

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Гуань Пэн

Исследование влияния состава и структуры новых нанесенных титан-  
и ванадиймагниевого катализаторов полимеризации этилена на  
каталитические свойства

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук  
Микенас Татьяна Борисовна

Новосибирск – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 5  |
| ГЛАВА 1: ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....  | 13 |
| 1.1 История развития каталитической полимеризации этилена на основе катализаторов Циглера-Натта .....   | 13 |
| 1.2 Развитие промышленных процессов полимеризации этилена и состояние рынка полимерных продуктов на основе ПЭ .....   | 14 |
| 1.3 Нанесенные титанмагниевые катализаторы ЦН для полимеризации олефинов .....  | 19 |
| 1.3.1 Методы синтеза титан-магниевого катализатора и влияние их на свойства ТМК.....  | 19 |
| 1.3.2 Формирование и строение активных центров титан-магниевого катализатора.....   | 21 |
| 1.3.3 Данные о кинетике полимеризации этилена и сополимеризации этилена с $\alpha$ -олефинами на титансодержащих катализаторах различного состава, а также о молекулярно-массовых характеристиках получаемых полимеров..... | 24 |
| 1.4 Особенности полимеризации $\alpha$ -олефинов на ванадийсодержащих каталитических системах циглеровского типа .....  | 29 |
| 1.4.1. Нанесенные системы полимеризации $\alpha$ -олефинов на основе соединений ванадия....   | 30 |
| 1.4.2 Изучение активного компонента в нанесенных ванадийсодержащих катализаторах .  | 31 |
| 1.4.3 Возможности регулирования молекулярной структуры полимеров на ванадийсодержащих катализаторах. ....   | 34 |
| 1.5 Заключение к Главе 1.....   | 39 |
| ГЛАВА 2: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....  | 41 |
| 2.1 Исходное сырье, реагенты и оборудование.....  | 41 |
| 2.2 Приготовление Ti-Mg и V-Mg катализаторов .....  | 42 |
| 2.2.1 Синтез титан-магниевого катализатора различного состава.....  | 42 |
| 2.2.2 Синтез ванадий-магниевого катализатора с различным содержанием ванадия.....   | 44 |
| 2.3 Полимеризация этилена и сополимеризация этилена с $\alpha$ -олефинами на ТМК и ВМК .....  | 45 |
| 2.4 Физико-химический анализ катализаторов .....  | 47 |
| 2.5 Анализ свойств полимеров.....   | 48 |
| ГЛАВА 3: РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....  | 52 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.1   | Исследование сополимеризации этилена с альфа-олефинами на нанесенных титан-магниевых катализаторах, содержащих соединения титана в различных степенях окисления и различном координационном состоянии. .... | 52 |
| 3.1.1 | Данные о составе и состоянии титана в Ti-Mg катализаторах, используемых для исследования в сополимеризации этилена с $\alpha$ -олефинами. ....  | 52 |
| 3.1.2 | Сополимеризация этилена с $\alpha$ -олефинами на Ti-Mg катализаторах, содержащих соединения титана в различной степени окисления и различном координационным окружением. ....                               | 54 |
| 3.1.3 | Данные о характере распределения разветвлений в сополимерах, полученных на ТМК ..... 58   | 58 |
| 3.1.4 | Сополимеризация этилена с пропиленом на ТМК различного состава. ....  | 60 |
| 3.1.5 | Заключение к разделу 3.1 ..... 62   | 62 |
| 3.2   | Исследование полимеризации этилена на ВМК с различным содержанием ванадия: влияние водорода на молекулярно-массовые характеристики получаемого полиэтилена. 63  | 63 |
| 3.2.1 | Влияние содержания ванадия в ВМК на активность и кинетику полимеризации этилена. .... 63  | 63 |
| 3.2.2 | Влияние водорода на молекулярно-массовые характеристики полиэтилена, полученного на V-Mg катализаторах с различным содержанием ванадия. .... 67   | 67 |
| 3.2.3 | Заключение к разделу 3.2 ..... 71   | 71 |
| 3.3   | Исследование сополимеризации этилена с $\alpha$ -олефинами на высокоактивных ВМК с различным содержанием ванадия. .... 73   | 73 |
| 3.3.1 | Оценка содержания метильных разветвлений во фракциях полиэтилена с различной молекулярной массой. .... 73   | 73 |
| 3.3.2 | Сополимеризация этилена с гексен-1 на ВМК с различным содержанием ванадия. .... 75  | 75 |
| 3.3.3 | Данные о распределении разветвлений в сополимерах этилена с гексен-1, полученных на ванадий-магниевых катализаторах с различным содержанием ванадия. .... 80  | 80 |
| 3.3.4 | Заключение к разделу 3.3 ..... 83   | 83 |
|       | ВЫВОДЫ.....   | 85 |
|       | СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....  | 86 |
|       | АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.....   | 87 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 89  |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А.....      | 110 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....      | 112 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** Полиэтилен (ПЭ) является наиболее широко используемым полимером в мире [1]. Его годовой объем производства превышает 100 миллионов тонн, что составляет ок. 40% от общего мирового потребления всех термопластов. Объем производства полиэтилена постоянно растет [2]. В последние годы наблюдается увеличение потребностей в полиолефинах специальных марок устойчивых в экстремальных условиях (низкие температуры, агрессивные среды), и необходимых для развития трубопроводной системы, энергетики, жилищно-коммунального хозяйства, теплоснабжения, нужд обороны. Такое положение делает разработку более эффективных катализаторов для полимеризации этилена одним из ключевых направлений в химической науке и промышленности.

В настоящее время значительная часть полиэтилена в мире производится с использованием высокоактивных катализаторов Циглера-Натта (ЦН), которые содержат хлориды титана, нанесенные на носитель, содержащий  $MgCl_2$  (нанесенные титанмагниевого катализаторы ТМК), в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором (АОС) [3–5]. Большинство производимых марок полиэтилена, например, трубные и пленочные марки полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), а также линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), являются сополимерами этилена с  $\alpha$ -олефинами. Для полиэтилена высокой плотности, предназначенного для применения в трубах, а также ЛПЭНП, из которого делают высокопрочные пленки, очень важно контролировать молекулярно-массовое распределение (ММР) и распределение короткоцепочечных разветвлений [6–8]. Общим способом получения ПЭ с широким бимодальным ММР для изготовления труб на титанмагниевого катализаторе является использование тандемных реакторов с различными условиями полимеризации: в первом реакторе получают низкомолекулярный гомополиэтилен в присутствии водорода с высокой концентрацией, а во втором реакторе – высокомолекулярный сополимер этилена с бутеном-1 или гексеном-1 [9–12].

Состав активного компонента может оказывать значительное влияние на молекулярно-массовые характеристики полиэтилена и сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефином [9, 13–15]. Известно, что традиционные полицентровые катализаторы ЦН, в частности ТМК, производят сополимеры с уширенным ММР (величина полидисперсности  $M_w/M_n$  варьируется от 4 до 8) и неоднородным распределением сомономера по полимерным цепям с различной молекулярной

массой [9–12, 16, 17]. Существуют некоторые возможности регулирования свойств ТМК при изменении состава активного компонента. Согласно [18], катализатор состава  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  с очень низким содержанием титана ( $\geq 0.1$  масс. %) производит ПЭ с более узким ММР ( $M_w/M_n = 3.1\text{--}3.5$ ) по сравнению с катализаторами с высоким содержанием титана (3-5 масс. %;  $M_w/M_n = 4.8\text{--}8.0$ ). При этом содержание титана не влияет на сополимеризующую способность этих ТМК в реакциях сополимеризации этилена с гексен-1 [18]. С другой стороны, степень окисления титана ( $\text{Ti}^{n+}$ ) в активном компоненте ТМК может влиять на эффективность встраивания сомономеров в полимерную цепь при полимеризации этилена с гексен-1, а также на однородность распределения разветвлений в составе сополимера [19, 20]. Однако в работах [19] и [20] сделали противоположные выводы о сополимеризующей способности катализаторов на основе  $\text{Ti(II)}$ . В работе [19] ТМК, содержащий активный компонент – комплекс двухвалентного титана ( $\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8$ ) (соединение  $\text{TiCl}_2$ , связанное с двумя молекулами  $\text{AlCl}_3$ ), продемонстрировал повышенную способность к сополимеризации в реакции этилена с гексен-1 по сравнению со стандартным  $\text{Ti-Mg}$  катализатором состава  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ . В работе [20] показано, что ТМК, содержащий только хлорид титана (II) ( $\text{TiCl}_2$ ), напротив, обладает пониженной способностью к сополимеризации по сравнению с ТМК на основе  $\text{TiCl}_4$ . Вероятнее всего, на реакционную способность активного центра катализатора влияет не только степень окисления  $\text{Ti}^{n+}$  (электронное состояние титана), но и его координационное окружение.

Кардинальное изменение каталитических свойств нанесенного катализатора ЦН происходит при замене активного компонента хлорида титана на хлорид ванадия. Установлено, что нанесенные на  $\text{MgCl}_2$  ванадиймагниевые катализаторы (ВМК), существенно отличаются от ТМК в отношении регулирования молекулярной структуры полиэтилена [13, 15, 21–25] и сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефином [26–28]. В этой связи, можно отметить следующие особенности ВМК при гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами:

- 1) образование полиэтилена с более высокой молекулярной массой при полимеризации в отсутствие водорода и более высокая реакционная способность ВМК в реакции переноса цепи с водородом, что позволяет получать полимеры с требуемой молекулярной массой при пониженной концентрации водорода [13, 15, 25];

- 2) образование полимеров с широким бимодальным ММР, в отличие от ТМК, в одном реакторе полимеризации с полидисперсностью (значениями  $M_w/M_n$ ) в диапазоне 15-33 (гомополиэтилена и сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами) [25–27];

3) более высокая сополимеризационная способность при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами и образование сополимеров с более равномерным распределением разветвлений [27, 28].

При этом, основной проблемой для использования ВМК при производстве ПЭ с широким ММР, что ограничивает их промышленное применение, является их дезактивация в присутствии водорода, который используется для регулирования молекулярной массы ПЭ [13, 27]. Известно, что активность ТМК резко повышается при снижении содержания титана в катализаторах с 5.0 до 0.07 масс. % [18, 29]. Согласно данным ЭПР, сверхактивные ТМК с низким содержанием титана ( $\leq 0.1$  масс. %) взаимодействуют с АОС с образованием изолированных соединений  $Ti^{3+}$ , содержание которых коррелирует с активностью при полимеризации этилена [29]. В работе [22] предположили, что в случае нанесенных ВМК, закрепление  $VCl_4$  на активированном  $MgCl_2$  происходит аналогично закреплению  $TiCl_4$ , на тех же участках активированного хлорида магния, содержащих координационно-ненасыщенные ионы  $Mg^{2+}$ .

Следует отметить, что данные о влиянии состава нанесенных катализаторов ЦН на их каталитические свойства и свойства полимеров получены для каталитических систем с не оптимальной для технологии полимеризации морфологией частиц катализатора и недостаточно высокой активностью. Позднее в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН были найдены новые способ приготовления носителя – активированного  $\delta$ - $MgCl_2$ , с использованием которого были получены новые модификации высокоактивных ТМК и ВМК с улучшенной морфологией частиц катализаторов [21]. Эти катализаторы позволяют получать ПЭ с узким распределением частиц по размеру и повышенной насыпной плотностью порошка полимера. Кроме того, в последние годы разработан ВМК, позволяющий получать ПЭ с широким ММР в присутствии водорода с высоким выходом (до 15 кг/г кат.) [30].

Известно, что в настоящее время ТМК широко используются в промышленном производстве различных марок ПЭ. Поэтому, учитывая повышенную сополимеризующую способность ТМК, содержащих в качестве активного компонента соединения  $Ti^{2+}$  [19], представляется важным получить данные о характере распределения разветвлений в сополимерах этилена с  $\alpha$ -олефинами и возможности получения более однородных сополимеров, получаемых на этих катализаторах.

Следует отметить, что V-Mg катализаторы имеют уникальные особенности: получение ПЭ с широким бимодальным ММР в одном реакторе, высокая чувствительность к водороду,

высокая сополимеризующая способность. Однако они могут дезактивироваться в присутствии водорода, используемого в качестве регулятора молекулярной массы. С целью возможности увеличения активности ВМК при полимеризации этилена в присутствии водорода и контроля молекулярно-массовых характеристик полимеров, принимая во внимание данные о повышенной активности «низкопроцентных» ТМК ( $\omega_{\text{Ti}} \leq 0.1$  масс. %), необходимо изучить влияние содержания ванадия на каталитические свойства ВМК в гомополимеризации этилена и в сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, а также детально изучить влияние водорода на молекулярную массу и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров.

В настоящей работе для исследования были использованы новые модификации высокоактивных нанесенных ТМК и ВМК с улучшенной морфологией для суспензионной полимеризации этилена (средний размер частиц 7–12 мкм, узкое распределение частиц по размеру (величина SPAN < 1.0)). При этом был использован также новый подход к установлению кинетических характеристик отдельных типов активных центров в этих полицентровых катализаторах, основанный на анализе молекулярно-массовых характеристик и состава узких фракций полиолефинов, образующихся на этих центрах.

**Цель и задачи работы.** Выявления связей между составом и структурой новых модификаций нанесенных титан-магниевых и ванадий-магниевых катализаторов и их каталитическими свойствами в гомо- и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами для установления возможностей регулирования молекулярной структуры сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами, получаемых на этих катализаторах.

Для решения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучение влияния состава активного компонента ТМК (степени окисления ( $\text{Ti}^{n+}$ ) и координационного окружения титана на способность к встраиванию сомомера в реакции сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, а также на композиционную однородность получаемых сополимеров.

2. Изучение влияния содержания ванадия в ВМК и условий полимеризации (водород, сомономер) на каталитическую активность, а также на молекулярно-массовые характеристики и структуру получаемых гомополимеров этилена, а также сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами.

3. Выявление кинетических параметров реакции переноса полимерной цепи с водородом на различных типах активных центров ВМК, отличающихся способностью к регулированию молекулярной массы полимера водородом и приводящих к получению ПЭ с широким ММР.

4. Установление характера распределением разветвлений в сополимерах, полученных на ВМК, по фракциям с различной молекулярной массой.

#### **Научная новизна.**

Научная новизна диссертационной работы определяется совокупностью полученных результатов:

1. Исследовано влияние состава новых модификаций нанесённых титан-магниевых катализаторов (ТМК), содержащих в качестве активного компонента изолированные соединения  $Ti^{2+}$  и  $Ti^{3+}$  и ассоциированные соединения  $(TiCl_3)_n$ , в процессе сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами. Установлено, что ТМК, содержащие в качестве активного компонента соединения  $Ti^{2+}$  состава  $[\eta^6\text{-Benzene } TiAl_2Cl_8]$ , закреплённые на носителе  $\delta\text{-MgCl}_2$ , обладают повышенной сополимеризующей способностью при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, а также позволяют получать сополимеры с более однородным распределением разветвлений во фракциях сополимера с различной молекулярной массой.

2. Изучено влияние содержания ванадия в новых модификациях ванадиймагниевых катализаторов (ВМК), имеющих повышенную активность, на молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров и сополимеризующую способность этих катализаторов при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами. Установлено наличие в этих катализаторах двух групп активных центров, отличающихся реакционной способностью в реакции переноса полимерной цепи с водородом, что приводит к образованию полиэтилена с широким бимодальным ММР.

3. Найдено, что активные центры ВМК, производящие высокомолекулярный полиэтилен, обладают повышенной сополимеризующей способностью при сополимеризации этилена с гексен-1. Это приводит к повышенному содержанию разветвлений в сополимерах, получаемых на новых модификациях высокоактивных ВМК.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Установлено, что неоднородность двух групп активных центров в нанесённых ванадий-магниевых катализаторах в реакции переноса цепи с водородом и реакции присоединения  $\alpha$ -олефина к растущей полимерной цепи определяет возможность получения сополимеров с бимодальным ММР и оптимальным распределением разветвлений в образующихся сополимерах.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о перспективности использования новых модификаций высокоактивных ВМК для получения трубных и плёночных марок

полиэтилена по более простой одnoreакторной схеме полимеризации вместо двухреакторной схемы, используемой в настоящее время при получении этих марок ПЭ на традиционном ТМК.

**Методология и методы исследования.** Настоящая работа основана на экспериментальном подходе к изучению каталитических свойств новых нанесенных титан- и ванадиймагниевого катализаторов для полимеризации этилена. Исследование включало оптимизацию методов синтеза катализаторов, анализ их состава и структуры, а также оценку их каталитической активности в процессах гомо- и сополимеризации этилена, а также характеристик получаемых полимеров.

Физико-химические характеристики катализаторов исследованы методами атомно-эмиссионной спектроскопии (элементный анализ), СЭМ (морфология частиц), низкотемпературная адсорбция азота (поверхность, пористая структура), лазерная дифракция (Malvern) (размер частиц, распределение частиц по размеру), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (состояние ионов  $Ti^{3+}$ ). Для оценки молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров использовали метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ), инфракрасной спектроскопии, фракционирования полимеров на фракции с узким ММР (PolymerChar PREP  $mc^2$ ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ядерного магнитного резонанса ( $^{13}C\{^1H\}$  ЯМР).

Полимеризация этилена и сополимеризация этилена с  $\alpha$ -олефинами проводились в суспензионном режиме (в гептане) с варьированием концентрации водорода, сомономеров и состава активного компонента катализатора.

Каталитическая активность и реакционная способность катализаторов в реакции этилена с  $\alpha$ -олефинами оценивались по скорости полимеризации, молекулярно-массовым характеристикам полимеров, а также степени встраивания сомономера в сополимеры.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

Наличие двух групп активных центров в новых модификациях высокоактивных ВМК с различным содержанием ванадия, на которых образуются сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами с бимодальным молекулярно-массовым распределением и оптимальным распределением разветвлений во фракциях полимера с различной молекулярной массой.

Активные центры, на которых образуется высокомолекулярная компонента полимера, имеют пониженную реакционную способность в реакции переноса цепи с водородом и повышенную сополимеризующую способность в реакции присоединения  $\alpha$ -олефина к растущей

полимерной цепи по сравнению с активными центрами ВМК, производящими низкомолекулярную компоненту сополимеров.

**Личный вклад соискателя.** Автор диссертационной работы на основании анализа литературных данных сформулировал цели и задачи исследований, проводил основные эксперименты по изучению состава катализаторов и их каталитических свойств в процессе полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, а также анализа свойств получаемых полимеров, обрабатывал результаты экспериментов, принимал участие в интерпретации полученных данных, совместно с научным руководителем и соавторами работ осуществлял подготовку полученных данных для публикаций статей.

**Степень достоверности.** Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивается воспроизводимостью результатов полимеризации этилена и его сополимеризации с  $\alpha$ -олефинами, а также использованием современных стандартных методов анализа. Все измерения проведены в соответствии со стандартами ASTM и ГОСТ с применением современного аналитического и технологического оборудования. Экспериментальные данные воспроизводимы. Результаты исследования опубликованы в рецензируемых научных журналах и представлены на всероссийских и международных конференциях, что подтверждает их научную значимость и признание научным сообществом.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на 5 российских и международных конференциях:

1. 58-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-2020), Новосибирск, Россия, 2020.
2. VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, Россия, 2023.
3. XXIV Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященная 85-летию профессора А. В. Кравцова, Томск, Россия, 2023.
4. Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024», Россия, 2024.
5. 2025 Asian Polyolefin Workshop and Petrochemical Industry Conference, Чэнду, Китай, 2025.

#### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 3 работы в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, индексируемых в международных базах данных WOS и Scopus и

рекомендованных ВАК, а также 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Структура диссертации.** Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков и 13 таблиц. Диссертационная работа состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (225 литературных источника) и 2 приложений.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Микенас Т.Б., а также соавторам статей проф., д.х.н. Захарову В.А. и д.х.н. Мацько М.А. за постановку задач исследования и помощь в организации проведения экспериментальной работы и оформлении полученных результатов в виде тезисов и статей, вед. инж. Мозгуновой Н.В., инж. Карпицкой О.А. за синтез образцов катализаторов, инж. Бессоновой Е.И. и инж. Храмовой О.Б. за помощь в проведении экспериментов по полимеризации, вед. инж. Ваниной М. П. и инж. Маняхиной А. А. за помощь в освоении методик анализа образцов полимеров, к.х.н. Сошникову И. Е. за анализ образцов полимеров методом ЯМР, сотрудникам ИК СО РАН аналитической лаборатории за хим. анализ образцов катализаторов, а лаборатории исследования текстуры катализаторов – за исследование пористой структуры образцов катализаторов и носителей.

## ГЛАВА 1: ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 История развития каталитической полимеризации этилена на основе катализаторов Циглера-Натта

История каталитической полимеризации этилена началась в 1950-х годах с работ немецкого химика Карла Циглера, который открыл каталитические системы на основе хлоридов титана и алюминийорганических соединений для эффективной полимеризации этилена. Позднее, итальянский химик Джулио Натта расширил применение этих систем, адаптировав их для полимеризации  $\alpha$ -олефинов (пропилена), для получения изотактических полимеров [31–33]. Так появились катализаторы Циглера-Натта (ЦН), которые произвели революцию в производстве полиолефинов и стали основой современной индустрии полиэтилена (ПЭ) и полипропилена [33].

Типичными представителями традиционных гетерогенных катализаторов Циглера-Натта для полимеризации  $\alpha$ -олефинов являются двухкомпонентные системы, образованные галогенидами титана ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ) и алюминийорганическими соединениями ( $\text{AlR}_3$ ,  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ). Существенным недостатком этих катализаторов являлась их низкая активность (выход не более 5 кг/г Ti). Поэтому требовалось разлагать и удалять остатки катализатора, содержащие активные хлорид-анионы, из окрашенного катализатором полимера. Поворотным моментом в индустрии полиолефинов, особенно для производства ПЭ и ПП, в конце 1960-х годов стало открытие нанесенных на хлорид магния катализаторов ЦН [34–38]. Нанесенные катализаторы ЦН на основе активированного безводного  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{TiCl}_4$ , в результате более высокого числа активных центров, обеспечивают намного более высокий выход полимера (получение продуктов с минимальной зольностью), а также более эффективный контроль молекулярной массы (ММ) и ММР полимеров по сравнению с традиционными катализаторами ЦН [39–48].

Основными компонентами большинства современных высокоактивных катализаторов Циглера-Натта являются:

- «активированный» безводный хлорид магния  $\text{MgCl}_2$  – носитель катализатора;
- хлорид титана ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ) – активный компонент;
- алюминийорганическое соединение ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  и пр.) – активатор соединения титана и “scavenger” полимеризационной среды.

В качестве дополнительных компонентов катализатора могут выступать добавляемые на различных стадиях синтеза различные органические соединения, выступающих в качестве доноров электронов («внутренние» и «внешние» электронодонорные соединения (ID и ED, соответственно)) в случае стереоспецифической полимеризации пропилена [49–52].

Состав, структура и распределение активных центров катализаторов ЦН на поверхности носителя существенно влияют на их активность, каталитические свойства и свойства конечных полимерных продуктов, получаемых в полимеризации этилена и пропилена, а также в сополимеризации различных  $\alpha$ -олефинов [4, 33, 53, 54]. В настоящее время в промышленном производстве ПЭ широко применяются титансодержащие катализаторы ЦН, благодаря своей стабильности и высокой эффективности [3–5, 33, 54, 55].

Современные исследования сосредоточены на модификации и оптимизации катализаторов ЦН для повышения их активности и эффективности, возможности контролировать молекулярно-массовые характеристики, а также, например, такие свойства полимера, как однородность распределения сомомера в составе сополимеров, снижения количества растворимой в углеводородах фракции, что позволяет производить ПЭ с высокими эксплуатационными характеристиками. Введение переходных металлов в нанесенные катализаторы ЦН, например, ванадия, привело к созданию биметаллических каталитических систем, которые демонстрируют улучшенную производительность и контроль над ММР полимеров [7, 56].

Состав и морфологии катализатора, условия процесса полимеризации и конструкции реакторов оказывают значительное влияние на конечные свойства полиэтилена и позволяют достигать специфических требуемых свойств полимера [53–60].

## **1.2 Развитие промышленных процессов полимеризации этилена и состояние рынка полимерных продуктов на основе ПЭ**

Промышленные процессы полимеризации этилена претерпели значительные изменения, начиная с полимеризации этилена при высоком давлении ( $\geq 1000$  атм), при которой может быть получен только разветвленный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), и постепенно переходя к более эффективным методам суспензионной и газофазной полимеризации при низком давлении (5–50 атм), обеспечивающим получение новых марок полиэтилена с контролируемой молекулярной структурой. Открытие катализаторов ЦН в 1950-х годах позволило реализовать полимеризацию этилена при низком давлении, и стимулировало в дальнейшем широкое

внедрение современных технологий суспензионной и газофазной полимеризации с использованием нанесенных катализаторов ЦН на основе соединений титана [31, 33, 54], обеспечивая мягкие условия реакции и точный контроль свойств конечных полимеров [54–57].

Суспензионная полимеризация этилена, в которой использование жидких углеводородов в качестве диспергирующей среды, позволяет оптимально осуществлять теплосъем и контролировать морфологию частиц полимера, используется преимущественно для производства различных марок полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) ( $0.950\text{--}0.965\text{ г/см}^3$ ), в то время как газофазная полимеризация – для синтеза линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) ( $0.915\text{--}0.930\text{ г/см}^3$ ), так как получаемый продукт содержит ~5 мол. % сомономера, частично растворимый в углеводородном растворителе.

Важным аспектом развития промышленных процессов полимеризации этилена является повышение энергоэффективности, снижение выбросов и оптимизация производительности. В этом контексте особое внимание уделяется выбору катализаторов и реакционных условий, а также их влиянию на эксплуатационные характеристики полиэтилена [59–61]. Помимо традиционных катализаторов ЦН, перспективными альтернативами в суспензионной полимеризации являются новые модификации нанесенных титан-магниевых (ТМК) и ванадий-магниевых (ВМК) катализаторов. Они обладают уникальными преимуществами в контроле ММ и оптимизации структуры полимера, открывая новые возможности для производства полиэтилена с заданными свойствами [61, 62].

Полимеры на основе ПЭ занимают значительную долю мирового рынка пластмасс и находят широкое применение в различных отраслях, включая упаковочные материалы, трубопроводы, строительные и потребительские товары [55, 62]. Рост численности населения, промышленное развитие и возрастающая потребность в высококачественных упаковочных материалах обуславливают стабильный рост спроса на полиэтиленовые полимеры [55, 62]. По данным анализа рынка [63–65], полиэтилен составляет около 30–40% мирового потребления пластмасс, и прогнозируется дальнейшее увеличение этого показателя, особенно в Азиатско-Тихоокеанском регионе и других развивающихся странах.

В связи с этим, глобальная полимерная индустрия сталкивается с необходимостью технологических инноваций для преодоления существующих проблем, таких как низкая эффективность процессов и ограниченные возможности выпуска высокопроизводительных материалов. Оптимизация сырьевой базы, совершенствование производственных процессов и разработка эффективных катализаторов являются ключевыми факторами, позволяющими

снизить издержки и повысить конкурентоспособность продукции, что обеспечивает диверсификацию и повышение качества конечных продуктов [64]. Согласно прогнозам [65], в период с 2020 по 2030 годы среднегодовой темп роста мирового рынка полиэтилена составит около 2.8% (рисунок 1.1).

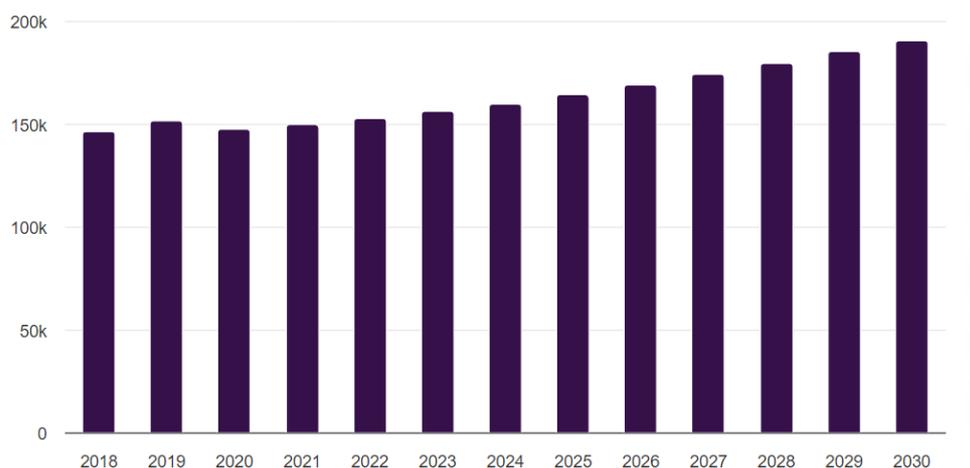


Рисунок 1.1 — Мировой рынок полиэтилена, 2018–2030 гг. (млн долл. США) [65]

Полиэтилен, является одним из наиболее востребованных материалов в мировой промышленности, благодаря своим выдающимся физическим и химическим свойствам. Основные категории полиэтилена на мировом рынке представлены ПЭВП, ПЭНП и ЛПЭНП, каждый из них обладает уникальными свойствами и своей областью применения. ПЭВП характеризуется высокой прочностью и стойкостью к химическим воздействиям, что делает его востребованным в производстве труб, контейнеров, в автомобильной, электронной и электротехнической промышленности [4, 64, 65]. Например, в строительной отрасли ПЭВП и ЛПЭНП применяются для изготовления труб, изоляционных материалов и водонепроницаемых мембран, обеспечивая этим изделиям прочность и долговечность. В автомобильной промышленности лёгкость, ударопрочность и химическая стойкость ПЭ позволяют использовать его в качестве материала для топливных баков, систем транспортировки жидкостей и корпусных деталей автомобилей. В электронной и электротехнической промышленности ПЭ служит изоляционным материалом для проводов и кабелей, обеспечивая надёжность и безопасность изделий [4, 55, 64, 65].

В отличие от ПЭВП, ПЭНП и ЛПЭНП используются преимущественно для производства упаковочных материалов (пищевых пленок), пленок для сельскохозяйственных целей,

например, теплиц, так как обладают такими характеристиками как высокая химическая стойкость и механическая прочность, гибкость, прозрачность и превосходные герметизирующие свойства [4, 55, 65, 66]. Согласно последним исследованиям [66], спрос на ЛПЭНП демонстрирует высокий рост, так как он сочетает в себе преимущества ПЭВП и ПЭНП, а также предоставляет возможность гибкого регулирования свойств с помощью технологии сополимеризации.

В последние годы наблюдается увеличение потребности в полиолефинах специальных марок, устойчивых в экстремальных условиях (низкие температуры, агрессивные среды) и необходимых для развития трубопроводной системы, энергетики, жилищно-коммунального хозяйства, теплоснабжения, нужд обороны. Исходным полимером для таких новых полимерных материалов может служить, в частности, полиэтилен с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР) и оптимальным распределением разветвлений. Такой полимер производится с использованием ТМК по двухреакторной схеме: в первом реакторе получают гомополиэтилен в присутствии водорода с более низкой молекулярной массой, а во втором реакторе – высокомолекулярный сополимер этилена с бутеном-1 или гексеном-1 в отсутствие водорода. Низкомолекулярная фракция бимодального полиэтилена образует кристаллические области, за счет которых повышается плотность, кратковременная и длительная прочность, а также возрастает модуль упругости полимера. Наличие разветвлений в высокомолекулярной части сополимера оказывает положительное влияние на такие свойства полимера, как стойкость к растрескиванию, прочность, ударная вязкость [8, 67–69]. Таким образом, бимодальный полиэтилен с оптимальным распределением разветвлений сочетает в себе лучшие качества высокомолекулярного сополимера с  $\alpha$ -олефинами и низкомолекулярного полиэтилена. Это обеспечивает улучшенные физико-механические свойства и хорошую технологичность в переработке, что позволяет получать из него трубы с повышенной прочностью и долговечностью и высокопрочную пленку.

Известно, что физико-механические и реологические свойства полиэтилена, модифицированного  $\alpha$ -олефином, определяются его молекулярной и надмолекулярной структурами, которые зависят от молекулярно-массовых характеристик, содержания сомономера и его природы, а также от распределения разветвлений для полимерных цепей с различной молекулярной массой (композиционной однородности) [70–72]. Например, пониженное содержание  $\alpha$ -олефина в низкомолекулярной фракции полимера приводит к снижению налипания воскообразного полимерного продукта на стенки реактора, снижению

массовой доли экстрагируемых веществ, снижению газовыделения и запахов в процессе экструзии полимерных гранул [73, 74]. С другой стороны, повышенное содержание сомономера в высокомолекулярной части полимера приводит к увеличению устойчивости к растрескиванию при длительных нагрузках полученных из него труб [8]. Все это улучшает технологичность процессов полимеризации и переработки получаемых полимерных продуктов [71, 72].

С развитием технологий и ростом требований к производительности материалов, возникает необходимость в создании новых типов этиленовых полимеров, например, сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), который характеризуется высокой износостойкостью, прочностью и низким коэффициентом трения, что делает его востребованным в медицинских имплантатах (таких как искусственные суставы), а также в аэрокосмической индустрии [55, 74]. В секторе возобновляемой энергетики такой полиэтилен, обладающий термостойкостью и химической стабильностью, применяется в сепараторах литий-ионных батарей и в задних панелях солнечных батарей.

По состоянию на 2023 год, мировое производство полиолефинов составляет примерно 210 млн. тонн, из которых на долю ПЭ полимеров приходится 110 млн. тонн. Примечательно, что более 50% ПЭВП (в том числе СВМПЭ) и ЛПЭНП производится с использованием нанесенных катализаторов ЦН, где Ti-Mg катализаторы играют ключевую роль. Это подчеркивает актуальность исследований, направленных на разработку новых составов и структур этих катализаторов, а также на точный контроль структуры полимеров, их молекулярную массу и ММР.

Для дальнейшего совершенствования процесса полимеризации этилена необходимо разработать новые более эффективные катализаторы, которые не только позволят снизить затраты на производство, но и обеспечат разнообразие продукции и улучшение качества конечного полимера. Важным аспектом остаётся сохранение высокой активности и стабильности катализаторов при различных условиях полимеризации, а также возможность точного контроля ММ и ММР получаемых полимеров. Таким образом, оптимизация состава катализаторов и структуры носителей играет решающую роль в улучшении свойств полимеров и в удовлетворении растущего спроса на высококачественные материалы на основе полиэтилена.

### **1.3 Нанесенные титанмагниевые катализаторы ЦН для полимеризации олефинов**

Известно, что высокоактивные нанесенные ТМК циглеровского типа играют наиболее важную роль в промышленном производстве полиолефинов. Катализаторы ЦН разрабатываются и исследуются в течение многих лет, и к настоящему времени сформулирован ряд фундаментальных положений относительно способов их получения, состава и механизма действия этих катализаторов [29, 32, 33, 39, 47, 53, 60, 59, 75–101]. В последние годы исследования были сосредоточены на изучении оптимизации технологии синтеза, состава и морфологии катализаторов, а также на выявлении взаимосвязи этих параметров со свойствами получаемых полимеров. Эти усилия привели к значительному повышению эффективности и производительности этих катализаторов, обеспечивая новые подходы для более эффективного управления процессами полимеризации.

#### ***1.3.1 Методы синтеза титан-магневых катализаторов и влияние их на свойства ТМК***

В настоящее время существуют два основных подхода к синтезу носителя хлорида магния для нанесенных титанмагневых катализаторов:

- 1) формирование частиц носителя хлорида магния из жидкой фазы с изменением агрегатного состояния;
- 2) формирование магнийсодержащего носителя в ходе химической реакции.

Первый подход включает в себя распылительную сушку или осаждение. В случае распылительной сушки растворов хлорида магния получают носители с размером частиц 10–200 мкм [102–105]. Недостатками данных методов являются широкое распределение частиц носителя по размерам или необходимость использования низких ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температур, а также больших количеств тетрахлорида титана при синтезе ТМК.

Второй подход формирования ТМК можно условно разделить на две группы методов, различающиеся типом предшественника магнийсодержащего носителя. Первая группа включает в себя методы формирования носителя из алкоксипроизводных магния в различных формах путем взаимодействия предшественника носителя с хлоридом титана или кремния. Данный подход позволяет получать катализаторы с высокой активностью и узким распределением частиц по размерам, однако отличается высокой стоимостью. Вторая группа включает в себя методы формирования частиц из алкилов или хлоралкилов магния при помощи хлорирования в среде углеводородов хлоралкилами различного состава. Например, известен способ приготовления «активированного» хлорида магния из твердого несольватированного

бутилмагнийхлорида и хлористого бутила [38]. У этого способа синтеза  $MgCl_2$ , наряду с простотой приготовления носителя, имеется еще одно важное преимущество: возможность получения «чистого» от электронодонорных соединений «активированного» хлорида магния. Это позволяет использовать такой носитель в качестве удобной модели для физико-химических исследований, а также и кинетических исследований полученных на его основе катализаторов. Основными недостатками такого метода синтеза носителя являются неконтролируемая морфология и гранулометрический состав порошка катализатора и получаемого полимера, которая определяется морфологией используемого порошка металлического магния. С другой стороны, получение  $MgCl_2$ -содержащих носителей реакцией растворимых магнийорганических соединений (растворы фенилмагнийхлорида или бутилмагнийхлорида в простых эфирах или смеси эфир/хлорбензол) с хлорорганическими соединениями в контролируемых условиях [106–109] позволяют получать частицы носителя с различным средним размером частиц (от 3 до 40 мкм) с узким распределением по размеру. Использование растворимых соединений магния дает возможность также в более широких пределах модифицировать состав носителя и катализатора введением в раствор металлоорганических соединений различных компонентов – модификаторов. Следует отметить, что способы получения и характеристики носителя, такие как состав, морфология (поверхность, пористая структура и размер частиц), а также характер взаимодействия соединений титана с носителем, степень окисления титана и модифицирующие добавки напрямую влияют на активность и свойства катализатора [52, 99, 110].

В работах [50, 111, 112] изучили влияние различных источников соединений магния на получаемые титансодержащие катализаторы; и показали, что методы приготовления и структура магнийсодержащего носителя существенно влияют на закрепление на нем  $TiCl_4$ , распределение активных центров титана, каталитическую активность и стабильность катализатора.

В работе [111] исследовали взаимодействие между  $MgCl_2$  и  $TiCl_4$  в процессе формирования катализатора, и показали, что  $MgCl_2$  с высокой удельной поверхностью способствует диспергации активных центров титана, тем самым повышая каталитическую эффективность. Одна из основных функций  $MgCl_2$  в качестве носителя заключается в повышении активности катализатора циглеровского типа в результате увеличения количества активных центров [40–47].

Степень окисления и дисперсность распределения титана на носителе являются критическими факторами, влияющими на свойства ТМК. В работах [50, 112] показано, что

изменение условий приготовления (например, введение алюминийорганических соединений и изменение соотношения Ti/Mg) позволяет регулировать распределение титана по степени окисления, и повышает активность катализатора в полимеризации этилена. В работах [19, 29, 89–92] сравнили активность катализаторов, приготовленных с использованием соединений титана в различных степенях окисления и координационных состояниях, и обнаружили, что активные центры титана в низших степенях окисления ( $Ti^{3+}$  и  $Ti^{2+}$ ) обычно более активны, тогда как более высокие степени окисления титана ( $Ti^{4+}$ ) способствуют стабильности катализатора. Показано [19, 29, 90–92], что различные предшественники титана, содержащие соединения Ti(II), Ti(III) и Ti(IV), нанесенные на  $MgCl_2$ , позволяют получать высокоактивные катализаторы полимеризации этилена. Установлено, что активные центры высокоактивных ТМК формируются после взаимодействия с АОС поверхностных соединений Ti(IV) и Ti(III), а также из Ti(II) [29, 89–92].

### ***1.3.2 Формирование и строение активных центров титан-магниевого катализатора***

Носитель  $MgCl_2$ , имеющий высокую поверхность и рентгеноаморфную структуру, является ключевым элементом катализатора ЦН, и влияет на морфологию, активность и селективность (стереоспецифичность) (в случае полимеризации пропилена) катализатора [50, 54, 55, 99, 105]. Активные центры (АЦ) катализаторов ЦН образуются в результате взаимодействия, например, соединений хлоридов титана или ванадия, связанного с носителем  $MgCl_2$ , с алкилами алюминия в присутствии мономера. В случае катализаторов для полимеризации пропилена и высших  $\alpha$ -олефинов, активные центры катализаторов ЦН формируются в результате взаимодействия активного компонента с носителем, внутренним донором, а также с алюминийорганическим сокатализатором [4, 33, 55, 56, 60].

Формирование и строение АЦ катализаторов ЦН исследовалось с использованием различных физико-химических методов (ИКСДО, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) и других методов) [29, 81, 88, 90, 92, 99, 113–127], а также теоретических расчетных методов (DFT) [117]. Было показано, что в нанесенных Ti-Mg катализаторах тетрахлорид титана закрепляется в первую очередь на поверхностных координационно-ненасыщенных ионах хлорида магния, выступающих в качестве кислот Льюиса при взаимодействии с соединениями титана и другими компонентами катализатора [82, 88, 113, 118, 127]. Закрепление хлорида титана на хлориде магния возможно несколькими способами, как биметаллических соединений  $Ti_2Cl_8$ , так и монометаллических

соединений  $\text{TiCl}_4$ , на координационно-ненасыщенных атомах магния, преимущественно на гранях (100) и (110) соответственно [103, 119] (рисунок 1.2).

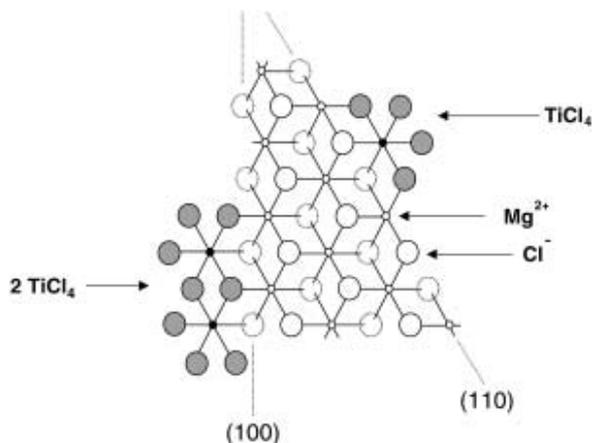


Рисунок 1.2 — Предполагаемая модель закрепления  $\text{TiCl}_4$  на поверхности  $\delta\text{-MgCl}_2$  [103]

Согласно DFT расчётам, в первую очередь закрепление происходит на четырехкоординированных атомах магния, т.е. на грани (110) [117]. Изучение модельных катализаторов с низким содержанием Ti ( $\leq 0.1$  масс. %) методом ЭПР спектроскопии подтверждает данные расчётов, а также то, что закрепление на грани (110) происходит в форме изолированных соединений  $\text{TiCl}_4$  [93]. Множество исследований подтверждают кислотно-основный характер взаимодействия  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{MgCl}_2$  в ТМК, в том числе, это подтверждается корреляцией между концентрациями адсорбированного  $\text{TiCl}_4$  и кислотных центров  $\text{MgCl}_2$  [81, 113].

При обработке хлорида титана, закрепленного на хлориде магния, активатором – алюминийорганическим соединением (АОС), происходит восстановление части атомов  $\text{Ti}^{4+}$  с образованием  $\text{Ti}^{n+}$  ( $n = 2, 3$ ) с возможным присоединением к титану алкильной группы (реакция 1.1). Восстановление предположительно происходит в результате замещения атома хлора алкильной группой и последующего отщепления или перегруппировки алкильных групп (реакция 1.2)



Доля восстановленных в ходе взаимодействия с алюминийорганическим соединением атомов титана определяется типом АОС, мольным соотношением Al: Ti, температурой и длительностью взаимодействия. По результатам химического анализа катализаторов ЦН (метод двухэтапного окислительно-восстановительного титрования (индикатор 1%-ный раствор N,N-

дифенилбензида в концентрированной серной кислоте)), после восстановления алюминийорганическими соединениями содержание  $Ti(III)$  на поверхности катализатора составляет 62–89 масс. % [90, 91]. Предполагается, что при взаимодействии ТМК с алюминийорганическим активатором происходит восстановление мооядерного  $TiCl_4$  и биядерного  $Ti_2Cl_8$ , закрепленных на гранях (110) и (104), соответственно, с образованием поверхностных соединений  $Ti^{n+}$ , которые повторяют структуру исходных соединений титана и могут содержать алкильную группу [29, 88, 125–128].

Согласно расчётам методом DFT, в процессе взаимодействия активного компонента с  $AlR_3$  также возможно перераспределение атомов титана по поверхности катализатора, а именно образование биметаллических центров  $Ti_2Cl_6$  из изолированных соединений титана [88]. Исследования методом ЭПР спектроскопии показали, что активность катализатора на грамм титана коррелирует с содержанием соединений  $Ti(III)$  в изолированных формах, полученных в ходе восстановления [93]. Реакция полимеризации происходит с внедрением мономера связи титан-углерод, образованной в результате восстановления и алкилирования соединения титана алюминийорганическим активатором в присутствии мономера [103] (рисунок 1.3).

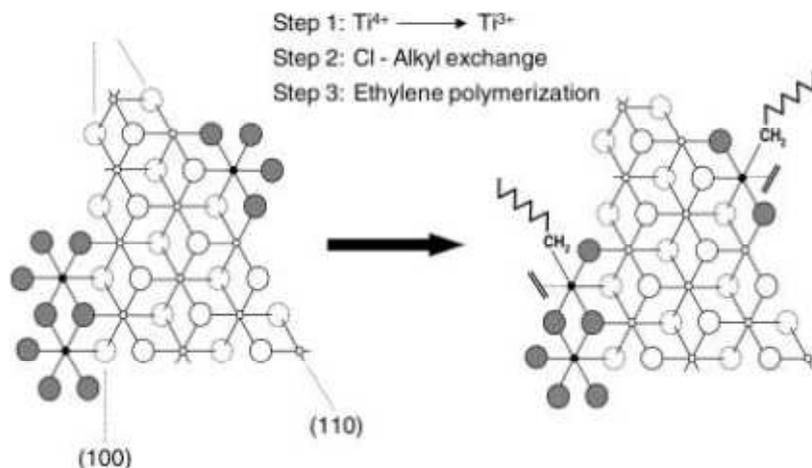
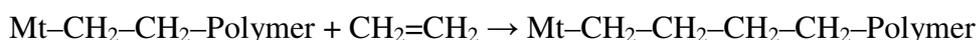


Рисунок 1.3 — Реакции на активном центре на поверхности  $MgCl_2$ -титанового катализатора [103]

Сокатализаторы обычно представлены алкилами алюминия, такими, например, как триэтилалюминий ( $AlEt_3$ ), которые алкилируют и восстанавливают соединение титана, а также регулируют скорость и стереоселективность каталитической реакции при наличии электронодонорных соединений в полимеризационной среде [53, 63, 129].

**1.3.3 Данные о кинетике полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на титансодержащих катализаторах различного состава, а также о молекулярно-массовых характеристиках получаемых полимеров**

Для описания кинетики полимеризации олефинов на гетерогенных катализаторах Циглера-Натта, включая нанесенные Ti-Mg катализаторы, принят механизм реакции полимеризации, предложенный Cossee [130], согласно которому полимерная цепь образуется в результате координации олефина к металлическому центру (Ti) и последующего миграционного встраивания координированного мономера в металл-углеродную связь растущей полимерной цепи. Схема реакции роста цепи представлена ниже:



Одной из важнейших характеристик процесса полимеризации является зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. Ряд исследований показывает, что скорость реакции, как правило, имеет первый порядок по концентрации мономера для этилена, пропилена и других олефинов в широком диапазоне концентраций, а общая скорость полимеризации олефинов обычно описывается уравнением

$$R_p = k_p \cdot C_p \cdot C_M \quad (1.3)$$

где  $k_p$  – константа скорости роста,  $C_p$  – количество активных центров,  $C_M$  – концентрация мономера.

Однако в ряде работ отмечено отклонение от линейности в зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера. В частности, в работе [93] при исследовании влияния концентрации этилена на скорость полимеризации нескольких модификаций современных высокоактивных ТМК (TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>), отличающихся содержанием титана и условиями приготовления носителя, активностями и формой кинетических кривых, была показана нелинейная зависимость скорости полимеризации от давления этилена. Установлено, что наблюдаемый порядок изменения скорости полимеризации по отношению к этилену в диапазоне давлений этилена 0.5–6 бар составляет 1.8–2.1 для всех используемых катализаторов (полимеризация при 80 °С, AlEt<sub>3</sub> используется в качестве сокатализатора). При замене AlEt<sub>3</sub> на Al(i-Bu)<sub>3</sub>, порядок реакции снизился до 1.3–1.4. Из анализа данных о влиянии концентрации мономера на ММ ПЭ сделано предположение, что наблюдаемый порядок по мономеру обусловлен влиянием концентрации этилена на количество активных центров. На основе этих

данных была предложена возможная схема реакции, объясняющая нелинейную зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера.

Наряду с ростом цепи, на активном центре катализатора также осуществляются реакции переноса полимерной цепи. Схемы таких реакций были предложены Натта [129] и Чирковым [131], в дальнейшем более детальные механизмы были разработаны Vohm [75] и Захаровым с соавт. [42].

Как правило, в кинетических исследованиях полимеризации олефинов на катализаторах ЦН рассматриваются четыре основные реакции переноса полимерной цепи:

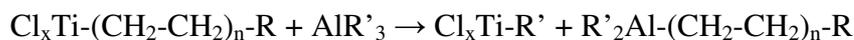
1. Перенос цепи с мономером путем переноса водорода от  $\beta$ -атома углерода полимерной цепи к координированному мономеру:



2. Спонтанный перенос цепи ( $\beta$ -гидридное элиминирование) на переходной металл в активном центре:



3. Перенос цепи с алюминийорганическим соединением (сокатализатором):



Эта реакция производит полимерную цепь, привязанную к атому Al.

4. Перенос цепи с водородом:



Средняя степень полимеризации  $\nu$  (ММ полимера) определяется как отношение скорости реакции роста цепи к сумме скоростей реакций переноса цепи. Это соотношение является ключевым для определения кинетических параметров различных процессов переноса цепи и выражается следующим образом (1.4) [132]:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\Sigma V_{tr}}{V_p} = \frac{k_{tr}^M}{k_p} + \left( \frac{k_{tr}^\beta}{k_p} + \frac{k_{tr}^{Al}[Al]^m}{k_p} + \frac{k_{tr}^H[H_2]^n}{k_p} \right) + \frac{1}{[M]} \quad (1.4)$$

$\nu$  – степень полимеризации,  $\Sigma V_{tr}$  – сумма скоростей переноса цепи,  $V_p$  – скорость роста цепи,  $k_p$  – константа скорости роста цепи,  $k_{tr}^M, k_{tr}^\beta, k_{tr}^{Al}, k_{tr}^H$  – константы переноса цепи мономером,  $\beta$ -гидридного элиминирования, переноса с АОС и водородом соответственно;  $[M], [Al], [H_2]$  – концентрации мономера, сокатализатора и водорода, соответственно;  $m$  и  $n$  – порядки реакций переноса по сокатализатору и водороду соответственно.

Перенос и обрыв цепи играют ключевую роль в регулировании мол. массы и ММР полимеров. Во время полимеризации этилена в присутствии водорода на ТМК преобладают реакции переноса с  $H_2$  [132]. В этом случае степень полимеризации будет определяться соотношением скоростей роста полимерной цепи и переноса с водородом в соответствии с упрощенным уравнением (1.5):

$$P_n = \frac{R_p}{R_{tr}^H} = \frac{k_p * [M]}{K_{tr}^H * [H_2]^n} \quad (1.5)$$

$P_n$  – степень полимеризации,  $R_p$  – скорость роста полимерной цепи,  $R_{tr}^H$  – скорость переноса цепи с водородом,  $k_p$  – константа скорости роста цепи,  $K_{tr}^H$  – константа скорости переноса цепи с водородом,  $[M]$  и  $[H_2]$  – концентрации мономера (этилена) и водорода соответственно,  $n$  – порядок реакции по водороду.

Таким образом, основным методом регулирования молекулярной массы полимера в ходе полимеризации этилена на катализаторах циглеровского типа является варьирование концентрации водорода в реакционной смеси. Следует отметить, что при проведении полимеризации этилена в присутствии водорода, активность титансодержащих нанесенных катализаторов ЦН, как правило, снижается. Предполагается, что это связано с образованием в присутствии водорода "спящих" центров  $Cl_xTi-CH_2-CH_3$  в результате встраивания этилена по Ti-H связи и  $\beta$ -гидридного взаимодействия встроеного этилена с атомом титана [48, 83].

В работе [18], в которой изучалась кинетика полимеризации этилена на каталитической системе  $TiCl_4/MgCl_2$ , было установлено, что содержание титана влияет на формирование активных центров катализатора и скорость реакции полимеризации. Было обнаружено [18], что активность ТМК резко возрастает при снижении содержания Ti с 0.6 до 0.07 масс. %, и не наблюдается существенных изменений в диапазоне содержания Ti от 0.6 до 5.0 масс. %. Максимальная активность (36 кг ПЭ/ммоль Ti·ч·бар  $C_2H_4$ ) наблюдалась для ТМК с наименьшим содержанием Ti. ТМК производят ПЭ с узким ММР в диапазоне индексов полидисперсности  $M_w/M_n = 3.0-5.0$ . Катализатор с низким содержанием титана ( $\approx 0.1$  масс. %) дает ПЭ с более узким ММР ( $M_w/M_n = 3.1-3.5$ ) по сравнению с катализаторами с более высоким содержанием титана (3–5 масс. %;  $M_w/M_n = 4.8-5.0$ ). Увеличение концентрации водорода приводит к увеличению ММР ПЭ, особенно в случае ТМК с высоким содержанием титана (до значения  $M_w/M_n = 8.0$ ). Представленные данные указывают на неоднородность активных центров ТМК в

реакции переноса цепи с водородом. Предположительно, разница в активности этих катализаторов в основном обусловлена различием в количестве активных центров.

#### *Сополимеризации этилена с $\alpha$ -олефинами на ТМК*

Сополимеризация этилена и  $\alpha$ -олефинов широко применяется для производства различных полимерных продуктов, в частности эластомеров (с молярным содержанием  $\alpha$ -олефинов 20–40%), полимерных труб (1–1.5%) и высокопрочных пленок, изготовленных из ЛПЭНП, с содержанием  $\alpha$ -олефинов 2–7%.

По сравнению с гомополимеризацией этилена, титансодержащие каталитические системы имеют более высокую активность при сополимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинами. Этот феномен, известный как "эффект сомономера", был описан в ряде исследований [133–135]. Однако точный механизм, лежащий в основе этого эффекта, до сих пор остается неясным. В работе [136] предположили, что  $\alpha$ -олефины активируют каталитическую систему за счет образования комплекса высшего олефина с Ti-полимерной связью, что, в свою очередь, предотвращает формирование "спящих" центров с комплексной структурой Ti-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Следует отметить, что данный эффект не ограничивается Ti-содержащими катализаторами и наблюдается также для различных катализаторов с разным составом, включая металлоцены [137]. Кроме того, эффект сополимеризации отмечается даже в отсутствие водорода, когда "спящие" центры не образуются [138]. Многие исследования приписывают это влияние физическим факторам, поскольку снижение кристалличности получаемого сополимера может увеличивать концентрацию мономера вблизи активных центров [135, 136].

В исследованиях [6, 136, 138–143] изучалась кинетика сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами различного состава на высокоактивных катализаторах ЦН (ТМК и микросферический треххлористый титан), и определены константы сополимеризации с использованием упрощенного уравнения (1.6), которое применимо при низких концентрациях  $\alpha$ -олефина в сополимере [139]:

$$(C_{\alpha}/C_2H_4)_{\text{полимер}}=1/r_1 [C_{\alpha}]/[C_2H_4] \quad (1.6)$$

где  $(C_{\alpha}/C_2H_4)$  представляет собой мольное отношение  $\alpha$ -олефина к этилену в сополимере, а  $[C_{\alpha}]$  и  $[C_2H_4]$  обозначают концентрации  $\alpha$ -олефина и этилена в реакционной среде соответственно. Константа сополимеризации  $r_1$  определяется как отношение скорости гомополимеризации этилена ( $k_{11}$ ) к скорости сополимеризации  $\alpha$ -олефина в растущей цепи ( $k_{21}$ ).

Данные о константах сополимеризации ( $r_1$ ) на ТМК приведены в таблице 1.1. Из этих данных следует, что сополимеризующая способность ТМК в отношении  $\alpha$ -олефинов значительно ниже, чем, например, у ванадий- и хромсодержащих катализаторов [140].

Таблица 1.1 — Данные о константах сополимеризации ( $r_1$ ) этилена и  $\alpha$ -олефина на Ti-Mg катализаторе состава  $TiCl_4/MgCl_2$  [141]

(70 °C;  $Al(i-Bu)_3$ )

| $\alpha$ -олефин | $r_1$     |
|------------------|-----------|
| Пропилен         | 12.8–16.9 |
| Бутен-1          | 28.6      |
| Гексен-1         | 55.5–100  |

Условия приготовления, структура и состав ТМК, а также наличие различных модификаторов при использовании титанмагниевого катализатора играют важную роль в их каталитической эффективности в сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами [141]. Так, модификация ТМК различными хлорорганическими соединениями повышает активность ТМК, но снижает их сополимеризующую способность в реакции этилена с 1-гексеном. С другой стороны, изменение содержания титана в ТМК от 0.1 до 5.0 масс. % не приводит к изменению его реакционной способности в реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 [18].

Известно, что традиционные полицентровые катализаторы ЦН, в частности ТМК, производят сополимеры с неоднородным распределением сомономеров по молекулярным массам [9, 16, 17, 72, 142]. Предполагается [10, 11], что одной из причин получения сополимеров с такими свойствами является неоднородность активных центров ТМК по степени окисления титана. Согласно данным работ [12, 19, 20, 89], степень окисления титана в титанмагневом катализаторе практически не влияет на молекулярно-массовые характеристики получаемого гомополиэтилена (степень полидисперсности  $M_w/M_n = 4-5$ ). Однако в литературе практически отсутствуют данные о влиянии степени окисления титана в ТМК на сополимеризующую способность этих катализаторов, а также на композиционную однородность получаемых сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами. В работах [19, 20, 89] представлены данные о том, что состав ТМК, в частности, степень окисления титана в активном компоненте влияют на эффективность встраивания сомономеров в полимерную цепь при полимеризации этилена с гексеном-1. Причем в работах [19] и [20] сделаны противоположные

выводы о сополимеризующей способности катализатора на основе Ti(II). В работе [19], при использовании в качестве активного компонента ТМС комплекса *двухвалентного титана (бензол)* $\eta^6\text{TiAl}_2\text{Cl}_8$  (соединение  $\text{TiCl}_2$ , связанное с двумя молекулами  $\text{AlCl}_3$ ), наблюдалась повышенная сополимеризующая способность в полимеризации этилена с гексеном-1 относительно стандартного ТМК ( $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ ). В работе [20], ТМК, содержащий только хлорид титана (II) ( $\text{TiCl}_2$ ), имел пониженную сополимеризующую способность по сравнению с ТМК на основе  $\text{TiCl}_4$ . Вероятно, на реакционную способность активного центра катализатора влияет не только степень окисления  $\text{Ti}^{n+}$  (электронное состояние титана), но также его координационное окружение.

В целом, состав и методы приготовления ТМК существенно влияют на их каталитические свойства. Выбор подходящего носителя, сокатализатора, а также контроль над степенью окисления и распределением титана позволяют эффективно оптимизировать характеристики катализатора и обеспечивать эффективные решения для полимеризации этилена.

#### **1.4 Особенности полимеризации $\alpha$ -олефинов на ванадийсодержащих каталитических системах циглеровского типа**

Ванадийсодержащие катализаторы полимеризации олефинов были открыты Натта в 1962 году. В отличие от титансодержащих каталитических систем Циглера-Натта, которые использовались в производстве ПЭ и ПП, гомогенные ванадийсодержащие системы (например,  $\text{VO}(\text{OR})_3\text{-AlR}_x\text{Cl}_y$ ), с момента их открытия и до настоящего времени, наибольшее распространение получили в промышленном производстве этилен-пропиленовых, этилен-пропилен-диеновых и этилен-изопреновых каучуков (эластомеров) [144–147]. Однако ванадийсодержащие каталитические системы, позволяющие наряду с титансодержащими катализаторами в более широких пределах регулировать, как молекулярно-массовые характеристики ПЭ, так и химическую и композиционную однородность сополимеров, представляют интерес для использования не только в получении каучуков, но также для синтеза ПЭ и ЛПЭНП. Следует отметить, что традиционные системы на основе соединений ванадия являются малоактивными вследствие быстрой дезактивации при температурах выше 40 °С. Требования к достижению высокой активности ванадийсодержащих катализаторов намного выше, чем в случае титановых катализаторов, так как остатки ванадия в полимере имеют ряд нежелательных свойств.

#### *1.4.1. Нанесенные системы полимеризации $\alpha$ -олефинов на основе соединений ванадия*

В научной литературе имеется устойчивый интерес к синтезу и исследованию высокоактивных и термостабильных ванадиевых катализаторов полимеризации олефинов.

Как и для титансодержащих катализаторов ЦН, для катализаторов на основе соединений ванадия сделано много попыток получить высокоактивные каталитические системы для полимеризации при высоких температурах (70–100 °С) путем закрепления соединений ванадия на различных носителях. В качестве носителей изучались различные полимерные материалы с функциональными группами, а также оксидные носители (MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [23, 148–154]. Закрепление активного компонента – соединения ванадия на подложке привело, главным образом, к увеличению стабильности катализаторов в полимеризации этилена при температурах 40–90 °С. Однако активность нанесенных ванадийсодержащих катализаторов, полученных на этом этапе исследований, не превышала величины 7 кг/г V·ч·атм C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (40 °С), что существенно уступает активности известных ТМК.

Разработка ванадиевых катализаторов для промышленного использования не только в получении каучуков, но также для синтеза ПЭ и ЛПЭНП, основана на открытии промоторов, добавляемых в полимеризационную среду, и способных повысить и стабилизировать активность. Этими соединениями обычно являются галогенсодержащие органические молекулы [155–157], и часто предполагается, что они способны регулировать степень окисления ванадия до нужного значения.

Так существенное увеличение активности катализаторов на основе хлоридов ванадия (VOCl<sub>3</sub>), нанесенных на оксидные носители, наблюдается лишь в том случае, когда нанесенные системы получали восстановлением VOCl<sub>3</sub> диэтилалюминийхлоридом (ДЭАХ) на поверхности носителей [151]. Авторы [151, 152] заключили, что оксидные носители MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> не повышают активность VOCl<sub>3</sub>, а в качестве промотора действует ДЭАХ, который регулирует степень восстановления и алкилирования центров полимеризации. В отличие от авторов работ [144, 145, 157–160], Кэррол и Кэнн с соавторами считают [23], что добавление галоидорганического промотора к некоторым соединениям V(III) (например, в системе VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-AlR<sub>3</sub>) облегчает их восстановление алюминийорганическим соединением до соединений V(II), которые являются активными в полимеризации этилена. Это подтверждается тем, что при использовании хлорсодержащего АОС (вероятно, образующегося при взаимодействии с хлоралкилом) содержание восстановленного ванадия до V(II) выше.

Так как хлорид магния является оптимальным носителем для синтеза высокоактивных ТМК, проводились исследования по поиску методов синтеза активных нанесенных ванадийсодержащих катализаторов с использованием этого носителя [155, 160–166]. Из результатов проведенных исследований было установлено, что ВМК имеют свойства близкие к другим ванадийсодержащим катализаторам, но более активны в расчете на ванадий, однако все же имеют значительно более низкую активность по сравнению с титановыми аналогами [155, 165]. Позднее, в Институте катализа СО РАН удалось найти способы приготовления ВМК, активных в полимеризации этилена без добавления промотора в полимеризационную среду [167–169]. Данные по каталитическим свойствам этих ВМК представлены в работах [13, 15, 22, 25, 28, 84, 167, 168, 170, 171]. При этом, основной проблемой при применении ВМК для производства ПЭ, что ограничивает их промышленное применение, являлась плохая морфология носителя и получаемых полимеров, а также их *дезактивация в присутствии водорода*, который используется для регулирования молекулярной массы ПЭ [13, 26]. Позднее в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН были найдены новые способы приготовления носителя – активированного  $\delta$ - $\text{MgCl}_2$ , с использованием которого были получены новые модификации высокоактивных катализаторов ЦН с улучшенной морфологией частиц катализаторов [21]. Эти катализаторы позволяют получать ПЭ с узким распределением частиц по размеру и повышенной насыпной плотностью порошка полимера. Кроме того, в последние годы разработан ВМК, позволяющий получать ПЭ с широким ММР в присутствии водорода с высоким выходом (до 15 кг/г кат) [30].

#### ***1.4.2 Изучение активного компонента в нанесенных ванадийсодержащих катализаторах***

В ряде работ исследовались процессы формирования активного компонента в нанесенных ванадийсодержащих катализаторах. Взаимодействие  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исследовано в работах [148–151]. Данные хим. анализа и метода ЭПР показали, что при взаимодействии тетрахлорида ванадия с дегидроксилированным при 250–800 °С аэросилом происходит образование поверхностного соединения ванадия по реакции 1.7 [148, 150]:



Ванадий в поверхностном комплексе, по данным ЭПР [150], находится в искаженной тетраэдрической координации; самое сильное искажение в случае образования комплексов с  $n = 3$ . Интенсивность сигналов спектров ЭПР образцов  $\text{VCl}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{VCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  являлась функцией

степени покрытия поверхности [148]. При содержании  $VCl_4$  на поверхности  $SiO_2$  меньше, чем 20% от максимальной степени покрытия, концентрация  $V^{4+}$ , вычисленная из данных ЭПР, хорошо согласуется с количеством введенного  $VCl_4$ . Дальнейшее увеличение содержания ванадия приводило к уменьшению интенсивности сигнала и уширению линий спектра ЭПР. Чин [148] объясняет это явление обменным взаимодействием между соседними атомами ванадия, которые при среднем и полном покрытии поверхности находятся в ассоциированном состоянии. Введение в такую систему ацетонитрила ( $CH_3CN$ ) приводит к появлению интенсивного сигнала ЭПР с хорошо разрешённой СТС ( $g_0 = 1.980$ ,  $A_0 = 114$  Гс). По-видимому, это связано с образованием комплексов соединений ванадия с  $CH_3CN$  и уменьшением обменного взаимодействия между ионами  $V^{4+}$  в ассоциатах [148]. Прогрев системы  $VCl_4/SiO_2$  или  $VCl_4/Al_2O_3$  при  $150$  °С приводит к исчезновению спектра ЭПР. Данные химического анализа показывают, что около 80% ванадия находится в этом случае в степени окисления меньшей, чем (4+) [148].

В ряде работ [158, 159, 172–174] по исследованию нанесенных ванадийсодержащих катализаторов показано, что их активность коррелирует с количеством  $V^{3+}$ , и дезактивация катализатора сопровождается образованием  $V^{2+}$ . С другой стороны, по данным [151], при изучении системы  $VOCl_3/SiO_2$  полярографическим методом, не была найдена корреляция между содержанием  $V^{3+}$  и активностью. В работах [23, 152] предполагается, что двухвалентный ванадий может входить в состав активных центров полимеризации этилена и пропилена.

Состав активного компонента нанесенных ВМК изучен методами ИКСДО, РФЭС, ЭПР и  $^{51}V$  ЯМР [22, 81, 175–178]. На основании данных, полученных при изучении поверхностных центров катализаторов методом ИКСДО, с использованием в качестве молекул зондов  $CO$ ,  $NO$  и бензонитрила установлено, что  $VCl_4$  и  $VOCl_3$  взаимодействуют с кислотными центрами на поверхности  $MgCl_2$  аналогично  $TiCl_4$  [22, 175]. В случае использования в качестве активного компонента  $VOCl_3$  часть поверхностных комплексов представляют собой искаженные пентаэдры, связанные с сильными льюисовскими центрами хлорида магния двумя атомами хлора ( $V^{51}$  ЯМР) [178]. По данным ЭПР, катализатор состава  $VCl_4/MgCl_2$  с низкой концентрацией ванадия (0.08 масс. %) содержит только мономерные (изолированные ионы четырехвалентного ванадия) поверхностные соединения тетрахлорида ванадия, а при более высоком содержании ванадия, наряду с изолированными ионами  $V^{4+}$  ( $\approx 20\%$ ), в ВМК присутствуют поверхностные ассоциаты  $VCl_4$ , а также в небольшом количестве соединение трехвалентного ванадия [22]. В работе [22] предположили, что в случае нанесенных ВМК

закрепление  $VCl_4$  на активированном  $MgCl_2$  происходит аналогично закреплению  $TiCl_4$  в ТМК, на тех же участках активированного хлорида магния, содержащих координационно-ненасыщенные ионы  $Mg^{2+}$ . Методом РФЭС показано, что ванадий на поверхности  $MgCl_2$  находится в двух различных валентных состояниях, которые определяются составом исходного хлорида ванадия:  $VOCl_3 - (V^{4+} \text{ и } V^{5+})$ ;  $VCl_4$ ,  $VCl_3$  и  $V(OR)_xCl_{4-x} - (V^{3+} \text{ и } V^{4+})$ ;  $VCl_2 - (V^{2+} \text{ и } V^{3+})$  [177]. Введение в носитель модификатора (трихлорида алюминия) не влияет на состояние ванадия. После взаимодействия катализаторов, содержащих хлориды ванадия в качестве активного компонента, с АОС, по данным РФЭС, происходит восстановление ванадия, с образованием соединений  $V^{2+}$  и  $V^{3+}$ . В случае катализатора  $V(OR)_2Cl_2/MgCl_2 \times nAlCl_3$  после взаимодействия с АОС присутствует, в основном, одно состояние ванадия ( $V^{3+}$ ) [177]. Следует отметить, что необходимо делать различие между средним валентным состоянием ванадия в катализаторе и валентным состоянием индивидуальных активных центров. В то время как первое можно определить экспериментально, последнее более трудно установить, особенно, если иметь в виду, что доля активных центров по отношению к общему содержанию переходного металла обычно не превышает нескольких процентов [45, 47]. Кроме того, в большинстве работ степень окисления ванадия в катализаторах определена в условиях заметно отличающихся от оптимальных условий проведения полимеризации. По-видимому, нельзя исключать, что в различных системах и при различных условиях полимеризации формируются активные центры различного типа, отличающиеся как составом, так и степенью окисления ванадия.

С использованием  $^{14}CO$  в качестве радиоактивного ингибитора получены данные о числе активных центров при полимеризации этилена на ВМК состава  $VCl_4/MgCl_2$ . Найдено, что число активных центров в этой системе достигает 0.06 моль/моль  $V$ , величина константы скорости роста при 80 °С составляет  $2.2 \times 10^4$  л/(моль×с). Выявлены причины дезактивации ВМК при полимеризации этилена в присутствии водорода в результате блокирования активных центров образующимися гидридами алюминия с превращением части активных центров, содержащих связи ванадий–полимер, во временно неактивное состояние, а также возможности активации этих катализаторов при введении в катализатор соединений, обладающих свойствами кислот Льюиса ( $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$ ), связывающих гидриды алюминия [84].

### ***1.4.3 Возможности регулирования молекулярной структуры полимеров на ванадийсодержащих катализаторах.***

В обзоре [6] отмечается, что изменение состава каталитической системы и условий полимеризации позволяет в определенных пределах регулировать молекулярно-массовые характеристики полимера. В литературе существуют очень ограниченные сведения по варьированию молекулярной массы и ММР на ванадийсодержащих каталитических системах, как на традиционных, так и нанесенных катализаторах.

Известно, что на растворимых системах  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{iBu})_3$  ( $\text{Al}(\text{iBu})_2\text{Cl}$ ) образуется ПЭ с более низкой молекулярной массой (менее  $10^6$  г/моль), чем на гетерогенных и нанесенных катализаторах ( $\geq 10^6$  г/моль) [179, 180]. На гомогенных ванадиевых каталитических системах обычно получается ПЭ с очень узким ММР, со значением полидисперсности  $M_w/M_n$ , приближающимся к значению равному 2 [181]. Это свидетельствует о том, что они, как правило, содержат один тип активных центров. В работе [182] исследовали методом фракционирования ММР этилен-пропиленовых сополимеров, полученных на гомогенных или частично гомогенных системах таких, как  $\text{VCl}_4$  и  $\text{AlR}_3$ , или  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Хотя некоторые каталитические системы давали ожидаемое узкое ММР со значением полидисперсности  $M_w/M_n \approx 2$  и высокую композиционную однородность, другие давали более широкое композиционное распределение и более широкое ММР ( $M_w/M_n > 10$ ).

Гетерогенные каталитические системы ЦН производят полимеры широким ММР вследствие неоднородности поверхностных активных центров, однако полидисперсность полимера может контролироваться в определенных пределах. В работе [183] наблюдали снижение индекса полидисперсности полипропилена ( $>$  чем в 2 раза) при использовании  $\text{VCl}_3$  вместо  $\text{TiCl}_3$ . В работе [184] сообщали об изменении ММР ПЭ и ПП при варьировании природы металла (М) в каталитической системе состава  $\text{TiM}_v\text{Al}_x\text{Cl}_y\text{O}_z - \text{AlR}_3$  (М = Cr, Zr, Mn, Mg, V), полученной реакцией  $\text{Al}(\text{Et})_n\text{Cl}_{3-n}$  с биметаллическим  $\mu$ -оксоалкоксидом. В работе [185] показана возможность регулирования ММР ПЭ от узкого ( $M_w/M_n = 5$ ) до среднего ( $M_w/M_n = 10$ ) и широкого ( $M_w/M_n = 45$ ) введением цирконоценов ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) в состав ТМК и в смешанный титан/ванадиевый катализатор, содержащий  $\text{VOCl}_3$ . Авторы [186] обнаружили возможность сужения ММР ПЭ при добавлении алкоксида алюминия к системе  $\text{VOCl}_3 - \text{AlR}_3$ . Полидисперсность ПЭ снижается при увеличении количества  $\text{R}_x\text{Al}(\text{OR})_{3-n}$  от 17 до 11. Эффект сужения ММР наблюдался и в присутствии оксипроизводных ванадия ( $\text{RO}_x\text{VOCl}_{3-x}$ ), в этом

случае получен полимер со значением полидисперсности  $M_w/M_n = 5$ . Кэрл с соавторами отмечали, что электронодонорные соединения, такие как фосфаты, силаны, алкоксиды алюминия, спирты (например, 2-метоксиэтанол) способны модифицировать ванадиевый активный центр в нанесенных на  $\text{SiO}_2$  катализаторах ( $\text{VCl}_3 \cdot n\text{THF}$ ), что приводит к получению ПЭ с более узким ММР [187].

В работах [164, 188, 189] предполагают сильное влияние на молекулярный вес и ММР степень окисления переходного металла. По их мнению, уширение ММР возможно только при создании неоднородности в валентных состояниях активных центров, в результате чего изменяется реакционная способность активных центров в реакции роста [189]. Соответствие между узким ММР и единственным состоянием переходного металла отмечалось в [181] для полимеризации этилена на гомогенных системах – соединения ванадий-алкил алюминия. В этом случае добавление галоидорганического промотора вызывает реокисление неактивных, по предположению Кристмана, центров  $\text{V(II)}$  в центры, идентичные первоначальному  $\text{V(III)}$ . Одной из причин уширения ММР ПЭ, полученного на катализаторах, содержащих соединения переходных металлов, может быть образование на поверхности носителя ассоциатов из нескольких молекул [24]. В результате, в активных центрах, расположенных в этих кластерах, возникает дополнительная неоднородность из-за различного лигандного окружения у атомов переходного металла в случае образования кластеров разного размера и формы.

В работе [190, 191] показано, что добавление ванадия существенно увеличивает активность катализаторов Филлипса и уширяет ММР ПЭ. Обзор [192] хватывает достижения в полимеризации олефинов на ванадийсодержащих катализаторах, а также раскрывает перспективы их промышленного применения и направления дальнейших разработок. Кроме того, современные исследования в области ванадийсодержащих катализаторов для получения эластомеров сосредоточены на использовании органических промоторов, содержащих галогены, с целью стабилизации и повышения активности катализатора. Такие промоторы позволяют регулировать степень окисления ванадиевых соединений для достижения оптимальной эффективности каталитической системы [193].

В работе [56] было исследовано влияние введения ванадия в титан-магниевый катализатор ЦН состава  $(\text{SiO}_2/\text{MgR}_2/\text{MgCl}_2)\text{TiCl}_x$  на каталитические свойства. Установлено, что ванадиевые активные центры в этих ТМК позволили увеличить среднюю молекулярную массу гомополимерных продуктов и получить преимущественно бимодальное ММР *сополимерных продуктов*. Кроме того, биметаллические катализаторы демонстрируют повышение активности

на ~ 64% и повышенную чувствительность к водороду (переносчику полимерной цепи) на ~ 37% по сравнению с оригинальным, не содержащим ванадий, катализатором. Данное исследование дополняет понимание способов оптимизации эффективности ТМК.

В работе [194] изучали титан-ванадий-содержащие катализаторы ЦН на основе  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{VOCl}_3$  и носителя  $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$  в полимеризации этилена. Гибридный титан-ванадиевый катализатор, полученный путем совместного взаимодействия с  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{VOCl}_3$ , демонстрирует более высокую активность, чем катализаторы, полученные методом двухстадийной реакции носителя с активными компонентами. Соединения ванадия позволяют более эффективно регулировать молекулярную массу полимеров в присутствии водорода, а также внедрять гексен-1.

Было найдено [15, 25, 143, 171], что замена соединения титана в *нанесенном на хлорид магния* катализаторе на хлориды ванадия ( $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ) позволяет получать высокоактивные катализаторы для синтеза ПЭ с широким бимодальным ММР (полидисперсность  $M_w/M_n = 17-34$ ). Важным достоинством ВМК являются более широкие возможности регулирования молекулярной массы водородом [15, 25]. Найдено, что ВМК обладают более высокой неоднородностью АЦ по сравнению с ТМК относительно регулирования молекулярной массы ПЭ. Увеличение концентрации водорода вызывает значительное уширение ММР ПЭ (значение  $M_w/M_n$  изменяется от 17 до 34) за счет сдвига низкомолекулярного пика на кривой ММР [15, 25]. Предполагается, что в катализаторе состава  $\text{VCl}_4(\text{VOCl}_3)/\text{MgCl}_2$  присутствуют два типа центров, обладающих разной чувствительностью к водороду в реакции переноса цепи с водородом и в реакциях дезактивации катализатора водородом. Один тип АЦ (центры, содержащие  $\text{V}^{3+}$ ), имеет повышенную реакционную способность в реакции переноса полимерной цепи с водородом и на этих центрах образуется низкомолекулярный ПЭ в присутствии водорода. Другой тип центров, содержащих  $\text{V}^{2+}$ , не реагирует на водород и производит высокомолекулярный ПЭ. Это является вероятной причиной образования на ВМК полиэтилена с широким бимодальным ММР. Были рассчитаны константы скорости переноса полимерной цепи с водородом для ВМК различного состава ( $k_{tr}^H = 1300-1500$  л/моль·с) [170, 171]. Значения  $K_{пер}^H$ , полученные для ВМК, значительно превышают эти же значения для ТМК ( $k_{tr}^H \approx 100$  л/моль·с). Таким образом, ВМК в отличие от ТМК позволяют более эффективно регулировать водородом ММ и позволяют получать ПЭ с широким бимодальным ММР [15, 25, 170, 171].

*Данные об однородности и микроструктуре сополимеров, полученных на ванадийсодержащих катализаторах Циглера-Натта.*

Композиционная однородность сополимеров этилена с пропиленом, полученных на катализаторах ЦН зависит, как и ММР полимеров, от нескольких параметров; главные из них: 1) физическое состояние катализатора (гомогенный, гетерогенный) [195, 196]; 2) природа переходного металла (например, Ti или V) [197, 198]; 3) состав лигандов соединения переходного металла. Аналогично уширению ММР, композиционная неоднородность этилен-пропиленовых сополимеров, наблюдаемая как на гомогенных, так и гетерогенных каталитических системах, обычно приписывается неоднородности активных центров [198–200].

В монографии Хэма [201] приведены данные по фракционированию сополимеров этилена и пропилена методом последовательной экстракции, полученных на различных титан- и ванадийсодержащих традиционных катализаторах. Сополимеры, полученные на гетерогенных катализаторах  $VCl_3-Al(C_6H_{13})_3$ ,  $VCl_4-Al(C_6H_{13})_3$ , характеризуются значительно большей неоднородностью, чем сополимеры, полученные на гомогенных катализаторах, например, на каталитической системе  $VO(OC_2H_5)_3-AlEt_2Cl$ . При фракционировании высокомолекулярного сополимера, полученного на последней системе и содержащего около 30 мол. % пропилена, оказалось, что все фракции содержат близкое количество пропилена (полностью однородный по составу полимер). Подобные результаты получены и на других растворимых ванадийсодержащих системах, например,  $VCl_4-Sn(Ph)_4-AlBr_3$ . Натта с сотр. нашёл [202], что на гетерогенных системах, содержащих  $VCl_3$  или  $TiCl_3$ , образуются различные количества растворимых и нерастворимых в н-гептане продуктов. Растворимая в гептане фракция аморфна и обладает свойствами эластомеров. Обе фракции характеризуются широким распределением по молекулярным весам и составам. Неоднородность полимера, полученного на  $VCl_3$ , авторы [202] объясняют существованием двух или более типов активных центров с различными константами сополимеризации. Ряд авторов считают [196, 200], что это явление может быть связано с гелевым эффектом: полимер образует вокруг гетерогенной частицы катализатора гель, в результате различных скоростей полимеризации этилена и пропилена возникает неоднородность по концентрациям сомономеров около активных центров, это приводит к неоднородности сополимера. С другой стороны, если сравнивать между собой сополимеры, полученные на гетерогенных катализаторах  $VCl_3$  и  $TiCl_3$ , то на  $TiCl_3$  получается более неоднородный сополимер, чем на катализаторе  $VCl_3-AlEt_2Cl$  [197, 203].

Как известно, микроструктура сополимеров (распределение мономерных звеньев) является одним из основных факторов, влияющих на свойства сополимеров. Наличие больших последовательностей мономерных звеньев (блочная структура) ухудшает эластичность этилен-пропиленовых сополимеров [146]. Как следует из данных [202] по константам сополимеризации этилена и пропилена и их произведениям для различных Ti и V-содержащих катализаторов, значения  $r_1 \cdot r_2 < 1$  характерны для ванадийсодержащих (особенно растворимых) катализаторов, что свидетельствует о чередующем распределении мономерных звеньев в сополимере. Произведение  $r_1 \cdot r_2 \geq 1$  свойственно гетерогенным катализаторам, причем, наибольшее значение произведения  $r_1 \cdot r_2$  наблюдалось для титансодержащих катализаторов [202, 204].

Характерной особенностью ванадиевых катализаторов, содержащих  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VAc_3$ , является образование сополимеров с инверсированными пропиленовыми звеньями  $-(CH_2-)_2$ ,  $-(CH_2-)_4$  [205–207]. Это связано со специфическими особенностями реакции роста – возможностью вторичного внедрения мономера по активной связи ванадий-углерод. С другой стороны, гетерогенный катализатор  $VCl_3$  является высоко региоспецифическим (не образует инверсии мономерных звеньев) [205]. Уникальные эластичные свойства получаемых сополимеров связывают с региоиррегулярностью расположения звеньев сополимера в полимерной цепи. Было замечено также, что ванадийсодержащие катализаторы лучше внедряют  $\alpha$ -олефины [207] и приводят к более однородному распределению сомономера по длине цепи, чем титансодержащие катализаторы [146].

В результате исследования сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на нанесенных на  $MgCl_2$  ванадий–магниевых катализаторах, содержащих хлорид ванадия ( $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ) в качестве активного компонента, получены данные о константах сополимеризации, данные по молекулярной структуре и композиционной однородности сополимеров [16, 27, 28, 207]. Из этих данных следует, что сополимеризующая способность ВМК существенно выше, чем у ТМК в широком ряду линейных и разветвленных  $\alpha$ -олефинов. Сополимеры, получаемые на ВМК, характеризуются более высокой композиционной однородностью по сравнению с сополимерами, полученными на ТМК. Сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами, такими как 1-бутен, 1-гексен и 1-октен, со свойствами эластомеров, полученные на ванадийсодержащих катализаторах, имеют более однородную микроструктуру и превосходные механические свойства [208]. Из этих данных, в сочетании с данными о молекулярно-массовых характеристиках, следует, что ВМК являются перспективными катализаторами для получения

ряда специальных марок сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами, в частности экструзионных марок (трубные и др.), и этилен-пропиленовых сополимеров со свойствами эластомеров.

### 1.5 Заключение к Главе 1

Мировое производство полиолефинов, по состоянию на 2023 год, составляет примерно 210 млн. тонн, из которых на долю ПЭ полимеров приходится 110 млн. тонн. Большинство производимых марок ПЭ, например, трубные и пленочные марки полиэтилена высокой плотности, а также ЛПЭНП, являются сополимерами этилена с  $\alpha$ -олефинами. Для трубных марок ПЭВП, а также ЛПЭНП очень важно контролировать ММР и распределение короткоцепочечных разветвлений [6–11, 17]. В настоящее время значительная часть ПЭ в мире производится с использованием высокоактивных нанесенных ТМК [3–5], причем полимеры с широким бимодальным ММР на этих катализаторах получают с применением тандемных реакторов [8, 10–12].

Состав активного компонента может оказывать значительное влияние на молекулярно-массовые характеристики ПЭ и сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефином [9, 13–15]. Установлено, что ТМК, содержащие в качестве активного компонента комплекс двухвалентного титана ( $\eta^6$ -BenzeneTiAl<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>), имеют повышенную способность к сополимеризации в реакции этилена с  $\alpha$ -олефинами по сравнению со стандартным Ti-Mg катализатором состава TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> [19], поэтому представляется важным получить данные о распределении разветвлений в сополимерах этилена с  $\alpha$ -олефинами с целью установления возможности получения более однородных сополимеров на данном типе катализаторов. Эти данные можно использовать для разработки ТМК для получения ЛПЭНП. Нанесенные ВМК, в отличие от ТМК, позволяют получать полимеры с широким бимодальным ММР в одном реакторе [25, 28], имеют высокую чувствительность к водороду, а также более высокую сополимеризующую способность в полимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами с образованием сополимеров с более равномерным распределением разветвлений [27, 28]. Однако особенностью ВМК является их дезактивация в присутствии водорода – регулятора молекулярной массы. Принимая во внимание ранее полученные данные о повышенной активности «низкопроцентных» ТМК, содержащих менее 0.1 масс. % титана, с целью возможности увеличения активности ВМК и контроля молекулярно-массовых характеристик полимеров, было бы интересно изучить влияние

содержания ванадия на каталитические свойства ВМК в гомополимеризации этилена и в сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, а также детально изучить влияние водорода на молекулярную массу и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров. Эти данные можно использовать для разработки ВМК для получения бимодального с широким ММР ПЭ по однореакторной схеме.

Следует отметить, что данные о влиянии состава нанесенных катализаторов ЦН на их каталитические свойства и свойства полимеров были получены для каталитических систем с неоптимальной для технологии полимеризации морфологией частиц катализатора и недостаточно высокой активностью. В настоящее время найдены новые способы приготовления носителя– активированного  $\delta$ - $\text{MgCl}_2$  и титан- и ванадиймагниевого катализатора на его основе с улучшенной морфологией [21], а также новые модификации ВМК с повышенной активностью [30].

Таким образом, для дальнейшего совершенствования процесса полимеризации этилена, а также расширения марочного ассортимента получаемых полимеров, необходимы новые более эффективные катализаторы, которые не только позволят снизить затраты на производство, но и обеспечат разнообразие продукции и улучшение качества конечного полимера. Поэтому является актуальным провести исследования, направленных на выявление связей между составом и структурой новых модификаций катализаторов ЦН и их каталитическими свойствами в гомо- и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами с целью установления возможности точного контроля молекулярно-массовых характеристик и структуры получаемых полимеров.

## ГЛАВА 2: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Исходное сырье, реагенты и оборудование

#### *Исходные вещества и реагенты*

Порошок металлического магния (марка МПФ-3). Тетрахлорид титана марки «хч» использовался без дополнительной очистки. Тетрахлорид ванадия производства Aldrich Chemical. Диэтилалюминийхлорид производства Nouryon Functional Chemical B.V. (Нидерланды) использовался в виде раствора в гептане с концентрацией 1М. Фенилтрихлорметан  $\text{PhCCl}_3$  производства Aldrich Chemical. Этилацетат марки «хч» осушен на цеолитах. Дибутиловый эфир марки «хч» осушен на цеолитах. Гептановая фракция производства Рязанского НПЗ была осушена на цеолитах и продута аргоном. Хлорбензол марки «хч» осушен на цеолитах. Хлористый бутил  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  марки «хч» осушен на цеолитах. Водород и этилен полимеризационной чистоты дополнительно были очищены от кислорода на катализаторе на основе восстановленного оксида марганца, затем осушены на цеолитах. Гексен-1 полимеризационной чистоты осушен на цеолитах и продукт аргоном. Триизобутилалюминий  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  и сексвиэтилалюминийхлорид  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  производства ООО «Томскнефтехим». Аргон марки «осч».

#### *Основные экспериментальные приборы и оборудование*

Основные приборы и оборудование, используемые при приготовлении катализаторов, их физико-химическом анализе, оценке каталитических характеристик и свойств получаемых полимеров приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Приборы и оборудование, используемые в экспериментальной работе при синтезе и исследовании катализаторов и анализе получаемых полимеров

| Название  | Модель           | Производитель                           |
|---|------------------|---|
| Реактор полимеризации   | -                | -                                       |
| Вакуумный перчаточный бокс*                                   | MG-VGB-3         | -                                       |
| Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой | Optima 5300 DV   | Американская компания PE                |
| Лазерный дифракционный анализатор размера частиц              | Mastersizer 2000 | Британская компания Malvern Instruments |

|   |                     |                                       |
|---|---------------------|---------------------------------------|
| Автоматизированный прибор физической адсорбции        | ASAP 2400           | Американская компания Micromeritics   |
| Установка для фракционирования полимеров              | Polymer PREP mc2    | Испания, Валенсия                     |
| Прибор для химической адсорбции                       | AutoChemII 2920     | Американская компания Micromeritics   |
| Дифференциальный сканирующий калориметр               | DSC 204 F1          | NETZSCH компания                      |
| Стереоскопический увеличительный микроскоп            | Stemi 2000-C        | ZEISS компания                        |
| Высокотемпературный горячепрессующий литьевой аппарат | AtlasTM Power/Auto  | Спецас компания                       |
| Фурье-пектrometer инфракрасного излучения             | Shimadzu FTIR 8400S | Shimadzu торговая компания            |
| Гель-реникающая хроматография                         | PL-GPC 220C         | Agilent Technologies (Великобритания) |

\* Для проведения экспериментов, в которых компоненты чувствительны к воздействию кислорода и воды, таких, как работа с самовозгорающимися веществами (например, триэтилалюминий) и взвешивание катализаторов, необходимо использовать вакуумный перчаточный бокс. Этот вакуумный перчаточный бокс состоит из переходной камеры, корпуса, циркуляционной системы, вакуумного насоса, микрокомпьютерной системы управления и адсорбера для удаления воды и кислорода. В качестве рабочей инертной газовой среды внутри бокса используется аргон. Во время работы внутреннее избыточное давление поддерживается в диапазоне 0.7–1.0 мбар.

## 2.2 Приготовление Ti-Mg и V-Mg катализаторов

### 2.2.1 Синтез титан-магниевого катализатора различного состава

#### *Синтез носителя $MgCl_2$ (1) для приготовления ТМК*

Высокодисперсный  $MgCl_2$ -содержащий носитель получали в соответствии с методикой, описанной в [209], взаимодействием магнийорганического соединения  $Mg_3Ph_4Cl_2 \cdot nDBE$ , растворенного в хлорбензоле, со смесью  $Si(OEt)_4$  и  $PhSiCl_3$  при молярных соотношениях  $Si(OEt)_4/Mg = 0.25$  и  $PhSiCl_3/Mg = 0.75$ . Для удаления дибутилового эфира, использованного в процессе синтеза носителя, проводили обработку носителя диэтилалюминийхлоридом (ДЭАХ) при молярном соотношении  $Al/Mg = 1.5$  с последующим многократным промыванием носителя

гептаном. Носитель имел средний размер частиц 7 мкм при величине SPAN = 0.8 и высокую удельную поверхность 176 м<sup>2</sup>/г.

*Исходные соединения титана для синтеза ТМК*

Четыреххлористый титан (TiCl<sub>4</sub>) марки «хч» использовался для синтеза ТМК без дополнительной очистки.

Комплекс двухвалентного титана состава [ $\eta^6$ -BenzeneTiCl<sub>2</sub>·2AlCl<sub>3</sub>] был синтезирован в соответствии с методом Фишера–Гафнера [210, 211] восстановлением TiCl<sub>4</sub> металлическим алюминием в присутствии AlCl<sub>3</sub> в среде бензола. Полученный комплекс был переведен в растворимое состояние согласно [212]: 1 г твердого титан-бензенового комплекса растворяли в 100 мл бензола, содержащего AlEt<sub>3</sub> с концентрацией 1 ммоль/л, в течение 2 часов при температуре 70 °С. Спектры ЭПР исходных комплексов характеризуются практически полным отсутствием ионов Ti(III).

Растворимый комплекс TiCl<sub>3</sub>·nДБЭ был синтезирован согласно [213] восстановлением тетрахлорида титана водородом при комнатной температуре в среде 1,2-дихлорэтана в присутствии палладий-содержащего катализатора, нанесенного на уголь, и дибутилового эфира (ДБЭ). В спектре ЭПР полученного комплекса TiCl<sub>3</sub>·nДБЭ наблюдается сигнал, характерный для ионов Ti<sup>3+</sup>. При этом концентрация изолированных парамагнитных ионов составила около 12% от общего количества титана. После добавления пиридина (Py/Ti = 50 (мол.)), который разрушает ассоциаты соединений титана с образованием растворимых аддуктов TiCl<sub>3</sub>·nPy, наблюдался изотропный сигнал ЭПР от Ti<sup>3+</sup>, интенсивность которого соответствовала общему содержанию титана.

Катализаторы получали нанесением расчетного количества соединения титана (из расчета 1.5 масс. % титана к весу носителя) на носитель MgCl<sub>2</sub> (1).

*Катализатор ТМК-1* получали обработкой носителя раствором комплекса Т(II) ([ $\eta^6$ -BenzeneTiCl<sub>2</sub>·2AlCl<sub>3</sub>]) в толуоле.

*Катализатор ТМК-2* получали обработкой катализатора ТМК-1 пентафторхлорбензолом (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl) в растворе толуола в течение суток при мольном соотношении C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl/Ti = 20 для окисления соединений Ti(II) в Ti(III). Катализатор затем промывали гептаном для удаления избытка C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl. В результате взаимодействия ТМК-1 с C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl происходит окисление Ti(II) до Ti(III), о чем свидетельствует появление в спектре ЭПР интенсивного сигнала, характерного для изолированных парамагнитных ионов трехвалентного титана. Концентрация ионов Ti(III) в

полученном катализаторе ТМК-2 соответствует содержанию титана в исходном катализаторе ТМК-1.

*Катализатор ТМК-3* получали нанесением раствора комплекса  $TiCl_3 \cdot nDBЭ$  в 1,2-дихлорэтане на носитель  $MgCl_2$ .

*Катализатор ТМК-4* получали обработкой носителя дихлорида магния  $TiCl_4$  в гептане при 20 °С.

Все катализаторы после выдержки реакционной смеси в течение 1 часа при температуре 60 °С многократно промывали гептаном.

### **2.2.2 Синтез ванадий-магниевых катализаторов с различным содержанием ванадия**

#### *Получение $MgCl_2$ -содержащего носителя (2) для приготовления ВМК*

Носитель  $MgCl_2$  (2) получали взаимодействием раствора магниорганического соединения – бутилмагнийхлорида в дибутиловом эфире (концентрация  $Mg = 0.88$  М) с фенилтрихлорметаном в присутствии модификатора – этилацетата (ЭА) ( $ЭА/Mg = 0.35$  моль/моль,  $PhCCl_3/Mg = 1.6$  моль/моль, температура 20–25 °С, 600 об/мин) [30]. После выдержки реакционной смеси при 60 °С в течение 1 часа полученный носитель многократно промывали гептаном. Для удаления электронодонорного соединения и модификации носителя  $AlCl_3$  его обрабатывали алюминийорганическим соединением – этилалюминийсесквихлоридом ( $Al/Mg = 0.7$  моль/моль) при 45 °С в течение 2 часов, а затем  $CCl_4$  ( $CCl_4/Mg = 0.05$  моль/моль). После обработки носитель ( $d^{50} = 11.7$   $\mu m$ ,  $SPAN = 0.57$ ) многократно промывали гептаном и использовали для синтеза нанесенных V-Mg катализаторов.

#### *Приготовление катализаторов*

Нанесенные ВМК с низким (VC-1) и высоким (VC-2) содержанием ванадия готовили путем нанесения заданного количества  $VCl_4$  на высокодисперсный  $MgCl_2$ , синтезированный согласно [30]: в случае катализатора VC-1, носитель обрабатывали тетрахлоридом ванадия из расчета 0.1 масс. %, а катализатора VC-2 – 4 масс. % содержания ванадия к весу носителя. После добавления активного компонента ( $VCl_4$ ) суспензию катализатора выдерживали при 60 °С в течение 1 часа, а затем промывали гептаном. Полученный катализатор VC-1 содержит 0.12 масс. % ванадия, 18.2 масс. % магния и 1.4 масс. % алюминия; катализатор VC-2 – 3.96 масс. % ванадия, 18.5 масс. % магния и 1.6 масс. % алюминия.

#### *Фасовка катализаторов*

Приготовленные катализаторы фасовали в стеклянные ампулы, которые затем запаивали, для их использования в испытаниях по полимеризации этилена, химическом анализе и определении среднего размера частиц.

### 2.3 Полимеризация этилена и сополимеризация этилена с $\alpha$ -олефинами на ТМК и ВМК

Оценка эффективности катализаторов в полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1 проводилась в реакторе полимеризации (автоклаве) из нержавеющей стали объемом 1 л. Технологическая схема установки полимеризации представлена на рисунке 2.1, а принципиальная схема автоклава — на рисунке 2.2. Как показано на рисунке 2.2, автоклав оснащен мешалкой с магнитным приводом, рубашкой для поддержания заданной температуры и специальным рычагом для разбивания ампул с катализатором.

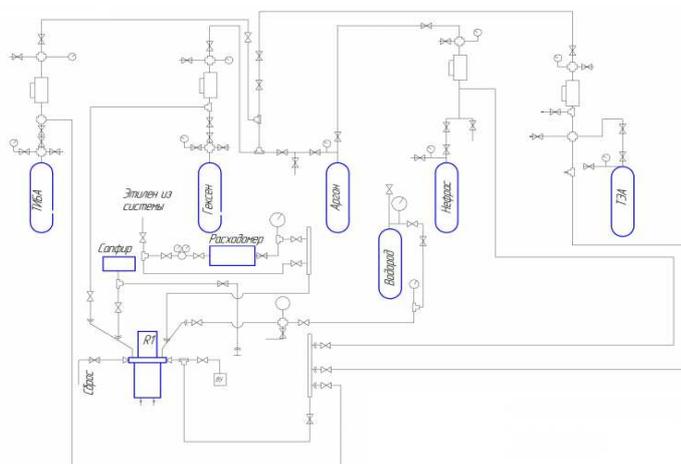


Рисунок 2.1 — Схема установки полимеризации этилена

Предварительно автоклав вакуумировали в течение 2 часов при температуре 80 °С. В автоклав вводили необходимые количества растворителя, сокатализатора триизобутилалюминия (ТИБА) и гексена-1 (в случае сополимеризации этилена с гексеном-1), а затем этилена и водорода. После этого вводили катализатор из стеклянной ампулы (концентрация катализатора в реакторе составляла  $\approx 0.03$  г/л). Полимеризацию проводили при постоянной температуре (80 °С), постоянном давлении и неизменном мольном отношении водород/этилен в газовой фазе. Постоянное давление газовой смеси в реакторе поддерживалось автоматической системой подачи газа.

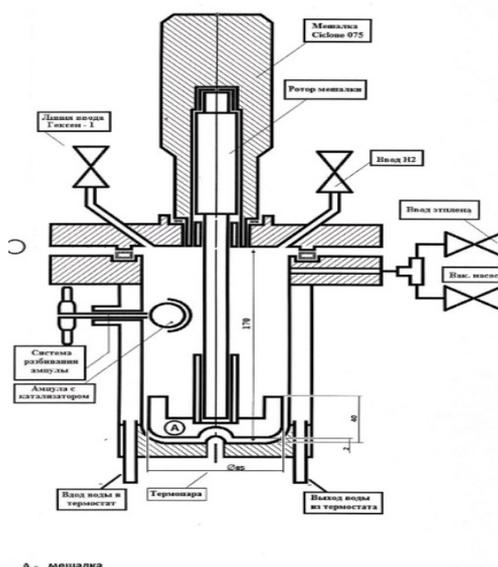


Рисунок 2.2 — Реактор полимеризации этилена

Показания расходомера выводились на компьютер с определенным временным интервалом. На их основе выполнялись расчеты и формировались графические и табличные данные о скорости полимеризации. По истечении времени реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, сбрасывали этилен в вытяжной шкаф, а суспензию полиэтилена выгружали в металлический поддон. После отстаивания прозрачную жидкую фазу декантировали в емкость для слива, а влажный полимер высушивали в вытяжном шкафу под инфракрасной лампой в течение 3 часов. После сушки определяли массу полученного полиэтилена.

Расчёт выхода полимера в килограммах на грамм катализатора проводят по формуле (2.1):

$$\text{Выход} = \frac{M}{10^3 \cdot M_{\text{кат}}} \quad (2.1)$$

где  $M$  – масса полимера, в граммах;  $M_{\text{кат}}$  – масса загруженного в реактор катализатора, в граммах.

#### *Полимеризация этилена и сополимеризация этилена и гексена-1 на ТМК.*

Конкретные условия полимеризации были следующими: в качестве растворителя использовался гептан (0.25–0.3 л); температура полимеризации составляла 80 °С; давление этилена поддерживалось на уровне 2 бар; давление водорода составляло 0.25 бар. В некоторых экспериментах в начале полимеризации в реактор вводили гексен-1 в количестве 5–20 мл. В качестве сокатализатора использовался ТИБА с концентрацией 4.0–4.8 ммоль/л. Количество

катализатора, вводимого в реактор, составляло: ТМК-1 — 8 мг, ТМК-2 — 6.1 мг, ТМК-3 — 10.7 мг и ТМК-4 — 6.7 мг.

*Синтез рентгеноаморфных этилен-пропиленовых сополимеров (СЭП)* проводился в том же реакторе, который использовался для сополимеризации этилена с гексен-1, при температуре 70 °С и давлении смеси 3 бар. В качестве сокатализатора использовался ТИБА с концентрацией 4.8 ммоль/л. Перед началом экспериментов мольная доля пропилена в автоклаве составляла 64.5%, а в подпитывающей смеси — 32–33%. Время реакции составляло 60 минут.

#### *Гомополимеризация этилена на нанесенных ванадий-магниевых катализаторах*

Условия полимеризации были следующими: в качестве растворителя использовался гептан (0.25 л); температура полимеризации составляла 80 °С; давление этилена поддерживалось на уровне 10 бар. В отдельных экспериментах в начале полимеризации в реактор добавлялся водород. В качестве сокатализатора использовался ТИБА с концентрацией 4.8 ммоль/л. Продолжительность реакции составляла 120 мин.

#### *Сополимеризация этилена с $\alpha$ -олефинами на ВМК*

Условия полимеризации были следующими: в качестве растворителя использовали гептан (0.25 л), температура реакции составляла 80 °С, а давление этилена находилось в диапазоне 5–10 бар. В начале полимеризации в реактор добавляли гексен-1. В качестве сокатализатора использовали ТИБА с концентрацией 4.8 ммоль/л. Время реакции варьировалось от 15 до 120 минут.

## **2.4 Физико-химический анализ катализаторов**

### *Анализ химического состава катализаторов*

Содержание ванадия, титана, алюминия и магния определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) с использованием спектрометра Optima 5300 DV. Диапазон обнаружения прибора составляет 165–800 нм.

### *Определение размера частиц катализатора*

Распределение частиц по размерам (значение SPAN) и средний размер частиц ( $d^{50}$ ) носителя и катализатора определяли методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000 (Malvern). Данный прибор использует методы анализа рассеяния Мие и Фраунгофера. Скорость обработки данных достигает 1 кГц. Максимальная длина волны источника красного света составляет 632.8 нм, а синего (обозначен как М) — 470 нм. Распределение линз выполнено в форме обратного преобразования Фурье (сходящийся пучок). Диапазон измерения размеров

частиц охватывает значения от 0.02 до 2000 мкм. Питание устройства осуществляется от сети напряжением 240 В. Значение величины распределения частиц по размеру (SPAN) рассчитывали в соответствии с методикой лазерной дифракции по формуле (2.2):

$$\text{SPAN} = \frac{(D_{90} - D_{10})}{D_{50}} \quad (2.2)$$

где размеры частиц  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{90}$  соответствуют 10, 50 и 90 масс. % порошка образца.

Средний размер частиц катализатора ( $d^{50}$ , мкм) также рассчитывали на основании данных о среднем размере частиц полиэтилена ( $D_{50}$ , мкм) и выходе полиэтилена (г/г катализатора) по формуле (2.3):

$$d^{50} = \frac{D_{50}}{\sqrt[3]{\text{Выход}}} \quad (2.3)$$

#### *Определение удельной поверхности и пористости катализаторов*

Удельная поверхность ( $S_{\text{уд.}}$ , м<sup>2</sup>/г), объем и средний диаметр пор были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2400 Micromeritics. Для анализа суспензию катализатора в н-гептане (0.1–0.2 г катализатора) помещали в сферическую ампулу с длинным хвостом, заполненную аргоном. Образец высушивали под вакуумом ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм Hg) при 80 °С в течение 1 часа.

После сушки ампулу с образцом в атмосфере аргона присоединяли к прибору ASAP 2400. При комнатной температуре образец дополнительно вакуумировали в течение 1 часа ( $10^{-3}$  ммHg). Низкотемпературная адсорбция азота проводилась при 77 К, с измерением капиллярной конденсации азота. Объем мезопор ( $V_{\text{meso}}$ ) образцов определяли по кривым адсорбции азота при относительной насыщенности  $P/P_0 = 0.995$ .

## **2.5 Анализ свойств полимеров**

*Определение распределения частиц по размеру и среднего размера частиц порошка полимера*

Распределение частиц по размеру (величина SPAN) и средний размер частиц ( $d_{50}$ ) порошков полиэтилена также определяли методом лазерной дифракции (Malvern) на приборе Mastersizer 2000.

*Определение насыпной плотности полиэтилена*

Насыпная плотность полимеров определялась в соответствии с ГОСТ 11035.1-93, то есть как масса рыхлого материала в единице объема, проходящего через воронку стандартной конструкции.

#### *Анализ формы частиц полимера*

Фотографии порошков полимера получали при помощи увеличивающего стереомикроскопа фирмы ZEISS Stemi 2000-C с увеличивающей способностью 6.5x–50x. Прибор оснащен специальной цифровой камерой AxioCam MRc5 и двойными оптоволоконными осветителями на гибкой стойке.

#### *Фракционирование полимера на фракции с узким ММР*

Фракционирование сополимера на узкие фракции было выполнено с использованием прибора PolymerChar PREP mc<sup>2</sup> [16]. Для проведения процедуры образец массой 600–1000 мг загружали в систему, после чего растворитель (перегнанный ксилол или бутилацетат) смешивали с образцом при повышенной температуре (120–160 °С). Затем смесь выдерживали при постоянной температуре, чтобы обеспечить полное растворение полимерных цепей, создавая однородный раствор, необходимый для дальнейшего фракционирования.

Процесс фракционирования осуществлялся в полностью автоматическом режиме, включающем циклические этапы охлаждения и осаждения, нагревания, повторного растворения и стабилизации. Такой подход обеспечивал многократное и точное разделение фракций. Высокая точность работы системы, а также строгий контроль температуры на каждом этапе гарантировали воспроизводимость и высокую разрешающую способность процесса разделения. Это создавало надежные условия для последующего анализа содержания разветвленных цепей и ММР каждого компонента.

#### *Анализ разветвленности*

*Приготовление плёнки полимера для исследования методом инфракрасной (ИК) спектроскопии*

Плётка из порошка полимера формируется с использованием температурно-регулируемой пресс-формы Specac Atlas™ Power/Auto при температуре, превышающей температуру плавления образца ( $T_{\text{пл. образца}} = 160 \text{ °С}$ ), и давлении 35–55 МПа.

#### *Запись ИК спектров*

ИК спектры пленок записывались с использованием ИК-Фурье спектрометра Shimadzu FTIR 8400S в диапазоне 400–6000 см<sup>-1</sup> при разрешении 2 см<sup>-1</sup>. Отношение сигнал/шум составляло 20000:1, а количество сканов для каждого измерения — 50. Содержание СН<sub>3</sub>-групп

(характерная полоса поглощения при  $1378\text{ см}^{-1}$ ) в образцах определяли с применением методики, разработанной в Лаборатории каталитической полимеризации.

*Определение содержания СН<sub>3</sub>-групп методом вычитания стандарта*

Содержание СН<sub>3</sub>-групп определяли по методу вычитания стандарта с использованием спектрального анализа. Для обработки спектра применяли стандартный образец полиэтилена с нулевым содержанием СН<sub>3</sub>-групп на 1000 атомов углерода. Измеряли соотношение оптических плотностей полос поглощения при  $1368\text{ см}^{-1}$  и  $1378\text{ см}^{-1}$ .

Из спектра поглощения исследуемого образца вычитался спектр стандартного образца, не содержащего метильных разветвлений. Количество СН<sub>3</sub>-групп на 1000 атомов углерода ( $\alpha$ ) рассчитывали по формуле (2.4):

$$\alpha = 8400 \cdot \frac{D_{\text{CH}_3}}{t_{IR}} \quad (2.4)$$

где  $D_{\text{CH}_3}$  — оптическая плотность полосы поглощения при  $1378\text{ см}^{-1}$ , скорректированная с учетом перекрытия полосой при  $1368\text{ см}^{-1}$ ;  $t$  — толщина пленки, мкм.

Кроме инфракрасного анализа, содержание разветвлений в исходном сополимере и отдельных фракциях иногда также определяли методом *ЯМР-спектроскопии* на спектрометре Bruker Avance-400 [214, 215].

*Определение температуры плавления и степени кристалличности полимерных образцов*

Температура плавления и степень кристалличности порошков полимеров измерялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH). Для измерений использовались закрытые алюминиевые тигли объемом 25 мкл, масса образца составляла 4.5–5.0 мг. Нагрев осуществлялся со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере аргона с расходом газа  $30\text{ мл}/\text{мин}$ . Температура плавления и энтальпия плавления ( $\Delta H$ ) определялись по данным первого цикла плавления. Кристалличность рассчитывалась как отношение измеренной энтальпии плавления полиэтилена к энтальпии плавления идеального полиэтилена в форме монокристалла ( $\Delta H = 290\text{ Дж}/\text{г}$ ).

*Определение индексов расплава полиэтилена*

Определение индекса текучести расплава (ИР) полиэтилена проводилось с использованием прибора типа ASTM D1238 при контролируемой температуре  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . Измерения проводились при различных нагрузках: 2.16 кг, 5 кг и 21 кг. Единицей измерения является г/10 мин, что определяется как масса материала, экструдированного через сопло за

заданный промежуток времени. Для оценки полидисперсности использовался реологический фактор  $\gamma$ , который определяется как отношение индексов текучести расплава при различных нагрузках.

*Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полиэтилена*

Среднюю молекулярную массу высокомолекулярных образцов полимеров определяли расчетным методом по данным вискозиметрии. Характеристическую вязкость (предельное число вязкости) полиэтилена определяли по ISO 1628. Определение проводили в разбавленном растворе полиэтилена в декагидронафталине (декалине) (диапазон концентраций от 0.01 до 0.03 г/дл) при температуре  $(135 \pm 0.2)$  °С на вискозиметре Уббелоде. Полученное значение характеристической вязкости полиэтилена использовали для вычисления средней молекулярной массы по уравнению Марголи (2.5):

$$M_v = 5.37 \cdot 10^4 [\eta]^{1.49} \quad (2.5)$$

где:  $M_v$  – средняя молекулярная масса, г/моль;  $[\eta]$  – характеристическая вязкость в дл/г.

Измерения молекулярно-массового распределения (ММР) проводились с использованием высокотемпературной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (Agilent Technologies, Inc., Санта-Клара, Калифорния, США) на приборе PL 220, оснащённом рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. В качестве растворителя использовался 1,2,4-трихлорбензол с расходом 1 мл/мин при температуре 160 °С. Анализ полимеров проводился на наборе колонок Olexis. Прибор был откалиброван с использованием стандартов полиэтилена и полистирола с узким ММР. Методика разложения кривых ММР описана в работе [216].

## ГЛАВА 3: РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Исследование сополимеризации этилена с альфа-олефинами на нанесенных титан-магниевых катализаторах, содержащих соединения титана в различных степенях окисления и различном координационном состоянии.

#### 3.1.1 Данные о составе и состоянии титана в Ti-Mg катализаторах, используемых для исследования в сополимеризации этилена с $\alpha$ -олефинами.

Для исследований была использована серия нанесенных высокоактивных ТМК, приготовленных на одном и том же носителе  $MgCl_2$  (1), полученном согласно [209] (средний размер частиц 7 мкм,  $S_{уд.} = 176 \text{ м}^2/\text{г}$ ), но отличающихся составом активного титансодержащего компонента.

Во-первых, это катализатор, приготовленный путем нанесения на хлорид магния соединения титана, содержащего  $Ti^{2+}$ , состава  $[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]$  (ТМК-1). Этот катализатор содержит в своем составе только мономерные соединения  $Ti(II)$ , связанные с двумя молекулами хлорида алюминия [89]. Катализатор ТМК-2 получен обработкой катализатора ТМК-1 пентафторхлорбензолом и содержит в качестве активного компонента мономерные соединения соединения  $Ti(III)$  ( $[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]/MgCl_2/C_6F_5Cl$ , ТМК-2). Титан-магниевые катализаторы, содержащие преимущественно ассоциированные соединения  $Ti(III)$  (60–90%) после взаимодействия с  $AlR_3$  (катализаторы ТМК-3 и ТМК-4), были приготовлены в качестве катализаторов сравнения. Катализатор ТМК-3 был получен путем нанесения растворимого комплекса  $TiCl_3 \cdot n\text{ДБЭ}$  на носитель  $MgCl_2$ , а катализатор ТМК-4 был приготовлен путем нанесения  $TiCl_4$  на носитель  $MgCl_2$ .

Данные, по содержанию титана в различных валентных состояниях и в различном координационном окружении в катализаторах, приготовленных на основе различных соединений титана, использованных для исследования в данной работе, приведены в работе [89] (таблица 3.1).

Из этих данных следует, что катализатор ТМК-1, полученный с использованием комплекса состава  $[\eta^6\text{-BenzeneTiCl}_2 \cdot 2AlCl_3]$ , содержит только изолированные ионы  $Ti(II)$ . Эти данные были получены для катализатора ТМК-1 после обработки водой (или пентафторхлорбензолом  $C_6F_5Cl$ ), приводящей к окислению ионов  $Ti(II)$  в катализаторе до ионов  $Ti(III)$ , которые были идентифицированы методом ЭПР [89].

Таблица 3.1 — Данные о содержании титана в различных степенях окисления и в различном окружении в ТМК, полученных при использовании соединений титана различного состава [89]

| №. опыта | Катализатор | $\omega_{\text{Ti}}$ , масс. % | Состав катализатора  | Ti (IV), масс. % | Ti(III), масс. % |       | Ti(II), масс. % |      |
|----------|-------------|--------------------------------|--|------------------|------------------|-------|-----------------|------|
|          |             |                                |  |                  | 1)               | 2)    | 1)              | 2)   |
| 1        | ТМК-1       | 1.5                            | $[\eta^6\text{-BenzeneTiCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3]/\text{MgCl}_2$   | -                | -                | -     | 100             | -    |
| 2        | ТМК-2       | 1.5                            | $[\eta^6\text{-BenzeneTiCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3]/\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$             | -                | 100              | -     | -               | -    |
| 2-1      |             |                                | $[\eta^6\text{-BenzeneTiCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3]/\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}/\text{ТИБА}$ | -                | 100              | -     | -               | -    |
| 3        | ТМК-3       | 1.5                            | $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$  | -                | 35               | 65    | -               | -    |
| 3-1      |             |                                | $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{ТИБА}$  | -                | 35               | 55–60 | -               | 5–10 |
| 4        | ТМК-4       | 1.2                            | $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  | 100              | -                | -     | -               | -    |
| 4-1      |             |                                | $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{ТИБА}$  | 15               | 7                | 63    | 5               | 10   |

1) Изолированные ионы титана

2) Ассоциированные ионы титана

Следует отметить, что дополнительным подтверждением того, что ТМК-1 содержит титан в двухвалентном состоянии, являются результаты полимеризации этилена на этом катализаторе в отсутствие алюминийорганического сокатализатора (АОС) (активность 146 кг ПЭ/г Ti·час при 80 °C и 4 бар  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Литературные данные [217, 218] позволяют утверждать, что среди Ti-содержащих каталитических систем, только катализаторы на основе двухвалентного титана способны к полимеризации этилена без АОС. Катализатор ТМК-2, полученный взаимодействием катализатора ТМК-1 с  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ , содержит только мооядерные соединения *трехвалентного титана* (изолированные ионы  $\text{Ti}^{3+}$ ) [89]. Взаимодействие этого катализатора с триалкилом алюминия (ТИБА/Ti = 15 моль/моль) не изменяет валентное состояние титана. Изолированное состояние ионов титана в этих двух катализаторах обусловлено, вероятно, составом исходного комплекса титана  $[\eta^6\text{-Benzene TiCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3]$ , а именно, наличием в нем двух групп  $\text{AlCl}_3$ , которые препятствуют взаимодействию ионов титана между собой на поверхности хлорида магния. По данным ЭПР, катализатор ТМК-3 состава  $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$ , приготовленный нанесением комплекса  $\text{TiCl}_3 \cdot n\text{ДБЭ}$  на  $\text{MgCl}_2$  содержит 35%  $\text{Ti}^{3+}$  изолированных ионов и 65%  $\text{Ti}^{3+}$  в виде ассоциатов ионов титана  $\text{Ti}^{3+}$ , которые наблюдаются в спектре ЭПР после обработки катализатора пиридином [89]. После взаимодействия этого катализатора с ТИБА при 298К ( $\text{Al/Ti} = 15$  моль/моль) небольшая часть ассоциированных ионов титана (~ 5–10%) восстанавливается до двухвалентного состояния (таблица 3.1, оп. 3-1). Катализатор ТМК-4

состава  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  после взаимодействия с ТИБА ( $\text{Al}/\text{Ti} = 15$  моль/моль, 298К) содержит широкий набор соединений титана как по степени окисления ионов титана, так и по координационному состоянию ионов  $\text{Ti}(\text{III})$ . При этом, большая часть трехвалентного титана (около 70%) присутствует в виде ассоциатов  $\text{TiCl}_3$ , которые наблюдаются в спектре ЭПР только после обработки катализатора пиридином [89].

Согласно данным [89], полученным при исследовании приведенных выше катализаторов в гомополимеризации этилена, различия в степени окисления ионов титана и их координационном состоянии (изолированные или ассоциированные ионы  $\text{Ti}(\text{II})$  и  $\text{Ti}(\text{III})$ ) в активном компоненте катализаторов, практически не влияют на молекулярную массу и величины полидисперсности ( $M_w/M_n$ ) получаемых гомополиэтиленов.

### ***3.1.2 Сополимеризация этилена с $\alpha$ -олефинами на Ti-Mg катализаторах, содержащих соединения титана в различной степени окисления и различном координационном окружении.***

Данные, полученные при гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена ( $\text{C}_2$ ) с 1-гексеном ( $\text{C}_6$ ) при использовании ТМК различного состава, представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.1. Для поддержания постоянной концентрации 1-гексена в реакционной среде, опыты по сополимеризации проводили в условиях, когда конверсия гексена-1 к концу опыта не превышала 20%. Для этого ограничивали время полимеризации до наработки не более 20 г сополимера. Как видно из данных таблицы 3.2, все исследуемые ТМК имеют близкий уровень средней активности в гомополимеризации этилена (1.4–3.0 кг ПЭ/г кат·ч). Максимальную активность имеет ТМК-4, содержащий  $\text{TiCl}_4$  в качестве активного компонента. Более низкую активность имеет катализатор ТМК-3 (1.4 кг/г кат·ч). Вероятной причиной пониженной активности этого катализатора может быть наличие дибутилового эфира в его составе.

Катализаторы ТМК-1 и ТМК-2, содержащие в своем составе только изолированные мономерные соединения  $\text{Ti}(\text{II})$  и  $\text{Ti}(\text{III})$ , имеют близкую активность и одинаковую форму кинетических кривых, которая характеризуется высокой начальной активностью и небольшим снижением активности со временем полимеризации (рисунок 3.1, А). В случае катализаторов ТМК-3 и ТМК-4, содержащих в качестве активного компонента хлориды титана в различной степени окисления ( $\text{TiCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$ ), активность слабо меняется со временем полимеризации (рисунок 3.1, В и С).

Таблица 3.2 — Данные о сополимеризации этилена с гексен-1 на Ti-Mg катализаторах, содержащих в качестве активных компонентов соединения титана с различной степенью окисления

| Катализатор                   | Оп. | [C <sub>6</sub> ]/[C <sub>2</sub> ],<br>(моль) | T <sub>p</sub> <sup>1)</sup> ,<br>мин. | V <sub>p</sub> <sup>2)</sup> ,<br>кг/г<br>кат·ч | T <sub>1</sub> , °C | X <sub>1</sub> , % | ИР(5),<br>г/10<br>мин. | M <sub>n</sub> ,<br>кг/моль | M <sub>w</sub> ,<br>кг/моль | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | СНз/<br>1000С | Бутил.<br>/1000С | мол. %<br>гек.-1 | r <sub>1</sub> |
|-------------------------------|-----|--|--|---|---------------------|--------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------|------------------|------------------|----------------|
| <b>ТМК-1</b><br>(1.5%<br>Ti)  | 1   | 0  | 60                                     | 2.42  | 139.5               | 63                 | 0.26                   | 53                          | 270                         | 5.1                            | -             | 0                | 0                |                |
|                               | 2   | 1.1  | 14                                     | 9.4   | 127.5               | 31                 | 3.4                    | 24                          | 115                         | 4.8                            | 14.0          | 12.8             | 2.6              | 49             |
|                               | 3   | 2.3  | 12                                     | 12.2  | 127.3               | 35                 | 7.1                    | 22                          | 100                         | 4.5                            | 23.7          | 20.3             | 4.1              |                |
| <b>ТМК-2</b><br>(1.5%<br>Ti)  | 4   | 0  | 60                                     | 2.2   | -                   | -                  | 0.2                    | 55                          | 285                         | 5.2                            | -             | 0                | 0                |                |
|                               | 5   | 0.94   | 13                                     | 11.2  | 127.9               | 42                 | 0.8                    | 46                          | 190                         | 4.1                            | 7.4           | 6.8              | 1.4              | 68             |
|                               | 6   | 2.3  | 18                                     | 9.6   | 128.0               | 30                 | 5.5                    | 22                          | 115                         | 5.2                            | 18.0          | 16.7             | 3.34             |                |
| <b>ТМК-3</b><br>(1.5%<br>Ti)  | 7   | 0  | 60                                     | 1.4   | 139.8               | 66                 | 0.13                   | 66                          | 300                         | 4.5                            | -             | 0                | 0                |                |
|                               | 9   | 0.94   | 15                                     | 6.0   | 128.5               | 41                 | 0.67                   | 54                          | 230                         | 4.3                            | 7.3           | 6.8              | 1.36             | 99             |
|                               | 10  | 4.5  | 19                                     | 5.6   | 126.8               | 26                 | 1.82                   | 23                          | 97                          | 4.2                            | 22.6          | 21.4             | 4.3              |                |
| <b>ТМК-4</b><br>(1.22%<br>Ti) | 11  | 0  | 60                                     | 3.0   | 139.7               | 63                 | 0.12                   | 73                          | 290                         | 4.0                            | -             | 0                | 0                |                |
|                               | 12  | 0.94   | 17                                     | 8.4   | 128.1               | 47                 | 1.1                    | 39                          | 170                         | 4.4                            | 7.1           | 6.4              | 1.3              | 130            |
|                               | 13  | 2.3  | 22                                     | 6.6   | 127.6               | 36                 | 1.7                    | 40                          | 150                         | 3.8                            | 11.9          | 11.2             | 2.2              |                |
|                               | 14  | 5.2  | 19                                     | 8.6   | 126.1               | 36                 | 1.8                    | 38                          | 141                         | 3.7                            | 20.0          | 19.2             | 3.8              |                |

<sup>1)</sup> T<sub>p</sub> – продолжительность полимеризации

<sup>2)</sup> V<sub>p</sub> – средняя скорость полимеризации течение продолжительности полимеризации T<sub>p</sub> и рассчитывается по выходу полимера (кг ПЭ/г кат) и значениям продолжительности полимеризации

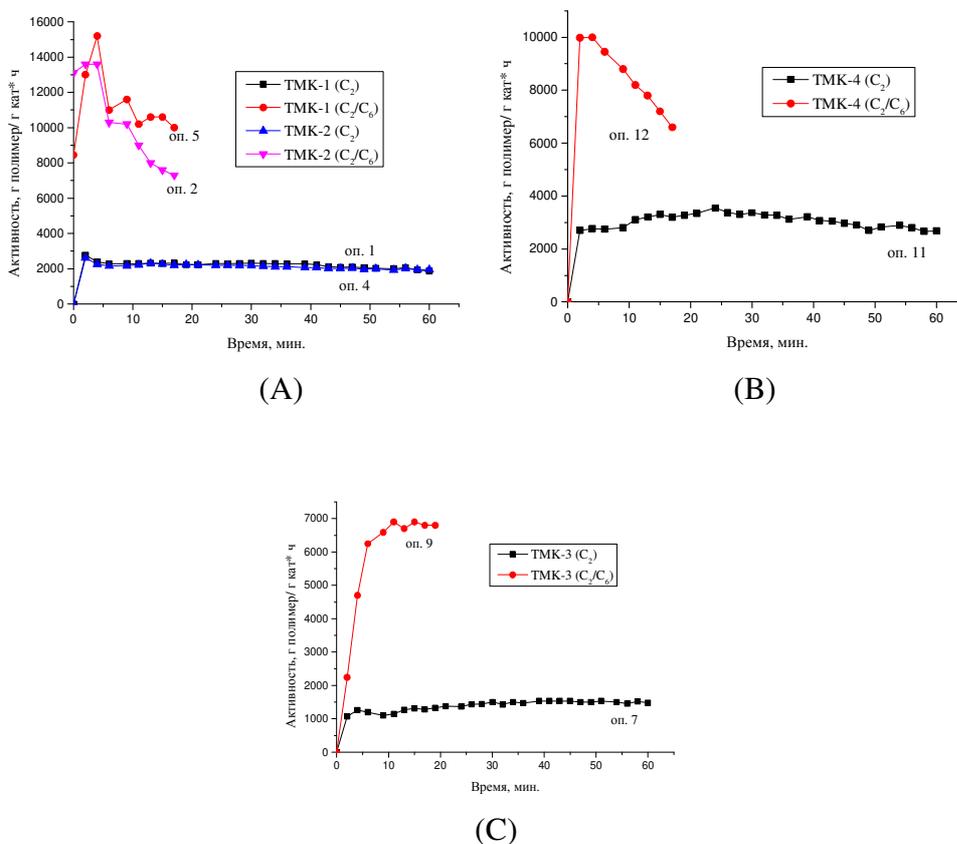


Рисунок 3.1 — Кинетические кривые гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1 на ТМК, отличающихся составом активного компонента ((А) — ТМК-1 и ТМК-2; (В) — ТМК-4; (С) — ТМК-3(номера кинетических кривых соответствуют номерам опытов в таблице 3.2)

В случае сополимеризации этилена с гексеном-1 на катализаторах ТМК-1 и ТМК-2 и ТМК-4 (рисунок 3.1, А и В) наблюдается высокая начальная активность с последующим заметным снижением скорости полимеризации. В случае сополимеризации на катализаторе ТМК-3 наблюдается резкое увеличение активности в начальный период (10 мин.) до достижения периода стабильной активности (рисунок 3.1, С). Предполагается [133–135], что увеличение активности различных катализаторов в сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефином относительно гомополимеризации этилена связано с повышением концентрации мономеров на поверхности катализаторов, в результате увеличения доли аморфной части в образующихся сополимерах по сравнению с гомополиэтиленом, имеющим более высокую кристалличность. Как видно из данных таблицы 3.2, действительно, все сополимеры этилена с гексеном-1 имеют

более низкую степень кристалличности (26–47%) относительно ПЭ (60–66%) и более низкую температуру плавления кристаллической части.

Анализ образцов  $C_2/C_6$  сополимеров, полученных на различных ТМК в одинаковых условиях полимеризации, методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) показал, что полимеры имеют близкую молекулярную массу ( $M_w = (170–230) \cdot 10^3$  г/моль) и ММР ( $M_w/M_n = 4.1–4.4$ ) (Таблица 3.2, оп. 5, 9 и 12). Увеличение концентрации гексена-1 в реакционной среде приводит к снижению молекулярной массы ( $M_w$  снижается со  $170–230$  до  $100–140$  кг/моль) сополимеров, полученных на всех ТМК. Как показано в работах [219, 220],  $\alpha$ -олефин является эффективным переносчиком полимерной цепи при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами (пропилен, гексен-1) на ТМК.

На рисунке 3.2 представлены зависимости содержания гексена-1 в сополимерах, полученных на ТМК различного состава, от соотношения  $[C_6H_{12}]/[C_2H_4]$  в реакционной среде (гептане).

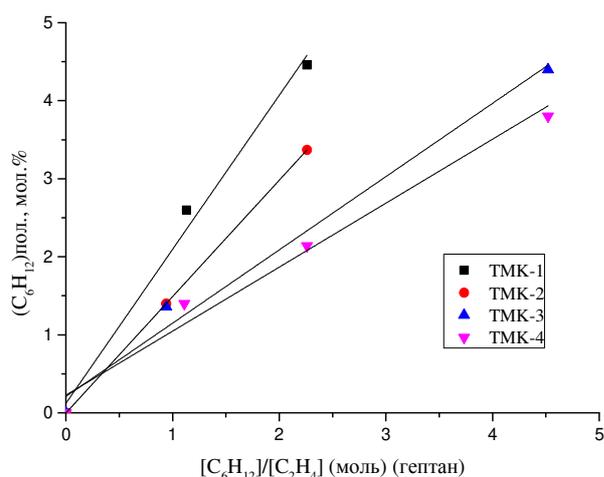


Рисунок 3.2 — Содержание гексена-1 в  $C_2/C_6$  сополимерах, полученных на ТМК различного состава, от соотношения  $[C_6H_{12}]/[C_2H_4]$  в реакционной среде (гептане) (условия полимеризации — см. таблицы 3.2)

Для оценки сополимеризующей способности различных ТМК рассчитывали константы сополимеризации ( $r_1$ ) из зависимости содержания сомономера (гексена-1) в полимере от мольного отношения мономеров в реакционной среде (гептане) по уравнению (1.6) (Глава 1).

Из данных, представленных на рисунке 3.2 и в таблице 3.2, видно, что сополимеризующая способность, величина которой соответствует обратному значению величины  $r_1$ , изменяется в следующем ряду катализаторов: ТМК-1 > ТМК-2 > ТМК-3 > ТМК-4

Таким образом, наиболее высокую сополимеризующую способность (величина  $r_1 = 49$ ) имеет катализатор ТМК-1, который содержит в качестве активного компонента изолированные мономерные соединения Ti(II). Сополимеризующая способность этого катализатора в 2–3 раза превышает сополимеризующую способность катализаторов ТМК-3 и ТМК-4 (величина  $r_1 = 99$  и 130, соответственно). Промежуточное положение по сополимеризующей способности ( $r_1 = 68$ ) имеет катализатор ТМК-2, который содержит изолированные мономерные соединения Ti(III), полученные окислением соединений Ti(II) в катализаторе ТМК-1.

### ***3.1.3 Данные о характере распределения разветвлений в сополимерах, полученных на ТМК***

Известно, что одним из основных факторов, влияющих на свойства сополимеров, является распределение сомономерных звеньев в полимерной цепи (во фракциях сополимеров с различной молекулярной массой) – композиционная неоднородность сополимеров. Для анализа композиционной неоднородности сополимеров, полученных на различных катализаторах, и соответственно, неоднородности активных центров этих катализаторов в сополимеризации этилена с гексеном–1, проведено фракционирование близких по содержанию гексена-1 сополимеров (17–20 бутил/1000С) на фракции, и имеющие узкое молекулярно-массовое распределение.

Данные о содержании сомономера в отдельных фракциях сополимеров, полученных на катализаторах различного состава, представлены в таблице 3.3 и показаны на рисунке 3.3.

Таблица 3.3 — Данные о молекулярно-массовых характеристиках отдельных фракций и содержании разветвлений в этих фракциях для сополимеров, полученных на катализаторах ТМК-1, ТМК-2, ТМК-3 и ТМК-4

| Образец                          | Содержание фракции, масс. % | $M_n$ , кг/моль | $M_w/M_n$ | $(\sum CH_3)/1000C$ | (бутил)/1000C      | (гексен-1) <sub>пол.</sub> , мол. % |
|----------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------|---------------------|--------------------|-------------------------------------|
| Исходный сополимер <sup>1)</sup> | -                           | 22              | 4.5       | 21.6                | 20.3               | 4.1                                 |
| F1                               | 25.3                        | 8               | 4.0       | -                   | 26.7 <sup>5)</sup> | 5.3                                 |
| F2                               | 18.5                        | 19              | 1.7       | 24.8                | 23.3               | 4.7                                 |
| F3                               | 19.2                        | 38              | 1.6       | 17.1                | 17.0               | 3.4                                 |
| F4                               | 22.0                        | 74              | 1.6       | 13.3                | 12.9               | 2.6                                 |
| F5                               | 15.0                        | 180             | 1.9       | 10.0                | 9.8                | 2.0                                 |
|                                  |                             |                 |           |                     | F1/F5              | 2.65                                |
| Исходный сополимер <sup>2)</sup> | -                           | 22              | 5.2       | 18.0                | 16.7               | 3.3                                 |
| F1                               | 19.7                        | 8               | 3.0       | 29.6                | 27.3 <sup>5)</sup> | 5.5                                 |
| F2                               | 18.6                        | 20              | 1.6       | 20.7                | 19.3               | 3.9                                 |
| F3                               | 20.0                        | 41              | 1.4       | 17.7                | 17.0               | 3.4                                 |
| F4                               | 24.4                        | 77              | 1.5       | 12.5                | 12.0               | 2.4                                 |
| F5                               | 17.2                        | 190             | 2.0       | 9.1                 | 9.0                | 1.8                                 |
|                                  |                             |                 |           |                     | F1/F5              | 3.1                                 |
| Исходный сополимер <sup>3)</sup> | -                           | 23              | 4.2       | 22.6                | 21.4               | 4.3                                 |
| F1                               | 27.1                        | 11              | 3.6       | -                   | 34.0 <sup>5)</sup> | 6.8                                 |
| F2                               | 18.8                        | 23              | 1.6       | 19.6                | 18.4               | 3.7                                 |
| F3                               | 22.2                        | 49              | 1.6       | 14.4                | 13.8               | 2.8                                 |
| F4                               | 20.8                        | 98              | 1.7       | 10.3                | 10.0               | 2.0                                 |
| F5                               | 11.1                        | 210             | 1.8       | 8.2                 | 8.0                | 1.6                                 |
|                                  |                             |                 |           |                     | F1/F5              | 4.25                                |
| Исходный сополимер <sup>4)</sup> | -                           | 38              | 3.7       | 20.0                | 19.2               | 3.8                                 |
| F1                               | 23.1                        | 13              | 4.1       | -                   | 32.0 <sup>5)</sup> | 6.4                                 |
| F2                               | 40.3                        | 44              | 2.2       | 17.7                | 17.1               | 3.7                                 |
| F3                               | 24.3                        | 100             | 1.9       | 11.1                | 11.1               | 2.3                                 |
| F4                               | 10.7                        | 187             | 1.9       | 7.0                 | 6.9                | 1.4                                 |
| F5                               | 1.6                         | 320             | 1.9       | -                   | -                  | -                                   |
|                                  |                             |                 |           |                     | F1/F4              | 4.7                                 |

<sup>1)</sup> Получен на катализаторе ТМК-1 при мольном отношении  $C_6/C_2 = 2.3$  (оп. 3 в таблице 3.2).

<sup>2)</sup> Получен на катализаторе ТМК-2 при мольном отношении  $C_6/C_2 = 2.3$  (оп. 6 в таблице 3.2).

<sup>3)</sup> Получен на катализаторе ТМК-3 при мольном отношении  $C_6/C_2 = 4.5$  (оп. 10 в таблице 3.2).

<sup>4)</sup> Получен на катализаторе ТМК-4 при мольном отношении  $C_6/C_2 = 4.5$  (оп. 14 в таблице 3.2).

<sup>5)</sup> Данные  $^{13}C\{^1H\}$ -ЯМР-спектроскопии.

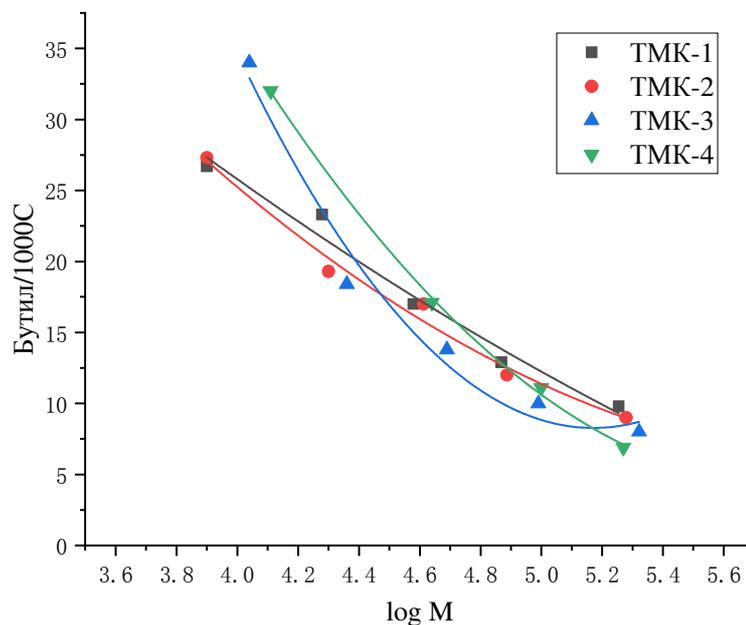


Рисунок 3.3 — Содержание бутильных разветвлений во фракциях сополимеров, полученных на катализаторах различного состава

Из представленных в таблице 3.2 и на рисунке 3.3 данных видно, что сополимер, полученный на ТМК-4, характеризуется максимально неоднородным распределением сомономера по фракциям полимера, отличающимся молекулярной массой (количество гексена-1 во фракциях F1 и F4 различается в 4.7 раз). Наиболее однородное распределение сомономера наблюдается для сополимера, полученного на катализаторе ТМК-1, который имеет максимальную сополимеризующую способность в изученном ряду катализаторов.

### ***3.1.4 Сополимеризация этилена с пропиленом на ТМК различного состава.***

Данные о сополимеризации этилена с пропиленом и свойства полимеров, полученных на катализаторах ТМК-1, ТМК-2 и ТМК-4 (активность катализаторов, молекулярно-массовые характеристики и содержание пропилена в сополимерах) приведены в таблице 3.4. В этом случае сополимеризацию проводили при повышенном содержании пропилена в реакционной среде ( $C_3/C_2 \approx 0.5$  моль/моль), в условиях позволяющих получать сополимер с высоким содержанием метильных разветвлений, необходимых для получения этилен-пропиленовых эластомеров (СЭП). Для этих опытов использовали катализаторы ТМК-1 и ТМК-2, имеющих

повышенную сополимеризующую способность, и катализатор ТМК-4, имеющий пониженную сополимеризующую способность при сополимеризации этилена с гексен-1 (таблица 3.2).

Таблица 3.4 — Данные о сополимеризации этилена с пропиленом, составе и молекулярно-массовых характеристиках сополимеров, полученных на катализаторах различного состава

| Оп. | катализатор | выход,<br>кг СЭП/г кат·ч | $M_w$ ,<br>кг/моль | $M_w/M_n$ | $(C_3H_6)_{пол.}$ ,<br>мол. % |
|-----|-------------|--------------------------|--------------------|-----------|-------------------------------|
| 1   | ТМК-1       | 2.4                      | 170                | 11.3      | 42                            |
| 2   | ТМК-2       | 2.6                      | 210                | 11.6      | 32                            |
| 3   | ТМК-4       | 1.7                      | 190                | 8.3       | 25                            |

<sup>1)</sup> Условия полимеризации: н-гептан, 70 °С, [ТИБА] = 4.8 ммоль/л, давление сомономеров 3 ати,  $C_3/C_2 = 0.49$  моль/моль, 1 ч. Содержание пропилена в реакционной смеси перед началом опытов составляло 64.5 мол. %

Из данных таблицы 3.4 видно, что все ТМК имеют близкую активность в сополимеризации этилена с пропиленом в условиях получения СЭП. Полученные СЭП имеют близкие молекулярные массы, повышенные значения полидисперсности ( $M_w/M_n = 8.3-11.6$ ) по сравнению с сополимерами этилена с гексен-1, для которых величины  $M_w/M_n = 4.0-5.0$ . По данным ДСК, полученные сополимеры этилена с пропиленом имеют только небольшие области кристалличности в области 100 °С и являются практически рентгеноаморфными, степень кристалличности составляет менее 0.5% в пересчете на этиленовую кристалличность.

Содержание пропилена в составе СЭП (таблица 3.4) снижается в ряду ТМК следующим образом: ТМК-1 > ТМК-2 > ТМК-4.

Таким образом, ТМК-1, в составе которого содержится соединение Ti(II) в мономерной форме, также как и в случае сополимеризации этилена с гексен-1 имеет более высокую сополимеризующую способность в случае сополимеризации этилена с пропиленом по сравнению с ТМК-2 и ТМК-4 и позволяет получать этилен-пропиленовый эластомер с требуемым содержанием пропилена (40–50 мол. %).

Можно предположить, что повышенная сополимеризующая способность катализатора ТМК-1 в сополимеризации этилена с гексен-1 и пропиленом связана с образованием активного компонента в этом катализаторе в виде структуры  $AlCl_3 \cdot TiCl_2 \cdot AlCl_3$ , в которой активный центр, вероятно, более доступен для координации и встраивания сомономеров, имеющих метильные (пропилен) или бутильные разветвления (гексен-1).

### 3.1.5 Заключение к разделу 3.1

Представлены данные о кинетике сополимеризации этилена с гексен-1 на четырех модификациях нанесенных титан-магниевых катализаторов, приготовленных на одинаковом носителе  $MgCl_2$  и содержащих в качестве активного компонента хлориды титана с различной степенью окисления и различным координационным состоянием, а также данные о составе получаемых сополимеров и их молекулярно-массовых характеристиках.

На основании полученных данных, рассчитаны константы сополимеризации этилена с гексен-1 на этих катализаторах. Установлено, что катализаторы, содержащие в качестве активного компонента моноядерные соединения Ti(II) в виде структуры  $TiCl_2 \cdot 2AlCl_3$  (катализатор ТМК-1) и моноядерные соединения Ti(III) в виде структуры  $TiCl_3 \cdot 2AlCl_3$  (катализатор ТМК-2), имеют более высокую сополимеризующую способность по сравнению с традиционными катализаторами, содержащими в качестве активного компонента ассоциаты ионов Ti(III) (структура  $(TiCl_3)_2$ ) (катализаторы ТМК-3 и ТМК-4).

Показано, что катализатор ТМК-1 производит сополимер этилена с гексен-1 с более однородным распределением разветвлений по сравнению с катализатором ТМК-4 в условиях получения сополимера с содержанием гексена-1 4 мол. % (линейный полиэтилен низкой плотности).

Показано также, что катализатор ТМК-1 позволяет получать с высоким выходом рентгеноаморфный этилен-пропиленовый сополимер с содержанием пропилена 42 мол. %

Предполагается, что повышенная сополимеризующая способность катализатора ТМК-1 в сополимеризации этилена с гексен-1 и пропиленом определяется образованием активного компонента в этом катализаторе в виде структуры  $AlCl_3 \cdot TiCl_2 \cdot AlCl_3$ .

### **3.2 Исследование полимеризации этилена на ВМК с различным содержанием ванадия: влияние водорода на молекулярно-массовые характеристики получаемого полиэтилена.**

Основной проблемой для использования ВМК при производстве ПЭ, ограничивающей их промышленное применение, является их *дезактивация в присутствии водорода*, который используется для регулирования молекулярной массы получаемого полимера [13, 84]. Известно, что активность ТМК резко повышается при снижении содержания титана до ~ 0.1 масс. % [18, 29]. Причем содержание титана в катализаторе также влияет на ММР ПЭ, получаемого в присутствии H<sub>2</sub> [18]: при изменении содержания титана от 0.1 до 3.5–5.0 масс. % ММР полиэтилена изменяется от узкого ( $M_w/M_n = 3.1–3.5$  масс. % Ti) до уширенного ( $M_w/M_n = 4.8 – 8.0$ ) [18]. Представленные данные свидетельствуют о неоднородности активных центров ТМК в реакции переноса цепи с водородом. Исходя из вышеизложенного, было изучено влияние содержания ванадия в новых модификациях V-Mg катализаторов с оптимальной морфологией для суспензионной полимеризации этилена ( $d^{50} = 11.7$  мкм, SPAN = 0.67), позволяющих достигать на данный момент максимально высоких выходов (до 15 кг ПЭ/г кат) [30], на активность и кинетику полимеризации этилена, а также на возможность регулирования водородом молекулярно-массовых характеристик полимера.

#### **3.2.1 Влияние содержания ванадия в ВМК на активность и кинетику полимеризации этилена.**

Данные по полимеризации этилена, при использовании катализаторов с различным содержанием ванадия (0.1 масс. % и 4 масс. % V, катализаторы VC-1 и VC-2, соответственно) при различных концентрациях водорода, приведены в таблице 3.5 и на рисунке 3.4.

Из представленных данных видно, что при полимеризации в отсутствие водорода (таблица 3.5, оп. 1 и 5), скорость полимеризации ( $V_p^{ак.}$  и  $V_p^{макс.}$ ), рассчитанная на единицу веса ванадия (кг ПЭ/г V·час) для катализатора VC-1 в 5–6 раз выше по сравнению с катализатором VC-2. В тоже время скорость полимеризации, рассчитанная на общий вес нанесенного катализатора (кг ПЭ/г кат·час) заметно выше (в 5.3 раза) для катализатора VC-2 с высоким содержанием ванадия по сравнению с катализатором VC-1 с низким содержанием ванадия. Следует отметить, что увеличение активности (кг ПЭ/г кат·час) катализатора VC-2 по сравнению с активностью катализатора VC-1 в 5.3 раза достигается при увеличении содержания ванадия в катализаторе VC-2 в 33 раза по сравнению с катализатором VC-1. Полученные данные показывают, что в «высокопроцентном» катализаторе VC-2 образуются

дополнительные активные центры помимо тех, что присутствуют в катализаторе VC-1, однако доля этих центров в катализаторе VC-2 существенно ниже, чем в VC-1.

Таблица 3.5 — Влияние водорода на активность ВМК с различным содержанием ванадия и молекулярно-массовые характеристики получаемого полиэтилена

| Оп. | Катализатор        | $P_{H_2}$ ,<br>бар | $[H_2]$ ,<br>объем.<br>% | Актив. <sup>1)</sup> ,<br>кг ПЭ/г<br>кат ч | $V_p^{cp.2)}$ | $V_p^{макс.}$ | $M_w$<br>кг/моль   | $M_n$<br>кг/моль | $M_w/M_n$ |
|-----|--------------------|--------------------|--------------------------|--|---------------|---------------|--------------------|------------------|-----------|
|     |                    |                    |                          |  | кг ПЭ/ г V ч  |               |                    |                  |           |
| 1   |                    | 0                  | 0                        | 1.65                                       | 1387          | 1788          | 6300 <sup>3)</sup> | -                | -         |
| 2   | VC-1 <sup>4)</sup> | 0.5                | 4.5                      | 0.28                                       | 232           | 282           | 400                | 51               | 7.8       |
| 3   |                    | 1.0                | 8.7                      | 0.17                                       | 142           | 182           | 275                | 24               | 11.5      |
| 4   |                    | 2.0                | 16.0                     | 0.15                                       | 129           | 145           | 140                | 10               | 14.0      |
| 5   |                    | 0                  | 0                        | 8.8  | 219           | 389           | 5900 <sup>3)</sup> | -                | -         |
| 6   | VC-2 <sup>4)</sup> | 0.5                | 4.5                      | 6.7  | 168           | 231           | 370                | 44               | 8.4       |
| 7   |                    | 1.0                | 8.7                      | 4.6  | 116           | 140           | 240                | 18               | 13.0      |
| 8   |                    | 2.0                | 16.0                     | 1.8  | 45            | 50            | 135                | 8.8              | 15.0      |

<sup>1)</sup> Условия полимеризации: гептан (250 мл), 80 °С,  $P(C_2H_4) = 10$  бар,  $P(H_2) = 0-2$  бар, ТИБА в качестве сокатализатора (4.8 ммоль/л), время полимеризации 120 мин.

<sup>2)</sup>  $V_p^{ак.}$  и  $V_p^{макс.}$  – средняя и максимальная скорости полимеризации.

<sup>3)</sup> средневязкостная молекулярная масса ( $M_v$ ).

<sup>4)</sup> VC-1 (0.12 масс. % V), VC-2 (4.0 масс. % V).

Аналогичное влияние содержания переходного элемента (Ti) на активность катализатора в полимеризации этилена ранее было обнаружено для нанесенных Ti-Mg катализаторов [18, 29]. В случае ТМК циглеровского типа ( $TiCl_4/MgCl_2+AlR_3$ ) с содержанием титана  $\leq 0.1$  масс. %, сверхвысокая активность, рассчитанная на единицу веса титана, связана с высокой концентрацией активных центров (более 40% от всего титана) [18], которые представляют собой мономерные соединения  $Ti^{3+}$ , закрепленные на четырех-координированных ионах магния носителя (грань 110) [29].

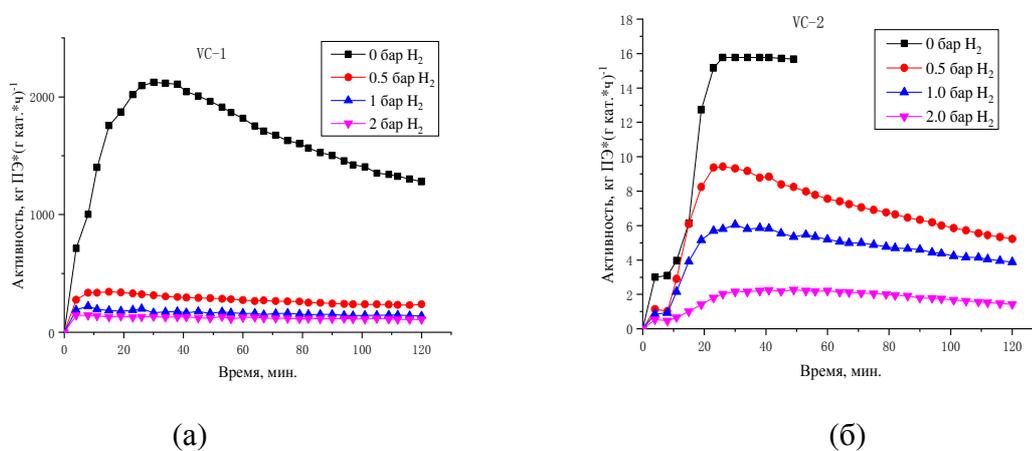


Рисунок 3.4 — Влияние содержания водорода на форму кинетических кривых полимеризации этилена на «низкопроцентном» ВМК (VC-1) (а) и «высокопроцентном» ВМК (VC-2) (б) (условия полимеризации приведены в таблице 3.4)

По данным ЭПР, нанесенные катализаторы состава  $VCl_4/MgCl_2$  с низким содержанием ванадия ( $\approx 0.1$  масс. %) содержит только мономерные поверхностные соединения  $VCl_4$  [22]. Мономерные соединения четыреххлористого ванадия, вероятно, так же как и в случае тетрахлорида титана в ТМК, закреплены на четырех-координированных ионах магния носителя. Это обеспечивает более высокий выход активных центров в катализаторе VC-1 после взаимодействия с сокатализатором  $((i-Bu)_3Al)$  и существенно более высокую активность катализатора VC-1, рассчитанную на единицу веса ванадия, по сравнению с катализатором VC-2.

Введение небольшого количества водорода (0.5 бар,  $\approx 4.5$  объем. %) в полимеризационную среду приводит к резкому (в 6 раз) снижению активности катализатора VC-1 (таблица 3.5, рисунок 3.4, оп. 1 и 2). В тоже время активность катализатора VC-2 снижается в меньшей степени (в 1.4 раза, таблица 3.5, рисунок 3.4, оп. 5 и 6). При этом, катализатор VC-1 сохраняет более высокую активность на грамм ванадия (примерно в 1.4 раза) по сравнению с катализатором VC-2 (таблица 3.5, сравн. оп. 2 и 6). Увеличение содержания водорода в реакционной среде приводит к более резкому снижению активности катализатора VC-2 (в 3.7 раз) по сравнению с катализатором VC-1 (в 1.8 раз) (таблица 3.5, оп. 4 и 8). Как было предположено ранее [13], дезактивация ванадий-магниевых катализаторов при введении водорода связана с превращением части активных центров, содержащих ванадий-полимерные связи, во временно неактивное состояние в результате адсорбции на них

алкилалюминийгидрида, образующегося в присутствии водорода. В работе [13] было показано, что эти центры вновь переходят в активное состояние при удалении водорода из реакционной среды, что приводит к увеличению активности ВМК. Более резкое снижение активности катализатора VC-1 с низким содержанием ванадия при введении водорода в полимеризационную среду, по-видимому, связано с большей доступностью активных центров катализатора VC-1 для взаимодействия с алкилалюминийгидридом по сравнению с активными центрами, присутствующими в катализаторе VC-2. Влияние содержания водорода в полимеризационной среде на характер кинетических кривых полимеризации этилена на ВМК, отличающихся содержанием ванадия, показано на рисунке 3.4 (а), (б).

Рисунок 3.4 (а) демонстрирует кинетические кривые полимеризации этилена с использованием «низкопроцентного» катализатора (VC-1). Активность катализатора VC-1 при полимеризации этилена без  $H_2$  увеличивается в течение первых 30 минут до максимального значения 2.15 кг ПЭ/г кат·ч. (1800 кг ПЭ/г V·час), а затем плавно снижается в течение 90 минут до скорости, примерно в 1.5 раза ниже максимальной. Введение водорода (0.5 бар, 4.5 объем. %) приводит к существенному снижению индукционного периода на кинетической кривой (до 5 минут), затем скорость реакции очень слабо меняется в течение 115 мин (рисунок 3.4). Максимальная и средняя скорость полимеризации в присутствии водорода (4.5 объем. %) примерно в 6 раз ниже, чем при полимеризации без водорода (таблица 3.5, оп. 1 и 2, рисунок 3.4).

Увеличение содержания водорода в реакционной среде с 4.5 до 16 объем. % практически не влияет на характер кинетических кривых при полимеризации этилена на катализаторе VC-1 (рисунок 3.4), и приводит к снижению, как максимальной, так и средней скорости полимеризации (таблица 3.5, оп. 2-4). Следует отметить, что при высокой концентрации водорода (10–16 объем. %) скорость полимеризации стабильна в течение двух часов полимеризации (рисунок 3.4, а).

Все кинетические кривые полимеризации этилена на катализаторе с высоким содержанием ванадия (VC-2) (рисунок 3.4, б), как без водорода, так и с различным содержанием водорода (4.5–16 объем. %), имеют одинаковый индукционный период (примерно 30 мин.) до максимальной скорости полимеризации, которая снижается при увеличении концентрации водорода.

Можно также отметить, что активность катализатора VC-1 при введении в полимеризационную среду водорода снижается намного сильнее по сравнению с катализатором VC-2. В частности, активность катализатора VC-1 снижается в 5.9 раз (таблица 3.5, оп. 1 и 2), а

активность катализатора VC-2 в этих же условиях снижается только в 1.3 раза (таблица 3.5, оп. 5 и 6).

### 3.2.2 Влияние водорода на молекулярно-массовые характеристики полиэтилена, полученного на V-Mg катализаторах с различным содержанием ванадия.

Данные о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении ПЭ (величина  $M_w/M_n$ ) представлены в таблице 3.5 и на рисунке 3.5. Молекулярная масса полиэтилена, полученного на обоих ВМК при введении даже небольшого количества водорода (4.5 объем. %), резко снижается (примерно в 20 раз) (таблица 3.5, оп. 1 и 2, 5 и 6). Увеличение содержания водорода от 4.5 до 16 объем. % приводит к дальнейшему снижению молекулярной массы в 3–5 раз (таблица 3.5, оп. 2-4 и оп. 5-7).

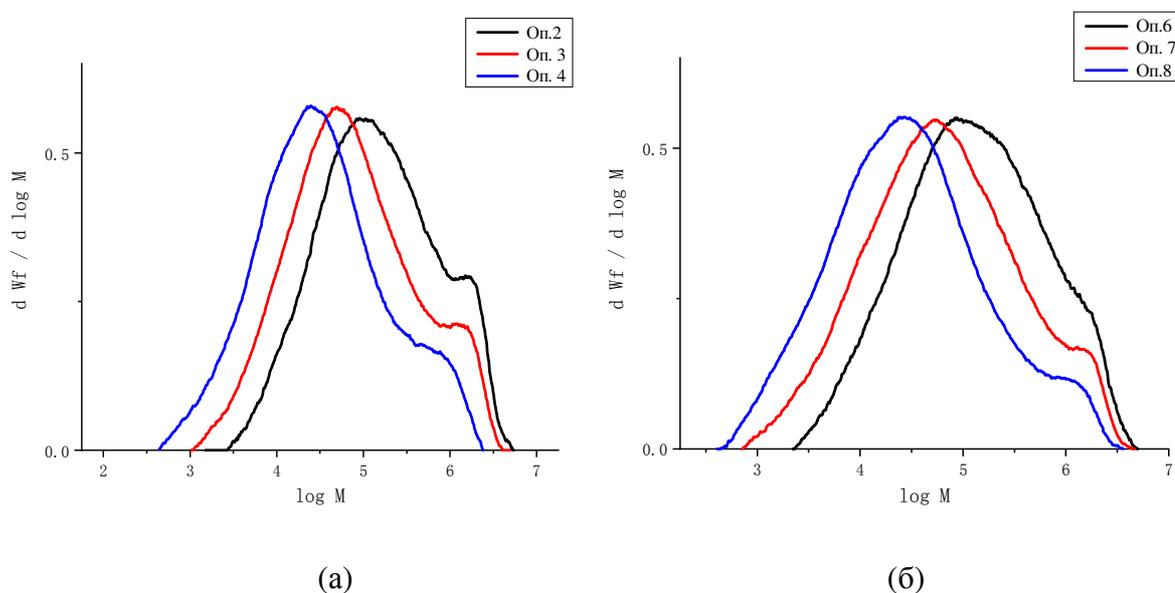


Рисунок 3.5 — Кривые ММР полимеров, полученных на «низкопроцентном» (VC-1, оп. 2-4) (а) и «высокопроцентном» (VC-2, оп. 6-8) (б) ВМК (условия полимеризации в таблице 3.5)

На рисунке 3.5 приведены кривые ММР для полимеров, полученных на катализаторах VC-1 и VC-2 при полимеризации этилена с различным содержанием водорода. Видно, что во всех случаях образуется полимер с широким ММР и с заметным бимодальным характером. При увеличении содержания водорода в полимеризации с 4.5 до 16 объем. % происходит уширение ММР (увеличение значения полидисперсности  $M_w/M_n$ ) от величин 6.8–7.2 до величин 11–12 за счет более резкого снижения величины  $M_n$  (в 5 раз) по сравнению с величиной  $M_w$  ( $\approx$  в 3 раза) (таблица 3.5). Следует отметить, что все полимеры, полученные на ВМК с различным содержанием ванадия, имеют бимодальное ММР, с более выраженной высокомолекулярной

частью у полимеров, полученных на катализаторе VC-1 (сравни рисунку 3.5, (а) и (б)). Образование полимера с бимодальным ММР свидетельствует о наличии двух групп активных центров в этих ВМК, которые обладают различной чувствительностью к водороду как переносчику полимерной цепи. Увеличение содержания водорода вызывает уширение ММР ПЭ за счет более заметного смещения низкомолекулярной компоненты на кривой ММР по сравнению с высокомолекулярной компонентой (рисунок 3.5).

Для более точной количественной оценки изменений молекулярно-массового распределения и молекулярных масс низкомолекулярной и высокомолекулярной компоненты бимодального полиэтилена, получаемого на ВМК с различным содержанием ванадия при различном содержании водорода, мы провели разложение кривых ММР на две компоненты (низкомолекулярную часть P1 и высокомолекулярную часть P2). Кривые ММР, полученные при разложении приведены в Приложении (рисунки Б1-Б6), а данные о молекулярно-массовом распределении и величинах молекулярных масс отдельных компонент P1 и P2, а также доля этих компонент при различном содержании водорода представлены в таблице 3.6. Из представленных данных видно, что во всех опытах фракция P1 имеет достаточно широкое ММР (величина  $M_w/M_n$  составляет 6.5–7.9 в случае катализатора VC-1 и 7.7–10.0 в случае катализатора VC-2). В тоже время фракция P2 для всех опытов имеет очень узкое ММР (величина  $M_w/M_n < 2$ ). Следует отметить также, что в случае катализатора VC-1 доля высокомолекулярной фракции P2 составляет 6.7–10%, что заметно выше по сравнению с катализатором VC-2, для которого высокомолекулярная фракция P2 составляет только 2.2–5.5%. При этом доля этой фракции минимальна (2.2%) при низком содержании водорода и увеличивается до 5.5% при увеличении содержания водорода (таблица 3.6, оп. 6 и 8).

Данные, представленные в таблице 3.5, показывают, что во всех опытах, проведенных в присутствии водорода, преобладающей реакцией переноса цепи является перенос цепи с водородом. Действительно, даже при введении минимального количества водорода (таблица 3.5, 4.5 объем. %, оп. 4 и 6) молекулярная масса полиэтилена снижается в 20 раз; увеличение содержания водорода до 16 объем. % приводит к дальнейшему снижению молекулярной массы полиэтилена в 5 раз (таблица 3.5, оп. 4 и 8).

Таблица 3.6 — Данные<sup>1)</sup> о молекулярной массе и полидисперсности двух отдельных фракций полиэтилена (P1 и P2), полученного при полимеризации с различной концентрацией водорода (H<sub>2</sub>) на ВМК с различным содержанием ванадия

| Оп. | Катализатор | [H <sub>2</sub> ]/[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]<br>(в гептане) | Фракция | площадь<br>% | M <sub>w</sub><br>кг/моль | M <sub>n</sub><br>кг/моль | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|-----|-------------|---|---------|--------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 2   |             | 0.0081  | P1      | 93.3         | 300                       | 46                        | 6.5                            |
|     |             |   | P2      | 6.7          | 1900                      | 1600                      | 1.2                            |
|     |             |   | сумма   | 100          | 400                       | 51                        | 7.8                            |
| 3   | VC-1        | 0.0162  | P1      | 90           | 130                       | 21                        | 6.2                            |
|     |             |   | P2      | 10           | 1500                      | 1100                      | 1.4                            |
|     |             |   | сумма   | 100          | 275                       | 24                        | 11.5                           |
| 4   |             | 0.0324  | P1      | 91           | 72                        | 9.1                       | 7.9                            |
|     |             |   | P2      | 9            | 810                       | 585                       | 1.4                            |
|     |             |   | сумма   | 100          | 140                       | 10                        | 14.0                           |
| 6   |             | 0.0081  | P1      | 97.8         | 330                       | 43                        | 7.7                            |
|     |             |   | P2      | 2.2          | 1700                      | 1500                      | 1.1                            |
|     |             |   | сумма   | 100          | 370                       | 44                        | 8.4                            |
| 7   | VC-2        | 0.0162  | P1      | 96.4         | 175                       | 17                        | 10                             |
|     |             |   | P2      | 3.6          | 1600                      | 1400                      | 1.1                            |
|     |             |   | сумма   | 100          | 240                       | 18                        | 13.0                           |
| 8   |             | 0.0324  | P1      | 94.5         | 71                        | 8.2                       | 8.7                            |
|     |             |   | P2      | 5.5          | 1200                      | 860                       | 1.4                            |
|     |             |   | сумма   | 100          | 135                       | 8.8                       | 15.0                           |

<sup>1)</sup> Данные получены при анализе кривых ММР для фракций P1 и P2, представленных на рисунках Б1-Б6.

Данные, представленные на рисунках 3.6, Б1-Б6 и в таблице 3.6, показывают, что в катализаторах VC-1 и VC-2 можно выделить две группы активных центров, на которых образуется полиэтилен, с резко отличающейся молекулярной массой (фракции P1 и P2). В этом случае, для расчета соотношения констант скоростей реакций роста полимерной цепи ( $k_p$ ) и переноса цепи с водородом ( $k_{tr}^H$ ) можно использовать упрощенное уравнение (1.5) (Глава 1).

Данные, представленные в таблице 3.6 о молекулярных массах этих фракций позволяют рассчитать с использованием уравнения (1.5) (Глава 1) величины  $k_p/k_{tr}^H$  для двух групп активных центров, производящих фракции полиэтилена P1 и P2 (AS1 и AS2, соответственно). Данные такого расчета для полимеров, полученных на катализаторах VC-1 и VC-2 при полимеризации с минимальным и максимальным содержанием водорода (таблица 3.6, оп. 2 и 4, оп. 6 и 8) представлены в таблице 3.6. Из представленных данных видно, что величины  $k_{tr}^H/k_p$ , рассчитанные для различных групп активных центров (AS) (AS1 и AS2), близки для ВМК, отличающихся содержанием ванадия, как в опытах с низким содержанием

водорода (таблица 3.7, оп. 2 и 6), так и опытах с повышенным содержанием водорода (таблица 3.7, оп. 4 и 8). Величины  $k_{tr}^H/k_p$  для центров AS1, производящих низкомолекулярную фракцию P1, составляют  $(77-91) \cdot 10^{-3}$ . В случае активных центров AS2, производящих высокомолекулярную фракцию P2, величина  $k_{tr}^H/k_p$  также близка для обоих катализаторов VC-1 и VC-2 и составляет  $(1.0-2.3) \cdot 10^{-3}$  (таблица 3.6, оп. 2 и 4, 6 и 8).

Таблица 3.7 — Константы реакции переноса полимерной цепи с водородом при полимеризации этилена на катализаторах VC-1 и VC-2, рассчитанные для двух групп активных центров ВМК, производящих фракции P1 и P2

| Оп. | Катализатор | $[H_2]/[C_2H_4]$<br>(в гептане) | Фракция | $P_n \cdot 10^{-3}$ | $(k_p/k_{tr}^H)^*$<br>$10^{-3}$ | $(k_{tr}^H/k_p)^*$<br>$10^3$ | $k_{tr}^H$ ,<br>л/моль·с |
|-----|-------------|---------------------------------|---------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 2   | VC-1        | 0.0081                          | P1      | 1.643               | 0.013                           | 77                           | 1694                     |
|     |             |                                 | P2      | 57.14               | 0.46                            | 2.2                          | 48                       |
| 4   |             | 0.0324                          | P1      | 0.325               | 0.011                           | 91                           | 2000                     |
|     |             |                                 | P2      | 20.179              | 0.65                            | 1.5                          | 33                       |
| 6   | VC-2        | 0.0081                          | P1      | 1.5357              | 0.012                           | 81                           | 1782                     |
|     |             |                                 | P2      | 53.571              | 0.43                            | 2.3                          | 51                       |
| 8   |             | 0.0324                          | P1      | 0.293               | 0.01                            | 100                          | 2200                     |
|     |             |                                 | P2      | 30.71               | 1.0                             | 1.0                          | 22                       |

\*  $K_p = 22 \cdot 10^3$  л/(моль·с) [84]

Представленные данные показывают, что во всех случаях отношение констант переноса цепи с водородом и скорости полимеризации ( $k_{tr}^H/k_p$ ) значительно выше (в 45-100 раз) для активных центров, образующих низкомолекулярную фракцию P1, по сравнению с центрами, образующими высокомолекулярную фракцию P2. Мы полагаем, что это связано с более высокой реакционной способностью активных центров AS1 в реакции переноса полимерной цепи водородом по сравнению с активными центрами AS2. В работе [84] были получены данные о величине константы скорости роста при полимеризации этилена на нанесенном ванадий-магниево катализаторе ( $k_p = 2.2 \cdot 10^4$  л/моль·с). Мы использовали эту величину  $k_p$  для расчета константы скорости реакции переноса полимерной цепи с водородом

( $k_{tr}^H$ ) при полимеризации на катализаторах VC-1 и VC-2 (таблица 3.7) для двух групп активных центров, производящих фракции P1 и P2.

Из представленных данных видно (таблица 3.7), что активные центры AS1 для обоих ВМК, вносящие основной вклад в получаемый полиэтилен (90-98%), имеют очень высокую константу скорости реакции переноса полимерной цепи с водородом ( $k_{tr}^H \approx 2000$  л/моль·с). Эта величина намного превышает  $k_{tr}^H$  для ТМК ( $k_{tr}^H \approx 100$  л/моль·с) [18]. С другой стороны, активные центры AS2 для этих ВМК, вклад которых в образование ПЭ составляет от 2 до 10%, имеют более низкую константу скорости реакции переноса полимерной цепи с водородом (в 2-5 раз) по сравнению с активными центрами Ti-Mg катализатора.

### 3.2.3 Заключение к разделу 3.2

Показано, что при полимеризации этилена в отсутствие водорода, нанесенный ВМК (VC-1) с очень низким содержанием ванадия (0.1 масс. %) имеет повышенную активность (140 кг ПЭ/г V·час·бар  $C_2H_4$ ), в 6 раз превышающую активность ВМК (VC-2) с высоким содержанием ванадия (4.0 масс. %). В то же время общая активность катализатора VC-2 (кг ПЭ/г кат·час) в 5 раз превышает активность катализатора VC-1 при увеличении содержания ванадия в катализаторе VC-2 в 33 раза по сравнению с катализатором VC-1. Эти данные показывают, что в катализаторе VC-2 образуются дополнительные активные центры помимо тех, что присутствуют в катализаторе VC-1, однако доля этих центров в катализаторе VC-2 существенно ниже, чем в катализаторе VC-1.

Введение водорода при полимеризации этилена приводит к заметному снижению активности ВМК. Особенностью ВМК с низким содержанием ванадия (VC-1) является более сильная дезактивация при введении небольшого количества водорода в полимеризационную среду ( $\approx 4.5$  объем. %). Активность снижается в 6 раз для катализатора VC-1 и только в 1.4 раза для катализатора VC-2. Это связано, по-видимому, с большой доступностью изолированных активных центров в катализаторе VC-1 для их блокирования образующимся в присутствии водорода алкилалюминийгидридом (образование «спящих» АЦ) [13, 84].

Полиэтилен, полученный в присутствии водорода на катализаторах VC-1 и VC-2, имеет широкое бимодальное молекулярно-массовое распределение с выраженным плечом в высокомолекулярной области ( $M_w \geq 10^6$  г/моль). Бимодальный характер кривых ММР, представленных на рисунке 3.5, свидетельствует о присутствии в этих катализаторах двух групп активных центров, производящих в присутствии водорода полиэтилен с различной молекулярной массой: центров AS1, производящих фракцию полиэтилена P1 с более низкой

молекулярной массой, и центров AS2, производящих фракцию полиэтилена P2 с высокой молекулярной массой.

Путем разложения бимодальных кривых ММР полиэтилена, полученного на катализаторах VC-1 и VC-2 при полимеризации с различным содержанием водорода, были получены более точные количественные данные о влиянии водорода на содержание фракций P1 и P2 и молекулярно-массовые характеристики этих фракций. Из полученных данных видно, что полидисперсность ПЭ (величина  $M_w/M_n$ ) увеличивается при повышении содержания водорода при полимеризации в результате более сильного снижения молекулярной массы ПЭ для фракции P1 по сравнению с фракцией P2. Можно отметить также, что доля высокомолекулярной фракции P2 невелика для обоих катализаторов (2.2–10%), и она увеличивается при повышении содержания водорода. В полиэтилене, полученном на катализаторе VC-1, содержание этой фракции (6.7–10%) выше, по сравнению с ПЭ, полученном на катализаторе VC-2 (2.2–5.5%).

Данные, полученные при разложении бимодальных кривых ММР на фракции P1 и P2, позволили *впервые* определить отношение константы скорости реакции переноса цепи с водородом ( $k_{tr}^H$ ) к константе скорости роста полимерной цепи ( $k_p$ ) для двух групп активных центров ВМК, производящих низкомолекулярную и высокомолекулярную фракции бимодального полиэтилена. Найдено, что активные центры AS1 обоих ВМК, производящих низкомолекулярную фракцию, имеют более высокую реакционную способность в реакции переноса полимерной цепи с водородом (в 45–100 раз) по сравнению с активными центрами AS2, производящими высокомолекулярную фракцию полиэтилена.

Активные центры для обоих ВМК, производящие низкомолекулярную фракцию ПЭ и вносящие основной вклад в получаемый полиэтилен (90–98%), имеют очень высокую константу скорости реакции переноса полимерной цепи с водородом ( $k_{tr}^H \approx 2000$  л/моль·с). Эта величина намного превышает величину  $k_{tr}^H$  для ТМК ( $k_{tr}^H \approx 100$  л/моль·с). С другой стороны, активные центры AS2 этих ВМК, производящие высокомолекулярную фракцию полимера, вклад которых в образование ПЭ составляет от 2 до 10%, имеют более низкую константу скорости реакции переноса полимерной цепи с водородом (в 2–5 раз) по сравнению с активными центрами ТМК.

### **3.3 Исследование сополимеризации этилена с $\alpha$ -олефинами на высокоактивных ВМК с различным содержанием ванадия**

Экструзионные марки полиэтилена являются сополимерами этилена с бутеном-1 или гексеном-1 с содержанием сомономера около 1 моль. %. Присутствие разветвлений в сополимерах обеспечивает требуемые физико-механические и реологические свойства трубных и пленочных марок полиэтилена. Поэтому данные о влиянии содержания  $\alpha$ -олефина при полимеризации на активность катализатора, молекулярно-массовые характеристики и содержание разветвлений, а также характер распределения разветвлений в получаемых сополимерах необходимы для оценки перспективности применения разрабатываемых катализаторов. В связи с этим, необходимо получить данные о характере распределения разветвлений (сомономера) по фракциям сополимера с различной молекулярной массой при изучении сополимеризации этилена с гексеном-1 на новых модификациях высокоактивных ВМК с различным содержанием ванадия.

#### ***3.3.1 Оценка содержания метильных разветвлений во фракциях полиэтилена с различной молекулярной массой***

Известно, что характерной особенностью гомополимеров этилена, полученных на ВМК в присутствии водород является наличие *метильных разветвлений* в полимерной цепи [215]. Эти разветвления необходимо учитывать при оценке содержания разветвлений, как во всем полимере, так и его отдельных фракциях, которые образуются при встраивании сомономера в полимерную цепь в процессе сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефином (например, гексеном-1). Поэтому мы определили распределение этих метильных разветвлений по фракциям полимера с различной молекулярной массой в полиэтилене, полученном на ВМК (катализатор VC-2). Данные о молекулярной массе отдельных фракций и о содержании метильных разветвлений в этих фракциях для этого полиэтилена приведены в таблице 3.8.

Как видно из данных таблицы 3.7, низкомолекулярные фракции полиэтилена  $F_1$  и  $F_2$  практически не содержат метильных разветвлений. Фракции ( $F_3$ - $F_6$ ) с молекулярными массами от 20 кг/моль до 165 кг/моль содержат (2.0–2.5) метильных разветвлений на 1000С. Соответственно, количество разветвлений на цепь увеличивается с увеличением молекулярной массы этих фракции от 2.9 для фракции  $F_3$  с величиной  $M_n = 20$  кг/моль до 23.6 для фракции  $F_6$  с величиной  $M_n = 165$  кг/моль (таблица 3.8). Данные о количестве  $\text{CH}_3$  разветвлений во фракциях ( $F_3$ - $F_6$ ) показывают, что для этих фракций с величиной  $M_n$  от 20 до 165 кг/моль на каждые 500 фрагментов ( $-\text{CH}_2-$ ) полимерной цепи приходится одно метильное

разветвление. Данные о содержании метильных разветвлений в различных фракциях полимера были учтены в дальнейшем при расчете разветвленности в отдельных фракциях для сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на ВМК.

Таблица 3.8 — Данные о молекулярной массе отдельных фракций и содержании метильных разветвлений в этих фракциях для полиэтилена, полученного на катализаторе VC-2<sup>1)</sup>

| Полимер  | Доля фракции, % | M <sub>n</sub> кг/моль | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | CH <sub>3</sub> <sup>общ</sup> /1000С | CH <sub>3</sub> <sup>термин</sup> /1000С | CH <sub>3</sub> <sup>разв.</sup> /1000С | CH <sub>3</sub> <sup>разв.</sup> / (на полимерную цепь) |
|----------|-----------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|---|---|
| Исходный | -               | 10.6                   | 10.4                           | 3.9                                   | 2.6                                      | 1.3                                     | -   |
| F1       | 21.4            | 2.1                    | 2.0                            | -                                     | 13.3/12.8 <sup>2)</sup>                  | -                                       | -   |
| F2       | 13.9            | 7.7                    | 1.6                            | 3.3                                   | 3.6/4.0 <sup>2)</sup>                    | 0                                       | -   |
| F3       | 18.9            | 20                     | 4.0                            | 3.4                                   | 1.4                                      | 2.0                                     | 2.9   |
| F4       | 19.1            | 38                     | 3.7                            | 3.2                                   | 0.74                                     | 2.5                                     | 6.8   |
| F5       | 13.0            | 91                     | 3.3                            | 2.8                                   | 0.3                                      | 2.5                                     | 16.3  |
| F6       | 13.7            | 165                    | 3.0                            | 2.2                                   | 0.17                                     | 2.0                                     | 23.6  |
| Сумма    | -               | 8.5                    | 14.5                           | -                                     | 3.2                                      |   |   |

CH<sub>3</sub><sup>общ</sup> – общее число (CH<sub>3</sub>)/1000С по данным ИКС; CH<sub>3</sub><sup>термин</sup> – число терминальных CH<sub>3</sub>-групп/1000 С, рассчитанное по данным о величинах M<sub>n</sub> при условиях образования двух терминальных групп на одну полимерную цепь; (CH<sub>3</sub>)<sup>разв.</sup>/1000С число метильных разветвлений, рассчитанное как: (CH<sub>3</sub>)<sup>разв.</sup> = CH<sub>3</sub><sup>общ</sup> - CH<sub>3</sub><sup>термин</sup>

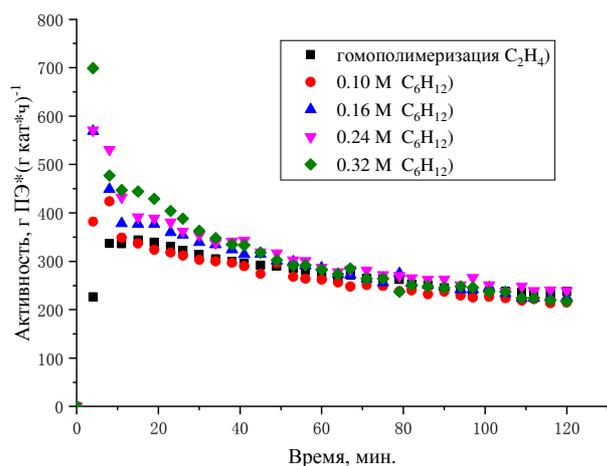
<sup>1)</sup> Условия полимеризации: 80 °С, P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 10 бар, P(H<sub>2</sub>) = 2 бар, [ТИБА] = 4.8 ммоль/л), 2 часа; выход полимера — 3.6 кг/г кат.

<sup>2)</sup> рассчитано из данных, полученных методом <sup>13</sup>С ЯМР:

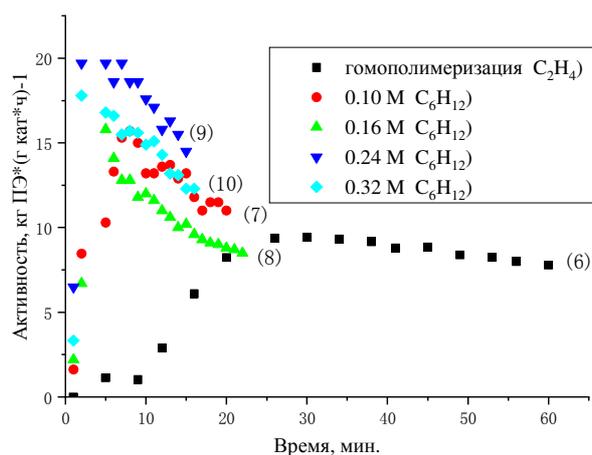


### 3.3.2 Сополимеризация этилена с гексеном-1 на ВМК с различным содержанием ванадия.

В таблице 3.9 представлены данные о влиянии содержания гексена-1 на активность катализаторов VC-1 и VC-2, молекулярно-массовые характеристики получаемых сополимеров и содержание бутильных разветвлений в сополимерах. При этом для поддержания близкой концентрации 1-гексена в реакционной среде (конверсия 1-гексена не более 15–20%) мы регулировали время полимеризации и нарабатывали не более 20 г полимера в каждом опыте. По этой причине, реакцию  $C_2/C_6$  сополимеризации на катализаторе VC-2, имеющем высокую активность на грамм катализатора в гомополимеризации этилена (таблица 3.9, оп. 6), проводили за короткое время (15–22 мин.) (таблица 3.9, оп. 7-10, рисунок 3.6 (б)). На катализаторе VC-1, имеющем низкую активность на грамм катализатора, сополимеризацию проводили в течение более длительного времени (120 минут) (таблица 3.9, оп. 2-5, рисунок 3.6 (а)).



(а) VC-1



(б) VC-2

Рисунок 3.6 — Кинетические кривые гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1 при различной концентрации гексена-1 на катализаторах VC-1 (а) и VC-2 (б) для опытов, представленных в таблице 3.9

Таблица 3.9 — Данные по сополимеризации этилена с 1-гексеном на ВМК с различным содержанием ванадия <sup>a)</sup>

| Оп. | Кат. <sup>a)</sup> | [C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ],<br>М | время<br>пол.,<br>мин. | выход,<br>г/(г<br>кат) | V <sub>р</sub> <sup>ак.</sup> ,<br>Кг ПЭ<br>(гV·ч) | V <sub>р</sub> <sup>макс.</sup> ,<br>Кг ПЭ<br>(гV·ч) | M <sub>w</sub> ,<br>кг/моль | M <sub>n</sub> ,<br>кг/моль | M <sub>w</sub> /<br>M <sub>n</sub> | (CH <sub>3</sub> )/1000 С <sup>b)</sup> |                                      |   | (бутил)/<br>1000 С <sup>d)</sup> | [C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ],<br>Мол. % |
|-----|--------------------|---|------------------------|------------------------|--|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---|--------------------------------------|---|----------------------------------|--|
|     |                    |   |                        |                        |  |  |                             |                             |                                    | (CH <sub>3</sub> <sup>общ</sup> )       | (CH <sub>3</sub> <sup>термин</sup> ) | CH <sub>3</sub> <sup>разв</sup> <sup>c)</sup> |                                  |  |
| 1   |                    | 0                                       | 120                    | 555                    | 232  | 292  | 420                         | 50                          | 8.4                                | 1.3                                     | 0.56                                 | 0.74  | -                                | 0  |
| 2   |                    | 0.1                                     | 120                    | 548                    | 225  | 354  | 410                         | 41                          | 10.0                               | 3.1                                     | 0.68                                 | 0.74  | 1.7                              | 0.34   |
| 3   | VC-1               | 0.16                                    | 120                    | 603                    | 250  | 475  | 362                         | 41                          | 8.8                                | 4.4                                     | 0.68                                 | 0.74  | 3.0                              | 0.60   |
| 4   |                    | 0.24                                    | 120                    | 630                    | 267  | 475  | 360                         | 37                          | 9.7                                | 4.6                                     | 0.76                                 | 0.74  | 3.1                              | 0.62   |
| 5   |                    | 0.32                                    | 120                    | 630                    | 258  | 583  | 360                         | 30                          | 12.0                               | 6.0                                     | 0.93                                 | 0.74  | 4.3                              | 0.87   |
| 6   |                    | 0                                       | 120                    | 13393                  | 168  | 248  | 365                         | 36                          | 10.1                               | 1.4                                     | 0.78                                 | 0.62  | -                                | 0  |
| 7   |                    | 0.1                                     | 20                     | 3893                   | 298  | 375  | 350                         | 33                          | 10.6                               | 3.4                                     | 0.85                                 | 0.62  | 1.9                              | 0.34   |
| 8   | VC-2               | 0.16                                    | 22                     | 3839                   | 260  | 394  | 290                         | 22                          | 13.2                               | 4.5                                     | 1.27                                 | 0.62  | 2.6                              | 0.52   |
| 9   |                    | 0.24                                    | 15                     | 4107                   | 420  | 500  | 250                         | 16                          | 15.6                               | 6.6                                     | 1.75                                 | 0.62  | 4.2                              | 0.85   |
| 10  |                    | 0.32                                    | 16                     | 3893                   | 360  | 438  | 245                         | 17                          | 14.4                               | 7.1                                     | 1.65                                 | 0.62  | 4.8                              | 0.97   |

<sup>a)</sup> Условия полимеризации: 80 °С, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 10 бар, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.5 бар, [ТИБА] = 4.8 ммоль/л

<sup>b)</sup> (CH<sub>3</sub><sup>общ</sup>) – общее число (CH<sub>3</sub>)/1000 С по данным ИКС; (CH<sub>3</sub><sup>термин</sup>) – число терминальных CH<sub>3</sub>-групп/1000 С, рассчитанное по данным о величинах M<sub>n</sub> при условии образования двух терминальных групп на одну полимерную цепь; (CH<sub>3</sub><sup>разв</sup>)/1000С число метильных разветвлений, рассчитанное как: (CH<sub>3</sub><sup>разв</sup>) = (CH<sub>3</sub><sup>общ</sup> - CH<sub>3</sub><sup>термин</sup>)

<sup>c)</sup> из данных анализа гомополимера этилена

<sup>d)</sup> (бутил) – количество бутильных разветвлений, рассчитанное как: (бутил) = (CH<sub>3</sub><sup>общ</sup> - CH<sub>3</sub><sup>термин</sup> - CH<sub>3</sub><sup>разв</sup>)

V<sub>р</sub><sup>макс</sup> – максимальное значение скорости полимеризации из данных, представленных на рисунке 3.6

Как видно из данных, представленных на рисунке 3.6, введение гексена-1 при полимеризации приводит к заметному изменению формы кинетических кривых, что особенно проявляется для катализатора VC-2 (рисунок 3.6, (б)). В случае гомополимеризации этилена на этом катализаторе (рисунок 3.6 (б), оп. 6) наблюдается достаточно длинный начальный период (27 мин.) увеличения активности до максимального значения. Введение гексена-1 в полимеризацию приводит к резкому сокращению этого периода (рисунок 3.6 (б), оп. 8-10). При этом достигаемая высокая активность существенно превышает максимальную активность при гомополимеризации этилена. Активность катализатора при сополимеризации заметно снижается со временем реакции до значений, соответствующих гомополимеризации этилена. Эти явления наблюдаются также и при сополимеризации на катализаторе VC-1, но в гораздо меньшей степени.

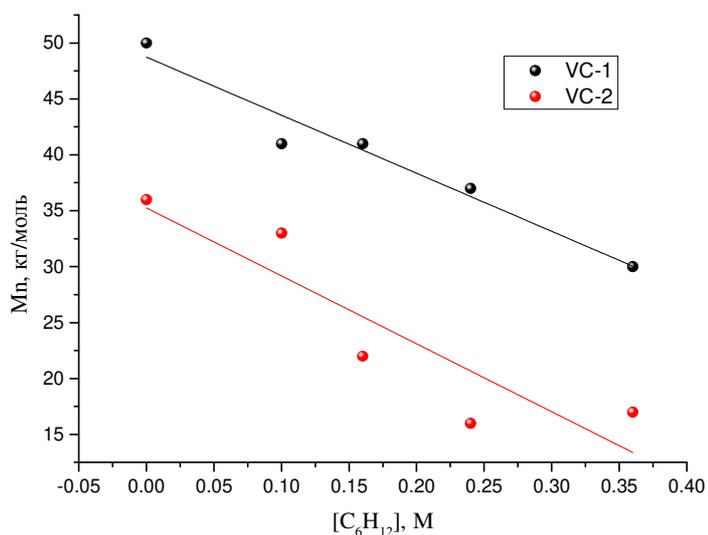


Рисунок 3.7 — Среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) сополимеров, полученных на ВМК с различным содержанием ванадия, в зависимости от концентрации гексена-1 в реакционной среде (по данным таблицы 3.9)

Как видно из данных, представленных в таблице 3.9 и на рисунке 3.7, при сополимеризации наблюдается снижение величины  $M_n$  для сополимеров, полученных на катализаторах VC-1 и VC-2 при увеличении концентрации гексена-1 в реакционной среде. Эти данные свидетельствуют о том, что в присутствии гексена-1 протекает дополнительная реакция переноса цепи с гексеном-1, как это наблюдается также и при сополимеризации этилена с гексеном-1 на нанесенных титан-магниевых катализаторах [220]. Можно отметить, что гомополиэтилен и сополимеры этилена с гексеном-1, полученные на катализаторе VC-2, имеют более низкую молекулярную массу по сравнению с полимерами, полученными на катализаторе

VC-1 (таблица 3.9 и рисунок 3.7). При этом сополимеры этилена с гексеном-1, полученные на обоих катализаторах, имеют более высокую полидисперсность (величину  $M_w/M_n$ ) по сравнению с гомополиэтиленом. Это особенно заметно для сополимеров, полученных на катализаторе VC-2 (таблица 3.9, оп. 6-10).

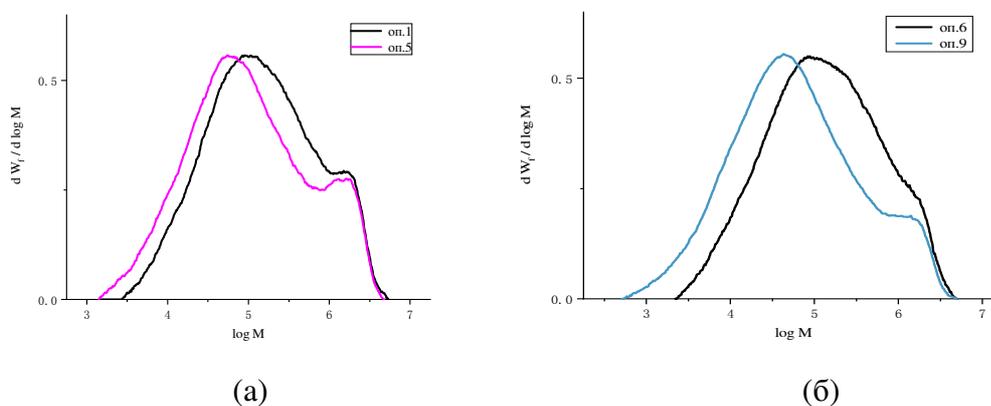


Рисунок 3.8 — Кривые ММР сополимеров этилена с гексеном-1 и гомополиэтиленов, полученных на катализаторах VC-1 (а) и VC-2 (б) (номера опытов соответствуют номерам в таблице 3.9)

Кривые ММР сополимеров в сравнении с кривыми ММР гомополиэтиленов представлены на рисунке 3.8. Из этих данных видно, что уширение ММР сополимеров, полученных на обоих катализаторах, происходит за счет снижения молекулярной массы и появления низкомолекулярной компоненты в области  $10^5$ – $10^3$  г/моль без изменения молекулярной массы высокомолекулярного плеча в области  $10^6$  г/моль. Из этих данных следует, что активные центры ванадий-магниевого катализатора, производящие высокомолекулярный гомополиэтилен, практически не участвуют в реакции переноса цепи с гексеном-1. Эти данные радикально отличаются от результатов, полученных при сополимеризации этилена с гексеном-1 на титан-магниевого катализаторах [221]. В случае сополимеризации этилена с гексеном-1 с использованием ТМК активные центры, образующие высокомолекулярный сополимер, обладают повышенной реакционной способностью в реакции переноса цепи с участием гексена-1. Это приводит к уменьшению ММР сополимера по сравнению с гомополиэтиленом.

В работе [220] предложен механизм реакции переноса цепи с участием  $\alpha$ -олефина, протекающей при сополимеризации этилена с гексеном-1 на титан-магниевого катализаторах. Предполагается, что первой стадией этой реакции является 2,1-присоединение гексена-1 к растущей полимерной цепи с последующим переносом атома водорода от алкильного разветвления, образовавшегося после 2,1-присоединения гексена-1, на координированный этилен. В соответствии с этой схемой, реакция переноса цепи с участием гексена-1 протекает на

активных центрах с пониженной региоспецифичностью. Данные о реакции переноса цепи с участием гексена-1, полученные для катализаторов VC-1 и VC-2, можно объяснить тем, что активные центры этих катализаторов, производящие высокомолекулярный полимер, обладают высокой региоспецифичностью, и на этих центрах практически не протекает реакция переноса цепи с участием гексена-1. Представленные данные о неоднородности активных центров ВМК в реакции переноса цепи с участием гексена-1, а также о влиянии этой неоднородности на полидисперсность (величину  $M_w/M_n$ ) получаемых сополимеров дополняют полученные нами данные [222] о неоднородности активных центров этих катализаторов в реакции переноса цепи с  $H_2$  при гомополимеризации этилена на катализаторах VC-1 и VC-2. При этом было установлено, что активные центры, производящие высокомолекулярный ПЭ, имеют пониженную реакционную способность в реакции переноса цепи с водородом, что является одной из причин образования полиэтилена с бимодальным ММР на V-Mg катализаторах при полимеризации этилена в присутствии водорода.

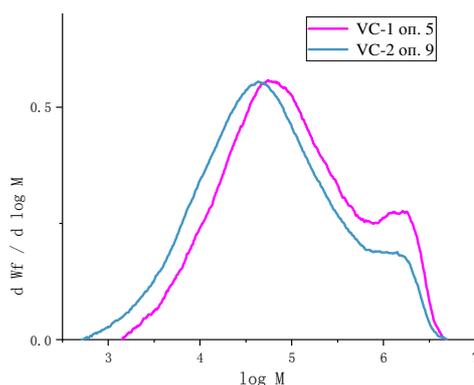


Рисунок 3.9 — Кривые ММР сополимеров с близким содержанием разветвлений в полимерной цепи, полученных на катализаторах VC-1 (оп. 5) и VC-2 (оп. 9) (номера опытов соответствуют номерам в таблице 3.9)

На рисунке 3.9 приведены кривые ММР сополимеров с близким содержанием разветвлений в полимерной цепи, полученных на катализаторах VC-1 и VC-2 (таблица 3.9, оп. 5 и 9). Соплимеры, полученные на обоих катализаторах, имеют широкое бимодальное ММР, но сополимер, полученный на катализаторе VC-2 с высоким содержанием ванадия имеет более широкое ММР ( $M_w/M_n = 15.6$ ) по сравнению с величиной  $M_w/M_n = 12.0$  для сополимера, полученного на катализаторе VC-1. На кривых ММР (рисунок 3.9) видно, что в сополимере, полученном на катализаторе VC-1, выше доля высокомолекулярного полимера, а в сополимере, полученном на катализаторе VC-2, выше доля низкомолекулярного сополимера. Снижение

молекулярной массы и появление низкомолекулярной компоненты в области  $10^3$  г/моль приводит к уширению ММР для сополимера, полученного на катализаторе VC-2.

Для оценки коэффициента реакционной способности сомономера ( $r_1$ ) при сополимеризации 1-гексена с этиленом на ВМК с различным содержанием ванадия, использовали известное упрощённое уравнение сополимеризации (1.6) (Глава 1) [139, 140], которое связывает концентрацию сомономера ( $\alpha$ -олефина) в реакционной среде с его содержанием в сополимере. Данные о влиянии соотношения  $[C_2H_6]/[C_2H_4]$  на содержание бутильных ответвлений в сополимерах, полученных с использованием катализаторов VC-1 и VC-2, представлены на рисунке 3.10. Рассчитанное значение  $r_1$  ( $30 \pm 0.5$ ) практически одинаково для обоих катализаторов. Это значение также близко к данным, представленным в работе [222] для сополимеризации этилена с гексен-1 на предыдущей модификации ВМК с более низкой активностью.

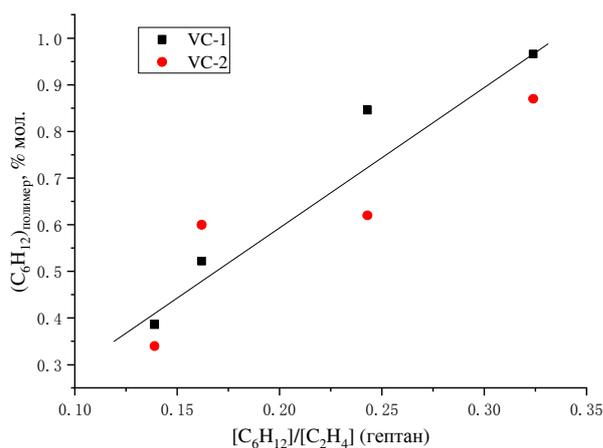


Рисунок 3.10 — Данные о влиянии соотношения  $[C_2H_6]/[C_2H_4]$  в гептане на содержание бутильных разветвлений в сополимерах, полученных с использованием катализатора VC-1 (---) и VC-2 (-.-)

### 3.3.3 Данные о распределении разветвлений в сополимерах этилена с гексеном-1, полученных на ванадий-магниевых катализаторах с различным содержанием ванадия.

Для определения распределения разветвлений в сополимерах с различной молекулярной массой были выбраны два образца сополимеров с близким содержанием бутильных разветвлений, полученные на катализаторах VC-1 и VC-2 (таблица 3.9, оп. 5 и 9). Эти образцы сополимеров были фракционированы на шесть фракций с различной молекулярной массой и узким распределением молекулярной массы.

При определении содержания бутильных разветвлений (содержания 1-гексена) в отдельных фракциях сополимеров этилена с 1-гексеном, полученных на ВМК, были учтены данные о содержании метильных разветвлений в этих фракциях. Как следует из данных таблицы 3.8 о содержании метильных разветвлений в отдельных фракциях полиэтилена, полученного на ВМК, эти разветвления содержатся только во фракциях полимера с  $M_n \geq 20$  кг/моль (на каждые 500 фрагментов ( $-\text{CH}_2-$ ) полимерной цепи приходится одно метильное разветвление). На основании данных таблицы 3.8, был выведен коэффициент пересчета ( $K$ ) содержания метильных разветвлений в этих фракциях из метильной разветвленности исходного полимера (3.1):

$$K = (\text{CH}_3^{\text{разв}}/1000\text{C}) (\text{фракция с } M_n \geq 20 \text{ кг/моль}) \quad (3.1)$$

(2.25 – среднее число метильных групп на 1000С в этих фракциях):  $(\text{CH}_3^{\text{разв}}/1000\text{C})$  (исходный полимер)

(1.3 – число метильных групп на 1000С в исходном полиэтилене) = 1.73.

Этот коэффициент был использован для расчета метильных разветвлений в различных фракциях полиэтиленов и сополимеров этилена с гексеном-1 с другой молекулярной массой, полученных при другом содержании водорода в полимеризационной среде. Исходные гомополиэтилены, полученные на катализаторах VC-1 и VC-2, имеют метильную разветвленность  $(\text{CH}_3^{\text{разв}}/1000\text{C})$  0.74 и 0.62, соответственно (таблица 3.9, оп. 1 и 6). Поэтому фракции этих полимеров (ПЭ и сополимеров этилена с 1-гексеном) с молекулярной массой  $\geq 20$  кг/моль (F2-F6) будут содержать 1.3 и 1.1  $\text{CH}_3^{\text{разв}}/1000\text{C}$ , соответственно.

Данные о содержании бутильных ответвлений в отдельных фракциях с различной молекулярной массой для сополимеров, полученных на катализаторах VC-1 и VC-2, представлены в таблице 3.10 и 3.11. Данные о распределении ответвлений в отдельных фракциях с различной молекулярной массой также показаны на рисунке 3.11.

Из представленных данных (рисунок 3.11) видно, что распределение бутильных разветвлений в отдельных фракциях полимеров с разными молекулярными массами для сополимеров, полученных с катализаторами VC-1 и VC-2, подобно: фракции F1-F5 с молекулярными массами в диапазоне 7-810 кг/моль содержат близкое количество разветвлений (3.4-4.4 бутильных групп на 1000 атомов углерода). Однако фракции F6 с самыми высокими значениями молекулярной массы (1020–1110 кг/моль) содержат большее количество бутильных разветвлений (5.4–5.8 бутильных групп на 1000 атомов углерода).

Таблица 3.10 — Данные о содержании бутильных разветвлений во фракциях с различной молекулярной массой для сополимера этилена с гексеном-1, полученного на катализаторе VC-1 (Таблица 3.9, оп. 5)

| Полимер          | Доля фракций, % | $M_p$<br>кг/<br>моль | $M_n$<br>кг/<br>моль | $M_w$<br>кг/<br>моль | $M_w/M_n$ | $(CH_3^{общ})$<br>/1000С | $(CH_3^{термин})$ /<br>1000С | $(CH_3^{разв})$<br>+<br>(Бутил)/1000С | (Бутил)/<br>1000С |
|------------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| исходный полимер |                 | 62                   | 36                   | 300                  | 8.3       | 6.0                      | 0.8                          | 5.2                                   | 4.3               |
| F1               | 11.9            | 8                    | 4.1                  | 7                    | 1.7       | -                        | 7.0                          | 10.4                                  | 3.4               |
| F2               | 18.1            | 29                   | 21                   | 31                   | 1.5       | 6.9                      | 1.3                          | 5.6                                   | 4.3               |
| F3               | 31.9            | 72                   | 46                   | 79                   | 1.7       | 6.1                      | 0.6                          | 5.5                                   | 4.2               |
| F4               | 14.4            | 200                  | 150                  | 490                  | 3.3       | 6.1                      | 0.2                          | 5.9                                   | 4.6               |
| F5               | 13.5            | 280                  | 290                  | 640                  | 2.2       | 5.3                      | 0.1                          | 5.2                                   | 3.9               |
| F6               | 10.2            | 1280                 | 640                  | 1020                 | 1.6       | 6.7                      | 0.02                         | 6.7                                   | 5.4               |
| сумма фракций    |                 | 58                   | 22                   | 291                  | 13.1      |                          |                              | 5.5                                   | 4.3               |

Таблица 3.11 — Данные по содержанию бутильных разветвлений во фракциях с различной молекулярной массой для сополимера этилена с гексеном-1, полученного на катализаторе VC-2 (таблица 3.9, оп. 9)

| Полимер          | Доля фракций, % | $M_p$<br>кг/мо<br>ль | $M_n$<br>кг/моль | $M_w$<br>кг/моль | $M_w/M_n$ | $CH_3^{общ}/$<br>1000С | $CH_3^{термин}/$<br>1000С | $(CH_3^{разв})+$<br>(Бутил)/<br>1000С | (Бутил)/<br>1000С |
|------------------|-----------------|----------------------|------------------|------------------|-----------|------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| Исходный полимер |                 | 43                   | 18               | 210              | 11.7      | 6.6                    | 1.6                       | 5.0                                   | 4.4               |
| F1               | 18.7            | 9                    | 4.3              | 8.6              | 2.0       | -                      | 6.5                       | 10.5                                  | 4.0               |
| F2               | 22.9            | 27                   | 21               | 29               | 1.4       | 6.8                    | 1.3                       | 5.5                                   | 4.4               |
| F3               | 28.8            | 72                   | 57               | 92               | 1.6       | 5.0                    | 0.5                       | 4.5                                   | 3.4               |
| F4               | 10.0            | 210                  | 140              | 270              | 1.9       | 5.2                    | 0.2                       | 5.0                                   | 3.9               |
| F5               | 11.7            | 480                  | 440              | 810              | 1.8       | 5.1                    | 0.06                      | 5.0                                   | 3.9               |
| F6               | 7.8             | 1290                 | 690              | 1100             | 1.6       | 6.9                    | 0.04                      | 6.9                                   | 5.8               |
| сумма фракций    |                 | 41                   | 17               | 240              | 14.0      |                        |                           | 5.1                                   | 4.2               |

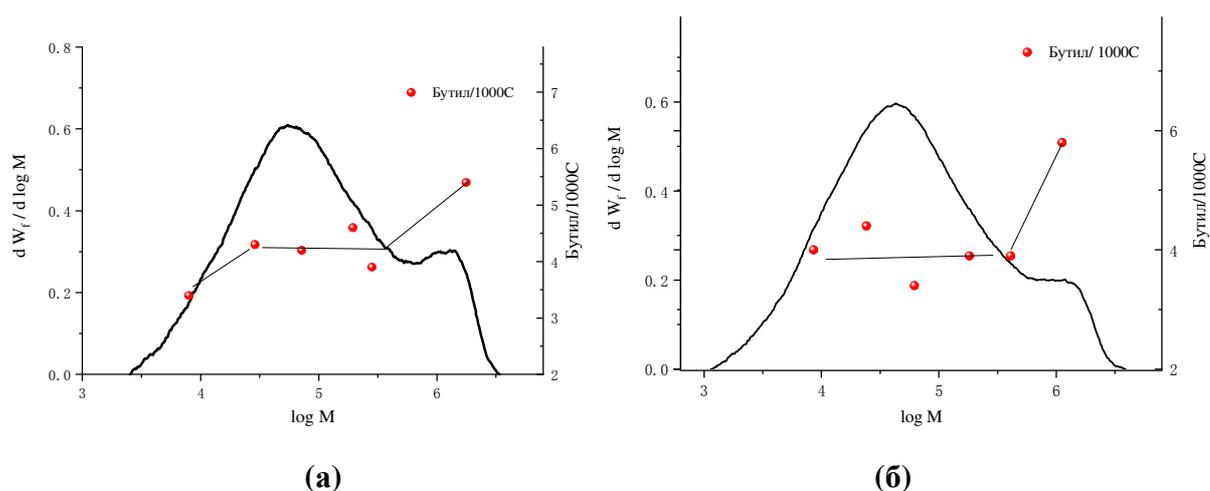


Рисунок 3.11 — Данные о распределении бутильных разветвлений в зависимости от молекулярной массы в сополимерах этилена с гексеном-1, полученных с использованием катализатора VC-1 (таблица 3.10) и катализатора VC-2 (таблица 3.11)

Противоположные данные были получены в случае сополимеризации этилена с гексеном-1 на титан-магниевых катализаторах, представленных в работах [220, 223]. В данном случае фракция с наиболее низкой молекулярной массой содержит в пять раз больше бутильных разветвлений по сравнению с фракцией с наиболее высокой молекулярной массой. Таким образом, активные центры VC-1 и VC-2, которые продуцируют фракцию сополимеров с наиболее высокой молекулярной массой, обладают большей реакционной способностью к встраиванию гексена-1 при сополимеризации этилена с гексеном-1.

### 3.3.4 Заключение к разделу 3.3

Ванадий-магниевые катализаторы VC-1 и VC-2 при гомополимеризации этилена образуют полимер, содержащий некоторое количество метильных разветвлений (1.3  $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ ). Найдено, что низкомолекулярные фракции ПЭ с молекулярной массой  $M_n$  менее 8 кг/моль практически не содержат метильных разветвлений, а более высокомолекулярные фракции с величинами  $M_n$  от 20 до 165 кг/моль, содержат метильные разветвления в количестве 2.0-2.5  $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ .

Введение гексена-1 при сополимеризации на катализаторах VC-1 и VC-2 приводит к изменению формы кинетических кривых: сокращению начального периода увеличения скорости полимеризации со временем и увеличению значения максимальной скорости полимеризации. Это явление наиболее заметно проявляется для катализатора VC-2 с повышенным содержанием ванадия. В этом случае максимальная активность катализатора

достигает 20 кг/г кат·ч (500 кг/г V·ч). С увеличением времени реакции скорость сополимеризации снижается до значений близких для гомополимеризации этилена.

Введение гексена-1 при сополимеризации на катализаторах VC-1 и VC-2 приводит к заметному снижению молекулярной массы сополимера за счет дополнительной реакции переноса цепи с участием гексена-1. Найдено также, что введение гексена-1 приводит к уширению ММР сополимера (увеличению величины  $M_w/M_n$ ) по сравнению с гомополиэтиленом. При этом уширение ММР происходит за счет снижения молекулярной массы ( $M_n$ ) в области 1-100 кг/моль без изменения молекулярной массы в области  $M_n > 500$  кг/моль. Этот результат свидетельствует о неоднородности активных центров ВМК в реакции переноса цепи с участием гексена-1. При этом активные центры ВМК, производящие высокомолекулярный полиэтилен, практически не участвуют в реакции переноса цепи с гексеном-1.

По данным о влиянии концентрации гексена-1 в реакционной среде на содержание бутильных разветвлений в сополимерах, полученных на катализаторах VC-1 и VC-2, рассчитана величина константы сополимеризации  $r_1$ , значение которой близко для обоих катализаторов и составляет  $30 \pm 0.5$ .

Получены данные о содержании бутильных разветвлений в отдельных фракциях сополимеров с различной молекулярной массой, синтезированных на катализаторах VC-1 и VC-2. Найдено, что сополимеры, полученные на этих катализаторах, имеют близкий характер распределения разветвлений: фракции с величиной  $M_w$  от 7 до 810 кг/моль содержат более низкое число разветвлений (3.4–4.4 Бутил/1000 С) по сравнению с высокомолекулярной фракцией с величиной  $M_w$  от 1020 до 1110 кг/моль, которая содержит более высокое число разветвлений (5.4-5.8 Бутил/1000 С). Активные центры этих катализаторов, которые обеспечивают получение сополимеров с наибольшей молекулярной массой, обладают более высокой реактивностью в процессе внедрения гексена-1 при сополимеризации этилена с гексеном-1. В этом случае характер распределения разветвлений во фракциях сополимеров с различной молекулярной массой, полученных на ВМК, резко отличается от результатов, получаемых на нанесенных титан-магниевых катализаторах. При сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на ТМК образуются сополимеры, в которых содержание разветвлений в низкомолекулярных фракциях существенно превышает содержание разветвлений в высокомолекулярных фракциях сополимеров [225].

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что титан-магниевый катализатор, содержащий в качестве активного компонента мономерные соединения  $Ti(II)$ , имеет повышенную сополимеризующая способность в реакциях этилена, как с гексеном-1, так и с пропиленом по сравнению с традиционным катализатором  $TiCl_4/MgCl_2$  и позволяет получать сополимеры этилена с гексеном-1 с более однородным распределением разветвлений. Установлено также, что этот ТМК может быть использован для получения с высоким выходом рентгеноаморфных этилен-пропиленовых эластомеров.

2. С использованием новой модификации высокоактивного ванадий-магниевого катализатора (ВМК) получены данные о влиянии содержания ванадия, а также условий полимеризации (водорода и гексена-1) на активность катализатора и молекулярную структуру получаемых полимеров.

3. Установлено, что образование полиэтилена (ПЭ) с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР) на ВМК связано с наличием в этих катализаторах двух групп активных центров, отличающихся реакционной способностью в реакции переноса полимерной цепи с водородом.

4. Найдено, что присутствие гексена-1 при сополимеризации на ВМК приводит к дополнительному уширению ММР сополимера за счет преимущественного снижения молекулярной массы сополимера в низкомолекулярной области. При этом активные центры ВМК, производящие высокомолекулярный полимер, практически не участвуют в реакции переноса цепи с гексеном-1. В то же время эти центры более реакционноспособны в реакции внедрения гексена-1, что приводит к повышенному содержанию бутильных разветвлений в высокомолекулярной фракции сополимеров.

5. Установлено, что характер распределения разветвлений во фракциях сополимеров с различной молекулярной массой, полученных на ВМК, резко отличается от результатов, получаемых на нанесенных ТМК. При сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на ТМК образуются сополимеры, в которых содержание разветвлений в низкомолекулярных фракциях существенно превышает содержание разветвлений в высокомолекулярных фракциях сополимеров.

6. Найденные кинетические особенности высокоактивных ВМК свидетельствуют об их перспективности для получения трубных и пленочных марок ПЭ по однореакторной схеме вместо двухреакторной схемы, используемой для получения бимодального ПЭ на традиционных титан-магниевых катализаторах.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

|       |  |
|-------|--|
| ПЭ    | — полиэтилен   |
| ПП    | — полипропилен   |
| ПЭВП  | — полиэтилен высокой плотности                               |
| ПЭНП  | — полиэтилен низкой плотности                                |
| ЛПЭНП | — линейный полиэтилен низкой плотности                       |
| ЭПДМ  | — этилен-пропилен-диеновый мономер                           |
| СЭП   | — этилен-пропиленовые сополимеры                             |
| СВМПЭ | — сверхвысокомолекулярный полиэтилен                         |
| ТЭМ   | — трансмиссионная электронная микроскопия                    |
| ЦН    | — катализаторы Циглера-Натта                                 |
| ТМК   | — титан-магниевые катализаторы                               |
| ВМК   | — ванадий-магниевые катализаторы                             |
| ИКСДО | — инфракрасная спектроскопия в варианте диффузного отражения |
| ТЭМ   | — трансмиссионная электронная микроскопия                    |
| ЯМР   | — ядерный магнитный резонанс                                 |
| ЭПР   | — электронный парамагнитный резонанс                         |
| РФЭС  | — рентгенофотоэлектронная спектроскопия                      |
| DFT   | — теория функционала плотности                               |
| ММ    | — молекулярная масса   |
| ММР   | — молекулярно-массовое распределение                         |
| АОС   | — алюминийорганическое соединение                            |
| ТИБА  | — триизобутилалюминий  |
| ТЭА   | — триэтилалюминий  |
| ДЭАХ  | — диэтилалюминийхлорид                                       |
| ДВЕ   | — дибутиловый эфир   |
| SPAN  | — величина распределения частиц по размеру                   |

## АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

**По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах:**

1. Mikenas T. B., Zhao Zenghui, **Guan P.**, Matsko M. A., Zakharov V. A. Ethylene polymerization over supported vanadium-magnesium catalysts with different vanadium content: the effect of hydrogen on molecular weight characteristics of the produced bimodal polyethylene // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – № 9. – P. 985.
2. Mikenas T. B., Zakharov V. A., **Guan P.**, Matsko M. A. Copolymerization of ethylene with alpha-olefins over supported titanium–magnesium catalysts containing titanium compounds in different oxidation and coordination states // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13. – № 8. – P. 5030.
3. Zhao Z., Mikenas T. B., **Guan P.**, Matsko M. A., Zakharov V.A., Wu W. Copolymerization of ethylene with 1-hexene over highly active supported Ziegler–Natta catalysts with vanadium active component but different vanadium contents // *Iranian Polymer Journal*. – 2024. DOI: 10.1007/s13726-024-01401-x.

**Основные результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях**

1. **Гуань П.** Исследование состава, структуры и каталитических свойств новых модификаций нанесенных катализаторов полимеризации этилена циглеровского типа, включающих соединения титана и ванадия. В сборнике МНСК-2020. Химия: Материалы 58-й Международной научной студенческой конференции 10-13 апреля 2020 г., – НГУ., 2020. – С.39. – ISBN 9785443710662.
2. **Гуань П.**, Микенас Т. Б., Мацько М. А., Захаров В. А. Полимеризация этилена на нанесенных ванадий-магниевых катализаторах с различным содержанием ванадия: влияние водорода на молекулярно-массовые характеристики получаемого бимодального ПЭ. В сборнике Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодёжная школа-конференция: сборник тезисов докладов, 16-18 мая 2023 г., Омск. – ИК СО РАН, 2023. – С.187. – ISBN 9785906376497.
3. **Гуань П.** Изучение сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на высокоактивных нанесенных катализаторах Циглера-Натта с ванадиевым активным компонентом. В сборнике Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. – ТПУ., 2023. – Т.2. – С.322. – ISBN 978-5-4387-1131-5.

4. **Гуань П.**, Микенас Т. Б., Мацько М. А., Захаров В. А. Влияние состава катализатора Циглера-Натта на состав и молекулярно-массовое распределение сополимеров этилена и гексена. *В сборнике Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024».* Сборник тезисов. ООО "Месол"., 2024. – С.471. – ISBN 978-5-605-20041-3.
5. Tatiana B. Mikenas, **Peng Guan**, Vladimir A. Zakharov, Mikhail A. Matsko. Features of the kinetics of ethylene polymerization and copolymerization of ethylene with  $\alpha$ -olefins and the molecular structure of polymers produced over new highly active supported Ziegler-Natta catalysts with vanadium active component. 2025 Asian Polyolefin Workshop and Petrochemical Industry Conference, March 21-25, Chengdu, China.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Spalding M. A., Ananda C. M. Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets Set. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. – 1416 p.
2. Albulnia A. R., Prades F., Jeremic, D. Multimodal polymers with supported catalysts // In: Springer. – 2019. – Vol. 9. – P. 852–864.
3. Nowlin T. E., T. E. Nowlin., T. E. Nowlin. Business and Technology of the Global Polyethylene Industry: An In-depth Look at the History, Technology, Catalysts, and Modern Commercial Manufacture of Polyethylene and Its Products. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. – 432 p.
4. Sauter D.W., Taoufik M., Boisson C. Polyolefins, a Success Story // Polymers. – 2017. – Vol. 9. – № 6. – P. 185.
5. Plastics Europe. Plastics – The Facts 2020. – Brussels: Plastics Europe, 2020. – 64 p.
6. Zucchini U., Cecchin G. Control of molecular-weight distribution in polyolefins synthesized with Ziegler-Natta catalytic systems // Industrial Developments. – 2005. – P. 101–153.
7. Li Pi Shan C. Mechanical properties of ethylene/1-hexene copolymers with tailored short chain branching distributions // Polymer. – 2002. – Vol. 43. – № 3. – P. 767–773.
8. Alt F. P., Böhm L. L., Enderle H. F., Berthold J. Bimodal polyethylene – interplay of catalyst and process // In: Macromolecular Symposia. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001. – Vol. 163. – № 1. – P. 135–144.
9. Cho H. S., Chung J. S., Han J. H., Ko Y. G., Lee W. Y. Polymerization of ethylene and ethylene/1-hexene over Ziegler-Natta/metallocene hybrid catalysts supported on MgCl<sub>2</sub> prepared by a recrystallization method // Journal of applied polymer science. – 1998. – Vol. 70. – № 9. – P. 1707–1715.
10. Göpperl L., Pernusch D., Schwarz J., Paulik C. Impact of polymerization process parameters on improved comonomer incorporation behavior in Ziegler-Natta catalysis // Macromolecular Reaction Engineering. – 2022. – Vol. 16. – № 2. – P. 2100042.
11. Masoori M., Rashedi R., Sepahi A., Jandaghian M. H., Nikzinat E., Houshmandmoayed S. Structure–performance relationship (SPR) of Ziegler-Natta catalysts (TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>-based) in ethylene/1-butene and ethylene/1-hexene copolymerization // Journal of Polymer Research. – 2022. – Vol. 29. – № 8. – P. 317.
12. Alghyamah A. A., Soares J. B. P. Simultaneous deconvolution of the bivariate distribution of molecular weight and chemical composition of polyolefins made with Ziegler-Natta catalysts // Macromolecular Rapid Communications. – 2009. – Vol. 30. – № 4–5. – P. 384–393.

13. Mikenas T. B., Zakharov V. A., Echevskaya L. G., Matsko M. A. Ethylene polymerization with supported vanadium-magnesium catalyst: Hydrogen effect // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2001. – Vol. 202. – № 4. – P. 475–481.
14. Patent. – № WO/1995/035163 Russian, Method of producing a deposited catalyst for the polymerisation of ethylene and copolymerisation of ethylene with  $\alpha$ -olefins / Zakharov V. A., Makhtarulin S. I., Sergeev S. A., Mikenas T. B., Nikitin V. E., Echevskaya L. G., Khmelinskaya A. D. опубл. 28.12.1995.
15. Zakharov V. A., Echevskaya L. G., Mikenas T. B. Studying of reaction of transfer of a polymeric chain with hydrogen at polymerization of ethylene over titanium-magnesium and vanadium-magnesium catalysts // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya B*. – 1991. – Vol. 33. – P. 102–104.
16. Matsko M. A., Echevskaya L. G., Zakharov V. A., Nikolaeva M. I., Mikenas T. B., Vanina M. P. Study of multi-site nature of supported Ziegler-Natta catalysts in ethylene-hexene-1 copolymerization // *Macromolecular Symposia*. – 2009. – Vol. 282. – № 1. – P. 157–166.
17. Aigner P., Averina E., Garoff T., Paulik C. Effects of alterations to Ziegler–Natta catalysts on kinetics and comonomer (1-butene) incorporation // *Macro Reaction Engineering*. – 2017. – Vol. 11. – № 6. – P. 1700009.
18. Echevskaya L. G., Matsko M. A., Mikenas T. B., Nikitin V. E., Zakharov V. A. Supported titanium–magnesium catalysts with different titanium content: Kinetic peculiarities at ethylene homopolymerization and copolymerization and molecular weight characteristics of polyethylene // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 102. – № 6. – P. 5436–5442.
19. Mikenas T. B., Tregubov A. A., Zakharov V. A., Echevskaya L. G., Matsko M. A. Titanium-magnesium catalysts for olefin polymerization-effect of titanium oxidation state on catalyst performance // *Polimery*. – 2008. – Vol. 53. – № 5. – P. 353–357.
20. Senso N., Praserttham P., Jongsomjit B., Taniike T., Terano M. Effects of Ti oxidation state on ethylene, 1-hexene comonomer polymerization by  $MgCl_2$ -supported Ziegler–Natta catalysts // *Polymer Bulletin*. – 2011. – Vol. 67. – № 9. – P. 1979–1989.
21. Mikenas T. B., Zakharov V. A., Nikitin V. E., Echevskaya L. G., Matsko M. A. Supported Ziegler type catalysts for production of polyethylene (PE): Effect of the composition of the active component, the methods of its formation, and the use of modifying agents on catalytic activity and molecular structure of PE and copolymers of ethylene with  $\alpha$ -olefins // *Catalysis in Industry*. – 2011. – Vol. 3. – № 2. – P. 122–127.
22. Zakharov V. A., Mikenas T. B., Makhtarulin S. I., Poluboyarov V. A., Pankratev Y. D. Study of supported titanium-magnesium and vanadium-magnesium catalysts for polymerization of

- ethylene containing different amounts of transition-metal // *Kinetics and Catalysis*. – 1989. – Vol. 29. – № 5-2. – P. 1103–1106.
23. Karol F. J., Cann K. J., Wagner B. E. W. Kaminsky, H. Sinn, Developments with high-activity titanium, vanadium, and chromium catalysts in ethylene polymerization // In: Kaminsky W., Sinn H. (eds.). *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*. – Berlin: Springer, 1988. – P. 149–161.
  24. Spitz R., Patin M., Robert P., Masson P., Cnrs J. D. The control of molecular weight distributions in Ziegler-Natta catalysis // In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – Vol. 89. – P. 109–118.
  25. Echevskaya L. G., Matsko M. A., Mikenas T. B., Zakharov V. A. Molecular mass characteristics of polyethylene produced with supported vanadium-magnesium catalysts // *Polymer International*. – 2006. – Vol. 55. – № 2. – P. 165–170.
  26. Wang D., Zhao Z., Mikenas T. B., Lang X., Echevskaya L. G., Zhao C., Matsko M. A., Wu Wei. A new high-performance Ziegler–Natta catalyst with vanadium active component supported on highly-dispersed MgCl<sub>2</sub> for producing polyethylene with broad/bimodal molecular weight distribution // *Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 3. – № 9. – P. 2377–2382.
  27. Matsko M. A., Echevskaya L. G., Mikenas T. B., Nikolaeva M. I., Vanina M. P., Zakharov V. A. Analysis of the molecular structure of ethylene hexene-1 copolymers produced over highly active supported Ziegler-Natta catalysts // *Catalysis in Industry*. – 2011. – Vol. 3. – № 2. – P. 109–115.
  28. Matsko M. A., Echevskaya L. G., Vanina M. P., Nikolaeva M. I., Mikenas T. B., Zakharov V. A. Study of the compositional heterogeneity of ethylene/1–hexene copolymers produced over supported catalysts of different composition // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 126. – № 6. – P. 2017–2023.
  29. Mikenas T. B., Koshevoy E. I., Zakharov V. A., Nikolaeva M. I. Formation of Isolated Titanium(III) Ions as Active Sites of Supported Titanium–Magnesium Catalysts for Polymerization of Olefins // *Macro Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 215. – № 18. – P. 1707–1720.
  30. Пат. – № RU2682163C1 Российская Федерация, Способ приготовления ванадиймагниевого катализатора полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами / Микенас Т. Б., Чжао Ц., Никитин В. Е., Фу И., Захаров В. А., Сун Л., Мацько М. А., У В., Бессуднова Е. В., Жень Х., Вэй Д., Ван Д. заявл. 31.10.2018; опубл. 15.03.2019.

31. Fan Z., Yu Y. Ziegler–Natta Catalysts // Encyclopedia of Polymer Science and Technology / Ed. by H. F. Mark. – 3rd ed. – Hoboken: Wiley, 2018. – P. 1–24.
32. Thakur A., Chammingkwan P., Wada T., Onishi R., Kamimura W., Seenivasan K., Terano M., Taniike T. Solution-state NMR study of organic components of industrial Ziegler-Natta catalysts: Effect of by-products on catalyst performance // Applied Catalysis A: General. – 2021. – Vol. 611. – P. 117971.
33. Busico V., Cipullo R., Mingione A., Rongo L. Accelerating the research approach to Ziegler–Natta catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55. – № 10. – P. 2686–2695.
34. Patent. – № US4298718A US, Catalysts for the Polymerization of Olefins / Galli P., Susa E., Drusco G. D., Mayr A., Giachetti E. заявл.14.10.1975; опубл. 03.11.1981.
35. Patent. – № YU35844B Yugoslavia, Process for Obtaining Catalysts for the Polymerization of Olefines / Mayr A., Paolo G., Galli P., Ermanno S., Susa E., Giovanni D. D., Di D. G., Ettore G., Giachetti E. заявл. 25.09.1969; опубл. 31.08.1991.
36. Kashiwa N. Super active catalyst for olefin polymerization // Polymer Journal. – 1980. – Vol. 12. – № 9. – P. 603–608.
37. Patent. – № US4399054A US, Catalyst components and catalysts for the polymerization of alpha-olefins / Ferraris M., Rosati F., Parodi S., Giannetti E., Motroni G., Albizzati E. заявл. 21.01.1981; опубл. 16.08.1993. <https://patents.google.com/patent/US4399054A/en>
38. Пат. – № 726702 СССР, Катализатор для полимеризации этилена / Захаров В. А., Махтарулин С. И., Ермакови Ю. И., Никитин В. Е. заявл. 16.02.1978; опубл. 7.08.1981.
39. Makhtarulin S. I., Moroz E. M., Vermel E. E., Zakharov V. A. Influence of the substructure of supported titanium-magnesium catalysts on their activity in olefin polymerization // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1978. – Vol. 9. – № 3. – P. 269–274.
40. Zakharov V. A., Bukatov G. D., Chumaevskii N. B., Yermakov Y. I. Study of the mechanism of propagation and transfer reactions in the polymerization of olefins by Ziegler-Natta catalysts, 4. The kinetic scheme for propagation and chain transfer reactions // Makromolekulare Chemie. – 1977. – Vol. 178. – № 4. – P. 967–980.
41. Yermakov Y. I., Zakharov V. A. The number of propagation centers in solid catalysts for olefin polymerization and some aspects of mechanism of their action // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1975. – Vol. 9. – P. 91.
42. Zakharov V. I., Chumaevskii N. B., Bukatova Z. K., Bukatov G. D., Yermakov Yu. I. Determination of the rate constants for chain transfer with the monomer and hydrogen in Ziegler-

- Natta polymerization // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1976. – Vol. 5. – № 4. – P. 429–434.
43. Захаров В. А., Букатова З. К., Махтарулин С. И., Чумаевский Н. Б., Ермаков Ю. И. Изучение реакций переноса при полимеризации этилена на высокоактивных титанмагниевого катализаторах // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1979. – Т. 21. – № 3. – С. 496–501.
44. Zakharov V. A., Chumayevskii N. B., Makhtarulin S. I., Bukatov G. D., Yermakov Y. I. Determination of the number of propagation centers and the propagation rate constant for ethylene polymerization on supported titanium catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1975. – Vol. 2. – № 4. – P. 329–335.
45. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Чумаевский Н. Б., Ермаков Ю. И. Определение числа центров роста и констант скоростей отдельных стадий процесса полимеризации олефинов на катализаторах Циглера-Натта // *Кинетика и катализ*. – 1977. – Т. 18. – № 4. – С. 848–861.
46. Zakharov V.A., Bukatov G.D., Yermakov Y.I. On the mechanism of olefin polymerization by Ziegler-Natta catalysts // In: *Industrial Developments*. – Berlin: Springer, 2005. – P. 61–100.
47. Букатов Г. Д., Захаров В. А., Барабанов А. А. Исследование механизма полимеризации олефинов на нанесенных катализаторах Циглера-Натта по данным о числе активных центров и константах скорости роста // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46. – № 2. – С. 180–190.
48. Киссин Ю. В., Ришина Л. А. Кинетика полимеризации пропилена и этилена на гетерогенных катализаторах Циглера-Натта: новые результаты // *Высокомолекулярные соединения*. – 2008. – Т. 50. – № 11. – С. 1911–1934.
49. Ashuiev A., Humbert M., Norsic S., Blahut J., Gajan D., Searles K., Klose D., Lesage A., Pintacuda G., Raynaud J., Monteil V., Copéret C., Jeschke G. Spectroscopic signature and structure of the active sites in Ziegler–Natta polymerization catalysts revealed by electron paramagnetic resonance // *Journal of the American Chemical Society*. – 2021. – Vol. 143. – № 26. – P. 9791–9797.
50. Ghasemi Hamedani N., Arabi H., Poorsank F. Towards the design of a mixture of diether and succinate as an internal donor in a  $MgCl_2$ -supported Ziegler–Natta catalyst // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44. – № 36. – P. 15758–15768.
51. Maslov D. K., Bukatov G. D. Titanium-magnesium catalysts for propylene polymerization: study of interrelations between composition, structure and activity // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 620. – P. 118157.

52. Bahri-Laleh N., Hanifpour A., Mirmohammadi S. A., Poater A., Nekoomanesh-Haghighi M., Talarico G., Cavallo L. Computational modeling of heterogeneous Ziegler–Natta catalysts for olefins polymerization // *Progress in Polymer Science*. – 2018. – Vol. 84. – P. 89–114.
53. Trivedi P. M., Gupta V. K. Progress in MgCl<sub>2</sub> supported Ziegler-Natta catalyzed polyolefin products and applications // *Journal of Polymer Research*. – 2021. – Vol. 28. – № 2. – P. 45.
54. Galli P., Vecellio G. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – Vol. 26. – № 8. – P. 1287–1336.
55. Kumawat J., Gupta V. K. Fundamental aspects of heterogeneous Ziegler–Natta olefin polymerization catalysis: an experimental and computational overview // *Polymer Chemistry*. – 2020. – Vol. 11. – № 38. – P. 6107–6128.
56. Zhou Y., Zhang R., Ren H., He X., Liu B., Zhao N., Liu B. Ethylene polymerization over novel organic magnesium based V/Ti bimetallic Ziegler-Natta Catalysts // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 908. – P. 121066.
57. D’Anna V., Norsic S., Gajan D., Sanders K., Pell A. J., Lesage A., Monteil V., Copéret C., Pintacuda G., Sautet P. Structural characterization of the EtOH–TiCl<sub>4</sub> –MgCl<sub>2</sub> Ziegler-Natta precatalyst // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – № 32. – P. 18075–18087.
58. Yancey D. F., Kisielowski C., Specht P., Rozeveld S., Kang J., Nickias P. Understanding Ziegler-Natta catalyst structure via low-dose transmission electron microscopy // *Microscopy and Microanalysis*. – 2018. – Vol. 24, Suppl. 1. – P. 1968–1969.
59. Asgari B. M. Application of Ziegler-Natta catalysts in the synthesis of polyolefin // *Progress in Chemical and Biochemical Research*. – 2021. – Vol. 4. – № 1. – P. 20–31.
60. Jha K. T., Shome A., Chawla P. A. Ziegler–Natta catalysts: applications in modern polymer science // *SynOpen*. – 2023. – Vol. 7. – № 3. – P. 293–296.
61. Al-Malaika S., Daraz U., Issenhuth S. Effect of processing conditions and catalyst type on the thermal oxidative degradation mechanisms and melt stability of metallocene and Ziegler-catalyzed ethylene-1-hexene copolymers // *Vinyl Additive Technology*. – 2022. – Vol. 28. – № 2. – P. 254–273.
62. Miftakhov E. N., Mustafina S. A., Mikhailova T. A. Investigation of the effect of continuous operation of the polymerization process in the presence of Ziegler-Natta catalysts on the molecular characteristics of the product // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 1745. – P. 012042.
63. Guo W., Yin J., Xu Z., Li W., Peng Z., Weststrate C. J., Yu X., He Y., Cao Z., Wen X., Yang Y., Wu K., Li Y., Niemantsverdriet J. W., Zhou X. Visualization of on-surface ethylene

- polymerization through ethylene insertion // *Science*. – 2022. – Vol. 375. – № 6585. – P. 1188–1191.
64. Zhang L., Yang X., Chu L., Sheng Y. Development strategies for high performance synthetic resins in china // *Chinese Journal of Engineering Science*. – 2020. – Vol. 22. – № 5. – P. 121–127.
65. Polyethylene market size, share and growth report, 2030 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyethylene-pe-market> (дата обращения: 23.02.2025).
66. Zhang M., Lynch D. T., Wanke S. E. Characterization of commercial linear low-density polyethylene by TREF-DSC and TREF-SEC cross-fractionation // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 75. – № 7. – P. 960–967.
67. Faldi A., Soares J. B. P. Characterization of the combined molecular weight and composition distribution of industrial ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – № 7. – P. 3057–3066.
68. DesLauriers P. J., McDaniel M. P. Short chain branching profiles in polyethylene from the Phillips Cr/silica catalyst // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2007. – Vol. 45. – № 15. – P. 3135–3149.
69. Białek M., Czaja K. The effect of the comonomer on the copolymerization of ethylene with long chain  $\alpha$ -olefins using Ziegler–Natta catalysts supported on  $MgCl_2(THF)_2$  // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – № 22. – P. 7899–7904.
70. Alizadeh A., Richardson L., Xu J., McCartney S., Marand H., Cheung Y. W., Chum S. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 1. Ethylene/1-octene copolymers // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32. – № 19. – P. 6221–6235.
71. Soares J. B. P. An overview of important microstructural distributions for polyolefin analysis // *Macromolecular Symposia*. – 2007. – Vol. 257. – № 1. – P. 1–12.
72. Cipriani C., Trischman C. A. New catalyst controls LLDPEs particle geometry // *Chemical Engineering*. – 1982. – Vol. 89. – № 10. – P. 66–67.
73. Budke C. C., Peat I. R. Testing: determining the n-hexane extractables content of polyolefin resins // *Plastics Engineering*. – 1992. – Vol. 48. – № 8. – P. 19–20.
74. Affatato S., Traina F. *Bio and medical tribology Elsevier // Tribology for Engineers*. – Elsevier, 2011. – P. 243–286.
75. Böhm L. L. Ethylene polymerization process with a highly active Ziegler–Natta catalyst: 1. Kinetics // *Polymer*. – 1978. – Vol. 19. – № 5. – P. 553–561.

76. Махтарулин С. И., Захаров В. А., Максимов Н. Г., Мороз Э. М., Ануфриенко В. Ф. Исследование процесса формирования активного компонента в титанмагние­вых катализаторах полимеризации этилена // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – № 2. – С. 439–445.
77. Zakharov V. A., Makhtarulin S. I., Poluboyarov V. A., Anufrienko V. F. Study of the state of titanium ions and the composition of the active component in titanium-magnesium catalysts for ethylene polymerization // Makromolekulare Chemie. – 1984. – Vol. 185. – № 9. – P. 1781–1793.
78. Sergeev S. A., Poluboyarov V. A., Zakharov V. A., Anufrienko V. F., Bukatov G. D. Propene polymerization on titanium-magnesium catalysts, 4. ESR Study of  $Ti^{3+}$  Ions // Makromolekulare Chemie. – 1985. – Vol. 187. – № 2. – P. 243–255.
79. Brant P., Specca A. N. Electron spin resonance, titanium oxidation state, and ethylene polymerization studies of a model supported Ziegler-Natta catalyst. Spectroscopic detection of titanium tetrachloride // Macromolecules. – 1987. – Vol. 20. – № 11. – P. 2740–2744.
80. Chien J. C. W., Hu Y. Superactive and stereospecific catalysts. III. Definitive identification of active sites by electron paramagnetic resonance // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1989. – Vol. 27. – № 3. – P. 897–913.
81. Zakharov V. A., Paukshtis E. A., Mikenas T. B., Volodin A. M., Vitus E. N., Potapov A. G. Surface acidic sites of highly disperse magnesium chloride: IR and ESR spectroscopy studies // Macromolecular Symposia. – 1995. – Vol. 89. – № 1. – P. 55–61.
82. Mori H., Iguchi H., Hasebe K., Terano M. Kinetic study of isospecific active sites formed by various alkylaluminiums on  $MgCl_2$ -supported Ziegler catalyst at the initial stage of propene polymerization // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1997. – Vol. 198. – № 4. – P. 1249–1255.
83. Kissin Y. V. Main kinetic features of ethylene polymerization reactions with heterogeneous Ziegler–Natta catalysts in the light of a multicenter reaction mechanism // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2001. – Vol. 39. – № 10. – P. 1681–1695.
84. Matsko M. A., Bukatov G. D., Mikenas T. B., Zakharov V. A. Ethylene polymerization with supported vanadium-magnesium catalyst: number of active centers and propagation rate constant // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2001. – Vol. 202. – № 8. – P. 1435–1439.
85. Liu B., Matsuoka H., Terano M. Stopped-flow techniques in Ziegler catalysis // Macromolecular Rapid Communications. – 2001. – Vol. 22. – № 1. – P. 1–24.

86. Matsuoka H., Liu B., Nakatani H., Nishiyama I., Terano M. Active sites deterioration of  $MgCl_2$ -supported catalyst induced by the electron donor extraction by alkylaluminium // *Polymer International*. – 2002. – Vol. 51. – № 9. – P. 781–784.
87. Bukatov G. D., Zakharov V. A., Barabanov A. A. Mechanism of olefin polymerization on supported Ziegler-Natta catalysts based on data on the number of active centers and propagation rate constants // *Kinetics and Catalysis*. – 2005. – Vol. 46. – № 2. – P. 166–176.
88. Taniike T., Terano M. Reductive formation of isospecific  $ti$  dinuclear species on a  $MgCl_2$  (110) surface in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2008. – Vol. 29. – № 17. – P. 1472–1476.
89. Tregubov A. A., Zakharov V. A., Mikenas T. B. Supported titanium-magnesium catalysts for ethylene polymerization: A comparative study of catalysts containing isolated and clustered titanium ions in different oxidation states // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – Vol. 47. – № 23. – P. 6362–6372.
90. Чумаченко Н. Н., Букатов Г. Д., Сергеев С. А., Захаров В. А. Состояние титана в нанесенных титанмагниевого катализаторах полимеризации пропилена // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Т. 52. – № 2. – С. 242–249.
91. Kissin Y. V. Active centers in Ziegler–Natta catalysts: formation kinetics and structure // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 292. – P. 188–200.
92. Koshevoy E. I., Mikenas T. B., Zakharov V. A., Volodin A. M., Kenzhin R. M. Formation of isolated titanium (III) ions in superactive titanium–magnesium catalysts with a low titanium content as active sites in ethylene polymerization // *Catalysis Communications*. – 2014. – Vol. 48. – P. 38–40.
93. Matsko M. A., Zakharov V. A., Nikolaeva M. I., Mikenas T. B. Kinetics of ethylene polymerization over titanium-magnesium catalysts: the reasons for the observed second order of polymerization rate with respect to ethylene // *Polyolefins Journal*. – 2015. – Vol. 2. – № 1. – P. 27–38.
94. Niyomthai T., Jongsomjit B., Praserttham P. Effect of hydrogen on catalytic activity of Ziegler-Natta catalysts prepared by different methods in ethylene polymerization // *Journal of Chemical Sciences*. – Vol. 8. – № 2. – P. 116.
95. Gholami Y., Abdouss M., Abedi S., Azadi F., Baniani P., Arsalanfar M. An investigation on polymerization of ethylene by Ziegler-Natta catalyst in the presence of a promoter: polymerization behavior and polymer microstructure // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. – 2018. – Vol. 13. – № 3. – P. 412–419.

96. Jiang B., Weng Y., Zhang S., Zhang Z., Fu Z., Fan Z. Kinetics and mechanism of ethylene polymerization with  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  model catalysts: effects of titanium content // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 360. – P. 57–65.
97. Zhang Z., Jiang B., He F., Fu Z., Xu J., Fan Z. Comparative study on kinetics of ethylene and propylene polymerizations with supported Ziegler–Natta catalyst: catalyst fragmentation promoted by polymer crystalline lamellae // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. №. 2. – P. 358.
98. Wada T., Funako T., Chammingkwan P., Thakur A., Matta A., Terano M., Taniike T. Structure-performance relationship of  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ -based Ziegler-Natta catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 389. – P. 525–532.
99. Zorve P., Linnolahti M. Catalytic reactions on magnesium dichloride clusters saturated by titanium tetrachloride // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 499. – P. 111314.
100. Piovano A., Wada T., Amodio A., Takasao G., Ikeda T., Zhu D., Terano M., Chammingkwan P., Groppo E., Taniike T. Formation of highly active Ziegler–Natta catalysts clarified by a multifaceted characterization approach // *ACS Catalysis*. – 2021. – Vol. 11. – № 22. – P. 13782–13796.
101. Mikenas T. B., Zakharov V. A., Matsko M. A. Kinetic features of ethylene polymerization over titanium–magnesium catalysts with different structures and morphology // *Iranian Polymer Journal*. – 2022. – Vol. 31. – № 4. – P. 471–484.
102. Patent. – № US4293673A US, Spheroidal polymerization catalyst, process for preparing, and use for ethylene polymerization / Hamer, A. D., Karol, F. J. заявл. 28.11.1979; опубл. 06.10.1981. <https://patents.google.com/patent/US4293673A/en?q=US4293673>
103. Böhm L. L. High mileage Ziegler-catalysts: excellent tools for polyethylene production // *Macromolecular Symposia*. – 2001. – Vol. 173. – № 1. – P. 53–64.
104. Kashiwa N. The discovery and progress of  $\text{MgCl}_2$ -supported  $\text{TiCl}_4$  catalysts // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2004. – Vol. 42. – № 1. – P. 1–8.
105. Galli P., Vecellio G. Polyolefins: the most promising large-volume materials for the 21st century // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2004. – Vol. 42. – № 3. – P. 396–415.
106. Пат. – № 2064836 Российская Федерация, Способ получения нанесенного катализатора для полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами / Захаров В. А., Махтарулин С.И., Сергеев С.А., Микенас Т.Б., Никитин В.Е., Ечевская Л.Г., Хмелинская А.Д. заявл. 20.06.1994; опубл. 10.08.1996. – 7 с.
107. Пат. – № 2257263 Российская Федерация, Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами с использованием

- этого катализатора / Микенас Т.Б., Никитин В.Е., and Захаров В.А. заявл. 8.04.2004; опубл. 27.07.2005. – 9 с.
108. Пат. – № RU2303608C1 Российская Федерация, Способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Никитин В. Е., Захаров В. А., Микенас Т. Б., Мозгунова, Н. В. заявл. 28.03.2006; опубл. 27.07.2007.
109. Пат. – № RU 2306178 C1 Российская Федерация, Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора / Захаров, В.А., Микенас, Т.Б., Никитин, В.Е., Кильдяшев, С.П. заявл. 1.08.2006; опубл. 20.09.2007. – 9 с.
110. Ikeda T., Wada T., Bando Y., Chammingkwan P., Taniike T. Bottom-up synthesis of multi-grained ziegler–natta catalyst based on MgO/MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> core–shell catalyst // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – № 9. – P. 1092.
111. Vittoria A., Meppelder A., Friederichs Nic., Busico V., Cipullo R. Ziegler-Natta catalysts: regioselectivity and “hydrogen response” // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 644–651.
112. Pongchan T., Praserttham P., Jongsomjit B. Gas-phase polymerization of ethylene over Ti-based Ziegler–Natta catalysts prepared from different magnesium sources // *Materials Today Chemistry*. – 2020. – Vol. 18. – P. 100366.
113. Микенас Т. Б., Витус Е. Н., Захаров В. А., Бедило А. Ф., Володин А. М. Идентификация методом ЭПР поверхностных кислотных центров хлорида магния // *Кинетика и катализ*. – 1997. – Т. 38. – № 1. – С. 150–154.
114. Giacalone F., Martín N. Fullerene polymers: synthetic strategies, properties and applications // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* / Ed. by H. F. Mark. – 3rd ed. – Hoboken: Wiley, 2007. – DOI: 10.1002/0471440264.pst553
115. Кошевой Е. И. Исследование состава, структуры и процессов формирования активных центров новых модификаций титан-магниевых катализаторов полимеризации этилена: дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2016. – 134 с.
116. Bazhenov A., Linnolahti M., Pakkanen T. A., Denifl P., Leinonen T. Modeling the stabilization of surface defects by donors in Ziegler–Natta catalyst support // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – № 9. – P. 4791–4796.
117. D’Amore M., Credendino R., Budzelaar P. H., Causá M., Busico V. A periodic hybrid DFT approach (including dispersion) to MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler–Natta catalysts–1: TiCl<sub>4</sub> adsorption on MgCl<sub>2</sub> crystal surfaces // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 286. – P. 103–110.
118. Andoni A., Chadwick J. C., Niemantsverdriet H. J. W., Thüne P. C. A preparation method for well-defined crystallites of MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalysts and their observation by

- AFM and SEM // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2007. – Vol. 28. – № 14. – P. 1466–1471.
119. Usami T., Takayama S., Yokoyama M., Kosugi N., Kuroda H. EXAFS and XANES studies on MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalyst // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters Edition*. – 1985. – Vol. 23. – № 8. – P. 427–432.
120. Da Silva Filho A. A., Martins Alves M. D. C., Dos Santos J. H. Z. XPS and EXAFS characterization of Ziegler–Natta catalyst systems // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 109. – № 3. – P. 1675–1683.
121. Stukalov D. V., Zilberberg I. L., Zakharov V. A. Surface species of titanium(IV) and titanium(III) in MgCl<sub>2</sub> -supported Ziegler–Natta catalysts. A periodic density functional theory study // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – № 21. – P. 8165–8171.
122. Seth M., Margl P. M., Ziegler T. A density functional embedded cluster study of proposed active sites in heterogeneous Ziegler–Natta catalysts // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – № 20. – P. 7815–7829.
123. Bahri-Laleh N., Correa A., Mehdipour-Ataei S., Arabi H., Haghighi M. N., Zohuri G., Cavallo L. Moving up and down the titanium oxidation state in Ziegler–Natta catalysis // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – № 4. – P. 778–783.
124. Barbé P. C., Cecchin G., Noristi L. The catalytic system Ti-complex/MgCl<sub>2</sub> // *Catalytical and Radical Polymerization*. – Berlin: Springer, – 1986. – P. 1–81.
125. Böhm L. L. The ethylene polymerization with Ziegler catalysts: fifty years after the discovery // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – Vol. 42. – № 41. – P. 5010–5030.
126. Dusseault J. J. A., Hsu C. C. MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler–Natta catalysts for olefin polymerization: basic structure, mechanism, and kinetic behavior // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. – 1993. – Vol. 33. – № 2. – P. 103–145.
127. Monaco G., Toto M., Guerra G., Corradini P., Cavallo L. Geometry and stability of titanium chloride species adsorbed on the (100) and (110) cuts of the MgCl<sub>2</sub> support of the heterogeneous Ziegler–Natta catalysts // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – № 24. – P. 8953–8962.
128. Mehdizadeh M., Karkhaneh F., Nekoomanesh M., Sadjadi S., Emami M., Teimoury H., Salimi M., Solà M., Poater A., Bahri-Laleh N., Posada-Pérez S. Influence of the ethanol content of adduct on the comonomer incorporation of related Ziegler–Natta catalysts in propylene (co)polymerizations // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 23. – P. 4476.
129. Natta G., Pasquon I. The kinetics of the stereospecific polymerization of  $\alpha$ -olefins // *Advances in Catalysis*. Vol. 11. – Amsterdam: Elsevier, 1959. – P. 1–66.

130. Cossee P. On the mechanism of cis-ligand insertion // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1966. – Vol. 85. – № 11. – P. 1151–1160.
131. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Дьячковский. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. – М.: Химия, 1976.
132. Nikolaeva M. I., Mikenas T. B., Matsko M. A., Echevskaya L. G., Zakharov V. A. Ethylene polymerization over supported titanium-magnesium catalysts: Effect of polymerization parameters on the molecular weight distribution of polyethylene // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 122. – № 5. – P. 3092–3101.
133. Gul'tseva N. M., Ushakova T. M., Aladyshev A. M., Raspopov L. N., Meshkova I. N. Influence of the nature of monomers on the activity of supported titanium catalysts in the  $\alpha$ -olefin polymerization // *Polymer Bulletin*. – 1992. – Vol. 29. – № 6. – P. 639–646.
134. Jaber I. A., Fink G. Active sites concentration in ethylene homo- and co-polymerization with 1-hexene using the highly active  $\text{TiCl}_4\text{MgH}_2\text{-AlEt}_3$  catalyst system // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1995. – Vol. 98. – № 3. – P. 135–141.
135. Sukulova V. V., Barabanov A. A., Matsko M. A., Zakharov V. A., Mikenas T. B. Kinetic features of ethylene copolymerization with 1-hexene over titanium-magnesium Ziegler–Natta catalysts: Effect of comonomer on the number of active centers and the propagation rate constant // *Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 369. – P. 276–282.
136. Kissin Y. V., Mink R. I., Nowlin T. E., Brandolini A. J. Kinetics and mechanism of ethylene homopolymerization and copolymerization reactions with heterogeneous Ti-based Ziegler–Natta catalysts // *Topics in Catalysis*. – 1999. – Vol. 7. – № 1/4. – P. 69–88.
137. Bortolussi F., Broyer J., Spitz R., Boisson C. Synthesis of silica-supported metallocene catalysts for olefin polymerization // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2002. – Vol. 203. – № 17. – P. 2501–2507.
138. Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Буният-Заде А. А., Букатов Г. Д., Плаксунов Т. К. Исследование реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 на нанесенных катализаторах // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1980. – Т. 22. – № 2. – С. 404–409.
139. Böhm L. L. Zur copolymerisation von ethylen und  $\alpha$ -olefinen mit Ziegler-katalysatoren // *Makromolekulare Chemie*. – 1981. – Vol. 182. – № 11. – P. 3291–3310.
140. Echevskaya L. G., Zakharov V. A., Bukatov G. D. Composition effect of highly active supported Ziegler catalysts for ethylene copolymerization with  $\alpha$ -olefins // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1987. – Vol. 34. – № 1. – P. 99–104.

141. Salakhov I. I., Mikenas T. B., Zakharov V. A., Kozlov V. G., Matsko M. A., Suslova T. N. Effect of mono- and multichlorinated organic compounds—chlorocyclohexane and hexachloro-p-xylene—on the catalytic properties of titanium–magnesium catalysts in the homo- and copolymerization of ethylene with 1-hexene // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Vol. 23. – № 18. – P. 10335.
142. Wahner U. M., Tincul I., Joubert D. J., Sadiku E. R., Forlini F., Losio S., Tritto I., Sacchi M. C. <sup>13</sup>C NMR study of copolymers of propene with higher 1-olefins with new microstructures by ansa-zirconocene catalysts // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol. 204. – № 14. – P. 1738–1746.
143. Zakharov V., Echevskaya L., Mikenas T., Matsko M., Tregubov A., Vanina M., Nikolaeva M. Supported Ziegler-Natta catalysts for ethylene slurry polymerization and control of molecular weight distribution of polyethylene // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2008. – Vol. 26. – № 5. – P. 553.
144. Ma Y., Reardon D., Gambarotta S., Yap G., Zahalka H., Lemay C. Vanadium-catalyzed ethylene–propylene copolymerization: the question of the metal oxidation state in Ziegler-Natta polymerization promoted by (β-diketonate)<sub>3</sub>V // *Organometallics*. – 1999. – Vol. 18. – № 15. – P. 2773–2781.
145. Gambarotta S. Vanadium-based Ziegler–Natta: challenges, promises, problems // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2003. – Vol. 237. – № 1–2. – P. 229–243.
146. Kissin Y. V. Isospecific polymerization of olefins with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts // *Isospecific Polymerization of Olefins*. – Washington, DC: Island Press, 1985. – P. 98–102, 139.
147. Kashiwa N., Tsutsui T., Toyota A. Solution copolymerization of ethylene with α-olefin by vanadium catalyst // *Polymer Bulletin*. – 1985. – Vol. 13. – № 6. – P. 511–517.
148. Chien J. C. W. Study of surface structures of submicron metal oxides by vanadium tetrachloride as a paramagnetic probe // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – Vol. 93. – № 19. – P. 4675–4684.
149. Damyanov D., Velikova M. Ethylene polymerization with a supported vanadium catalyst obtained by the molecular deposition method // *European Polymer Journal*. – 1979. – Vol. 15. – № 12. – P. 1075–1078.
150. Fricke R., Jerschewitz H.-G., Kazanskii V. B., Shvets V. A., Öhlmann G. Studies on catalytically active surface compounds, VIII. On the reaction of VCl<sub>4</sub> with aerosil // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1981. – Vol. 18. – № 3–4. – P. 465–471.

151. Kashiwa N., Tsutsui T. Ethylene polymerization by supported vanadium catalyst: effect of carrier on activity and relationship between concentration of V(III) and activity // *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1983. – Vol. 4. – № 7. – P. 491–495.
152. Cann K. J. Organohalide promotion of vanadium catalysts for ethylene polymerization // *Polymer Materials Science and Engineering*. – 1991. – Vol. 64. – P. 106–107.
153. Czaja K., Kovaleva N. Y. Silica powder obtained by sol-gel method as a support of organometallic vanadium catalyst for ethylene polymerization // *Polimery*. – 2004. – Vol. 49. – № 9. – P. 641–645.
154. Korach Ł., Czaja K., Mrowiec-Białoń J., Jarzębski A. Effect of silica-type sol-gel carrier's structure and morphology on a supported Ziegler–Natta catalyst for ethylene polymerization // *European Polymer Journal*. – 2006. – Vol. 42. – № 11. – P. 3085–3092.
155. Spitz R., Pasquet V., Patin M., Guyot A. The activation of supported vanadium catalysts in ethylene polymerization // In: Fink G., Mülhaupt R., Brintzinger H.H. (eds.). *Ziegler Catalysts*. – Berlin: Springer, 1995. – P. 401–411.
156. Hsieh H. L., McDaniel M. P., Martin J. L., Smith P. D., Fahey D. R. Polyolefin catalysts based on titanium and vanadium chlorides // *Advances in Polyolefins* / Ed. by R. B. Seymour, T. Cheng. – New York: Springer US, 1987. – P. 153–169.
157. Ribeiro M. R., Deffieux A., Fontanille M., Portela M. F. Homo and copolymerization of ethylene: improvement of supported vanadium catalysts performance by halocarbons // *Macro Chemistry & Physics*. – 1995. – Vol. 196. – № 11. – P. 3833–3844.
158. Adisson E., Deffieux A., Fontanille M. Polymerization of ethylene at high temperature by vanadium-based heterogeneous Ziegler–Natta catalysts. I. Study of the deactivation process // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1993. – Vol. 31. – № 3. – P. 831–839.
159. Adisson E., Deffieux A., Fontanille M., Bujadoux K. Polymerization of ethylene at high temperature by vanadium-based heterogeneous Ziegler–Natta catalysts. II. Study of the activation by halocarbons // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1994. – Vol. 32. – № 6. – P. 1033–1041.
160. Hagen H., Boersma J., Koten G. van Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler–Natta polymerization of  $\alpha$ -olefins // *Chemical Society Reviews*. – 2002. – Vol. 31. – № 6. – P. 357–364.
161. Al-Hillo M. R., Hartill D., Holly M. A., Haward R. N., Parsons I. W., Caunt A. D. Organomagnesium-reduced vanadium (IV) based catalysts for olefin polymerization // *Polymer*. – 1989. – Vol. 30. – № 7. – P. 1336–1341.

162. Hartill D., Parsons I. W., Caunt A. D. Novel polymerization catalysts for ethene based upon magnesium chloride supported vanadium chlorides // *European Polymer Journal*. – 1990. – Vol. 26. – № 5. – P. 529–533.
163. Zhou X., Lin S., Chien J. C. W. Magnesium chloride supported high mileage catalysts for olefin polymerization. XXI. Isospecific and regiospecific vanadium catalyst for propylene polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1990. – Vol. 28. – № 10. – P. 2609–2632.
164. Chien J. C. W., Zhou X., Lin S. Supported vanadium catalyst for isospecific propylene polymerization // *Macromolecules*. – 1989. – Vol. 22. – № 10. – P. 4134–4136.
165. Pasquet V., Spitz R. Irreversible activation effects in ethylene polymerization // *Makromolekulare Chemie*. – 1993. – Vol. 194. – № 2. – P. 451–461.
166. Czaja K., Białek M. Vanadium-based Ziegler-Natta catalyst supported on  $MgCl_2 (THF)_2$  for ethylene polymerization // *Macromolecular Rapid Communications*. – 1996. – Vol. 17. – № 4. – P. 253–260.
167. Микенас Т. Б., Захаров В. А. Полимеризация этилена в присутствии нанесенных катализаторов, содержащих хлорид ванадия и хлорид магния // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1984. – Т. 26. – № 7. – С. 483–485.
168. Микенас Т.Б. Разработка и исследование высокоактивных нанесенных ванадиймагниевого катализаторов для получения полиолефинов с регулируемой молекулярной структурой: дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 1992.
169. Пат. – № SU1121835A1 СССР, Катализатор для получения полиэтилена и сополимеров этилена с альфа-олефинами и способ его получения / Захаров В. А., Микенас Т. Б., Махтарулин С. И., Никитин В. Е., Сергеева Л. А., Злотников Л. М., Семенова А. С., Ечевская Л. Г., Григорьев В. А. заявл. 8.07.1983; опубл. 23.04.1987.
170. Захаров В. А., Микенас Т. Б., Ечевская Л. Г. Нанесенные ванадиймагниевого катализаторы: новые возможности регулирования молекулярной структуры полиэтилена и сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами // *Химическая промышленность*. – 1997. – Т. 74. – № 12. – С. 808–813.
171. Mikenas T. B., Zakharov V. A., Echevskaya L. G., Matsko M. A. Polymerization of ethylene in the presence of hydrogen over supported vanadium-magnesium catalysts // *Polimery*. – 2000. – Vol. 45. – № 5. – P. 349–352.
172. Boor J. The nature of the active site in the Ziegler-type catalyst // *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*. – 1967. – Vol. 2. – № 1. – P. 115–268.

173. Ribeiro M. R., Deffieux A., Fontanille M., Portela M. F. Synthesis and activity of vanadium-based supported catalysts for ethylene polymerization // *Applied Catalysis A: General*. – 1993. – Vol. 102. – № 1. – P. 1–12.
174. Evens G. G., Pijpers E. M. J., Seevens R. H. M., G. G. Evens, E. M. J. Pijpers, R. H. M. Seevens., G. G. Evens, E. M. J. Pijpers, R. H. M. Seevens. Transition metal catalyzed polymerizations: Ziegler-Natta and metathesis polymerizations. – Hoboken: CUP Archive, 1988. – 782 p.
175. Мацько М. А., Паукштис Е. А., Микенас Т. Б., Соболев А. П. Изучение методом ИК-спектроскопии диффузного отражения взаимодействия бензонитрила, СО и NO с ванадий-магниевыми катализаторами полимеризации этилена // *Кинетика и катализ*. – 1999. – Т. 40. – № 4. – С. 607–611.
176. Мацько М. А., Микенас Т. Б., Захаров В. А., Лапина О. Б., Полубояров В. А., Соболев А. П. Изучение взаимодействия тетрахлоорида ванадия и окситрихлоорида ванадия со спиртами и алкоксихлооридами алюминия // *Журнал неорганической химии*. – 1999. – Т. 44. – № 12. – С. 1999–2005.
177. Matsko M. A., Prosvirin I. P., Mikenas T. B., Zakharov V. A., Paukshits E. A., Bukhtiyarov V. I., Danilova I. G. Surface vanadium compounds in supported vanadium–magnesium catalysts for ethylene polymerization: X-ray photoelectron and infrared diffusion reflectance spectroscopy studies // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – Vol. 158. – № 1. – P. 443–446.
178. Лапина О. Б., Мацько М. А., Микенас Т. Б., Захаров В. А., Паукштис Е. А., Хабибулин Д. Ф., Соболев А. П. Изучение  $\text{VOCl}_3$ , закрепленного на поверхности  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ , методом ЯМР  $^{51}\text{V}$  // *Кинетика и катализ*. – 2001. – Т. 42. – № 4. – С. 609–617.
179. Матковский П. Е., Чирков Н. М. Полимеризация этилена на  $\text{VOCl}_3\text{-Al(изо-C}_3\text{H}_6)_3$  // *Кинетика и катализ*. – 1966. – Т. 7. – № 4. – С. 650–654.
180. Carrick W. L., Kluiber R. W., Bonner E. F., Wartman L. H., Rugg F. M., Smith J. J. Transition metal catalysts. I. Ethylene polymerization with a soluble catalyst formed from an aluminum halide, tetraphenyltin and a vanadium halide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1960. – Vol. 82. – № 15. – P. 3883–3887.
181. Christman D. L. Preparation of polyethylene in solution // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. – 1972. – Vol. 10. – № 2. – P. 471–487.
182. Cozewith C., Strate G. V. Ethylene-propylene copolymers. Reactivity ratios, evaluation, and significance // *Macromolecules*. – 1971. – Vol. 4. – № 4. – P. 482–489.
183. Davis T. E., Tobias R. L. The fractionation and molecular weight distribution of polypropylene // *Journal of Polymer Science*. – 1961. – Vol. 50. – № 153. – P. 227–243.

184. Herrmann C., Streck R. Beeinflussung von titanhaltigen Polymerisations-Katalysatoren durch zusätzliche Metalle // Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics. – 1981. – Vol. 94. – № 1. – P. 91–104.
185. Ahn T. O., Hong S. C., Huh W. S., Lee Y., Lee D. Modification of a Ziegler-Natta catalyst with a metallocene catalyst and its olefin polymerization behavior // Polymer Engineering & Science. – 1999. – Vol. 39. – № 7. – P. 1257–1264.
186. Mortimer G. A. Molecular weight and molecular weight distribution control in HDPE with  $\text{VOCl}_3$  - based Ziegler-Natta catalysts // Journal of Applied Polymer Science. – 1976. – Vol. 20. – № 1. – P. 55–61.
187. Karol F. J., Kao S. C. Ligand Effects at Transition Metal Centers for Olefin Polymerization // Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 89. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – P. 389–403
188. Henrici-Olive G., Olive S. Oligomerization of ethylene with soluble transitionmetal catalysts // Advances in Polymer Science. – 1974. – Vol. 15. – P. 1–30.
189. Kühlein K., Clauss K. Aufbaureaktionen des Äthylens an Methyltitanverbindungen // Makromolekulare Chemie. – 1972. – Vol. 155. – № 1. – P. 145–168.
190. Liu K., Liu Z., Cheng R., He X., Liu B. Mechanistic study of vanadium-modified and sulfation-modified Phillips catalyst // Molecular Catalysis. – 2021. – Vol. 513. – Article № 111777.
191. Ling S., Ren H., Zhang R., Liu Y., Liu B., Cheng R. Insights into the effect of vanadium on chromium vanadium Phillips catalysts for the ethylene polymerization // Polyolefins Journal. – 2020. – Vol. 7. – № 2. – P. 61–78.
192. Phillips A. M. F., Suo H., Guedes Da Silva M. D. F. C., Pombeiro A. J. L., Sun W. H. Recent developments in vanadium-catalyzed olefin coordination polymerization // Coordination Chemistry Reviews. – 2020. – Vol. 416. – P. 213332.
193. Salakhov I., Tkacheva E., Kozlov V., Galanin D., Sakhabutdinov A. A highly chlorinated xylene promoter for ethylene–propylene copolymerisation over a vanadium catalyst // RSC Advances. – 2021. – Vol. 11. – № 34. – P. 20916–20925.
194. Fu T., Liu Z., Cheng R., He X., Tian Z., Liu B. Ethylene polymerization over  $\text{MgCl}_2\text{SiO}_2$  bi-supported Ziegler–Natta hybrid titanium/vanadium catalysts // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2017. – Vol. 218. – № 13. – Article № 1700027.
195. Junghanns V. E., Gumboldt A., Bier G. Polymerisation von äthylen und propylen zu amorphen copolymerisaten mit katalysatoren aus vanadiumoxychlorid und aluminiumhalogenalkylen // Makromolekulare Chemie. – 1962. – Vol. 58. – № 1. – P. 18–42.
196. Лукач С. А., Спарлин Н. М. Сополимеры  $\alpha$ -олефинов // В кн.: Хэм Д. Сополимеризация. – В кн.: Справочник химика. Химия и химическая технология. – 1971. – С. 102.

197. Bier V. G., Gumboldt A., Schleitzer G. Wirkungsweise verschiedener Ziegler-Katalysatoren bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen und Eigenschaften der Polymerisate // *Makromolekulare Chemie.* – 1962. – Vol. 58. – № 1. – P. 43–64.
198. Karol F. J., Carrick W. L. Transition metal catalysts. VII. Identification of the active site in organometallic mixed catalysts by copolymerization kinetic studies // *Journal of the American Chemical Society.* – 1961. – Vol. 83. – № 12. – P. 2654–2658.
199. Баулин А. А., Родионов А. Г., Иванчев С. С., ГГольденберг А. Л., Асиновская И. С. Особенности влияния температуры на сополимеризацию этилена с пропиленом в присутствии высокоэффективной каталитической системы  $\text{TiCl}_4/\text{MgO}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  // *Высокомолекулярные соединения.* – 1981. – Т. 23. – № 4. – С. 262–266.
200. Hayashi T., Inoue Y., Chujo R. Ethylene-propylene copolymerization mechanism based on the sequence distributions determined by carbon-13 NMR spectra // *Macromolecules.* – 1988. – Vol. 21. – № 11. – P. 3139–3146.
201. Хэм Д. Сополимеризация // *Химия.* – 1971. – № 7. – С. 245.
202. Natta G., Mazzanti G., Valvassori A., Sartori G., Morero D. Copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche. Nota V: Copolimerizzazione etilene-propilene con catalizzatori preparati da alogenuri di titanio (Ethylene copolymerization with aliphatic alpha-olefins. Note V: Ethylene-propylene copolymerization with catalysts prepared from titanium halides) // *Chimica e Industria.* – 1958. – Vol. 40. – P. 896.
203. Chu K. J., Soares J. B. P., Penlidis A., Ihm S. K. The influence of the  $\text{Ti}^{3+}$  species on the microstructure of ethylene/1-hexene copolymers // *Macromolecular Chemistry and Physics.* – 1999. – Vol. 200. – № 6. – P. 1298–1305.
204. Coutinho F. M. B., Xavier J. L. L. Ethylene-propylene copolymers by a supported Ziegler-Natta catalyst based on  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  // *Polymer Bulletin.* – 1997. – Vol. 39. – № 2. – P. 133–140.
205. Bucci G., Simonazzi T. Contribution to the study of ethylene-propylene copolymers by infrared spectroscopy. Distribution of the monomeric units // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* – 1964. – Vol. 7. – № 1. – P. 203–212.
206. Van Schooten J., Duck E. W., Berkenbosch R. The constitution of ethylene-propylene copolymers // *Polymer.* – 1961. – Vol. 2. – P. 357–363.
207. Ечевская Л. Г., Букатов Г. Д., Захаров В. А., Носов А. В. Исследование молекулярной структуры сополимеров этилена с пропиленом, полученных на высокоактивных нанесенных катализаторах циглеровского типа. Б // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 1987. – Т. 29. – № 2. – С. 149–153.

208. Białek M., Fryga J. Copolymerization of ethylene with selected vinyl monomers catalyzed by group 4 metal and vanadium complexes with multidentate ligands: a short review // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 24. – Article № 4456.
209. Patent. – № RU2320410 (C1) Russian, Method of preparing catalyst and ethylene polymerization process utilizing this catalyst / Mikenas T.J.B., Nikitin V.E.E., Zakharov V.A., Mozgunova N.V. опубл. 27.03.2008.
210. Fischer E. O., Hafner W. Di-benzol-chrom: über aromatenkomplexe von metallen I // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1955. – Vol. 10. – № 12. – P. 665–668.
211. Albizzati E., Giannini U., Balbontin G., Camurati I., Chadwick J. C., Dall’Occo T., Dubitsky Y., Galimberti M., Morini G., Maldotti A. Propylene polymerization with catalysts containing divalent titanium // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1997. – Vol. 35. – № 13. – P. 2645–2652.
212. Fowles G. W., Hoodless R. A. The reaction of titanium halides with tertiary amines // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1963. – P. 33–38.
213. Makino K., Tsuda K., Takaki M. Preparation of a soluble  $TiCl_3$  catalyst for copolymerization of ethylene with propene — A new reduction method of  $TiCl_4$  with hydrogen // *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1990. – Vol. 11. – № 5. – P. 223–227.
214. Randall J. C. Methylene sequence distributions and number average sequence lengths in ethylene-propylene copolymers // *Macromolecules*. – 1978. – Vol. 11. – № 1. – P. 33–36.
215. Echevskaya L. G., Zakharov V. A., Golovin A. V., Mikenas T. B. Molecular structure of polyethylene produced with supported vanadium-magnesium catalyst // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1999. – Vol. 200. – № 6. – P. 1434–1438.
216. Barabanov A. A., Bukatov G. D., Zakharov V. A., Semikolenova N. V., Echevskaja L. G., Matsko M. A. Kinetic peculiarities of ethylene polymerization over homogeneous bis(imino)pyridine Fe(II) catalysts with different activators // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2005. – Vol. 206. – № 22. – P. 2292–2298.
217. Werber F. X., Benning C. J., Wszolek W. R., Ashby G. E. Crystalline titanium dichloride — An active catalyst in ethylene polymerization. I. Catalyst activation // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. – 1968. – Vol. 6. – № 4. – P. 743–754.
218. Bukatov G. D., Zakharov V. A., Ermakov Y. I. On the nature of active centers during polymerization of ethylene on titanium dichloride // *Kinetika i Kataliz*. – 1971. – Vol. 12. – P. 743.
219. Garoff T., Mannonen L., Väänänen M., Eriksson V., Kallio K., Waldvogel P. Chemical composition distribution study in ethylene/1-hexene copolymerization to produce LLDPE

- material using  $\text{MgCl}_2\text{-TiCl}_4$ -based Ziegler-Natta catalysts // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 115. – № 2. – P. 826–836.
220. Nikolaeva M. I., Matsko M. A., Mikenas T. B., Echevskaya L. G., Zakharov V. A. Copolymerization of ethylene with  $\alpha$ -olefins over supported titanium–magnesium catalysts. II. Comonomer as a chain transfer agent // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 125. – № 3. – P. 2042–2049.
221. Matsko M., Zakharov V. Heterogeneity of active sites in the polymer chain transfer reactions at olefin polymerization over multisite supported Ziegler–Natta catalysts // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 21. – P. 4316.
222. Mikenas T. B., Zhao Z., Guan P., Matsko M. A., Zakharov V. A. Ethylene polymerization over supported vanadium-magnesium catalysts with different vanadium content: the effect of hydrogen on molecular weight characteristics of the produced bimodal polyethylene // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – № 9. – P. 985.
223. Nikolaeva M. I., Matsko M. A., Mikenas T. B., Echevskaya L. G., Zakharov V. A. Copolymerization of ethylene with  $\alpha$ -olefins over supported titanium–magnesium catalysts. I. Effect of polymerization duration on comonomer content and the molecular weight distribution of copolymers // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 125. – № 3. – P. 2034–2041.
224. Mikenas T. B., Zakharov V. A., Guan P., Matsko M. A. Copolymerization of ethylene with alpha-olefins over supported titanium–magnesium catalysts containing titanium compounds in different oxidation and coordination states // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13. – № 8. – P. 5030.
225. Zhao Z., Mikenas T. B., Guan P., Matsko M. A., Zakharov V. A., Wu W. Copolymerization of ethylene with 1-hexene over highly active supported Ziegler–Natta catalysts with vanadium active component but different vanadium contents // *Iranian Polymer Journal*. – 2024. DOI: 10.1007/s13726-024-01401-x.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

*Оборудование, используемое в работе для анализа свойств полимеров*



Рисунок А1 — Лазерный дифракционный анализатор размера частиц Master Sizer 2000

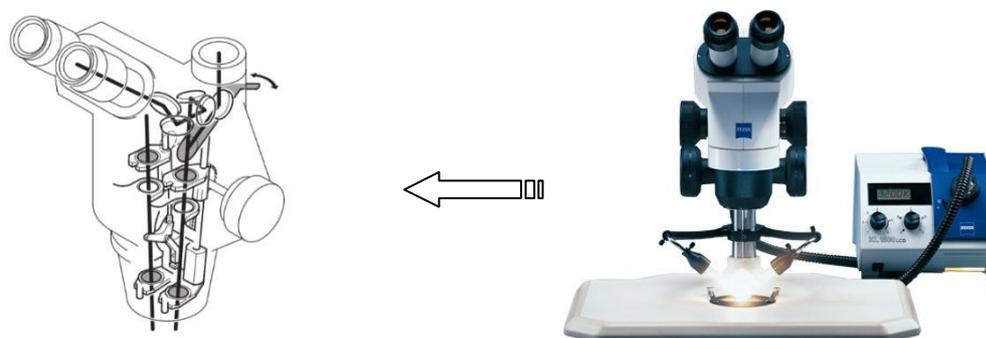


Рисунок А2 — Стереомикроскоп Stemi 2000-С и его оптическая схема

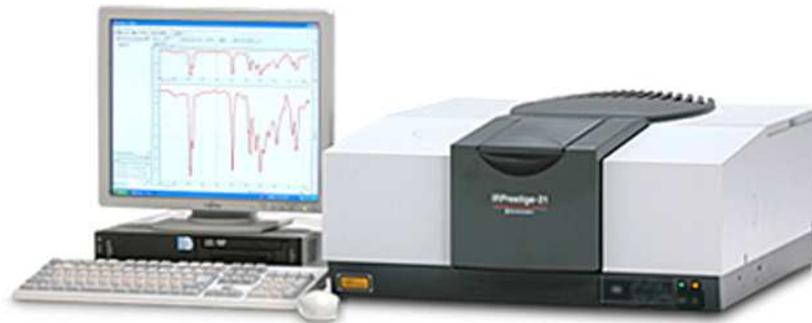


Рисунок А3 — Инфракрасный Фурье-спектрометр FTIR 8400S



Рисунок А4 — Гель-проникающая хроматография (ГПХ) PL 220

*Результаты разложения кривых ММР ПЭ, полученных на ВМК с различным содержанием ванадия, синтезированных при различной концентрации водорода*

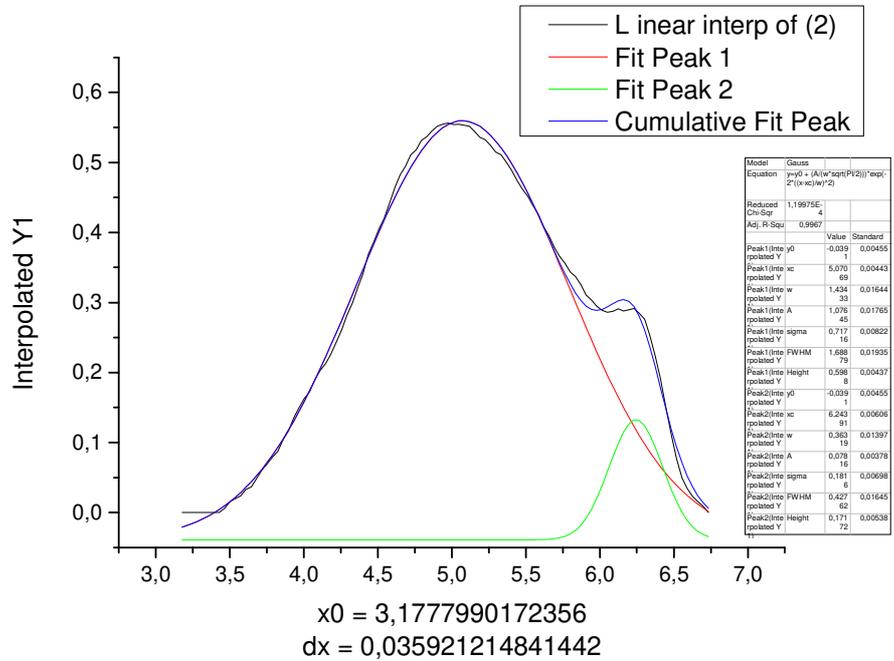


Рисунок Б1 — Результат разложение кривой ММР ПЭ, полученного на VC-1 при  $[H_2]/[C_2H_4]$  (гептан) = 0.0081 (таблица 3.6, условия оп. 2)

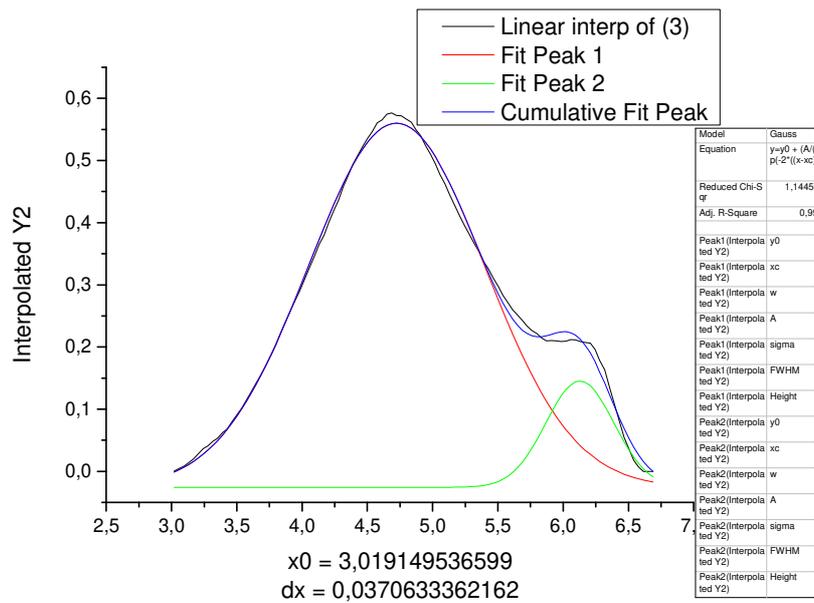


Рисунок Б2 — Результат разложение кривой ММР ПЭ, полученного на VC-1 при  $[H_2]/[C_2H_4]$  (гептан) = 0.0162 (таблица 3.6, условия оп. 3)

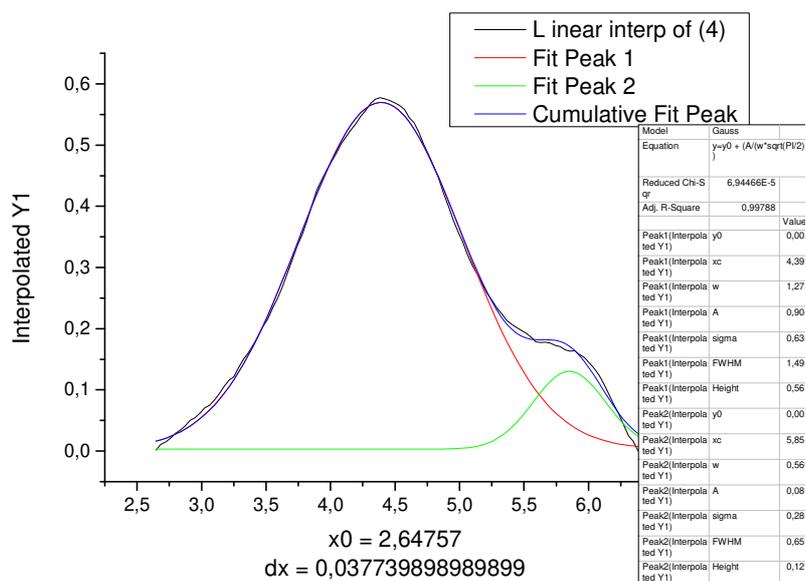


Рисунок Б3 — Результат разложение кривой ММР ПЭ, полученного на VC-1 при  $[H_2]/[C_2H_4]$  (гептан) = 0.0324 (таблица 3.6, условия оп. 4)

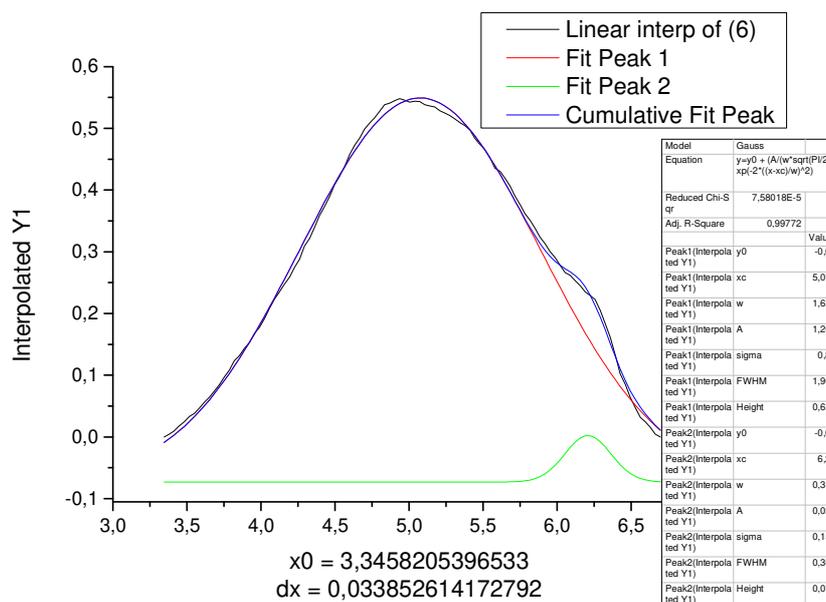


Рисунок Б4 — Результат разложение кривой ММР ПЭ, полученного на VC-2 при  $[H_2]/[C_2H_4]$  (гептан) = 0.0081 (таблица 3.6, условия оп. 6)

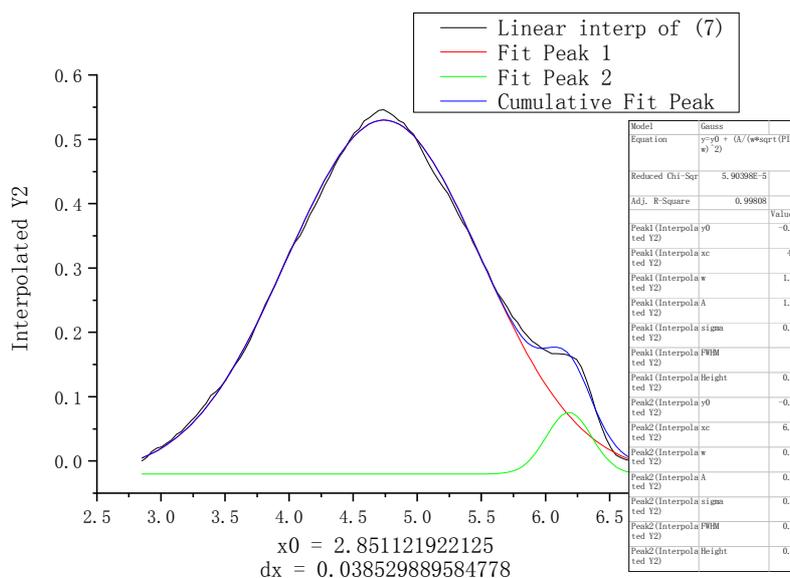


Рисунок Б5 — Результат разложение кривой ММР ПЭ, полученного на VC-2 при  $[H_2]/[C_2H_4]$  (гептан) = 0.0162 (таблица 3.6, условия оп. 7)

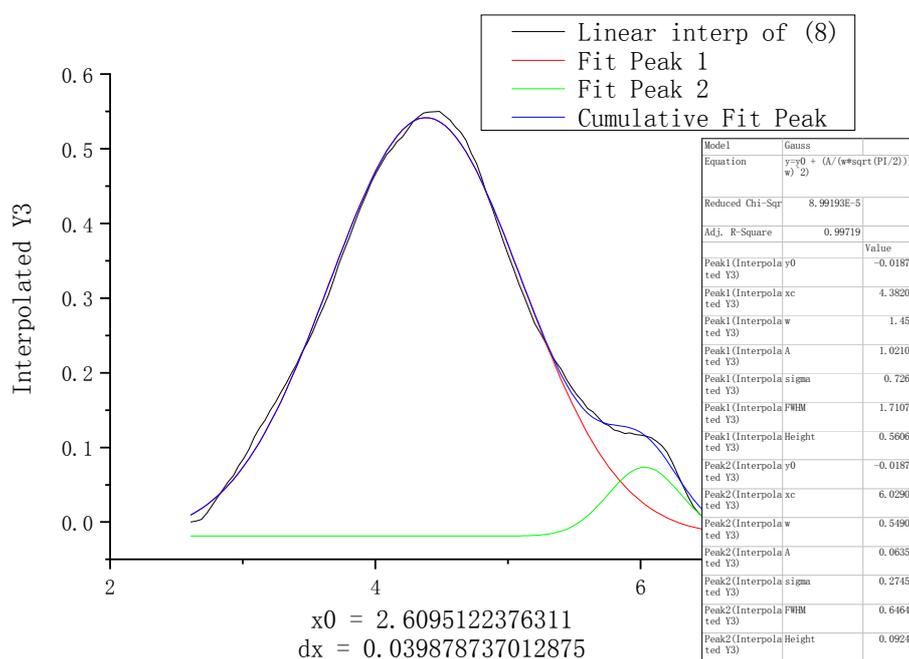


Рисунок Б6 — Результат разложение кривой ММР ПЭ, полученного на VC-2 при  $[H_2]/[C_2H_4]$  (гептан) = 0.0324 (таблица 3.6, условия оп. 8)