, V. I. Tsvetkova, F. S. D'yachkovskii

**POLYMERIZATION OF PROPYLENE ON MICROSPHERIC $TiCl_3$
USING THE COMBINED COCATALYST**

S u m m a r y

Polymerization of propylene in bulk in the presence of high-active microspheric $TiCl_3$ and combined cocatalyst ($AlEt_3 + AlEt_2Cl$) has been studied. The process was shown to proceed on the active centre having the changing ligand surrounding. The number of active centres of the catalyst was determined by the inhibition of polymerization with carbon bisulfide. The observed increase of the rate of polymerization in the presence of the combined cocatalyst was shown to be related mainly with an increase of the value of the rate constant of the chain propagation. The method was proposed and the conditions were found to increase the activity of the catalytic system $TiCl_3 + AlEt_2Cl$ without the essential loss of its stereospecificity by introducing of $AlEt_3$ additives into the system.