(日本化学会誌, 1975, (10), p. 1664~1668)

TiCl₃-Al(C₂H₅)₂X (X=Cl, Br, I) 触媒による プロピレン重合の速度論的研究

(1974 年 12 月 23 日 受理)

小原 忠直・土肥 義治・篠山 雅行・慶伊 富長*

TiCl₃-Al(C₂H₅)₂X (X=Cl, Br, I) 系触媒によるプロピレン重合を速度論的に研究した。助触媒をプロピレンより先に添加するか、後に添加するかにより、重合開始後の重合速度の増加のようすが異なる。(i) TiCl₃, (ii) Al(C₂H₅)₂X, (iii) プロピレン, の順に導入する場合, 10 分間程度の誘導期が出現し, その後, 重合速度は緩慢に増加する。(i) TiCl₃, (ii) プロピレン, (iii) Al(C₂H₅)₂X, の順に導入する場合, 誘導期は存在せず, 重合速度は急激に増加する。この場合の重合速度の初期増加速度はプロピレン圧の 1 次, 助触媒濃度の 1 次に比例した。初期段階以後の重合速度挙動は, 助触媒とプロピレンの添加順序に依存しない。助触媒として Al(C₂H₅)₂Cl および Al(C₂H₅)₂Br を用いた場合, 定常速度が観測された。他方, 助触媒として Al(C₂H₅)₂I を用いた場合, 重合速度は最大値を経て指数関数的に速度 0 へ減少し, その減少率はプロピレンの 1 次に比例した。助触媒の見かけの吸着熱が小さいことを除けば, 定常速度の, 温度, プロピレン圧, 助触媒濃度依存性は, 助触媒として Al(C₂H₅)₂ を用いた場合と同じである。

1 緒 言

不均一系 Ziegler-Natta 触媒によるプロピレン重合の速度論的研究は, Natta ら¹⁾の先駆的研究いらい, TiCl₃-Al(C₂H₅)₃系触媒の場合が対象となってきた。現在のポリプロピレン製造には, TiCl₃-Al(C₂H₅)₂Cl 系触媒が使用されているにもかかわらず, この触媒を用いたプロピレン重合の速度論的研究^{2)~5)}は, TiCl₃-Al(C₂H₅)₃系触媒にくらべ多くない。さらに, Al(C₂H₅)₂Cl と類似の Al(C₂H₅)₂Br および Al(C₂H₅)₂I を助触媒として用いた研究^{6)~8)}は, 定性的研究にとどまっている。

本研究は, 従来から継続してきている TiCl₃-Al(C₂H₅)₃系触媒の場合と同程度に, TiCl₃-Al(C₂H₅)₂X (X=Cl, Br, I) 系触媒によるプロピレン重合の速度挙動を明らかにしようとするものである。

2 実 験

2.1 試 薬

プロピレン (三菱油化製, 純度 99.5% 以上, 不純物はプロパン) は水酸化ナトリウム充填乾燥塔を通して使用した。*n*-ヘプタン (岸田化学製) は線状金属ナトリウムで 1 日以上脱水したのち, さらに金属ナトリウム存在下で 2 時間以上還流して使用した。TiCl₃ (東邦チタニウム製-TAC) はそのまま使用した。ジエチルアルミニウムハロゲニド (X=Cl, Br, I) は日本アルキルアルミニウム製のものを *n*-ヘプタンで約 10 wt% に希釈したものを使用した。

2.2 実験装置ならびに操作

重合は既報¹⁰⁾の定圧重合反応装置を用いて行なった。ただし, プロピレン吸収速度の測定には, 従来の湿式流量計のかわりにガスクロマトグラフ用の熱伝導度ディテクターを応用した記録計付熱線流量計 (精度 0.2 ml/min) を使用して連続測定した。TiCl₃-Al(C₂H₅)₃系触媒⁹⁾によるプロピレン重合においては, 重合初期の速度挙動は助触媒とプロピレンの添加順序に依存する。本研究においても, この点に注意して, つぎの Case A と Case B の処方で重合を行なった。

Case A: あらかじめ十分窒素置換した反応容器に *n*-ヘプタン 200 ml と TiCl₃ 0.5 g を入れる。所定量の助触媒を添加して, 混合物を重合温度で 20 分間かきまぜたのちに窒素を排気し, 所定圧のプロピレンを導入する。溶媒への速い吸収が数分間で終了したのち, 重合による吸収がはじまる。プロピレン導入時をもつ

* 東京工業大学工学部化学工学科, 152 東京都目黒区大岡山

1) G. Natta, I. Pasquon, *Advan. Catal.*, **11**, 1 (1959).2) J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 425 (1963).3) H. Schneco, M. Reinmöller, K. Weirauch, W. Kern, *ibid.*, **C4**, 71 (1963).4) H. Schneco, M. Reinmöller, K. Weirauch, V. Bednjagin, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **73**, 154 (1964).5) A. K. Ingberman, I. J. Levine, R. J. Turbett, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 2781 (1966).6) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *J. Polym. Sci.*, **51**, 387 (1961).7) I. Pasquon, G. Natta, A. Zambelli, A. Marinangeli, A. Surico, *ibid.*, **C16**, 2501 (1967).8) F. Danusso, *ibid.*, **C4**, 1497 (1964).9) T. Keii, K. Soga, N. Saiki, *ibid.*, **C16**, 1507 (1967).10) T. Keii, M. Taira, T. Takagi, *Can. J. Chem.*, **41**, 206 (1962).

Fig. 1 Variation of the polymerization rate with the polymerization time

I : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, II : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, III : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$
 $T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=16 \text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20 \text{ mmol/l}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87 \text{ atm}$

て反応開始とする。すなわち、この処方の順序は、(i) TiCl_3 , (ii) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$, (iii) プロピレン、である。

Case B : 窒素気流下で反応器に n -ヘプタンと TiCl_3 を入れたのちに窒素を排気し、所定圧のプロピレンを導入する。重合温度において溶媒が所定圧のプロピレンで飽和されたのち、助触媒を添加する。重合によるプロピレン吸収がただちにはじまる。助触媒添加時をもって反応開始とする。すなわち、この処方の順序は、(i) TiCl_3 , (ii) プロピレン, (iii) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$, である。

プロピレン分圧の調整は窒素希釈により行なった。重合反応の停止は 10% 塩酸エタノール溶液の添加によった。

生成ポリマーの平均分子量は、改良 Ubbelohde 粘度計を用い、 135°C デカリン溶媒中で相対粘度を測定し、次式¹¹⁾により算出した。

$$[\eta] = 1.07 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.8}$$

3 実験結果

$\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系触媒によるプロピレン重合において、Case A および Case B の処方で観測された重合速度の経時変化の典型例を図 1 に示す。 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 系触媒の場合と同様に、重合速度の増加する初期段階において、重合速度は助触媒とプロピレンの添加順序の違いによる影響を受ける。最後にプロピレンを導入する Case A の処方では、10 分間程度の誘導期が出現し、その後、重合速度は S 字型を描いて緩慢に増加する。他方、最後に助触媒を添加する Case B の処方では、重合速度は誘導期をとまわず急速に増加する。Case B における初期の重合速度増加のようすを直線近似し、その直線の勾配を $(dR/dt)_0$ と記す。各触媒につき、重合温度 41°C で観測された $(dR/dt)_0$ とプロピレン圧、 P ($0.25 \sim 0.85 \text{ atm}$)、および助触媒濃度、 $[\text{A}]$ ($10 \sim 43 \text{ mmol/l}$) との関係を、それぞれ図 2 および図 3 に示す。これらの結果は次式によって整理しうる。

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_0 = k_1 P [\text{A}] \quad (1)$$

Fig. 2 Dependence of initial rate on propylene pressure

○ : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, ● : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, ● : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$
 $T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=16 \text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20 \text{ mmol/l}$

Fig. 3 Dependence of initial rate on the concentration of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$

○ : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, ● : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, ● : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$
 $T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=16 \text{ mmol/l}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87 \text{ atm}$

ここで k_1 は速度定数である。 k_1 の温度依存性 ($30 \sim 57^\circ\text{C}$) を調べた結果、 k_1 の活性化エネルギー E_1 は、助触媒の種類によらず 17 kcal/mol 程度であった。Case A においては、重合速度増加のようすを直線近似できなかったため、重合速度が増加する初期段階の定量的検討を行なわなかった。

重合速度の増加する初期段階を過ぎると、重合速度は図 1 に示したように、Case A, Case B の処方によらず一致する。 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ および $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ 系触媒の場合は、重合速度は定常値を示す。今後この定常値を定常速度 R_∞ と記す。一方、 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ 系触媒の場合は、重合速度は最大値を経たのち、指数関数的に速度 0 へ減少する。最大速度以後の重合速度の減少のようすは

$$R = R_0 \exp(-k_3' t) \quad (2)$$

と表わされる。 R_0 は最大速度以後の重合速度の時刻 0 への補外値、 k_3' は定数である。 k_3' はプロピレン圧 ($0.45 \sim 0.9 \text{ atm}$) の 1 次比例したが、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ 濃度 ($10 \sim 40 \text{ mmol/l}$) には影響されなかった。したがって (2) 式はつぎのように表わされる。

$$R = R_0 \exp(-k_3 P t) \quad (3)$$

定数 k_3 の温度依存性 ($35 \sim 49^\circ\text{C}$) を調べた結果、 k_3 の活性化エネ

11) J. B. Kinginger, *J. Phys. Chem.*, 63, 2002 (1959).

Fig. 4 Dependence of stationary rate on the concentration of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ at various temperature
 $[\text{TiCl}_3] = 16 \text{ mmol/l}$

Fig. 5 Plots of $[A]P/R_\infty$ versus $[A]$ for $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$
 $[\text{TiCl}_3] = 16 \text{ mmol/l}$

ルギー E_s として $15 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ を得た。

つぎに、 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ および $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ 系触媒における定常速度 R_∞ と $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ 系触媒における重合速度の時刻 0 への補外値 R_0 におよぼすプロピレン圧と助触媒濃度の影響を調べた。定常速度 R_∞ および補外値 R_0 はプロピレン圧 (0.2~0.9 atm) の 1 次比例した。図 4 には、 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 系触媒において各重合温度で観測された定常速度 R_∞ と $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 濃度の関係を示してある。定常速度 R_∞ の $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 濃度依存性に次式を予測し

$$R_\infty = \frac{k_p PK[A]}{1 + K[A]} \quad (4)$$

その妥当性を、上式を変形したつぎの直線式によった。

$$\frac{[A]P}{R_\infty} = \frac{1}{k_p K} + \frac{[A]}{k_p} \quad (5)$$

ここで、 k_p は速度定数、 K は定数である。図 5 に示すように $[A]P/R_\infty$ 対 $[A]$ プロットはよい直線性を示す。 $\text{TiCl}_3\text{-Al}$

Fig. 6 Plots of $[A]P/R_\infty$ versus $[A]$ for $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$
 $[\text{TiCl}_3] = 16 \text{ mmol/l}$

Fig. 7 Plots of $[A]P/R_0$ versus $[A]$ for $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$
 $[\text{TiCl}_3] = 16 \text{ mmol/l}$

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ 系触媒における定常速度 R_∞ および $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ 系触媒における最大速度以後の重合速度の時刻 0 への補外値 R_0 と助触媒濃度の関係が、(4) 式で整理しうることを図 6 および図 7 で確認した。

各触媒系につき算出した 41°C における、 k_1 、 k_p および K の諸定数値、およびその温度係数を表 1 に示す。各触媒系での、 E_1 、 E_p 、 E_K はすべて誤差範囲内で一致しているとみなすことができる。また表 1 には、各触媒系で生成したポリマーの粘度平均分子量と立体規則性を掲げた。

4 考 察

4.1 重合速度増加

重合速度の初期増加の速度挙動は、 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒⁹⁾

Table 1 Rate constants at 41°C and the activation energies

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$	$k_1^{(a)}$ ($\text{g-C}_3\text{H}_6/\text{g-TiCl}_3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mmol} \cdot \text{hr}^{-2}$)	E_1 (kcal/mol)	$k_p^{(a)}$ ($\text{g-C}_3\text{H}_6/\text{g-TiCl}_3 \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$)	E_p (kcal/mol)	$K^{(a)}$ (l/mmol)	E_K (kcal/mol)	I. I. $^{(b)}$ (%)	$\bar{M}_v \times 10^{-4}^{(b)}$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	4.32	17.0 ± 1.9	12.9 ± 0.7	11.1 ± 1.1	0.099 ± 0.023	2.3 ± 1.9	91	60.8
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	2.34	17.0 ± 1.4	9.6 ± 0.5	12.1 ± 1.3	0.139 ± 0.036	-1.5 ± 2.7	97	46.6
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$	3.04	16.8 ± 0.2	10.2 ± 0.5	13.0 ± 1.6	0.130 ± 0.010	0.0 ± 1.6	98	30.5

a) $T=41^\circ\text{C}$.

b) $[\text{TiCl}_3]=16 \text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20 \text{ mmol/l}$, $T=41^\circ\text{C}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87 \text{ atm}$, Polymerization time=3 hr, Case B.

Isotactic index was represented by the weight fraction which was not extracted with boiling *n*-heptane.

と本研究で示した $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ 系触媒とてまったく同様であったことから、前者に適用したと同じ説明が後者にも適用できる。すなわち、Case B {(i) TiCl_3 , (ii) プロピレン, (iii) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ } の処方では、あらかじめプロピレンモノマーによって飽和された TiCl_3 表面 (または活性点) への $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}]_0$ の衝突が重合中心形成の律速であると考えられている。ここで助触媒ダイマーを想定するのは、本研究の反応温度ではほとんど $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ はダイマーとして存在し、濃度 $[\text{A}]$ はダイマー濃度に比例しているからである。したがって、重合中心 C^* の増加速度は、モノマーによって飽和した活性点数を $[\text{S}^*]$ として

$$\frac{d[\text{C}^*]}{dt} = \bar{k}_1[\text{A}](\text{[S}^*] - [\text{C}^*]) \quad (6)$$

$$[\text{C}^*] = [\text{S}^*]\{1 - \exp(-\bar{k}_1[\text{A}]t)\} \quad (7)$$

$$\approx \bar{k}_1[\text{A}][\text{S}^*] \quad t \approx 0 \quad (8)$$

と表わされる。重合速度 R は

$$R = \bar{k}_p[\text{M}][\text{C}^*] \quad (9)$$

と表わされることから、(7)式を用い、上式は

$$R = \bar{k}_p[\text{M}][\text{S}^*]\{1 - \exp(-\bar{k}_1[\text{A}]t)\} \quad (10)$$

となり、重合開始直後の重合速度の増加速度は

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_0 = \bar{k}_1\bar{k}_p[\text{M}][\text{A}][\text{S}^*] \quad (11)$$

と表わすことができる。

$$k_1 = \bar{k}_1\bar{k}_pH[\text{S}^*] \quad (12)$$

とすれば、(11)式は実験式(1)と一致する。 H は Henry 定数で、 $[\text{M}]=HP$ である。実験式(1)は、 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 系触媒⁹⁾によるプロピレン重合で得られた結果と一致し、後者の k_1 の活性化エネルギー E_1 値も 17 kcal/mol であり、すべて一致しているとみてよい。

他方、Case A {(i) TiCl_3 , (ii) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$, (iii) プロピレン} の処方では、誘導期が存在する。 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 系触媒⁹⁾の場合には、Case B にくらべて増加速度 $(dR/dt)_0$ は小さいが、誘導期は存在しない。重合中心形成にはモノマーがあらかじめ活性点を飽和(吸着)していなければならないとすれば、Case A ではあらかじめ飽和している $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ あるいは $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ をモノマーが排除することが必要となる。 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ の場合には、ハロゲン原子による活性点占有が起りやすく、また安定であろう。したがって、かなり長期の誘導期が出現するものと理解できる。

4.2 定常重合速度, 補外重合速度

初期から定常値への重合速度の経時変化は、形式的に重合中心

数の増加, すなわち、(7)式または(10)式により理解できる。重合中心形成の過程が終了すると、重合中心数は反応条件下における定常値 $[\text{C}^*]_0$ に到達する。その値は見かけ、つぎの吸着平衡式により規定されと考えられる。

$$[\text{C}^*]_0 = [\text{S}^*] \frac{K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]} \quad (13)$$

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ ダイマー 1 個により定数個の重合中心を生じ、その定数個の重合中心が消滅すると活性点が 1 個生成する。定数は 1 でもよい。このような過程であれば、上式は成立する。(13)式を(9)式に代入すると、定常速度は

$$R_\infty = \bar{k}_p[\text{M}][\text{S}^*] \frac{K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]} \quad (14)$$

となる。

$$k_p = \bar{k}_pH[\text{S}^*] \quad (15)$$

とすれば、(14)式は実験式(4)と一致する。他方、 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ 系触媒では、重合速度は最大値を経て指数関数的に速度 0 へ減少する。速度の減少率がプロピレン圧に比例したことより、プロピレンモノマーの関与による重合中心の失活が考えられる。すなわち、

$$R_t = \bar{k}_p[\text{M}][\text{S}^*] \exp(-\bar{k}_sPt) \frac{K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]} \quad (16)$$

上式は $t=0$ で

$$R_0 = \bar{k}_p[\text{M}][\text{S}^*] \frac{K[\text{A}]}{1 + K[\text{A}]} \quad (17)$$

となる。(17)式は(14)式と同形になる。したがって、最大値以後の重合速度の時刻 0 への補外値 R_0 は、 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ および $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ 系触媒の定常速度 R_∞ と同様の取り扱いをして差し支えない。

Ingberman ら¹⁰⁾は、 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 系触媒で実験的に補正した $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 濃度 $[\text{A}']$ によるつぎの実験式

$$R = \frac{k[\text{A}']^{1/2}}{1 + K[\text{A}']^{1/2}} \quad (18)$$

を提案している。その原報の実験点は、補正なしで本報の(4)式により整理し得る。

本研究で得られた k_p の活性化エネルギー E_p 値は、 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 系触媒⁹⁾によるプロピレン重合の値 (10 kcal/mol) とほぼ一致している。したがって、ポリマー鎖の生長反応は、助触媒の種類によらず同様な機構で進行しているものと推定できる。

重合中心形成の速度定数 $\bar{k}_1$ は、(12)および(15)式から

$$\bar{k}_1 = \frac{k_1}{k_p} \quad (19)$$

となる。表1から、 $\bar{E}_1$ の活性化エネルギーは4~6 kcal/mol となり、41°Cにおける $\bar{E}_1$ 値は、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ を100とすれば

の順に低下する。この序列は、 TiCl_3 に対する助触媒のアルキル化能力の序列として解釈できる。

A Kinetic Study of Propylene Polymerization with $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Tadanao KOHARA, Yoshiharu DOI, Masayuki SHINGYAMA
and Tominaga KEN

*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of
Technology; Meguro-ku, Tokyo 152, Japan*

The kinetics of propylene polymerization catalyzed by $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in *n*-heptane were investigated under the following conditions: temperature=30~57°C, $[\text{TiCl}_3]=16$ mmol/l, concentration of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ $[\text{A}]=5\sim60$ mmol/l, and propylene pressure $[\text{P}]=0.2\sim0.9$ atm. The polymerization rate increased variously with the reaction time at the initial stage, depending on the order of the addition of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ and propylene to TiCl_3 . The polymerization rate increased slowly after an induction period in Case A ((i) TiCl_3 , (ii) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$, (iii) propylene). In Case B ((i) TiCl_3 , (ii) propylene, (iii) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$), the polymerization rate increased rapidly without any induction period. The degree of the acceleration of the rate, $(dR/dt)_0$, in Case B, was represented by $(dR/dt)_0=k_1P[\text{A}]$, where the activation energy, E_1 , was 17 kcal/mol, which was independent of the kind of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$. The rate was not influenced by the order of the addition, excepting the initial stage. The polymerization rate in the case of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ or $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ increased monotonically to the stationary rate, R_∞ , while it decreased gradually to zero through a maximum in the case $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$. The stationary rate, R_∞ , or the extrapolated rate, R_0 , in the latter case was represented R_∞ (or R_0)= $k_pP\{K[\text{A}]/(1+K[\text{A}])\}$. The decay of the rate in the latter case was expressed by $R=R_0\exp(-k_dPt)$. The activation energy, E_p (11~13 kcal/mol), and the temperature coefficient of K , E_K (-2~2 kcal/mol), was almost independent of the kind of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$. The observed activation energy, E_a , was about 15 kcal/mol. These results were discussed in the light of kinetic models.