

На правах рукописи

Гуань Пэн

Гуань Пэн

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

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор химических наук
Микенас Татьяна Борисовна

Официальные оппоненты: Ивченко Павел Васильевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Файнгольд Евгений Ефимович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН

Ведущая организация: Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН)

Защита состоится "25" июня 2025 г. в 16 часов

на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

" 25 "апреля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Полиэтилен (ПЭ) является наиболее широко используемым полимером в мире. Его годовой объем производства превышает 100 миллионов тонн, что составляет ~40% от общего мирового потребления всех термопластов. Объем производства полиэтилена постоянно растет. 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 ПЭ в мире производится с использованием высокоактивных катализаторов Циглера-Натта (ЦН), которые содержат хлориды титана, нанесенные на носитель, содержащий $MgCl_2$ (нанесенные титанмагниевые катализаторы ТМК), в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором (АОС). Большинство производимых марок полиэтилена являются сополимерами этилена с α -олефинами. Для полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), предназначенного для изготовления труб, а также линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), из которого изготавливают высокопрочные пленки, очень важно контролировать молекулярно-массовое распределение (ММР) и распределение разветвлений в составе полимера. Основная технология получения трубных марок полиэтилена с широким бимодальным ММР при использовании Ti-Mg катализатора базируется на применении tandemных реакторов с различными условиями полимеризации.

Состав активного компонента может оказывать значительное влияние на молекулярно-массовые характеристики полиэтилена и сополимеров этилена с α -олефином. Существуют некоторые возможности регулирования свойств ТМК при изменении состава активного компонента. Кардинальное изменение каталитических свойств нанесенного катализатора ЦН происходит при замене активного компонента хлорида титана на хлорид ванадия. Установлено, что нанесенные на $MgCl_2$ ванадиймагниевые катализаторы (ВМК), обладающие высокой сополимеризующей способностью, существенно отличаются от ТМК в отношении регулирования молекулярной структуры полиэтилена и сополимеров этилена с α -олефином, в частности, возможностью образования гомополиэтилена и сополимеров этилена с α -олефинами с широким бимодальным ММР в одном реакторе полимеризации с полидисперсностью (значениями M_w/M_n) в диапазоне 15-33^{1, 2)}.

¹⁾ Echevskaya L. G. et al. Polym. Int. – 2006. – Vol. 55. – P. 165–170.

²⁾ Wang D. et al. Polym. Chem. – 2012. – Vol. 3. – P. 2377–2382.

³⁾ Пат. РФ № RU2682163C1, заявл. 31.10.2018; опубл. 15.03.2019.

Следует отметить, что известные данные о свойствах нанесенных катализаторов ЦН получены для каталитических систем с не оптимальной для технологии полимеризации морфологией частиц катализатора и недостаточно высокой активностью. В Институте катализа СО РАН были найдены новые способы приготовления носителя–активированного δ - MgCl_2 , с использованием которого были получены новые модификации высокоактивных ТМК и ВМК с улучшенной морфологией частиц катализаторов и повышенной активностью³⁾.

В настоящей работе для исследования были использованы новые модификации высокоактивных нанесенных титан- и ванадиймагниевого катализаторов с улучшенной морфологией и различным содержанием ванадия для суспензионной полимеризации этилена (средний размер частиц 7–12 мкм, узкое распределение частиц по размеру (величина SPAN < 1.0)).

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

Для решения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

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

2. Изучение влияния содержания ванадия в ВМК и условий полимеризации (водород, сомомер) на каталитическую активность, а также на молекулярно-массовые характеристики и структуру получаемых гомополимеров этилена, а также сополимеров этилена с α -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 распределения 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-магниевого катализаторов (ТМК), содержащих в качестве активного компонента изолированные соединения Ti^{2+} и Ti^{3+} и ассоциированные соединения $(\text{TiCl}_3)_n$, в процессе сополимеризации этилена с α -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 α -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 ванадиймагниевого катализатора (ВМК), имеющих повышенную активность, на молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров и сополимеризующую способность этих катализаторов при сополимеризации этилена с α -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 гексеном-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-магниевого катализаторах в реакции переноса цепи с водородом и реакции присоединения α -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 однореакторной 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 нанесённых титан- и ванадий-магниевого 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 молекулярно-массовым распределением (PolymerChar PREP mc²), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ядерного магнитного резонанса (¹³C{¹H} ЯМР).

Полимеризация этилена и сополимеризация этилена с α -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 α -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 α -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 α -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 α -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 α -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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, в соответствии с которой сформулированы цели и задачи работы. Приведены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **главе 1** диссертации приведен обзор литературы по катализаторам Циглера-Натта, включающий историю развития каталитической полимеризации этилена на основе катализаторов Циглера-Натта, развитие промышленных процессов полимеризации этилена и состояние рынка полимерных продуктов на основе полиэтилена, а также данные по влиянию способа получения и состава нанесенных титан-магниевых катализаторах ЦН на кинетику (со)полимеризации олефинов и особенностям полимеризации α -олефинов на ванадийсодержащих каталитических системах циглеровского типа. В заключении подчеркивается значимость исследования влияния состава новых нанесенных катализаторов ЦН на свойства получаемых полиэтиленовых сополимеров, в частности на однородность распределения сомономеров в их составе, с целью оптимизации состава катализаторов для повышения эффективности полимеризации и получения материалов с заданными свойствами.

В главе 2 изложена методическая часть работы. Описаны методики синтеза носителей и нанесенных ТМК с различным составом активного компонента, а также ВМК с различным содержанием ванадия. Описаны методики подготовки образцов и их анализа физико-химическими методами исследования. Описаны методики проведения полимеризации, а также методы анализа образующихся полимеров, включая лазерную дифракцию, инфракрасную спектроскопию, термический анализ, гель-проникающую хроматографию и фракционирование полимеров на фракции с узким ММР.

В третьей главе (Результаты и обсуждение) в разделе 3.1 представлены результаты исследования кинетики сополимеризации этилена с гексеном-1 на четырех модификациях нанесенных ТМК, приготовленных на одинаковом носителе хлориде магния (средний размер частиц 7 мкм, $S_{уд.} = 176 \text{ м}^2/\text{г}$), содержащих в качестве активного компонента хлориды титана с различной степенью окисления и координационным окружением титана⁴⁾, а также данные о молекулярно-массовых характеристиках и составе получаемых на них сополимеров.

Для исследований была использована следующая серия катализаторов: катализатор ТМК-1, содержащий в качестве активного компонента только *мономерные* соединения *Ti(II)* состава $[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]$, катализатор ТМК-2, полученный обработкой катализатора ТМК-1 пентафторхлорбензолом и содержащий в качестве активного компонента только *мономерные* соединения *Ti(III)* ($[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]/\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$), а также в качестве образцов сравнения- катализаторы ТМК-3 и ТМК-4, содержащие после взаимодействия с AlR_3 преимущественно *ассоциированные* соединения *Ti(III)* (60–90%) (катализатор ТМК-3 получен путем нанесения растворимого комплекса $\text{TiCl}_3 \cdot n\text{ДБЭ}$, а катализатор ТМК-4 - TiCl_4 на носитель MgCl_2).

Как видно из данных таблицы 1, все исследуемые ТМК имеют близкий уровень средней активности в гомополимеризации этилена (1.4–3.0 кг ПЭ/г кат·ч). При сополимеризации этилена с гексеном-1 на всех ТМК наблюдается увеличение активности в 4-5 раз. Предполагается, что увеличение активности различных катализаторов в сополимеризации этилена с α -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 (X).

Анализ образцов C_2/C_6 сополимеров, полученных на различных ТМК в одинаковых условиях полимеризации, методом ГПХ показал, что полимеры имеют близкую молекулярную массу ($M_w = (170\text{--}230) \cdot 10^3 \text{ г/моль}$) и ММР ($M_w/M_n = 4.1\text{--}4.4$). Увеличение концентрации гексена-1 в реакционной среде приводит к снижению молекулярной массы сополимеров, полученных на всех ТМК, в результате дополнительного переноса полимерной цепи с сомономером при сополимеризации этилена с α -олефином.

Таблица 1. Данные о сополимеризации этилена с гексеном-1 на Ti-Mg катализаторах, содержащих в качестве активных компонентов соединения титана с различной степенью окисления и различным координационным окружением титана.

Катализатор (%масс. Ti)	Оп.	[C ₆]/[C ₂] (моль)	Активность, кг/г кат· ч	T _{пл.} , °C	X, %	M _w , кг/моль	M _w / M _n	Бутил. /1000C
ТМК-1 (1.5)	1	0	2.42	139.5	63	270	5.1	0
	2	1.1	9.4	127.5	31	115	4.8	12.8
	3	2.3	12.2	127.3	35	100	4.5	20.3
ТМК-2 (1.5)	4	0	2.2	-	-	285	5.2	0
	5	0.94	11.2	127.9	42	190	4.1	6.8
	6	2.3	9.6	128.0	30	115	5.2	16.7
ТМК-3 (1.5)	7	0	1.4	139.8	66	300	4.5	0
	9	0.94	6.0	128.5	41	230	4.3	6.8
	10	4.5	5.6	126.8	26	97	4.2	21.4
ТМК-4 (1.2)	11	0	3.0	139.7	63	290	4.0	0
	12	0.94	8.4	128.1	47	170	4.4	6.4
	13	2.3	6.6	127.6	36	150	3.8	11.2
	14	5.2	8.6	126.1	36	141	3.7	19.2

Условия полимеризации: гептан; 80 °C; давление этилена 2 бара; давление водорода 0.25 бара, Al(i-Bu)₃ (ТИБА) в качестве сокатализатора (4.8 ммоль/л)

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).

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

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

Из данных, представленных на рисунке 1, видно, что сополимеризующая способность, величина которой соответствует обратному значению величины r_1 , изменяется в следующем ряду катализаторов:

$$\text{ТМК-1} > \text{ТМК-2} > \text{ТМК-3} > \text{ТМК-4}.$$

⁴⁾ Tregubov A. A. et. Al. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2009. – Vol. 47. – P. 6362–6372.

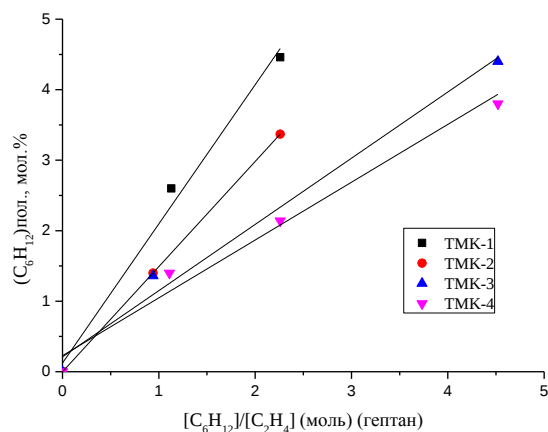


Рисунок 1. Содержание гексена-1 в C₂/C₆ сополимерах, полученных на ТМК различного состава, от соотношения [C₆H₁₂]/[C₂H₄] в реакционной среде (гептане).

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, содержащие ассоциированные ионы Ti³⁺ (величина $r_1 = 99$ и 130, соответственно).

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 F1-F5, имеющие узкое молекулярно-массовое распределение.

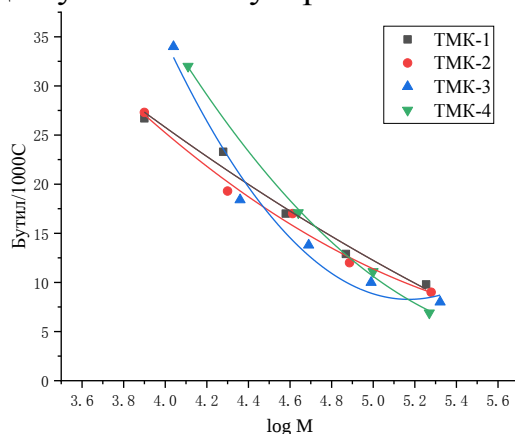


Рисунок 2. Содержание бутильных разветвлений во фракциях сополимеров, полученных на Ti-Mg катализаторах различного состава.

Из представленных на рисунке 2 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 (низкомолекулярная) и F5 (высокомолекулярная) 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.

Таблица 2. Данные о сополимеризации этилена с пропиленом, составе и молекулярно-массовых характеристиках сополимеров, полученных на катализаторах различного состава.

Оп.	катализатор	выход, кг СЭП/г кат·ч	M_w , кг/моль	M_w/M_n	$(C_3H_6)_{пол.}$, 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

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

При сополимеризации этилена с пропиленом в условиях получения этилен-пропиленовых сополимеров (СЭП) на ТМК различного состава установлено (таблица 2), что все катализаторы имеют высокую активность (1.7-2.6 кг СЭП/г кат· ч). Полученные СЭП имеют близкие молекулярные массы (~200 кг/моль) и повышенные значения полидисперсности (M_w/M_n = 8.3–11.6) по сравнению с сополимерами этилена с гексеном-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 2) снижается в ряду ТМК следующим образом: ТМК-1 > ТМК-2 > ТМК-4.

Таким образом, ТМК-1, в составе которого содержатся соединения Ti(II) в мономерной форме, также, как и в случае сополимеризации этилена с гексеном-1, имеет более высокую сополимеризующую способность в 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 гексеном-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).

В разделе 3.2 представлены результаты исследования кинетики полимеризации этилена на ВМК со средним размером частиц 12 мкм, полученным согласно³⁾, с различным содержанием ванадия (0.1 и 4,0 % масс., катализаторы VC-1 и VC-2, соответственно) при различных концентрациях водорода, а также данные о составе получаемых полимеров и их молекулярно–массовых характеристиках. Кинетические кривые полимеризации этилена на этих ВМК приведены на рисунке 3.

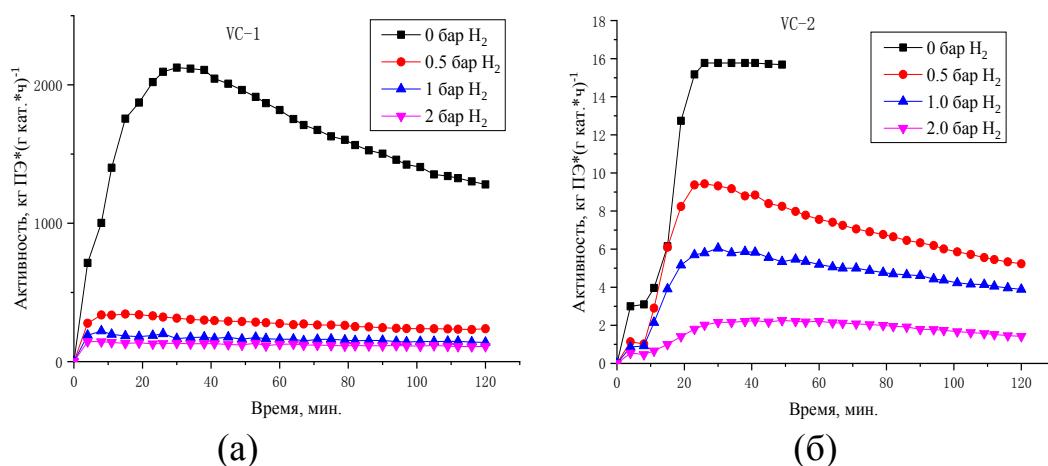


Рисунок 3. Влияние содержания водорода на форму кинетических кривых полимеризации этилена на «низкопроцентном» ВМК (VC-1) (а) и «высокопроцентном» ВМК (VC-2) (б) (условия полимеризации: гептан; 80 °С; давление этилена 10 бар; ТИБА в качестве сокатализатора (4.8 ммоль/л))

Видно, что при полимеризации этилена в отсутствие водорода, скорость полимеризации, 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 «низкопроцентным» катализатором VC-1. 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.

Введение небольшого количества водорода (0.5 бар, ≈ 4.5 %объем.) в полимеризационную среду приводит к резкому (в 6 раз) снижению активности катализатора VC-1. В тоже время активность катализатора VC-2 снижается в меньшей степени (примерно в 1.4 раза). Как предполагалось ранее, дезактивация ВМК 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 водорода⁵⁾. 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 AlR_2H по сравнению с активными центрами, присутствующими в катализаторе VC-2.

Эффект водорода на ММР полиэтилена, получаемого на V-Mg катализаторах с различным содержанием ванадия, представлен на рисунке 4. Из представленных на рисунке 4 данных видно, что все полимеры, полученные на ВМК, имеют бимодальное ММР с более выраженной высокомолекулярной частью у полиэтиленов, полученных на катализаторе VC-1 (сравни рисунки 4 (а) и 4 (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 4).

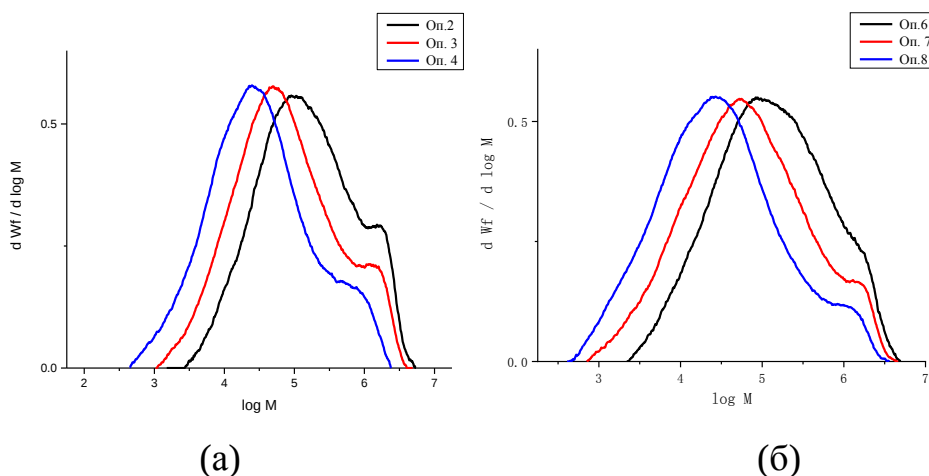


Рисунок 4. Кривые ММР полимеров, полученных на «низкопроцентном» (VC-1, оп. 2-4) (а) и «высокопроцентном» (VC-2, оп. 6-8) (б) ВМК.

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).

⁵⁾ Mikenas T. B. et al Macromol. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 202. – P. 475–481.

Таблица 3. Данные^{*)} о молекулярной массе и полидисперсности двух отдельных фракций полиэтилена (P1 и P2), полученного при полимеризации с различной концентрацией водорода (H₂) на ВМК с различным содержанием ванадия.

Оп.	Катализатор	[H ₂]/[C ₂ H ₄] (в гептане)	Фракция	площадь %	M _w кг/моль	M _n кг/моль	M _w /M _n
2	VC- 1 (0.1% масс. V)	0.0081	P1	93.3	300	46	6.5
			P2	6.7	1900	1600	1.2
			сумма	100	400	51	7.8
3		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	VC- 2 (4.0% масс. V)	0.0081	P1	97.8	330	43	7.7
			P2	2.2	1700	1500	1.1
			сумма	100	370	44	8.4
7		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

^{*)} Данные получены при анализе кривых ММР для фракций P1 и P2.

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. 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%.

Данные, полученные при разложении бимодальных кривых ММР на фракции P1 и P2, позволили *впервые* определить отношение константы скорости реакции переноса цепи с водородом (K_т^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 (таблица 4).

Таблица 4. 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	$[H_2]/[C_2H_4]$ (в гептане)	Фракция	$P_n \cdot 10^{-3}$	$(K_p/K_{tr}^H)^* \cdot 10^{-3}$	$(K_{tr}^H/K_p)^* \cdot 10^3$	K_{tr}^H , л/моль·с
2	VC-1	0.0081	P1	1.64	0.013	77	1694
			P2	57.14	0.46	2.2	48
4		0.0324	P1	0.33	0.011	91	2000
			P2	20.18	0.65	1.5	33
6	VC-2	0.0081	P1	1.54	0.012	81	1782
			P2	53.57	0.43	2.3	51
8		0.0324	P1	0.29	0.01	100	2200
			P2	30.71	1.0	1.0	22

⁶⁾ $K_p = 22 \cdot 10^3$ л/(моль·с)

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.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования сополимеризации этилена с α -олефинами на ВМК, содержащих различное содержание ванадия (VC1 и VC2): влияние содержания гексена-1 на активность катализатора, молекулярно-массовые характеристики полимеров и содержание разветвлений в получаемых сополимерах.

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 α -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.

⁶⁾ Matsko M. A. et al Macromol. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 8. – P.1435–1439.

Известно, что характерной особенностью гомополимеров этилена, полученных на ВМК в присутствии водорода, является наличие метильных разветвлений в полимерной цепи⁷⁾. 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 α -олефином (например, гексеном-1). Мы определили распределение этих метильных разветвлений по фракциям полимера с различной молекулярной массой в полиэтилене, полученном на ВМК (катализатор VC-2). Как видно из данных таблицы 5, низкомолекулярные фракции полиэтилена F₁ и F₂ практически не содержат метильных разветвлений. Фракции (F₃-F₆) 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 F₃ с величиной M_n = 20 кг/моль до 23.6 для фракции F₆ с величиной M_n = 165 кг/моль (таблица 5).

Таблица 5. Данные о молекулярной массе отдельных фракций и содержании метильных разветвлений в этих фракциях для полиэтилена, полученного на катализаторе VC-2^{*)}

Полимер	Доля фракции, %	M _n кг/моль	M _w /M _n	CH ₃ общ./1000С	CH ₃ термин./1000С	CH ₃ разв./1000С	CH ₃ разв./ (на цепь)
Исходный	-	10.6	10.4	3.9	2.6	1.3	-
F1	21.4	2.1	2.0	-	13.3/12.8 ^{**)}	-	-
F2	13.9	7.7	1.6	3.3	3.6/4.0 ^{**)}	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		

CH₃^{общ.} – общее число (CH₃)/1000С по данным ИКС; CH₃^{термин} – число терминальных метильных групп/1000 С, рассчитанное по данным о величинах M_n при условиях образования двух терминальных групп на одну полимерную цепь; (CH₃)^{разв.}/1000С - число метильных разветвлений, рассчитанное как: (CH₃)^{разв.} = CH₃^{общ.} - CH₃^{термин}

^{*)} Условия полимеризации: гептан, 80 °С, P(C₂H₄) = 10 бар, P(H₂) = 2 бар, [ТИБА] = 4.8 ммоль/л, 2 часа; выход полимера — 3.6 кг/г кат.

^{**)} рассчитано из данных, полученных методом ¹³С ЯМР

При исследовании кинетики сополимеризации этилена с гексеном-1 на ВМК с различным содержанием ванадия установлено, что введение гексена-1 в полимеризацию приводит к резкому сокращению индукционного периода на кинетической кривой полимеризации и увеличению активности катализаторов. При этом достигаемая высокая активность (20 кг/ г кат·ч) существенно превышает максимальную активность при гомополимеризации этилена.

⁷⁾ Echevskaya L. G. et al. Macromol. Chem. Phys. – 1999. – V. 200. – P. 1434–1438.

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 (рисунок 5). 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 нанесённых ТМК.

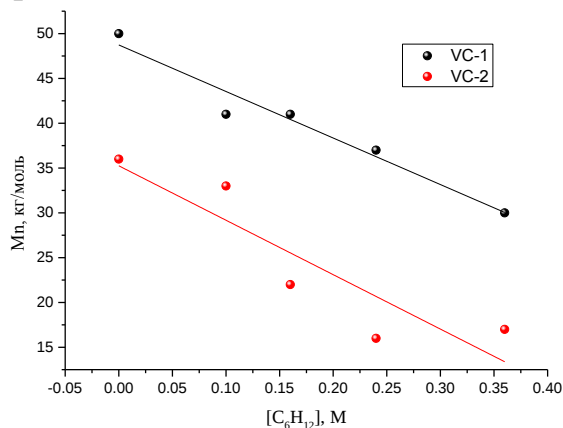


Рисунок 5. Среднечисленная молекулярная масса (M_n) сополимеров, полученных на ВМК с различным содержанием ванадия, в зависимости от концентрации гексена-1 в реакционной среде.

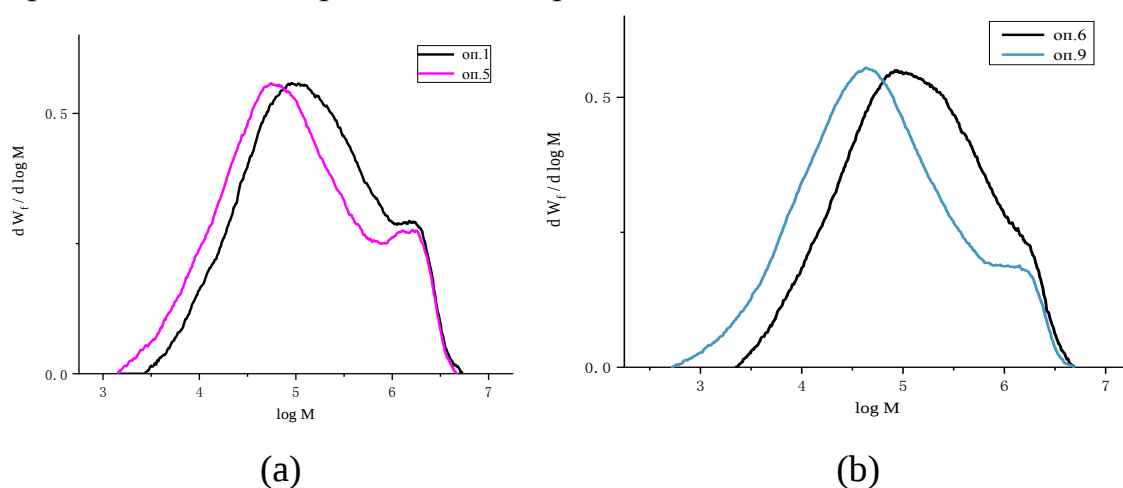


Рисунок 6. Кривые ММР сополимеров этилена с гексеном-1 и гомополиэтиленов, полученных на катализаторах VC-1 (a) и VC-2 (b).

При этом сополимеры этилена с гексеном-1, полученные на обоих ВМК, имеют более высокую полидисперсность (величину M_w/M_n) по сравнению с гомополиэтиленом (рисунок 6). Это особенно заметно для сополимеров, полученных на катализаторе VC-2. Из кривых ММР сополимеров видно (рисунок 6), 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 гомополиэтилен, практически не участвуют в реакции переноса цепи с гексеном-1.

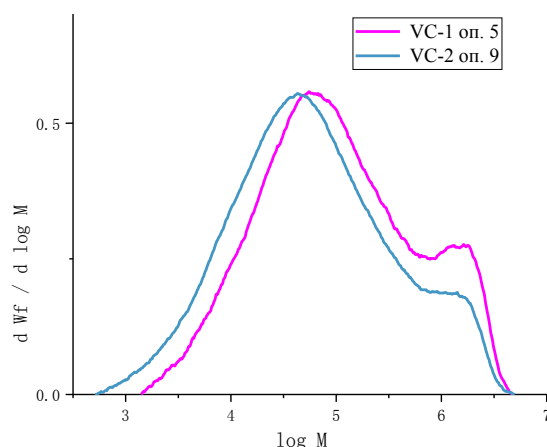


Рисунок 7. Кривые ММР сополимеров с близким содержанием разветвлений в полимерной цепи, полученных на катализаторах VC-1 (оп. 5) и VC-2 (оп. 9).

Сополимеры, полученные на обоих катализаторах, имеют широкое бимодальное ММР, но сополимер, полученный на катализаторе VC-2 с высоким содержанием ванадия, имеет более широкое ММР (рисунок 7, оп. 9, $M_w/M_n = 15.6$) по сравнению с величиной $M_w/M_n = 12.0$ для сополимера, полученного на катализаторе VC-1 (рисунок 7, оп. 5). На кривых ММР (рисунок 7) 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.

С использованием упрощённого уравнения сополимеризации (1) сделана оценка коэффициента реакционной способности сомономера (r_1) при сополимеризации гексена-1 с этиленом на ВМК с различным содержанием ванадия. Рассчитанное значение r_1 (30 ± 0.5) практически одинаково для обоих катализаторов и близко значению r_1 , полученному в работе²⁾, в которой исследовалась сополимеризация этилена гексеном-1 на предыдущей модификации ВМК с более низкой активностью.

Для определения распределения разветвлений по фракциям сополимера с различной молекулярной массой использовались два образца сополимера с близким содержанием бутильных разветвлений (~ 5 бутил/1000С), полученных на катализаторах VC-1 и VC-2, которые были разделены на шесть фракций с различной молекулярной массой и узким ММР ($M_w/M_n \sim 2$) (прибор PolymerChar PREP mc²). При определении содержания бутильных разветвлений (содержания гексена-1) в отдельных фракциях исследуемых сополимеров были учтены данные о содержании метильных разветвлений в этих фракциях.

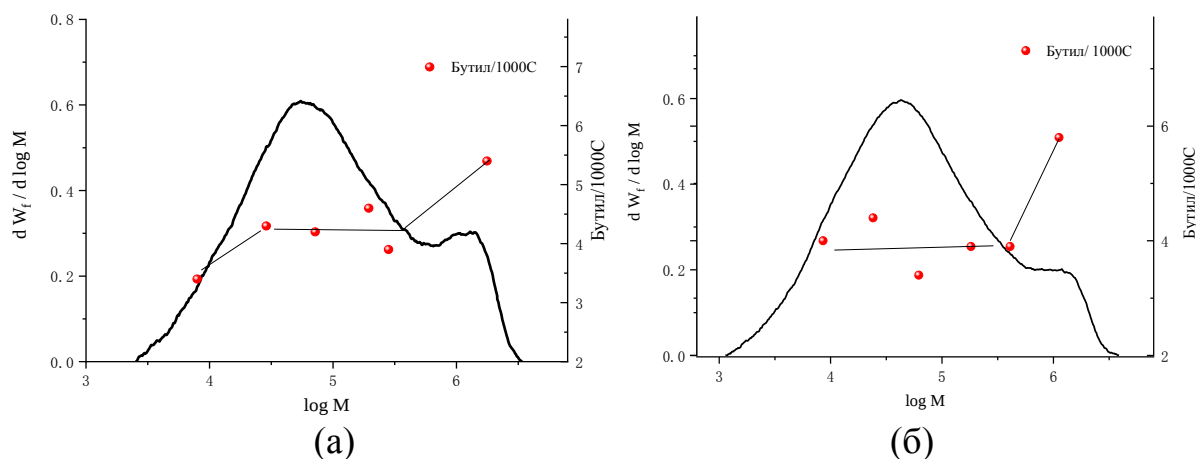


Рисунок 8. Данные о распределении бутильных разветвлений в зависимости от молекулярной массы в сополимерах этилена с гексеном-1, полученных с использованием катализаторов VC-1 (а) и VC-2 (б).

Из представленных данных (рисунок 8) видно, что распределение бутильных разветвлений в отдельных фракциях полимеров с разными молекулярными массами для сополимеров, полученных на катализаторах 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).

Активные центры этих катализаторов, которые обеспечивают получение сополимеров с наибольшей молекулярной массой, обладают большей реакционной способностью к встраиванию 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 α -олефинами на ТМК образуются сополимеры, в которых содержание разветвлений в низкомолекулярных фракциях существенно превышает содержание разветвлений в высокомолекулярных фракциях сополимеров.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что титан-магниевый катализатор, содержащий в качестве активного компонента мономерные соединения $Ti(II)$, имеет повышенную сополимеризующую 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 α -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-магневых катализаторах.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

Список статей в рецензируемых журналах:

1. 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.

2. Mikenas T. B., Zakharov V. A., **Guan P.**, Matsko M. A. Copolymerization of ethylene with α -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.

Конференции, на которых представлены материалы диссертации:

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. (устный доклад)

2. **Гуань П.,** Микенас Т. Б., Мацько М. А., Захаров В. А. Полимеризация этилена на нанесенных ванадий-магниевого 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. (устный доклад)

3. **Гуань П.** Изучение сополимеризации этилена с α -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. (устный доклад)

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. (заочное участие)

5. Tatiana B. Mikenas, **Peng Guan**, Vladimir A. Zakharov, Mikhail A. Matsko. Features of the kinetics of ethylene polymerization and copolymerization of ethylene with α -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. (устный доклад)

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.

ГУАНЬ Пэн

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

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 23.04.2025. Заказ № 78. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5