

УДК 541.64 : 547.313.3

© 1991 г. А. М. Аладышев, О. П. Исиченко, П. М. Недорезова,
В. И. Цветкова, Ю. А. Гаврилов, Ф. С. Дьячковский

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В МАССЕ
НА ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ
В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА**

Проведено изучение полимеризации пропилена в среде сжиженного мономера на модифицированном титан-магниевом катализаторе в присутствии водорода. Установлено, что введение в реакционную среду уже относительно малых количеств водорода (до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) позволяет в 3–5 раз повысить катализическую активность исследуемой системы. Показано, что нестационарный характер полимеризации пропилена в массе в присутствии водорода связан с протеканием в системе реакций бимолекулярной гибели активных центров. Методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии исследована структура цепи атактических фракций ПП, синтезированных на титан-магниевом катализаторе и микросферическом $\delta\text{-TiCl}_3$ в присутствии AlEt_3 . Анализ результатов свидетельствует о близкой природе нестереоспецифических активных центров данных катализических систем.

В последнее время опубликован ряд работ, посвященных исследованию процесса получения изотактического ПП (ИПП) с использованием модифицированных титан-магниевых катализаторов (ТМК) и изучению механизма их действия [1–5]. В большинстве работ подчеркивается, что преимущества этих катализаторов по сравнению с использующимися сейчас в промышленности, такие, как достижение высоких выходов ПП при низком содержании нерегулярных фракций в образующемся ПП, наиболее полно реализуются при осуществлении процесса полимеризации пропилена в массе. Однако качественные данные по полимеризации пропилена в массе с использованием ТМК немногочисленны [6, 7].

Цель настоящей работы – исследование основных кинетических закономерностей полимеризации пропилена в массе и свойств образующихся полимеров при использовании ТМК в присутствии водорода, установление причин дезактивации ТМК в ходе полимеризации, а также изучение природы активирующего действия водорода на ТМК.

Полимеризацию пропилена проводили в режиме полного заполнения реактора в среде сжиженного мономера [8]. Использовали модифицированный ТМК ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$), содержащий 2,3% Ti, в сочетании с AlEt_3 . ТМК синтезирован и предоставлен Институтом катализа СО АН СССР.

В качестве внутреннего и внешнего доноров соответственно применяли дигубтилфталат с этилбензоатом и фенилтриэтилоксисилан (ФТЭС). Мольное отношение $[\text{AlEt}_3]/[\text{FTES}] = 20–25$. Полимеризацию пропилена осуществляли при $[\text{Ti}] = (3–20) \cdot 10^{-6}$ моль Ti/л, $[\text{AlEt}_3] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при изменении температуры полимеризации в интервале $30–80^\circ$ и $[\text{H}_2] = (0,05–4) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Использовали последовательный ввод в среду мономера AlEt_3 , ФТЭС и ТМК, что обеспечивало высокую скорость полимеризации пропилена. При проведении опытов в присутствии водорода его ввод осуществлялся перед подачей мономера в реактор.

Для характеристики активности исследуемой системы использовали величину эффективной константы скорости полимеризации $k_{\text{eff}} = w_p/c_{\text{ст}}$, где w_p – скорость полимеризации пропилена в данный момент времени в единице объема реакционной смеси, моль/л·мин; $c_{\text{ст}}$ – концентрация мономера в жидкой фазе, моль/л; $c_{\text{т}}$ – концентрация титана в единице объема реакционной смеси, г/л.

Фракционный состав ПП определяли методом последовательной экстракции холодным и кипящим n -гептаном (в последнем случае в течение 16 ч), микроструктуру образцов изотактического ПП – методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрометре марки «Beckman-4260» с призмой из NaCl в области 700–

1700 см^{-1} . Параметры стереорегулярности определяли из соотношения полос D_{841}/D_{973} согласно работе [9].

Структуру цепи атактического ПП (АПП) исследовали методом ЯМР ^{13}C . Спектры ЯМР ^{13}C получали на приборе «Bruker-HM-400» при рабочей частоте 100,6 МГц и температуре 60°. Для снятия спектра готовили 4%-ный раствор АПП в *o*-дихлорбензоле. Для внутренней стабилизации магнитного поля в раствор полимера вводили гексадецилеродиметилсульфоксид.

Гранулометрический состав ПП определяли путем фракционирования на стандартном наборе молекулярных сит в среде пропилового спирта [10]. Определение показателя текучести расплава полимера (ПТР) предварительно стабилизованных ирганоксом образцов ПП проводили по ГОСТ 11645-73 (нагрузка – 2,16 кг, температура 230°).

Известно [11], что при полимеризации пропилена в среде сжиженного мономера в присутствии высокоактивных катализаторов и при повышенных температурах (60–80°) в начальный момент процесса наблюдается сильный разогрев реакционной смеси, приводящий к изменению структуры частиц катализатора и как следствие к ухудшению свойств образующегося ПП (в частности, насыпного веса и гранулометрического состава). Устранение этого явления обычно достигается проведением стадии предварительной полимеризации (форполимеризации), т. е. осуществлением начальной стадии полимеризации в более мягких условиях. Кроме этого, проведение форполимеризации способствует (как, например, в случае использования в полимеризации микросферического TiCl_3) улучшению гранулометрического состава и повышению насыпного веса синтезируемого ПП [12].

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые, полученные в присутствии ТМК при различных условиях формирования катализитической системы. Как видно, проведение форполимеризации в интервале температур 10–30° как в присутствии, так и в отсутствие водорода практически не влияет на величину максимально наблюдаемой $k_{\text{эфф}}$. Интересно, что в отсутствие водорода в реакционной среде форполимеризация способствует повышению стабильности катализитической системы и как следствие этого увеличению выхода ПП, в то время как при осуществлении форполимеризации в присутствии водорода стабилизации системы не наблюдается.

Исследование влияния форполимеризации на гранулометрию и насыпной вес образующегося ПП показало, что проведение форполимеризации как в присутствии, так и в отсутствие водорода не улучшает гранулометрического состава частиц ПП, но способствует в отсутствие водорода некоторому увеличению насыпного веса частиц ПП (табл. 1).

Отметим также, что стереорегулярный состав ПП при осуществлении стадии форполимеризации практически не меняется.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что проведение стадии форполимеризации при использовании ТМК целесообразно только в случае осуществления полимеризации пропилена в отсутствие водорода с целью увеличения стабильности катализитической системы и повышения насыпного веса ПП.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 2, введение водорода в реакционную смесь приводит к значительному (в 3–5 раз) увеличению начальной эффективной константы скорости полимеризации $k_{0\text{,эфф}}$. При этом уже ввод очень малых количеств водорода позволяет существенно повысить величину $k_{0\text{,эфф}}$, которая достигает максимального значения при $[\text{H}_2]=5\cdot10^{-3}$ моль/л и затем практически не меняется вплоть до $[\text{H}_2]=4\cdot10^{-2}$ моль/л. Однако в таких случаях катализитическая система характеризуется меньшей стабильностью во времени, чем система в отсутствие водорода. Например, снижение максимально наблюдаемой скорости полимеризации пропилена в 2 раза происходит за 90 и 50 мин соответственно при проведении процесса в отсутствие водорода и при $[\text{H}_2]=0,5\cdot10^{-3}$ моль/л. В то же время, как видно из кинетических кривых, представленных на рис. 2, дальнейшее изменение концентрации водорода в диапазоне от $0,5\cdot10^{-3}$ до $4\cdot10^{-2}$ моль/л практически не изменяет характер уменьшения катализитической активности системы во времени. Полученный результат аналогичен данным, приведенным в работе [5], где авторы так-

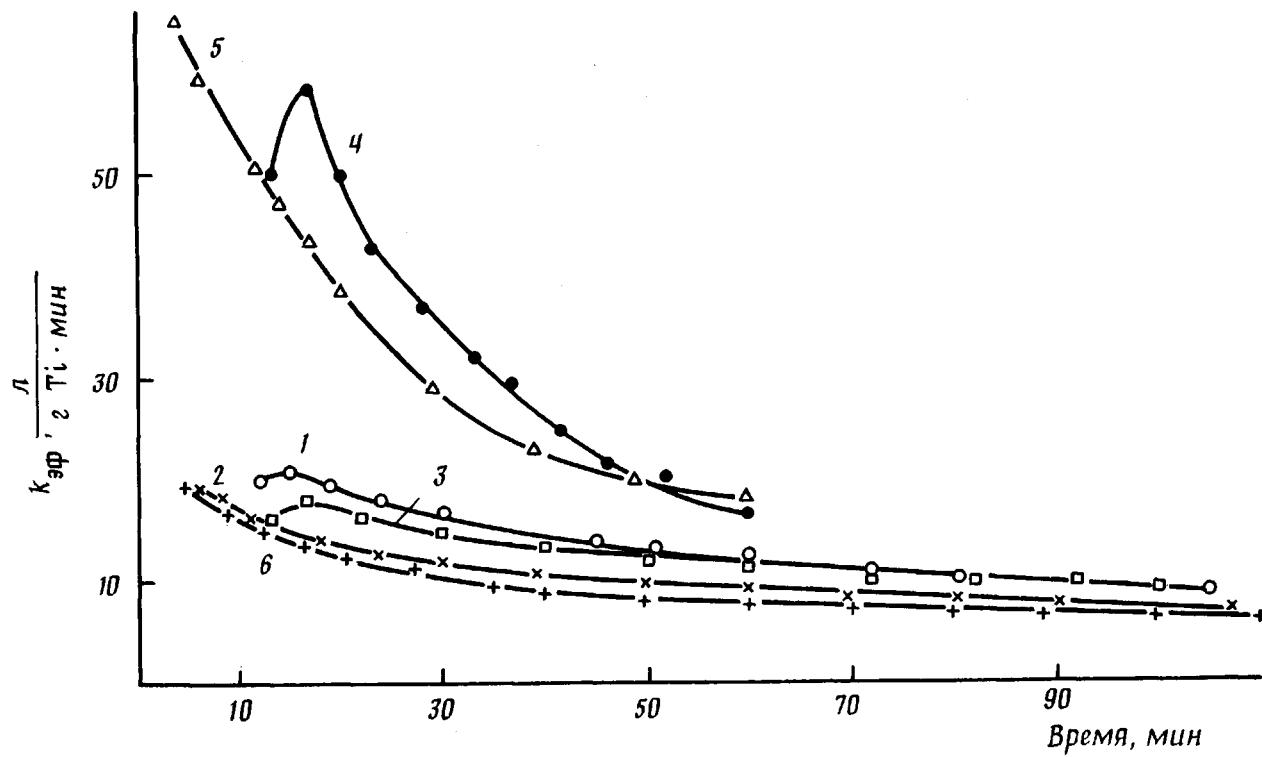


Рис. 1. Влияние условий формирования каталитической системы на ее активность. Условия полимеризации приведены в табл. 1. 1, 2 + с форполимеризацией при 20° и без нее соответственно, $[H_2]=0$; 3 – с форполимеризацией при 9° , $[H_2]=0$; 4, 5 – с форполимеризацией при 30° и без нее соответственно, $[H_2]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 6 – 70° , *n*-гептан (по данным Н. М. Гульцевой). Условия полимеризации: $c_m=0,7$ моль/л, $[Ti]=7,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[AlEt_3]=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[AlEt_3] : [ФТЭС]=20$, $[H_2]=0$

Таблица 1

Влияние условий полимеризации на катализическую активность и стереоизомерный состав образующегося ПП
 $([AlEt_3] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[AlEt_3] : [ФTЭC] = 25$, продолжительность форполимеризации 2 мин)

$[Ti] \cdot 10^4$, моль/л	T°	$[H_2] \cdot 10^2$, моль/л	Время, мин	Температура форполимеризации, $^\circ\text{C}$	Q/g , кр. ПП г катализатора	$k_{\text{дезнабл}} \cdot 10^3$, г Ti/l	Выход, % от ПП		D_{841} / D_{973}		
							$k_0 \text{ эф.}$, л г Ti · мин	Q'/g' , кр. ПП г катализатора	ИПП	АПП	
6,0	70	—	113	30	16,0	9,2	23	0,7	—	—	0,08
6,1	70	—	150	—	14,0	6,7	20	—	—	—	0,10
6,0	70	—	111	9	13,3	7,4	17	0,5	—	—	0,12
6,0	70	0,5	52	30	16,3	—	100	1,0	95,5	0,9	—
3,3	70	0,5	208	30	35,0	16,8	100	0,8	98,5	0,9	1,10
6,0	70	0,5	57	—	18,2	18,2	100	0,9	—	—	0,70
20,0	30	2,0	120	10	1,4	0,9	7	—	83,0	12,0	10,20
7,9	50	2,0	120	10	7,0	4,4	13	—	92,0	4,0	2,80
7,9	60	2,0	120	10	14,1	9,9	38	0,9	91,4	2,2	1,90
7,2	70	2,0	59	10	15,0	15,0	90	0,6	95,6	0,5	1,50
4,8	80	2,0	90	10	27,5	23,0	154	0,4	97,0	0,3	1,20
											1,020

Примечание. Здесь и в табл. 2 Q'/g' — выход ПП на 1 г катализатора за 1 ч.

* Параметры стереорегулярности определены для фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане.

Таблица 2

Влияние концентрации водорода на активность катализической системы и свойства образующегося ПП

$([Ti] = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $[AlEt_3] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[AlEt_3] : [ФTЭC] = 20$; 70° ;
условия форполимеризации: 30° , продолжительность 2 мин)

$[H_2] \cdot 10^2$, моль/л	Время, мин	Q/g , кр. ПП/ г катализатора	Q'/g' , кр. ПП/г катализатора	$k_0 \text{ эф.}$, л г Ti · мин	$k_{\text{макс.}}$, л г Ti · мин	$k_{\text{дезнабл}} \cdot 10^3$, г Ti/l	Выход, % от ПП		Насыпной вес, г/см ³	ПТР, г/10 мин
							ИПП	АПП		
—	113	16,0	9,2	23	21	0,7	97,5	0,2	0,33	0,08
0,05	103	14,3	10,8	55	30	1,2	98,1	0,4	0,40	0,2
0,1	70	14,7	12,2	60	36	1,3	98,3	0,3	0,40	0,4
0,2	78	15,0	12,9	74	39	1,3	—	—	0,42	0,6
0,4	24	10,0	—	92	50	1,2	—	—	0,42	1,4
0,5	52	16,3	—	100	59	1,0	95,5	0,9	0,48	—
1,5	97	19,7	16,0	105	58	1,0	—	—	0,47	12,4
2,3	75	18,7	16,7	105	58	1,0	94,1	1,4	0,50	32,0
4	100	18,2	15,3	105	58	1,3	—	—	0,50	120

же наблюдали независимость скорости дезактивации системы от концентрации водорода в широком диапазоне ее изменения.

Из данных табл. 2 следует, что увеличение концентрации водорода в реакционной среде приводит к некоторому уменьшению степени изотактичности образующегося ПП и соответственно к повышению содержания в нем атактической фракции. Осуществление полимеризации пропилена в массе на ТМК в присутствии водорода способствует повышению насыпного веса (плотности) полимерных частиц. Влияние водорода на плотность частиц ПП уже отмечалось ранее [13], и его наличие связывалось с регулированием водородом ММ образующегося в ходе синтеза высокомолекулярного атактического ПП, оказывавшего влияние на процесс формирования морфологии и плотности частиц ПП при полимеризации пропилена в массе. По-видимому, в данном случае эффект влия-

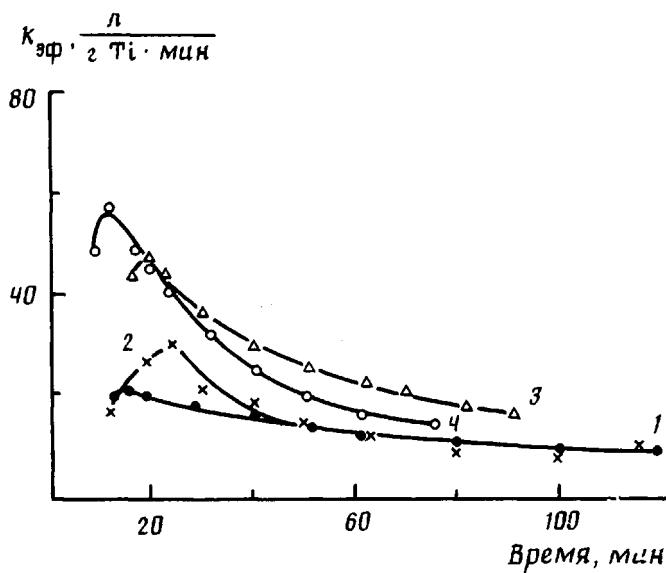


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации пропилена от времени при различных концентрациях водорода. Условия полимеризации приведены в табл. 2. $[H_2]=0$ (1); $0,5 \cdot 10^{-3}$ (2); $2,0 \cdot 10^{-3}$ (3) и $2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (4)

ния водорода на плотность частиц ПП аналогичен описанному в работе [13].

Для более детального изучения механизма активирующего действия водорода была проведена серия опытов по полимеризации пропилена в массе при различных временах его ввода в реакционную среду. Полученные результаты представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, а, если формирование катализитической системы проводилось в отсутствие водорода, то его введение в ходе опыта в любой момент времени (например, на 10 или 40 мин) вызывает практически мгновенную активацию системы. При этом достигаемая в обоих случаях максимальная скорость полимеризации равна активности системы, реализуемой при вводе такого же количества водорода с самого начала процесса. При формировании катализитической системы в присутствии водорода введение дополнительного его количества, которое в сумме с уже введенным водородом превышает величину $[H_2]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, хотя и приводит к возрастанию скорости полимеризации, однако в этом случае величина максимальной активности системы не достигает первоначального уровня, а остается в $\sim 1,5$ раза ниже его. Отметим, что во всех случаях формирования системы повышение скорости полимеризации при вводе водорода сопровождается последующей резкой дезактивацией катализитической системы (рис. 3).

На основании полученных данных, по-видимому, можно сделать вывод о том, что активация катализитической системы водородом имеет полностью обратимый характер только в случае формирования ее в отсутствие водорода. Этот вывод согласуется с результатами, приведенными в работе [5]. В то же время при $[H_2]>5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается не полная обратимость активации системы, что может быть связано с дезактивацией в присутствии водорода части высокоактивных АЦ, приводящей к снижению скорости полимеризации.

Наблюдающийся в присутствии ТМК нестационарный характер протекания процесса полимеризации пропилена в массе может быть обусловлен следующими причинами: 1) протеканием реакций моно- или бимолекулярной гибели АЦ, а также реакций глубоких химических превращений (восстановление соединений переходного металла) в катализитическом комплексе, приводящих к дезактивации АЦ; 2) уменьшением скорости транспорта мономера и $AlEt_3$ к АЦ по мере увеличения толщины полимерного слоя, образующегося на микрочастице катализатора, или

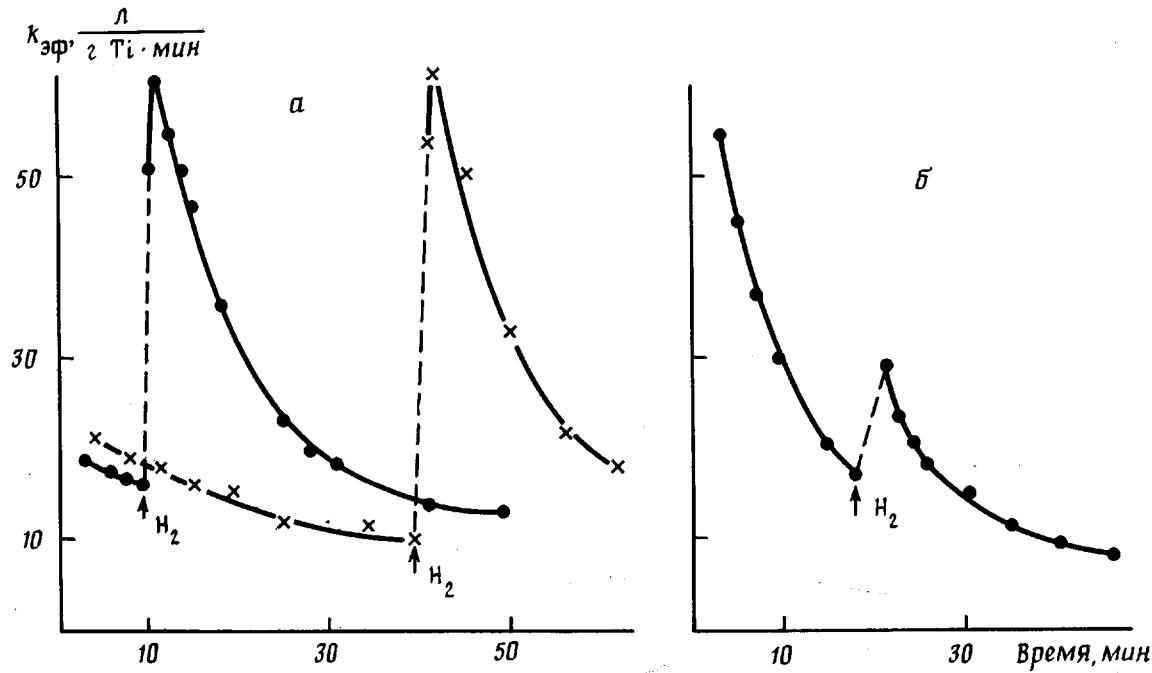


Рис. 3. Изменение катализитической активности системы во времени при введении водорода в различные моменты процесса полимеризации пропилена в массе. Условия полимеризации: 70°, $[\text{Ti}] = 6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[\text{AlEt}_3] = (4-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ФТЭС}] = 20$. а — введение $[\text{H}_2] = 0,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л через 10 и 40 мин; б — формирование системы при $[\text{H}_2] = 0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л с последующим вводом $[\text{H}_2] = 0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л через 20 мин

из-за изменения пористой структуры катализатора при образовании твердого полимерного продукта.

Как видно из данных рис. 1, характер изменения активности катализической системы во времени при различных концентрациях пропилена практически одинаков, т. е. концентрация пропилена не влияет на скорость процессов дезактивации АЦ. Полученный результат в совокупности с фактом отсутствия трансформации кинетических кривых в координатах $k_{\text{аф}} - Q/g$ (Q/g — выход ПП на 1 г катализатора), что является необходимым условием существования диффузионного ограничения транспорта мономера через полимерный слой к АЦ катализатора [12], позволяет сделать вывод о практическом отсутствии диффузионных ограничений при полимеризации пропилена в массе в присутствии ТМК. Таким образом, наблюдаемое уменьшение активности катализической системы во времени связано с процессами, протекающими между компонентами катализатора.

Для описания изменения катализической активности системы в ходе полимеризации при осуществлении процесса в присутствии водорода с удовлетворительной степенью точности можно использовать уравнение

$$\frac{1}{k_{\text{аф}}} - \frac{1}{k_0 \text{аф}} = k_{\text{дез}}^{\text{набл}} \tau,$$

где $k_{\text{дез}}^{\text{набл}} = \frac{k_{\text{д}}}{k_p} c_{\text{Ti}}$ — наблюдаемая константа скорости дезактивации катализической системы в ходе опыта, г·Ti/л; k_p и $k_{\text{д}}$ — константы скорости роста полимерной цепи и дезактивации катализической системы, л/г·мин; τ — продолжительность полимеризации, мин.

Это уравнение формально может быть получено в предположении о бимолекулярной гибели АЦ и постоянстве отношения $k_{\text{д}}/k_p$ в ходе полимеризации [11]. Как видно из рис. 4, зависимость $1/k_{\text{аф}}$ от τ при различных условиях проведения процесса полимеризации пропилена в присутствии водорода действительно носит линейный характер, что подтверждает предположение о бимолекулярной гибели АЦ исследуемой системы в ходе полимеризации. В отсутствие водорода изменение катализической активности системы во времени плохо описывается как в координатах $1/k_{\text{аф}} - \tau$, так и в координатах $\lg k_{\text{аф}} - \tau$ (мономолекулярная гибель АЦ). Полученные данные дают возможность предположить, что в присутствии водорода может меняться не только число, но и природа АЦ катализической системы.

Исследование влияния температуры на катализическую активность и характер ее изменения во времени при полимеризации пропилена в массе проводили в интервале температур 30–80° при $[H_2] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л с форполимеризацией и без нее, а также в отсутствие водорода в диапазоне температур 50–70°. Кинетические кривые приведены на рис. 4 в координатах $k_{\text{аф}} - \tau$ и $1/k_{\text{аф}} - \tau$. Анализ представленных на рис. 4 результатов показывает, что в изученном интервале температур в присутствии водорода величина $1/k_{\text{аф}}$ с достаточной степенью точности линейно зависит от времени. Значения $k_0 \text{аф}$ и $k_{\text{дез}}^{\text{набл}}$, найденные из этих зависимостей, приведены в табл. 1. Зависимость $k_0 \text{аф}$ от температуры удовлетворительно описывается во всем исследованном диапазоне температур уравнением Аррениуса. Эффективные энергии активации процесса полимеризации $E_{\text{аф}}$, вычисленные с использованием значений $k_0 \text{аф}$, равны 57,4 и 54,1 кДж соответственно в присутствии и в отсутствие водорода в реагентной среде. Как видно из данных табл. 1, $k_{\text{дез}}^{\text{набл}}$ уменьшается с повышением температуры процесса. Это, очевидно, является результатом того, что истинная константа скорости дезактивации системы менее резко, чем константа роста полимерной цепи, возрастает при увеличении температуры. На основании полученных результатов оценена разница

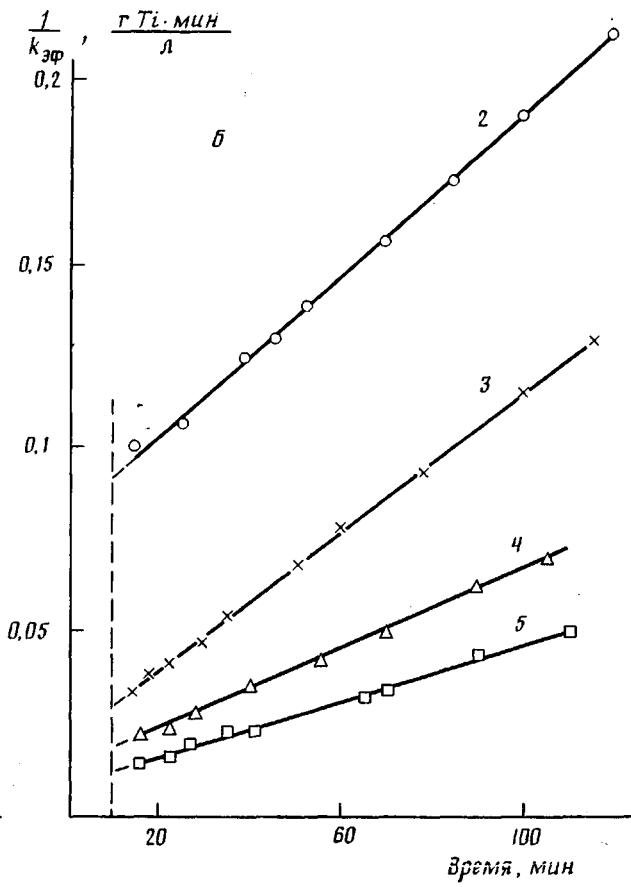
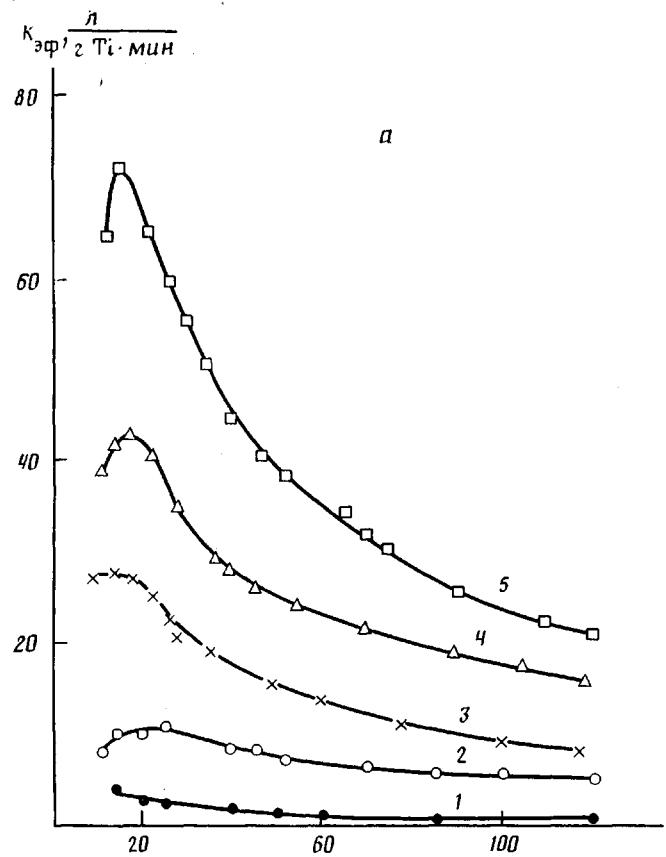


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации пропилена (а) и ее обратной величины (б) от температуры процесса: 1 – 30, 2 – 50, 3 – 60, 4 – 70, 5 – 80°. Условия полимеризации приведены в табл. 1. Штриховой линией показан момент времени, к которому производилась экстраполяция кинетических кривых для нахождения значений k_0

Таблица 3

Содержание различных пентад во фракциях ПП, растворимых в холодном *n*-гептане

Каталитическая система	Содержание пентад, %								
	<i>mmmm</i>	<i>mmmr</i>	<i>rmmr</i>	<i>mrrr</i>	<i>mrmm</i>	<i>rrmr</i>	<i>rrrr</i>	<i>rrrm</i>	<i>mrmm</i>
TiCl ₄ /MgCl ₂ / <i>D</i> ₁ + + AlEt ₃ / <i>D</i> ₂ *	16,6	11,9	4,6	17,8	15,2	3,7	15,5	9,4	5,3
δ -TiCl ₃ +AlEt ₃	16,5	11,6	4,3	17,7	15,4	3,8	15,9	9,3	5,5

* *D*₁ и *D*₂ — внутренний и внешний доноры.

в энергиях активации реакций роста полимерной цепи и дезактивации АЦ катализатора, которая равна $\sim 27,2$ кДж.

В работе было изучено влияние температуры полимеризации на свойства образующихся полимеров. Как видно из результатов, представленных в табл. 1, повышение температуры полимеризации при прочих равных условиях приводит к изменению стереорегулярного состава образующегося ПП. При этом максимальная степень изотактичности наблюдается для ПП, полученного при $70\text{--}80^\circ$. Можно предположить, что так же, как это показано в работе [14], увеличение температуры способствует возрастанию числа стереоспецифических АЦ, а число нестереоспецифических АЦ практически не меняется. Интересно, что повышение температуры полимеризации приводит и к увеличению параметров, характеризующих стереорегулярность изотактической фракции.

Исследование атактической фракции ПП, полученного при 80° , проводилось методом ЯМР ¹³C. Данные о стереоизомерном составе пентад для атактической фракции ПП приведены в табл. 3. Там же представлены результаты, касающиеся АПП, полученного на системе δ -TiCl₃+AlEt₃ при 70° . Как видно, стереорегулярный состав исследованных атактических фракций для обеих систем практически одинаков, что позволяет сделать вывод о близкой природе нестереоспецифических АЦ для исследуемого ТМК и микросферического δ -TiCl₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barbe C., Cecchin G., Norishi L. // Advances in Polymer Sci. 1987. V. 81. P. 1.
2. Soga K., Shiono T., Doi Y. // Makromolek. Chem. 1989. B. 189. № 7. S. 1531.
3. Chien J. W., Hu Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1988. V. 26. № 11. P. 2973.
4. Spitz R., Bobichon Ch., Guyot A. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 4. С. 707.
5. Spitz R., Masson P., Bobichon Ch., Guyot A. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 4. S. 717.
6. Аладышев А. М., Бокарева Н. В., Недорезова Н. М., Цветкова В. И. // Всесоюз. шк. «Металлоорганические соединения и полимеризационный катализ». Звенигород, 1988. С. 35.
7. Rishina L. A., Vizen E. I., Sosnovskaja L. N. // Polymery. 1986. V. 31. № 10. P. 380.
8. Аладышев А. М., Лисицын Д. М., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 377.
9. Kissin Y. V., Tsvetkova V. I., Chirkov N. M. // Europ. Polymer J. 1972. V. 8. P. 529.
10. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л., 1974. 285 с.
11. Чирков Н. М., Матковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 415 с.
12. Аладышев А. М. Дис ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1987. 203 с.
13. Аладышев А. М., Гаврилов Ю. А., Товмасян Ю. М. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 672.
14. Tait P. J. T. // Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization/Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin; Heidelberg, 1988. P. 309.

A. M. Aladyshев, O. P. Isichenko, P. M. Nedorezova,
V. I. Tsvetkova, Yu. A. Gavrilov, F. S. D'yachkovskii

FEATURES OF BULK POLYMERIZATION OF PROPYLENE
ON THE TITANIUM-MAGNESIUM CATALYST
IN THE PRESENCE OF HYDROGEN

S u m m a r y

Polymerization of propylene in the liquid monomer medium on the modified titanium-magnesium catalyst in the presence of hydrogen has been studied. Introducing of rather small amounts of hydrogen (up to $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) permits to increase the catalytic activity of the system under study by 3-5 fold. The nonstationary character of bulk polymerization of propylene in the presence of hydrogen is shown to be related with bimolecular reactions of active centres disappearance. The chain structure of atactic PP fractions synthesized on the titanium-magnesium catalyst and microspheric δ -TiCl₃ in the presence of AlEt₃ has been studied by the ¹³C NMR spectroscopy method. The analysis of results points out the close nature of nonstereospecific active centres of these catalytic systems.