Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

### Кошевой Евгений Игоревич

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НОВЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель доктор химических наук Микенас Татьяна Борисовна

Новосибирск - 2016

### Оглавление

Список используемых сокращений 4
ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. Литературный обзор
1.1 Этапы развития и методы синтеза MgCl2-содержащих носителей и нанесенных
титан-магниевых катализаторов10
1.2 Кристаллическая и пористая структура MgCl <sub>2</sub> -содержащих носителей и катализаторов
1.3 Представление о процессах формирования полимера на частицах катализаторов 17
1.4 Сведения о составе, строении и процессах формирования активных центров
нанесенных на MgCl <sub>2</sub> катализаторов циглеровского типа
1.5 Состояние титана в титан-магниевых катализаторах
1.5.1 Степень окисления титана в ТМК по данным химического анализа 24
1.5.2 Состояние титана в катализаторах Циглера-Натта по данным метода ЭПР 25
1.5.3 Состояние титана в ТМК по данным метода РФЭС 29
1.6 Заключение
ГЛАВА 2. Методика эксперимента
2.1 Исходные вещества и реагенты
2.2 Синтез носителей и катализаторов
2.3 Физико-химические методы анализа
2.3.1 Химический анализ
2.3.2 Физические методы исследования
2.4 Анализ каталитических свойств катализаторов и свойств полученных на них
полимеров
ГЛАВА 3. Изучение состава, морфологии и текстуры новых модификаций нанесенных
титан-магниевых катализаторов, обладающих улучшенными свойствами в
полимеризации этилена
3.1 Синтез новых модификаций ТМК и их каталитические свойства в полимеризации
этилена
3.2 Изучение состава носителей и ТМК с использованием различных физико-химических
методов
3.3 Изучение структуры MgCl <sub>2</sub> -содержащих носителей и ТМК методом РФА 49
3.4 Пористая структура MgCl2-содержащих носителей, полученных различными
методами, и катализаторов на их основе 55

3.5 Особенности каталитических свойств модифицированных ТМК с учетом данных об их
химическом составе, кристаллической и пористой структуре 58
3.6 Изучение морфологии и текстуры носителей и катализаторов и процессов
формирования полимеров на частицах катализаторов
3.7 Регулирование молекулярной массы ПЭ водородом на ТМК, отличающихся
текстурными характеристиками
3.8 Заключение к главе 3
ГЛАВА 4. Исследование состояния ионов титана и процессов формирования активного
компонента в нанесенных на MgCl <sub>2</sub> катализаторах различного состава
4.1 Выбор каталитических систем и изучение их свойств в полимеризации этилена 78
4.2 Состояние ионов титана в нанесенных на MgCl <sub>2</sub> катализаторах
4.2.1 Исследование методом ЭПР исходных носителей и катализаторов
4.2.2 Данные об ионах Ti <sup>n+</sup> в катализаторах с высоким содержанием титана,
образующихся после обработки катализатора триалкилалюминием 83
4.2.3 Данные ЭПР об ионах Ti <sup>3+</sup> в катализаторах с низким содержанием титана,
образующихся после обработки катализатора триалкилалюминием 87
4.3 Исследование процессов восстановления TiCl4 в составе ТМК при взаимодействии с
AlR <sub>3</sub> методом хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии
4.4 Идентификация связи Ti(III)-алкил методом ЭПР в «низкопроцентных» ТМК,
активированных AlR <sub>3</sub>
4.4.1 Данные ЭПР о состоянии ионов Ti(III) в исходных катализаторах и катализаторах,
обработанных AlMe <sub>3</sub>
4.4.2 Данные ЭПР о взаимодействии монооксида углерода с ТМК, активированным
AlMe <sub>3</sub>
4.4.3 Данные о числе титан-алкильных связей, образующихся в катализаторе
ТМК-3/AlEt <sub>3</sub> в условиях полимеризации
4.5 Квантово-химические расчеты параметров ЭПР для различных модельных структур
поверхностных соединений Ti(III)
4.6 Заключение к главе 4
<b>Выводы</b>
Список литературы
Приложение

#### Список используемых сокращений

- АОС алюминийорганическое соединение
- АЭС атомно-эмиссионная спектроскопия
- ДБФ дибутилфталат
- ДБЭ, DBE дибутиловый эфир
- ДЭАХ диэтилалюминийхлорид
- ИКС ДО инфракрасная спектроскопия диффузного отражения
- ИР индекс расплава
- ЛКЦ льюисовский кислотный центр
- ММ молекулярная масса
- ММР молекулярно-массовое распределение
- МОС магнийорганическое соединение
- НП насыпная плотность
- ОКР область когерентного рассеивания
- ПЭ полиэтилен
- РФА рентгенофазовый анализ
- РФЭС рентгенофотоэлектронная спектроскопия
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия
- ТГФ, ТНF тетрагидрофуран
- ТИБА триизобутилалюминий
- ТМА триметилалюминий
- ТМК титан-магниевый катализатор
- ТЭА триэтилалюминий
- ТЭС тетраэтоксисилан
- ЭПР электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- EXAFS спектроскопия тонкой структуры рентгеновского поглощения
- M<sub>n</sub> среднечисловая молекулярная масса
- M<sub>w</sub> средневесовая молекулярная масса
- TD степень турбостратного разупорядочения слоёв кристаллической структуры
- TREF метод препаративного фракционирования полимеров при ступенчатом повышении температуры
- Ру пиридин

#### введение

Высокоактивные нанесенные титан-магниевые катализаторы (ТМК) занимают лидирующее место в крупнотоннажном производстве полиэтилена (ПЭ) и полипропилена. Примерно 50 % различных марок полиэтилена, в том числе полиэтилена высокой плотности и линейного полиэтилена низкой плотности, производится с использованием нанесенных ТМК. В последнее время титан-магниевые катализаторы используются также для производства полиэтилена в промышленных масштабах в России, однако эти катализаторы закупаются по импорту.

Высокоактивные нанесенные ТМК представляют собой хлориды титана, закрепленные на поверхности «активированного» MgCl<sub>2</sub>-содержащего носителя. В условиях полимеризации, в присутствии алюминийорганического активатора – триалкилалюминия (AlR<sub>3</sub>), происходит активация ТМК и формирование активных центров.

В настоящее время во многих исследовательских центрах продолжается разработка и исследование новых модификаций ТМК с целью оптимизации технологии процессов полимеризации этилена, расширения марочного ассортимента и улучшения качества полимеров. При этом ставятся задачи создания катализаторов с регулируемой улучшенной морфологией для различных процессов полимеризации, а также ведется поиск возможностей для более точного регулирования молекулярно-массовых характеристик ПЭ и молекулярной структуры сополимеров этилена с α-олефинами.

В последние годы в Институте катализа СО РАН разработан ряд новых модификаций ТМК [1-4], которые обладают улучшенной способностью к регулированию молекулярной массы ПЭ водородом, производят полимеры с повышенной насыпной плотностью, контролируемым размером частиц и узким распределением частиц по размерам. Эти катализаторы представляют большой практический интерес, в том числе для их использования в промышленном производстве ПЭ в России в рамках импортзамещения. В настоящее время разрабатываются технологии производства этих катализаторов и планируются их опытно-промышленные испытания. Для более точного регулирования молекулярно-массовых характеристик, реологических свойств и морфологии полимеров актуальным является исследование факторов, определяющих улучшенные характеристики новых, разработанных в Институте катализа СО РАН модификаций нанесенных титанмагниевых катализаторов полимеризации этилена.

Другими актуальными задачами в области исследования нанесенных ТМК остаются вопросы, связанные с механизмом формирования и строения активного компонента ТМК, образующегося при взаимодействии тетрахлорида титана с носителем – активированным

дихлоридом магния, и последующего формирования активных центров при взаимодействии активного компонента с сокатализатором – триалкилалюминием.

Трудности в исследовании процессов формирования и состава активных центров нанесенных ТМК на молекулярном уровне связаны с рядом причин: (1) как исходные, так и активированные ТМК имеют сложный химический состав; (2) формирование активных центров протекает с образованием большого числа побочных продуктов и образованием различных типов поверхностных соединений титана в различной степени окисления (от +2 до +4) и в различном координационном состоянии; (3) концентрация активных центров в этих катализаторах не превышает 10 % от общего содержания титана.

Эти трудности могут быть частично преодолены при исследовании полученных ранее в Институте катализа нанесенных ТМК с очень низким содержанием титана ( $\leq 0,1$  масс. %) [5,6]. Эти катализаторы обладают сверхвысокой активностью в полимеризации этилена за счет более высокой доли активных центров (20-50 % от общего содержания титана) [7]. Поэтому эти катализаторы являются удобными объектами для изучения состава, строения и процессов формирования активных центров каталитических систем TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> + AlR<sub>3</sub>.

В диссертационной работе были поставлены следующие цели:

- Установление состава и структурных характеристик новых модификаций нанесенных ТМК и выявление связей между этими характеристиками и свойствами получаемых на них полимеров.
- (2) Установление механизма формирования, состава и структуры активных центров в нанесенных ТМК с использованием сверхактивных катализаторов с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %).

Для выполнения этих целей решались следующие основные задачи:

- Получить данные о химическом и фазовом составе, пористой структуре новых модификаций нанесенных титан-магниевых катализаторов, имеющих улучшенные каталитические свойства в полимеризации этилена.
- Исследовать морфологию и текстуру катализаторов, отличающихся способностью производить ПЭ с различной насыпной плотностью, молекулярной массой, и получаемых на них полимеров.
- Получить данные о составе соединений титана и органических продуктов, образующихся при взаимодействии сверхактивных катализаторов с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %) с алюминийорганическими активаторами.
- С использованием метода ЭПР получить данные о структуре поверхностных соединений Ti(III), образующихся в сверхактивных катализаторах с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %).

Научная новизна и оригинальные результаты.

- Установлено, что особенностью химического состава новых модификаций MgCl<sub>2</sub>содержащих носителей, полученных хлорированием раствора фенилмагнийхлорида алкилхлорсиланом в присутствии тетраэтоксисилана, является наличие в их составе этанола. Предложена модель кристаллической структуры новых модификаций носителей и катализаторов, согласно которой между слоями хлорида магния интеркалированы молекулы этанола. Показано, что эти катализаторы обладают высокой удельной поверхностью и малым диаметром пор после взаимодействия с алюминийорганическим активатором.
- Выявлено, что плотная структура и упаковка микро- и субчастиц новых модификаций катализаторов, обладающих малым размером кристаллитов и диаметром пор, приводит к плотной структуре образующихся частиц полимера и высокой насыпной плотности порошка полимера.
- 3. Методами ЭПР, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии получены данные о составе соединений титана и органических продуктах, образующихся при взаимодействии сверхактивных ТМК с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %) с AlR<sub>3</sub>. Найдено, что эти ТМК, отличающиеся структурой носителя, после взаимодействия с алюминийорганическими активаторами различного состава содержат соединения Ti(III) в изолированных формах (до 70 % от общего содержания титана). Впервые установлена взаимосвязь между содержанием соединений Ti(III) в изолированных формах в ТМК и активностью катализатора в полимеризации этилена.
- 4. ЭПР Метолом впервые идентифицированы поверхностные алкилированные соединения Ti(III), образующиеся в сверхактивных ТМК с очень низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %) при взаимодействии с AlR<sub>3</sub>. На основании экспериментальных данных И данных квантово-химических расчетов предложены структуры предшественников активных центров ТМК.

#### Теоретическая и практическая значимость

Полученные данные о химическом и фазовом составе, пористой структуре и морфологии новых модификаций ТМК и связи насыпной плотности порошка ПЭ с текстурой катализаторов могут быть использованы для разработки технологии приготовления этих катализаторов с последующей оптимизацией технологии производства ПЭ с заданными характеристиками.

Данные, полученные о структуре и процессах формирования активных центров в сверхактивных ТМК с низким содержанием титана, имеют фундаментальное значение для развития теории каталитического действия нанесенных титан-магниевых катализаторов и

могут быть использованы для конструирования новых типов нанесенных MgCl<sub>2</sub>-содержащих катализаторов с регулируемыми каталитическими свойствами путем варьирования состава и структуры активного компонента.

#### На защиту выносятся:

- Результаты исследования особенностей химического и фазового состава, пористой структуры и морфологии новых модификаций ТМК и их взаимосвязи с каталитическими свойствами ТМК в полимеризации этилена.
- Результаты исследования процессов формирования полимеров на частицах ТМК, различающихся структурными характеристиками и производящими частицы полиэтилена с различной насыпной плотностью и молекулярной массой.
- 3. Результаты исследования процессов формирования соединений Ti(III) в сверхактивных ТМК с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %), различающихся структурой MgCl<sub>2</sub>содержащего носителя, в присутствии алюминийорганических активаторов различного состава. Установленная взаимосвязь между долей соединений Ti(III) в изолированных формах в ТМК и каталитической активностью в полимеризации этилена.
- Данные об идентификации методом ЭПР алкилированных соединений Ti(III) в сверхактивных титан-магниевых катализаторах с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %) и предполагаемые структуры активных центров.

#### Личный вклад соискателя

Автор диссертации принимал участие в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил основные эксперименты и обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных данных, совместно с научным руководителем и соавторами работ осуществлял подготовку полученных данных для публикации статей.

#### Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 134 страницах и включает 46 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 200 наименований.

В первой главе диссертации приведен обзор литературы, в котором рассмотрены этапы развития и методы синтеза нанесенных ТМК, описаны особенности кристаллической и пористой структуры катализаторов, процессов формирования полимера на частицах катализаторов, рассмотрены модели предшественников активных центров ТМК и возможные схемы образования активных центров. Представлены данные по исследованию поверхностных соединений титана в ТМК различными физико-химическими методами.

Во второй главе изложена методическая часть работы. Описаны методики синтеза носителей и нанесенных ТМК с различным содержанием титана и процедуры обработки катализаторов алюминийорганическими соединениями. Описаны методики подготовки образцов и их анализа физико-химическими методами исследования. Описаны методики проведения полимеризации этилена и анализа образующихся полимеров.

В третьей главе представлены результаты исследования состава, морфологии и пористой структуры новых модификаций нанесенных ТМК их свойств в полимеризации этилена и данные о характеристиках полученных полимеров. Представлены результаты исследования влияния морфологии и текстуры катализаторов и полученных на них форполимеров этилена на морфологию и текстуру образующихся частиц полимера.

В четвертой главе исследованы процессы формирования активных центров в сверхактивных ТМК с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %). Представлены данные о структуре, координационном состоянии, степени окисления соединений титана и составе органических продуктов, образующихся в системах ТМК + алюминийорганический активатор, различающихся структурой носителя, содержанием титана и составом алюминийорганического активатора. Представлены данные о влиянии состава соединений Ті(III) на каталитические свойства ТМК и предложены наиболее вероятные структуры предшественников активных центров.

#### Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах: Catalysis Communications, Macromolecular Chemistry and Physics, The Journal of Physical Chemistry C, The Journal of Polymer Science Part A. Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на ежегодном конкурсе научно-исследовательских работ Института катализа (І место, 2016 г.), всероссийских и международных конференциях: 50-ая юбилейная Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 13-19 апреля, 2012), Всероссийская конференция «Катализ от науки к промышленности II» (Томск, Россия, 2012), Asian polyolefin workshop (Beijing, China, 2013), Современная химическая физика, XXVI симпозиум (Туапсе, Россия, 2014), III International scientific schoolconference for young scientists «Catalysis: from science to industry» (Tomsk, Russia, 2014), International Workshop on Catalytic Olefin Polymerization & High Performance Polyolefins (Shanghai, China, 2014), V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Республика Алтай, Россия, 2015), World Polyolefin Congress 2015 (Japan, Tokyo, 2015).

#### ГЛАВА 1. Литературный обзор

# 1.1 Этапы развития и методы синтеза MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и нанесенных титан-магниевых катализаторов

Открытые в начале 1950-х годов Карлом Циглером и Джулио Натта катализаторы полимеризации этилена и пропилена представляют собой двухкомпонентные системы, образованные галогенидами титана (TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>) и алюминийорганическими соединениями (AlR<sub>3</sub>, AlR<sub>2</sub>Cl). Необходимость увеличения их каталитической активности и снижения зольности, получаемых на них полимеров, способствовала поиску подходящих носителей для диспергирования активного компонента с целью снижения содержания титана в катализаторе и увеличения его активности.

Первые значимые результаты были получены в начале 1960-х годов для таких соединений магния как Mg(OH)Cl, MgO, MgSO<sub>4</sub>, используемых в качестве носителей [8]. К концу 1960-х годов был разработан ряд катализаторов, полученных обработкой MgO галогенидами переходных металлов (TiCl<sub>4</sub>). В результате образуются частицы MgO, покрытые оболочкой MgCl<sub>2</sub>, на которой закреплен TiCl<sub>4</sub> [9-11]. Но наиболее высокоактивные катализаторы циглеровского типа были получены с использованием безводного активированного хлорида магния в качестве носителя.

По одному из методов, катализатор получают путем размола кристаллического MgCl<sub>2</sub> в присутствии жидкого TiCl<sub>4</sub>, что приводит к закреплению 4 масс. % Ti и значительному увеличению удельной поверхности частиц ТМК [12,13]. Выход полимера на таких катализаторах в пересчете на количество титана в 100 раз превосходил выход на улучшенном массивном TiCl<sub>3</sub> [14], в результате чего была и исключена стадия отмывки в процессе выделения полученного полимера. Сравнительно простой и удобный метод синтеза MgCl<sub>2</sub>содержащего носителя был разработан в Институте катализа СО РАН: взаимодействие с трехкратным избытком н-BuCl c образованием порошка магния твердого несольватированного BuMgCl, который затем реагирует с избытком н-BuCl, давая MgCl<sub>2</sub>содержащий носитель [15]. Такой способ получения ТМК давал частицы с неправильной морфологией и неоднородным распределением частиц по размерам, без возможности их регулирования.

По сравнению с традиционными циглеровскими системами на основе массивного TiCl<sub>3</sub>, титан-магниевые катализаторы обладают более высокой активностью в полимеризации олефинов (таблица 1.1).

Согласно данным метода обрыва полимеризационной цепи <sup>14</sup>СО [16-18], высокая активность титан-магниевого катализатора по сравнению с треххлористым титаном

обусловлена резким увеличением доли активных центров Ср при близких константах скорости роста цепи Кр. Количество активных центров в ТМК обычно не превышает 10 % от общего содержания титана [7,17-19], но может достигать десятков процентов для ТМК с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %) (таблица 1.1, оп. 3).

**Таблица 1.1**. Данные о количестве активных центров (Ср) и константах скорости роста (Кр) при полимеризации этилена на TiCl<sub>3</sub> и титан-магниевых катализаторах.

№	Тип катализатора	Ті, масс. %	т <sub>полим.</sub> , °С	<b>Активность</b> <sup>а</sup> , кг ПЭ/г Ті·ч	<b>Ср<sub>макс.</sub>б,</b> моль/моль Ті	<b>Кр</b> ·10 <sup>-4</sup> , л/моль·с	Ссылка
1	δ-TiCl <sub>3</sub> ·0,3AlCl <sub>3</sub>	-	80	2,3	0,001	1,2	[17]
2	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	0,9	80	42	0,018	1,1	[16]
3	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	0,1	70	368	0,18	1,15	[18]

<sup>а</sup> максимальная активность для данных катализаторов,  $[C_2H_4] = 0,1$  моль/л

<sup>6</sup> максимальное число активных центров при данной максимальной активности

Развитие методов синтеза MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей позволило в 1980-х годах создать промышленное производство титан-магниевых катализаторов на западных фирмах (Montecatini Edison и Mitsui Petrochemical) для получения ПЭ и полипропилена суспензионным методом без отмывки конечного продукта от примесей катализатора [20]. Одним из дальнейших этапов в развития нанесенных ТМК являлся поиск и оптимизация способов синтеза хлорида магния с заданной морфологией частиц.

К концу 1980-х – середине 1990-х годов были разработаны различные методы получения титан-магниевых катализаторов (третьего поколения) с улучшенной морфологией и регулируемым размером частиц [21,22]. Это привело к созданию более экономичных технологий полимеризации олефинов и позволило освоить производство новых марок полиолефинов с улучшенным комплексом свойств [20,23]. Большую роль в этом сыграли носители и катализаторы, получаемые из растворимых соединений магния.

В литературе наиболее распространены два основных подхода к формированию носителей и катализаторов с заданной морфологией из магнийсодержащих соединений:

1) формирование из жидкой фазы с изменением агрегатного состояния;

2) формирование в процессе химической реакции.

Формирование MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей из жидкой фазы может быть проведено путем распылительной сушки или осаждением из раствора. В случае распылительной сушки растворов хлорида магния в спиртах получаются носители с размером частиц от 10 до 200 мкм [24]. Осаждение из растворов проводят, диспергируя раствор комплекса MgCl<sub>2</sub>·nROH в спиртах в углеводородах в присутствии неионных поверхностно-активных веществ

(метилгидрополисилоксаны) [20,25-29]. Например, при осаждении в парафиновом масле раствора MgCl<sub>2</sub> в спирте при повышенных температурах образуются капли комплексов MgCl<sub>2</sub>·nC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Быстрое охлаждение этих капель дает микросферические частицы, что является немаловажным, поскольку на этой стадии формируется морфология катализаторов. Обработка частиц носителя TiCl<sub>4</sub>, с последующими промывками углеводородами, приводит к закреплению около 4 масс. % титана. Такие катализаторы обладают высокой удельной поверхностью (до 800 м<sup>2</sup>/г) и развитым объемом пор (0,3-0,6 см<sup>3</sup>/г). Условия синтеза носителей и катализаторов позволяют регулировать их морфологию и размер частиц от 10 до 50 мкм, однако полученные частицы обладают недостаточно узким распределением частиц по размеру [25,26]. Узкое распределение частиц по размеру (5-15 мкм) MgCl<sub>2</sub>-содержащего катализатора может быть достигнуто при взаимодействии раствора MgCl<sub>2</sub>·nROH в углеводородах с TiCl<sub>4</sub> в присутствии электронодонорного соединения [27,28]. Полученный катализатор проявляет высокую активность в полимеризации этилена и производит порошок полиэтилена с заданной гранулометрией и высокой насыпной плотностью. Однако применение низких температур (до -20 °C), использование больших количеств TiCl<sub>4</sub> и образование HCl в процессе взаимодействия регентов ограничивает эффективность такого метода синтеза.

В некоторых случаях катализаторы синтезируют нанесением растворов  $TiCl_n$  и  $MgCl_2$  в тетрагидрофуране на силикагель. В этом случае активной фазой, обеспечивающей повышенную активность катализатора, является хлорид магния, а  $SiO_2$  выступает в качестве инертного носителя.

Среди химических методов получения микрогранулированного хлорида магния можно выделить две группы, различающиеся типом используемого соединения магния. Использование в качестве исходных или промежуточных соединений растворов или комплексов, содержащих алкокси-производные магния Mg(OR)<sub>2</sub>·nTi(OR)<sub>4</sub>, которые обрабатываются TiCl<sub>4</sub> [24] или SiCl<sub>4</sub> [30], а затем избытком тетрахлорида титана позволяет сразу получать титан-магниевые катализаторы.

Большой класс MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей представлен микрогранулированными носителями, полученными из магнийорганических соединений (MOC). В основе синтеза таких носителей лежит хлорирование MOC в среде углеводородов хлоралкилами различного состава [31-36]. В качестве MOC могут выступать диалкилы магния (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>Mg) с углеводородными заместителями типа Et, Bu, Oct. Например, взаимодействие магний-алюминий-алкильного комплекса  $R_1R_2Mg$ ·nAlR<sub>3</sub>·mD с хлоруглеводородом дает частицы носителя со средним размером 20-40 мкм и невысокой удельной поверхностью 20-50 м<sup>2</sup>/г. Катализаторы, полученные обработкой полученных носителей галогенидами титана или

ванадия [36], обладают недостаточно высокой активностью. В качестве хлорирующих агентов могут быть также использованы CCl<sub>4</sub> [33] или SiCl<sub>4</sub> [31,32,34]. Также взаимодействие реагентов может проводиться в присутствии электронодонорных соединений (этилбензоат, полисилоксан, дибутиловый эфир).

Рассмотренные методы получения MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и катализаторов на их основе обладают рядом недостатков. Носители, полученные с использованием методов распылительной сушки или переосаждения из раствора, обладают недостаточно узким распределением частиц по размерам. Этой проблемы в ряде случаев удается избежать при синтезе носителей из магнийорганических соединений. Однако высокая стоимость и сложность получения таких МОС, как диалкилы магния, делает технологию получения соответствующих носителей достаточно сложной и дорогостоящей. Кроме того, рассмотренные методы не всегда позволяют в широком диапазоне регулировать средний размер частиц, морфологию, а также состав катализаторов. В ряде случаев это приводит к недостаточно высокоактивным катализаторам.

Методы формирования носителей из растворов магнийорганических соединений состава RMgCl·nD (R = n-Bu, Ph, D = Bu<sub>2</sub>O, i-Am<sub>2</sub>O), разработанные в Институте катализа CO PAH, позволяют решить вышеописанные проблемы и получать нанесенные TMK, оптимальные для газофазной и суспензионной полимеризации этилена [1-4,37,38].

В основе синтеза магнийорганических соединений лежит взаимодействие порошка магния с хлорбензолом или с хлорбутаном в эфирном растворе по реакции (1.1)

$$Mg + xRCl \xrightarrow{R_2O} R_2Mg \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O + kMgCl_2 \cdot pR_2O\downarrow$$

$$x = 1-4; n = 0, 4-1, 0; m = 1, 2-1, 5; k = 0, 4-0, 6; p = 0, 01-0, 03$$
(1.1)

Образующийся в ходе взаимодействия побочный продукт в виде осадка отделяют от раствора МОС декантацией.

Хлорирование раствора МОС различными хлорсодержащими компонентами по реакции (1.2) приводит к образованию твердого порошка магнийсодержащего носителя с контролируемым размером частиц от 3 до 40 мкм и узким распределением частиц по размерам.

 $R_2Mg \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O + 2R^{\circ}Cl_x \rightarrow (n+1)MgCl_2 \cdot xR_2O\downarrow + oprahuveckue продукты$  (1.2)

Обработка носителя тетрахлоридом титана приводит к удалению из его состава большей части эфира в виде комплекса TiCl<sub>4</sub>·nR<sup>2</sup><sub>2</sub>O и закреплению на поверхности носителя TiCl<sub>4</sub> с образованием высокоактивного титан-магниевого катализатора.

## 1.2 Кристаллическая и пористая структура MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и катализаторов

Кристаллическая структура и фазовый состав MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и катализаторов

 $\delta$ -MgCl<sub>2</sub> с наиболее разупорядоченной кристаллической структурой обеспечивает наибольшую активность нанесенным TMK. В ранних работах это объясняли тем, что кристаллическая структура  $\delta$ -MgCl<sub>2</sub> в TMK близка к структуре  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub>, который является активным компонентом традиционных катализаторов Циглера-Натта [8,39,40]. Близость ионных радиусов (Mg<sup>2+</sup> = 0,65 Å, Ti<sup>4+</sup> = 0,68 Å) способствует образованию эпитаксиальных поверхностных комплексов между хлоридами титана и магния и возможностью обоюдного замещения атомов магния и титана в кристаллической решетке катализатора.

Ромбоэдрическая структура α-формы MgCl<sub>2</sub> является наиболее распространенной и безводного термодинамически устойчивой ДЛЯ хлорида Основными магния. кристаллографическими гранями α-MgCl<sub>2</sub> являются (003), (012), (104), (110), которые проявляются на рентгенограмме в виде рефлексов 15°, 30°, 35°, 50°, соответственно [8,41]. Наиболее интенсивный пик 104 обусловлен решеткой из кубически плотноупакованных атомов хлора. Активная в катализе δ-форма MgCl<sub>2</sub> возникает за счет разупорядочения слоев хлорида магния и образования дефектов кристаллической структуры [39]. Наиболее легко разупорядочение происходит за счет смещения или вращения слоев хлорида магния, связанных слабыми силами ван-дер-ваальсового взаимодействия между атомами хлора. Разлом поперек слоев хлорида магния с разрушением более сильных ионных связей приводит к образованию координационно-ненасыщенных атомов магния, расположенных преимущественно на гранях (110) и (104) [8].

Разупорядочение кристаллической структуры проявляется на рентгенограмме δ-MgCl<sub>2</sub> в виде широкого несимметричного гало в области 30 – 35°, сдвинутого в сторону рефлекса 104. Также происходит уширение других рефлексов, обусловленное уменьшением областей когерентного рассеивания (ОКР) малых кристаллитов δ-формы по сравнению с α-формой. В ряде случаев рефлекс 003 может исчезать, указывая на полное разупорядочение вдоль слоев хлорида магния.

Согласно литературным данным [8,9,39,41-56], кристаллическая структура и фазовый состав MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и ТМК, полученных на их основе, определяется условиями синтеза носителей и катализаторов и может оказывать влияние на каталитические свойства этих систем. Активированный хлорид магния с разупорядоченной пористой структурой может быть получен размолом безводного MgCl<sub>2</sub> [42,43]. Среди методов

получения активных носителей и катализаторов химические методы, основанные на хлорировании магнийорганических соединений, позволяют получать наиболее разупорядоченные формы δ-MgCl<sub>2</sub> [8,9].

В литературе существует большое количество работ, посвященных исследованию носителей, полученных из аддуктов хлорида магния со спиртами. Для таких соединений возможен большой набор кристаллических структур и соответствующих рентгенограмм в сравнении с хлоридами магния, активированными размолом кристаллического MgCl<sub>2</sub> или в химического синтеза [8,44-57]. В литературе подробно охарактеризована ходе кристаллическая структура для наиболее простого аддукта: MgCl<sub>2</sub>·6EtOH [44]. Для носителей, представленных аддуктами хлорида магния со спиртами, наблюдается изменение положения дифракционных пиков, увеличение разупорядоченности кристаллической структуры и увеличение межплоскостных расстояний [45,54,56]. В частности, сигнал в области 20, равный 15°, характерный для δ-MgCl<sub>2</sub> [50], на рентгенограммах аддуктов MgCl<sub>2</sub> nEtOH либо слабой интенсивности, либо вообще отсутствует. Авторы [45] полагают, что этанол, находящийся в аддукте, препятствует реструктуризации дефектов хлорида магния с образованием упорядоченных кристаллических структур. Кроме того, на рентгенограммах аддуктов хлорида магния со спиртами появляются новые пики в диапазоне  $8^{\circ} < 2\theta < 12^{\circ}$  [53,54]. Следует отметить, что для многих аддуктов MgCl<sub>2</sub>·nEtOH, где n < 6, рентгенограммы представлены обычно комбинацией нескольких кристаллических структур. Так в работе [49] для MgCl<sub>2</sub>·1,1EtOH на рентгенограммах наблюдалась суперпозиция пиков от разных кристаллических структур и интенсивный пик при 8°. В работе [46] при исследовании MgCl<sub>2</sub>·6EtOH методами РФА и <sup>13</sup>С ЯМР твердого тела было показано, что он представлен комбинацией фаз MgCl<sub>2</sub>·xEtOH. Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии процессов разложения аддуктов MgCl<sub>2</sub> nROH показал наличие в аддуктах прочно- и слабосвязанных молекул спирта с хлоридом магния [56]. Причем, чем меньше спирта содержится в аддуктах, тем прочнее он связан с MgCl<sub>2</sub> [46].

Как отмечается в работах [47,49,50], аддукты MgCl<sub>2</sub> со спиртом обладают слоистой структурой, с расположенными между слоями MgCl<sub>2</sub> молекулами спирта. Авторами [52] было сделано предположение, что структуры носителей MgCl<sub>2</sub>·nEtOH представлены цепочками октаэдров с атомом Mg в центре и атомами хлора и кислорода по краям. Следует отметить, что встраивание молекул спирта между плоскостями хлорида магния должно приводить к повышенному межслоевому расстоянию в полученных кристаллических структурах; на рентгенограммах это может проявляться в виде сдвига рефлекса (003) в сторону меньших По-видимому, введение В состав хлорида углов. магния электронодонорных соединений приводит к изменению спектров РФА за счет их внедрения в

межплоскостное пространство носителя. Так в работе [58] наблюдалось смещение пика (003) в область малых углов (15° → 9,5°) при получении комплекса MgCl<sub>2</sub>·EB (EB – этилбензоат) размолом хлорида магния с этилбензоатом.

Авторы [59], на основании данных РФА о кристаллической структуре носителя, полученного из MgCl<sub>2</sub>·nEtOH и внутреннего донора (этилбензоата), также отмечают изменение параметров кристаллической структуры носителя по сравнению с носителем, не содержащем внутреннего донора.

При получении ТМК обработкой аддукта хлорида магния со спиртом избытком TiCl<sub>4</sub> происходит удаление спирта из состава носителя, частичное разупорядочение кристаллической структуры и образование алкоксихлоридов титана, типа Ti(OR)Cl<sub>3</sub>, которые при оптимальных условиях могут полностью замещаться на TiCl<sub>4</sub> [50,54].

#### Данные о пористой структуре носителей и ТМК

В литературе большинство работ по изучению пористой структуры и морфологии титан-магниевых катализаторов касается ТМК, полученных из аддуктов хлорида магния со спиртами.

В процессе синтеза катализаторов, полученных путем обработки MgCl<sub>2</sub>-содержащего носителя избытком TiCl<sub>4</sub>, может происходить увеличение удельной поверхности от 30 до 240  $M^2/r$  [53,55,56,60,61]. Согласно [48,60], это может быть обусловлено удалением спирта из состава катализатора и развитием пористой структуры. В работе [49] предполагается, что система пор носителя, представленного аддуктом MgCl<sub>2</sub>·nEtOH, развивается в процессе его взаимодействия с алюминийорганическим активатором. В работе [61] было показано, что катализатор, полученный с использованием аддукта MgCl<sub>2</sub>·nEtOH, обладал низкой удельной поверхностью (5  $M^2/r$ ) по сравнению с нанесенным катализатором состава TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> (250  $M^2/r$ ). Тем не менее, оба катализатора обладали высокой активностью в полимеризации пропилена и производили однородные частицы полимера. Следует отметить, что во многих работах удельная поверхность катализаторов не была изучена после их взаимодействия с алюминийорганическим активаторов не была изучена после их взаимодействия с алюминийорганием стицаторов не была изучена после их взаимодействия с алюминийорганием катализаторов не была изучена после их взаимодействия с алюминийорганическим активатором.

Каталитические системы, полученные обработкой TiCl<sub>4</sub> частиц MgO, были исследованы в работах [10,11]. Предполагается, что в ходе такого взаимодействия происходит формирование частиц катализатора состава MgO/MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>, в которых плотные ядра MgO покрыты оболочкой  $\delta$ -MgCl<sub>2</sub> с закрепленным на его поверхности TiCl<sub>4</sub>. Катализаторы обладали удельной поверхностью (30 – 150 м<sup>2</sup>/г), зависящей от условий их приготовления. Состав активного компонента таких каталитических систем и традиционных катализаторов циглеровского типа, по-видимому, подобны, поскольку свойства полимеров,

полученных на этих катализаторах, близки. Для таких систем была установлена корреляция каталитической активности от их удельной поверхности, ранее не наблюдавшаяся для катализаторов Циглера-Натта. По-видимому, наличие непористого плотного ядра MgO определяет внутреннюю структуру этих модельных катализаторов и обуславливает наличие наблюдаемых взаимосвязей, в отличие от реальных катализаторов, имеющих сложную структуру, которая претерпевает существенные изменения в процессе роста частиц полимера, как это будет показано в следующем разделе.

# 1.3 Представление о процессах формирования полимера на частицах катализаторов

Морфология полимера определяется процессами фрагментации и репликации растущим полимером частицы катализатора [29,62-71]. Под фрагментацией подразумевается разделение макрочастицы катализатора на микрочастицы, на поверхности которых происходит процесс полимеризации (рис. 1.1). При однородной и контролируемой фрагментации растущая частица полимера повторяет форму частицы катализатора (явление репликации).



Рисунок 1.1. Процесс формирования частиц полимера на частице катализатора [29].

В литературе существует большое количество работ, где была изучена морфология и текстура частиц образующегося полимера и предложены модели фрагментации частиц катализатора растущим полимером [60-62,64-66,68,69,72-82]. В целом предложенные в литературе модели предполагают фрагментацию частиц катализаторов растущим полимером до микрочастиц, вокруг которых происходит дальнейший рост полимера. В работах [64-66] полимеров, образующихся было показано, что макрочастицы на катализаторах циглеровского типа состоят из субчастиц, которые в свою очередь образованы микроглобулами, размеры которых обычно составляют 0,1-0,5 мкм. Эти микроглобулы, по мнению авторов [64-66], содержат микрочастицы катализатора, размер которых, согласно

[64], составляет 10-100 нм, и которые являются минимальными структурными элементами, вокруг которых происходит рост полимера.

На основании многочисленных экспериментальных данных о процессах формирования полимеров на частицах катализаторов, в литературе предложены модели формирования полимера на твердых частицах катализатора, обобщенные в [69,74] (рис. 1.2).



**Рисунок 1.2**. Модели, описывающие растущую частицу полимера: А – модель «polymer flow», Б – мультизерновая модель [74].

Модель «Polymer flow» была предложена в начале 1970-х годов [83], согласно которой фрагментированные частицы катализатора распределены однородно в фазе растущего полимера (рис. 1.2А) [74]. Это позволяет в ряде случаев оценивать параметры тепло- и массопереноса через фазу псевдогомогенного полимера. Однако структура большинства частиц полимеров, полученных на нанесенных катализаторах Циглера-Натта, не является псевдогомогенной, а имеет более сложную иерархическую систему, состоящую в ряде случаев из субчастиц.

В «мультизерновой» модели [65-67,74,84,85] (рис. 1.2Б) частица растущего полимера имеет иерархическую структуру, включающую субчастицы полимера, которые могут быть также образованны более малыми частицами полимера. Микрочастицы полимера, содержащие микрочастицы катализатора, рассматриваются В этой модели как микрореактора, для которых процессы тепло- и массопереноса происходят через однородную среду полимера и могут быть рассмотрены в рамках модели «Polymer flow» [60,61,76,78]. «Мультизерновая» объяснить эффект репликации модель позволяет морфологии частиц катализатора частицами полимера (рис. 1.2Б) [29]. Согласно [75], «мультизерновая» модель может искажаться при больших выходах полимера в результате реорганизации полимера внутри полимерной частицы и заполнения имеющихся пустот полимером, что делает структуру полимерной частицы более близкой к структуре модели «Polymer flow» (рис. 1.2А).

Диффузия реагентов к активным центрам через плотную структуру частиц полимера, представленную агломератом микрочастичек, будет затруднена, а активность ниже [86,87]. Оценки коэффициентов диффузии в фазе полимера и макрочастице с использованием

«мультизерновой» модели дают более низкие значения по сравнению с экспериментальными значениями, а рассчитанные скорости полимеризации в 100-200 раз меньше, чем для промышленных катализаторов [74]. В работе [66], на основании экспериментальных данных о морфологии частиц полимера, была предложена «бидисперсная» модель, согласно которой растущая частица полимера состоит ИЗ субчастиц, которые образованы ИЗ плотноупакованных микрочастиц Предполагается, диффузионные полимера. что ограничения для реагентов в пространстве между субчастицами незначительны и проявляются только на уровне микрочастиц. Для этой модели оцененные скорости полимеризации в ряде случаев были близки к экспериментально наблюдаемым скоростям.

Факторы, влияющие на процесс фрагментации частиц катализатора, морфологию и свойства образующегося полимера

Процесс фрагментации и морфология частиц полимеров определяется рядом факторов, среди которых морфология и текстура катализаторов, активность, температура и свойства образующегося полимера.

Согласно [80], наличие в катализаторе больших пор (50-100 нм), будет приводить к более однородной фрагментации всей частицы катализатора и способствовать образованию более однородной по морфологии частице полимера. Для частиц менее пористого ТМК возможна послойная фрагментация, от внешней поверхности частицы к её центру [76,78], обусловленная наличием диффузионных ограничений в частице. Согласно [77,80], на процесс фрагментации может влиять распределение пор по размерам катализатора. Предполагается, что фрагментация частицы начинается с больших пор, затем следует медленное разрушение системы малых пор [69,77].

В процессе роста частицы полимера также происходит изменение её текстуры. На поверхности растущей частицы возможно образование мелких частиц (0,1 – 0,2 мкм) за счет разрушения её поверхностного слоя [72]. Полимер, покрывающий поверхность частицы катализатора, может сдерживать рост трещин и предотвращать её разлом [76]. Текстура поверхности полимера может быть достаточно многообразна и представлена глобулами, червеобразными и узловыми структурами [79].

Морфология частиц полимеров на начальных стадиях полимеризации может зависеть от активности каталитической системы. Согласно [73], низкая скорость полимеризации предотвращала мгновенную фрагментацию ТМК до мелких частиц при проведении полимеризации в среде жидкого пропилена. Низкая скорость полимеризации этилена может приводить к образованию частиц полимера с гладкой текстурой и морфологией в виде

глобул [79]. Увеличение температуры полимеризации может приводить к увеличению числа трещин в форполимере этилена, которые затем зарастают полимером [76].

В процессе полимеризации образующийся вначале полимер содержит большое количество аморфной фазы, которая затем претерпевает процесс кристаллизации, отстающий во времени от процесса формирования полимера [82]. Согласно предложенной в [81] модели, более аморфный полимер имеет более высокую подвижность и будет заполнять систему пор фрагментированной частицы катализатора и выдавливаться на поверхность.

Несмотря на многочисленную литературу, посвященную изучению процессов фрагментации для широкого класса ТМК, универсальных взаимосвязей между характеристиками катализаторов, процессами фрагментации и свойствами полимеров установлено не было.

# 1.4 Сведения о составе, строении и процессах формирования активных центров нанесенных на MgCl<sub>2</sub> катализаторов циглеровского типа

Предполагается, что в титан-магниевом катализаторе (TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>) тетрахлорид титана закрепляется на боковых гранях, ребрах и дефектах кристаллитов хлорида магния, содержащих поверхностные координационно-ненасыщенные ионы магния с вакансиями от отсутствующих атомов хлора [8,12,29,39,42]. В работе [88] для модельного титан-магниевого катализатора, выращенного на подложке SiO<sub>2</sub>/Si(100), было экспериментально показано, что формирование полимера происходит на углах и ребрах гексагональных структур боковых Поверхностные граней хлорида магния. центры хлорида магния, содержащие координационно-ненасыщенные атомы магния, проявляют свойства льюисовских кислотных центров, что обуславливает взаимодействие с поверхностью носителя других компонентов каталитической системы (TiCl<sub>4</sub>, электронодонорные соединения, алюминийорганические Поверхностные кислотные соединения). центры MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей И катализаторов на их основе были исследованы комплексом физико-химических методов в работах [89-91]. Изучение адсорбции монооксида углерода на MgCl<sub>2</sub> методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения [89] показало, что при взаимодействии таких соединений, как i-Am<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, с поверхностью носителя резко снижается концентрация поверхностных кислотных центров. Изучение методом ЭПР спектроскопии взаимодействия нитроксильных радикалов с MgCl<sub>2</sub>-содержащими носителями И катализаторами [90,91] показало наличие на их поверхности нескольких типов кислотных центров. Концентрация адсорбированного TiCl<sub>4</sub> на MgCl<sub>2</sub> коррелировала с концентрацией поверхностных кислотных центров хлорида магния.

Определение теплот адсорбции ( $Q_{a,dc.}$ ) TiCl<sub>4</sub> на MgCl<sub>2</sub>-содержащий носитель методом калориметрии [5] показало, что при нанесении малого количества титана, эквивалентного 0,1 масс. %, происходит сильное связывание TiCl<sub>4</sub> с носителем ( $Q_{a,dc.} = 159$  кДж/моль), повидимому, за счет формирования моноядерных соединений на наиболее кислой грани (110). Последующая адсорбция TiCl<sub>4</sub> происходит с меньшим тепловым эффектом ( $Q_{a,dc.} = 17$  кДж/моль), вероятно, за счет расходования энергии на реструктуризацию поверхности хлорида магния с образованием соединений титана в ассоциированных формах.

Исследование методом рамановской спектроскопии ТМК, полученного размолом  $MgCl_2$  в присутствии TiCl<sub>4</sub>, показало, что на поверхности катализатора присутствуют, по крайней мере, два типа адсорбированного TiCl<sub>4</sub> [92]. TiCl<sub>4</sub> наиболее вероятно присутствует на поверхности хлорида магния в октаэдрическом окружении атомов хлора в виде моно- и биядерных комплексов.

Согласно наиболее распространенной модели, TiCl<sub>4</sub> в основном закрепляется на боковых гранях (110) и (104) (грань (100) в ранней литературе) хлорида магния [8,93-97]. Поверхностные атомы магния на грани (110) являются четырехкоординированными и должны проявлять большую льюисовскую кислотность сравнению по с магния грани (104). В рамках пятикоординированными поверхностными атомами рассматриваемой модели, TiCl<sub>4</sub> закрепляется на грани (104) в виде биметалличеких центров Ti<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, тогда как на грани (110), он присутствует виде монометаллических центров (рисунок 1.3) [29,93-95,97,98].



Рисунок 1.3. Предполагаемые структуры поверхностных соединений титана в ТМК:  $A - TiCl_4/MgCl_2$ ,  $B - TiCl_4/MgCl_2 + AlR_3$  (стадия 1),  $B - TiCl_4/MgCl_2 + AlR_3 + C_2H_4$  (стадия 2).

Также предполагается «zip-координация», предложенная в работе [99], согласно которой биядерные комплексы Ti<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> соединяют боковые стороны двух слоев хлорида магния.

Согласно квантово-химическим расчетам, теплоты адсорбции тетрахлорида титана на поверхности хлорида магния не позволяют компенсировать энтропийный барьер,

преодолеваемый при закреплении TiCl<sub>4</sub> на поверхности MgCl<sub>2</sub> [97,100]. В реальных титанмагниевых катализаторах TiCl<sub>4</sub> прочно закрепляется на поверхности MgCl<sub>2</sub> и не десорбируется с его поверхности. По-видимому, имеющиеся модели и физические представления о закреплении TiCl<sub>4</sub> на MgCl<sub>2</sub> ограничивают предсказательную способность теоретических расчетов.

Предполагается, что при взаимодействии ТМК с алюминийорганическим активатором происходит восстановление моноядерного TiCl<sub>4</sub> и биядерного Ti<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, закрепленных на гранях (110) и (104), соответственно, с образованием поверхностных соединений Ti<sup>n+</sup>, которые повторяют структуру исходных соединений титана и могут содержать алкильную группу (рисунок 1.3Б, стадия 1) [8,12,41,95,99,101].

Исследование ТМК методом EXAFS в работе [102] выявило ассиметричную структуру поверхностных соединений титана, что возможно способствует его активации в условиях полимеризации. Для системы TiCl<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub> метод EXAFS показал наличие меньшего числа соседей в ближайшем окружении атома титана по сравнению с α-TiCl<sub>3</sub> [103]. Подобные результаты были получены в работе [104] и могут быть связаны с прочным закреплением активного компонента на поверхности носителя. В обоих работах отмечено наличие более коротких длин связи Ti-Cl в TMK, по сравнению с традиционным циглеровским катализатором – TiCl<sub>3</sub>, что может быть обусловлено особенностями закрепления на MgCl<sub>2</sub>-содержащем носителе соединений титана через мостиковые атомы хлора.

В процессе восстановления соединений титана в ТМК возможно их перераспределение на поверхности катализатора [96,101,105]. С использованием квантово-химических расчетов, в работе [101] было показано, что на грани (110) могут образовываться стабильные биядерные соединения  $Ti_2Cl_6$  с ассиметричной геометрией, где один из атомов титана приподнят над поверхностью.

Рассчитанные энергии взаимодействия соединений Ti(III) и Ti(II) с поверхностью MgCl<sub>2</sub> выше, чем в случае соединений Ti(IV) [99,100,106], что связано, по-видимому, с донированием на носитель d-электронов атомов Ti(III) и Ti(II), не участвующих в образовании химических связей [100]. Подобное взаимодействие может обуславливать промотирующее влияние MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей на активность TMK [41,107], помимо увеличения активности за счет диспергирования активного компонента.

Возможные структуры активных центров ТМК, содержащие алкилированные соединения титана, представлены на рисунке 1.3Б. Предполагается, что механизм реакции роста полимерной цепи на ТМК аналогичен двухстадийному механизму Коссе для традиционных циглеровских систем: координация мономера на вакантном месте активного центра с последующим его внедрением по связи титан-углерод (рис. 1.3B, стадия 2).

Предполагается, что восстановление соединений титана в нанесенных ТМК происходит путем замещения атома хлора у атома титана на алкильную группу триалкилалюминия (реакция 1.3) [108-110].

 $TiCl_4/MgCl_2 + AlR_3 \rightarrow TiCl_3R/MgCl_2 + AlR_2Cl$ (1.3)

Затем следует восстановление Ti<sup>4+</sup> до Ti<sup>3+</sup> и более низких степеней окисления путем отщепления или перегруппировки алкильных групп [108-111]. В случае гомолитического распада связи титан-алкил будет происходить образование восстановленного соединения титана и алкильного радикала (реакция 1.4) [108,111]:

 $R-TiCl_3/MgCl_2 \rightarrow TiCl_3/MgCl_2 + R \cdot$ (1.4)

В литературе мало экспериментальных данных о продуктах, образующихся при взаимодействии нанесенных на хлорид магния катализаторов (TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>) с алюминийорганическим сокатализатором. В работе [109] в условиях высокого вакуума был исследован модельный TMK, полученный нанесением сначала хлорида магния на грань Pd(111), а затем – TiCl<sub>4</sub>. В этой работе впервые экспериментально наблюдали образование радикальных продуктов, образующихся при взаимодействии модельного TMK с AOC.

В работе [112] было изучено взаимодействие ТМК с АОС в присутствии оснований Льюиса (хлорциклогексан), которые, по мнению авторов, способствуют реакции обмена лигандами между молекулами АОС и TiCl<sub>4</sub>. Обнаруженные этан и этилен при взаимодействии ТМК с ТЭА, по мнению авторов [112], образуются в результате перегруппировки шестичленного цикла, состоящего из двух молекул AlEt<sub>3</sub> и TiCl<sub>4</sub>.

Возможные механизмы восстановления соединений титана АОС изучены методом квантово-химического моделирования в работах [106,108,110]. Согласно [108], молекула AIR<sub>3</sub> участвует в замене атома хлора возле атома  $Ti^{4+}$  на алкильную группу, после чего происходит гомолитический распад связи титан-алкил по реакции (1.4) без участия молекулы АОС и образование радикальных продуктов (R·), которые затем рекомбинируют.

Различные пути взаимодействия TiCl<sub>4</sub> с AlEt<sub>3</sub> (восстановление, алкилирование и комплексообразование соединений титана с алюминийорганическими соединениями) были исследованы в работе [110]. Согласно [110], восстановление TiCl<sub>4</sub> TЭA наиболее предпочтительно происходит с образованием комплексов трихлорида или дихлорида титана с ДЭАХ и выделением этана, этилена. Взаимодействие AlEt<sub>3</sub> с AlEt<sub>2</sub>Cl, координированного к восстановленному атому титана, будет способствовать его удалению в виде стабильного комплекса AlR<sub>3</sub>·AlR<sub>2</sub>Cl и образованию вакантного места, необходимого для координации молекулы этилена.

#### 1.5 Состояние титана в титан-магниевых катализаторах

Для количественного определения ионов титана в разной степени окисления в ТМК широко используются химические методы: комплексометрическое, окислительновосстановительное и потенциметрическое титрование, полярография [111,113-118]. Использование специальных приемов позволяет изучить состояние Ті в различных степенях окисления с использованием методов ЭПР [114,115,119-123] и РФЭС [104,124-141].

#### 1.5.1 Степень окисления титана в ТМК по данным химического анализа

Для анализа распределения соединений титана по степеням окисления в нанесенных титан-магниевых катализаторах применяются различные химические методы [111,113-118].

При использовании метода потенциометрического титрования в работе [113] найдено, что обработка катализаторов (TiCl<sub>4</sub>/MgO) АОС при высоких мольных соотношениях Al/Ti (150 – 200) приводит в восстановлению более 90 % соединений Ti(IV) до соединений Ti(III) и Ti(II).

В работе [111] была использована более комплексная методика анализа активированных ТМК, согласно которой концентрацию соединений Ti(II) определяли по количеству выделившегося водорода в ходе окисления Ti(II) протонами воды, а концентрации соединений Ti(III) и Ti(IV) – методом полярографии. Это позволило авторам [111] установить, что для ТМК состава TiCl<sub>4</sub>/этилбензоат/MgCl<sub>2</sub> после взаимодействия с TЭA (Al/Ti = 50 моль/моль, 60 °C) происходит более глубокое восстановление соединений Ti(IV) (до 80 % Ti(III) и 20 % Ti(III)).

Разработанный в работах [114,115] метод анализа степени окисления титана на основе двойного окислительно-восстановительного титрования позволяет с хорошей точностью определять количество соединений Ti(II) и Ti(III) в TMK, но при условии, что в образующихся растворах для титрования титан не изменяет свою степень окисления, а сами растворы являются неокрашенными. Использование этого метода в работах [116,117] позволило изучить зависимость глубины восстановления титана от природы AOC и мольного отношения Al/Ti, времени и температуры взаимодействия. Для TMK, обработанного AlEt<sub>3</sub> при 20 °C в течение 2 часов, распределение титана по степеням окисления Ti(IV), Ti(III) и Ti(II) соответствовало 60, 13, 27 %, а повышение температуры или времени взаимодействия приводило к увеличению доли Ti(III) и Ti(II) [116]. Интересным является результат, согласно которому увеличение соотношения Al/Ti незначительно изменяло долю восстановленных соединений Ti(III) от 31 до 36 %, а доля соединений Ti(II) возрастала (с 28 до 60 %). Отмечено, что содержание Ti(III) достигало максимума в течение

30 минут. Аналогично, в работе [117] заметные изменения наблюдались в течение первых 30 минут для системы MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/этилбензоат + TЭА (Al/Ti = 36 моль/моль).

В работе [118], в отличие от работ [111,113-117], метод химического анализа был использован, как для анализа состава обработанных АОС ТМК полимеризации пропилена (TiCl<sub>4</sub>/D/MgCl<sub>2</sub>, D – фталаты эфиров), так и состава образующегося маточного раствора над катализатором. В растворе преобладали соединения Ti(II), тогда как в катализаторе преимущественно присутствовали соединения Ti(III) (62-89 масс. %). Отмечено, что присутствие пропилтриметоксисилана в растворе сокатализатора способствует удалению соединений Ti(II) с поверхности катализатора.

Таким образом, при взаимодействии ТМК с алюминийорганическим активатором происходит образование набора соединений Ti(IV), Ti(III) и Ti(II). В процессе взаимодействия ТМК с АОС часть соединений титана переходит в раствор. Соотношение между соединениями титана в различных степенях окисления в системе ТМК + АОС зависит от условий взаимодействия и состава катализатора.

#### 1.5.2 Состояние титана в катализаторах Циглера-Натта по данным метода ЭПР

Метод ЭПР широко используется для изучения процессов формирования соединений Ti(III) и их состояния в катализаторах Циглера-Натта [119-123,142-151], в том числе в нанесенных титан-магниевых катализаторах [119-123,146-148,150,151].

Обычно исследуемые катализаторы с содержанием титана  $\geq 1$  масс. % содержат после взаимодействия с AlR<sub>3</sub> небольшое число (менее 10 %) наблюдаемых методом ЭПР изолированных ионов Ti<sup>3+</sup> [119-123,146-148,150,151]. Малая доля наблюдаемых методом ЭПР ионов Ti<sup>3+</sup> связана с диполь-дипольными и суперобменными взаимодействиями, в результате которых большая часть ионов Ti<sup>3+</sup> не регистрируется в спектрах ЭПР ТМК. Согласно работе [123], на расстоянии ~ 3 Å эти взаимодействия приводят к уширению спектральных линий и отсутствию сигнала ЭПР от ионов Ti<sup>3+</sup>. Поэтому поверхностные соединения Ti(III), в которых атомы титана связаны хлоридными мостиками, не регистрируются в спектрах ЭПР.

Ненаблюдаемые ЭПР соединения Ti(III) в ассоциированных формах в TMK, тем не менее, могут быть переведены в наблюдаемую форму, если обработать катализаторы пиридином (Ру) [119-123,148,150]. Это связано с тем, что пиридин разрушает соединения Ti(III) в ассоциированных формах с образованием моноядерных комплексов TiCl<sub>3</sub>·nPy, обладающих характерным сигналом в спектрах ЭПР [152]. Исследование методом ЭПР TMK, активированных AOC, до и после обработки пиридином, в работах [119-123,148,150]

позволило показать, что большая часть соединений Ti(III) в этих катализаторах присутствует в ассоциированных формах.

Помимо соединений Ti(III), TMK, активированные AOC, содержат соединения Ti(II). Использование специальных приемов позволяет также оценить их количество в TMK с помощью метода ЭПР. Обработка катализаторов влажным растворителем или парами воды приводит к окислению Ti(II) в Ti(III) и увеличению интенсивности сигнала ЭПР [119-123,148]. Однако окисление Ti(II) до Ti(III) пентафторхлорбензолом по реакции (1.5), использованное в работах [119-122] для TMK, активированных AOC, является более предпочтительным, поскольку позволяет сохранить состав (хлоридное окружение) поверхностных центров катализатора.

 $\mathrm{TiCl}_2 + \mathrm{C}_6\mathrm{F}_5\mathrm{Cl} \to \mathrm{TiCl}_3 + \mathrm{C}_6\mathrm{F}_5. \tag{1.5}$ 

Таким образом, разработанные для анализа ТМК методом ЭПР специальные приемы позволяют не только идентифицировать распределение соединений титана по степеням окисления, но и определить для некоторых из них, в каких формах (изолированных и ассоциированных) они присутствуют.

Идентификация методом ЭПР алкилированных соединений Ti(III), образующихся в катализаторах Циглера-Натта, является сложной задачей. Некоторые попытки её решения были предприняты в работах [119-123,142-151]. Катализаторы Циглера-Натта имеют достаточно сложные спектры ЭПР, характеризующие образование различных по составу и координационному состоянию соединений Ti(III). Большая часть ионов Ti<sup>3+</sup>, образующихся в этих системах, не наблюдается в спектрах ЭПР, а число активных центров невелико (менее 10 % от содержания титана) [17,19], что свидетельствует о высоком содержании в этих системах соединений Ti(III), находящихся в каталитически неактивных формах.

Ниже представлены литературные данные, полученные методом ЭПР при исследовании титансодержащих катализаторов для наиболее простых случаев, когда данные ЭПР могут быть более надежно связаны с химическим составом соединений Ti(III) в этих катализаторах.

#### Катализаторы, содержащие соединения Ті(III) только в окружении атомов хлора

В работе [142] при исследовании массивного TiCl<sub>3</sub>, полученного восстановлением TiCl<sub>4</sub> водородом или Al и не имеющего алкильных лигандов, в спектрах ЭПР наблюдался сигнал с g-факторами меньше 1,95 ( $g_1 = g_2 = g_{\perp} = 1,942$ ,  $g_3 = g_{\parallel} = 1,894$ ). В ряде других работ [122,143,144,146] по исследованию массивного TiCl<sub>3</sub> величины g-факторов в спектрах ЭПР также не превышали величины 1,95. В частности, в работе [122] в спектрах ЭПР катализатора TiCl<sub>3</sub>·0,3AlCl<sub>3</sub> наблюдался сигнал  $g_{\perp} = 1,94$ ,  $g_{\parallel} = 1.90$  (общая концентрация

которого составила 1 % от содержания титана). После размола TiCl<sub>3</sub>·0,3AlCl<sub>3</sub> с MgCl<sub>2</sub> происходило диспергирование комплексов титана в составе катализатора. Доля соединений Ті(III), наблюдаемых в спектре ЭПР, возросла с 1 до 10 %. При этом спектр был подобен спектру ЭПР для TiCl<sub>3</sub>·0,3AlCl<sub>3</sub>, параметры основного сигнала составили 1,94, 1,92, 1,90. В работе [146] был исследован катализатор, полученный обработкой хлорида магния комплексом TiCl<sub>3</sub>·3Py в присутствии AlEt<sub>2</sub>Cl. Спектр ЭПР такого катализатора был представлен изотропным сигналом с g = 1,94. В работе [150] был исследован методом ЭПР титан-магниевый катализатор, полученный нанесением комплекса TiCl<sub>3</sub>·nDBE (DBE дибутиловый эфир) на MgCl<sub>2</sub>. В спектре ЭПР катализатора наблюдался сигнал  $g_{\perp} = 1.95$ ,  $g_{\parallel} =$ 1,90. Содержание наблюдаемых соединений Ті(III) составило 35 %. В этой же работе представлены данные по исследованию методом ЭПР состояния титана в нанесенных ТМК, полученных нанесением растворимого в толуоле комплекса Ti(II) [ $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·TiCl<sub>2</sub>·2AlCl<sub>3</sub>] на MgCl<sub>2</sub>. Обработка этого катализатора пентафторхлорбензолом (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl) по реакции (1.5) приводит к образованию катализатора, содержащего, по данным ЭПР, ионы Ti<sup>3+</sup> (100 % от содержания Ti) с параметрами g<sub>∥</sub> = 1,954, g<sub>⊥</sub> = 1,89, которые близки к параметрам для катализатора TiCl<sub>3</sub>·nDBE/MgCl<sub>2</sub>.

Представленные выше данные показывают, что в случае титансодержащих массивных и нанесенных катализаторов Циглера-Натта, содержащих по составу и методу приготовления соединения Ti(III) в хлоридном окружении (без ковалентно связанных алкильных лигандов), в спектрах ЭПР наблюдаются сигналы, имеющие значения g-тензора ≤ 1,95.

#### Гомогенные комплексы и катализаторы на основе алкильных соединений Ті(III)

В работе [149] представлены данные, полученные при исследовании трибензилтитана Ti(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в растворе толуола. В спектре ЭПР этого комплекса наблюдался сигнал с высоким g-фактором – 1,986. В работе [145] была исследована каталитическая система, полученная нанесением Ti(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> на SiO<sub>2</sub>. При нанесении Ti(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> на носитель, тетрабензилтитан закрепляется на поверхности SiO<sub>2</sub> с образованием алкилсодержащих соединений титана состава (-O-)<sub>2</sub>TiR<sub>2</sub> и (-O-)TiR<sub>3</sub>. Прогрев этих комплексов приводит к образованию соединений Ti(III), содержащих бензильные лиганды [(-O-)<sub>2</sub>TiR и (-O-)TiR<sub>2</sub>]. В спектрах ЭПР этих катализаторов наблюдаются широкие сигналы с высокими g-факторами 1,994 и 1,986, некоторые из которых близки к величинам для Ti(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в работе [149].

Представленные данные показывают, что алкильные соединения Ti(III) в растворе и поверхностные соединения Ti(III), полученные закреплением алкильных комплексов титана на силикагеле, характеризуются в спектрах ЭПР существенно более высокими значениями g-факторов по сравнению с соединениями Ti(III) в окружении атомов хлора.

Массивные и нанесенные катализаторы, содержащие соединения Ti(III) в хлоридном окружении, в которых после активации AlR<sub>3</sub> могут образовываться алкильные соединения Ti(III)

В работе [142] представлены данные ЭПР для массивного TiCl<sub>3</sub>, обработанного триэтилалюминием (ТЭА). Как уже отмечалось выше, в спектре ЭПР исходного TiCl<sub>3</sub> наблюдается сигнал с g = 1,94, который соответствует ионам Ti<sup>3+</sup> в хлоридном окружении. После обработки этого образца ТЭА в спектре ЭПР наблюдался новый сигнал с g = 1,97, интенсивность которого увеличивалась со временем взаимодействия. Наблюдалась зависимость каталитической активности системы в полимеризации этилена от вклада сигнала 1,97 в спектрах ЭПР: взаимодействие системы с HCl или аминами уменьшало, как активность катализатора, так и долю сигнала 1,97. В работах [142,143] авторами высказывается предположение, что сигнал с g = 1,97 относится к алкилированным соединениям Ti(III).

В работе [150] представлены данные ЭПР для катализатора TiCl<sub>3</sub>·nDBE/MgCl<sub>2</sub>, обработанного триизобутилалюминием. Как уже отмечалось выше, исходный катализатор имеет сигнал в спектре ЭПР с  $g_1 = 1,954$ , соответствующий ионам Ti<sup>3+</sup> в хлоридном окружении. Обработка этого катализатора Al(i-Bu)<sub>3</sub> приводит к появлению в спектре ЭПР широкого сигнала с  $g_1 = 1,97$ .

Исследование методом ЭПР катализаторов, содержащих TiCl<sub>4</sub> на носителе MgCl<sub>2</sub>, после их взаимодействия с AlR<sub>3</sub> осложнено тем, что в этом случае возможно образование, как соединений Ti(III) в хлоридном окружении, так и алкилированных соединений Ti(III). Как правило, для этих систем наблюдаются более сложные спектры ЭПР с набором сигналов в широком диапазоне величин g = 1,89 - 1,99 [119-123,146-148,150,151], и в спектрах ЭПР присутствует сигнал с g = 1,97.

#### *Растворимые соединения состава TiCl<sub>3</sub>·nD (D – электронодонорные соединения)*

В работе [150] методом ЭПР исследован растворимый комплекс TiCl<sub>3</sub>·nDBE в растворе дихлорэтана. В спектрах ЭПР наблюдались более высокие значения g-факторов, один из которых составил 1,97. После взаимодействия комплекса TiCl<sub>3</sub>·nDBE с избытком пиридина образуется комплекс TiCl<sub>3</sub>·3Py, в спектрах ЭПР наблюдается широкий изотропный сигнал с  $g_{cp.} = 1,96$ . Более низкие значения g-факторов наблюдались для комплекса TiCl<sub>3</sub>·2THF в растворе бензола,  $g_{cp.} = 1,91$  [153]. Для раствора комплекса TiCl<sub>3</sub>·2THF в хлороформе величина компоненты  $g_1$  была выше и близка к той, что наблюдалась для раствора комплекса TiCl<sub>3</sub>·nDBE в дихлорэтане [150]. Исследование растворов TiCl<sub>3</sub> в метаноле в работе [154] показало, что в зависимости от степени разбавления раствора и присутствия в нем воды, g-тензор сигналов ЭПР может иметь различные значения и анизотропию. Спектры ЭПР исследованных систем усложнялись различным типом комплексообразования сольватированных ионов Ti<sup>3+</sup> в растворах.

На этих примерах видно, что параметры растворимых комплексов зависят от природы растворителя и типа электронодонорного соединения в составе комплекса. Это усложняет картину наблюдаемых спектров ЭПР и расширяет диапазон возможных значений g-факторов для растворимых комплексов по сравнению с нанесенными комплексами Ti(III) на MgCl<sub>2</sub>.

Представленные выше литературные данные позволяют предполагать, что в спектрах ЭПР катализаторов Циглера-Натта на основе хлоридов титана сигналы с g-факторами ≤ 1,95 могут быть отнесены к соединениям Ti(III) в хлоридном окружении, а сигналы с g-факторами ≥ 1,95 (обычно близко к 1,97) могут быть отнесены к алкилированным соединениям Ti(III). Но это предположение требует дополнительного подтверждения. Можно полагать, что для ТМК, содержащих соединения титана более однородные по структуре по сравнению с традиционными катализаторами Циглеровского типа, метод ЭПР может позволить идентифицировать соединения титана, различающиеся лигандным окружением.

#### 1.5.3 Состояние титана в ТМК по данным метода РФЭС

В литературе существует большое количество работ, в которых метод РФЭС использовался для изучения соединений титана в катализаторах Циглера-Натта, в том числе титан-магниевых катализаторах [104,124-141,155].

Для TiCl<sub>3</sub>, являющегося традиционным катализатором Циглера-Натта, значение энергий связи пика Ti (2p<sub>3/2</sub>) различалось в ряде работ [138,155,156]: 457,7 – 459 эВ, что, повидимому, обусловлено различными особенностями синтеза исследуемых образцов. В работе [138] отмечено, что на значение энергии связи Ti (2p<sub>3/2</sub>) влияет координационное состояние атома титана: размол TiCl<sub>3</sub> приводил к смещению пика Ti (2p<sub>3/2</sub>) в сторону высоких значений энергий связи (457,7 эВ  $\rightarrow$  458,4 эВ).

Для исходных ТМК, изученных методом РФЭС в работах [126,128,133,136], значения энергии связи Ti ( $2p_{3/2}$ ) составили 458,8 – 459,2 эB, которые были меньше значения (459,8 эB), полученного из РФЭ анализа TiCl<sub>4</sub> при 180 К [156]. В РФЭ-спектрах ТМК, обработанных АОС, наблюдается уширение и смещение пика Ti ( $2p_{3/2}$ ) в сторону низких значений энергий связи [104,126,128], как правило, превышающие значения для TiCl<sub>3</sub> [138]. Как было показано в разделах 1.5.1 и 1.5.2, взаимодействие ТМК с АОС приводит к образованию набора соединений Ti(IV), Ti(III) и Ti(II). Наиболее вероятно, что компоненты пика Ti ( $2p_{3/2}$ ), относящиеся к соединениям титана в различных степенях окисления в TMK,

имеют близкие значения энергий связи, что приводит к одному общему пику в РФЭ-спектрах ТМК. Согласно [126,128,136], это может быть обусловлено особенностями взаимодействия хлоридов титана с MgCl<sub>2</sub> и перераспределения электронной плотности между атомом титана и атомами поверхности катализатора.

Для катализаторов, полученных с использованием электронодонорных соединений и исследованных методом РФЭС в работах [104,129,137], не удается установить четких взаимосвязей между составом и параметрами РФЭ-спектров. Введение внутренних доноров (этилбензоат, дибутилфталат) в состав катализаторов на стадии их синтеза не оказывало влияния на параметры РФЭ-спектров в работе [129]. В отличие от работы [129], в работе [137] ТМК, содержащие эти внутренние доноры, имели более низкие значения пика Ti (2p<sub>3/2</sub>) (458,3 – 458,5 эВ) по сравнению с исходным катализатором (458,9 эВ). Наличие внутреннего донора (ДБФ) в ТМК приводило к появлению дополнительного плеча 457,5 эВ, наряду с основным пиком 458,9 эВ в работе [104].

Следует отметить, что, как и в случае TiCl<sub>3</sub>, для TMK, полученных различными методами, энергии связи Ti ( $2p_{3/2}$ ) могут различаться, как это следует из сравнения данных работ [133,140] и [134,136]. По-видимому, помимо электронного состояния титана, на параметры РФЭ-спектров Ti ( $2p_{3/2}$ ) в TMK оказывает влияние координационная ненасыщенность атомов титана, как было установлено в работе [138]. Так, в работе [141], независимо от наличия в TMK восстановленных соединений титана, параметры РФЭ-спектров Ti ( $2p_{3/2}$ ) лежали в широком диапазоне от 458,0 до 459,2 эВ.

Таким образом, из анализа рассмотренной литературы следует, что метод РФЭС не позволяет однозначно определить параметры соединений Ті в различных степенях окисления в ТМК и соответственно получить информацию о распределении соединений Ті по степеням окисления в ТМК. Также из анализа литературы не удается получить однозначный ответ о влиянии лигандного окружения на параметры РФЭ-спектров в ТМК.

#### 1.6 Заключение

Титан-магниевые катализаторы полимеризации олефинов представлены широким классом объектов, различающихся способами синтеза, составом, структурными и текстурными характеристиками и производящие полимеры с различными свойствами. Ключевым компонентом титан-магниевых катализаторов является хлорид магния, имеющий разупорядоченную кристаллическую структуру и высокую удельную поверхность. Несмотря на многочисленные исследования химического и фазового состава, пористой структуры и текстуры ТМК, до сих пор не найдено явных взаимосвязей между структурными характеристиками этих катализаторов, характеристиками пористой структуры и

каталитическими свойствами этих систем в полимеризации олефинов. Особенно малоизученным этот вопрос остается для ТМК на основе носителей, полученных из магнийорганических соединений.

Морфология и структурные характеристики катализаторов определяют процессы репликации и фрагментации частиц катализатора растущим полимером. Несмотря на многочисленные работы посвященные исследованию процессов фрагментации, выявление факторов, оказывающих влияние на процессы фрагментации и роста частиц и установление взаимосвязей, между характеристиками ТМК и каталитическими свойствами является актуальной задачей.

Соединения титана в ТМК закреплены на поверхностных центрах хлорида магния, содержащих координационно-ненасыщенные атомы магния. Согласно общепринятым моделям, в исходных катализаторах тетрахлорид титана закреплен на гранях (110) и (104) хлорида магния в изолированных и ассоциированных формах, соответственно. В ходе взаимодействия с алюминийорганическим активатором происходит его восстановление с образованием соединений Ti(III) и Ti(II) в изолированных и ассоциированных формах. Эти соединения титана могут выступать в качестве активных центров ТМК при наличии в их составе алкильной группы. Несмотря на многочисленные исследования, остается дискуссионным вопрос о структурах активных центров ТМК и процессах их формирования. Эти данные могут быть получены из анализа поверхностных соединений титана и органических продуктов, образующихся при взаимодействии ТМК с АОС.

#### ГЛАВА 2. Методика эксперимента

#### 2.1 Исходные вещества и реагенты

Алюминийорганические соединения (AOC): диэтилалюминийхлорид И триэтиалюминий, производства 000 «Томскнефтехим»; триметилалюминий, триизобутилалюминий производства Aldrich Chemical. Порошок алюминия ПА-4, порошок магния (средний размер частиц 50 мкм). Тетрахлорид титана марки «хч». Тетрахлорид углерода, хлористый бутил (*н*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl) и дибутиловый эфир марки «хч» осушены над молекулярными Фенилтрихлорсилан (PhSiCl<sub>3</sub>), ситами. тетраэтоксилан, пентафторхлорбензол (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl), трихлорид алюминия производства Aldrich Chemical. Тетрагидрофуран марки «хч» выдержан над NaOH, натрием и перегнан в атмосфере аргона. Бензол марки «хч» был перегнан над натрием в атмосфере аргона и выдержан над молекулярными ситами. Пиридин марки «чда» перегнан над NaOH в атмосфере аргона и выдержан над молекулярными ситами. Гептановая фракция, производства Рязанского НПЗ, была осушена на цеолитах и продута аргоном. Водород и этилен полимеризационной чистоты дополнительно были очищены от кислорода на восстановленном марганцевом катализаторе, затем осушены на цеолитах. Аргон марки «ч» дополнительно был очищен на никель-хромовом катализаторе и осушен на цеолитах.

### Синтез комплекса двухвалентного титана $[\eta^6 - C_6 H_6 \cdot TiCl_2 \cdot 2AlCl_3]$ [157]

Комплекс  $[\eta^6-C_6H_6$ ·TiCl<sub>2</sub>·2AlCl<sub>3</sub>] получали восстановлением TiCl<sub>4</sub> металлическим алюминием в присутствии AlCl<sub>3</sub> в среде бензола. В предварительно вакуумированный и заполненный аргоном сухой стеклянный реактор помещали 0,6 г порошка алюминия и 3,6 г AlCl<sub>3</sub>. После перемешивания смесь порошков нагревали в течение 30 минут при температуре 130 °C в атмосфере аргона. Полученный продукт охлаждали до комнатной температуры, и после добавления в реактор 50 мл бензола и 1,7 мл тетрахлорида титана, кипятили реакционную смесь с обратным холодильником в течение 16 часов и затем фильтровали в горячем виде. После удаления растворителя фиолетовый продукт сушили в вакууме с целью удаления оставшихся после реакции AlCl<sub>3</sub> и TiCl<sub>4</sub>. Полученный комплекс переводили в растворимое состояние согласно [150,157] для последующего синтеза катализаторов. 1 г комплекса растворяли в 100 мл бензола, содержащего AlEt<sub>3</sub> с концентрацией 1 ммоль/л, в течение 2 часов при 70 °C.

#### 2.2 Синтез носителей и катализаторов

#### Синтез носителя Н-1 [15]

Носитель H-1 получали взаимодействием порошкообразного магния с избытком хлористого *н*-бутила (мольное отношение *н*-BuCl/Mg = 3) в гептане:

 $Mg + H-BuCl \rightarrow MgCl_2 + органические продукты$ 

В сухой стеклянный реактор объемом 0,5 л, вакуумированный и заполненный аргоном, вносили 9,6 г магния, 0,2 г йода, содержимое реактора нагрели до 75 °C, затем вводили 1,5 мл *н*-бутилхлорида; после исчезновения окраски йода – инициирования реакции – реакционная смесь охлаждали до 50 °C и заливали 300 – 400 мл гептана, и в течение 1 – 1,5 часов при слабом кипении гептана добавляли 144 мл *н*-бутилхлорида. Реакционную смесь выдерживали при 85 °C до начала выделения паров HCl (определение по индикаторной бумаге), затем выдерживали ещё 1,5 – 2 часа при той же температуре. После окончания выдержки смесь промывали 3 раза по 200 мл гептаном. Носитель отделяли декантацией и сушили в вакууме. Получали 40 г носителя состава MgCl<sub>2</sub>(П), где П – трудноудаляемая полимерная часть, составляющая 10-15 масс. %.

#### Синтез носителя Н-2 [1]

В стеклянный реактор объемом 1 л, оборудованный мешалкой и термостатирующим устройством, загружали 29,2 г порошкообразного магния (1,2 моль) в 450 мл хлорбензола (4,4 моль), 203 мл дибутилового эфира (1,2 моль) и активирующий агент, представляющий собой раствор 0,05 г йода в 3 мл хлористого бутила. Реакцию проводили в атмосфере аргона при температуре от 80 до 110 °C в течение 10 часов. По окончании реакции полученную смесь отстаивали, и отделяли жидкую фазу от осадка. Жидкая фаза представляет собой раствор в хлорбензоле магнийорганического соединения состава MgPh<sub>2</sub>·0,49MgCl<sub>2</sub>·2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>O с концентрацией 1,0 моль Mg/л.

200 мл полученного раствора (0,2 моль Mg) загружали в реактор, снабженный мешалкой, и при температуре 15 °C в течение 1 часа дозировали в реактор 52 мл раствора фенитрихлорсилана PhSiCl<sub>3</sub> (0,32 моль) в 35 мл хлорбензола (PhSiCl<sub>3</sub>/Mg = 1,6 моль/моль). Затем нагревали реакционную смесь до 60 °C в течение 30 мин и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Далее удаляли маточный раствор, и промывали образовавшийся осадок гептаном (4 раза по 250 мл) при температуре 20 °C. Таким образом получали 33 г порошкообразного носителя H-2 в виде суспензии в гептане. Этот носитель содержит 7–15 масс. % дибутилового эфира.

#### Синтез носителя Н-3 [4]

Носитель H-3 получали аналогично носителю H-2, за исключением того, что на стадии хлорирования магнийорганического соединения в реактор в течение 2 часов дозировали раствор смеси PhSiCl<sub>3</sub> с Si(OEt)<sub>4</sub> при 15 °C (Si(OEt)<sub>4</sub>/Mg = 0,1 моль/моль, PhSiCl<sub>3</sub>/Mg = 1 моль/моль).

#### Синтез носителя Н-4 [2]

Носитель H-4 получали аналогично носителю H-2, за исключением того, что на стадии хлорирования магнийорганического соединения в реактор в течение 2 часов дозировали раствор смеси PhSiCl<sub>3</sub> с Si(OEt)<sub>4</sub> при 15 °C (Si(OEt)<sub>4</sub>/Mg = 0,25 моль/моль, PhSiCl<sub>3</sub>/Mg = 0,75 моль/моль).

#### Синтез носителя Н-5 [3]

Носитель H-5 получали аналогично носителю H-4, за исключением того, что первоначально к магнийорганическому соединению вводили дибутилфталат (20 мин., 20 °C, ДБФ/Мg = 0,25 моль/моль).

#### Синтез аддукта (H-1)·0,5EtOH

Искусственный аддукт [(H-1)·0,5EtOH] получали взаимодействием суспензии носителя H-1 в гептане с EtOH (EtOH/Mg = 0,5 моль/моль) при 60 °C в течение часа с последующими многократными промывками гептаном.

#### Приготовление катализаторов

Катализаторы ТМК-1, ТМК-2, ТМК-М1, 2, 3, на основе носителей H-1, H-2, H-3, H-4 и H-5, соответственно, представленные в главе 3, получали нанесением избытка TiCl<sub>4</sub> (Ti/Mg = 1 – 2 моль/моль) на соответствующий носитель. Реакционную смесь выдерживали при 60 °C в среде гептана или при 120 °C в среде хлорбензола в течение 1 часа. Не закреплённое на носителе соединение титана удаляли многократными промывками гептаном.

Для приготовления ряда катализаторов, представленных в главе 4, носители H-2 и H-3 предварительно обрабатывали AlEt<sub>2</sub>Cl для удаления из их состава электронодонорных соединений (Al/Mg = 1,5 моль/моль) при 40 °C в течение часа, после чего трижды промывали гептаном. Полученные носители обрабатывали CCl<sub>4</sub> (CCl<sub>4</sub>/Al = 3 моль/моль) при 60 °C в течение часа для переведения адсорбированного AlEt<sub>2</sub>Cl в AlCl<sub>3</sub>. Содержание алюминия в носителях H-2` и H-3` составило 0,72 масс. % и 0,96 масс. %, соответственно. Катализаторы TMK-1a, TMK-2a, TMK-3a с низким содержанием титана ( $\leq 0,1$  масс. %) получали нанесением расчетного количества раствора TiCl<sub>4</sub> в гептане на соответствующие носители при 60 °C. Катализаторы TMK-16, TMK-26, TMK-36 получали нанесением избытка TiCl<sub>4</sub>

(Ti/Mg = 1 моль/моль) на соответствующие носители при 20 °C. Реакционную смесь выдерживали при 60 °C в течение 1 часа. Незакрепленное на носителе соединение титана удаляли многократными промывками гептаном.

#### Взаимодействие катализаторов с алюминийорганическими соединениями

В предварительно вакуумированный и заполненный аргоном стеклянный реактор с магнитной мешалкой вводили суспензию катализатора в гептане (0,05 - 0,08 г/мл). В реактор вводили расчетное количество раствора AlR<sub>3</sub> (R = Me, Et, i-Bu), [AlR<sub>3</sub>] = 0,3 - 0,4 M, в токе аргона. Взаимодействие катализаторов проводили при перемешивании, мольное отношение AlR<sub>3</sub>/Ti = 5-1000, 60 °C, 30 минут. После взаимодействия реакционную смесь охлаждали до 25 °C и промывали 3 раза гептаном.

Взаимодействие катализаторов с реагентами в ампулах ЭПР с бойком и боковыми отводами с перегородками проводили при следующих мольных соотношениях: AlMe<sub>3</sub>/Ti = 200, CO/Ti = 100, гексен-1/Ti = 100. К катализатору предварительно вводился олефин, а затем AlMe<sub>3</sub>, смесь выдерживалась 1 час при 60 °C. При взаимодействии каталитической системы с CO, в систему вводили CO и смесь выдерживали 1 час при 60 °C. Спектры ЭПР исследуемых систем записывали спустя 24 часа после введения реагентов в ампулу.

#### Обработка катализаторов пиридином и пентафторхлорбензолом

Взаимодействие катализаторов, обработанных  $AlR_3$ , с пиридином (Py/Ti = 500 моль/моль), пентафторхлорбензолом (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl/Ti = 40 моль/моль) проводили при комнатной температуре. Реакционную смесь выдерживали в течение 24 часов, после чего проводили запись спектров ЭПР.

Взаимодействие катализаторов, полученных с использованием комплекса  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·TiCl<sub>2</sub>·2AlCl<sub>3</sub>, с пентафторхлорбензолом проводили в стеклянном реакторе при мольном отношении C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl/Ti = 100 моль/моль при 60 °C в течение 1 часа.

#### 2.3 Физико-химические методы анализа

#### 2.3.1 Химический анализ

- Содержание титана, алюминия, магния и кремния определялось методом атомноэмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV.
- Содержание хлора определялось методом потенциометрического титрования нитратом серебра образцов, растворенных в водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 объёмн. %), с серебряным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

- Содержание этокси-групп в носителях и катализаторах определялось методом <sup>1</sup>Н-ЯМР спектроскопии образцов, растворенных в водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 объёмн. %) на приборе Bruker AVANCE-400.
- Содержание ДБФ в носителях и катализаторах определялось методом противофазной жидкостной хроматографии высокого давления на приборе Shimadzu LC-20 Prominence после экстракции ДБФ из твердого образца ацетонитрилом.

#### 2.3.2 Физические методы исследования

# Определение распределения частиц по размеру и среднего размера частиц носителей и катализаторов

Определение распределения частиц по размеру (величина SPAN) и среднего размера частиц ( $D_{50}$ ) носителей и катализаторов проводили на приборе Mastersizer 2000 методом светорассеяния. Величина SPAN, полученная из данных анализа, характеризует однородность частиц по размерам. Для этого строится интегральная зависимость числа частиц от их размера, затем определяют размер частиц  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{90}$ , соответствующие 10, 50 и 90 масс. %. Значение SPAN рассчитывается по формуле: SPAN = ( $D_{90}$ - $D_{10}$ )/ $D_{50}$ .

#### Запись спектров ЯМР

Спектры <sup>1</sup>Н-ЯМР и <sup>13</sup>С-ЯМР были записаны к.х.н. Д.Э. Бабушкиным на приборе Bruker AVANCE-400 на частоте 400,13 и 100,61 МГц, соответственно, в 10 мм цилиндрических ампулах при 298 К. Химические сдвиги приведены в б-шкале относительно тетраметилсилана. Для количественных измерений при записи спектров <sup>13</sup>С-ЯМР проводилась процедура обратной прерываемой развязки от протонов.

#### Запись ИК спектров

Идентификацию поверхностных соединений в составе носителей, содержащих алкоксигруппы, осуществляли методом ИК спектроскопии в варианте диффузного отражения на ИК Фурье спектрометре Shimadzu FTIR 8400S. Загрузку порошков образцов проводили в инертной атмосфере сухого бокса в герметичную кювету.

#### Рентгенофазовый анализ носителей и катализаторов

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Bruker D8 с использованием излучения Cu K<sub> $\alpha$ </sub> ( $\lambda$  = 1,54184 Å). Дифрактограммы были записаны с шагом сканирования 0,05° в диапазоне углов 20 от 3 до 90° и периодом накопления 3 с в каждой точке. Для предотвращения контакта с воздухом, образцы были перенесены в герметичную кювету в атмосфере аргона сухого бокса. Анализ фазового состава (присутствие MgCl<sub>2</sub>)
проводился путем сравнения положения и интенсивностей дифракционных пиков с базами данных ICDD и ICSD. Средний размер кристаллитов оценивался из области когерентного рассеивания (ОКР), рассчитанной по формуле Селякова-Шеррера.

турбостратного Моделирование рентгенограмм с использованием модели разупорядочения кристаллических слоев было проведено к.ф.-м.н. С.В. Черепановой. Модельные рентгенограммы были рассчитаны на основании модели кристалла, разупорядоченного в одном направлении, состоящего из ограниченного числа двумернопериодических слоев. Для каждого бесконечного двумерного слоя проводился расчет амплитуд рассеяния вдоль стержней, проходящих через узлы hk обратной двумерной решетки, т.е. индексы Миллера h и k – фиксированные целые числа, а индекс l – непрерывный. Затем проводилось суммирование полученных амплитуд рассеяния от каждого слоя с учетом фазового сдвига и расчет распределения интенсивностей. При этом для задания различных степеней турбостратного разупорядочения варьировался параметр о, который означает среднеквадратичные тангенциальные отклонения слоев по закону распределения Гаусса от их равновесных положений в идеальной структуре. Считается, что при  $\sigma = 0,5$  кристаллическая структура модельной системы полностью турбостратно разупорядочена, т.к. дальнейшее увеличение σ не приводит к изменению модельной дифракционной картины. Затем учитываются конечные размеры и форма слоев с интенсивности последующим расчетом распределения ОТ ансамбля хаотически ориентированных частиц (как в идеальном порошке).

### Определение пористой структуры носителей и катализаторов

Анализ пористой структуры образцов был проведен Т.Я. Ефименко методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2400 с использованием уравнения БЭТ. Суспензия катализатора в гептане (~ 0,15 г катализатора) вводилась в специальную шарообразную ампулу с длинным «хвостом», заполненную аргоном. Образец катализатора был высушен в вакууме ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  мм рт. столба) при 80 °C в течение 1 часа. Затем ампула с высушенным образцом (в атмосфере аргона) присоединялась к прибору ASAP-2400 и откачивалась в течение 1 часа при комнатной температуре ( $10^{-3}$  мм рт. столба). После этого при 77 К проводились измерения капиллярной конденсации азота.

### Анализ образцов методом СЭМ

Микроснимки образцов были получены А.Н. Серковой на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (JEOL). Для предотвращения разложения образцов на воздухе суспензия образца в гептане переносилась на медный цилиндр ( $d \approx 1$  см) в атмосфере аргона в герметичной кювете. После чего образец был высушен под вакуумом ( $10^{-2}$  мм рт. столба)

при 20 °C в течение 15 мин, затем на него было напылено золотое покрытие толщиной 10 нм. Обработанный образец был перенесен в камеру растрового электронного микроскопа JSM-6460 LV (JEOL). Съёмка проводилась при увеличении до 100 000х с энергией электронного пучка 17 – 25 кВ.

### Запись спектров ЭПР

Спектры ЭПР образов регистрировали в запаянных ампулах из молибденового стекла диаметром 5 мм, не имеющих сигналов в спектрах ЭПР. Параметры записи спектров: частота 9,3 ГГц, частота модуляции 100 КГц, амплитуда модуляции 4 Гс. Запись спектров ЭПР при 298 К проводилась на спектрометре ERS-221, а при 77 К на спектрометре Bruker ER200D в кварцевом сосуде Дюара с жидким азотом. Величины g-факторов сигналов исследуемых образцов рассчитывали из спектральных характеристик эталонного образца (кристалл MgO, допированный ионами  $Cr^{3+}$ ). Концентрацию парамагнитных ионов рассчитывали с использованием процедуры двойного интегрирования спектров с корректировкой на базовую линию. В качестве эталона для оценки концентрации парамагнитных ионов использовался раствор ацетилацетоната меди в смеси толуол:хлороформ = 1:1 (по объёму) с концентрацией  $1,7\cdot10^{-5}$  моль/мл.

### Моделирование спектров ЭПР

Расчет спектров ЭПР производился с использованием программы ESR1 [158], дополненной процедурой автоматического определения спектральных параметров из экспериментальных данных. При моделировании спектров, представленных в данной работе, использовалась Гауссова форма индивидуальной линии поглощения

$$f(x) = \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

с параметром ширины  $\sigma$ , зависящим от ориентации парамагнитного центра как квадратный корень из *zz*-компоненты тензора квадрата ширины линии  $\sigma^2 = (\sigma^2)_{zz}$  [159]. Главные оси g-тензора и тензора  $\sigma^2$  выбирались совпадающими.

Квантово-химические расчеты параметров ЭПР модельных структур поверхностных соединений Ti(III)

Квантово-химические расчеты модельных структур были проведены к.ф.-м.н. А.А. Шубиным. Оптимизация положения Ті и атомов его ближайшего окружения выполнялась с использованием программы GAUSSIAN [160]. В квантово-химических расчетах методом функционала электронной плотности использовался трехпараметрический гибридный

функционал Беке, Ли-Янга-Парра (B3LYP) [161,162] и базисный набор def2TZVP для всех атомов. Электронный g-тензор рассчитывался для оптимизированной геометрии, как по программе GAUSSIAN (используя указанные выше обменно-корреляционный функционал и базисный набор), так и, в целях сравнения, используя программу ADF (Amsterdam Density Functional) [163,164]. В последнем случае использовался обменно-корреляционный функционный функционал BP86 [165-167] и базисный набор QZ4P, а собственно расчет g-тензора проводился с учетом релятивистских поправок в неограниченном по спину варианте метода в рамках регулярного приближения нулевого порядка (ZORA).

### Анализ образцов методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии

Анализ образцов методом хромато-масс-спектрометрии был проведен М.В. Шашковым на приборе GC/MS Agilent 7000В с масс-детектором на основе тройного квадруполя и хроматографом Agilent 7890, колонка PLOT-silica 15м\*025мм\*5мкм, с программируемым температурным режимом: 80 °C в течение 8 минут, затем подъём температуры со скоростью 15 °C/мин до 200 °C.

Анализ образцов методом газовой хроматографии был проведен к.х.н. Е.Ю. Яковлевой на приборе Кристалл 2000 с пламенно-ионизационном детектором, колонка - Chromosorb PNAW + 10 % (97 % политриметилсилилпропил + 3 % полифенилпропин), со следующим температурным режимом: 25 °C в течение 200 секунд, затем подъём температуры со скоростью 11 °C/мин до 180 °C.

# 2.4 Анализ каталитических свойств катализаторов и свойств полученных на них полимеров

### Полимеризация этилена и определение каталитической активности

Полимеризация этилена проводилась в реакторе из нержавеющей стали, объемом 0,8 л. Растворителем являлся гептан (250 мл), в качестве сокатализатора использовались растворы AlR<sub>3</sub> (R = Me, Et, i-Bu), [AlR<sub>3</sub>] = 1,3-4,8 ммоль/л. Полимеризацию этилена проводили, как в отсутствие водорода (80 °C, давление этилена 4 атм), так и в присутствии водорода, концентрация которого в газовой фазе была 20 объемных %. После загрузки компонентов реакционной среды в реакторе устанавливалась температура 80 °C, вводился водород и этилен; разбивалась ампула с катализатором и проводилась полимеризация в течение 1 часа при постоянной температуре (80 °C), постоянном давлении этилена и постоянном мольном отношении водород/этилен в газовой фазе. Постоянное давление этилена в реакторе поддерживалось устройством автоматической подачи этилена. Скорость реакции вычисляется по данным автоматического расходомера потока этилена в реактор помере полимеризации этилена в реакционной среде. Показания расходомера выводят на компьютере с определенным временным интервалом.

Активность (средняя) рассчитывалась по формуле:

A = Y·100/(%Ti) (кг ПЭ/г Ti·час), где Y – выход полимера за час (кг ПЭ/г кат.·час), %Ti – процентное содержание титана по массе в катализаторе. Максимальная активность была определена из графической зависимости активности от времени.

### Определение количества связей титан-алкил в каталитической системе TMK/AlEt<sub>3</sub>

Взаимодействие системы ТМК + AlEt<sub>3</sub> с <sup>14</sup>СО в отсутствие этилена проводилось в реакторе из нержавеющей стали, объемом 0,5 л, при перемешивании. Условия взаимодействия: концентрация катализатора 0,26 г/л, 150 мл гептана, AlEt<sub>3</sub>/Ti = 340 моль/моль, [AlEt<sub>3</sub>] = 2,2 ммоль/л, 80 °C, <sup>14</sup>CO/Ti = 20 моль/моль, время взаимодействия CO с катализатором 15 мин. Затем в систему вводился изопропиловый спирт для разложения катализатора. Количество радиоактивных органических продуктов, образующихся в результате внедрения CO по связи титан-алкил и их последующего разложения спиртом, было определено из радиоактивности раствора с использованием сцинтилляционного счетчика SL-4000.

### Анализ полимеров

Определение распределения частиц по размеру порошка полимера проводили двумя методами: 1) на приборе Mastersizer 2000 методом светорассеяния; 2) по данным ситового анализа порошка ПЭ, проводимого в соответствии с ASTM D1921-01.

Насыпную плотность полимеров определяли в соответствии с ASTM D1895B.

Индексы расплава (ИР) полимеров – реологический параметр, коррелирующий с молекулярной массой полимера, определяли при 190 °С при нагрузках 5 и 21,6 кг согласно ASTM D1238. Для оценки полидисперсности использовались величины реологических факторов  $\gamma$ , определяемых как отношение значений индексов расплава полимеров при нагрузках 21,6 кг и 5 кг ( $\gamma^{21}$ ) и нагрузках 5 кг и 21,6 кг ( $\gamma^{5}$ ).

Молекулярно-массовые характеристики полимеров были определены методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) на приборе WATERS-150 C, совмещенном с дифференциальным вискозиметром (Viscotek Model 100). В качестве колонок использовались 4 TSK-гелевые колонки (GMHXL-HT, Tosoh Corp.). Измерения проводили при следующих условиях: 140 °C; 1,2,4-трихлорбензол в качестве растворителя, при скорости потока 1 мл/мин. Средневязкостную молекулярную массу ПЭ, полученного в отсутствие водорода, рассчитывали по уравнению Марголи:  $M_v = \eta^{1,49} \cdot 5,34 \cdot 10^4$ , где  $\eta$  – характеристическая вязкость, измеренная в декалине при 135 °C.

## ГЛАВА 3. Изучение состава, морфологии и текстуры новых модификаций нанесенных титан-магниевых катализаторов, обладающих улучшенными свойствами в полимеризации этилена

В Институте катализа СО РАН были разработаны новые методы синтеза MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и катализаторов полимеризации этилена с использованием этих носителей. Эти методы основаны на использовании в качестве исходных соединений формировании носителей магнийорганических соединений (MOC) при состава Ph<sub>2</sub>Mg·nMgCl<sub>2</sub>·mR<sub>2</sub>O, где R<sub>2</sub>O – дибутиловый или диизоамиловый эфир. Хлорирование растворов МОС оптимальными хлорирующими агентами в контролируемых условиях позволяет получать носители различного состава, отличающиеся размером частиц и плотностью. На базе этих MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей были разработаны высокоактивные нанесенные катализаторы с улучшенной морфологией, которые могут быть использованы для получения различных марок полиэтилена (ПЭ) суспензионным и газофазным методами [168,169]. Кроме того, используемый метод позволяет получать ТМК с улучшенными свойствами, которые позволяют эффективно регулировать молекулярную массу ПЭ водородом и получать ПЭ с повышенной насыпной плотностью [2,4,168]. Причинами этих эффектов могут быть, как особенности химического и фазового состава активного компонента этих ТМК, так и текстурные характеристики этих катализаторов.

Как было показано в главе 1, кристаллическая структура и фазовый состав MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и TMK, полученных на их основе, определяется условиями синтеза носителей и катализаторов, и может оказывать влияние на каталитические свойства этих систем. На свойства полимера также существенное влияние оказывают физические характеристики (пористая структура и морфология) нанесенного катализатора [48,170,171].

В данной главе представлены результаты исследования титан-магниевых катализаторов различного состава и текстуры, полученных с использованием методов, предложенных в [1-4,15]. Состав и структура носителей и ТМК были исследованы комплексом физикохимических методов: атомно-эмиссионной спектрометрии, ИК спектроскопии в варианте диффузного отражения, <sup>13</sup>С-ЯМР, <sup>1</sup>Н-ЯМР спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, СЭМ. Полученные данные сравнены с каталитическими свойствами синтезированных ТМК в полимеризации этилена (активность катализаторов и их способность регулировать молекулярную массу ПЭ водородом) и данными о морфологии полученных полимеров для выявления взаимосвязи между составом, структурой и текстурой ТМК и их каталитическими свойствами в полимеризации этилена.

Для более детального анализа возможной взаимосвязи между составом и структурой ТМК также были изучены процессы формирования полимеров на частицах этих катализаторов на начальных стадиях полимеризации.

## 3.1 Синтез новых модификаций ТМК и их каталитические свойства в полимеризации этилена

Общие сведения об особенностях приготовления катализаторов, исследуемых в данной главе, их составе, морфологии и каталитических свойствах в полимеризации этилена приведены в таблице 3.1.

Носитель H-1 для катализатора ТМК-1, имеющего частицы неоднородной морфологии, был приготовлен из твердого бутилмагнийхлорида по схеме (3.1) согласно [15]:

BuCl + Mg  $\rightarrow$  BuMgCl<sub>(твердый)</sub> + BuCl  $\rightarrow$  MgCl<sub>2</sub>(П) + органические продукты (3.1)

Носители H-2, 3, 4, 5 для катализатора ТМК-2 и новых модификаций катализаторов ТМК-М1, 2, 3 были сформированы в контролируемых условиях взаимодействием раствора фенилмагнийхлорида (Ph<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·nD, D – Bu<sub>2</sub>O или i-Am<sub>2</sub>O) в хлорбензоле с алкилтрихлорсиланом в качестве хлорирующего агента согласно [1-4]. Кроме того, при приготовлении носителей H-3 и H-4 был использован модификатор тетраэтоксисилан (TЭC) при различном мольном соотношении к магнию (0,1 и 0,25, соответственно). Носитель H-5 был получен аналогично носителю H-4, за исключением того, что при синтезе был использован дополнительный модификатор дибутилфталат (ДБФ), являющийся традиционным внутренним донором в катализаторах полимеризации пропилена.

С использованием этих носителей были синтезированы катализаторы полимеризации этилена ТМК-1, 2 (а, б) и ТМК-М1, 2, 3 (табл. 3.1, оп. 1-7), полученные обработкой этих носителей TiCl<sub>4</sub> (Ti/Mg = 1-2 моль/моль). Катализаторы с индексом (а) получали обработкой носителя тетрахлоридом титана при 60 °C в среде гептана, а с индексом (б) – при 120 °C в среде хлорбензола. Кроме того, с использованием носителя H-5 был приготовлен катализатор ТМК-3 в условиях, типичных для приготовления катализатора полимеризации пропилена: 110 °C, хлорбензол, многократная обработка TiCl<sub>4</sub> ( $\Sigma$ Ti/Mg = 26 моль/моль) в присутствии внутреннего донора – дибутилфталата, ДБФ/Mg = 0,15 моль/моль (табл. 1, оп. 8).

Таблица 3.1. Данные о полимеризации этилена на ТМК, приготовленных различными методами.

№	Катализатор	Тип носителя	T, <sup>a</sup> °C	<b>Ті/Мg</b> , моль/моль	d <sup>50</sup> <sub>кат.</sub> , мкм	SPAN	Ті, масс. %	<b>Выход,</b> кг ПЭ/г кат.	Активность, кг ПЭ/г Ті∙ч	<b>ИР(5)</b> , <sup>б</sup> г/10 мин	γ(21,5) <sup>в</sup>	<b>М<sub>w</sub></b> ·10 <sup>-3</sup> г∕моль	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	<b>НП</b> , <sup>г</sup> г/л
1	TMK-1a	H-1	60	1	7,9	2,6	0,8	3,8	475	0,16	13,8	270	4,7	177
2	ТМК-1б	H-1	120	1	7,9	2,6	1,0	3,0	300	0,19	14,7	310	6,1	213
3	ТМК-2а	H-2	60	1	4,5	1,0	1,3	6,1	469	0,46	11,2	280	5,2	185
4	ТМК-2б	Н-2	120	2	4,5	1,0	3,5	8,5	244	1,2	11,7	250	5,0	250
5	ТМК-М1	H-3	60	1	4,7	0,8	1,7	7,9	464	3,7	10,0	140	5,0	393
6	ТМК-М2	H-4	60	1	6,3	1,0	2,6	7,1	273	4,3	10,0	130	5,2	410
7	ТМК-М3	H-5	60	1	4,1	1,0	2,8	10,6	379	2,5	10,0	155	5,3	360
8	ТМК-3	H-5	110	26	5,4	0,9	1,7	3,0	180	0,28	8,9	280	4,7	353

Условия полимеризации: 80 °C, P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 4 атм, P(H<sub>2</sub>) = 1 атм, [ТИБА] = 4,8 мМ, 1 час.

<sup>а</sup> Температура обработки носителей TiCl<sub>4</sub>

<sup>б</sup>Индекс расплава полимеров, при 190 °С и нагрузке 5 кг

<sup>в</sup> Соотношение индексов расплава: ИР(21,6)/ИР(5)

<sup>г</sup> Насыпная плотность ПЭ

Следует отметить, что использование растворимого фенилмагнийхлорида (Ph<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>) и контролируемых условий его хлорирования позволяет получать высокоактивные катализаторы со средним размером частиц, лежащим в широком диапазоне (от 3 мкм до 40 мкм) [168,169]. Эти катализаторы характеризуются округлой формой и узким гранулометрическим составом и позволяют синтезировать полимеры, являющиеся репликацией используемых катализаторов, как с мелким (≤ 100 мкм), так и крупным размером частиц (≥ 500 мкм) и однородным распределением частиц по размеру [168,169].

Для проведения сравнительных исследований были выбраны катализаторы с близким средним размером частиц от 4 до 6 мкм и узким гранулометрическим составом (величина SPAN ≤ 1, табл. 3.1, оп. 3-8). Исключение составляет катализатор ТМК-1, для которого был использован носитель H-1, полученный хлорированием твёрдого несольватированного бутилмагнийхлорида [15]. Этот катализатор имеет широкое распределение частиц по размерам (величина SPAN = 2,6) при среднем размере частиц 7,9 мкм.

Катализаторы, полученные с использованием магнийорганического соединения  $Mg_3Ph_4Cl_2$  (табл. 3.1, оп. 3-7) обладают более высокой активностью на грамм катализатора по сравнению с катализатором ТМК-1 (табл. 3.1, оп. 1-2), а также характеризуются более стабильной активностью, что позволяет достигать высоких выходов полиэтилена (рис. 3.1).



Рисунок 3.1. Кинетические кривые полимеризации этилена на ТМК различного состава: (1) – ТМК-1а, (2) – ТМК-2а, (3) – ТМК-М1, (4) – ТМК-М2. Условия полимеризации представлены в таблице 3.1.

Катализаторы ТМК-М, модифицированные в процессе синтеза носителя введением тетраэтоксисилана (табл. 3.1, оп. 5-7) позволяют получать ПЭ с более высокими индексами расплава (более низкой молекулярной массой) по сравнению с катализаторами ТМК-1 и

ТМК-2 (табл. 3.1, оп. 1-4). Обработка носителя H-5, модифицированного ТЭС, четыреххлористым титаном в более жёстких условиях (110 °C, ΣТі/Mg = 26 моль/моль) и в присутствии ДБФ дает катализатор ТМК-3, который менее активен в полимеризации этилена и производит ПЭ с более высокой молекулярной массой (табл. 3.1, оп. 8). Следует отметить, что на ТМК-1 (табл. 3.1, оп. 1-2) в отличие от ТМК-2 и ТМК-М, синтезированными из раствора МОС (оп. 3-8), получается ПЭ с уширенным молекулярно-массовым распределением.

Как видно из данных таблицы 3.1 (оп. 5-7), все ТМК-М, приготовленные в присутствии ТЭС, производят полимеры с более высокой насыпной плотностью (НП) по сравнению с катализаторами ТМК-1 и ТМК-2 (оп. 1-4). Причем изменение условий полимеризации (давление водорода, тип сокатализатора) незначительно сказывается на величинах НП. Например, для катализаторов ТМК-2а и ТМК-М1 значения НП лежали в диапазоне 187 – 195 г/л и 372 – 396 г/л, соответственно. Таким образом, характерными свойствами катализаторов ТМК-М, полученным в присутствии ТЭС, помимо высокой активности, является высокая чувствительность к водороду и возможность получения полиэтилена с повышенной насыпной плотностью.

### 3.2 Изучение состава носителей и ТМК с использованием различных физикохимических методов

В таблице 3.2 представлены данные об элементном составе (Ti, Mg, Cl) исследуемых катализаторов, а также о содержании и составе модификаторов в носителях и катализаторах. По данным <sup>1</sup>Н ЯМР анализа образцов носителей и катализаторов, разложенных в водных растворах 5 масс. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, характерной чертой носителей H-3, 4, 5 и катализаторов ТМК-М является присутствие в их составе от 5 до 17 масс. % алкокси-групп. Причем значительная часть ОЕt-групп, особенно в образцах H-3 и H-4, прочно связана с носителями и не удаляется после их обработки при 60 °C тетрахлоридом титана, а также триэтилалюминием (Al/Ti = 5 моль/моль), в отличие от органического остатка (R), количество которого существенно уменьшается в нанесенных катализаторах (табл. 3.2, оп. 5 и 6, 7 и 8). В катализаторе ТМК-МЗ также содержится примерно 5 масс. % ДБФ, используемого на стадии синтеза носителя H-5. Bce катализаторы, полученные хлорированием раствора MOC фенилтрихлорсиланом (табл. 3.2, оп. 4, 6, 8, 10), содержат незначительное количество кремния (менее 1 масс. %).

Обработка носителя H-5 тетрахлоридом титана при высоком мольном отношении Ti/Mg и повышенной температуре (110 °C) в присутствии ДБФ приводит к удалению этоксигрупп из состава носителя (табл. 3.2, оп. 11). При этом содержание ДБФ в составе

катализатора ТМК-3 сохраняется на уровне ≈ 5 масс. %, как и в случае носителя H-5 и катализатора ТМК-МЗ.

№	Образец	Ті, масс. %	<b>М</b> д, масс. %	Сl, масс. %	<b>ОЕ</b> t, масс. %	<b>(R)</b> , масс. %	<b>Cl/Mg</b> , моль/моль	<b>OEt/Mg</b> , моль/моль
1	H-1	-	24,0	70	-	6 <sup>a</sup>	2,00	-
2	ТМК-1б	0,9	23,5	69	-	6 <sup>a</sup>	2,01	-
3	Н-2	-	20,3	59	-	20 <sup>б</sup>	1,99	-
4	ТМК-2б	3,5	20,4	64	-	12 <sup>б</sup>	2,15	-
5	Н-3	-	17,0	49	7,8	26 <sup>б</sup>	1,97	0,25
6	ТМК-М1	1,7	18,7	54	7,5	17 <sup>б</sup>	1,98	0,22
7	H-4	-	16,3	47	17	19 <sup>б</sup>	1,97	0,56
8	ТМК-М2	2,6	18,8	54	16,5	8 <sup>б</sup>	1,97	0,47
9	Н-5	-	11,8	35	10	42 в	2,03	0,46
10	ТМК-МЗ	2,8	13,0	40	5	39 <sup>в</sup>	2,11	0,21
11	ТМК-3	1,7	20,5	61	0	17 <sup>в</sup>	2,04	0

**Таблица 3.2**. Данные о химическом составе MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и катализаторов, полученных с использованием этих носителей.

<sup>а</sup> Полимерные продукты С<sub>х</sub>Н<sub>у</sub> синтеза носителя H-1

<sup>6</sup> Органические продукты, включая  $Bu_2O$  или i- $Am_2O$  (~ 12 масс. % в носителях и ~ 0,2 масс. % в катализаторах)

<sup>в</sup> Органические продукты, включая ДБФ (~ 6 масс. % в носителе H-5 и ~ 5 масс. % в катализаторах ТМК-МЗ и ТМК-З)

Согласно данным таблицы 3.2, в исследуемых носителях и катализаторах мольное соотношение Cl/Mg близко к 2. Следовательно, все образцы содержат в своём составе в основном дихлорид магния. Для того чтобы установить, в составе какого соединения находятся алкокси-группы в изучаемых образцах, носители H-3 и H-4 были растворены в тетрагидрофуране (ТГФ) и проанализированы методами хромато-масс-спектрометрии и <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопии.

Из результатов анализа следует, что в этих образцах содержится этанол и небольшое количество кремнийорганических соединений с этокси-группами (содержание Si в носителях и катализаторах ТМК-М составляет 0,2 – 0,9 масс. %). По данным хромато-массспектрометрии, в растворах носителей H-3 и H-4 в ТГФ количество зарегистрированного этанола составило примерно 2,5 и 3,5 масс. %, соответственно, что существенно ниже общего количества OEt-групп в этих образцах из данных <sup>1</sup>Н ЯМР (7,5 – 17 масс. %). Анализ методом хромато-масс-спектрометрии раствора приготовленного аддукта носителя H-1 с этанолом (EtOH/Mg = 0,5 моль/моль) в ТГФ показал, что в растворе фиксируется только часть этанола (примерно 6 мольн. %), используемого для синтеза комплекса с хлоридом магния. Отсюда следует, что большая часть спирта, как для этого аддукта, так и для носителей H-3 и H-4, остается в виде комплексов MgCl<sub>2</sub>·nEtOH·mTHF и не присутствует в свободном виде в растворе ТГФ. Действительно, анализ растворов этих носителей в ТГФ методом <sup>13</sup>С ЯМР подтвердил это предположение.<sup>1</sup> На рисунке 3.2 представлен спектр <sup>13</sup>С ЯМР раствора носителя H-4 в ТГФ.

Как видно из этого спектра, в составе раствора присутствует этанол; причем, согласно результатам расчета, его количество близко количеству, определенному методом <sup>1</sup>Н ЯМР. Сложная форма спектра указывает на то, что этанол присутствует в растворе, как в свободной форме (сигналы при 58,5 и 18,5 м.д.), так и в виде комплекса с MgCl<sub>2</sub> (сигналы при 58 и 18,9 м.д.).



**Рисунок 3.2**. Спектр  ${}^{13}$ С ЯМР раствора носителя H-4 в ТГФ.

Согласно данным <sup>1</sup>Н ЯМР, после обработки носителей H-3 и H-4 тетрахлоридом титана (60 °C, Ti/Mg = 1 моль/моль), из них удаляется часть спирта (12 – 16 мольн. % от первоначального количества). Это приводит к небольшому снижению соотношения (OEt)/Mg при переходе от носителя к TMK (табл. 3.2, оп. 5 и 6, 7 и 8). Таким образом, бо́льшая часть спирта в составе носителя является труднодоступной для взаимодействия с TiCl<sub>4</sub> в мягких условиях и сохраняется в составе катализаторов TMK-M1 и TMK-M2 [172].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Анализ методом <sup>13</sup>С ЯМР проведен совместно с Д.Э. Бабушкиным

Идентификация этанола на поверхности носителей H-3 и H-4 была проведена также методом ИК спектроскопии в варианте диффузного отражения. На рисунке 3.3 приведены ИК спектры носителей H-1 и H-2, не содержащих ОЕt-группы (спектры 1 и 2), носителей H-3 и H-4, содержащих в своем составе OEt-группы (спектры 3 и 4), а также соединений для сравнения: аддукта носителя H-1 со спиртом [(H-1)·0,5 EtOH] (спектр 5) и этоксида магния Mg(OEt)<sub>2</sub> (спектр 6).

В спектрах носителей H-3 и H-4, содержащих этокси-группы, и комплекса носителя H-1 с этанолом [(H-1)·0,5 EtOH] (спектры 3, 4, 5) присутствуют дополнительные сигналы в области 2985-3005 см<sup>-1</sup> (отмечены стрелками), которые отсутствуют в случае носителей H-1, H-2 и этоксида магния (спектры 1, 2 и 6). Можно полагать, что наблюдаемые новые сигналы (2985-3005 см<sup>-1</sup>) в носителях H-3 и H-4, по-видимому, относятся к комплексам этанола с хлоридом магния.



**Рисунок 3.3**. ИК спектры различных Mg-содержащих образцов, отличающихся способом приготовления: (1) – H-1, (2) – H-2, (3) – H-3, (4) – H-4, (5) – [(H-1)·0,5 EtOH], (6) – Mg(OEt)<sub>2</sub>.

На основании представленных выше данных, можно предположить, что носители H-3 и H-4, полученные с использованием ТЭС, являются сложными соединениями, представляющими собой аддукты хлорида магния с этанолом. Помимо этого, они содержат

органический остаток (тяжелые органические продукты и эфиры, используемые в процессе синтеза носителей). Часть спирта, а также бо́льшая часть органических примесей удаляются при обработке этих носителей тетрахлоридом титана в процессе получения нанесенных катализаторов ТМК-М1 и ТМК-М2. Состав этих модифицированных катализаторов можно представить следующим образом:  $kTiCl_4/MgCl_2 \cdot nEtOH \cdot xR$ , где k = 0,05-0,07, n = 0,2-0,5.

При этом, конечно, возникает вопрос: каким образом образуется этанол в процессе приготовления носителей Н-3 и Н-4, модифицированных введением ТЭС? Литературные данные по химии тетраэтоксисилана [173-177] позволяют предполагать, что образование спирта возможно в результате разложения ТЭС по следующей схеме:

$$Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow SiO(OC_2H_5)_2 + C_2H_4 + C_2H_5OH$$
 (3.2)

Далее может протекать разложение  $SiO(OC_2H_5)_2$  до полисиликонов и  $C_2H_5OH$ .

Как правило, разложение ТЭС происходит только при повышенных температурах [173-175]. Однако в работе [174] разложение Si(OEt)<sub>4</sub> на поверхности (100) MgO и (001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалось при невысоких температурах (60 °C). Можно предполагать, что в присутствии высокодисперсных частиц MgCl<sub>2</sub> с разупорядоченной кристаллической структурой, образующихся в процессе формирования носителей и содержащих льюисовские кислотные центры, протекает реакция (3.2) с образованием этанола, который затем образует комплексы (аддукты) с хлоридом магния. Большинство кремнийорганических продуктов, по-видимому, удаляется при промывках носителя и после нанесения тетрахлорида титана. Незначительная часть SiO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> остается в составе носителя и катализатора (рис. 3.2, сигнал от Si-OEt группы).

Таким образом, наиболее существенным отличием состава носителей H-3, H-4, H-5 и катализаторов ТМК-М от катализаторов ТМК-1, 2 является присутствие в них этанола. Этот этанол удаляется только при повышенной температуре (> 100 °C) и высокой концентрации тетрахлорида титана (мольное соотношение Ti/Mg > 10) [172].

#### 3.3 Изучение структуры MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и ТМК методом РФА

Полученные в разделе 3.1 MgCl<sub>2</sub>–содержащие носители и приготовленные с их использованием катализаторы были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Полученные данные представлены на рисунке 3.4 (А и Б) и в таблице 3.3.

Образцы носителей H-1, H-2 и катализаторов на их основе (TMK-1(a, б), TMK-2(a, б)) имеют разупорядоченную кристаллическую структуру, характерную для активированного хлорида магния с перекрывающимися дифракционными пиками в области  $2\theta = 30 - 35^{\circ}$ , а также узкими пиками при 14,2° и 50° (рис. 3.4А). Для образцов H-1, TMK-1 и TMK-26 (рентгенограммы 1, 2 и 5) эти пики более широкие, чем в случае образцов H-2 и TMK-2a

(рентгенограммы 3 и 4). Рентгенограммы носителя H-1 (рис. 3.4А, рентгенограмма 1), синтезированного из твердого несольватированного бутилмагнийхлорида, и катализаторов TMK-1(a, б), полученных обработкой этого носителя TiCl<sub>4</sub> при 60 и 120 °C, практически идентичны (на рис. 3.4А, приведена только рентгенограмма 2 для катализатора TMK-1б).



**Б**: (1) – H-3, (2) – ТМК-М1, (3) – H-4, (4) – ТМК-М2, (5) – H-5, (6) – ТМК-М3, (7) – ТМК-3. **Рисунок 3.4**. Рентгенограммы синтезированных носителей и катализаторов.

**Таблица 3.3**. Данные РФА о величинах межплоскостных расстояний, средних значениях размеров кристаллитов и параметров структурного разупорядочения (TD) MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей и TMK.

N⁰	Образец	T, °C <sup>a</sup>	<b>d</b> <sub>003</sub> , Å <sup>6</sup>	< <b>D</b> <sub>001</sub> >, HM <sup>B</sup>	< <b>D</b> <sub>110</sub> >, нм <sup>г</sup>	<b>ТD</b> <sup>д</sup>
1	H-1	-	6,0	4,6	14	0,2
2	ТМК-1а	60	6,0	4,8	14	0,2
3	ТМК-1б	120	6,1	5,1	14	0,2
4	H-2	-	6,0	9,5	16	0,1
5	ТМК-2а	60	6,0	9,0	13	0,1
6	ТМК-2б	120	6,1	4,3	9,3	0,2
7	H-3	-	10,7	2,2	5,0	0,3-0,4
8	ТМК-М1	60	9,5	2,2	5,1	0,3-0,4
9	H-4	-	9,2	2,4	4,5	0,3-0,4
10	ТМК-М2	60	8,9	2,5	4,9	0,3-0,4
11	H-5	-	12	2,2	2,9	0,5
12	ТМК-МЗ	60	12	2,9	4,2	0,5
13	ТМК-3	110	6,3	1,8	9,1	0,2-0,3

<sup>а</sup> Температура обработки носителя TiCl<sub>4</sub>

 $<sup>6</sup> d_{003}$  – межплоскостное расстояние

<sup>в</sup> <D<sub>001</sub>> – средний размер кристаллитов (<sup>⊥</sup> слоям хлорида магния)

<sup>г</sup> <D<sub>110</sub>> – средний размер кристаллитов (вдоль слоев хлорида магния)

<sup>д</sup> Степень турбостратного разупорядочения слоев хлорида магния

Кристаллическая структура носителя H-2, полученного взаимодействием растворимого фенилмагнийхлорида с PhSiCl<sub>3</sub> в присутствии i-Am<sub>2</sub>O, и содержащего 12 масс. % i-Am<sub>2</sub>O, более упорядочена: наблюдаются узкие раздельные пики в области  $2\theta = 30-35^{\circ}$  (рис. 3.4A, рентгенограмма 3). Обработка носителя H-2 четыреххлористым титаном при 60 °C (катализатор TMK-2a) практически не влияет на его кристаллическую структуру (рис. 3.4A, рентгенограммы 3 и 4). Однако после жесткой обработки этого носителя тетрахлоридом титана при 120 °C (катализатор TMK-2б), когда происходит практически полное удаление эфира из его состава, происходит существенное разупорядочение кристаллической структуры хлорида магния (рис. 3.4A, кривые 3 и 5, область  $2\theta = 30-35^{\circ}$ ). Рентгенограмма катализатора TMK-2б становится подобной рентгенограмме носителя H-1 и катализатора TMK-1, не содержащих в своем составе электронодонорных соединений  $2\theta = 30-35^{\circ}$ (рис. 3.4A, рентгенограммы 1, 2 и 5).

В рентгеновских спектрах носителей H-3, 4, 5 и катализаторов ТМК-М1, 2, 3, содержащих алкокси-группы (рис. 3.4Б, образцы 7-12 в табл. 3.3), наблюдаются более широкие дифракционные пики по сравнению с образцами 1-6 (табл. 3.3, рис. 3.4А). Кроме сигналов, характерных для рентгеноаморфного δ-MgCl<sub>2</sub> в областях 20, равных 30–35°, 50°,

появляются также пики в области малых углов  $2\theta = 6-10^{\circ}$ , которые наблюдались для аддуктов MgCl<sub>2</sub>·nEtOH [46,48,49,56]. Полученные результаты являются дополнительным подтверждением данных раздела 4.2 по химическому анализу этих образцов, о том, что в носителях и катализаторах, полученных с использованием ТЭС, присутствует комплекс хлорида магния с этанолом.

В таблице 3.3 приведены величины межслоевых расстояний, рассчитанные по формуле Вульфа-Брэгга из положения пика 003, и средние размеры кристаллитов в направлении [001], перпендикулярном слоям, и вдоль слоев в направлении [110], рассчитанные по формуле Селякова-Шеррера из ширины на полувысоте дифракционных пиков 003 и 110, соответственно.

Из представленных данных видно, что для носителей H-1 и H-2, а также для полученных с их использованием катализаторов TMK-1 и TMK-2 (образцы 1-6 в табл. 3.3) межслоевые расстояния близки (d<sub>003</sub> ~ 6 Å), а для образцов 7-12, модифицированных OEt-группами, эти расстояния имеют повышенные значения (d<sub>003</sub>  $\geq$  9 Å). Смещение пика 003 ( $2\theta \approx 15^{\circ}$ ), характерного для  $\delta$ -MgCl<sub>2</sub>, в область меньших углов в рентгенограммах модифицированных образцов 7-12 и увеличение межплоскостного расстояния в этих образцах указывает на внедрение (интеркалирование) молекул этанола между слоями MgCl<sub>2</sub>. Для носителя H-5 наблюдается смещение пика 003 в сторону ещё меньших углов (~ 6°), и соответствующее межплоскостное расстояние еще больше (d<sub>003</sub> = 12 Å). Подобный эффект наблюдался, например, для аддукта хлорида магния с этанолом и этилбензоатом (MgCl<sub>2</sub>·5EtOH·EtO(CO)Ph) [59]. Это, по-видимому, связано с тем, что между плоскостями MgCl<sub>2</sub>, помимо молекул спирта, интеркалированы более объемные молекулы, ДБФ в случае TMK-M3.

Как видно из рисунка 3.4, при нанесении TiCl<sub>4</sub> на носители (H-3, 4, 5), модифицированные спиртом или спиртом и ДБФ, при мягких условиях синтеза катализаторов (60 °C, Ti/Mg = 1 моль/моль) не происходит существенных изменений в рентгенограммах в парах носитель-катализатор (рис. 3.4Б, рентгенограммы 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6). Это указывает на то, что при таких условиях синтеза кристаллическая структура катализаторов ТМК-М1, 2, 3 существенно не изменяется по сравнению с носителями H-3, 4, 5. Таким образом, в этом случае этанол или этанол и ДБФ остаются в составе хлорида магния. Однако обработка носителя H-5 тетрахлоридом титана в "жестких" условиях, которые используются при синтезе катализатора полимеризации пропилена (110 °C,  $\Sigma Ti/Mg = 26$  моль/моль, ДБФ/Mg = 0,15 моль/моль, катализатор ТМК-З) [178], приводит к сильным изменениям его состава (увеличение доли хлорида магния до 82 масс. %) и изменению параметров кристаллической структуры. На рентгенограмме катализатора TMK-3

пик 003 из области низких углов сместился в сторону значений, характерных для  $MgCl_2$  (2 $\theta$  = 14,2°, рис. 3.4Б, рентгенограмма 7). Аналогичный эффект наблюдался в работе [59], в которой аддукт хлорида магния со спиртами при синтезе ТМК обрабатывались TiCl<sub>4</sub> в "жестких" условиях (высокие температуры и концентрации хлорида титана). В этом случае также наблюдалось уширение пиков на рентгенограммах и исчезновение пиков в области 2 $\theta$  = 6-10°, присущих аддуктам MgCl<sub>2</sub>·nROH. Как видно из данных табл. 3.3 (оп. 13), в образце ТМК-3 межслоевое расстояние уменьшилось до значения 6,3 Å, близкого образцам на основе хлоридов магния, не содержащих спирта (табл. 3.3, оп. 1-6). Таким образом, "жесткая" обработка носителя H-5 четыреххлористым титаном приводит к удалению спирта из состава катализатора.

Как видно из данных таблицы 3.3, все исследованные системы имеют малый размер кристаллитов (в направлениях [001] и [110]), особенно образцы 7-12, модифицированные OEt-группами ( $<D_{00l}>= 2,2-2,9$  нм,  $<D_{110}>= 2,9-5,1$  нм). Это свидетельствует о том, что кристаллическая структура всех носителей представлена фазой  $\delta$ -MgCl<sub>2</sub>, с наиболее разупорядоченной структурой, оптимальной для закрепления и формирования активного компонента в нанесенных катализаторах Циглера-Натта. Минимальный размер кристаллитов у модифицированных спиртом носителей и катализаторов, по-видимому, обусловлен влиянием интеркалированных электронодонорных соединений в составе носителя на пространственную организацию кристаллической структуры.

Рентгенограммы всех исследованных MgCl2-содержащих носителей и ТМК имеют форму пиков, отличающуюся от рентгенограммы α-MgCl<sub>2</sub>. Это, вероятно, связано со стохастическим (турбостратным) разупорядочением слоев хлорида магния в исследуемых образцах друг относительно друга. Известно, что турбостратное разупорядочение возникает в слоистых материалах, когда слои укладываются друг на друга не регулярным образом, а с некоторыми случайными смещениями или разворотами, как, например, в Mg-V-OH аэрогеле [179]. С использованием программы [180] были рассчитаны рентгенограммы образцов, в которых варьировалась степень турбостратного разупорядочения (величина среднеквадратичных смещений вдоль слоев относительно положений характерных для  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>).<sup>2</sup> Подобные расчёты по моделированию рентгенограмм MgCl<sub>2</sub> были проведены ранее в работе [181].

На рисунке 3.5 представлены модельные рентгенограммы α-MgCl<sub>2</sub>, полученные при варьировании среднеквадратичных отклонений слоев (TD) от их равновесных положений в α-MgCl<sub>2</sub> с размером кристаллитов 3 нм.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Расчет модельных рентгенограмм проведен С.В. Черепановой



**Рисунок 3.5**. Смоделированные рентгенограммы  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>, имеющие различную долю разупорядоченности (TD) слоёв хлорида магния (размер кристаллитов 3 нм). (1) – отсутствие разупорядочения (TD = 0), (2) – TD = 0,1, (3) – TD = 0,2, (4) – TD = 0,3, (5) – TD = 0,5.

Кривая 1 на рисунке 3.5 для  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>, не имеющего турбостратного разупорядочения (TD = 0), соответствует экспериментальной рентгенограмме кристалла  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>. В случае полного разупорядочения структуры  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>, где отсутствует дальний порядок, среднеквадратичное отклонение достигает половины размера элементарной ячейки (TD = 0,5, рис. 3.5, кривая 5). Из данных, представленных на рисунке 3.5 видно, что при увеличении параметра TD, пики на рентгенограмме в области  $2\theta = 30-35^{\circ}$  уширяются и исчезают, также изменяется форма пиков. Так, пик в направлении [110] уширяется и изменяет форму при увеличении степени разупорядоченности. Такое же поведение пика 110 наблюдалось для исследуемых образцов (рис. 3.4); при переходе от носителей и катализаторов (табл. 3.3, оп. 1-6) к носителям и катализаторам (оп. 7-12), по-видимому, увеличивается турбостратное разупорядочение кристаллической структуры. Из рисунка 3.5 видно также, что по мере увеличения разупорядоченности в слоях кристаллической структуры пики в области  $2\theta = 30-35^{\circ}$  начинают сливаться, при значениях TD  $\geq 0,2$  кривые становятся подобными экспериментальным рентгенограммам, приведенным на рисунке 3.4Б.

На основании сравнения расчетных и экспериментальных спектров оценена величина TD, характеризующая степень турбостратного разупорядочения для изученных образцов катализаторов (табл. 3.3). Она возрастает в следующем ряду для каталитических систем: TMK-2a < TMK-1 ≈ TMK-26 ≈ TMK-3 < TMK-M1 ≈ TMK-M2 ≈ TMK-M3.

Таким образом, рентгенофазовый анализ носителей, полученных из магнийорганических соединений, и катализаторов на их основе показал, что все образцы

характеризуются малым размером первичных кристаллитов и разупорядоченной кристаллической структурой  $\delta$ -MgCl<sub>2</sub>. Рентгенограммы носителей и катализаторов, модифицированные этанолом, характеризуются уширенными дифракционными пиками. Этанол образуется в процессе формирования носителя хлорида магния и приводит к увеличенным межплоскостным расстояниям (d<sub>003</sub>), высокой степени турбостратного разупорядочения и очень малому среднему размеру кристаллитов в различных направлениях: 2,2-2,9 нм (в направлении [001]) и 4-5 нм (в направлении [110]) [172]. Эти результаты могут быть объяснены присутствием этанола в качестве интеркалята между плоскостями кристаллитов MgCl<sub>2</sub>. Жесткая обработка носителя H-5 при избытке TiCl<sub>4</sub> (мольное отношение Ti/Mg = 26), 110 °C в присутствии ДБФ приводит к удалению из его состава EtOH и существенному изменению его кристаллической структуры.

# 3.4 Пористая структура MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей, полученных различными методами, и катализаторов на их основе

Методом низкотемпературной адсорбции азота была исследована пористая структура исходных носителей и катализаторов различного состава, а также катализаторов, обработанных алюминийорганическим соединением - триэтилалюминием (Al/Ti = 5 моль/моль, 60 °C). Полученные данные о величинах удельной поверхности (S<sub>БЭТ</sub>), объёме ( $\Sigma$ V) и среднем диаметре пор (<D>) носителей и катализаторов до и после обработки ТЭА приведены в таблице 3.4.

Следует отметить, что во всех исследованных образцах (исходных и обработанных AOC) практически отсутствовали микропоры с размером < 2 нм. Для носителей H-1 и H-2, синтезированных из твердого несольватированного бутилмагнийхлорида и растворимого магнийорганического соединения в отсутствие ТЭС, значения удельных поверхностей были близки: 54 и 60 м<sup>2</sup>/г. В катализаторах, полученных обработкой этих носителей тетрахлоридом титана при 60 °C (TMK-1a, TMK-2a) или при 120 °C (TMK-16, TMK-2б) удельная поверхность увеличивалась и уменьшался средний диаметр пор. В случае катализатора TMK-26 эти изменения наиболее заметны, что, по-видимому, связано с более полным удалением диизоамилового эфира из носителя H-2 в процессе его обработки Coeдинением титана при повышенной температуре (120 °C). После обработки TMK-1 и TMK-2a триэтилалюминием (табл. 3.4, оп. 2 и 4, 6 и 7) удельная поверхность и объем пор увеличились, средний диаметр пор уменьшился для TMK-1a, или не изменился для TMK-2a. Обработка TMK-26 (катализатора с наиболее развитой удельной поверхностью) триэтилалюминием практически не изменила его текстурных характеристик (табл. 3.4, оп. 8 и 9).

**Таблица 3.4**. Данные о пористой структуре носителей и катализаторов (величинах удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$ , среднем диаметре мезопор  $\langle D \rangle$  и объеме мезопор  $\sum V$ ), полученные методом низкотемпературной адсорбции азота.

No	Ofnerou	Ti,	S <sub>БЭТ</sub> ,	< <b>D</b> >,	$\sum \mathbf{V},$
JI	Образец	масс. %	$M^2/\Gamma$	HM	см <sup>3</sup> /г
1	H-1	-	54	16	0,22
2	ТМК-1а	0,8	73	17	0,31
3	ТМК-1б	1,0	81	13	0,27
4	ТМК-1а/ТЭА	0,8	131	12	0,41
5	Н-2	-	60	20	0,30
6	ТМК-2а	1,3	88	14	0,31
7	ТМК-2а/ТЭА	1,23	110	14	0,50
8	ТМК-2б	3,5	245	8,2	0,50
9	ТМК-2б/ТЭА	2,5	250	7,9	0,49
10	Н-3	-	-	-	-
11	ТМК-М1	1,7	-	-	-
12	ТМК-М1/ТЭА	1,7	475	3,3	0,39
13	H-4	-	-	-	-
14	ТМК-М2	2,6	23	6,1	0,035
15	ТМК-М2/ТЭА	2,5	458	2,7	0,31
16	H-5	-	-	-	-
17	ТМК-М3	2,8	255	7,8	0,49
18	ТМК-М3/ТЭА	2,7	315	4,5	0,35

Для исходных носителей H-3, 4, 5 и модифицированных обработкой ТЭА (Al/Ti = 5 моль/моль, 60 °C), а также катализатора ТМК-М1 не удалось получить изотермы адсорбции азота, а ТМК-М2 обладал очень низкой удельной поверхностью и объёмом пор (табл. 3.4, оп. 10 и 11, 13 и 14). По-видимому, микро- и мезопоры этих образцов заняты органическими продуктами, образующимися в процессе синтеза носителей H-3, H-4. Эти продукты не удаляются при обработке носителей тетрахлоридом титана и последующих промывках катализаторов гептаном при 60 °C.

Однако, как было показано в разделе 3.1 (таблица 3.1), все модифицированные катализаторы ТМК-М обладают высокой активностью в полимеризации этилена, превышающей активность ТМК-1 и не уступающей активности ТМК-2. Удельная поверхность этих катализаторов может возрастать при взаимодействии их с алюминийорганическим сокатализатором в условиях полимеризации. Поэтому было

исследовано влияние предварительной обработки этих катализаторов AlEt<sub>3</sub> на их пористую структуру. Обработка триэтилалюминием катализаторов TMK-M1 и TMK-M2 привела к существенному развитию их пористой структуры: удельная поверхность достигла 458-475 м<sup>2</sup>/г, а объем пор – 0,3-0,4 см<sup>3</sup>/г. Характерной особенностью катализаторов TMK-M является малый диаметр пор (2,7 – 4,5 нм) и узкое распределение пор по размерам (рис. 3.6).



**Рисунок 3.6.** Распределение пор по размерам, для активированных ТЭА катализаторов различного состава: (1) – ТМК-1, (2) – ТМК-26, (3) – ТМК-М1, (4) – ТМК-М2.

Как видно из рисунка 3.6, узкое распределение пор по размерам характерно для всех катализаторов, сформированных из раствора МОС в контролируемых условиях, в отличие от ТМК-1, полученного на основе твердого бутилмагнийхлорида. Исходный катализатор ТМК-МЗ, в отличие от ТМК-М1 и ТМК-М2, обладает развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью 255 м<sup>2</sup>/г (табл. 3.4, оп. 17). Последующая его обработка ТЭА также приводит к некоторому увеличению удельной поверхности и уменьшению среднего диаметра пор (от 7,8 до 4,5 нм). Увеличение удельной поверхности может быть частично обусловлено появлением небольшой доли микропор в этом образце (S<sub>Σ</sub> микропор =  $17 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Таким образом, у катализаторов ТМК-М1, 2, 3, полученных на основе носителей H-3, 4, 5, модифицированных ОЕt-группами, пористая структура развивается после взаимодействия катализаторов с АОС и представлена порами малого диаметра (3-4 нм) с узким распределением пор по размерам (рис. 3.6). При этом удельная поверхность достигает очень высоких значений (до 475 м<sup>2</sup>/г) [172].

# **3.5** Особенности каталитических свойств модифицированных ТМК с учетом данных об их химическом составе, кристаллической и пористой структуре

В разделе 3.1 (табл. 3.1) было показано, что катализаторы ТМК-М, полученные с использованием в качестве исходного компонента магнийорганических соединений и модификаторов (Si(OEt)<sub>4</sub>, ДБФ), обладают рядом важных свойств в полимеризации этилена. В частности, эти катализаторы характеризуются высокой активностью в полимеризации этилена, производят порошки полимеров с высокой насыпной плотностью и хорошо регулируют молекулярную массу ПЭ при проведении полимеризации этилена в присутствии водорода (переносчик полимерной цепи).

В данном разделе эти особенности анализируются с учетом данных о химическом составе катализаторов (раздел 3.2), их кристаллической структуре (данные РФА, раздел 3.3), данных о пористой структуре (раздел 3.4). Данные о величинах средних размеров кристаллитов (табл. 3.3), удельной поверхности и среднего диаметра пор различных модификаций катализаторов (табл. 3.4) и их характеристик в полимеризации этилена (табл. 3.1), были сопоставлены и приведены в таблице 3.5.

**Таблица 3.5**. Данные о характеристиках кристаллической (<D<sub>00l</sub>> и <D<sub>110</sub>>) и пористой структуры катализаторов (S<sub>БЭТ</sub> и <D>) и их свойствах в полимеризации этилена.

№	Катализатор	<b>d</b> <sub>50</sub> , <sup>а</sup> мкм	< <b>D</b> <sub>001</sub> >, <sup>б</sup> НМ	< <b>D</b> <sub>110</sub> >, <sup>в</sup> НМ	$\mathbf{S}_{5\mathbf{5}\mathbf{7}},^{\mathrm{r}}$ $\mathrm{M}^{2}/\mathrm{r}$	< <b>D</b> >, <sup>д</sup> НМ	<b>Выход</b> , кг ПЭ/г кат.	<b>Активность</b> , кг ПЭ/г Ті∙ч	<b>НП</b> , <sup>е</sup> г/л	<b>ИР(5)</b> , <sup>ж</sup> г/10 мин	<b>М</b> <sub>w</sub> ·10 <sup>-3</sup> г∕моль
1	ТМК-1а	7,9	4,8	14	131	12	3,8	475	177	0,16	270
2	ТМК-2а	4,5	9,0	13	110	14	6,1	469	185	0,46	280
3	ТМК-2б	4,5	4,3	9,3	250	7,9	8,5	244	250	1,2	250
4	ТМК-М1	4,7	2,2	5,1	475	3,3	7,9	464	393	3,7	140
5	ТМК-М2	6,3	2,5	4,9	458	2,7	7,1	273	410	4,3	130
6	ТМК-МЗ	4,1	2,9	4,2	315	4,5	10,6	379	360	2,5	155

Условия полимеризации: 80 °C,  $P(C_2H_4) = 4$  атм,  $P(H_2) = 1$  атм, [ТИБА] = 4,8 мМ, 1 час.

<sup>а</sup> d<sub>50</sub> – средний размер частиц катализаторов

<sup>6</sup> <D<sub>00l</sub>> – средний размер кристаллитов (<sup>⊥</sup> слоям хлорида магния)

<sup>в</sup> <D<sub>110</sub>> – средний размер кристаллитов (вдоль слоев хлорида магния)

<sup>г</sup> S<sub>БЭТ</sub> – удельная поверхность катализаторов, обработанных ТЭА (Al/Ti = 5 моль/моль, 60 °C)

<sup>д</sup> <D> – средний диаметр пор

<sup>е</sup> Насыпная плотность ПЭ

<sup>ж</sup> Индекс расплава полимеров, при 190 °С и нагрузке 5 кг

### Активность катализаторов в полимеризации этилена

Из представленных данных в таблице 3.5 не видно взаимосвязи между активностью ТМК (отнесенной на грамм титана) и средним размером кристаллитов MgCl<sub>2</sub>-содержащего носителя в катализаторе. Например, образцы ТМК-2а и ТМК-М1, для которых  $<D_{110}>$  отличается в 2,5 раза (13 и 5,1 нм, соответственно), имеют одинаковую активность (табл. 3.5, оп. 2 и 4).

Однако дисперсность ТМК, представленная средним размером частиц катализатора и размером кристаллитов, влияет на выход полимера. Так, максимальный выход ПЭ (10,6 кг/г кат.) достигается на катализаторе ТМК-МЗ (таблица 3.5, оп. 6), имеющем минимальный размер, как макрочастиц ( $d_{50} = 4,1$  мкм), так и микрочастиц ( $<D>_{110} = 4,2$  нм). Это, по-видимому, связано с тем, что такой катализатор содержит повышенное количество хлорида титана (2,8 масс. % Ті, табл. 3.1, оп. 7), закрепленного на поверхности микрочастиц носителя, высокая доля которого доступна для формирования активного компонента реакции полимеризации этилена.

Пористая структура модифицированных ЕtOH катализаторов, развивающаяся после активации катализаторов с алюминийорганическим соединением, представлена порами малого диаметра (2,7 – 4,5 нм, табл. 3.5, оп. 4-6). При этом активность таких катализаторов сопоставима или превышает активность катализатора TMK-2a, имеющего больший средний диаметр (14 нм, табл. 3.5, оп. 2) и объем (0,5 см<sup>3</sup>/г) пор. Таким образом, из представленных данных видно, что отсутствует явная взаимосвязь между активностью изучаемых TMK и пористой структурой катализаторов, представленной средним диаметром пор в интервале 14 – 2,7 нм, средним объемом пор 0,35 – 0,5 см<sup>3</sup>/г и удельной поверхностью 110 – 475 м<sup>2</sup>/г.

В литературе существуют примеры влияния пористой структуры катализатора на активность в полимеризации олефинов. Например, в работе [55] найдено, что катализаторы, полученные с использованием аддукта MgCl<sub>2</sub>·6C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH, обладающие большим объёмом и диаметром пор (8 – 20 нм) имеют повышенную активность в полимеризации этилена. Это, по мнению авторов [55], способствует улученной диффузии реагентов (AlR<sub>3</sub>, этилен) к активным центрам. В работах [170,171] увеличение доли микропор в титан-магниевых катализаторах в результате изменения условий синтеза носителя – этоксида магния (дополнительное введение спирта) не влияет на активность катализаторов.

## Влияние структурных и текстурных характеристик катализаторов на молекулярную массу и насыпную плотность порошка полиэтилена

Из данных таблицы 3.5 не наблюдается четкой взаимосвязи между средним размером кристаллитов и размером частиц катализаторов и характеристиками полимеров, полученных на них. При сопоставлении характеристик пористой структуры катализаторов и насыпной плотностью, полученных на них полимеров, видно существование зависимости насыпной плотности от удельной поверхности и среднего диаметра пор катализаторов. Эта

зависимость представлена на рисунке 3.7: увеличение удельной поверхности и снижение среднего диаметра пор катализатора приводят к увеличению насыпной плотности порошка полиэтилена.



**Рисунок 3.7**. Зависимость насыпной плотности ПЭ от удельной поверхности и среднего диаметра пор катализаторов.

Кроме насыпной плотности ПЭ, также наблюдается взаимосвязь между индексом расплава, молекулярной массы ПЭ и характеристиками пористой структуры ТМК (табл. 3.5, рис. 3.8, 3.9). Видно, что увеличение удельной поверхности и снижение среднего диаметра пор приводит к снижению молекулярной массы полиэтилена.



**Рисунок 3.8.** Зависимость индекса расплава (5) полиэтилена от удельной поверхности и среднего диаметра пор катализаторов.



**Рисунок 3.9.** Зависимость молекулярной массы полиэтилена (M<sub>w</sub>) от удельной поверхности и среднего диаметра пор катализаторов.

Установленная взаимосвязь между характеристиками пористой структуры катализаторов и насыпной плотностью, образующихся на них полимеров может быть обусловлена влиянием характеристик текстуры и пористости частиц катализаторов на процессы фрагментации частиц катализатора и формирования частиц полимера в процессе полимеризации этилена. Для детального изучения формирования морфологии и текстуры полимеров на частицах катализаторов ТМК-2а и ТМК-М1, методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена морфология и текстура носителей и катализаторов и образующихся на них полимеров.

# 3.6 Изучение морфологии и текстуры носителей и катализаторов и процессов формирования полимеров на частицах катализаторов

Методом СЭМ были исследованы текстура и морфология частиц носителей H-2 и H-3, полученных хлорированием растворов фенилмагнийхлорида (Ph<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>) различными методами, и катализаторов на их основе: TMK-2a и TMK-M1, которые отличаются способностью производить ПЭ с низкой и высокой насыпной плотностью, соответственно (табл. 3.5). Кроме того, методом СЭМ изучена морфология частиц форполимеров (полимеров этилена с низким выходом от 0,2 г/г кат. до 2,7 г/г кат.), образующихся на этих катализаторах. Были получены форполимеры с выходами, меньше количества полиэтилена, позволяющего заполнить мезопоры катализатора, а также с выходами ПЭ, превышающими количество полиэтилена требуемого для заполнения мезопор. Для катализаторов TMK-2a и TMK-M1, с объемом мезопор 0,50 и 0,39 см<sup>3</sup>/г, соответственно, примерный выход ПЭ с

плотностью около 0,96 г/см<sup>3</sup>, который может полностью заполнить мезопоры катализатора, составляет 0,48 г/г и 0,37 г/г, соответственно.

Форполимеризация этилена с низкими выходами (0,2 – 2,7 г/г кат.) проводилась в стеклянном реакторе в среде гептана при перемешивании (60 °С, 30 минут). В суспензию катализатора ( $C_{\text{кат.}} = 0,01 - 0,05$  г/мл) вводился триэтилалюминий при мольном отношении Al/Ti = 5. Затем в систему вводился этилен из дополнительной ёмкости, присоединенной к реактору. Выход полимера регулировали путем изменения соотношения между количеством этилена в системе и массой катализатора. Более точное значение выхода было определено из данных элементного анализа по Mg в образцах форполимера этилена и исходного катализатора. По окончании взаимодействия катализатора с этиленом суспензию форполимера промывали гептаном, чтобы исключить разложение алюминийорганических соединений в образце при подготовке и загрузке его в камеру сканирующего электронного микроскопа.

### Данные СЭМ для носителя H-2, катализатора ТМК-2а, и форполимеров системы ТМК-2а/ТЭА/этилен

На рисунках 3.10 и 3.11 представлены фотографии носителя H-2 и катализатора TMK-2a, соответственно. Как видно из рисунков 3.10 и 3.11, текстура и морфология носителя H-2 и катализатора TMK-2a почти идентичны: неплотные (пористые) макрочастицы имеют округлую форму и состоят из удлиненных субчастиц. Поверхность и внутренняя структура макрочастиц состоит из субчастиц длиной 0,5-1 мкм и размером в поперечном сечении ~ 0,2 мкм (рис. 3.10Б, рис. 3.11Б). Эти субчастицы вероятно образованы микрочастицами размером 0,1 – 0,2 мкм. Между субчастицами наблюдаются пустоты, предположительно образующие систему макропор. На поверхности катализатора также наблюдаются более мелкие образования – микрочастицы размером 0,05 – 0,1 мкм (рис. 3.11Б).



**Рисунок 3.10**. Фотографии СЭМ частиц носителя Н-2 при различном увеличении: А – 10000, Б – 30000.



**Рисунок 3.11**. Фотографии СЭМ частиц катализатора ТМК-2а при различном увеличении: А – 10000, Б – 30000.

При формировании форполимера этилена на частицах катализатора ТМК-2а с очень низким выходом 0,28 г/г кат. (ФП-1), объём которого не превышает объем мезопор катализатора, происходит частичный раскол макрочастиц катализатора без полной фрагментации их на субчастицы (рис. 3.12А). Морфология и текстура частицы форполимера ФП-1 повторяет структуру исходной частицы катализатора ТМК-2а (рис. 3.11). Размер малых субчастиц удлиненной формы в поперечном сечении составляет примерно 0,04 мкм. На поверхности наблюдаются микрочастицы размером 0,03 – 0,04 мкм (рис. 3.12Б), присутствующие отдельно или входящие в состав субчастиц. Размер субчастиц форполимера ФП-1 меньше размера субчастиц катализатора ТМК-2а, что обусловлено, по-видимому, частичной фрагментацией субчастиц катализатора растущим полимером до первичных микрочастиц, вокруг которых происходит рост полимера.



**Рисунок 3.12**. Фотографии СЭМ частиц форполимера ФП-1, полученного на катализаторе ТМК-2а (выход 0,28 г/г кат), при различном увеличении: А – 20000, Б – 80000.

На рисунке 3.13 изображены частицы форполимера этилена ΦΠ-2, полученного на этом же катализаторе с бо́льшим выходом (2,1 г/г кат.). Как и в случае форполимера ΦΠ-1, поверхность частиц ΦΠ-2 имеет шероховатую текстуру, представленную глобулярными макрочастицами с размером 0,1 – 0,2 мкм (рис. 3.13В, Г). Макрочастицы ΦΠ-2 содержат множество трещин различного размера и глубины (рис. 3.13А, Б). Эти трещины, вероятно, проходят по границам субчастиц, составляющих макрочастицу исходного катализатора. Таким образом, при увеличении выхода полимера происходит более полное разрушение структуры макрочастиц катализатора ТМК-2а. Однако, не происходит разрушения макрочастицы на отдельные более мелкие частицы. Видно, что трещины в частицах форполимера ФП-2 частично заполнены полимером, в виде полимерных нитей (фибрил), которые очевидно связывают отдельные фрагменты макрочастиц ФП-2 (рис. 3.13В).



**Рисунок 3.13**. Фотографии СЭМ частиц форполимера ФП-2, полученного на катализаторе ТМК-2а (выход 2,1 г/г кат), при различном увеличении: А – 3000, Б – 13000, В, Г – 30000.

Частицы полимера, полученного на катализаторе ТМК-2а с высоким выходом (7,5 кг/г кат., рис. 3.14), являются репликой по структуре и форме макрочастицы катализатора (рис. 3.11А).



**Рисунок 3.14**. Фотография СЭМ частиц полимера, полученного на катализаторе ТМК-2а, с выходом 7,5 кг/г кат. ( $P(C_2H_4) = 3$  атм., 70 °C, 2 ч, сокатализатор – AlEt<sub>3</sub>).

Частицы полимера размером ~ 100 мкм представлены неплотноупаковаными агломератами бесформенных субчастиц размером ~ 10 мкм. Конечные частицы полимера обладают узким распределением частиц по размерам (SPAN = 0,9) и, таким образом, сохраняют свою целостность в процессе полимеризации, не образуя мелкой фракции, обусловленной их разрушением.

Таким образом, из фотографий СЭМ форполимеров этилена на катализаторе ТМК-2а видно, что на начальных стадиях полимеризации этилена из рыхлой частицы катализатора ТМК-2а, состоящей из удлиненных субчастиц размером 0,2 мкм, образуются неплотные частицы форполимера, состоящие из субчастиц удлиненной формы, образованных микроглобулами размером 0,05 мкм и больше. Причем на начальных стадиях полимеризации происходит раскол частиц, по-видимому, по границам субчастиц, с образованием трещин, которые частично зарастают полимером. В результате формируется неплотная структура полимерной частицы, которая будет определять дальнейшую неплотную структуру растущей частицы полимера. Частицы растущего полимера повторяют форму и текстуру исходных частиц катализатора ТМК-2а.

Данные СЭМ для носителя H-3, катализатора ТМК-М1, и форполимеров системы ТМК-М1/ТЭА/этилен

Носитель H-3, полученный аналогично H-2, но с использованием модификатора Si(OEt)<sub>4</sub>, имеет совершенно другие текстуру и морфологию (рис. 3.15): округлые макрочастицы носителя H-3 являются плотными агломератами субчастиц округлой формы, с гладкой, без четко выраженного рельефа поверхностью.



**Рисунок 3.15**. Фотографии СЭМ частиц носителя Н-3 при различном увеличении: А – 3000, Б – 20000.

При переходе от носителя H-3 к катализатору ТМК-М1 (рис. 3.16), макрочастицы катализатора приобретают более рельефную поверхность и образованы округлыми субчастицами размером ~ 1,5 мкм (рис. 3.16А). На поверхности субчастиц проявляются микрочастицы размером 0,1-0,2 мкм, из которых, вероятно, состоят субчастицы (рис. 3.16Б).



**Рисунок 3.16**. Фотографии СЭМ частиц катализатора ТМК-М1 при различном увеличении: А – 30000, Б – 60000.

После активации катализатора ТМК-М1 триэтилалюминием при 60 °С и мольном отношении Al/Ti = 5 с последующей промывкой гептаном (рис. 3.17), его морфология почти не изменяется по сравнению с исходным катализатором, но поверхность становится более гладкой и местами на ней можно увидеть глобулярные микрочастицы размером 0,05 – 0,1 мкм. Изменения в текстуре поверхности катализатора ТМК-М1 после активации ТЭА может быть связано с удалением органических примесей из состава катализатора, что согласно данным раздела 3.4 (табл. 3.4) обуславливало развитие пористой структуры катализаторов ТМК-М и увеличению удельной поверхности после их обработки ТЭА.



**Рисунок 3.17**. Фотографии СЭМ частиц катализатора ТМК-М1, активированного ТЭА, при различном увеличении: А – 30000, Б – 60000.

Сравнивая результаты, полученные методом СЭМ по исследованию носителей/катализаторов, приготовленных в отсутствие или в присутствии модификатора – Si(OEt)<sub>4</sub>, можно отметить, что морфология и текстура этих каталитических систем резко отличается (рис. 3.11, катализатор TMK-2a и рис. 3.16, 3.17, катализатор TMK-M1). Также морфология и текстура модифицированных каталитических систем претерпевает частичные изменения в ряду: носитель, катализатор, активированный триэтилалюминием катализатор, вероятно, в результате удаления из состава органических продуктов, образующихся на стадии синтеза носителя (раздел 3.2).

На рисунке 3.18 представлены данные СЭМ для форполимера (ФП-3), полученного на катализаторе ТМК-М1 с очень низким выходом (0,2 г ПЭ/г кат.). Видно, что макрочастицы форполимера состоят из округлых плотных субчастиц размером 1 – 1,5 мкм (рис. 3.18А, Б). Форма частиц форполимера ФП-3 является репликой частицы исходного катализатора ТМК-М1 (рис. 3.17). При бо́льшем увеличении (рис. 3.18В) на поверхности ФП-3 не проявляются микроглобулы, в отличие от форполимера ФП-1 (рис. 3.12Б), где видны микроглобулы размером 0,03 – 0,04 мкм в виде отдельных частиц или в составе удлиненных субчастиц (0,2 – 0,3 мкм). На поверхности частиц ФП-3 видно большое число мелких «ворсинок» длиной 0,2 - 0,4 мкм и толщиной меньше 0,05 мкм (рис. 3.18Б, В), которые являются, по-видимому, закристаллизовавшимся полимером, который вышел на поверхность субчастиц ФП-3 в виде отдельной фазы. Отсутствие в ФП-3 наблюдаемых микрочастиц, из которых состоит субчастица катализатора, указывает на формирование плотной субчастицы форполимера  $\Phi\Pi$ -3. В макрочастице  $\Phi\Pi$ -3 наблюдаются пустоты ~ 0,2 мкм между плотными субчастицами ФП-3 (рис. 3.18А, Б). Между макрочастицами форполимера наблюдаются также достаточно длинные волокнообразные ответвления (рис. 3.18Г), которые выходят на поверхность из объема макрочастиц форполимера.



Рисунок 3.18. Фотографии СЭМ частиц форполимера ФП-3, полученного на катализаторе ТМК-М1 (выход 0,2 г/г кат), при различном увеличении: А – 10000, Б – 30000, В – 90000, Г – 80000.

На поверхности частиц форполимера ФП-4, полученных на катализаторе ТМК-М1 с выходом 0,33 г/г кат., также наблюдаются ворсинки полимера, но в пустотах между частицами уже отсутствуют длинные ответвления в виде «усиков» (рис. 3.19).



**Рисунок 3.19**. Фотографии СЭМ частиц форполимера ФП-4, полученного на катализаторе ТМК-М1 (выход 0,33 г/г кат.), при различном увеличении: А – 17000, Б– 60000.

По-видимому, при дальнейшем росте полимера они укладываются на поверхности частицы форполимера. Также на поверхности форполимера появляются небольшие трещины в ширину около 0,1 мкм, которые гораздо меньше разломов, наблюдаемых для форполимеров ФП-1 и ФП-2, получаемых на катализаторе ТМК-2а, и не нарушают общую целостность макрочастицы форполимера.

На поверхности частиц форполимера ФП-5, полученного на катализаторе ТМК-М1 с более высоким выходом 2,7 г ПЭ/г кат, уже не видно трещин, а структура частиц представлена агломератами субчастиц размером 2-3 мкм (рис. 3.20А). При большем увеличении на поверхности частиц форполимера хорошо видны удлиненные складки полимера (рис. 3.20Б). Вероятно, полимер, образующийся в виде подвижной аморфной фазы внутри плотной частицы форполимера, выходит на поверхность частицы форполимера и кристаллизуется на поверхности с образованием этих удлиненных складок.





Частица полиэтилена размером ~ 100 мкм, полученного на катализаторе ТМК-М1 с высоким выходом (8,7 кг/г кат.) в условиях полимеризации (давление этилена 3 атм, 70 °C, 2 часа, сокатализатор – AlEt<sub>3</sub>), представлена на рисунке 3.21. Видно, что она сохраняет свою целостность, повторяет форму форполимеров ФП-3, ФП-4, ФП-5, но выглядит более гладкой и плотной и состоит из плотноупакованных округлых субчастиц размером 20-50 мкм.

Таким образом, на начальных стадиях полимеризации этилена на катализаторе ТМК-М1 из макрочастицы катализатора, состоящей из плотных субчастиц размером 1-1,5 мкм, образуются округлые частицы полимера, состоящие из плотных субчастиц. Субчастицы не содержат трещин и на их поверхности не наблюдается микрочастиц, до которых, вероятно, фрагментируется частица катализатора. Это указывает на то, что растущая субчастица полимера/катализатора образует псевдогомогенную среду, в которой по всей фазе полимера равномерно распределены микрочастицы катализатора.



**Рисунок 3.21**. Фотографии СЭМ частиц полимера, полученного на катализаторе ТМК-М1, с выходом 8,7 кг/г кат. ( $P(C_2H_4) = 3$  атм, 70 °C, 2 часа, сокатализатор – AlEt<sub>3</sub>).

Полученные данные позволяют объяснить особенности образования частиц полимера с различной насыпной плотностью на различных модификациях катализаторов. В таблице 3.6 приведены параметры структурных характеристик различных модификаций катализаторов ТМК-2а и ТМК-М1.

**Таблица 3.6**. Параметры структурных характеристик катализаторов ТМК-2а и ТМК-М1.

TMK-2a		ТМК-М1			
Структурный элемент	Размер	Структурный элемент	Размер		
Мезопоры	14 нм	Мезопоры	3,3 нм		
Микрокристаллиты	9-13 нм	Микрокристаллиты	2,2-5,1 нм		
Микрочастицы	0,05 мкм	Микрочастицы	0,05-0,1 мкм		
Субчастицы	0,1-0,2 мкм	Субчастицы	1-1,5 мкм		
Пустоты между субчастицами	0,5 мкм	Пустоты между субчастицами	-		
Неплотные макрочастицы	~ 4,5 мкм	Неплотные макрочастицы	~ 4,7 мкм		

Катализатор ТМК-2а представлен макрочастицами округлой формы (4-5 мкм), рыхлая структура которых образована неплотноупакованными удлиненными субчастицами длиной 0,5-1 мкм и размером в поперечном сечении 0,1-0,2 мкм (рис. 3.11). Субчастица состоит из глобулярных микрочастиц размером 0,05 – 0,1 мкм. Растущая частица форполимера повторяет морфологию и текстуру частиц катализатора ТМК-2а, имеет рыхлую структуру и

состоит из вытянутых субчастиц, образованных микроглобулами размером 0,1 мкм (рис. 3.12). Субчастицы в составе частицы полимера слабо связаны между собой, что приводит к образованию больших трещин (рис. 3.12, 3.13) в результате возникающего напряжения. Образующиеся частицы полимера (рис. 3.14) являются репликой частиц катализатора, обладают неплотной структурой, что приводит к низкой насыпной плотности порошка полимера.

Макрочастицы катализатора ТМК-М1 (4-5 мкм) состоят из плотных субчастиц округлой формы размером 1,5 мкм (рис. 3.16), которые в свою очередь образованы плотноупакованными микроглобулами размером 0,05 – 0,1 мкм (рис. 3.16, 3.17). Как и в случае катализатора ТМК-2а, морфология и внутренняя структура частицы полимера на ТМК-М1 является репликой частицы катализатора ТМК-М1. По-видимому, при полимеризации этилена микроглобулы ТМК-М1 срастаются и образуют плотную субчастицу форполимера. Растущая макрочастица форполимера состоит из плотных субчастиц (рис. 3.18, 3.19, 3.20), на поверхность которых выдавливается и образует складки полимер. Образующиеся частицы полимера (рис. 3.21) обладают плотной морфологией и гладкой текстурой, что в свою очередь обеспечивает высокую насыпную плотность порошка полимера.

Морфология частиц формирующегося полимера определяется как явлением репликации макроструктуры частиц катализатора, так и процессами фрагментации их внутренней структуры. Фрагментация микроглобул катализаторов происходит, вероятно, до первичных микрокристаллитов катализатора. Для исследованных в данной главе катализаторов наблюдается взаимосвязь между характеристиками пористой структуры активированного АОС катализатора и размером его кристаллитов: чем больше размер кристаллитов катализатора, тем больше его средний диаметр пор (табл. 3.5). В разделе 3.5 были установлены корреляции между удельной поверхностью, средним диаметром пор катализатора и насыпной плотностью полученных на них полимеров (рис. 3.7). Вероятно, на формирование морфологии и внутренней структуры, определяющих плотность растущей частицы полимера, также оказывает влияние пористая структура исходного катализатора. На рисунке 3.22 представлена предполагаемая схема фрагментации катализатора и роста субчастиц полимера для исследованных катализаторов ТМК-2а и ТМК-М1.

На начальных стадиях фрагментации пористой частицы катализатора ТМК-М1/ТЭА с малым диаметром пор (3,3 нм) и малым размером кристаллитов ( $<D_{001}> = 2,2$  нм,  $<D_{110}> = 5,1$  нм), расстояние между фрагментированными микрочастицами будет небольшим, что приведет к образованию плотных субчастиц (рис. 3.18, 3.19, 3.20) полимера в которых микрочастицы практически полностью контактируют друг с другом и связанны вместе

полимерными цепями от каждой микрочастицы фрагментированного катализатора. Это будет определять плотную структуру субчастиц полимера на уровне микроглобул, а плотная упаковка на уровне субчастиц полимера будет приводить к плотным частицам полимера с высокой насыпной плотностью.



Формирование полимера в больших порах ТМК-2а приводит к образованию микрочастиц полимера с малым числом контактов, слабосвязанных между собой, которые в процессе дальнейшего роста будут легко разделяться при фрагментации растущей субчастицы

Формирование полимера в порах малого диаметра ТМК-М1 приводит к образованию плотноупакованных микрочастиц полимера, полимерные цепи которых переплетены и сдерживают микрочастицы вместе.

**Рисунок 3.22**. Предполагаемая схема фрагментации субчастиц катализаторов ТМК-2а и ТМК-М1 на уровне микрочастиц образующимся полимером.

При формировании полимера внутри субчастиц катализатора ТМК-2а со средним размером кристаллитов ( $\langle D_{00} \rangle = 9$  нм,  $\langle D_{110} \rangle = 13$  нм) и диаметром пор (14 нм) в 3-4 раза большем, чем у катализатора ТМК-М1, образующиеся микрочастицы полимера будут иметь малое число контактов и слабо связаны между собой. Это в свою очередь будет определять непрочную структуру и упаковку субчастиц полимера (рис. 3.12, 3.13), которые в результате возникающего внутреннего напряжения будут легко разрушаться до слабосвязанных фрагментов, что приведет к неплотным частицам полимера как на уровне крупных субчастиц, так и микрочастиц, образующих субчастицы полимера. В результате неплотная структура микрочастиц и субчастиц катализатора и образующегося форполимера приведет к образованию частиц полимера с пониженной насыпной плотностью.

Альтернативная модель формирования полимера в пористом пространстве частицы катализатора была предложена в работе [81]. Предполагается, что в зависимости от степени кристалличности полимера при заполнении им системы пор будет происходить либо разлом пор твердым полукристаллическим полимером и фрагментация катализатора, либо выдавливание более аморфного полимера из пор и задержка процесса фрагментации частицы катализатора растущим полимером [81]. Эта модель может быть применена только к первым моментам полимеризации, поскольку не рассматривает дальнейшую эволюцию фрагментированной частицы полимера/катализатора.
## 3.7 Регулирование молекулярной массы ПЭ водородом на ТМК, отличающихся текстурными характеристиками

Согласно данным, представленным в разделе 3.1 (табл. 3.1), модифицированные катализаторы ТМК-М более эффективно регулируют молекулярную массу ПЭ водородом по сравнению с катализаторами ТМК-1 и ТМК-2. В разделе 3.5 установлена взаимосвязь между пористой структурой ТМК и молекулярной массой получаемых на них полимеров. Для более детального анализа полученных результатов катализаторы, максимально отличающиеся характеристиками пористой структуры (ТМК-2а и ТМК-М1), были испытаны в полимеризации этилена при различной концентрации водорода (табл. 3.7).

**Таблица 3.7**. Характеристики полиэтилена, полученного на ТМК в полимеризации этилена: гептан, [TEA] = 2 мM, 80 °C,  $P(C_2H_4) = 4 \text{ атм}$ , 1 час.

№	Катализатор	<b>Р(H<sub>2</sub>)</b> , атм	[H <sub>2</sub> ]/[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] (в гептане)	<b>Выход</b> , кг ПЭ/г кат.	<b>ИР(5)</b> , г/10 мин.	М <sub>n</sub> , кг/моль	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	$P_{n} \cdot 10^{-3}$
1	ТМК-2а	0	0	8,0	0	240 <sup>a</sup>	-	$8,57 (P_n^0)$
2	ТМК-2а	0,5	0,0197	4,7	0,053	67	5,1	2,393
3	ТМК-2а	1	0,0393	3,7	0,23	50	4,8	1,786
4	ТМК-2а	2	0,0786	4,8	1,32	30	5,0	1,071
5	ТМК-М1	0	0	10,0	0	160 <sup>a</sup>	-	$5,71 (P_n^0)$
6	ТМК-М1	0,5	0,0197	6,7	0,64	39	5,4	1,393
7	ТМК-М1	1	0,0393	6,0	3,0	26	5,0	0,929
8	ТМК-М1	2	0,0786	5,6	13,8	14	6,1	0,500

<sup>а</sup> Рассчитано из данных по средневязкостной молекулярной массе ( $M_v = \eta^{1,49} \cdot 5,37 \cdot 10^4$ ) по уравнению:  $M_v/D$  (D – полидисперсность ~ 7),  $\eta = 10,1$  дл/г для оп. 1 и 7,6 дл/г для оп. 4.

При полимеризации этилена в присутствии водорода, молекулярная масса полимера будет определяться соотношением скорости переноса цепи на водород ( $V_{tr}^{H}$ ) и скорости роста полимерной цепи ( $V_p$ ) [6]. При протекании реакции полимеризации в кинетической области соотношение константы скорости переноса цепи на водород ( $K_{tr}^{H}$ ) и константы скорости роста полимерной цепи ( $K_p$ ) может быть рассчитано по данным о влиянии соотношения концентраций водорода и этилена в реакторе – [ $H_2$ ]/[ $C_2H_4$ ] на степень полимеризации  $P_n = M_n/28$  с использованием выражения (3.3), где  $P_n^{0}$  – степень полимеризации в отсутствии водорода [6].

$$\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_n^o} = \frac{V_{tr}^H}{V_p} = \frac{K_{tr}^H [H_2]}{K_p [C_2 H_4]}$$
(3.3)

С использованием полученных данных (табл. 3.7) были рассчитаны величины  $P_n$  и построена графическая зависимость  $(1/P_n-1/P_n^0)$  от  $[H_2]/[C_2H_4]$  (рис. 3.23), из которой по уравнению (3.3), было рассчитано значение соотношения констант  $K_{tr}^{\ H}/K_p$ .



**Рисунок 3.23**. Зависимость  $(1/P_n-1/P_n^0)$  от  $[H_2]/[C_2H_4]$  для катализаторов ТМК-2а и ТМК-М1 (по данным табл. 3.6).

Полученные значения K<sub>tr</sub><sup>H</sup>/K<sub>p</sub> составили 9·10<sup>-3</sup> для катализатора ТМК-2а и 23·10<sup>-3</sup> для катализатора ТМК-М1. Видно, что катализатор ТМК-М1 более чем в 2 раза эффективно регулирует молекулярную массу ПЭ водородом, чем катализатор ТМК-2а.

Представленные в разделе 3.6 данные о морфологии и текстуре частиц форполимеров этилена, полученных на катализаторах ТМК-2а и ТМК-М1, позволяют предположить, что различная способность этих катализаторов к регулированию ММ полиэтилена водородом может быть обусловлена особенностями морфологии частиц полимера и размерами их субчастиц. Поскольку на частицах катализатора ТМК-М1, обладающих плотной морфологией частиц и малым диаметром пор, формируется полимер с плотной морфологией и большим размером субчастиц, то диффузия этилена через слой полимера в субчастицах к активным центрам катализатора может быть затруднена, что приведет к более низкой концентрации этилена на поверхности катализатора по сравнению с катализатором ТМК-2а, производящего рыхлые частицы полимера с неплотной морфологией. В результате более высокое соотношение [H<sub>2</sub>]/[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] возле активных центров катализатора ТМК-М1 в растущей частице полимера согласно уравнению (3.3) будет приводить к более высокому соотношению скорости переноса цепи на водород к скорости роста цепи и более низкой молекулярной массе образующегося ПЭ. Это предположение позволяет объяснить более высокое соотношение констант переноса цепи на водород и роста полимерной цепи -К<sub>tr</sub><sup>H</sup>/К<sub>р</sub>, рассчитанное для катализатора ТМК-М1, поскольку для такой оценки соотношение [H<sub>2</sub>]/[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] принималось одинаковым для обоих катализаторов и равным соотношению концентраций реагентов в гептане.

### 3.8 Заключение к главе 3

Изучен химический состав новых модификаций носителей, полученных хлорированием магнийорганических соединений (MOC) состава [Ph<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]·nR<sub>2</sub>O (R<sub>2</sub>O - Bu<sub>2</sub>O или i-Am<sub>2</sub>O) в хлорбензоле и алкилтрихлорсилане, в присутствии модифицирующих добавок (Si(OEt)4 или ДБФ/Si(OEt)<sub>4</sub>). Все исследованные носители содержат в своём составе в основном дихлорид магния. Введение электронодонорных соединений (Si(OEt)<sub>4</sub> или ДБФ/Si(OEt)<sub>4</sub>) при получении носителя из растворимого МОС приводит к получению аддуктов хлорида магния этанолом (MgCl<sub>2</sub>·nEtOH) или более сложных комплексов, содержащих ДБФ. с Предполагается, что образование спирта связано с разложением Si(OEt)<sub>4</sub> на высокодисперсных частицах образующегося хлорида магния в процессе синтеза носителя. Большая часть спирта в составе носителя является труднодоступной для взаимодействия с TiCl<sub>4</sub> в мягких условиях (в условиях синтеза катализатора полимеризации этилена) и удаляется лишь при повышенных температурах (>100 °C) и концентрациях тетрахлорида титана (мольное отношение Ti/Mg > 10).

По данным РФА, все изученные образцы характеризуются разупорядоченной кристаллической структурой δ-MgCl<sub>2</sub>. Причем рентгенограммы носителей и катализаторов, модифицированные этанолом (или этанолом/ДБФ), характеризуются также уширенными дифракционными пиками в области малых углов, типичных для комплексов хлорида магния с электронодонорными соединениями. Этанол, а также дополнительный модификатор ДБФ, по-видимому, интеркалированы между плоскостями хлорида магния, что приводит к более рентгеноаморфной структуре этих носителей. Это проявляется в более высокой степени турбостратного разупорядочения слоев хлорида магния, в более малом размере кристаллитов и увеличенном межслоевом расстоянии по сравнению с немодифицированным MgCl<sub>2</sub>.

Согласно низкотемпературной адсорбции азота, данным титан-магниевые катализаторы, содержащие EtOH, имеют очень низкую удельную поверхность (менее 10 м<sup>2</sup>/г), в отличие от стандартных ТМК, синтезированных в отсутствие модификаторов и характеризующихся развитой удельной поверхностью (S<sub>БЭТ</sub> ~ 70-250 м<sup>2</sup>/г) и мезопорами (<d><sub>пор</sub> = 8-14 нм). После взаимодействия катализаторов ТМК-М с активатором AlEt<sub>3</sub> происходит существенное развитие их пористой структуры и увеличение удельной поверхности. Также наблюдается изменение морфологии и текстуры новых модификаций ТМК в процессе их синтеза и активации. Наблюдаемые особенности, по-видимому, связаны с удалением органических примесей из состава катализаторов, возникших в результате синтеза носителей из МОС и разложения Si(OEt)<sub>4</sub> до EtOH и поликремнийорганических соединений. Пористая структура активированных алюминийорганическим соединением

ТМК-М представлена порами малого диаметра (2,7 – 4,5 нм) с узким распределении пор по размерам и высокой удельной поверхностью (до ~ 480 м<sup>2</sup>/г).

Присутствие электронодонорных соединений в составе катализаторов не оказывает влияния на их активность и указывает на то, что электронодонорные соединения (спирт и ДБФ) не блокируют активные центры (АЦ) катализатора, так как остаются в основном интеркалированными в объеме носителя - хлорида магния. Высокая активность ТМК (высокий выход активных центров) определяется, по-видимому, высокой дисперсностью получаемых из MOC MgCl<sub>2</sub>–содержащих носителей (высокая разупорядоченность слоев хлорида магния и малый размер кристаллитов). При обработке носителя тетрахлоридом титана в более жестких условиях (повышенная температура и высокое мольное отношение Ti/Mg) происходит изменение как химического состава катализатора, так и его кристаллической и пористой структуры, сопровождающееся снижением каталитической активности.

Сопоставление состава, текстурных характеристик катализаторов и свойств полученного на них полиэтилена показало, что наличие спирта в составе катализатора, а также снижение среднего диаметра пор и увеличение удельной поверхности приводят к увеличению насыпной плотности и снижению молекулярной массы полимеров. Малый размер пор и высокая удельная поверхность модифицированных каталитических систем ТМК-М1, 2, 3, по-видимому, являются важными факторами, определяющими улучшенную морфологию (повышенную плотность) частиц полимера, а модификация ТМК спиртом, вероятно, улучшает регулирование молекулярной массы полиэтилена водородом.

Методом СЭМ изучена морфология частиц катализаторов и образующихся на них форполимеров. Найдено, что частицы катализаторов с большим диаметром пор (~ 14 нм) обладают рыхлой морфологией и текстурой и состоят из вытянутых субчастиц размером 0,2 мкм. Образующиеся частицы форполимера повторяют рыхлую морфологию частиц катализатора и содержат разломы и трещины, что приводит к неплотным частицам конечного полимера. Частицы катализаторов округлой формы с малым диаметром пор (~ 3 нм) состоят из плотных субчастиц (1,5 мкм). Образующиеся частицы полимера на этих ТМК состоят из плотных субчастиц, которые не содержат разломов и трещин. Предполагается, что плотная структура субчастиц полимеров, образующихся на модифицированных катализаторах, приводит к появлению диффузионных ограничений для этилена и пониженной концентрации этилена возле активных центров. При полимеризации этилена в присутствии водорода это позволяет получать полиэтилен с более низкой молекулярной массой за счет снижения соотношения [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]/[H<sub>2</sub>] на поверхности катализатора.

## ГЛАВА 4. Исследование состояния ионов титана и процессов формирования активного компонента в нанесенных на MgCl<sub>2</sub> катализаторах различного состава

В данной главе представлены данные о структурах и процессах формирования предшественников активных центров на поверхности MgCl<sub>2</sub>-содержащего носителя в нанесенных катализаторах Циглера-Натта. Несмотря на многочисленные исследования, эти задачи до сих пор обсуждаются в литературе, а имеющихся экспериментальных данных недостаточно для более надежных выводов о типах поверхностных активных центров этих катализаторов.

Значительные трудности в исследовании процессов формирования и строения активных центров в титан-магниевых катализаторах связаны с их низкой концентрацией (менее 10 % от содержания титана в катализаторе) [7,17,19,182] и неоднородностью соединений титана.

Ранее в работах [5,6] установлено, что титан-магниевые катализаторы (TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>) с очень низким содержанием титана ( $\leq 0,1$  масс. %) имеют чрезвычайно высокую активность в полимеризации этилена (> 100000 кг ПЭ/моль Ті·час) и сополимеризации этилена с α-олефинами, сопоставимую активностью гомогенных с металлоценовых И постметаллоценовых катализаторов и существенно превышающую активность нанесенных металлоценовых катализаторов [183]. В отличие от обычных катализаторов с высоким содержанием титана (1-5 масс. % Ti), на которых получается полиэтилен с широким MMP  $(M_w/M_n = 5-8)$ , «низкопроцентные» ТМК ( $\leq 0,1$  масс. % Ті) позволяют получать ПЭ с более узким ММР (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3-4), что свидетельствует о более высокой однородности активных центров в этих катализаторах [6].

Согласно данным, представленным в [7,19], сверхвысокая активность «низкопроцентных» ТМК состава TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> в полимеризации этилена связана с повышенной концентрацией активных центров, которая составляет 20-50 мольн. % от нанесенного соединения титана. Таким образом, «низкопроцентные» катализаторы, в которых высокая доля соединения титана активна в полимеризации этилена, являются удобным объектом для исследования процессов их формирования, состава и структуры активных центров ТМК.

В разделе 4.1 представлены данные о каталитических свойствах в полимеризации этилена титан-магниевых катализаторов, различающихся типом носителя и содержанием предшественника активного компонента, среди которых высокоактивные катализаторы с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %).

В разделе 4.2 представленные данные, полученные методом ЭПР о состоянии ионов титана, образующихся в нанесенных титан-магниевых катализаторах с различным содержанием титана после взаимодействия с триалкилалюминием различного состава. С использованием специальных методик по идентификации соединений Ti(II) и соединений Ti(III) в ассоциированных формах, методом ЭПР изучено распределение соединений титана по степеням окисления в сверхактивных ТМК с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. % Ti) по сравнению с обычными ТМК (≤ 1-2 масс. % Ti) после активации катализаторов AlR<sub>3</sub>.

В разделе 4.3 представлены данные, полученные с использованием газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии по идентификации органических продуктов взаимодействия соединений титана в нанесенных ТМК с алюминийорганическими сокатализаторами. На основании этих данных предложены схемы образования соединений Ti(II) и соединений Ti(III) в катализаторах с различным содержанием титана.

В разделе 4.4 представлены результаты по выявлению возможности идентификации методом ЭПР алкилированных соединений Ti(III) в системе TMK + AlR<sub>3</sub>, полученные при исследовании различных модификаций сверхактивных нанесенных TMK с низким содержанием титана, отличающихся методами формирования соединений Ti(III) различного состава.

В разделе 4.5 проведены квантово-химические расчеты параметров спектров ЭПР для ряда модельных структур соединений Ti(III) на поверхности кластера хлорида магния. На основании полученных теоретических расчетов и экспериментальных данных предложены наиболее вероятные поверхностные соединения титана в катализаторах, активированных AlR<sub>3</sub>, которые могут выступать в роли активных центров этих катализаторов.

### 4.1 Выбор каталитических систем и изучение их свойств в полимеризации этилена

Для приготовления катализаторов были использованы три типа  $MgCl_2$ -содержащих носителей H-1, H-2, H-3, отличающихся методами приготовления, состав и структурные характеристики которых были изучены в главе 3. Носители H-2 и H-3 были предварительно обработаны  $AlEt_2Cl$  для удаления из их состава электронодонорных соединений, а затем  $CCl_4$  для переведения адсорбированного  $AlEt_2Cl$  в  $AlCl_3$ , как это было описано в главе 2. Титанмагниевые катализаторы, полученные нанесением  $TiCl_4$  на различные  $MgCl_2$ -содержащие носители и отличающиеся содержанием титана, были испытаны в полимеризации этилена в присутствии различных алюминийорганических сокатализаторов (табл. 4.1, рис. 4.1).

Как видно из данных таблицы 4.1, катализаторы с низким содержанием титана, полученные на различных носителях, имеют очень высокую активность на грамм титана

(2880 – 6880 кг ПЭ/г Ті·час, табл. 4.1, оп. 1-9), в несколько раз превышающую активность ТМК, содержащих 0,8 – 1,3 масс. % Ті (440 – 1040 кг ПЭ/г Ті·час, табл. 4.1, оп. 10-15).

**Таблица 4.1**. Активность ТМК с различным содержанием титана в полимеризации этилена. Условия полимеризации: гептан, 80 °C,  $P(C_2H_4) = 4$  атм, 1 час, [TЭA] = 1,3 мМ, [TИБA] = 4,8 мМ, [TMA] = 2 мМ.

	Катализатор				BLIVOT	Активность,		
N⁰		ор Носитель	Macc. %	AOC		кг ПЭ/г Ті∙час		
			Macc. 70		KI 11.9/1 Kal. 4ac	Max <sup>a</sup>	Средняя <sup>б</sup>	
1	ТМК-1а	H-1	0,08	ТЭА	2,08	3760	2600	
2	ТМК-2а	H-2	0,1	ТЭА	3,28	4200	3280	
3	ТМК-За	Н-3	0,08	ТЭА	3,14	5600	3920	
4	ТМК-1а	H-1	0,08	ТИБА	1,66	2880	2080	
5	ТМК-2а	H-2	0,1	ТИБА	2,88	4080	2880	
6	ТМК-За	Н-3	0,08	ТИБА	3,52	6000	4400	
7	ТМК-1а	H-1	0,08	TMA	2,14	4000	2680	
8	ТМК-2а	H-2	0,1	TMA	3,20	3960	3200	
9	ТМК-За	Н-3	0,08	TMA	3,84	6880	4800	
10	ТМК-1б	H-1	0,8	ТЭА	3,23	440	404	
11	ТМК-1б	H-1	0,8	ТИБА	4,64	680	580	
12	ТМК-2б	Н-2	0,9	ТЭА	6,84	840	760	
13	ТМК-2б	H-2	0,9	ТИБА	7,92	1040	880	
14	ТМК-3б	Н-3	1,3	ТЭА	5,30	452	408	
15	ТМК-3б	H-3	1,3	ТИБА	8,32	720	640	

<sup>а</sup> Максимальная активность, определенная из графической зависимости активности катализаторов от времени.

<sup>6</sup> Средняя активность рассчитана из выхода полимера.

Наибольшую активность имеет «низкопроцентный» катализатор, полученный на носителе H-3 при использовании TMA в качестве сокатализатора (6880 кг ПЭ/г Ті·час, табл. 4.1, оп. 9). Следует отметить, что «высокопроцентные» TMK имеют более высокую активность на грамм катализатора (табл. 4.1, оп. 10-15) и стационарные кинетические кривые (рис. 4.1, кривые 12 и 14), в то время как для «низкопроцентных» катализаторов кинетические кривые характеризуются высокой начальной активностью и небольшим снижением активности со временем полимеризации (рис. 4.1, кривые 1-3, 6, 9). Причем состав сокатализатора AlR<sub>3</sub> (R = Me, Et, i-Bu), используемого для активации TMK, не влияет на форму кривых (рис. 4.1, кривые 3, 6, 9), что говорит о том, что инициирование активных

центров в «низкопроцентных» ТМК не зависит от природы алкильного радикала алюминийорганического сокатализатора [184,185].



**Рисунок 4.1.** Кинетические кривые полимеризации этилена на ТМК с различным содержанием титана: (1) – ТМК-1а + ТЭА, (2) – ТМК-2а + ТЭА, (3) – ТМК-3а + ТЭА, (6) – ТМК-3а + ТИБА, (9) – ТМК-3а + ТМА, (12) – ТМК-2б + ТИБА, (14) – ТМК-3б + ТИБА. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице 4.1.

Зависимость активности в полимеризации этилена от содержания титана в более широком диапазоне (0,07 – 5 масс. %) была изучена ранее для ТМК на основе носителя типа H-2 [6,186] и приведена на рисунке 4.2.



**Рисунок 4.2.** Зависимость активности ТМК на основе носителя H-2 от содержания титана по данным [6,186]. Условия полимеризации: гептан, 80 °C,  $P(C_2H_4) = 4$  атм, [ТИБА] = 4,8 мМ, 1 час.

Видно, что катализаторы с низким содержанием титана (0,07 масс. %) имеют максимальную активность в полимеризации этилена (> 3000 кг ПЭ/г Ті·ч). При увеличении содержания титана в ТМК до 0,6 масс. % активность на грамм титана резко (на порядок) снижается и сохраняется на этом уровне для катализаторов, содержащих 0,6 – 5 масс. % (рис. 4.2, кривая 1). При этом активность на грамм катализатора увеличивается (рис. 4.2, кривая 2), что свидетельствует о возникновении новых активных центров в ТМК при увеличении содержания титана, но с более низкой долей от закрепленного титана на поверхности носителя.

Катализаторы с низким содержанием титана являются удобными модельными системами для изучения процессов формирования активных центров с различной стереоспецифичностью в полимеризации пропилена по сравнению с обычными «высокопроцентными» катализаторами. Особенности таких каталитических систем на основе носителя H-2 в полимеризации пропилена с использованием метода препаративного фракционирования полученных полимеров пропилена (TREF) были изучены в работах [185,187]. Показано, что в отличие от полимеризации этилена, в полимеризации пропилена «низко- и высокопроцентные» ТМК имеют близкий уровень активности. Установлено, что полипропилен, полученный на катализаторе с низким содержанием титана представлен в основном атактической и низкостереорегулярной фракциями, которые указывают на наличие в этом катализаторе в основном нестереоспецифических активных центров и центров с пониженной стереоспецифичностью. В полипропилене, полученном на катализаторе с высоким содержанием титана, содержание атактической фракции снижается примерно в два раза и возрастает содержание фракций с более высокой изотактичностью.

#### 4.2 Состояние ионов титана в нанесенных на MgCl<sub>2</sub> катализаторах

### 4.2.1 Исследование методом ЭПР исходных носителей и катализаторов

Носитель H-1 имеет триплетный сигнал ЭПР с параметрами g = 2,002 и A = 20 Гс (рис. 4.3, спектр 1), который, по-видимому, обусловлен находящимся в объёме носителя стабильными радикалами, образующимися как побочные продукты синтеза хлорида магния при взаимодействии несольватированного твердого бутилмагнийхлорида и хлористого бутила по радикальному механизму [188]. Эти радикалы не взаимодействуют с триалкилалюминием и TiCl<sub>4</sub>: после обработки носителя H-1 триэтилалюминием (мольное отношение Al/Mg = 0,5) или тетрахлоридом титана (для получения TMK) параметры спектра ЭПР не изменяются (рис. 4.3, спектр 2). В отличие от носителя H-1, в спектрах ЭПР носителей H-2 и H-3 (модифицированных соединениями алюминия) никаких сигналов не

наблюдалось. В то же время «низкопроцентные» катализаторы ТМК-2а и ТМК-3а, полученные нанесением тетрахлорида титана на носители H-2 и H-3, имеют сигналы в спектрах ЭПР, относящиеся к свободному радикалу (изотропный сигнал с g = 2,002, рис. 4.3, спектры 3 и 4). Помимо этого, в спектре ЭПР ТМК-2а присутствует слабый анизотропный сигнал с параметрами  $g_1 = 1,95$ ,  $g_2 = 1,91$ ,  $g_3 = 1,88$  (рис. 4.3, спектр 3), а в случае ТМК-3а, с параметрами  $g_{\perp} = 1,95$  и  $g_{\parallel} = 1,88$  (рис. 4.3, спектр 4). Эти сигналы относятся к парамагнитным ионам Ti<sup>3+</sup>, доля которых в катализаторах составляет 8 % (ТМК-2а) и 25 % (ТМК-3а) от общего содержания титана (табл. 4.2).



**Рисунок 4.3**. Спектры ЭПР носителей и ТМК: (1) – H-1, (2) – ТМК-1а, (3) – ТМК-2а, (4) – ТМК-3а, (5) – ТМК-2б, (6) – ТМК-3б.

В исходных «высокопроцентных» катализаторах ТМК-26 и ТМК-36 в спектрах ЭПР также наблюдаются сигналы от парамагнитных ионов  $Ti^{3+}$  с параметрами:  $g_1 = 1,95$ ,  $g_2 = 1,91$ ,  $g_3 = 1,88$  и  $g_{\perp} = 1,94$  и  $g_{\parallel} = 1,89$  в случае ТМК-26 (рис. 4.3, спектр 5) и  $g_1 = 1,95$ ,  $g_2 = 1,91$ ,  $g_3 = 1,88$  в случае ТМК-36 (рис. 4.3, спектр 6). Их количество соответствует 12 % (ТМК-26) и 20 % (ТМК-36) от общего содержания титана (табл. 4.2).

	Носитель	Катализатор	Ті, масс. %	Ti <sup>3+</sup> , % <sup>a</sup>
	H <b>-</b> 1	ТМК-1а	0,08	0
	H-1	ТМК-1б	0,9	0
	H-2	ТМК-2а	0,1	8
	H-2	ТМК-2б	0,9	12
ſ	H-3	ТМК-За	0,08	25
	H-3	ТМК-Зб	1,3	20

**Таблица 4.2**. Характеристики ТМК с различным содержанием титана, полученных с использованием различных MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей.

<sup>а</sup> Доля парамагнитных ионов Ті<sup>3+</sup> видимых ЭПР

Появление соединений Ti(III) в катализаторах, приготовленных с использованием носителей H-2 и H-3, сразу после нанесения на эти носители TiCl<sub>4</sub> связано с особенностями приготовления и состава этих носителей. Как было отмечено в главе 2, эти носители обрабатывались диэтилалюминийхлоридом (ДЭАХ) для удаления диизоамилового (носитель H-2) или дибутилового (носитель H-3) эфира из состава носителя, и содержат в своем составе 0,72 масс. % Al (носитель H-2) и 0,96 масс. % Al (носитель H-3). Последующая обработка носителей H-2 и H-3 четыреххлористым углеродом, вероятно, не обеспечивает полное превращение адсорбированного ДЭАХ в AlCl<sub>3</sub>. Содержащийся в носителях H-2 и H-3 адсорбированный ДЭАХ восстанавливает часть наносимого TiCl<sub>4</sub> в соединения Ti(III). Как будет показано в разделе 4.3, образование соединений Ti(III) в TMK при взаимодействии с AOC протекает через гомолитический распад алкилированных поверхностных соединений Ti(IV) с образованием алкильных радикалов. Адсорбция этих радикалов может объяснить появление сигналов ЭПР от органических радикалов в катализаторах TMK-2a и TMK-3a.

# 4.2.2 Данные об ионах Ti<sup>n+</sup> в катализаторах с высоким содержанием титана, образующихся после обработки катализатора триалкилалюминием

### Данные ЭПР об ионах Ti<sup>3+</sup> в катализаторах с высоким содержанием титана.

По данным EXAFS и ЭПР в «высокопроцентных» ТМК различного состава соединения титана (TiCl<sub>4</sub>), как до алкилирования AOC [102], а также после взаимодействия катализатора с AlR<sub>3</sub> (соединения Ti(III) и Ti(II)) [115,120,122,147,150,189] присутствуют на поверхности хлорида магния в основном в ассоциированных формах. Распределение соединений титана по степеням окисления может также меняться в зависимости от условий взаимодействия с алюминийорганическим активатором [111,116,117]. При исследовании TMK с высоким содержанием титана, активированных AlR<sub>3</sub> (R = Et, i-Bu), мольное отношение Al/Ti в ряде случаев оказывало влияние на количество ЭПР-активных ионов Ti<sup>3+</sup> и лежало в диапазоне от

1 до 15 [119,120,122,147,150]. Изучение взаимодействия «высокопроцентных» ТМК с AlR<sub>3</sub> в данной главе, проводилось при мольном соотношении Al/Ti = 20 (табл. 4.3, рис. 4.4).

Nº	Катализатор	Ті, масс. % Дополнительная обработка		<b>Ti<sup>3+</sup>,</b> % <sup>a</sup>
1	ТМК-1б	0,9	-	10
2	ТМК-2б	0,9	-	10
3	ТМК-2б	0,9	$C_6F_5Cl$	15
4	ТМК-2б	0,9	Ру	22
5	ТМК-2б	0,9	$C_6F_5Cl + Py$	30
6	ТМК-3б	1,3	-	10
7	ТМК-3б	1,3	$C_6F_5Cl$	15
8	ТМК-Зб	1,3	Py	30
9	ТМК-3б	1,3	$C_6F_5Cl + Py$	75

**Таблица 4.3**. Доля ионов  $Ti^{3+}$ , наблюдаемых в спектрах ЭПР, в катализаторах с высоким содержанием титана обработанных Al(i-Bu)<sub>3</sub> (Al/Ti = 20 моль/моль, 60 °C).

<sup>а</sup> Доля парамагнитных ионов Ті<sup>3+</sup> видимых ЭПР



Рисунок 4.4. Спектры ЭПР катализаторов с высоким содержанием титана, обработанных АОС (Al/Ti = 20 моль/моль): (1) – ТМК-1б обработанный ТЭА, (2) – ТМК-2б обработанный ТИБА, (3) – ТМК-3б обработанный ТИБА.

Для катализатора ТМК-16, активированого ТЭА, было изучено влияние мольного соотношения Al/Ti на количество наблюдаемых ионов Ti<sup>3+</sup> в спектрах ЭПР. При мольном соотношении Al/Ti = 10 в спектрах ЭПР наблюдается 10 % ионов Ti<sup>3+</sup> от содержания всего титана в образце. Аналогичные данные по концентрации ионов Ti<sup>3+</sup> и параметрам спектров ЭПР для ТМК такого же состава были получены ранее в работе [122]. Увеличение мольного соотношения Al/Ti до 100 привело к небольшому увеличению доли ЭПР-активных ионов Ti<sup>3+</sup> (17 %). После взаимодействия катализаторов TMK-26 и TMK-36 с TИБА (Al/Ti = 20 моль/моль), количество ионов Ti<sup>3+</sup>, наблюдаемых методом ЭПР, также как в случае TMK-16/TИБА, составило 10 % от общего содержания титана в этих катализаторах. Эта величина ниже концентрации ионов Ti<sup>3+</sup>, образующихся в катализаторах TMK-26 и TMK-36 до взаимодействия с ТИБА (12 и 20 % соответственно). Это, вероятно, связано с восстановлением в этих катализаторах части мономерных соединений, содержащих ионы Ti<sup>3+</sup>, до невидимых методом ЭПР соединений двухвалентного титана.

В спектрах ЭПР «высокопроцентных» ТМК, восстановленных АОС, можно выделить сигнал с  $g_1 = 1,97$  и  $g_2 = 1,94$ ,  $g_3 = 1,89$ -1,92, параметры которого наблюдались в ряде работ [119,120,122,147,150] для ТМК, восстановленных АОС.

Как показано в работах [119-123,148,150], использование специальных процедур позволяет определить методом ЭПР содержание в ТМК ионов титана в различных степенях окисления, а также содержание соединений Ti(III) или Ti(II) в ассоциированной и изолированной формах. Обработка катализатора пиридином приводит к разрушению невидимых ЭПР ассоциатов [Ti(III)]<sub>n</sub>, с образованием комплексов TiCl<sub>3</sub>·nPy, имеющих характерный сигнал с g = 1,96 в спектрах ЭПР [119-123,148,150]. Соединения Ti(II) в катализаторе могут быть выявлены путем их окисления пентафторхлорбензолом до соединений Ti(III) [119-122], а последующая обработка пиридином позволит определить количество соединений Ti(II) в ассоциированных формах [150].

Дополнительные данные о распределении соединений титана по степени окисления и содержанию мономерных и ассоциированных соединений Ti(III) в «высокопроцентных» катализаторах были получены для новых модификаций TMK (TMK-26 и TMK-36), обработанных ТИБА (Al/Ti = 20 моль/моль). Восстановленные АОС катализаторы TMK-26 и TMK-36 были дополнительно обработаны  $C_6F_5Cl$  и пиридином. Спектры ЭПР для катализатора TMK-36 приведены на рисунке 4.5, а данные о содержании ЭПР-активных ионов Ti<sup>3+</sup> после таких обработок приведены в таблице 4.3.

После обработки пентафторхлорбензолом интенсивность сигналов ЭПР возросла в полтора раза, что свидетельствует о присутствии в обоих катализаторах изолированных ионов Ti<sup>2+</sup> в количестве около 5 % от общего содержания титана. При обработке TMK-26 и

ТМК-3б, восстановленных ТИБА, пиридином вместо анизотропных сигналов появляются изотропные сигналы с g = 1,96, их интенсивность увеличилась, и содержание ионов Ti<sup>3+</sup> составило 22 % (ТМК-26/ТИБА) и 30 % (ТМК-36/ТИБА).



Рисунок 4.5. Спектры ЭПР: (1) – ТМК-Зб обработанный ТИБА (Al/Ti = 20 моль/моль); (2) – ТМК-Зб/ТИБА обработанный C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl/Ti = 40 моль/моль); (3) – ТМК-Зб/ТИБА обработанный с<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl обработанный с<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl/Ti = 40 моль/моль); (4) – ТМК-Зб/ТИБА обработанный C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl/Ti = 40 моль/моль) и пиридином (Py/Ti = 500 моль/моль).

В случае последовательной обработки катализаторов ТМК-26 и ТМК-36  $C_6F_5Cl$ , а затем пиридином интенсивность сигналов ЭПР возрастает и соответствует содержанию 30 и 75 % ионов Ti<sup>3+</sup> в катализаторах соответственно. На основании полученных данных, катализаторы ТМК-26 и ТМК-36, восстановленные ТИБА, имеют следующее распределение титана по степеням окисления:

*ТМК-26/ТИБА*: 70% Ti(IV), 22 % Ti(III), 8 % Ti(II); при этом, 45 % соединений Ti(III) ( $\approx 10$  % от всего титана) присутствует в изолированной форме, а 55 % соединений Ti(III) присутствует в виде ассоциатов, наблюдаемых в спектрах ЭПР только после дополнительной обработки катализаторов пиридином. В случае соединений Ti(II), 38 % соединений Ti(II) присутствует в виде ассоциатов, наблюдаемых в спектрах ЭПР только после дополнительной обработки катализаторов С<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl и пиридином, а 62 % ( $\approx 5$  % от всего титана) – в изолированной форме.

*ТМК-36/ТИБА*: 25 % Ti(IV), 30 % Ti(III), 45 % Ti(II); 67 % соединений Ti(III) и 90 % соединений Ti(II) присутствует в виде ассоциатов, а 33 % соединений Ti(III) ( $\approx$  10 % от всего титана) и 10 % соединений Ti(II) ( $\approx$  5 % от всего титана) присутствует в изолированном виде.

# 4.2.3 Данные ЭПР об ионах Ti<sup>3+</sup> в катализаторах с низким содержанием титана, образующихся после обработки катализатора триалкилалюминием

Исследование EXAFS катализаторов состава TiCl<sub>3</sub>·3Py/MgCl<sub>2</sub> в работе [189] показало, что при уменьшении содержания титана в катализаторе, уменьшался вклад сигнала, соответствующего структурам с близкорасположенными атомами титана. Экстраполируя полученные результаты, авторы [189] предполагают, что в TMK с низким содержанием титана ( $\leq 0,08$  масс. %) соединения титана в ассоциированных формах отсутствуют. Однако проведенное ранее исследование «низкопроцентного» TMK состава TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> методом ЭПР показало [5], что после взаимодействия такого катализатора с триизобутилалюминием (Al/Ti = 5) сигнал Ti<sup>3+</sup> в спектре ЭПР не наблюдается. Предполагалось, что это может быть связано с переходом мономерных форм тетрахлорида титана в ассоциаты [Ti(III)]<sub>n</sub> в процессе его взаимодействия с триизобутилалюминием [5] или восстановлением соединений Ti(IV) до Ti(II) [110]. Более подробное изучение соединений титана в «низкопроцентных» TMK комплексом физико-химических методов в литературе отсутствует.

При обработке катализатора TMK-1a, содержащего В качестве носителя высокодисперсный хлорид магния, как триэтилалюминием, так и триизобутилалюминием, при мольном отношении Al/Ti = 20 сигнал от парамагнитных ионов  $Ti^{3+}$  не наблюдается, как это было обнаружено ранее в работе [5]. Следует отметить, что на поверхности высокодисперсных хлоридов магния присутствуют льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) различной силы, концентрация которых в случае носителя H-1 составляет 2,1 мкмоль/м<sup>2</sup> [90]. В работе [190] показано, что алюминийорганические соединения (AlEt<sub>3</sub>, AlEt<sub>2</sub>Cl или AlEtCl<sub>2</sub>) прочно адсорбируются на хлориде магния (модификация Н-1). Количество закрепляемого АОС соответствует количеству ЛКЦ. Можно полагать, что при обработке ТМК-1а триалкилалюминием, взятом в соотношении Al/Ti = 20 моль/моль, соответствующем 0,3 мкмоль Al/м<sup>2</sup> катализатора, алюминийорганическое соединение в первую очередь сорбируется на свободных ЛКЦ носителя и не взаимодействует с тетрахлоридом титана на поверхности катализатора. Очевидно, для восстановления TiCl<sub>4</sub> в катализаторах с низким содержанием титана требуется избыточное, относительно содержания титана, количество АОС. Действительно, обработка катализатора ТМК-1а ТЭА при повышенном мольном соотношении Al/Ti = 200 приводит к появлению сигнала от парамагнитных ионов  $Ti^{3+}$  в спектре ЭПР. Аналогичные результаты получены при обработке катализатора ТИБА

(рис. 4.6, спектр 1) и ТМА [184,185]. Количество титана, наблюдаемого в спектрах ЭПР, составило 31 – 43 % от общего содержания титана в образцах (табл. 4.4, оп. 1, 4, 7). Повышение мольного отношения Al/Ti до 1000 не привело к увеличению концентрации парамагнитных ионов Ti<sup>3+</sup>.



**Рисунок 4.6.** Спектры ЭПР катализаторов с низким содержанием титана, обработанных ТИБА, Al/Ti = 200 моль/моль: TMK-1a – (1), TMK-2a – (2), TMK-3a – (3).

Близкая доля ЭПР-активных ионов  $Ti^{3+}$  (38 – 45 %) зафиксирована в катализаторе ТМК-2а, полученном на носителе H-2, и обработанном ТЭА, ТИБА и ТМА в аналогичных условиях (Al/Ti = 200 моль/моль) (табл. 4.4, оп. 2, 5, 8, рис. 4.6, спектр 2).

Катализатор ТМК-3а, приготовленный на носителе H-3, после взаимодействия с ТЭА и ТИБА имел более высокую долю парамагнитных ионов  $\text{Ti}^{3+}$  (54 – 59 %) (табл. 4.4, оп. 3, 6 рис. 4.6, спектр 3). Использование ТМА для восстановления этого катализатора привело к увеличению концентрации ЭПР-активных ионов  $\text{Ti}^{3+}$  до 70 % от общего содержания титана в образце (табл. 4.4, оп. 9). В спектрах ЭПР всех «низкопроцентных» катализаторов в большинстве случаев можно выделить общий сигнал с  $g_{\perp} = 1,96$ ,  $g_{\parallel} = 1,89$  и  $g_1 = 1,97$ ,  $g_2 = 1,94$ ,  $g_3 = 1,92$  от парамагнитных ионов  $\text{Ti}^{3+}$  (табл. 4.4) [185].

«Низкопроцентные» ТМК, обработанные АОС, были исследованы на наличие невидимых в спектрах ЭПР ассоциатов [Ti(III)]<sub>n</sub> и соединений Ti(II), которые были обнаружены в «высокопроцентных» ТМК, обработанных АОС. Катализаторы ТМК-2а и

ТМК-За после взаимодействия с ТИБА были обработаны пиридином и C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl. Полученные результаты для катализатора ТМК-За представлены на рисунке 4.7.

Na	<b>K</b> ama ang aman	Пара	т: <sup>3+</sup> о/ а							
JN⊵	катализатор	<b>g</b> 1	$\mathbf{g}_2$	<b>g</b> <sub>3</sub>	11 , 70					
	ТИБА									
1		1,	,96	1,89	21					
1	TWIK-Ta	1,97	1,94	1,92	51					
2		1,	,96	1,89	20					
	TIVIK-2a	1,97	1,94	1,92	38					
2		1,	,96	1,89	50					
3	TMK-3a	1,97	1,94	1,92	39					
ТЭА										
4 <sup>б</sup>	ТМК-1а	-	-	-	40					
5	TMK-2a	1,	,96	1,89	12					
3		1,98	1,94	1,92	43					
6	ТМК-За	1,96		1,89	51					
0		1,98	1,94	1,889	54					
		TN	ÍA							
7		1,96		1,89	42					
/	TMK-1a	1,97	1,94	1,92	43					
0		1,	,96	1,89	45					
0	I MIN-2a	1,97	1,94	1,92	43					
0		1,	,96	1,89	70					
9	1 MK-3a	1,97	1,94	1,92	/0					

**Таблица 4.4**. Доля ионов  $Ti^{3+}$  и параметры их спектров ЭПР в ТМК с низким содержанием титана, обработанных различными АОС (Al/Ti = 200 моль/моль, 60 °C).

<sup>а</sup> Доля ЭПР-активных парамагнитных ионов Ti<sup>3+</sup>

<sup>6</sup> Спектр ЭПР сложной формы, состоящий из нескольких сигналов ЭПР

Аналогичные спектры были получены и для катализатора ТМК-2а. Проведенный для этих спектров расчет показал, что концентрация ионов  $Ti^{3+}$  после обработок, как C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl, так и пиридином не меняется. Естественно, после обработки пиридином произошли существенные изменения в параметрах спектра ЭПР: вместо анизотропного сигнала появился изотропный сигнал с g = 1,96 от комплекса TiCl<sub>3</sub>·nPy.

Таким образом, в катализаторах с низким содержанием титана после обработок АОС наблюдается образование соединений Ti(III) только в изолированных формах (от 30 до 70 %) [185]. Образование невидимых ЭПР ассоциированных форм [Ti(III)]<sub>n</sub> и соединений Ti(II) в

этих катализаторах не происходит. Из этих результатов следует также, что значительная часть титана после взаимодействия с AlR<sub>3</sub> остается в виде соединений Ti(IV).



Рисунок 4.7. Спектры ЭПР: (1) – ТМК-3а, обработанный ТИБА (Al/Ti = 200 моль/моль); (2) – ТМК-3а/ТИБА, обработанный  $C_6F_5Cl$  ( $C_6F_5Cl/Ti$  = 40 моль/моль), (3) – ТМК-3а/ТИБА обработанный пиридином (Ру/Ti = 500 моль/моль).

Аналогичные результаты о наличии невосстановленных соединений Ti(IV) (до 38 % от общего содержания титана) после обработки TMK, содержащего 2,5 масс. % Ti, а также внутренний донор (дибутилфталат), триэтилалюминием (Al/Ti = 100 моль/моль, 70 °C) приведены в работе [118] (химический анализ степени окисления титана). Максимальное содержание соединений Ti(IV) (38%) наблюдалось при восстановлении TMK смесью AlEt<sub>3</sub> с внешним донором (дициклопентилдиметоксисиланом) [118].

Таким образом, катализаторы с повышенным содержанием титана, в отличие от «низкопроцентных» ТМК, содержат после восстановления АОС соединения титана в виде ассоциатов и изолированных соединений Ti(III) и Ti(II), в обоих случаях катализаторы содержат заметную долю невосстановленных соединений Ti(IV) (от 25 до 70 %). Отличие в соотношении между невосстановленными соединениями Ti(IV) и соединениями Ti(III) и Ti(II) для катализаторов TMK-2б и TMK-3б, вероятно, связано с особенностями состава и структуры поверхностных центров, используемых MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей. В катализаторах с высоким содержанием титана доля изолированных соединений Ti(III) после взаимодействия TMK с АОС невелика (около 10 % от общего количества титана). Вместе с

тем, концентрация на грамм катализатора изолированных соединений Ti(III) в этих катализаторах в 2-3 раза выше, чем для TMK с низким содержанием титана. Параметры ЭПР изолированных парамагнитных ионов Ti<sup>3+</sup> также близки для всех катализаторов. Это свидетельствует о том, что соединения трехвалентного титана, которые включают эти ионы, имеют близкую структуру, как в «низкопроцентных» TMK, так и в катализаторах с повышенным содержанием титана.

Согласно [93,95,101], адсорбция тетрахлорида титана на грань (110), содержащей четырехкоординированные атомы магния, возможна только в виде изолированных форм. Поэтому после восстановления соединений Ti(IV) АОС образовавшиеся изолированные соединения Ti(III) вероятнее всего будут закреплены на грани (110). Хлориды титана в ассоциированных формах (например, димеры) предпочтительно закрепляются на грани (104), содержащей пятикоординированные атомы магния.

По данным о каталитической активности в полимеризации этилена катализаторов различного состава, представленных в таблице 4.1 и данным ЭПР о содержании изолированных соединений Ti(III), образующимся в этих катализаторах после их обработки алюминийорганическими соединениями различного состава (табл. 4.3 и 4.4) построена зависимость активности от содержания изолированных соединения Ti(III) (рис. 4.8). Видно, что в этом случае наблюдается линейная корреляция между этими величинами [184,185].

Можно показать, что активность катализаторов, рассчитываемая из эксперимента как количество образующегося полимера, отнесенное к общему количеству титана в реакторе за единицу времени, должна зависеть от доли активных центров.



**Рисунок 4.8**. Зависимость активности ТМК с различным содержанием титана от доли изолированных соединений Ti(III), образующихся после взаимодействия этих TMK с AlR<sub>3</sub>.

Скорость реакции роста полимерной цепи в единице объёма за единицу времени:  $W = k_p \cdot C_p \cdot C_{\text{этилена}}$ , где  $k_p$  – константа скорости роста,  $C_p$  – концентрация активных центров в системе,  $C_{\text{этилена}}$  – концентрация этилена.

Активность катализатора, равная количеству образующегося полимера, отнесенному к общему количеству титана в реакторе за единицу времени: а =  $W \cdot V/N_{\Sigma Ti}$ , где V – объём реактора,  $N_{\Sigma Ti}$  – общее количество титана в системе. Учитывая что  $N_{Cp} = C_p \cdot V$  – количество активных центров в системе, имеем а =  $k_p \cdot C_{\text{этилена}} \cdot (N_{Cp}/N_{\Sigma Ti}) = k_p \cdot C_{\text{этилена}} \cdot X_{Cp}$ , где  $X_{Cp} = N_{Cp}/N_{\Sigma Ti}$  – доля активных центров от общего содержания титана.

Поскольку для исследуемых катализаторов была установлена корреляция активности от доли изолированных соединений Ti(III), можно полагать, что активность TMK с различным содержанием титана обусловлена, в первую очередь, активными центрами, включающими мономерные (изолированные) соединения Ti(III). Однако увеличение активности на грамм катализатора для «высокопроцентных» TMK (табл. 4.1, рис. 4.2, кривая 2) свидетельствует о том, что образование новых активных центров в этих катализаторах возможно также с участием соединений Ti(III) в ассоциированных формах или соединений Ti(III). Тем не менее, доля таких центров относительно общего содержания титана невелика.

Исследованные катализаторы содержат также после взаимодействия с АОС соединения Ti(IV). Однако связи между содержанием соединений Ti(IV) и активностью не наблюдается, и можно полагать, что соединения четырехвалентного титана, сохраняющиеся в катализаторах после взаимодействия с АОС, не участвуют в образовании активных центров.

## 4.3 Исследование процессов восстановления TiCl<sub>4</sub> в составе TMK при взаимодействии с AIR<sub>3</sub> методом хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии

Процесс взаимодействия тетрахлорида титана с алкилами алюминия изучен во многих работах [63,191-196]. При формировании традиционных катализаторов Циглера-Натта взаимодействие тетрахлорида титана с алкилами алюминия можно описать последовательностью двух реакций: алкилирования TiCl<sub>4</sub> с образованием C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>TiCl<sub>3</sub> (4.1) и бимолекулярного диспропорционирования [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>TiCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (4.2) [63,194]:

$$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl (AlEt_3) \rightarrow C_2H_5TiCl_3 + Al(C_2H_5)Cl_2 (Al(C_2H_5)_2Cl)$$
(4.1)  
2C\_2H\_5TiCl\_3  $\rightarrow$  2TiCl\_3 + C\_2H\_6 + C\_2H\_4 (4.2)

С другой стороны, установлено, что CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub>, который образуется при алкилировании тетрахлорида титана триметилалюминием, может быть восстановлен до TiCl<sub>3</sub> в зависимости от реакционной среды, как по би-, так и по мономолекулярному механизму [192-195]. Например, в углеводородном растворителе он разлагается по реакции бимолекулярного диспропорционирования [192,194] с выделением метана и низкомолекулярного

маслообразного полиметилена. В присутствии электронодонорных соединений (диэтиловый эфир,  $T\Gamma\Phi$ ), согласно данным [192,195], наблюдается в основном мономолекулярный распад CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub> с образованием метильных радикалов. Следует отметить, что в работе [193] установили возможность распада CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub> по гомолитическому механизму в изооктане при повышенной температуре (70 °C) (образующиеся метильные радикалы почти количественно (90 %) реагировали с растворителем с образованием метана).

Согласно представленным в разделе 4.2.2 и полученным ранее методом ЭПР данным [119,120,122,150], в катализаторе состава TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> после восстановления АОС образуются соединения Ti(III) и Ti(II) в изолированных и ассоциированных формах. Образование мономерных форм Ti(III) и Ti(II) не может быть объяснено схемой восстановления тетрахлорида титана АОС, принятой для традиционных циглеровских систем (реакции 4.1 и 4.2), согласно которой образование трихлорида титана происходит через титанорганических соединений по реакции межмолекулярного распад диспропорционионирования алкильных групп в бимолекулярных комплексах (RTiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Близкорасположенные соединения титана присутствуют только В случае «высокопроцентных» ТМК, поскольку согласно результатам раздела 4.2.2 и литературным данным [102,119,120,122,147,148,150], в этих ТМК большая часть соединений титана, как до, так и после взаимодействия с АОС, присутствует на поверхности хлорида магния в виде ассоциатов.

В работе [110] на основании квантохимических расчётов предложены варианты термодинамически возможных реакций взаимодействия тетрахлорида титана с АОС, приводящих к образованию изолированных соединений двухвалентного титана:

$$TiCl_4 + 2Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_2 \cdot 2Al(C_2H_5)_2Cl + C_2H_4 + C_2H_6$$

$$(4.3)$$

$$\operatorname{TiCl}_4 + 2\operatorname{Al}(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_5)_3 \to \operatorname{TiCl}_2 \cdot 2\operatorname{Al}(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_5)_2\operatorname{Cl} + \operatorname{C}_4\operatorname{H}_{10}$$

$$\tag{4.4}$$

Однако результаты, полученные в разделе 4.2.3 для «низкопроцентных» ТМК, указывают на отсутствие в них соединений Ti(II) и не подтверждают эти схемы образования соединений Ti(II) в этих катализаторах. Реакции (4.3) и (4.4) могут протекать при взаимодействии «высокопроцентных» ТМК с АОС, поскольку согласно результатам раздела 4.2.2 в этих активированных катализаторах, образуется  $\approx 5$  % изолированных соединений Ti(II).

Как было показано в разделе 1.2, в литературе практически отсутствуют экспериментальные данные о составе продуктов, образующихся при взаимодействии триалкилалюминия с поверхностным TiCl<sub>4</sub> в TMK, что не позволяет обосновать вероятные схемы образования соединений Ti(III) и Ti(II) в этих катализаторах. Для обоснования возможных схем восстановления TiCl<sub>4</sub> в TMK, с учетом результатов ЭПР анализа TMK,

обработанных AlR<sub>3</sub>, полученных в разделах 4.2.2 и 4.2.3, был изучен состав органических продуктов, выделяющихся при взаимодействии этих катализаторов с триалкилалюминием, с использованием методов хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии.

Для исследования были выбраны катализаторы ТМК-1а и ТМК-1б с различным содержанием титана. Согласно данным раздела 4.2.1, эти катализаторы состава TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> не содержат модифицирующих добавок и соединений Ti(III) до взаимодействия с AlR<sub>3</sub>. Катализаторы были обработаны AlR<sub>3</sub> при 60 °C при мольном соотношении Al/Ti = 20 для TMK-16 (содержание титана 0,9 масс. %) и Al/Ti = 200 для TMK-1a (содержание титана 0,1 масс. %).

Используемый для этих опытов раствор ТЭА в гептане содержал следовые количества бутана, а раствор ТМА - метана и пропана до и после прогрева при 60 °С. Данные о составе и количестве органических продуктов, выделяющихся при взаимодействии ТМК-1а и ТМК-1б с триэтилом алюминия, полученные методом хромато-масс-спектроскопии, приведены в таблице 4.5.

Катализатор	Время взаимодействия, мин	Al/Ti <sup>a</sup>	Продукты взаимодействия, мольн		
AlEt <sub>3</sub>			Этан, Этилен	Бутан	Хлорэтан
TMIC 1-	5	200:1	0	100	0
TIVIK-Ta	30	200:1	0	99,6	0,4
TMK 16	5	20:1	следы	80	20
11/11/10	30	20:1	следы	98	2
AlMe <sub>3</sub>			Метан	етан Этан	
TMK 1a	5	200:1	100	0	
TIVIK-Ta	30	200:1	100	0	
TMK 16	5	20:1	99	1	
1 1/11/10	30	20:1	98		2

**Таблица 4.5**. Состав и количество органических продуктов, образующихся при взаимодействии катализаторов ТМК-1а и ТМК-1б с AlEt<sub>3</sub> и AlMe<sub>3</sub> (60 °C).

<sup>а</sup> Мольное отношение Al/Ti в реакторе

Как видно из этих данных, после взаимодействия «низкопроцентного» ТМК-1а с ТЭА в течение 5 минут реакции был зарегистрирован только бутан, а после 30-минутной выдержки помимо бутана, также был зарегистрирован в небольшом количестве хлорэтан (0,4 %). В отличие от «низкопроцентного» ТМК, в случае катализатора ТМК-1б, содержащего 0,9 масс. % Ті, после 5 минут взаимодействия с ТЭА, кроме бутана (80 %) наблюдалось

также выделение значительного количества хлорэтана (20 %) и следовых количеств этана и этилена. После 30 минут реакции содержание бутана возросло (98 %), а хлорэтана резко снизилось (2 %).

На основании полученных экспериментальных данных можно предложить следующую последовательность реакций (4.7) – (4.10) при взаимодействии TiCl<sub>4</sub> с AlEt<sub>3</sub> в «низкопроцентном» TMK-1a, которые приводят к образованию изолированных соединений Ti(III) и бутана [185]:

$$\operatorname{TiCl}_4 + \operatorname{Al}(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_5)_3 \to [\operatorname{C}_2\operatorname{H}_5\operatorname{TiCl}_3 \cdot \operatorname{Al}(\operatorname{C}_2\operatorname{H}_5)_2\operatorname{Cl}]$$

$$(4.7)$$

$$[C_2H_5TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl] + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow [C_2H_5TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_3] + Al(C_2H_5)_2Cl \qquad (4.8)$$

$$[C_2H_5TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_3] \rightarrow [TiCl_3 \cdot AlH(C_2H_5)_2] + C_2H_5 \cdot C_2H_4 \cdot$$
(4.9)

$$C_2H_5 - C_2H_4 + C_7H_{16} \to C_4H_{10} + C_7H_{15}$$
(4.10)

Реакции (4.7) – (4.9) приводят к образованию изолированных соединений Ti(III). Взаимодействие с ТЭА этильного радикала, образующегося в результате гомолитического распада связи Ti-Et по реакции (4.9), приводит к образованию бутильных радикалов, из которых при взаимодействии с углеводородным растворителем (гептан) может образовываться бутан (реакция 4.10). Выделение небольшого количества хлорэтана (0,4%), по-видимому, объясняется наличием в составе этих катализаторов незначительной доли биядерных структур титана, восстановление которых будет рассмотрено ниже.

При взаимодействии «высокопроцентного» ТМК-16 с триэтилалюминием наблюдалось образование бутана, хлорэтана и незначительных количеств этана и этилена. В этих катализаторах также протекают реакции (4.7) – (4.10) с участием моноядерных соединений титана, присутствующих в «высокопроцентных» ТМК, с образованием бутана по реакциям (4.9) и (4.10). Образование хлорэтана может проходить с участием ассоциированных (биядерных) форм титана по реакциям (4.11) и (4.12), которые приводят к образованию невидимых ЭПР биядерных соединений Ti(III) – [TiCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>:

$$[\text{TiCl}_4]_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{TiCl}_4\text{TiCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$$
(4.11)

$$TiCl_4TiCl_3(C_2H_5) \rightarrow [TiCl_3]_2 + C_2H_5Cl$$

$$(4.12)$$

Снижение содержания хлорэтана при увеличении времени взаимодействия катализатора с AlEt<sub>3</sub> и увеличение содержания бутана можно объяснить протеканием реакции (4.13), в результате которой происходит также регенерация биядерной структуры [TiCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, включающей соединения Ti(IV):

$$TiCl_4TiCl_3(C_2H_5) + C_2H_5Cl \to [TiCl_4]_2 + C_4H_{10}$$
(4.13)

Эта реакция может объяснить присутствие значительного количества соединений Ti(IV) после взаимодействия «высокопроцентных» ТМК с AlEt<sub>3</sub> (раздел 4.2.2). Образование соединений Ti(II) в «высокопроцентных» ТМК, возможно, протекает через восстановление биядерных структур [TiCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> с одновременным образованием хлорэтана по реакциям (4.14) и (4.15):

$$[TiCl_3]_2 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_3TiCl_2(C_2H_5) + Al(C_2H_5)_2Cl$$
 (4.14)

$$\operatorname{TiCl}_{3}\operatorname{TiCl}_{2}(C_{2}H_{5}) \rightarrow [\operatorname{TiCl}_{2}]_{2} + C_{2}H_{5}Cl \qquad (4.15)$$

Методом хромато-масс-спектрометрии, который позволяет анализировать вещества с молекулярной массой более 24 г/моль, не удалось обнаружить какие-либо продукты реакции TMK-1a с триметилалюминием. Однако согласно данным метода газовой хроматографии, в случае «низкопроцентного» TMK-1a после 5 минут реакции был зарегистрирован метан (табл. 4.5), содержание которого существенно возросло после 30 минут выдержки. В случае катализатора TMK-1б, содержащего 0,9 масс. % Ti, как видно из таблицы 4.5, после взаимодействия с TMA наблюдалось также преимущественное выделение метана (98-99 %) и небольшого количества этана. Из этих данных можно предположить следующие реакции, приводящие к образованию соединений Ti(III) и метана:

$$TiCl_4 + Al(CH_3)_3 \rightarrow [CH_3TiCl_3 Al(CH_3)_2Cl]$$

$$(4.16)$$

 $[CH_3TiCl_3 \cdot Al(CH_3)_2Cl] + Al(CH_3)_3 \rightarrow TiCl_3 + [Al(CH_3)_3 \cdot Al(CH_3)_2Cl] + CH_3 \cdot (4.17)$ 

$$CH_3 + C_7H_{16}$$
 (растворитель)  $\rightarrow CH_4 + C_7H_{15}$  (4.18)

Изолированные соединения Ti(III), вероятнее всего, будут образовываться по реакциям (4.16), (4.17) в результате разрушения комплекса  $CH_3TiCl_3$  с  $Al(CH_3)_2Cl$  при взаимодействии с новой молекулой триметилалюминия и с одновременным гомолитическим распадом связи Ti-Me с выделением метильного радикала [185]. Высокореакционноспособный метильный радикал, вероятно, будет давать метан по реакции (4.18) в результате отрыва водорода от растворителя (гептан).

В случае «высокопроцентных» ТМК, содержащих алкилированные соединений титана TiCl<sub>4</sub>TiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> после взаимодействия с триметилалюминием, образование метана может происходить по реакции бимолекулярного диспропорционирования [192,194], с образованием ассоциированных форм Ti(III).

## 4.4 Идентификация связи Ті(ІІІ)-алкил методом ЭПР в «низкопроцентных» ТМК, активированных AIR<sub>3</sub>

Несмотря на многочисленные исследования [120-123,146-148,150,151] методом ЭПР титан-магниевых катализаторов различного состава, не было получено однозначных выводов о возможности идентификации методом ЭПР алкилированных соединений Ti(III), которые образуются в этих катализаторах и могут выступать в качестве предшественников активных центров или непосредственно активных центров.

Как было показано в главе 1, в случае титансодержащих массивных и нанесенных катализаторов Циглера-Натта, содержащих по составу и методу приготовления соединения Ti(III) в хлоридном окружении (без ковалентно связанных алкильных лигандов), в спектрах ЭПР наблюдались сигналы, имеющие значения g-тензора  $\leq$  1,95 [122,142-144,146,150]. Для алкильных соединений Ti(III) в растворе [149] и закрепленных на силикагеле [145], значения g-факторов в спектрах ЭПР были значительно более высокими (1,994, 1,986) по сравнению с соединениями Ti(III) в окружении атомов хлора. В случае катализаторов, содержащих TiCl<sub>4</sub> на носителе MgCl<sub>2</sub>, после их взаимодействия с AlR<sub>3</sub> наблюдаются более сложные спектры ЭПР, в которых сигналы с g-факторами  $\geq$  1,95 (обычно близко к 1,97) могут относится к поверхностным алкилированным соединениям Ti(III), но это предположение требует дополнительных доказательств.

Для проверки этого предположения и исследования влияния типа лигандного окружения Ti(III) на параметры спектров ЭПР были выбраны три модификации нанесенных титан-магниевых катализаторов с низким содержанием титана на основе носителя H-3. Как было показано в разделах 4.1 и 4.2.3, катализатор на основе носителя H-3 с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %) обладал наибольшей активностью в полимеризации этилена и содержал после активации AlMe<sub>3</sub> 70 % изолированных соединений Ti(III) от общего содержания титана. Исследуемые катализаторы были приготовлены различными методами и содержали в исходном состоянии (до взаимодействия с AlR<sub>3</sub>) соединения титана в различной степени окисления.

(1) Катализатор ТМК-1 был получен нанесением растворимого комплекса Ti(II)  $[\eta^6-C_6H_6\cdot TiCl_2\cdot 2AlCl_3]$  на носитель H-3/AlEt<sub>2</sub>Cl, предварительно обработанный AlEt<sub>2</sub>Cl. Нанесенный комплекс Ti(II) был окислен до Ti(III) при взаимодействии с пентафторхлорбензолом по реакции (4.19). TiCl<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl  $\rightarrow$  TiCl<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>· (4.19)

В этом катализаторе практически весь титан находится в виде Ti(III) в хлоридном окружении до взаимодействия с активатором AlR<sub>3</sub>.

- (2) Катализатор ТМК-2, получен нанесением TiCl<sub>4</sub> на носитель H-3/AlEt<sub>2</sub>Cl. В катализаторе возможно образование соединений Ti(III) в результате восстановления наносимого TiCl<sub>4</sub> адсорбированным на носителе диэтилалюминийхлоридом.
- (3) Катализатор ТМК-3, полученный нанесением TiCl<sub>4</sub> на носитель H-3/AlEt<sub>2</sub>Cl/CCl<sub>4</sub>, в котором адсорбированный на MgCl<sub>2</sub> диэтилалюминийхлорид переведен в AlCl<sub>3</sub> обработкой носителя H-3/AlEt<sub>2</sub>Cl четырехлористым углеродом. Этот катализатор, согласно данным ЭПР, не содержит соединений Ti(III) до взаимодействия с AlR<sub>3</sub>.

Данные об активности катализаторов ТМК-1, 2, 3 в полимеризации этилена, приведены в таблице 4.6. Все три катализатора имеют очень высокую активность в полимеризации этилена (3300-3860 кг ПЭ/г Ті·час), существенно превышающую активность обычных ТМК с содержанием Ті ≥ 1,0 масс. % (200-600 кг ПЭ/г Ті·час).

**Таблица 4.6.** Активность катализаторов в полимеризации этилена. Условия полимеризации: [AlEt<sub>3</sub>] = 2,2 мМ, 80 °С, P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 4 атм, 1 час.

№	Катализатор	Предполагаемый состав <sup>а</sup>	Ті, масс. %	<b>Активность</b> , кг ПЭ/г Ті·час
1	ТМК-1	TiCl <sub>3</sub> /MgCl <sub>2</sub>	0,08	3300
2	ТМК-2	nTiCl <sub>3</sub> ·mTiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	0,09	3290
3	ТМК-3	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	0,08	3860

<sup>а</sup> До взаимодействия с AlMe<sub>3</sub>

## 4.4.1 Данные ЭПР о состоянии ионов Ті(III) в исходных катализаторах и катализаторах, обработанных AlMe<sub>3</sub>

Спектр ЭПР катализатора ТМК-1 до взаимодействия с триалкилалюминием приведен на рисунке 4.9 (спектр 1). Доля соединений Ti(III), наблюдаемых в спектре ЭПР катализатора ТМК-1, составляет около 100 % от общего содержания титана в катализаторе.



Рисунок 4.9. Спектры ЭПР катализаторов: (1) - ТМК-1, (2) - ТМК-1, обработанный AlMe<sub>3</sub>.

Параметры этого спектра имеют значения:  $g_a \perp = 1,951$ ,  $g_a \parallel = 1,830$ ,  $g_6 \parallel = 1,934$ ,  $g_6 \perp = 1,873$  (см. приложение, рис. П1, табл. П1). Таким образом, результаты полученные методом ЭПР для катализатора ТМК-1 и литературные данные [122,142-144,150], представленные в обзоре литературы (раздел 1.5.2), показывают, что параметры спектров ЭПР для ТМК, содержащих соединения Тi(III) в хлоридном окружении, не превышают 1,95.

Катализатор ТМК-1, был обработан триметилалюминием в реакторе при 60 °C, Al/Ti = 200 моль/моль. Это привело к изменениям в спектре ЭПР и появлению сигналов с большими значениями g-факторов (рис. 4.9, спектр 2). Доля изолированных соединений Ti(III) составила 64 %. Параметры основного сигнала в спектрах ЭПР после 30 минут взаимодействия приблизительно имели значения: g<sub>⊥</sub> = 1,97, g<sub>∥</sub> = 1,945.

Для катализатора ТМК-2, полученного нанесением  $TiCl_4$  на носитель H-3, обработанный AlEt<sub>2</sub>Cl, в спектре ЭПР наблюдался сигнал от ионов  $Ti^{3+}$  (рис. 4.10, спектр 1).



Рисунок 4.10. Спектры ЭПР катализаторов: (1) - ТМК-2, (2) - ТМК-2, обработанный AlMe<sub>3</sub>.

Параметры спектра имели значения:  $g_a \perp = 1,949$ ,  $g_a \parallel = 1,850$ ,  $g_6 \parallel = 1,930$ ,  $g_6 \perp = 1,881$  (см. приложение, рис. П2, табл. П1). Содержание ионов Ti<sup>3+</sup> в таком катализаторе составило 60 % от общего содержания титана. Подобные параметры сигналов наблюдались в работах [119,121,122,142-144] для массивного TiCl<sub>3</sub> и получены в настоящей работе для катализатора TMK-1. Таким образом, катализатор TMK-2, также как и катализатор TMK-1, содержит в своём составе соединения Ti(III) в хлоридном окружении, характеризующиеся сигналом в

спектре ЭПР со значением g  $\leq$  1,95. Сигнал ЭПР со значением g-фактора 1,94 наблюдался для подобного катализатора состава TiCl<sub>3</sub>·nPy/MgCl<sub>2</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl в работе [146].

Следует отметить, что в спектре ЭПР катализатора ТМК-2, имеющего сигнал от Ti(III), наблюдается также слабый сигнал от свободного радикала, указывающий на возможное гомолитическое расщепление связи Ti-R в промежуточном соединении TiCl<sub>3</sub>Et с последующим образованием TiCl<sub>3</sub> на поверхности MgCl<sub>2</sub>, как было предложено в разделе 4.2.1. Поскольку AlEt<sub>2</sub>Cl прочно закрепляется на носителе, то дальнейшее алкилирование образующегося TiCl<sub>3</sub> возможно только при его последующем взаимодействии с дополнительно вводимым AlR<sub>3</sub>.

Обработка катализатора ТМК-2 триметилалюминием привела к изменению его спектра ЭПР (рис. 4.10, спектр 2): появились сигналы с большими значениями g-факторов (g⊥ = 1,97, g<sub>||</sub> = 1,945). Доля соединений Ti(III), видимых ЭПР составила 68 % от общего содержания титана.

Исходный катализатор ТМК-3 состава TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> практически не имел сигналов от ионов Ti<sup>3+</sup> в спектре ЭПР. Катализатор ТМК-3, обработанный ТМА, давал сигнал ЭПР от ионов Ti<sup>3+</sup>, который был подобен спектрам ЭПР катализаторов ТМК-1 и ТМК-2, обработанных ТМА. Доля изолированных соединений Ti(III) составила 70 %.

Таким образом, спектры ЭПР катализаторов ТМК-1, ТМК-2 и ТМК-3 обработанных триметилалюминием, близки. Они характеризуются появлением нового сигнала с g⊥ = 1,97, отличающегося от наблюдаемого в исходных катализаторах ТМК-1 и ТМК-2, содержащих соединения Ti(III) в хлоридном окружении.

Катализатор ТМК-3, обладающий наибольшей активностью в полимеризации этилена и дающий наибольшее количество изолированных соединений Ti(III) после взаимодействия с AlMe<sub>3</sub>, был исследован методом ЭПР при его взаимодействии с AlMe<sub>3</sub> и гексеном-1 в ампулах. Полученные спектры ЭПР представлены на рисунке 4.11 и подобны тем, что были получены при проведении взаимодействия в реакторе. Однако эти спектры более однородны, что позволяет более точно определить их параметры.

Спектр ЭПР катализатора ТМК-3, обработанного AlMe<sub>3</sub>, может быть хорошо описан сигналом с параметрами:  $g_a \perp = 1,967$ ,  $g_a \parallel = 1,945$ ,  $g_5 \perp = 1,962$ ,  $g_6 \parallel = 1,928$  (см. приложение, рис. ПЗ, табл. П1). Форма спектров, параметры сигналов ЭПР и концентрация парамагнитных ионов Ti<sup>3+</sup> для системы ТМК-3 + AlMe<sub>3</sub>, измеренные при 298 К и 77 К, были близки. При 77 К линии спектра – более узкие при неизменных параметрах спектра. Спектр ЭПР каталитической системы ТМК-3 + AlMe<sub>3</sub>, в которую дополнительно был введен гексен-1 (рис. 4.11, спектр 2), подобен спектру ЭПР для системы ТМК-3 + AlMe<sub>3</sub>. Сигналы в спектрах ЭПР более широкие и имеют менее четкую форму. Параметры спектра аналогичны

параметрам спектров для системы ТМК-3 + AlMe<sub>3</sub>. Спектр ЭПР системы при 77 К имеет более узкие линии, но наблюдается уширение и смещение части компоненты g<sub>a</sub>∥ в более низкую область g-факторов.



**Рисунок 4.11.** Спектры ЭПР катализатора ТМК-3, обработанного в ампуле: (1) - AlMe<sub>3</sub>, (2) - гексен-1 + AlMe<sub>3</sub>.

Такое поведение возможно связано с подвижной конфигурацией образующегося комплекса Ti(III), вызванное объёмными разветвлениями полимерной цепи полигексена. Встраивание олефина по связи титан-алкил с образованием связи титан-полимер не должно приводить к существенному изменению распределения спиновой плотности на атоме титана и его ближайшем окружении. Поэтому спектры ЭПР активированных катализаторов в присутствии и отсутствие олефина близки. Схожие особенности для спектров ЭПР каталитических систем отмечались в работах [122,148], когда после введения этилена к катализатору, обработанному триэтилалюминием, спектр ЭПР не изменялся.

Таким образом, согласно полученным данным ЭПР для всех типов изученных титанмагниевых катализаторов с низким содержанием титана взаимодействие с AlMe<sub>3</sub> приводит к образованию поверхностных соединений Ti(III) с высоким выходом (64 – 70 % от общего содержания титана). Параметры сигналов в спектрах ЭПР активированных катализаторов близки и характеризуются величиной g⊥ близкой к 1,97 [197]. Можно полагать, что значения g⊥ близкие к 1,97 относится к поверхностным алкилированным соединениям Ti(III) в титанмагниевых катализаторах, активированных АОС. Для подтверждения этой гипотезы были проведены эксперименты по взаимодействию монооксида углерода с катализатором, обработанным AlMe<sub>3</sub>.

## 4.4.2 Данные ЭПР о взаимодействии монооксида углерода с ТМК, активированным AlMe<sub>3</sub>

Известно, что монооксид углерода взаимодействует с металлоорганическими соединениями переходных металлов, содержащих связь металл-алкил, по реакции (4.20) с образованием ацильных комплексов [198].

### $L_xM-R + CO \rightarrow L_xM-(C=O)-R \tag{4.20}$

Ранее в работе [199] было показано, что взаимодействие радиоактивного монооксида углерода (<sup>14</sup>CO) с нанесенным титан-магниевым катализатором в отсутствии мономера и последующим разложением катализатора спиртом приводит к образованию радиоактивных органических продуктов. Этот результат, очевидно, связан с внедрением монооксида углерода по связи Ti-R, которая образуется в результате взаимодействия катализатора с триалкилалюминием и последующим образованием ацильного комплекса по реакции (4.21).

 $Cl_xTi-R + CO \rightarrow Cl_xTi-(C=O)-R$  (4.21)

Предварительно было исследовано взаимодействие СО с ТМК-1, содержащем соединения Ti(III) только в окружении атомов хлора. В этом случае не наблюдалось никаких изменений в спектре ЭПР.

Спектры ЭПР взаимодействия СО с катализатором ТМК-3, активированным AlMe<sub>3</sub>, представлены на рисунке 4.12 (спектры 1 и 2). После взаимодействия каталитической системы ТМК-3/AlMe<sub>3</sub> с СО происходило изменение как параметров спектра, так и формы основного сигнала:  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ , часть g-факторов сместилась в сторону меньших значений (рис. 4.12, спектр 2). Количество наблюдаемых ионов Ti<sup>3+</sup> составило 75 % от общего содержания титана. Спектр ЭПР может быть хорошо описан основным сигналом с параметрами:  $g_{a\parallel} = 1,963$ ,  $g_{a\perp} = 1,933$  и небольшим сигналом:  $g_{6\parallel} = 1,991$ ,  $g_{6\perp} = 1,912$ , накладывающимся на основной (см. приложение, рис. П4, табл. П1). Линии в спектре ЭПР при 77 К сужаются, однако параметры наблюдаемых сигналов остаются такими, как и при 298 К. Вакуумирование при 60 °C в течение часа катализатора TMK-3/AlMe<sub>3</sub> после взаимодействия с СО, не изменило спектра ЭПР, что свидетельствует о прочном взаимодействии СО со связью титан-алкил в соответствии с реакцией (4.21). Аналогичные данные ЭПР были получены для катализаторов TMK-1/AlMe<sub>3</sub> и TMK-2/AlMe<sub>3</sub>, обработанных СО.

При исследовании системы ТМК-3 + гексен-1 + AlMe<sub>3</sub> + CO сначала было проведено взаимодействие гексена-1, катализатора и AlMe<sub>3</sub> в ампуле, а затем в систему был введен CO.

Спектр ЭПР (рис. 4.12, спектр 3) в этом случае не отличался от спектра ЭПР каталитической системы, обработанной СО в отсутствии гексена-1.



Рисунок 4.12. Спектры ЭПР катализатора ТМК-3, после взаимодействия в ампуле: AlMe<sub>3</sub> - (1), AlMe<sub>3</sub> + CO - (2), гексен-1 + AlMe<sub>3</sub> + CO - (3).

Таким образом, после взаимодействия СО с катализатором, активированным AlMe<sub>3</sub> в присутствии и отсутствие олефина, спектр ЭПР изменялся и отличался от спектров катализатора, активированного AlMe<sub>3</sub>. Во всех случаях для основного сигнала в спектрах ЭПР катализатора, активированного AlMe<sub>3</sub>, наблюдалось соотношение  $g_{\perp} > g_{\parallel}$ , тогда как для активированного TMK, обработанного CO это соотношение меняется  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ . На основании полученных данных, можно заключить, что при взаимодействии TMK/AlMe<sub>3</sub> с CO происходит его внедрение по связи титан-алкил по реакции (4.21). Образующийся поверхностный ацильный комплекс имеет другую геометрию и электронную плотность на атоме титана, что сказывается на параметрах сигналов в спектрах ЭПР.

На основании данных ЭПР для катализаторов, активированных AlMe<sub>3</sub>, до и после взаимодействия с СО можно полагать, что в спектрах ЭПР титан-магниевых катализаторов активированных AlR<sub>3</sub>, параметры сигналов с g-факторами, близкими к 1,97 соответствуют поверхностным алкилированным соединениям Ti(III) [197].

Очевидно, что образование алкильных соединений Ti(III) в катализаторах TMK-1 и TMK-2 происходит в результате алкилирования поверхностного трихлорида титана триметилалюминием:

$$TiCl_3/MgCl_2 + AlMe_3 \rightarrow Me - TiCl_2/MgCl_2 + AlMe_2Cl$$
(4.22)

В случае катализатора ТМК-3 состава TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> на первом этапе взаимодействия с AlMe<sub>3</sub>, вероятно, образуется трихлорид титана по схеме (4.23), с последующим его алкилированием триметилалюминием по реакции (4.22).

 $TiCl_4/MgCl_2 + AlMe_3 \rightarrow TiCl_3/MgCl_2 + AlMe_2Cl + Me$  (4.23)

В разделе 4.2.3 при исследовании методом ЭПР различных каталитических систем, была установлена корреляция между долей изолированных соединений Ti(III) в активированном катализаторе и его активностью. Значения g-факторов, наблюдавшиеся для активированных катализаторов в разделе 4.2.3, соответствуют значениям для поверхностных алкилированных соединений Ti(III). Это позволяет утверждать о существовании взаимосвязи именно между долей соединений Ti(III) со связью титан-алкил и каталитической активностью.

### 4.4.3 Данные о числе титан-алкильных связей, образующихся в катализаторе ТМК-3/AIEt<sub>3</sub> в условиях полимеризации

Для определения количества Ti-алкильных связей, образующихся при взаимодействии TMK-3 с AlR<sub>3</sub>, было проведено взаимодействие катализатора TMK-3 с AlEt<sub>3</sub> в реакторе полимеризации в отсутствие олефина, с последующей обработкой каталитической системы <sup>14</sup>CO согласно схемам реакций (4.21), (4.22) и (4.23).<sup>3</sup> Этот эксперимент был проведен в условиях (80 °C, [AlEt<sub>3</sub>] = 2,2 мM, [Ti] = 6,5  $\mu$ M), близких к условиям испытания катализаторов в полимеризации этилена, результаты которых представлены в таблице 4.6.

После взаимодействия катализатора TMK-3/AlEt<sub>3</sub> с <sup>14</sup>CO в реактор был введен изопропиловый спирт для разложения катализатора. Количество органических продуктов, образующихся в результате внедрения <sup>14</sup>CO по связям титан-алкил и последующего разложения изопропиловым спиртом, было определено с помощью измерения радиоактивности и использовано для расчета количества связей титан-алкил в данной каталитической системе. Доля связей титан-алкил составила 78 % от общего содержания титана в катализаторе. Полученная величина близка к доле соединений Ti(III) – 75 %, определенных из анализа спектра ЭПР катализатора TMK-3, обработанного последовательно AlMe<sub>3</sub>, а затем CO (рис. 4.12, спектр 2). Таким образом, количество ацильных комплексов

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Эксперимент был выполнен совместно с В.В. Сукуловой и А.А. Барабановым

Ti(III), образующихся при взаимодействии катализатора TMK/AlMe<sub>3</sub> с монооксидом углерода в условиях близких к условиям полимеризации (температура и концентрация реагентов, в радиохимических опытах) близко к данным, полученным в условиях исследования катализаторов методом ЭПР [197].

## 4.5 Квантово-химические расчеты параметров ЭПР для различных модельных структур поверхностных соединений Ti(III)

Были проведены расчеты параметров спектров ЭПР для различных соединений Ti(III) на поверхности хлорида магния и эти результаты сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом ЭПР.<sup>4</sup>

Для расчета был взят кластер  $Mg_8Cl_{16}$ , описанный ранее в работе [95]. Предполагается, что для этих катализаторов наиболее энергетически выгодной для образования моноядерных поверхностных хлоридов титана является грань (110) [95,98,200]. Поскольку в катализаторах с низким содержанием титана после активации АОС наблюдаются только изолированные соединения Ti(III), то для дальнейших расчетов в качестве начальной была использована структура A (рис. 4.13), рассчитанная в работах [95,151] и состоящая из TiCl<sub>3</sub>, находящегося на грани (110) кластера  $Mg_8Cl_{16}$ .



**Рисунок 4.13.** Оптимизированная геометрия структуры А: TiCl<sub>3</sub> на грани (110) кластера Mg<sub>8</sub>Cl<sub>16</sub>.

В настоящее время квантово-химические расчеты g-факторов не позволяют получать достаточно точные значения для предполагаемых структур. Однако с использованием различных алгоритмов расчета g-тензора (программы GAUSSIAN и ADF), можно оценить тенденцию изменения g-факторов для соединений Ti(III) при изменении состава лигандов и геометрии.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Квантово-химические расчеты выполнены А.А. Шубиным

Данные расчета параметров g-тензора для различных структур A, Б, В и Г (рис. 4.13, 4.14, 4.15, 4.16) с использованием программ GAUSSIAN и ADF представлены в таблице 4.7. При расчете в программе GAUSSIAN величина максимальной компоненты  $g_1 = 1,956$  для структуры A была близка к значению  $g_{\perp} = 1,951$ , наблюдавшемуся экспериментально в спектре ЭПР «низкопроцентных» катализаторов, содержащих только соединения Ti(III) в хлоридном окружении. Полученные теоретические значения g-факторов с использованием двух различных методов расчета различны и несколько выше значений, полученных для аналогичной структуры в работе [151], что, вероятно, связано как с небольшими отличиями в геометрии моделируемого кластера, так и с выбором используемого алгоритма расчета параметров спектров ЭПР.

**Таблица 4.7.** Параметры спектров ЭПР соединений, рассчитанных в программах GAUSSIAN и ADF.

Структура	Формула	GAUSSIAN			ADF		
Структура		<b>g</b> <sub>1</sub>	$\mathbf{g}_2$	<b>g</b> <sub>3</sub>	$\mathbf{g}_1$	$\mathbf{g}_2$	<b>g</b> <sub>3</sub>
А	TiCl <sub>3</sub> /Mg <sub>8</sub> Cl <sub>16</sub>	1,956	1,886	1,807	1,976	1,959	1,920
Б	TiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ·Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl/Mg <sub>8</sub> Cl <sub>16</sub>	1,943	1,878	1,870	1,979	1,944	1,938
В	(TiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl)/Mg <sub>8</sub> Cl <sub>16</sub>	1,970	1,890	1,868	1,986	1,954	1,948
Г	(TiCl <sub>3</sub> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl)/Mg <sub>8</sub> Cl <sub>16</sub>	1,965	1,899	1,870	1,981	1,957	1,948

Чтобы определить изменения, происходящие с g-факторами после взаимодействия катализатора с AlMe<sub>3</sub> по реакции (4.22) с образованием алкилированных соединений Ti(III), была построена и оптимизирована структура Б (рис. 4.14), в которой выступающий атом хлора в поверхностном трихлориде титана заменен на -CH<sub>3</sub> группу.



**Рисунок 4.14.** Оптимизированная геометрия структуры Б: TiCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> в виде комплекса с AlMe<sub>2</sub>Cl на грани (110) кластера Mg<sub>8</sub>Cl<sub>16</sub>.

В этой структуре, образующаяся по реакции (4.22), молекула AlMe<sub>2</sub>Cl связана с соседним атомом Ti(III) в виде димерного комплекса. Расчеты показали, что g-факторы такого соединения незначительно отличаются от величин, полученных для структуры A, при расчете кластера в программе ADF (табл. 4.7). В случае программы GAUSSIAN максимальное значение g-тензора даже сместилось в сторону меньших значений. В то же время, представленные в разделе 4.4 экспериментальные данные показывают, что после активации катализаторов AlR<sub>3</sub>, происходит смещение значений g-факторов в сторону больших значений.

Параметры спектров ЭПР могут зависеть как от состава лигандов в ближайшем окружении титана, так и от координационного числа и геометрии соединения титана. С учетом этого была построена структура В (рис. 4.15), в которой молекула AlMe<sub>2</sub>Cl связана с соседним координационно-ненасыщенным ионом магния, а соединение Ti(III) на поверхности носителя является четырехкоординированным, в отличие от структур A и Б.



**Рисунок 4.15.** Оптимизированная геометрия структуры В: TiCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> и AlMe<sub>2</sub>Cl на грани (110) кластера Mg<sub>8</sub>Cl<sub>16</sub>.

Для структуры В рассчитанные величины g-факторов оказались выше, чем для структур A и Б [197]. Максимальные значения g-тензора достигают величины  $g_1 = 1,970$  при расчете в программе GAUSSIAN, они близки к значению  $g_{\perp} = 1,967$ , наблюдаемому экспериментально для катализаторов TMK-1, 2, 3, обработанных AlMe<sub>3</sub> (раздел 4.4).

Структура В является также энергетически выгодной и уступает структуре Б по энергии лишь на 2 ккал/моль. Если изменить геометрию исходного кластера A (TiCl<sub>3</sub> на грани (110) Mg<sub>8</sub>Cl<sub>16</sub>) аналогично структуре В, содержащей четырехкоординированный атом Ti(III), то такая структура является неустойчивой и возвращается к исходной в процессе оптимизации геометрии.

В случае если в структуре В заменить метильную группу у атома Ti(III) на атом хлора, то такая структура Г (рис. 4.16) является устойчивой, а рассчитанные g-фактора близки к g-факторам, рассчитанным для структуры В (табл. 4.7).



**Рисунок 4.16.** Оптимизированная геометрия структуры Г: TiCl<sub>3</sub> и AlMe<sub>2</sub>Cl на грани (110) кластера Mg<sub>8</sub>Cl<sub>16</sub>.

Для рассчитанных структур В и Г показано, что наличие адсорбированной рядом с соединением Ti(III) молекулы АОС способствует изменению геометрии поверхностного соединения Ti(III) с образованием четырехкоординированного соединения Ti(III).

На основании полученных данных можно предполагать, что в процессе взаимодействия триалкилалюминия с изолированными соединениями Ti(III) на грани (110) хлорида магния происходит образование алкилированного комплекса Ti(III) в четырехкоординированном состоянии. При этом освободившееся в процессе алкилирования координационное место на близлежащем атоме магния занимает молекула AlR<sub>2</sub>Cl, образовавшаяся в результате алкилирования поверхностного хлоридного соединения Ti(III).

Как было показано в разделе 4.4, спектры ЭПР «низкопроцентных» катализаторов, обработанных AlMe<sub>3</sub>, состоят из двух сигналов с параметрами:  $g_{a\perp} = 1,967$ ,  $g_{a\parallel} = 1,945$ ,  $g_{6\perp} = 1,962$ ,  $g_{6\parallel} = 1,928$ . Первый сигнал с более высокой интенсивностью и более высокими значениями g-факторов относится, по-видимому, к поверхностным соединениям титана типа структуры В. На поверхности активированного ТМК, вероятно, часть алкилированных соединений Ti(III) является четырехкоординированными, как в структуре В. Тогда как поверхностные алкилированные соединения Ti(III), обладающие геометрией кластера Б, не имеют вакантных мест для координации олефина и не способны принимать участие в полимеризации.

Таким образом, при взаимодействии триалкилалюминия с хлоридным соединением Ti(III) – TiCl<sub>3</sub>, находящимся на грани (110) хлорида магния, возможно образование двух
типов алкилированных соединений Ti(III) (структуры Б и В), находящихся в различном координационном состоянии. В обоих случаях в формировании этих структур участвует диалкилалюминийхлорид, образующийся в процессе алкилирования трихлорида титана, закрепленного на поверхности хлорида магния.

#### 4.6 Заключение к главе 4

Согласно данным ЭПР, после взаимодействия традиционных титан-магниевых катализаторов циглеровского типа с повышенным содержанием титана (1-2 масс. %) с AlR<sub>3</sub> происходит образование соединений титана в изолированных и ассоциированных формах в различных степенях окисления. Взаимодействие высокоактивных катализаторов с низким (< 0.1 масс. %), различающихся содержанием титана структурой носителя, с алюминийорганическими активаторами различного состава приводит к восстановлению части соединений Ti(IV) до Ti(III), которые присутствуют на поверхности в изолированных формах (30 – 70 % от общего содержания титана). Спектры ЭПР от ионов Ti<sup>3+</sup> во всех исследованных катализаторах, активированных AlR<sub>3</sub>, близки, что указывает на образование изолированных соединений Ti(III) с подобными структурами после взаимодействия исследуемых ТМК с AlR<sub>3</sub>. В катализаторах с низким содержанием титана, активированных AlR<sub>3</sub>, образующиеся соединения Ti(III) в изолированных формах, наиболее вероятно, будут закреплены на грани (110) хлорида магния. В случае ТМК с повышенным содержанием титана, активированных AlR<sub>3</sub>, образующиеся соединения Ti(II) и Ti(III) будут присутствовать в изолированных формах на грани (110) и в ассоциированных формах на грани (104).

Установлена корреляция между долей изолированных соединений Ti(III) в исследуемых катализаторах и их активностью на грамм титана: чем выше доля соединений Ti(III) в изолированных формах, тем выше активность. Это указывает на то, что активность в полимеризации этилена высокоактивных «низкопроцентных» TMK, а также TMK с более высоким содержанием титана, в первую очередь, обусловлена активными центрами на основе соединений Ti(III) в изолированных формах. Увеличение активности на грамм катализатора для «высокопроцентных» TMK свидетельствует также об образовании новых активных центров в этих катализаторах, но с более низкой долей от закрепленного титана на поверхности носителя, которые могут быть представлены соединениями Ti(III) в ассоциированных формах и соединениями Ti(II).

На основании данных анализа органических продуктов взаимодействия ТМК с различным содержанием титана с AlR<sub>3</sub> методами газовой хроматографии и хромато-массспектрометрии, предположены схемы образования соединений Ti(III) и Ti(II) в

109

изолированных и ассоциированных формах. Восстановление предшественников активных центров в катализаторах с низким содержанием титана происходит через гомолитический распад связи Ti-R в изолированных соединениях RTiCl<sub>3</sub>. Помимо этих реакций, в катализаторах с высоким содержанием титана происходит образование соединений Ti(III) и Ti(II) из соединений Ti(IV) в ассоциированных формах по другим маршрутам, включающим реакции межмолекулярного диспропорционирования в алкилированных хлоридах титана в ассоциированных формах, а также их разложения с выделением алканов и хлоралкилов.

Методом ЭПР исследовано взаимодействия с AlMe<sub>3</sub>, гексеном-1 и CO высокоактивных титан-магниевых катализаторов с низким содержанием титана ( $\leq 0,1$  масс. %), исходно содержащих хлориды Ti(III) и Ti(IV). Определены параметры спектров ЭПР соединений Ті(III) в различном лигандном окружении. Величины g-факторов в спектрах ЭПР катализатора, содержащего соединения Ti(III) в окружении атомов хлора, не превышают 1.95. После активации катализаторов AlMe<sub>3</sub>, наблюдаются сигналы ЭПР с более высокими величинами g-факторов, достигающих 1,97. Показано, что форма и параметры сигналов для катализаторов, обработанных AlMe<sub>3</sub> в присутствии и отсутствие олефина, близки и соответствуют поверхностным соединениям Ті(III), содержащим связь титан-алкил. При взаимодействии с монооксидом углерода катализаторов, активированных AlMe<sub>3</sub>, происходит встраивание СО по связи титан-алкил с образованием поверхностных ацильных комплексов, что проявляется в изменении значений g-факторов и формы сигнала ЭПР (g<sub>1</sub> > g<sub>1</sub>) относительно спектра исходного ТМК/AlMe<sub>3</sub>. Согласно анализу радиоактивных продуктов внедрения <sup>14</sup>СО по связям титан-алкил в ТМК активированных AlR<sub>3</sub>, количество титаналкильных связей, образующихся в условиях полимеризации, близко к количеству соединений Ti(III), образующихся в условиях активации ТМК AlR<sub>3</sub> для ЭПР анализа.

Рассчитаны параметры спектров ЭПР различных модельных структур, с адсорбированными соединениями Ті(III) на грани (110) хлорида магния. Для структур, представленных поверхностными пятикоординированным трихлоридом титана И шестикоординированным алкильным соединением Ti(III) в виде димерного комплекса с AlMe<sub>2</sub>Cl, расчетные величины д-факторов близки. Для структуры, содержащей четырехкоординированное алкильное соединение Ti(III) с молекулой AlMe<sub>2</sub>Cl, адсорбированной на соседнем координационно-ненасыщенным атоме Mg, расчетные величины g-факторов были выше. С учетом особенностей установленных параметров ЭПР для катализаторов, активированных AlR<sub>3</sub>, такая структура, наиболее вероятно, соответствует структуре предшественников активных центров, образующихся в этих катализаторах.

110

#### Выводы

- 1. Получены данные о химическом и фазовом составе новых модификаций носителей и ТМК. Установлено, что новые модификации MgCl<sub>2</sub>-содержащих носителей, полученные хлорированием раствора фенилмагнийхлорида алкилхлорсиланом в присутствии тетраэтоксисилана, содержат в своем составе этанол. Новые модификации носителей и катализаторов обладают наиболее разупорядоченной кристаллической структурой хлорида магния с повышенным межплоскостным расстоянием, что, вероятно, обусловлено интеркалироваными молекулами EtOH в межслоевом пространстве MgCl<sub>2</sub>.
- 2. Установлено, что пористая структура новых модификаций ТМК развивается после взаимодействия с алюминийорганическим активатором и характеризуется высокой удельной поверхностью (до 480 м<sup>2</sup>/г), порами малого диаметра (3-5 нм) с узким распределением пор по размерам. Найдено, что ТМК с малым диаметром пор и высокой удельной поверхностью производят полиэтилен с высокой насыпной плотностью и пониженной молекулярной массой.
- 3. Выявлено, что плотность образующихся частиц полимера на катализаторах, различающихся характеристиками пористой и кристаллической структуры, определяется размером и упаковкой микро- и субчастиц в составе макрочастицы катализатора. Установлено, что плотная структура и упаковка субчастиц новых модификаций катализаторов приводят к плотной структуре образующихся частиц полимера.
- 4. С использованием метода ЭПР установлено, что в высокоактивных ТМК с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %), различающихся структурой носителя, после взаимодействия с алюминийорганическими активаторами различного состава образуются соединения Ti(III) в изолированных формах (до 70 % от общего содержания титана). Найдена корреляция между содержанием соединений Ti(III) в изолированных формах и активностью в полимеризации этилена для каталитических систем TMK + AlR<sub>3</sub>, различающихся содержанием титана, структурой носителя и составом сокатализатора.
- 5. Методом ЭПР идентифицированы поверхностные алкилированные соединения Ti(III), образующихся при взаимодействии высокоактивных катализаторов с низким содержанием титана (≤ 0,1 масс. %) с AlR<sub>3</sub>. С использованием квантово-химических расчетов показано, что поверхностные алкилированные соединения Ti(III), образующиеся в этих системах, могут иметь структуру четырехкоординированных

111

алкильных соединений Ti(III), закрепленных на грани (110) хлорида магния, и являться предшественниками активных центров нанесенных титан-магниевых катализаторов.

6. Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии изучено влияние состава алюминийорганического активатора (AlMe<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub>) и содержания титана в TMK на состав органических продуктов, образующихся при взаимодействии TMK с AlR<sub>3</sub>. На основании полученных данных и данных ЭПР для исследуемых каталитических систем предложены схемы образования соединений Ti(III) и Ti(II) в изолированных и ассоциированных формах.

## Список литературы

- [1] Патент РФ №2257263, Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами с использованием этого катализатора // Никитин, В. Е., Микенас, Т. Б., Захаров, В. А. - 27.07.2005. - Бюл. №21.
- [2] Патент РФ №2303605, Способ получения полиэтилена // Микенас, Т. Б., Захаров, В. А., Никитин, В. Е., Ечевская, Л. Г., Мацько, М. А. - 27.07.2007. - Бюл. №21.
- [3] Патент РФ №2306178, Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации с использованием этого катализатора // Захаров, В. А., Микенас, Т. Б., Никитин, В. Е., Кильдяшев, С. П. - 20.09.2007. - Бюл. №26.
- [4] Патент РФ №2346006, Катализатор и способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием этого катализатора // Захаров, В. А., Микенас, Т. Б., Никитин, В. Е., Мозгунова, Н. В. - 10.02.2009. - Бюл. №4.
- [5] Захаров, В. А., Микенас, Т. Б., Махтарулин, С. И., Полубояров, В. А., Панкратьев, Ю. Д., Исследование нанесенных титанмагниевых и ванадиймагниевых катализаторов с различным содержанием переходного металла // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1267-1271.
- [6] 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. - V. 102. - N. 6. - P. 5436-5442.
- [7] Zakharov, V. A., Bukatov, G. D., Barabanov, A. A., Recent data on the number of active centers and propagation rate constants in olefin polymerization with supported ZN catalysts // Macromolecular Symposia. - 2004. - V. 213. - N. 1. - P. 19-28.
- [8] Barbé, P. C., Cecchin, G., Noristi, L. The catalytic system Ti-complex/MgCl<sub>2</sub>; In Catalytical and Radical Polymerization. - Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. - 1987. -P. 1-81.
- [9] Ермаков, Ю. И., Захаров, В. А., Кузнецов, Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: "Наука". 1980. 248 С.
- [10] Taniike, T., Chammingkwan, P., Terano, M., Structure-performance relationship in Ziegler-Natta olefin polymerization with novel core-shell MgO/MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> catalysts // Catalysis Communications. - 2012. - V. 27. - P. 13-16.
- [11] Taniike, T., Chammingkwan, P., Thang, V. Q., Funako, T., Terano, M., Validation of BET specific surface area for heterogeneous Ziegler-Natta catalysts based on αS-plot // Applied Catalysis A: General. - 2012. - V. 437-438. - P. 24-27.

- [12] Böhm, L. L., The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery // Angewandte Chemie International Edition. - 2003. - V. 42. - N. 41. - P. 5010-5030.
- [13] Patent DE2000585, Polymerization catalysts // Galli, P., Susa, E., Di Drusco, G. 16.07.1970.
- [14] Patent DE2643143, Catalysts for the polymerization of α-olefins // Luciani, L., Kashiwa, N., Barbe, P. C., Toyota, A. - 02.06.1977.
- [15] Авторское свидетельство №726702, Катализатор для полимеризации этилена. // Захаров, В. А., Махтарулин, С. И., Ермаков, Ю. И., Никитин, В. Е. - 09.08.1981. - Бюл. №29.
- [16] 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. - V. 2. - N. 4. - P. 329-335.
- [17] Zakharov, V. A., Bukatov, G. D., Yermakov, Y. I. On the mechanism of olefin polymerization by Ziegler-Natta catalysts // Industrial Developments. - Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg - 1983. - P. 61-100.
- [18] 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. 170-180.
- [19] Novokshonova, L. A., Zakharov, V. A. Kinetics of Olefin Polymerization and Active Sites of Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts // Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene / Ed. Kaminsky, W. - Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. - 2013. - P. 99-134.
- [20] Kashiwa, N., The discovery and progress of MgCl<sub>2</sub>-supported TiCl<sub>4</sub> catalysts // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 2004. - V. 42. - N. 1. - P. 1-8.
- [21] Patent DE3620060, Process for preparing a polyolefin // Thum, G. 17.12.1987.
- [22] Patent DE4017661, Process for producing a poly-1-olefin // Boehm, L. 05.12.1991.
- [23] Galli, P., Vecellio, G., Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21st century // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 2004. - V. 42. - N. 3. -P. 396-415.
- [24] Patent US4293673, Spheroidal polymerization catalyst, process for preparing, and use for ethylene polymerization // Hamer, A. D., Karol, F. J. - 06.10.1981.
- [25] Böhm, L. L., Fortschritte bei der Polymerisation von Ethylen mit Ziegler-Katalysatoren // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. - 1980. - V. 89. - N. 1. - P. 1-32.

- [26] Patent FR2434180, Composants de catalyseurs et catalyseurs pour la polymerisation d'alphaolefines. - 21.03.1980.
- [27] Patent JPS59133209, Carrier for olefin polymerization catalyst and its production // Harada,
   M., Iijima, M., Saitoh, N. 31.07.1984.
- [28] Patent EP0281524, Catalyst component for polymerizing ethylene or copolymerizing ethylene with an alpha-olefin // Invernizzi, R., Moalli, A., Masi, F. - 07.09.1988.
- [29] Böhm, L. L., High mileage Ziegler-catalysts: excellent tools for polyethylene production // Macromolecular Symposia. - 2001. - V. 173. - N. 1. - P. 53-64.
- [30] Patent EP0184347, Process for producing a catalyst component for polymerization of olefins// Tachikawa, M., Sakuma, M., Ueki, S., Imai, C., Makishima, T. - 11.06.1986.
- [31] Patent JPS5490383, Preparation of olefin polymer // Shiga, A., Fukui, Y., Sasaki, T., Okawa, M., Matsuura, H., Yamada, Y. 18.07.1979.
- [32] Patent US4159256, Catalyst for polymerizing olefins and polymerization method of olefins carried out therewith // Ikegami, T., Miya, M., Morita, H., Sakurai, H., Takaya, K. -26.06.1979.
- [33] Patent EP0030742, Catalytic component for polymerizing alpha-olefin and method for homoor co-polymerization of an alpha-olefin // Takitani, M., Baba, K., Tomiyasu, S. - 24.06.1981.
- [34] Patent JPS5681314, Catalyst for olefin polymerization // Takatani, K., Sakurai, H., Ikegami, T., Miya, M. 03.07.1981.
- [35] Patent JPS5632504, Production of alphaaolefin polymerization // Furusato, M., Sakurai, H., Katayama, Y., Ikegami, T. - 02.04.1981.
- [36] Patent EP0098196, Process for the preparation of magnesium chloride carriers for producing alpha-olefin polymerization catalysts, and carriers obtained // Bailly, J. C., Sandis, S. -11.01.1984.
- [37] Патент РФ №2064836, Способ получения нанесенного катализатора для полимерзации и сополимеризации этилена с а-олефинами // Захаров, В. А., Махтарулин, С. И., Сергеев, С. А., Микенас, Т. Б., Никитин, В. Е., Ечевская, Л. Г., Хмелинская, А. Д. -10.08.1996. - Бюл. №22.
- [38] Патент РФ №2320410, Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора // Микенас, Т. Б., Никитин, В. Е., Захаров, В. А., Мозгунова, Н. В. 27.03.2008. Бюл. №9.
- [39] Giannini, U., Polymerization of olefins with high activity catalysts // Die Makromolekulare Chemie. - 1981. - V. 5. - P. 216-229.

- [40] Galli, P., Barbè, P. C., Noristi, L., High yield catalysts in olefin polymerization. General outlook on theoretical aspects and industrial uses // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. - 1984. - V. 120. - N. 1. - P. 73-90.
- [41] 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. - 1993. - V. 33. - N. 2. - P. 103-145.
- [42] Захаров, В. А., Перковец, Д. В., Букатов, Г. Д., Сергеев, С. А., Мороз, Э. М., Махтарулин, С. И., Влияние условий активации хлорида магния на субструктуру и состав нанесенных титанмагниевых катализаторов полимеризации этилена // Кинетика и катализ. - 1988. - Т. 29. - № 4. - С. 903-908.
- [43] Захаров, В. А., Перковец, Д. В., Букатов, Г. Д., Влияние условий активации хлорида магния на активность нанесенных титанмагниевых катализаторов полимеризации этилена // Кинетика и катализ. - 1988. - Т. 29. - № 5. - С. 1202-1205.
- [44] Valle, G., Baruzzi, G., Paganetto, G., Depaoli, G., Zannetti, R., Marigo, A., The crystal structure of MgCl<sub>2</sub>·6C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH // Inorganica Chimica Acta. - 1989. - V. 156. - N. 2. - P. 157-158.
- [45] Ye, Z.-Y., Wang, L., Feng, L.-F., Gu, X.-P., Chen, H.-H., Zhang, P.-Y., Pan, J., Jiang, S., Feng, L.-X., Novel spherical Ziegler–Natta catalyst for polymerization and copolymerization.
  I. Spherical MgCl<sub>2</sub> support // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2002.
   V. 40. N. 18. P. 3112-3119.
- [46] Sozzani, P., Bracco, S., Comotti, A., Simonutti, R., Camurati, I., Stoichiometric Compounds of Magnesium Dichloride with Ethanol for the Supported Ziegler–Natta Catalysis: First Recognition and Multidimensional MAS NMR Study // Journal of the American Chemical Society. - 2003. - V. 125. - N. 42. - P. 12881-12893.
- [47] Severn, J. R., Chadwick, J. C., MAO-Free Activation of Metallocenes and other Single-Site Catalysts for Ethylene Polymerization using Spherical Supports based on MgCl<sub>2</sub> // Macromolecular Rapid Communications. 2004. V. 25. N. 10. P. 1024-1028.
- [48] Xu, R., Liu, D., Wang, S., Mao, B., Preparation of Spherical MgCl<sub>2</sub>-Supported Late-Transition Metal Catalysts for Ethylene Polymerization // Macromolecular Chemistry and Physics. - 2006. - V. 207. - N. 8. - P. 779-786.
- [49] Huang, R., Malizia, F., Pennini, G., Koning, C. E., Chadwick, J. C., Effects of MgCl<sub>2</sub> Crystallographic Structure on Active Centre Formation in Immobilized Single-Centre and Ziegler–Natta Catalysts for Ethylene Polymerization // Macromolecular Rapid Communications. - 2008. - V. 29. - N. 21. - P. 1732-1738.

- [50] Thushara, K. S., Mathew, R., Ajithkumar, T. G., Rajamohanan, P. R., Bhaduri, S., Gopinath, C. S., MgCl<sub>2</sub>·4(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH: A New Molecular Adduct and Super Active Polymerization Catalyst Support // The Journal of Physical Chemistry C. - 2009. - V. 113. - N. 20. - P. 8556-8559.
- [51] Pokasermsong, P., Praserthdam, P., Comparison of Activity of Ziegler-Natta Catalysts Prepared by Recrystallization and Chemical Reaction Methods towards Polymerization of Ethylene // Engineering Journal. - 2009. - V. 13. - N. 1. - P. 57-64.
- [52] Malizia, F., Fait, A., Cruciani, G., Crystal Structures of Ziegler–Natta Catalyst Supports // Chemistry – A European Journal. - 2011. - V. 17. - N. 49. - P. 13892-13897.
- [53] Rojanotaikul, P., Kunjara Na Ayudhya, S., Charoenchaidet, S., Faungnawakij, K., Soottitantawat, A., Preparation of Porous Anhydrous MgCl<sub>2</sub> Particles by Spray Drying Process // Engineering Journal. - 2012. - V. 16. - N. 3. - P. 109-114.
- [54] Thushara, K. S., Gnanakumar, E. S., Mathew, R., Ajithkumar, T. G., Rajamohanan, P. R., Bhaduri, S., Gopinath, C. S., MgCl<sub>2</sub>·4((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OH): A new molecular adduct for the preparation of TiCl<sub>x</sub>/MgCl<sub>2</sub> catalyst for olefin polymerization // Dalton Transactions. - 2012. -V. 41. - N. 37. - P. 11311-11318.
- [55] Gnanakumar, E. S., Thushara, K. S., Gowda, R. R., Raman, S. K., Ajithkumar, T. G., Rajamohanan, P. R., Chakraborty, D., Gopinath, C. S., MgCl<sub>2</sub>·6C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH: A High Mileage Porous Support for Ziegler–Natta Catalyst // The Journal of Physical Chemistry C. - 2012. -V. 116. - N. 45. - P. 24115-24122.
- [56] Gnanakumar, E. S., Gowda, R. R., Kunjir, S., Ajithkumar, T. G., Rajamohanan, P. R., Chakraborty, D., Gopinath, C. S., MgCl<sub>2</sub>·6CH<sub>3</sub>OH: A Simple Molecular Adduct and Its Influence As a Porous Support for Olefin Polymerization // ACS Catalysis. - 2013. - V. 3. -N. 3. - P. 303-311.
- [57] Di Noto, V., Bresadola, S., Zannetti, R., Viviani, M., Crystal structure of a magnesium chloride-benzyl alcohol adduct // Z. Kristallogr. - 1993. - V. 204. - P. 263-276.
- [58] Keszler, B., Bodor, G., Simon, A., Studies on highly active coordination catalysts for polymerization of α-olefins: 1. X-ray diffractomeric investigations of the catalyst supports // Polymer. - 1980. - V. 21. - N. 9. - P. 1037-1040.
- [59] Thushara, K. S., Gnanakumar, E. S., Mathew, R., Jha, R. K., Ajithkumar, T. G., Rajamohanan, P. R., Sarma, K., Padmanabhan, S., Bhaduri, S., Gopinath, C. S., Toward an Understanding of the Molecular Level Properties of Ziegler–Natta Catalyst Support with and without the Internal Electron Donor // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. V. 115. N. 5. P. 1952-1960.

- [60] Jamjah, R., Zohuri, G. H., Vaezi, J., Ahmadjo, S., Nekomanesh, M., Pouryari, M., Morphological study of spherical MgCl<sub>2</sub>·nEtOH supported TiCl<sub>4</sub> Ziegler-Natta catalyst for polymerization of ethylene // Journal of Applied Polymer Science. - 2006. - V. 101. - N. 6. -P. 3829-3834.
- [61] Vestberg, T., Denifl, P., Wilén, C.-E., Porous versus novel compact Ziegler–Natta catalyst particles and their fragmentation during the early stages of bulk propylene polymerization // Journal of Applied Polymer Science. - 2008. - V. 110. - N. 4. - P. 2021-2029.
- [62] Hock, C. W., How TiCl<sub>3</sub> Catalysts Control the Texture of As-Polymerized Polypropylene // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. - 1966. - V. 4. - N. 12. - P. 3055-3064.
- [63] Boor, J., Jr. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations. New York: Academic Press. -1979. - P. 656.
- [64] Букатов, Г. Д., Зайковский, В. И., Захаров, В. А., Крюкова, Г. Н., Фенелонов, В. Б., Заграфская, Р. В., Морфология гранул полипропилена и ее связь с текстурой треххлористого титана // Высокомолекулярные Соединения (Серия А). - 1982. - Т. 24. -№ 3. - С. 542-548.
- [65] Скоморохов, В. Б., Захаров, В. А., Букатов, Г. Д., Кириллов, В. А., Крюкова, Г. Н., Исследование процессов массопереноса при полимеризации олефинов на твердых высокоактивных катализаторах // Высокомолекулярные соединения (Серия А). - 1987. -Т. 29. - № 4. - С. 882-887.
- [66] Скоморохов, В. Б., Захаров, В. А., Кириллов, В. А., Букатов, Г. Д., Исследование процесса массопереноса при полимеризации олефинов на твердых катализаторах для бидисперсной модели // Высокомолекулярные соединения (Серия А). - 1989. - Т. 31. -№ 6. - С. 1295-1302.
- [67] Hutchinson, R. A., Chen, C. M., Ray, W. H., Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis X: Modeling of particle growth and morphology // Journal of Applied Polymer Science. - 1992. - V. 44. - N. 8. - P. 1389-1414.
- [68] Noristi, L., Marchetti, E., Baruzzi, G., Sgarzi, P., Investigation on the particle growth mechanism in propylene polymerization with MgCl<sub>2</sub>-supported ziegler–natta catalysts // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 1994. - V. 32. - N. 16. - P. 3047-3059.
- [69] Soares, J. B. P., McKenna, T. F. L., Particle Growth and Single Particle Modeling; In Polyolefin Reaction Engineering. - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. - 2012. - P. 271-309.

- [70] Cecchin, G., Marchetti, E., Baruzzi, G., On the Mechanism of Polypropene Growth over MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> Catalyst Systems // Macromolecular Chemistry and Physics. - 2001. - V. 202. -N. 10. - P. 1987-1994.
- [71] Jiang, B., Shao, H., Nie, H., He, A., Sequential two-stage polymerization for synthesis of isotactic polypropylene/isotactic polybutene-1 alloys: composition, morphology and granule growing mechanism // Polymer Chemistry. - 2015. - V. 6. - N. 17. - P. 3315-3323.
- [72] Czaja, K., Król, B., Nature of activating effect of two-step polymerization of propylene // Journal of Applied Polymer Science. - 1999. - V. 71. - N. 2. - P. 353-359.
- [73] Weickert, G., Meier, G. B., Pater, J. T. M., Westerterp, K. R., The particle as microreactor: catalytic propylene polymerizations with supported metallocenes and Ziegler–Natta catalysts// Chemical Engineering Science. - 1999. - V. 54. - N. 15-16. - P. 3291-3296.
- [74] McKenna, T. F., Soares, J. B. P., Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments // Chemical Engineering Science. - 2001. - V. 56. - N. 13. - P. 3931-3949.
- [75] McKenna, T., Mattioli, V., Progress in describing particle growth for polyolefins: a look at particle morphology // Macromolecular Symposia. - 2001. - V. 173. - N. 1. - P. 149-162.
- [76] Silva, F. M., Broyer, J. P., Novat, C., Lima, E. L., Pinto, J. C., McKenna, T. F., Investigation of Catalyst Fragmentation in Gas-Phase Olefin Polymerisation: A Novel Short Stop Reactor // Macromolecular Rapid Communications. - 2005. - V. 26. - N. 23. - P. 1846-1853.
- [77] Abboud, M., Denifl, P., Reichert, K.-H., Fragmentation of Ziegler-Natta Catalyst Particles During Propylene Polymerization // Macromolecular Materials and Engineering. - 2005. - V. 290. - N. 6. - P. 558-564.
- [78] Zheng, X., Pimplapure, M. S., Weickert, G., Loos, J., Influence of Copolymerization on Fragmentation Behavior Using Ziegler-Natta Catalysts // Macromolecular Rapid Communications. - 2006. - V. 27. - N. 1. - P. 15-20.
- [79] Mirzaei, A., Vakili, M., Tafi, N., Prepolymerization of ethylene with a Ziegler–Natta catalyst // Journal of Applied Polymer Science. - 2007. - V. 105. - N. 5. - P. 2703-2711.
- [80] Hassan Nejad, M., Ferrari, P., Pennini, G., Cecchin, G., Ethylene homo- and copolymerization over MgCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub> catalysts: Polymerization kinetics and polymer particle morphology // Journal of Applied Polymer Science. - 2008. - V. 108. - N. 5. - P. 3388-3402.
- [81] McKenna, T. F. L., Di Martino, A., Weickert, G., Soares, J. B. P., Particle Growth During the Polymerisation of Olefins on Supported Catalysts, 1 – Nascent Polymer Structures // Macromolecular Reaction Engineering. - 2010. - V. 4. - N. 1. - P. 40-64.

- [82] Di Martino, A., Weickert, G., McKenna, T. F. L., Contributions to the Experimental Investigation of the Nascent Polymerisation of Ethylene on Supported Catalysts, 1 // Macromolecular Reaction Engineering. - 2007. - V. 1. - N. 1. - P. 165-184.
- [83] Schmeal, W. R., Street, J. R., Polymerization in expanding catalyst particles // AIChE Journal.
   1971. V. 17. N. 5. P. 1188-1197.
- [84] Nagel, E. J., Kirillov, V. A., Ray, W. H., Prediction of Molecular Weight Distributions for High-Density Polyolefins // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. - 1980. - V. 19. - N. 3. - P. 372-379.
- [85] Floyd, S., Heiskanen, T., Taylor, T. W., Mann, G. E., Ray, W. H., Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. VI. Effect of particle heat and mass transfer on polymerization behavior and polymer properties // Journal of Applied Polymer Science. -1987. - V. 33. - N. 4. - P. 1021-1065.
- [86] Hamba, M., Han-Adebekun, G. C., Ray, W. H., Kinetic study of gas phase olefin polymerization with a TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> catalyst. II. Kinetic parameter estimation and model building // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 1997. - V. 35. - N. 10. -P. 2075-2096.
- [87] Hoel, E. L., Cozewith, C., Byrne, G. D., Effect of diffusion on heterogeneous ethylene propylene copolymerization // AIChE Journal. - 1994. - V. 40. - N. 10. - P. 1669-1684.
- [88] 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. - V. 28. -N. 14. - P. 1466-1471.
- [89] Паукштис, Е. А., Захаров, В. А., Махтарулин, С. И., Микенас, Т. Б., Витус, Е. Н., Исследование поверхностных кислотных центров высокодисперсного хлорида магния и титанмагниевых катализаторов полимеризации этилена методом ИК-спектроскопии диффузного отражения // Кинетика и катализ. - 1994. - Т. 35. - № 6. - С. 918-923.
- [90] 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. V. 89. N. 1. P. 55-61.
- [91] 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.
- [92] Brambilla, L., Zerbi, G., Piemontesi, F., Nascetti, S., Morini, G., Structure of MgCl<sub>2</sub>–TiCl<sub>4</sub> complex in co-milled Ziegler–Natta catalyst precursors with different TiCl<sub>4</sub> content:

Experimental and theoretical vibrational spectra // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2007. - V. 263. - N. 1-2. - P. 103-111.

- [93] Busico, V., Corradini, P., De Martino, L., Proto, A., Savino, V., Albizzati, E., Polymerization of propene in the presence of MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalysts, 1. The role of ethyl benzoate as "internal" and "external" base // Die Makromolekulare Chemie. 1985. V. 186.
   N. 6. P. 1279-1288.
- [94] Busico, V., Corradini, P., De Martino, L., Proto, A., Albizzati, E., Polymerization of propene in the presence of MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalysts, 2. Effects of the co-catalyst composition // Die Makromolekulare Chemie. - 1986. - V. 187. - N. 5. - P. 1115-1124.
- [95] 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. - V. 33. - N. 24. - P. 8953-8962.
- [96] Boero, M., Parrinello, M., Weiss, H., Hüffer, S., A First Principles Exploration of a Variety of Active Surfaces and Catalytic Sites in Ziegler–Natta Heterogeneous Catalysis // The Journal of Physical Chemistry A. - 2001. - V. 105. - N. 21. - P. 5096-5105.
- [97] D'Amore, M., Credendino, R., Budzelaar, P. H. M., 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. - V. 286. - P. 103-110.
- [98] Capone, F., Rongo, L., D'Amore, M., Budzelaar, P. H. M., Busico, V., Periodic Hybrid DFT Approach (Including Dispersion) to MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler–Natta Catalysts. 2. Model Electron Donor Adsorption on MgCl<sub>2</sub> Crystal Surfaces // The Journal of Physical Chemistry C. - 2013. - V. 117. - N. 46. - P. 24345-24353.
- [99] 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. - V. 42. - N. 21. - P. 8165-8171.
- [100] Seth, M., Margl, P. M., Ziegler, T., A Density Functional Embedded Cluster Study of Proposed Active Sites in Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts // Macromolecules. - 2002. -V. 35. - N. 20. - P. 7815-7829.
- [101] Taniike, T., Terano, M., Reductive Formation of Isospecific Ti Dinuclear Species on a MgCl<sub>2</sub>
   (110) Surface in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts // Macromolecular Rapid Communications. - 2008. - V. 29. - N. 17. - P. 1472-1476.
- [102] Potapov, A. G., Kriventsov, V. V., Kochubey, D. I., Bukatov, G. D., Zakharov, V. A., EXAFS study of supported TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> catalyst // Macromolecular Chemistry and Physics. -1997. - V. 198. - N. 11. - P. 3477-3484.

- [103] 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: Polymer Letters Edition. - 1985. - V. 23. - N. 8. - P. 427-432.
- [104] 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. - V. 109. - N. 3. - P. 1675-1683.
- [105] Lin, J. S., Catlow, C. R. A., Computer-modelling studies on MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalysts // Journal of Materials Chemistry. - 1993. - V. 3. - N. 12. - P. 1217-1225.
- [106] 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. - V. 44. - N. 4. - P. 778-783.
- [107] Doi, Y., Murata, M., Yano, K., Keii, T., Gas-phase polymerization of propene with the supported Ziegler catalyst: TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1982. V. 21. N. 4. P. 580-585.
- [108] Skalli, M. K., Markovits, A., Minot, C., Belmajdoub, A., A Theoretical Investigation of the Role of AlR<sub>3</sub> as Cocatalyst // Catalysis Letters. - 2001. - V. 76. - N. 1. - P. 7-9.
- [109] Schmidt, J., Risse, T., Hamann, H., Freund, H.-J., Characterization of a model Ziegler–Natta catalyst for ethylene polymerization // The Journal of Chemical Physics. - 2002. - V. 116. -N. 24. - P. 10861-10868.
- [110] Stukalov, D. V., Zakharov, V. A., Active Site Formation in MgCl<sub>2</sub>–Supported Ziegler–Natta Catalysts. A Density Functional Theory Study // The Journal of Physical Chemistry C. 2009.
  V. 113. N. 51. P. 21376-21382.
- [111] Kashiwa, N., Yoshitake, J., The influence of the valence state of titanium in MgCl<sub>2</sub>-supported titanium catalysts on olefin polymerization // Die Makromolekulare Chemie. 1984. V. 185.
   N. 6. P. 1133-1138.
- [112] Trischler, H., Schöfberger, W., Paulik, C., Influence of Alkylaluminum Co-catalysts on TiCl<sub>4</sub> Transalkylation and Formation of Active Centers C\* in Ziegler–Natta Catalysts // Macromolecular Reaction Engineering. - 2013. - V. 7. - N. 3-4. - P. 146-154.
- [113] Баулин, А. А., Новикова, Е. И., Малькова, Г. Я., Максимов, В. Л., Вышинская, Л. И., Иванчев, С. С., Корреляция между восстановлением титана в циглеровских катализаторах и каталитической активностью в полимеризации этилена // Высокомолекулярные соединения (Серия А). - 1980. - Т. 22. - № 1. - С. 181-188.
- [114] Weber, S., Chien, J. C. W., Hu, Y. Determination of the Titanium Oxidation States in a MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalyst (CW-Catalyst) During Aging and Polymerization //

Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization / Eds. Kaminsky, W., Sinn, H. - Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. - 1988. - P. 45-53.

- [115] Chien, J. C. W., Weber, S., Hu, Y., Magnesium chloride supported catalysts for olefin polymerization. XIX. Titanium oxidation states, catalyst deactivation, and active site structure // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 1989. - V. 27. - N. 5. - P. 1499-1514.
- [116] Fregonese, D., Mortara, S., Bresadola, S., Ziegler–Natta MgCl<sub>2</sub>-supported catalysts: relationship between titanium oxidation states distribution and activity in olefin polymerization // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2001. - V. 172. - N. 1-2. - P. 89-95.
- [117] Al-Arifi, A. S. N., Propylene polymerization using MgCl<sub>2</sub>/ethylbenzoate/TiCl<sub>4</sub> catalyst: Determination of titanium oxidation states // Journal of Applied Polymer Science. - 2004. -V. 93. - N. 1. - P. 56-62.
- [118] Чумаченко, Н. Н., Букатов, Г. Д., Сергеев, С. А., Захаров, В. А., Состояние титана в нанесенных титанмагниевых катализаторах полимеризации пропилена // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 1-8.
- [119] Poluboyarov, V. A., Anufrienko, V. F., Zakharov, V. A., Sergeev, S. A., Makhtarulin, S. I., Bukatov, G. D., ESR studies of the state of Ti<sup>3+</sup> and Ti<sup>2+</sup> in Ti–Mg catalysts for olefin polymerization // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 1984. - V. 26. - N. 3. - P. 347-351.
- [120] 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<sup>3+</sup> ions // Die Makromolekulare Chemie. - 1986. - V. 187. - N. 2. - P. 243-255.
- [121] Махтарулин, С. И., Захаров, В. А., Максимов, Н. Г., Мороз, Э. М., Ануфриенко, В. Ф., Иследование процесса формирования активного компонента в титанмагниевых катализаторах полимеризации этилена // Кинетика и катализ. - 1984. - Т. 25. - № 2. -С. 439-445.
- [122] 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 // Die Makromolekulare Chemie. - 1984. - V. 185. -N. 9. - P. 1781-1793.
- [123] Chien, J. C. W., Wu, J.-C., Magnesium-chloride-supported high-mileage catalysts for olefin polymerization. III. Electron paramagnetic resonance studies // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. - 1982. - V. 20. - N. 9. - P. 2461-2476.

- [124] Magni, E., Somorjai, G. A., Preparation of a model Ziegler-Natta catalyst Surface science studies of magnesium chloride thin film deposited on gold and its interaction with titanium chloride // Applied Surface Science. - 1995. - V. 89. - N. 2. - P. 187-195.
- [125] Magni, E., Somorjai, G. A., Preparation of a model Ziegler-Natta catalyst: electron irradiation induced titanium chloride deposition on magnesium chloride thin films grown on gold // Surface Science. - 1996. - V. 345. - N. 1-2. - P. 1-16.
- [126] Hasebe, K., Mori, H., Terano, M., X-ray photoelectron spectroscopy analysis for oxidation states of titanium chloride on the surface of Ziegler-Natta catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 1997. - V. 124. - N. 1. - P. L1-L3.
- [127] Korányi, T., Magni, E., Somorjai, G., Surface science approach to the preparation and characterization of model Ziegler–Natta heterogeneous polymerization catalysts // Topics in Catalysis. - 1999. - V. 7. - N. 1-4. - P. 179-185.
- [128] Mori, H., Hasebe, K., Terano, M., Variation in oxidation state of titanium species on MgCl<sub>2</sub>supported Ziegler catalyst and its correlation with kinetic behavior for propylene polymerization // Polymer. - 1999. - V. 40. - N. 6. - P. 1389-1394.
- [129] Mori, H., Hasebe, K., Terano, M., XPS study of the interaction of titanium species with internal electron donors on MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 1999. - V. 140. - N. 2. - P. 165-172.
- [130] Kim, S. H., Somorjai, G. A., Characterization of the Ziegler-Natta olefin polymerization system: surface science studies on model catalysts // Surface and Interface Analysis. - 2001. -V. 31. - N. 7. - P. 701-710.
- [131] Kim, S., Tewell, C., Somorjai, G., Surface science studies of Ziegler-Natta olefin polymerization system: Correlations between polymerization kinetics, polymer structures, and active site structures on model catalysts // Korean Journal of Chemical Engineering. - 2002. -V. 19. - N. 1. - P. 1-10.
- [132] Fregonese, D., Glisenti, A., Mortara, S., Rizzi, G. A., Tondello, E., Bresadola, S., MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub> catalytic system for olefin polymerisation: a XPS study // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2002. - V. 178. - N. 1-2. - P. 115-123.
- [133] Siokou, A., Ntais, S., Towards the preparation of realistic model Ziegler-Natta catalysts: XPS study of the MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> interaction with flat SiO<sub>2</sub>/Si(100) // Surface Science. - 2003. - V. 540. - N. 2-3. - P. 379-388.
- [134] Wolf, C. R., Forte, M. M. d. C., dos Santos, J. H. Z., Characterization of the nature of chemical species of heterogeneous Ziegler–Natta catalysts for the production of HDPE // Catalysis Today. - 2005. - V. 107-108. - P. 451-457.

- [135] Kim, S. H., Somorjai, G. A., Surface science of single-site heterogeneous olefin polymerization catalysts // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. - 2006. - V. 103. - N. 42. - P. 15289-15294.
- [136] Kaushik, V. K., Gupta, V. K., Naik, D. G., XPS characterization of supported Ziegler–Natta catalysts // Applied Surface Science. - 2006. - V. 253. - N. 2. - P. 753-756.
- [137] Zhao, X., Zhang, Y., Song, Y., Wei, G., XPS study of interaction of titanium species with different internal electron donors on Z-N catalysts // Surface Review and Letters. - 2007. -V. 14. - P. 951-955.
- [138] Hasan, A. T. M. K., Fang, Y., Liu, B., Terano, M., Surface analytical approach to TiCl<sub>3</sub>-based Ziegler–Natta catalysts combined with microstructure analysis of polymer // Polymer. 2010.
   V. 51. N. 16. P. 3627-3635.
- [139] Huang, W., Zhao, X., Zhang, Y., Yang, W., Characterization of MgCl<sub>2</sub>/alcohol based Ziegler-Natta catalyst and its precursors // Advanced Materials Research. - 2011. - V. 233-235. -P. 1568-1574.
- [140] Wenqing, H., Xi, Z., Ying, Z., XPS study of Al-Alkyl effect on Ziegler–Natta catalytic system // Surface and Interface Analysis. - 2012. - V. 44. - N. 8. - P. 924-926.
- [141] de Lemos, C., Franceschini, F., Radtke, C., dos Santos, J. H. Z., Wolf, C. R., The effects of partial replacement of TiCl<sub>4</sub> by Ti(OR)<sub>4</sub> on the performance of MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler– Natta catalysts // Applied Catalysis A: General. - 2012. - V. 423-424. - P. 69-77.
- [142] Okura, I., Sendoda, Y., Keii, T., ESR Studies on Ziegler-Natta Catalyst Systems // The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. - 1970. - V. 73. - N. 2. - P. 276-279.
- [143] Максимов, Н. Г., Кушнарева, Е. Г., Захаров, В. А., Ануфриенко, В. Ф., Ждан, П. А., Ермаков, Ю. И., Изучение нанесенных титановых катализаторов полимеризации олефинов. II. Состояние ионов титана в нанесенных катализаторах по данным ЭПР // Кинетика и катализ. - 1974. - Т. 15. - № 3. - С. 738-743.
- [144] Zakharov, V. A., Vermel, Y. Y., Artamonova, S. G., Zhdan, P. A., Maximov, N. G., Anufrienko, V. F., Mastikhin, V. M., Pancratiev, Y. D. A Study of the Formation of Titanium Trichloride, A Catalyst for Stereospecific Polymerization of Propylene // Studies in Surface Science and Catalysis / Eds. Delmon B., Jacobs P., Poncelet, G. - Elsevier - 1976. - P. 673-682.
- [145] Maksimov, N. G., Nesterov, G. A., Zakharov, V. A., Stchastnev, P. V., Anufrienko, V. F., Yermakov, Y. I., The ESR study of the state of Ti(III) ions in supported organotitanium catalysts for ethylene polymerization // Journal of Molecular Catalysis. - 1978. - V. 4. - N. 3. -P. 167-179.

- [146] Soga, K., Terano, M., A convenient method for the preparation of a highly active MgCl<sub>2</sub>-supported TiCl<sub>3</sub> catalyst for the polymerization of propylene // Die Makromolekulare Chemie.
   1981. V. 182. N. 9. P. 2439-2443.
- [147] Brant, P., Speca, 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. - V. 20. - N. 11. - P. 2740-2744.
- [148] 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. - V. 27. - N. 3. - P. 897-913.
- [149] Anufrienko, V. F., Smirnova, L. V., Kropacheva, E. N., Interaction of tribenzyltitanium with butadiene // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 1992. - V. 48. - N. 1. - P. 73-76.
- [150] 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. - V. 47. - N. 23. - P. 6362-6372.
- [151] Morra, E., Giamello, E., Van Doorslaer, S., Antinucci, G., D'Amore, M., Busico, V., Chiesa, M., Probing the Coordinative Unsaturation and Local Environment of Ti<sup>3+</sup> Sites in an Activated High-Yield Ziegler–Natta Catalyst // Angewandte Chemie International Edition. 2015. V. 54. N. 16. P. 4857-4860.
- [152] Raynor, J. B., Ball, A. W. L., An electron spin resonance study of solutions of titanium(III) chloride in various organic bases // Inorganica Chimica Acta. - 1973. - V. 7. - P. 315-318.
- [153] Plesch, G., Paukshtis, E. A., Sanko, E. S., Rapiová, S., Yurchenko, E. N., Zikmund, M., Preparation and characterization of magnesium oxide-bound trichlorobis(tetrahydrofuran)titanium(III) // Chemical Papers. - 1981. - V. 35. - P. 613-619.
- [154] Maurelli, S., Morra, E., Van Doorslaer, S., Busico, V., Chiesa, M., EPR investigation of TiCl<sub>3</sub> dissolved in polar solvents - implications for the understanding of active Ti(III) species in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2014. - V. 16. - N. 36. - P. 19625-19633.
- [155] Furuta, M., Characterization of Ziegler–Natta catalyst by ESCA // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. - 1981. - V. 19. - N. 1. - P. 135-141.
- [156] Sleigh, C., Pijpers, A. P., Jaspers, A., Coussens, B., Meier, R. J., On the determination of atomic charge via ESCA including application to organometallics // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 1996. - V. 77. - N. 1. - P. 41-57.
- [157] 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. - V. 35. - N. 13. - P. 2645-2652.

- [158] Шубин, А. А., Жидомиров, Г. М., Расчет анизотропно-уширенных спектров ЭПР. Форма спектра ЭПР нитроксильного радикала в двухмиллиметровом диапазоне // Журнал структурной химии. - 1989. - Т. 30. - № 3. - С. 67-70.
- [159] Жидомиров, Г. М., Лебедев, Я. С., Добряков, С. Н., Штейншнейдер, Н. Я., Чирков, А. К., Губанов, В. А. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.:Наука. 1975.
- [160] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., et. al. // Gaussian 09, Revision D.01. - Wallingford CT, USA: Gaussian, Inc. - 2013.
- [161] Becke, A. D., Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // The Journal of Chemical Physics. - 1993. - V. 98. - N. 7. - P. 5648-5652.
- [162] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., Frisch, M. J., Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // The Journal of Physical Chemistry. - 1994. - V. 98. - N. 45. - P. 11623-11627.
- [163] Fonseca Guerra, C., Snijders, G. J., te Velde, G., Baerends, J. E., Towards an order-N DFT method // Theoretical Chemistry Accounts. - 1998. - V. 99. - N. 6. - P. 391-403.
- [164] te Velde, G., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G., Ziegler, T., Chemistry with ADF // Journal of Computational Chemistry. -2001. - V. 22. - N. 9. - P. 931-967.
- [165] Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Physical Review A. - 1988. - V. 38. - N. 6. - P. 3098-3100.
- [166] Perdew, J. P., Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Physical Review B. - 1986. - V. 33. - N. 12. - P. 8822-8824.
- [167] Perdew, J. P., Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Physical Review B. - 1986. - V. 34. - N. 10. - P. 7406-7406.
- [168] Mikenas, T. B., Zakharov, V. A., Nikitin, V. E., Echevskaya, L. G., Matsko, M. A., New generation of supported Ziegler-type catalysts for polyethylene production // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2010. - V. 83. - N. 12. - P. 2210-2219.
- [169] Микенас, Т. Б., Захаров, В. А., Никитин В.Е., Ечевская Л.Г., Мацько М.А. Нанесенные катализаторы циглерового типа для производства полиэтилена (ПЭ): влияние состава активного компонента, способов его формирования и модификаторов на активность катализаторов и молекулярную структуру пэ и сополимеров этилена с α-олефинами // Катализ в промышленности. - 2011. - Т. 3. - № 2. - С. 22-28.

- [170] Funako, T., Chammingkwan, P., Taniike, T., Terano, M., Addition of a second alcohol in magnesium ethoxide synthesis as a way to vary the pore architecture of Ziegler-Natta catalysts // Polyolefins Journal. - 2015. - V. 2. - N. 2. - P. 65-71.
- [171] Funako, T., Chammingkwan, P., Taniike, T., Terano, M., Alternation of Pore Architecture of Ziegler–Natta Catalysts through Modification of Magnesium Ethoxide // Macromolecular Reaction Engineering. - 2015. - V. 9. - N. 4. - P. 325-332.
- [172] Mikenas, T. B., Koshevoy, E. I., Cherepanova, S. V., Zakharov, V. A., Study of the composition and morphology of new modifications of titanium-magnesium catalysts with improved properties in ethylene polymerization // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 2016. - V. 54. - N. 16. - P. 2545-2558.
- [173] Van der Vis, M. G. M., Cordfunke, E. H. P., Konings, R. J. M., The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition // J. Phys. IV. - 1993. - V. 3. - P. 75-82.
- [174] Danner, J. B., Vohs, J. M., Reactions of alkoxysilanes on metal oxide surfaces: decomposition of tetraethoxysilane on MgO(100) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) // Applied Surface Science. 1993. V. 72. N. 4. P. 409-417.
- [175] Herzler, J., Manion, J. A., Tsang, W., Single-Pulse Shock Tube Study of the Decomposition of Tetraethoxysilane and Related Compounds // The Journal of Physical Chemistry A. 1997.
   V. 101. N. 30. P. 5500-5508.
- [176] Phadungsukanan, W., Shekar, S., Shirley, R., Sander, M., West, R. H., Kraft, M., First-Principles Thermochemistry for Silicon Species in the Decomposition of Tetraethoxysilane // The Journal of Physical Chemistry A. - 2009. - V. 113. - N. 31. - P. 9041-9049.
- [177] Nurkowski, D., Buerger, P., Akroyd, J., Kraft, M., A detailed kinetic study of the thermal decomposition of tetraethoxysilane // Proceedings of the Combustion Institute. - 2015. -V. 35. - N. 2. - P. 2291-2298.
- [178] Chumachenko, N. N., Zakharov, V. A., Bukatov, G. D., Sergeev, S. A., A study of the formation process of titanium-magnesium catalyst for propylene polymerization // Applied Catalysis A: General. - 2014. - V. 469. - P. 512-516.
- [179] Ilyina, E. V., Mishakov, I. V., Vedyagin, A. A., Cherepanova, S. V., Nadeev, A. N., Bedilo, A. F., Klabunde, K. J., Synthesis and characterization of mesoporous VO<sub>x</sub>/MgO aerogels with high surface area // Microporous and Mesoporous Materials. - 2012. - V. 160. - P. 32-40.
- [180] Cherepanova, S. V., Tsybulya, S. V., Simulation of X-ray powder diffraction patterns for onedimensionally disordered crystals // Mater. Sci. Forum. - 2004. - V. 443-444. - P. 87-90.

- [181] Marigo, A., Marega, C., Zannetti, R., Morini, G., Ferrara, G., Small- and wide-angle X-ray scattering analysis of Ziegler–Natta catalysts: structural disorder, surface area and activity // European Polymer Journal. - 2000. - V. 36. - N. 9. - P. 1921-1926.
- [182] Liu, B., Matsuoka, H., Terano, M., Stopped-Flow Techniques in Ziegler Catalysis // Macromolecular Rapid Communications. - 2001. - V. 22. - N. 1. - P. 1-24.
- [183] Severn, J. R., Chadwick, J. C., Activation of Titanium-Based Single-Site Catalysts for Ethylene Polymerization Using Supports of Type MgCl<sub>2</sub>/AlR<sub>n</sub>(OEt)<sub>3-n</sub> // Macromolecular Chemistry and Physics. - 2004. - V. 205. - N. 15. - P. 1987-1994.
- [184] 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. -V. 48. - P. 38-40.
- [185] 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 // Macromolecular Chemistry and Physics. - 2014. - V. 215. - N. 18. - P. 1707-1720.
- [186] Микенас, Т. Б., Новое поколение высокоэффективных нанесенных катализаторов циглеровского типа для производства полиэтилена с регулируемой морфологией и молекулярной структурой автореф. ... дис. д-ра. хим. наук : 02.00.15 / Микенас Татьяна Борисовна. Новосибирск, 2013. 41 С.
- [187] Nikolaeva, M., Mikenas, T., Matsko, M., Zakharov, V., Effect of AlEt<sub>3</sub> and an External Donor on the Distribution of Active Sites According to Their Stereospecificity in Propylene Polymerization over TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> Catalysts with Different Titanium Content // Macromolecular Chemistry and Physics. - 2016. - V. 217. - N. 12. - P. 1384-1395.
- [188] Zakharkin, L. I., Okhlobystin, O. Y., Strunin, B. N., Effect of solvents on reactions of organometallic compounds // Journal of Organometallic Chemistry. - 1965. - V. 4. - N. 5. -P. 349-354.
- [189] Taniike, T., Takahashi, S., Wada, T., Tonosaki, K., Dwivedi, S., Terano, M., Model Catalysts for Clarification of Active Site-Polymer Relationship in Heterogeneous Olefin Polymerization // Macromolecular Symposia. - 2012. - V. 313-314. - N. 1. - P. 1-7.
- [190] Potapov, A. G., Terskikh, V. V., Bukatov, G. D., Zakharov, V. A., <sup>27</sup>Al NMR MAS study of AlEt<sub>3-n</sub>Cl<sub>n</sub>MgCl<sub>2</sub> systems // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 1997. - V. 122. -N. 1. - P. 61-65.
- [191] Friedlander, H. N., Oita, K., Organometallics in Ethylene Polymerization // Industrial & Engineering Chemistry. - 1957. - V. 49. - N. 11. - P. 1885-1890.

- [192] Beermann, C., Bestian, H., Metallorganische Titan-Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren // Angewandte Chemie. - 1959. - V. 71. - N. 19. - P. 618-623.
- [193] Arlman, E. J., de Jong, J. R., Study of the reactions between titanium tetrachloride and ethylaluminium compounds in hydrocarbon solution: II. Gaseous reaction products // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. - 1960. - V. 79. - N. 12. - P. 1319-1328.
- [194] de Vries, H., Decomposition of organo-titanium halides // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. - 1961. - V. 80. - N. 8. - P. 866-878.
- [195] Дьячковский, Ф. С., Шилов, А. Е., Хрущ, Н. Е., Кинетика гомолитического распада под действием органических соединений // Кинетика и катализ. - 1968. - Т. 9. - № 5. -С. 1006-1010.
- [196] Вермель, Е. Е., Артамонова, С. Г., Панкратьев, Ю. Д., Захаров, В. А., Исследование процесса формирования TiCl<sub>3</sub> как катализатора полимеризации олефинов. І. Изучение взаимодействия TiCl<sub>4</sub> с алюминийорганическими соединениями калориметрическим и хроматографическим методами // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 4. С. 1009-1014.
- [197] Koshevoy, E. I., Mikenas, T. B., Zakharov, V. A., Shubin, A. A., Barabanov, A. A., Electron Paramagnetic Resonance Study of the Interaction of Surface Titanium Species with AlR<sub>3</sub> Cocatalyst in Supported Ziegler–Natta Catalysts with a Low Titanium Content // The Journal of Physical Chemistry C. - 2016. - V. 120. - N. 2. - P. 1121-1129.
- [198] Kendlin, J., Taylor, K., Tompson, D. Reactions of coordination compounds of transition metals. - Amsterdam-London-New York: Elsevier. - 1968.
- [199] Bukatov, G. D., Goncharov, V. S., Zakharov, V. A., Interaction of <sup>14</sup>CO with Ziegler-type heterogeneous catalysts and effect of interaction products on the determination of the amount of active centers // Die Makromolekulare Chemie. - 1986. - V. 187. - N. 5. - P. 1041-1051.
- [200] Taniike, T., Terano, M., Coadsorption model for first-principle description of roles of donors in heterogeneous Ziegler–Natta propylene polymerization // Journal of Catalysis. - 2012. -V. 293. - P. 39-50.

# Приложение

Моделирование спектров ЭПР исследуемых образцов (Глава 4, раздел 4.4).

N⁰	Рис.	Образец	Компонента спектра	$g_1$	<b>g</b> <sub>2</sub>	<b>g</b> <sub>3</sub>	$\sigma_1$	σ <sub>2</sub> Γc	σ3	W <sup>a</sup>
1	П1(2)	ТМК-1	а	1,951	1,951	1,830	17	17	23	0,28
			б	1,934	1,873	1,873	17	28	28	0,72
2	П2(2)	ТМК-2	а	1,949	1,949	1,850	15	15	20	0,435
			б	1,930	1,881	1,881	12	28	28	0,565
3	П3(2)	TMK-3/AlMe <sub>3</sub>	а	1,967	1,967	1,945	9,3	9,3	8,3	0,57
			б	1,962	1,962	1,928	19	19	18	0,43
4	Π4(2)	TMK-3/AlMe <sub>3</sub> /CO	а	1,963	1,933	1,933	9	22	22	0,92
			б	1,991	1,912	1,912	3,5	13	13	0,08

Таблица П1. Параметры модельных спектров ЭПР.

<sup>а</sup> Доля компоненты модельного спектра от его интегральной интенсивности



**Рисунок П1**. Экспериментальный – (1) и моделированный – (2) спектры ЭПР катализатора ТМК-1, а и б – компоненты моделированного спектра (табл. П1).



**Рисунок П2**. Экспериментальный – (1) и моделированный – (2) спектры ЭПР катализатора ТМК-2, а и б – компоненты моделированного спектра (табл. П1).



Рисунок ПЗ. Экспериментальный – (1) и моделированный – (2) спектры ЭПР катализатора ТМК-3/AlMe<sub>3</sub>, а и б – компоненты моделированного спектра (табл. П1).



Рисунок П4. Экспериментальный – (1) и моделированный – (2) спектры ЭПР образца ТМК-3/AlMe<sub>3</sub>/CO, а и б – компоненты моделированного спектра (табл. П1).

### Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Т.Б. Микенас, д.х.н. профессору В.А. Захарову за консультацию при работе над диссертацией, к.х.н. В.Е. Никитину за предоставление образцов носителей и катализаторов и всем сотрудникам лаборатории каталитической полимеризации за помощь в работе. Автор выражает благодарность к.х.н. Д.Э. Бабушкину за проведение ЯМР анализа, к.ф.-м.н. С.В. Черепановой за проведение рентгенофазового анализа и построение модельных рентгенограмм, к.ф.-м.н. А.А. Шубину за проведение квантово-химических расчетов, к.х.н. М.В. Шашкову за анализ образцов методом хромато-масс-спектрометрии, к.х.н. Е.Ю. Яковлевой за анализ образцов методом газовой хроматографии, Т.Я. Ефименко за проведение анализа образцов методом СЭМ.