

17. Куличихин С. Г., Абенова З. Д., Башта Н. И., Кожина В. А., Блинкова О. И., Романов Н. М., Матвялашвили Г. С., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2372.
18. Куличихин С. Г. // Механика композит. материалов. 1986. № 6. С. 1087.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы».  
Москва

Поступила в редакцию  
04.09.91

УДК 541.64 : 547.313.2

© 1992 г. А. А. Баулин, Е. И. Новикова

## РОЛЬ ВАЛЕНТНОСТИ ТИТАНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

При исследовании полимеризации этилена под действием высокоэффективных нанесенных титановых катализаторов циглеровского типа на магнийсодержащих носителях выявлена взаимосвязь между валентностью титана в их составе, задаваемой условиями приготовления и эксплуатации катализаторов, и определенными радиохимическим методом кинетическими характеристиками реакций роста макроцепи ПЭ и ограничения ее роста алюминийорганическим сокатализатором (триэтилалюминием). Показано, что значения концентраций активных центров в большей степени зависят от глубины восстановления титана в составе нанесенных циглеровских титан-магниевых катализаторов, чем значения констант роста и ограничения роста ПЭ-цепи триэтилалюминием.

Процессы взаимодействия компонентов металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов — соединения переходного металла (СПМ) и алюминийорганического соединения (АОС) предопределяют формирование и в значительной мере последующее функционирование активных центров (АЦ) этих катализаторов, т. е. их каталитические свойства в полимеризационных процессах [1]. Образующиеся при взаимодействии компонентов традиционных циглеровских каталитических систем (КС) — галогенидов титана и алюминийалкилов — титаналкилы являются нестабильными соединениями и подвергаются распаду, сопровождающемуся снижением валентности титана [2].

В литературе содержатся противоречивые данные о влиянии валентного состояния титана на полимеризационную эффективность титанодержащих металлокомплексных катализаторов. Так, необходимость восстановления  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$  как акта, предшествующего образованию «активного катализатора» полимеризации олефинов констатируется для КС на основе тетрагалогенидов [3] и алcoxсипроизводных [4] титана. Авторы работы [5], напротив, прямо связывают уменьшение скорости полимеризации этилена на системах  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$  со снижением валентности титана в активном комплексе, что они подтвердили сопоставлением кинетических данных с результатами анализа валентного состояния титана при взаимодействии компонентов КС в условиях, адекватных полимеризационным. Аналогичные данные были получены и для гомогенных КС на основе органического производного четырехвалентного титана и АОС [6, 7].

Ранее [8, 9] нами было установлено, что при иммобилизации СПМ на поверхности носителей восстановление переходного металла (ПМ) алюминийалкилами и связанная с этим степень дезактивации КС существенно уменьшаются, причем наиболее значительное замедление восстановления ПМ имеет место при применении магнийсодержащих носителей. Именно этим обстоятельством, наряду с установленным нами увеличением концентрации АЦ в составе нанесенных катализаторов, а также значительным повышением реакционной способности АЦ, закрепленных на поверхности магнийсодержащих носителей, в акте роста макроцепи ПЭ, объясняется в десятки-сотни раз более высокая активность нанесенных титанмагниевых катализаторов (ТМК) по сравнению с их традиционными (не нанесенными) циглеровскими аналогами [8–12]. Однако прямой корреляции между числом АЦ, их реакционной способностью в процессе полимеризации этилена и степенью восстановления ПМ в работах [8–12], а также в каких-либо других известных нам работах, найдено не было. В частности, эти вопросы экспериментально не изучались и в недавней работе Шъена с сотр. [13], посвященной исследованию валентного состояния титана в ТМК.

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между валентностью титана в нанесенных ТМК циглеровского типа и кинетическими характеристиками элементарных реакций роста и ограничения роста макроцепи ПЭ алюминийорганическим сокатализатором при полимеризации этилена под их действием. Глубину восстановления титана, закрепленного на поверхности магнийсодержащих носителей (оксиде и хлориде магния), задавали предварительной (до полимеризации) обработкой катализаторов триэтилалюминием (ТЭА), используемым и в качестве АОС – сокатализатора при полимеризации, а также условиями проведения полимеризационного процесса. Выявление указанной взаимосвязи важно, по нашему мнению, как для разработки новых, высокоэффективных катализаторов полимеризации этилена, так и для установления наиболее оптимальных режимов их использования.

Методики приготовления нанесенных катализаторов  $TiCl_4/MgO$  (жидкофазным нанесением тетрахлорида титана на оксид магния в металлическом реакторе) и  $CH_3OTiCl_3/MgCl_2$  (твердофазным нанесением метоксититантрихлорида на безводный хлорид магния в стальной шаровой мельнице) описаны в работах [8, 9, 11]. Аналогично последнему готовили и катализаторы  $TiCl_4/MgCl_2$  и  $TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3/MgCl_2$ . В качестве носителей использовали  $MgO$  по МРТУ 6-09-3391-67 и безводный  $MgCl_2$  по ТУ 19-П-50-70, марки ОСЧ 7-4.

Обработку всех катализаторов триэтилалюминием до полимеризации проводили в течение 60 мин при молярном соотношении  $Al : Ti = 150 : 1$ , температуре 343 К и перемешивании в среде очищенного  $\eta$ -гексана в металлическом реакторе (0,2 л), снабженном металлокерамическим фильтром для отделения жидкой фазы. Избыточное количество ТЭА и продукты взаимодействия удаляли с поверхности обрабатываемых катализаторов четырехкратной промывкой  $\eta$ -гексаном до отсутствия в нем следов Al.

Применяемые методики определения содержания титана в образцах ТМК в валентных состояниях  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{2+}$  приведены в работе [9], методы очистки используемых при полимеризации веществ и проведения полимеризации этилена (в среде  $\eta$ -гептана на металлической кинетической установке) – в работе [8].

Определение концентрации АЦ роста макроцепи  $c_p$  проводили методом обрыва полимеризации этилена метанолом, меченым тритием по гидроксильному водороду, с учетом «неактивных» металлополимерных связей (МПС), образующихся в результате передачи цепи на АОС, и с введением поправки на величину изотопного кинетического эффекта  $K_k$  (значение

Таблица 1

**Влияние предварительного восстановления титана ТЭА в составе нанесенных ТМК на эффективность катализаторов полимеризации этилена**

(Сокатализатор  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , растворитель *n*-гептан (0,1 л), общее давление 0,39 МПа, температура полимеризации 343 К)

Исходный нанесенный катализатор	Содер- жание Ti, %	Обработка катализаторов ТЭА до полими- зации	Содержание Ti в катализаторах				Средняя валент- ность Ti до полими- зации	Полимеризация этилена				
			общее, мас.%	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>		[TMK]	[ТЭА]	A) : Ti, моль/моль	Выход ПЭ за 120 мин, кг/г Ti	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
				мол.%				г/л				
$\text{TiCl}_4/\text{MgO}$	0,20	Без обработки С обработкой	0,20	100	—	—	4,00	0,217	0,153	149 : 1	424	2660
			0,20	16	71	13	3,03	0,224	0,161	152 : 1	113	3035
			0,20	16	71	13	3,03	2,39	—	—	5,14	720
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	0,25	Без обработки С обработкой	0,25	100	—	—	4,00	0,192	0,171	150 : 1	505	2534
			0,26	14	70	16	2,98	0,185	0,164	144 : 1	140	2870
			0,26	14	70	16	2,98	2,08	—	—	5,08	590
$\text{CH}_3\text{OTiCl}_3/\text{MgCl}_2$	0,23	Без обработки С обработкой	0,23	100	—	—	4,00	0,207	0,172	152 : 1	787	2870
			0,24	19	68	13	3,06	0,216	0,177	145 : 1	249	3145
			0,24	19	68	13	3,06	1,19	—	—	5,58	997
$\text{TiCl}_3 \cdot 0,33\text{AlCl}_3/\text{MgCl}_2$	0,21	Без обработки С обработкой	0,21	—	100	—	3,00	0,202	0,148	148 : 1	316	3035
			0,20	—	82	18	2,82	0,211	0,149	150 : 1	121	3430
			0,20	—	82	18	2,82	2,14	—	—	6,63	1136

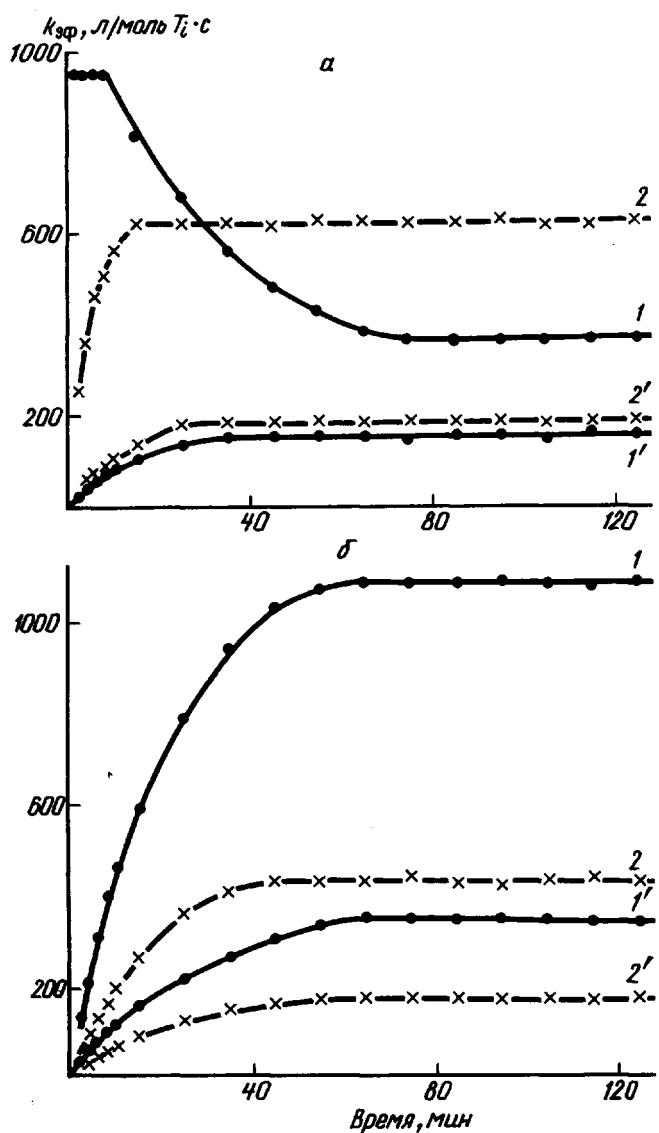


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена при 343 К на нанесенных ТМК с различной СВ титана до полимеризации. Здесь и на рис. 2: сокатализатор  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , растворитель  $\text{n}$ -гептан (0,1 л), общее давление 0,39 МПа, температура полимеризации 343 К. а – катализаторы исходного состава  $\text{TiCl}_4/\text{MgO}$  (1, 1') и  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  (2, 2'); СВ титана 4,0 (1, 2); 3,03 (1'), и 2,98 (2'); б – катализаторы исходного состава  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3/\text{MgCl}_2$  (1, 1') и  $\text{TiCl}_4/0,33 \text{AlCl}_3/\text{MgCl}_2$  (2, 2'); СВ титана 4,0 (1); 3,0 (2); 3,06 (1'); и 2,82 (2')

$K_n$  составляло 1,3). Вычисление значений  $c_p^*$  и соответствующих им величин констант скорости роста макроцепи  $k_p$  и ограничения ее роста триэтилалюминием  $k_o^{\text{Al}}$  производили по формулам, содержащимся в работах [10, 11]; в этих же работах более подробно описаны методологические основы и экспериментальная техника применяемого радиохимического метода определения указанных кинетических характеристик.

Средневязкостную молекулярную массу  $\bar{M}_n$  ПЭ рассчитывали из значений его характеристической вязкости, измеренной при 408 К в декалине, по формуле, приведенной в работе [10].

В табл. 1 представлены результаты количественного определения титана различных валентных состояний в образцах нанесенных ТМК, не подвергавшихся обработке ТЭА до начала полимеризации и обработанных им по описанной выше методике, а также значения выхода и  $\bar{M}_n$  ПЭ, получаемого на этих катализаторах, дополнительно активируемых ТЭА на стадии полимеризации этилена.

Из табл. 1 видно, что общее количество Ti в образцах исходных и обработанных ТЭА катализаторов практически одинаково. Это свидетельствует о том, что соединения титана, фиксированные на носителях MgO и MgCl<sub>2</sub>, не удаляются с их поверхности при химическом взаимодействии ТМК с АОС. Поскольку активность всех ТМК, предварительно (до полимеризации) обработанных ТЭА и затем активированных им при полимеризации этилена (в пределах 113–249 кг ПЭ/г Ti в указанных условиях), значительно превышает активность исходных ненанесенных катализических систем TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OTiCl<sub>3</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> и TiCl<sub>3</sub>·0,33AlCl<sub>3</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (2–37 кг ПЭ/г Ti в тех же полимеризационных условиях [8, 9, 11]), данная обработка нанесенных ТМК не приводит, вероятно, к изменению характера связи ПМ с носителем по сравнению с необработанными АОС аналогами.

Образцы всех нанесенных ТМК, обработанных ТЭА, обладают, как видно из табл. 1, низкой активностью, значительно повышающейся при их активации этим АОС на стадии полимеризации; характерно, что при этом в несколько раз повышается и  $\bar{M}_n$  синтезируемого на них ПЭ. Поэтому дальнейшее исследование проводили лишь с образцами ТМК, активированными ТЭА на стадии полимеризации этилена.

Предварительная обработка ТЭА изучаемых ТМК на основе TiCl<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>OTiCl<sub>3</sub> и связанное с этим понижение исходной (до полимеризации в присутствии АОС-сокатализатора) средней валентности (СВ) находящегося в их составе титана с 4 до ~3 приводят к существенному (в 3,2–3,8 раза) снижению их полимеризационной активности. Эта же тенденция характерна и для ТМК на основе TiCl<sub>3</sub>·0,33AlCl<sub>3</sub>, в случае которого понижение исходной СВ титана с 3 до ~2,8 сопровождается уменьшением выхода ПЭ в 2,6 раза (табл. 1).

Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными для классических циглеровских катализаторов, согласно которым повышение положительного заряда на атоме ПМ благоприятно для протекания характеризующейся наибольшей энергией активации стадии роста макрочепи – образования π-комплекса молекулы олефина с атомом ПМ [1]. Однако кроме возможного изменения реакционной способности активного комплекса полимеризации при изменении валентности его центрального атома нельзя не считаться и с возможностью изменения концентрации этих комплексов (АЦ роста) при взаимодействии закрепленного СПМ с АОС, что требует определения  $c_p$ .

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации этилена при 343 К на изучаемых КС, включающих нанесенные ТМК на основе одного и того же носителя и наносимого СПМ, но различающиеся средней валентностью титана до полимеризации, а также вводимый на стадии полимеризации этилена сокатализатор ТЭА. Эти кривые выражают зависимость эффективной константы скорости полимеризации  $k_{\text{eff}}$ , являющейся по своему физическому смыслу скоростью полимеризации, приведенной к действующей в реакционной зоне концентрации мономера и равной произведению  $k_p c_p$  [11], от продолжительности реакции.

Сравнение кинетических кривых полимеризации этилена, соответствующих образцам одного и того же ТМК, отличающимся исходной СВ титана, показывает более высокую начальную активность образцов, содержащих Ti<sup>4+</sup>. Особенно это характерно для образцов катализатора на носителе MgO

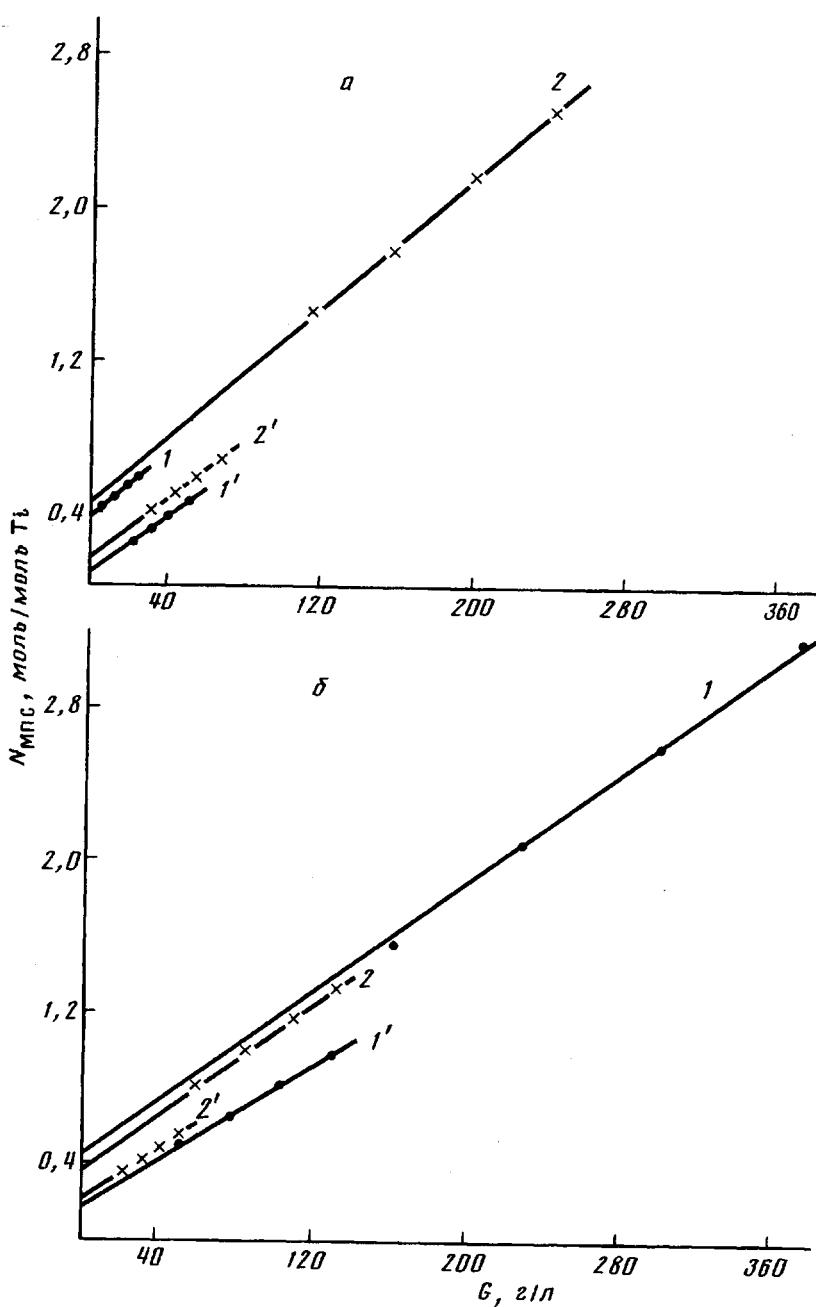


Рис. 2. Зависимость числа МПС от концентрации НС в реакционной зоне

(рис. 1, а). Начальный участок кинетической кривой, соответствующей образцу этого ТМК, содержащего до начала полимеризации только  $Ti^{4+}$ , отражает максимальную, стационарную в течение первых 8 мин, активность катализатора, затем поникающуюся; в присутствии образца этого же ТМК, содержащего до полимеризации  $Ti$  с СВ=3,03, процесс протекает с «разгоном» скорости (в течение ~35 мин) до ее стационарного значения, являющегося по абсолютной величине в 2,2 раза меньшим, чем стационарная скорость полимеризации в присутствии первого образца в конце

процесса (в интервале времени 80–125 мин). Кинетические кривые полимеризации этилена на всех образцах ТМК на носителе безводном  $MgCl_2$  как на основе различных соединений титана ( $TiCl_4$ ,  $CH_3OTiCl_3$ ,  $TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3$ ), так и на основе одного СПМ, но различающихся исходной СВ титана, являются в значительной мере однотипными по форме (рис. 1) и иллюстрируют возрастание по ходу процесса соответствующих скоростей полимеризации до их максимальных стационарных значений ( $k_{\text{ст}}^{\text{макс}}$ ), причем наиболее быстрый «разгон» обеспечивает ТМК исходного состава  $TiCl_4/MgCl_2$  (рис. 1, а).

На рис. 2 представлены зависимости суммарного количества металло-полимерных связей  $N_{\text{мпс}}$ : «активных», т. е. связей  $Ti-C$  и «неактивных», т. е. связей  $Al-C$ , образующихся в результате переноса цепи на ТЭА (сокатализатор на стадии полимеризации), от концентрации в реакционной зоне синтезируемого на изучаемых катализаторах ПЭ  $G$ . Зависимость  $N_{\text{мпс}}=f(G)$  изучали для всех ТМК, кроме  $TiCl_4/MgO$  с исходной СВ=4,0, в интервале времени 60–120 мин, соответствующем стационарной активности катализаторов (рис. 1). В случае указанного образца ТМК на носителе  $MgO$  эту зависимость исследовали в режиме его максимальной стационарной активности (соответствующая кинетическая кривая (на рис. 1, а) характеризуется двумя участками стационарной скорости) – за время 2–8 мин.

Найденные экстраполяцией прямых рис. 2 к «нулевой» концентрации полимера, когда перенос цепи на АОС еще не имеет места, величины максимальных концентраций АЦ и рассчитанные с учетом их значений и данных рис. 1 и 2 величины  $k_p$  и  $k_o^{Al}$  (правомерность таких расчетов в данном случае основывается на тех же кинетических «выкладках», которые подробно описаны в работах [10–12]) при полимеризации этилена на изучаемых ТМК, отличающихся исходной СВ титана, представлены в табл. 2. Поскольку искомые кинетические характеристики определяли в результате нескольких опытов по обрыву полимеризации меченым спиртом (рис. 2), СВ титана в образцах ТМК приведена в табл. 2 в интервале ее значений, экспериментально определенных в специально проведенных параллельных опытах, соответствующих по условиям (в частности, времени взаимодействия компонентов) серии опытов по обрыву полимеризации на каждом образце изучаемых ТМК.

Данные табл. 2 показывают, что исследуемое понижение валентности закрепленного титана (имеющее место в реальных полимеризационных процессах, например, при увеличении их длительности, т. е. времени взаимодействия титанового катализатора с АОС-сокатализатором [9]) сопровождается в случае всех изученных ТМК в первую очередь уменьшением числа АЦ в их составе и, в меньшей степени, уменьшением реакционной способности АЦ в элементарных актах роста полимерной цепи и ограничения ее роста АОС. Несколько меньшее падение величин  $k_p$  по сравнению с  $k_o^{Al}$  при снижении валентности титана в образцах ТМК (табл. 2) находит свое отражение в более высоких значениях  $\bar{M}_n$  ПЭ, синтезируемого на ТМК с меньшей СВ  $Ti$  (табл. 1).

Теоретическое значение полученных результатов состоит также в том что они свидетельствуют о превалировании лигандного влияния магний содержащего носителя на реакционную способность закрепленного АЦ [10–12] над влиянием валентности ПМ. Действительно, хотя значения  $k_p$  в случае всех изученных нанесенных ТМК несколько поникаются со снижением валентности  $Ti$ , тем не менее они значительно выше, чем для классических гетерогенных циглеровских катализаторов ( $k_p=200–400$  л/моль·с в этих же экспериментальных условиях [11, 14]).

С практической точки зрения эти результаты показывают, что создание условий, исключающих глубокое восстановление ПМ, является важным

Таблица 2

**Кинетические характеристики реакций роста и ограничения ТЭА цепи ПЭ при полимеризации этилена на нанесенных ТМК, содержащих титан различной валентности**

(Сокатализатор  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; растворитель *n*-гептан (0,1 л); общее давление 0,39 МПа; [ТМК] = 0,18—0,22, [ТЭА] = 0,15—0,18 г/л;  
 $\text{Al} : \text{Ti} = (145—150) : 1$  моль/моль; температура полимеризации 343 К)

Исходный нанесенный катализатор	Средняя валентность титана		$k_{\text{эфф.}}$ , л/моль·Ти·с	$\frac{c_p}{k_p}$ , моль/моль Ти	$k_{\text{пр.}}$ , л/моль·с	$k_0^{\text{Al}}$ , л <sup>0,4</sup> /моль <sup>0,6</sup> ·с
	до полимеризации	при определении кинетических характеристик				
$\text{TiCl}_4/\text{MgO}$	4,00 3,03	3,68—3,58 2,87—2,80	$952 \pm 48$ $153 \pm 8$	$0,39 \pm 0,02$ $0,09 \pm 0,005$	$2440 \pm 240$ $1700 \pm 180$	$0,031 \pm 0,002$ $0,019 \pm 0,001$
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	4,00 2,98	2,97—2,89 2,78—2,70	$622 \pm 31$ $182 \pm 9$	$0,46 \pm 0,02$ $0,18 \pm 0,01$	$1350 \pm 130$ $1010 \pm 110$	$0,018 \pm 0,001$ $0,012 \pm 0,0005$
$\text{CH}_3\text{OTiCl}_3/\text{MgCl}_2$	4,00 3,06	3,11—3,03 2,92—2,85	$1087 \pm 54$ $350 \pm 17$	$0,44 \pm 0,02$ $0,18 \pm 0,01$	$2470 \pm 240$ $1940 \pm 200$	$0,028 \pm 0,002$ $0,020 \pm 0,001$
$\text{TiCl}_3 \cdot 0,33\text{AlCl}_3/\text{MgCl}_2$	3,00 2,82	2,84—2,79 2,66—2,60	$436 \pm 22$ $178 \pm 9$	$0,37 \pm 0,02$ $0,21 \pm 0,01$	$1180 \pm 120$ $850 \pm 80$	$0,013 \pm 0,0005$ $0,008 \pm 0,0005$

фактором повышения степени его использования в активных центрах нанесенных циглеровских катализаторов полимеризации этилена, а следовательно, и увеличения их производительности. В частности, значительное снижение степени дезактивации нанесенных металлокомплексных катализаторов наряду с упрощением аппаратурно-технологической схемы процесса может быть достигнуто в результате исключения из технологии производства ПЭНД стадии комплексообразования (смещения до полимеризации СПМ и АОС), характерной для циглеровских полимеризационных процессов первого поколения, реализуемых на основе традиционных металлокомплексных катализаторов [15].

Авторы выражают благодарность Е. В. Бабайной, Е. А. Шевяковой и В. Н. Соколову за помощь в выполнении экспериментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 416 с.
2. Mazurek B. B. Полимеризация под действием соединений переходных металлов. Л., 1974. 253 с.
3. Pasquon I. // Pure and Appl. Chem. 1967. V. 15. № 3/4. P. 465.
4. Kollar L., Schnecko H., Kern W. // Makromol. Chem. 1971. B. 142. S. 21.
5. Matsuda T., Furukawa T., Tago S., Tanaka T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970. V. 43. № 1. P. 47.
6. Henrici-Olivé G., Olivé S. // Angew. Chem. 1967. B. 79. № 17/18. S. 764.
7. Henrici-Olivé G., Olivé S. // J. Polym. Sci. C. 1969. № 22. P. 965.
8. Баулин А. А., Семенова А. С., Стефанович Л. Г., Чирков Н. М., Стafeев А. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2688.
9. Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Г. Я., Максимов В. Л., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 181.
10. Баулин А. А., Соколов В. Н., Семенова А. С., Чирков Н. М., Шалаева Л. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 46.
11. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1654.
12. Баулин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1315.
13. Chien J. C. W., Weber S., Hu Y. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. № 5. P. 1499.
14. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 3. С. 638.
15. Архипова З. В., Григорьев В. А., Веселовская Е. В., Андреева И. Н., Семенова А. С., Северова Н. Н., Шагилова А. В. Полиэтилен низкого давления. Л., 1980. 240 с.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»,  
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
09.09.91