

УДК 541.64:547.313.2:546.521

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИТАНА
В НАНЕСЕННЫХ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ
С ИХ АКТИВНОСТЬЮ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

*Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Г. Я.,
Максимов В. Л., Вышинская Л. И., Иванчев С. С.*

На основании данных экспериментального определения валентного состояния титана в нанесенных циглеровских катализаторах изучена взаимосвязь процессов восстановления нанесенного на поверхность носителей титана алюминийалкилами с активностью образующихся катализических систем и кинетическими закономерностями полимеризации этилена в их присутствии. Показано, что закрепление титансодержащей компоненты циглеровских катализитических систем на поверхности носителей и выбор носителя соответствующей химической природы позволяют существенно снизить степень восстановления переходного металла алюминийалкилами и повысить стабильность действия образующихся активных комплексов полимеризации.

В последние годы для производства полиолефинов все в большей степени используют высокоэффективные циглеровские катализаторы на носителях, позволяющие, как было показано в наших предыдущих работах [1–3], получать в адекватных условиях полимеризации в 30–350 раз более высокий выход ПЭ с единицы массы переходного металла, чем классические циглеровские катализаторы. В этих работах было установлено, что применяемые носители могут являться не просто инертной подложкой (как, например, алюмосиликат, лишь увеличивающий площадь распределения титановой компоненты), но и оказывающими промотирующее действие на реакционную способность закрепленных на их поверхности активных центров, как, например, окись магния и безводный хлористый магний [2, 3].

Процессы формирования, функционирования и дезактивации активных центров циглеровских катализитических систем полимеризации олефинов тесно связаны, как известно, с процессами восстановления соединений переходных металлов алюминийорганическими соединениями (АОС), в частности, со снижением валентности переходного металла [4].

Цель данной работы — изучение процессов восстановления четырехвалентного титана, закрепленного на поверхности указанных неорганических носителей, АОС во взаимосвязи с катализитической активностью этих нанесенных катализаторов в полимеризации этилена.

Методика приготовления катализаторов на носителях окисной природы описана в работе [5]. Катализатор на носителе безводном хлористом магниии готовили совместным помолом заданного количества метоксититантирихлорида с $MgCl_2$ при 40–50° в металлической шаровой мельнице. Все операции по приготовлению и изучению нанесенных катализаторов проводили в среде очищенного аргона.

Определение общего содержания титана Ti(IV) в образцах нанесенных катализаторов проводили фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность комплекса Ti(IV) с диантгирилметаном в солянокислой среде при длине волн $\lambda=432 \text{ нм}$.

Взаимодействие титановых катализаторов (навеска 0,05–1,0 г в зависимости от содержания Ti в катализаторе) с АОС проводили в отсутствие этилена в стеклянной

колбе при перемешивании в условиях, аналогичных условиям полимеризации, в среде *n*-гептана (0,05 л) при заданных мольных соотношениях компонентов каталитической системы, температуре и времени реакции. Концентрацию титана во всех экспериментах поддерживали постоянной $\approx 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Определение содержания титана в степенях окисления Ti(III) и Ti(II) проводили по модифицированной нами методике [6]. В первом опыте добавлением к эфирно-гептановой суспензии реакционной смеси 5 н. раствора HCl и насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ переводили Ti(II) в Ti(III). Затем добавлением 0,1 н. раствора железоаммонийных квасцов Ti(III) окисляли до Ti(IV), а избыток Fe(III) титровали 0,1 н. раствором трилона B в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора. Во втором опыте добавлением к эфирно-гептановой суспензии реакционной смеси 0,1 н. раствора железоаммонийных квасцов окисляли Ti(II) и Ti(III) до Ti(IV), а избыток Fe(III) титровали как в первом опыте. Содержание Ti(II) вычисляли по разности количеств железоаммонийных квасцов, израсходованных на окисление титана во втором и первом опытах. Содержание Ti(III) вычисляли по разности удвоенного количества квасцов, израсходованного в первом опыте, и количества квасцов, израсходованного во втором опыте.

Методики изучения взаимодействия между титановыми катализаторами и АОС методом ЭПР, определения удельной поверхности будущих катализаторов, очистки реагентов от ингибитирующих полимеризацию примесей и изучения кинетики полимеризации этилена описаны в работе [1].

В табл. 1 представлены значения выхода ПЭ, получаемого с единицы массы титана, при полимеризации на классических (без носителей) и нанесенных циглеровских катализаторах, а на рис. 1–3 (кривая I) —

Таблица 1

Активность обычных и нанесенных циглеровских катализитических систем
в полимеризации этилена

(Сокатализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $P_{\text{общ}}^*$ = 4 ат, 70°, растворитель *n*-гептан (0,1 л))

| Катализатор | Содержание Ti, вес. % | $\alpha_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ | [Кат], г/л | [АОС], $\text{г}/\text{л}$ | Al/Ti, моль/моль | Выход ПЭ за 100 мин., $\text{кг}/\text{г Ti}$ |
|--|-----------------------|--|------------|----------------------------|------------------|---|
| TiCl ₄ | 25,2 | — | 0,049 | 0,432 | 14,7 : 1 | 5,34 |
| α -TiCl ₃ · 0,3AlCl ₃ | 22,7 | 44,0 | 0,128 | 0,516 | 7,6 : 1 | 6,62 |
| CH ₃ OTiCl ₃ | 25,8 | Не опред. | 0,105 | 0,253 | 3,9 : 1 | 1,82 |
| TiCl ₄ /Al ₂ O ₃ , SiO ₂ | 3,71 | 218 | 0,151 | 0,201 | 15,1 : 1 | 16,9 |
| TiCl ₄ /MgO | 0,80 | 31,0 | 0,103 | 0,295 | 150 : 1 | 192 |
| TiCl ₄ /MgO | 0,60 | 33,0 | 0,104 | 0,204 | 138 : 1 | 237 |
| TiCl ₄ /MgO | 0,27 | 14,5 | 0,180 | 0,205 | 178 : 1 | 441 |
| CH ₃ OTiCl ₃ /MgCl ₂ | 0,23 | 5,5 | 0,202 | 0,224 | 203 : 1 | 632 |

* $P_{\text{общ}}$ — общее давление в реакторе.

общий вид соответствующих кинетических кривых полимеризации, выражающих зависимость эффективной константы скорости брутто-реакции полимеризации $k_{\text{эфф}}$ от времени полимеризации. Значения $k_{\text{эфф}}$ вычисляли как в работе [1] и приводили к единице массы всего твердого катализатора, что позволило на одном рисунке показать различие в характере изменения скорости полимеризации этилена на каталитической системе CH₃OTiCl₃ — Al(C₂H₅)₃ (без носителя) и на характеризующейся в 350 раз более высокой приведенной к единице массы титана активностью той же каталитической системе, но закрепленной на носителе безводном MgCl₂.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что нанесение компонентов циглеровских каталитических систем на носители позволяет не только значительно увеличить выход полимера, но и приводит к существенным отличиям в кинетических закономерностях протекания полимеризации по сравнению с процессами на обычных циглеровских катализаторах. Как видно из рис. 1, 2, полимеризация этилена в присутствии типичных циглеровских каталитических систем на основе соединений четырехвалентного титана (TiCl₄ и CH₃OTiCl₃) и триэтилалюминия при

температурае 70° имеет ярко выраженный нестационарный характер, причем в случае системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ скорость полимеризации уменьшается за 2 часа более чем в 20 раз по сравнению со своим максимальным значением. Закрепление этой катализитической системы на носителе алюмосиликate позволяет в адекватных условиях осуществлять, как видно на рис. 1, процесс со стационарной скоростью, причем форма кинетической кривой, имеющей участок «разгона скорости», подобна при этом кинетической кривой полимеризации в присутствии катализитической системы на основе треххлористого титана. Аналогичный характер имеет также кинетическая кривая полимеризации на нанесенной системе $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, но за исключением того, что начальный участок этой кривой не экстраполируется к нулю. Более сложной является

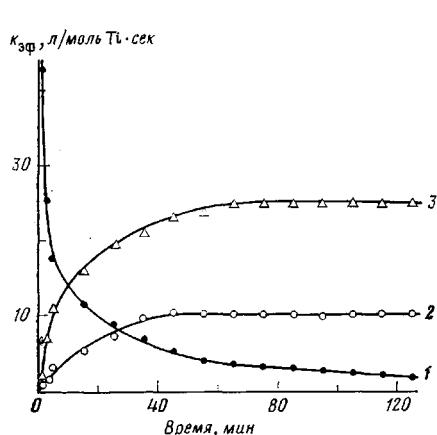


Рис. 1

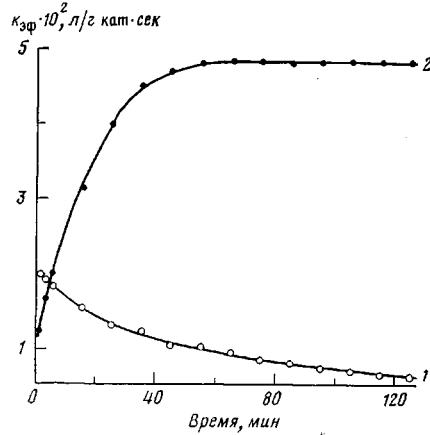


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена на различных катализаторах, активированных триэтилалюминием:

1 — TiCl_4 ; 2 — $\alpha\text{-TiCl}_3\cdot 0,3 \text{ AlCl}_3$; 3 — $\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ SiO}_2$. Условия полимеризации для рис. 1—3 те же, что указаны в табл. 1

Рис. 2. Влияние носителя MgCl_2 на активность и стабильность в полимеризации этилена катализитических систем на основе метоксититантрихлорида: 1 — $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 2 — $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

зависимость скорости полимеризации от времени для системы $\text{TiCl}_4/\text{MgO-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, характеризующаяся двумя стационарными «участками», начальный из которых соответствует максимальной катализитической активности. Примечательно, что если для незакрепленной системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ скорость полимеризации уменьшается в 20 раз, то для нанесенных катализитических систем $\text{TiCl}_4/\text{MgO-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, содержащих 0,2—1,0 вес.% Ti, только в 2—3 раза.

В случае носителей окиси магния и алюмосиликата можно предполагать образование ковалентных связей фиксируемого Ti(IV) с поверхностью носителей, так как закрепление наносимого TiCl_4 происходит по реакции протонолиза с участием поверхностных гидроксильных групп, по данным ИК-спектроскопии интенсивность полос валентных колебаний OH-групп 3670 cm^{-1} (для алюмосиликата) и 3450 cm^{-1} (для окиси магния) существенно убывает при нанесении тетрахлорида титана на эти носители [7]. Для носителя MgCl_2 вопрос о характере закрепления метоксититантрихлорида не изучали, однако присутствие на его поверхности титана также в степени окисления +4 не вызывает сомнений. Предварительными опытами было показано, что весь титан, закрепленный на поверхности всех изучаемых носителей (в том числе MgCl_2), до взаимодействия с АОС находится в четырехвалентном состоянии. Подтверждением этому служит отсутствие сигнала ЭПР для всех катализаторов,

не обработанных АОС, и отсутствие расхода железоаммонийных квасцов при взаимодействии с образцами нанесенных катализаторов до введения АОС.

В табл. 2 представлены экспериментальные результаты количественного определения титана различных валентных состояний в исследуемых катализитических системах химико-аналитическим методом и содержания в них трехвалентного титана, найденного методом ЭПР. Для более полного изучения влияния носителя (и его природы) на валентное состояние закрепленного титана взаимодействие титансодержащей компоненты с АОС

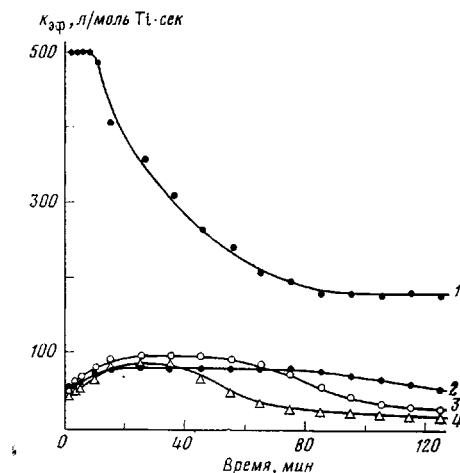


Рис. 3. Влияние «старения» при 70° и мольном соотношении Al/Ti=75:1 на активность в полимеризации этилена катализитической системы TiCl_4/MgO (0,60% Ti)– $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: 1 – без «старения»; 2 – 1,5; 3 – 3; 4 – 5 час.

проводили и в более «мягких» условиях, чем при полимеризации – при комнатной температуре и с использованием более слабого, чем $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, восстанавливающего агента – диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ).

Анализируя данные табл. 2, считаем необходимым отметить, что само по себе количественное определение титана в разновалентных состояниях в фиксированный момент времени не является простой экспериментальной задачей. Очевидно, в связи с этим имеющиеся в литературе данные для типичных циглеровских систем типа TiCl_4 – АОС, полученные различными авторами, являются часто и в значительной степени не совпадающими. Так, по данным Керна и Херста, использовавших для этой цели комбинацию методов хроматографического и гравиметрического анализов образующихся в системе TiCl_4 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ продуктов, при 25° и времени взаимодействия компонентов 30 мин. весь титан находится в двухвалентном состоянии уже при мольном соотношении Al/Ti=3:1 [8]. По данным Коллара с соавт., применивших химико-аналитический метод, в этой системе в адекватных условиях только ~10% титана восстанавливается до $\text{Ti}(\text{II})$ [9]. Как видно из табл. 2, наши данные для рассматриваемой катализитической системы в большей степени согласуются с данными работы [9].

Согласно нашим экспериментам, в типичных циглеровских системах количество восстановленного титана зависело при прочих равных условиях не только от величины мольного соотношения Al/Ti, но и от самих действующих концентраций АОС и TiCl_4 (при одинаковых соотношениях Al/Ti). Поэтому во всех опытах по определению $\text{Ti}(\text{III})$ и $\text{Ti}(\text{II})$ мы поддерживали концентрацию исходного титана постоянной, а соотношение Al/Ti изменяли симметрично для пары: соединение титана – нанесенный катализатор на основе этого соединения.

Данные табл. 2 позволяют сделать следующие выводы: 1) степень и скорость восстановления титана АОС существенно понижается при его закреплении на поверхности носителей; 2) степень восстановления Ti

Таблица 2

Влияние носителя на эффективность восстановления Ti(IV) АОС по данным химико-аналитического метода и метода ЭПР

| № п/п | Катализатор | АОС | Al/Ti, моль/моль | T, °C | Время взаимодействия, мин. | Содержание восстановленного Ti, % от исходного Ti(IV) по данным химико-аналитического метода | | | Содержание Ti(III), % от Ti(IV) по данным метода ЭПР |
|-------|--|-------|------------------|-------|----------------------------|--|--------|---------|--|
| | | | | | | Ti(III) | Ti(II) | Ti(IV)+ | |
| 1 | TiCl ₄ | ДЭАХ | 1 : 1 | 25 | 60 | 47 | - | 47 | Не определяли |
| 2 | | ТЭА * | 3 : 1 | 25 | 60 | 74 | 24 | 98 | |
| 3 | | » | 15 : 1 | 70 | 60 | 11 | 88 | 99 | |
| 4 | CH ₃ OTiCl ₃ | ДЭАХ | 40 : 1 | 25 | 15 | 100 | - | 100 | 3 |
| 5 | | ТЭА | 4 : 1 | 70 | 60 | 23 | 77 | 100 | 1 |
| 6 | TiCl ₄ /Al ₂ O ₃ , SiO ₂ | ДЭАХ | 1 : 1 | 25 | 60 | 9 | - | 9 | 5 |
| 7 | (3,71% Ti) | ТЭА | 3 : 1 | 25 | 60 | 68 | - | 68 | 58 |
| 8 | | » | 10 : 1 | 70 | 60 | 56 | 29 | 85 | 49 |
| 9 | | » | 15 : 1 | 70 | 60 | 66 | 27 | 93 | 60 |
| 10 | TiCl ₄ /MgO | ДЭАХ | 1 : 1 | 25 | 60 | 3 | - | 3 | - |
| 11 | (0,80% Ti) | ТЭА | 3 : 1 | 25 | 60 | 36 | - | 36 | 2 |
| 12 | | » | 10 : 1 | 70 | 60 | 77 | 3 | 80 | 8 |
| 13 | | » | 15 : 1 | 70 | 60 | 80 | 4 | 84 | 11 |
| 14 | | » | 150 : 1 | 70 | 5 | 35 | - | 35 | 6 |
| 15 | | » | 150 : 1 | 70 | 60 | 82 | 9 | 91 | 12 |
| 16 | | » | 150 : 1 | 70 | 100 | 80 | 13 | 93 | 9 |
| 17 | CH ₃ OTiCl ₃ /MgCl ₂ | ДЭАХ | 40 : 1 | 25 | 15 | 10 | - | 10 | 1 |
| 18 | (0,23% Ti) | ТЭА | 4 : 1 | 70 | 60 | 68 | - | 68 | 5 |
| 19 | | » | 200 : 1 | 70 | 60 | 81 | 16 | 97 | 4 |

* ТЭА = Al(C₂H₅)₃.

зависит от типа применяемого носителя — в случае магнийсодержащих носителей она ниже, чем при использовании алюмосиликата.

Действительно, сопоставление, например, №№ 4 и 17 табл. 2 показывает, что при 25° и мольном соотношении Al/Ti, равном 40 : 1 (восстановитель ДЭАХ), за время взаимодействия компонентов 15 мин. лишь одна десятая часть атомов Ti(IV) нанесенного катализатора CH₃OTiCl₃/MgCl₂ восстановилась до трехвалентного состояния, в то время как в случае исходного метоксититантрихлорида в этих же экспериментальных условиях весь Ti(IV) был восстановлен до Ti(III). При использовании TiCl₄ и более сильного восстановителя Al(C₂H₅)₃, практически 90% Ti находилось в двухвалентном состоянии через 1 час взаимодействия компонентов при 70° и соотношении Al/Ti=15 : 1, в то время как в случае этой же системы на носителе алюмосиликате в тех же условиях до Ti(II) восстановилось менее одной трети титана, а при использовании носителя MgO — всего 4% титана (№№ 3, 9 и 13).

Из табл. 2 видно, что в случае нанесенных катализаторов сумма Ti(III)+Ti(II) может быть меньшей 100% от исходного Ti(IV). Совместное существование в гомогенной системе Ti(IV) и Ti(II) мало вероятно, так как Ti(IV) является окислителем по отношению к Ti(II) [10]. Полученные нами данные показывают, что закрепление комплексов переходных металлов на поверхности носителей понижает вероятность их бимолекулярного взаимодействия.

Интересно, что результаты количественного определения Ti(III) на поверхности магнийсодержащих носителей методом ЭПР не совпадают,

как это видно из табл. 2, с результатами его химико-аналитического определения. Методом ЭПР на поверхности носителей $MgCl_2$ и MgO не удавалось, как правило, зарегистрировать более 5–12% $Ti(III)$ от всего нанесенного Ti даже в самых «жестких» условиях восстановления $Ti(IV)$, что на порядок меньше количества $Ti(III)$, определяемого химико-аналитическим методом. При использовании же носителя алюмосиликата методом ЭПР регистрировали до 90% $Ti(III)$, обнаруженного химико-аналитическим методом.

Полученные для титанмагниевых катализаторов результаты по аналогии с результатами исследования методом ЭПР $TiCl_3$, образующегося в системах $TiCl_4$ – АОС, объясняются, очевидно, двумя возможными причинами: 1) значительная часть $Ti(III)$ находится в димерной форме, не дающей сигнала ЭПР; 2) сигнал ЭПР плохо регистрируется вследствие очень быстрой спин-решеточной релаксации ионов $Ti(III)$ [11].

Сравнение структурных параметров рассматриваемых нанесенных катализаторов показывает, что величина удельной поверхности всех катализаторов (табл. 1) оказывается заведомо достаточной для размещения всего закрепленного титана мономолекулярным слоем (расчеты производили так же, как в работе [1]). Учитывая значения преобладающего эквивалентного радиуса пор катализаторов на алюмосиликате (80–90 Å) и окиси магния различной пористой структуры (125–1500 Å) [1], можно сделать вывод об отсутствии разницы в «доступности» фиксированного на поверхности этих катализаторов титана для молекул АОС, т. е. о превалирующем влиянии химической природы носителя, а не его структурных характеристик на эффективность рассматриваемых процессов восстановления переходного металла. Указанные эффективные размеры пор, достаточные для фиксации в одной поре нескольких молекул $TiCl_4$, не объясняют однозначно также возможного предположения о том, что большая часть атомов $Ti(III)$ на поверхности алюмосиликатного титанового катализатора присутствует в виде изолированных ионов, определяемых методом ЭПР, в отличие от титанмагниевых катализаторов, на поверхности которых $Ti(III)$ находится в виде «димеров», не дающих сигнала ЭПР. Решение вопроса о возможности различной спин-решеточной релаксации ионов $Ti(III)$, закрепленных на поверхности алюмосиликатного титанового и титанмагниевого катализаторов, т. е. о различной симметрии образующихся с участием $Ti(III)$ комплексов, потребует регистрации спектров ЭПР при температурах ниже -196° (наиболее низкая температура по нашей методике).

Тем не менее и на данном этапе исследований с помощью метода ЭПР была получена информация, указывающая на «лигандную» роль носителей в исследуемых процессах. В случае, например, нанесенного катализатора $CH_3OTiCl_3/MgCl_2$, обработанного ДЭАХ в условиях № 18 табл. 2, спектр ЭПР представлял собой одиночную линию шириной 136 э с g -фактором, равным 1,960, а в случае системы без носителя $CH_3OTiCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ и тех же экспериментальных условий ширина линии ЭПР-спектра составляла 75 э, g -фактор равен 1,995 (в обоих случаях ЭПР-спектры записывали при -196°). Полученные спектральные характеристики указывают на неоднородность лигандного окружения парамагнитных атомов $Ti(III)$ в обеих системах. Химическая фиксация титансодержащего комплекса на поверхности носителя может, по нашему мнению, приводить к снижению эффективности восстановления титана АОС не только за счет снижения доли возможного бимолекулярного диспропорционирования образующихся в циглеровских системах неустойчивых титаналкилов [12], но и за счет изменения электронных характеристик переходного металла в комплексе с носителем. Именно последнее обстоятельство может объяснить влияние химической природы носителя на эффективность этих процессов.

Для завершения анализа процессов восстановления титана нам пред-

ставлялось интересным изучить кинетику полимеризации этилена на заранее «состаренном», т. е. обработанном в различных условиях АОС, катализаторе на одном и том же носителе. На рис. 3 представлены кинетические кривые полимеризации на катализаторе $TiCl_4/MgO$, запаивааемом в ампулу вместе с $Al(C_2H_5)_3$ при мольном соотношении $Al/Ti=75:1$ и «выдержанном» до разбивания этой ампулы при 70° в течение различного времени * (непосредственно в начале полимеризации в реакторе разбивали также ампулу с новой порцией $Al(C_2H_5)_3$; общее мольное соотношение Al/Ti доводили при этом до $150:1$). Из рис. 3 видно, что форма кинетических кривых полимеризации на «состаренном» катализаторе (кривые 2–4) значительно отличается от таковой для катализатора, активированного триэтилалюминием по обычной методике, в начале полимеризации (кривая 1). Кривые 2–4 характеризуются коротким участком увеличения скорости (не экстраполируемым к нулю), участком стационарной скорости, тем более коротким, чем больше было время «старения» катализатора, и участком снижения скорости полимеризации. Максимальная скорость полимеризации на «состаренном» катализаторе, содержащем с самого начала процесса титан в степени окисления ниже четырех (согласно данным табл. 2, в средней степени окисления $\approx +3$), в ~ 5 раз ниже таковой для «несостаренного» катализатора. Этот результат наглядно выявляет связь процессов восстановления титана АОС с дезактивацией катализитической системы.

Безусловно, снижение активности катализаторов, подвергнутых «старению» по описанной методике, может объясняться не только понижением валентности титана в активном центре, но и накоплением в реакционной зоне продуктов взаимодействия, например алкилалюминий-галогенидов, в присутствии которых скорость полимеризации на рассматриваемых титанмагниевых катализаторах значительно ниже, чем в присутствии триалкильных АОС [13]. Спецификой взаимодействия этих продуктов с активным центром катализатора может объясняться тот экспериментальный факт, что значения скорости полимеризации на предварительно «состаренном», например в течение 1,5 час., катализаторе не достигают значений скорости полимеризации за 1,5–2 часа на катализаторе, активированном триэтилалюминием непосредственно в начале процесса (рис. 3).

В предыдущих работах [2, 3] было показано, что концентрация активных центров на поверхности описываемых катализаторов на носителях окиси магния и алюмосиликате, соответствующая стационарной скорости полимеризации при 70° , составляет $\approx 20\%$ от всего количества содержащегося в них титана. Сопоставление этой величины с данными по валентному состоянию Ti в этих катализаторах в условиях, соответствующих условиям стационарной полимеризации этилена в их присутствии (№№ 9 и 14 табл. 2, а также рис. 1 и 3 (кривая 1)), показывает, что прямой корреляции между количеством восстановленного титана и концентрацией активных центров не существует (в случае катализатора на MgO имеется 35 вес.% $Ti(III)$, а катализатора на алюмосиликате 66 вес.% $Ti(III)$ и 27 вес.% $Ti(II)$ от исходного $Ti(IV)$). С другой стороны, рассмотренные в настоящей статье результаты, показывающие, что степень восстановления титана, закрепленного на окиси магния, меньше, чем на алюмосиликате, находятся в хорошем соответствии с результатами изучения ММР ПЭ, синтезируемого на этих катализаторах. В работе [14] нами было показано, что ПЭ, полученный в одинаковых условиях полимеризации на титанмагниевом катализаторе, характеризуется коэффициентом полидисперсности 3, а на алюмосиликатном титановом катализа-

* С учетом времени нахождения ампулы в полимеризационном реакторе, который в данных опытах вакуумировали при 70° .

торе — 10 [14]. Это указывает на большую однородность активных центров на поверхности магнийсодержащего носителя.

Таким образом, рассмотренные экспериментальные результаты показывают, что закрепление титансодержащей компоненты циглеровских катализитических систем на поверхности носителей и выбор носителя соответствующей химической природы позволяют существенно снизить степень восстановления переходного металла алюминийалкилами и повысить стабильность действия образующихся активных комплексов полимеризации.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баулин, А. С. Семенова, Л. Г. Стефанович, Н. М. Чирков, А. В. Стадеев, Высокомолек. соед., A16, 2688, 1974.
2. А. А. Баулин, В. Н. Соколов, А. С. Семенова, Н. М. Чирков, Л. Ф. Шалаева, Высокомолек. соед., A17, 46, 1975.
3. С. С. Иванчев, А. А. Баулин, А. Г. Родионов, Тезисы кратких сообщений Международного симпозиума по макромолекулярной химии, т. 2, «Наука», 1978, стр. 140.
4. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах, «Химия», 1976, стр. 416.
5. А. А. Баулин, С. С. Иванчев, Л. Д. Ужинова, Н. А. Платз, И. Н. Андреева, Л. А. Машкова, Авт. свид. 614115, 1977; Бюлл. изобретений, 1978, № 25, 103.
6. Е. Г. Табакова, З. В. Соловьева, Заводск. лаб., 22, 1417, 1956.
7. А. А. Баулин, С. С. Иванчев, В. Л. Максимов, С. Я. Хайкин, Е. И. Новикова, Материалы Всесоюзного совещания «Синтез и катализитические свойства комплексов переходных металлов, закрепленных на поверхности носителей», Новосибирск, 1977, стр. 83.
8. R. S. Kern, H. G. Hurst, J. Polymer Sci., 44, 272, 1960.
9. L. Kollar, A. Simon, J. Osvalth, J. Polymer Sci., 6, 4-1, 919, 1968.
10. Г. Шарло, Методы аналитической химии, т. 1, «Химия», 1969, стр. 667.
11. Е. Н. Адема, Н. І. М. Bartelink, J. Smidt, Rec. trav. chim., 81, 73, 1962.
12. Е. Е. Вермель, Н. Г. Максимов, В. М. Мастихин, С. Г. Артамонова, В. Ф. Ануфриенко, В. А. Захаров, Кинетика и катализ, 16, 1015, 1975.
13. А. Г. Родионов, А. А. Баулин, А. Л. Гольденберг, Ю. М. Завьялов, И. Н. Андреева, С. С. Иванчев, Пласт. массы, 1979, № 4, 11.
14. А. А. Баулин, Л. Ф. Шалаева, С. С. Иванчев, Докл. АН СССР, 231, 413, 1976.

CORRELATION BETWEEN THE PROCESSES OF THE REDUCTION OF TITANIUM IN THE SUPPORTED ZIEGLER CATALYSTS AND THEIR ACTIVITY IN THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE

Baulin A. A., Novikova E. I., Mal'kova G. Ya., Maksimov V. L.,
Vyshinskaya L. I., Ivantchev S. S.

Summary

On the base of the data of the experimental study of the valency of titanium in the supported Ziegler catalysts the correlation between the processes of the reduction of titanium sprayed on the surface of the carriers by the aluminium alkyls and the activity of the catalytic systems and the kinetics of the polymerization of ethylene with these systems have been studied. It was shown that the fixation of the titanium-containing component of the Ziegler catalyst on the surface of carriers and the choice of the carrier of the definite chemical nature permit to decrease essentially the degree of the reduction of the transitional metal by the aluminium alkyls and to increase the stability of the action of the active complexes for polymerization.
