

УДК 541.64:547.313.3

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ГРАФИТА И НИТРИДА БОРА¹

© 1994 г. П. М. Недорезова, В. И. Цветкова, И. Л. Дубникова, Ф. С. Дьячковский

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 28.02.94 г.

Изучено влияние способа формирования каталитической системы $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$ в присутствии нитрида бора и графита на кинетические параметры процесса полимеризации пропилена и свойства образующегося полимера. Показано, что при формировании каталитических систем Циглера–Натта в присутствии используемых носителей можно получать высокоактивные стереоспецифические системы полимеризации пропилена. Способ приготовления катализатора и тип носителя влияет на природу изотактических активных центров, образующихся на его поверхности. С помощью ИК-, ЯМР ^{13}C -спектроскопии и гель-хроматографии исследованы некоторые характеристики образующегося полипропилена.

Исполнилось 40 лет с момента открытия металлокомплексных катализаторов Циглера–Натта. За это время выполнено большое число работ по исследованию кинетики процессов, механизма действия катализаторов, природы активных центров, механизма стереорегулирования. Использование металлокомплексных катализаторов, закрепленных на носителях, позволило значительно расширить возможности катализа. Еще в ранних работах Д. Натта отмечалась возможность получения с небольшими выходами изотактического ПП с использованием гомогенной системы на основе тетрапропилтитаната, закрепленного на поверхности слоистого носителя $CoCl_2$, и триэтилалюминия [1]. Открытие титан-магниевых катализаторов привело к созданию высокоактивных катализаторов полимеризации олефинов. Одной из важнейших причин образования высокоактивных катализаторов на основе соединений титана и магниевого носителя по мнению многих авторов является близость ионных радиусов титана и магния и кристаллографических параметров решеток $MgCl_2$ и фиолетовых модификаций $TiCl_3$ [2].

Слоистая структура графита, подобная слоистым гексагональным модификациям α , γ , σ - $TiCl_3$, позволила нам использовать и его в качестве носителя для создания высокоэффективных каталитических систем полимеризации пропилена при закреплении металлокомплексных катализа-

торов [3 - 5]. В отличие от титан-магниевых катализаторов каталитические системы на основе графита не требуют использования внутреннего донора. Аналогичный эффект был получен и при полимеризации бутена [6]. Было обнаружено, что даже при полимеризации пропилена с использованием гомогенных систем на основе ацетилацетонатных и алкоксипроизводных титана в присутствии графита можно получить изотактический ПП [7]. Недавно было показано, что высокоактивные и стереоспецифичные системы можно получить и при использовании в качестве носителя гексагонального нитрида бора [8]. Несмотря на близость структурных параметров графита и нитрида бора, они отличаются по электронным свойствам за счет различий в характере связей между атомами в кристаллической решетке. Анализ изменений каталитической активности и свойств образующихся полимеров в присутствии этих носителей позволит понять роль носителя в формировании высокоактивных и высокостереоспецифичных центров изотактической полимеризации пропилена.

С целью выяснения влияния слоистой подложки на процесс формирования, активность и стереоспецифичность каталитических центров в данной работе было проведено исследование влияния способа формирования каталитической системы $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$ в присутствии нитрида бора и графита на кинетические параметры процесса полимеризации и на свойства образующегося полипропилена.

¹ Работа выполнена при содействии Международного научного фонда Сороса (грант № RE 6000).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали графит с удельной поверхностью 240 м²/г марки ГМЗ и нитрид бора (НБ) с удельной поверхностью 14 - 250 м²/г. Величина поверхности определялась методом БЭТ.

Полимеризацию пропилена проводили в среде жидкого пропилена при 70°C. Сокатализаторами служили (C₂H₅)₂AlCl и (C₂H₅)₃Al, при молярном соотношении соединения алюминия к соединению титана 20.

Для характеристики активности исследуемых систем использовали величину эффективной константы скорости полимеризации $k_{\text{эф}} = w_n / c_m c_{\text{Ti}}$, где w_n - скорость полимеризации пропилена в данный момент времени в единице объема реакционной смеси, моль/л мин; c_m - концентрация мономера в жидкой фазе, моль/л; c_{Ti} - концентрация титана в единице объема реакционной смеси, г/л.

Формирование катализитических систем проводили двумя способами. На термовакуумированный носитель из газовой фазы при ком-

натной температуре подавали последовательно (C₂H₅)₂AlCl и TiCl₄ (способ I) или формирование катализитического комплекса проводили в среде жидкого мономера или *n*-гептана (способ II). В реактор загружали носитель, затем подавали жидкий пропилен или *n*-гептан, (C₂H₅)₂AlCl и TiCl₄.

При формировании катализитической системы в присутствии НБ по первому способу образуется катализатор фиолетового цвета, а при формировании катализитической системы по второму способу в жидкой фазе - желто-коричневого цвета.

Фракционный состав ПП определяли методом последовательной экстракции *n*-гептаном при комнатной температуре и температуре кипения.

Микроструктуру образцов ПП, не растворимых в кипящем *n*-гептане, определяли методами ИК-спектроскопии и ЯМР ¹³C. ИК-спектры снимали на спектрометре "Beckman-4260" в области 700 - 1700 см⁻¹. Параметры стереорегулярности (макротактичность M и изотактичность I) определяли из соотношения интенсивностей полос поглощения соответственно $D_{998}/D_{973} = M$ и $D_{841}/D_{973} = I$, согласно методам, представленным в работах [9, 10]. Степень кристалличности K образцов определяли по величине D_{841}/D_{1170} и калибровке Хейнена [11]. Спектры ЯМР ¹³C снимали на приборе "Bruker HM-400" при рабочей частоте 100.6 МГц и температуре 110°C. Для снятия спектра готовили 2%-ный раствор полимера в *o*-дихлорбензоле. Для внутренней стабилизации магнитного поля в раствор полимера вводили гексадайтеродиметилсульфоксид.

Молекулярно-массовые характеристики фракций ПП, не растворимой в кипящем *n*-гептане, исследовали методом ГПХ с использованием прибора фирмы "Waters". Анализ проводили при 145°C, в качестве растворителя применяли *o*-дихлорбензол. Предварительно ПП отделяли от носителя с помощью горячего фильтрования в атмосфере азота. Калибровочные зависимости, связывающие удерживаемый объем V с $\lg MM$ полимера, получали с помощью ПС-стандартов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации пропилена, полученные в присутствии катализитических систем, сформированных по первому и второму способу в присутствии НБ и графита соответственно.

При жидкофазном способе закрепления исследовали изменение характера кинетических кривых при изменении соотношения соединения титана к носителю. Как видно из рисунков, в присутствии НБ максимальная активность наблюдается через 15 - 20 мин после начала полимеризации, после чего происходит некоторое снижение активности. В присутствии же высокодисперсного

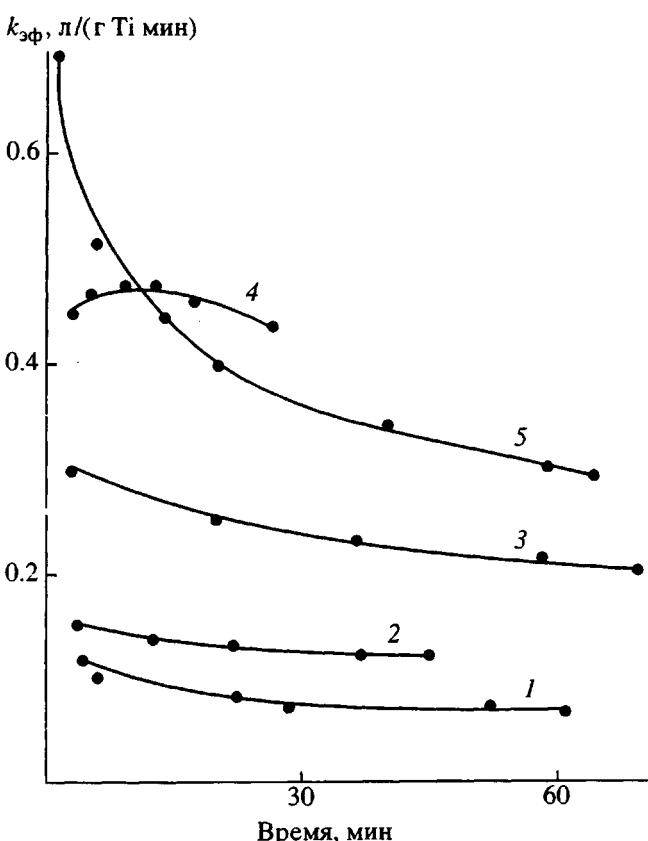


Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации пропилена от времени при использовании катализитической системы графит-(C₂H₅)₂AlCl-TiCl₄ (1 - 4) и (графит-(C₂H₅)₂AlCl-TiCl₄)-(C₂H₅)₂AlCl (5). Условия полимеризации: [C₃H₆] = 10 моль/л, Al : Ti = 20, T = 70°C. Ti : графит ($S_{\text{уд}} = 220 \text{ м}^2/\text{г}$) = 2.2 (1); 0.14 (2); 0.4 (3); 0.68 (4) и 0.67 мас. % (5).

графита система практически сразу достигает максимальной активности, после чего наблюдается небольшое ее уменьшение (за 1 ч полимеризации на 10 - 15%).

Интересно отметить, что на графите с менее развитой поверхностью ($5 - 8 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдается более резкая дезактивация, что, вероятно, определяется характером распределения активных центров на поверхности носителя. Ранее было показано [3, 4], что максимальная каталитическая активность и стереоспецифичность системы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ в присутствии графита проявляется в узком интервале отношений соединения титана к графиту независимо от способа приготовления катализатора. Это соотношение определяется величиной поверхности графита.

Как видно из рис. 1 и табл. 1 при использовании в качестве носителя НБ также образуются высокоэффективные каталитические системы с максимальным выходом $11.1 \text{ кг}/(\text{г Ti ч})$ при степени изотактичности 97 мас. %. Уменьшение содержания титана на поверхности НБ, как и в присутствии графита, приводит к увеличению удельной активности и стереоспецифичности (содержание нерегулярных фракций в ПП уменьшается с 8 до 2 мас. % при изменении содержания титана на НБ с 0.2 до 0.02 мас. %).

При формировании катализатора по первому способу изменяется характер кинетических кривых. Из рис. 1 и 2 видно, что активность каталитических систем на основе графита и НБ, сформированных по первому способу при одинаковом содержании титана выше по сравнению с активностью систем, сформированных по второму способу. Изменение каталитической активности во времени в этом случае для обоих катализаторов удовлетворительно спрямляется в координатах $1/k_{\text{эф}} - \text{время}$, что возможно при бимолекулярной гибели активных центров при постоянном отношении k_d/k_p (k_d – константа дезактивации) [12].

Чтобы охарактеризовать свойства изотактических центров, образующихся на поверхности исследуемых носителей, фракции ПП, не растворимые в кипящем *n*-гептане, были исследованы с помощью ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии (табл. 2 и 3). Из табл. 2 видно, что параметры стереорегулярности образцов ПП, полученных с использованием НБ в качестве носителя, несколько выше, чем образцов, полученных с использованием графита. Для обоих исследуемых носителей ПП, синтезированный на катализаторах, полученных по первому способу, обладает более высокой стереорегулярностью.

Полученные параметры стереорегулярности (I, M, K) близки по своим значениям к аналогичным данным для ПП, синтезированного на каталитических системах на основе TiCl_3 [11], но значительно отличаются от аналогичных данных,

полученных для ПП, синтезированного на титан-магниевых катализаторах [13].

Проведен анализ спектров ЯМР ^{13}C для образца ПП, полученного на каталитической системе, сформированной в присутствии графита по второму способу (в жидкой фазе) и для образца ПП, полученного на системе, сформированной в присутствии НБ по первому способу (табл. 3). Как видно из табл. 3, доля пентад *tmtt* для образца ПП, полученного с использованием в качестве носителя графита составляет 81%, а для образца с использованием НБ – 89%. Для сравнения здесь же приведены данные ЯМР ^{13}C для фракций ПП, не растворимых в кипящем *n*-гептане, полученных в присутствии каталитических систем на основе фиолетовой и коричневой модификации TiCl_3 , согласно данным работы [14]. Видно, что параметры стереорегулярности исследуемых на-ми систем близки по своим значениям к тем, что

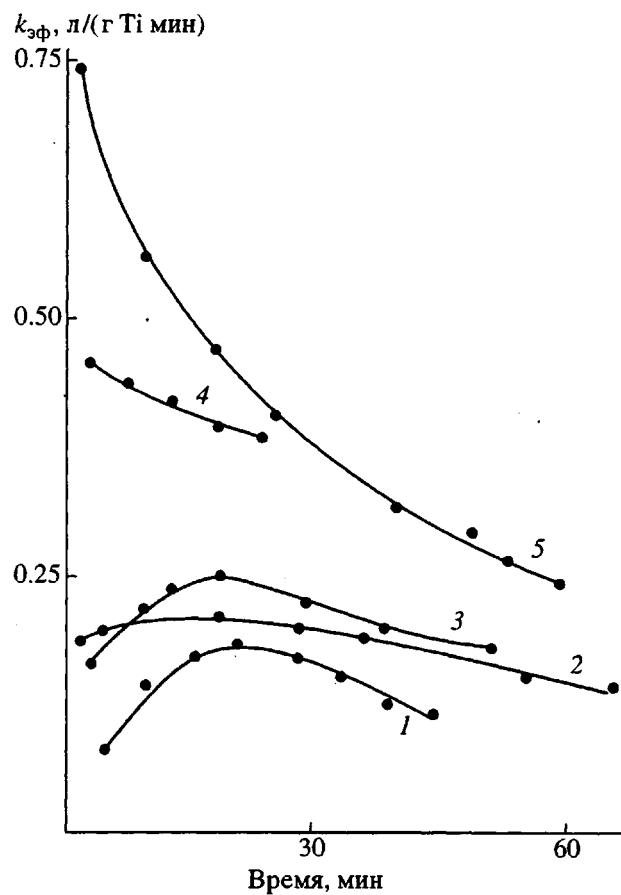


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации пропилена от времени при использовании каталитической системы $\text{НБ}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ (1 - 4) и $(\text{НБ}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4)-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (5). Условия полимеризации: $[\text{C}_3\text{H}_6] = 10 \text{ моль/л}$, $\text{Al} : \text{Ti} = 20$, $T = 70^\circ\text{C}$, $\text{Ti} : \text{НБ}$ ($S_{\text{уд}} = 14 \text{ м}^2/\text{г}$) = 0.11 (1); 0.05 (2); 0.03 (3); 0.02 (4) и 0.35 мас. % (5) ($S_{\text{уд}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таблица 1. Влияние условий полимеризации на активность и стереоизомерный состав образующегося ПП. ($[C_3H_6] = 10$ моль/л, сокатализатор $(C_2H_5)_2AlCl$, $Al : Ti = 20$, $70^\circ C$)

Носитель	$S_{уд}$, m^2/g	Содержание Ti , мас. %	Время, мин	Выход ПП, кг/(г Ti ч)	Содержание фракций, мас. %	
					растворимой в холдном гептане	не растворимой в кипящем гептане
НБ (способ I)	250	0.35	90	11.4	2	95
НБ (способ II)	14	0.21	40	3.2	8	81
	-	0.05	70	4.7	7	83
	-	0.03	40	5.5	2.7	93
	-	0.02	20	11.1	2	97
Графит (способ I)	240	0.67	85	9.4	3	95
Графит (способ II)	220	2.3	15	1.5	4.5	91
	-	0.68	20	9.4	2	96
	-	0.49	120	7.3	2.8	95
	-	0.14	40	3.5	4	92

Таблица 2. Влияние условий формирования каталитических систем на параметры стереорегулярности ПП по данным ИК-спектроскопии

Каталитическая система	Содержание фракции, не растворимой в кипящем гептане, %	I	M	$K, \%$	$\frac{k_{изо}}{k_{синдио}}$
(Графит- $Et_2AlCl-TiCl_4$) Et_2AlCl (способ I)	96	0.82	0.85	73.5	17
Графит- $Et_2AlCl-TiCl_4$ (способ II)	97	0.74	0.82	67	14
(НБ- $Et_2AlCl-TiCl_4$) Et_2AlCl (способ I)	92	0.89	0.91	77.5	23
НБ- $Et_2AlCl-TiCl_4$ (способ II)	96	0.84	0.90	74	19

Таблица 3. Состав пентад в ПП (фракция, нерастворимая в кипящем n -гептане) по данным ЯМР ^{13}C

Каталитическая система	Содержание фракций, мас. %	Состав пентад, мас. %				$k_{изо}/k_{синдио}$	
		$mmmm$	$mmmr$	$mmrr$	$mrrm$	ИК-спектроскопия	ЯМР ^{13}C
Графит- $Et_2AlCl-TiCl_4$	96	81	8.5	7	3.5	15 - 17	23
(НБ- $Et_2AlCl-TiCl_4$) Et_2AlCl	92	89	4.8	4	1.9	23	30
α - $TiCl_3-Et_2AlCl$ [14, 15]	88.5	>85	4	4	2	23 - 25	30
β - $TiCl_3-Et_2AlCl$ [14, 15]	47	90	4	4	2	17 - 22	31

получены для систем на основе $TiCl_3$. Соотношение пентад $mmmr : mmrr : mrrm$ во всех исследованных полимерных системах составляет примерно $2 : 2 : 1$, что соответствует энантиоморфной модели роста полимерной цепи. По данным ИК-спектров и ЯМР ^{13}C определены кинетические параметры стереорегулярности [15, 16], т.е. отношение констант изо- и синдио-присоединения мономера $k_{изо}/k_{синдио}$ к асимметрическому активному центру в соответствии с энантиоморфной моделью роста изотактической цепи (табл. 2 и 3).

Как видно из приведенных данных, максимальные значения этого отношения были получены с использованием НБ в качестве носителя при газофазном формировании катализатора на поверхности и равны ~23 (данные ИК-спектроскопии) и 30 (данные ЯМР ^{13}C).

Можно видеть, что ПП, полученный в присутствии НБ, обладает более высокими параметрами, характеризующими стереорегулярность изотактической фракции полимера, что свидетельствует

Таблица 4. Влияние условий формирования каталитических систем на выход и фракционный состав ПП (70°C, $[C_3H_6] = 10$ моль/л, Al : Ti = 20)

Каталитическая система	Способ формирования	Выход, кг ПП/г Ti ч	Содержание фракций, мас. %		Выход, кг ПП/(г Ti ч)	
			не растворимой в кипящем гептане	растворимой при комнатной температуре	изотактического ПП	атактического ПП
(Графит–Et ₂ AlCl–TiCl ₄)–Et ₂ AlCl	I	10	96	2	9.6	0.2
(Графит–Et ₂ AlCl–TiCl ₄)–Et ₃ Al	I	61	80	9	48.8	5.5
Графит–Et ₂ AlCl–TiCl ₄	II	9.4	97	1.8	9.1	0.17
(НБ–Et ₂ AlCl–TiCl ₄)–Et ₂ AlCl	I	10	92	4	9.2	0.4
(НБ–Et ₂ AlCl–TiCl ₄)–Et ₃ Al	I	78	81	9	63	7.05
НБ–Et ₂ AlCl–TiCl ₄	II	11	96.5	2	10.6	0.22
(НБ–Et ₂ AlCl–TiCl ₄)–Et ₃ Al	II	19	37	25	7	4.75
TiCl ₄ –Et ₂ AlCl	–	0.5	30	49	0.15	0.24
TiCl ₄ –Et ₃ Al	–	2.2	36	47	0.8	1.03

об определенной разнице в структуре активных центров, образующихся на поверхности исследуемых носителей.

Отметим, что коричневый катализатор, полученный при формировании каталитического комплекса по второму способу в присутствии НБ, обладает достаточно высокой активностью и стереоспецифичностью. Известные коричневые модификации TiCl₃ при полимеризации пропилена обычно дают выход фракции ПП, не растворимой в кипящем *n*-гептане, в присутствии (C₂H₅)₂AlCl не более 47 мас. %, а в присутствии (C₂H₅)₃Al – не более 60 мас. %. По данным работы [17], низкая активность и стереорегулярность каталитической системы на основе β-TiCl₃ связаны с тем, что по расчетам, сделанным авторами, доля изотактических центров в этих катализаторах не более 30%, что определяется именно кристаллической структурой этой модификации. Как следует из работы [18], на основании исследования распределения "микроизотактичности" фиолетовая и коричневая модификации TiCl₃ образуют изоспецифические центры различной структуры, отличающиеся параметрами микротактичности. Можно полагать, что в присутствии НБ при формировании катализатора по второму способу увеличивается доля изотактических центров, типичных для коричневой модификации TiCl₃.

Как видно из табл. 4, действительно увеличение выхода ПП в присутствии не только графита, но и НБ при обоих способах формирования происходит за счет значительного увеличения выхода изотактической фракции ПП. Выход атактического ПП для систем, в которых в качестве со-катализатора используется (C₂H₅)₂AlCl, мало изменяется, а для систем, в которых в качестве со-катализатора используется (C₂H₅)₃Al, хотя и не-

сколько увеличивается, но значительно меньше, чем выход изотактического ПП. Максимально наблюдаемая активность исследуемых систем составляет 78 кг/(г Ti ч).

В табл. 5 приведены данные гель-хроматографического исследования ПП, полученного в присутствии графита и НБ на каталитических системах, сформированных по второму способу. Невысокие значения ММР полипропилена, полученного в присутствии графита, свидетельствуют о высокой однородности активных центров, образующихся на его поверхности. ММР полимера, полученного с использованием НБ, достаточно широкое и равняется 9.2, что является типичным для ПП, образующегося на кристаллических модификациях TiCl₃. Таким образом, меняя тип носителя, можно широко варьировать ММР полимера, образующегося на его поверхности.

Полученные данные позволяют считать, что разница в структуре активных центров на поверхности исследуемых носителей имеет принципиальный характер для протекания процесса. Исследование валентного состояния титана показало, что при формировании каталитической системы TiCl₄–(C₂H₅)₂AlCl на поверхности графита

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики фракции ПП, не растворимой в кипящем *n*-гептане

Каталитическая система	$M_w \times 10^5$	$M_n \times 10^5$	M_w/M_n
Графит–Et ₂ AlCl–TiCl ₄	5.7	1.88	3.05
Графит–Et ₂ AlCl–TiCl ₄ *	2.66	1.02	2.6
НБ–Et ₂ AlCl–TiCl ₄	9.8	1.06	9.2

* Полимеризация в присутствии водорода, 2×10^{-2} моль/л.

из газовой фазы в полученном катализаторе титан практически полностью находится в четырехвалентном состоянии. При формировании этой же системы в присутствии НБ в тех же условиях происходит более глубокое восстановление с образованием соединений трехвалентного титана. Возможность существования титана в высшей степени окисления на поверхности графита, вероятно, связана со стабилизирующим воздействием "электронного газа" графита при формировании активного центра на его поверхности, о чем свидетельствует последовательное уширение сигнала ЭПР графита под воздействием компонентов катализитической системы [5]. Можно полагать, что если природа активного центра, образующегося на поверхности графита ближе к центрам "ценового" типа, то активные центры, сформированные на поверхности НБ, ближе по своим свойствам к центрам, образующимся с использованием фиолетовой (первый способ формирования) или коричневой модификации $TiCl_3$ (второй способ формирования).

Таким образом, путем формирования катализитических систем Циглера–Натта на поверхности графита и НБ в достаточно мягких условиях можно получать высокоактивные и стереоспецифичные катализитические системы полимеризации пропилена. Способ приготовления катализатора и тип носителя влияет на природу изотактических активных центров, образующихся на их поверхности. Рост полимерной цепи подчиняется энантиоморфной модели, т.е. стереохимия изотактического роста в присутствии исследованных катализитических систем, как и в большинстве гетерогенных катализаторов, контролируется хиральным лигандным окружением переходного металла катализитического комплекса.

Авторы выражают благодарность И.В. Колбаневу за предоставление образцов высокодисперсного графита и нитрида бора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natta G. // J. Polym. Sci. 1959. V. 34. P. 21.
2. Barbe C., Cecchin G., Norishi L. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 81. P. 1.
3. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколовов Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 620.
4. Недорезова П.М., Колбанев И.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2657.
5. Недорезова П.М., Саратовских С.Л., Колбанев И.В., Цветкова В.И., Бабкина О.Н., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 174.
6. Сухова Т.А., Белов Г.П., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 2. С. 699.
7. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 163.
8. Недорезова П.М., Сухова Т.А., Цветкова В.И., Колбанев И.В., Белов Г.П., Дьячковский Ф.С., Ениколовов Н.С. А. с. 1595852 СССР // Б. И. 1990. № 36.
9. Kissin Yu.V., Tsvetkova V.I., Chirkov N.M. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. P. 529.
10. Kissin Yu.V., Rishina L.A. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. P. 757.
11. Heinen W. // J. Polym. Sci. 1959. V. 38. № 134. P. 545.
12. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976. С. 415.
13. Аладышев А.М., Исиченко О.П., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.
14. Wolfrauber C., Zannoni G., Rigamonti E., Zambelli A. // Makromol. Chem. 1975. V. 176. P. 2765.
15. Rishina L.A., Vizen E.I., Dyachkovsky F.S. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. P. 93.
16. Kissin Yu.V. Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1987.
17. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Пономарев О.А., Янборисов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2259.
18. Kakugo M., Miyatake T., Naito Y., Mizunuma K. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 314.

Stereospecific Polymerization of Propylene in the Presence of Highly Dispersed Graphite and Boron Nitride

P. M. Nedorezova, V. I. Tsvetkova, I. L. Dubnikova, and F. S. D'yachkovskii

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract —The influence of the method of formation of the catalytic system $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$ in the presence of boron nitride and graphite on the kinetic parameters of the propylene polymerization process, and on the properties of the forming polymer was studied. It was shown that on the formation of the Ziegler-Natta catalytic system in the presence of the supports used, highly reactive stereospecific systems can be obtained for propylene polymerization. The method of preparing catalyst and the type of support influence the nature of the isotactic active centers which are formed on the surface. With the help of IR and NMR ^{13}C spectroscopy and gel-chromatography, several characteristics of the forming polypropylene were investigated.