УДК 544.473:547.322

**Гомо- и сополимеризация винилхлорида**

***Н. Ю. Иванова1, Л. А. Петрова2***



1Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, \*e-mail: nivanova@bk.ru

2Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию:, после доработки:, принята в печать:

Представлены результаты исследований гомополимеризации винилхлорида и его сополимеризации с этиленом на нанесенных на SiO2 катализаторах Циглера-Натта на основе хлоридов титана и ванадия, модифицированные дибутиловым эфиром. Показано, что нанесенные металлокомплексы достаточно активны в полимеризации винилхлорида.

*Ключевые слова:* полимеризация, винилхлорид, этилен, поливинилхлорид, сополимеры.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**Homopolymerization and Copolymerization of Vinyl Chloride over Supported Metalorganic Catalysts**

***N. Yu. Ivanova1, L. A. Petrova2***



Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

**\***e-mail: nivanova@bk.ru

1Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received:, Revised:, Accepted:

**Abstract** –The homopolymerization of vinyl chloride and its copolymerization with ethylene over dibutyl ether-modified SiO2-supported Ziegler-Natta catalysts based on titanium and vanadium chlorides have been studied. The supported metal complexes are sufficiently active in the polymerization of vinyl chloride. Their activity depends on the catalyst composition and conditions of formation of the catalyst on the surface of the support.

*Keywords*: polymerization, vinyl chloride, ethylene, polyvinyl chloride, copolymers.

**ВВЕДЕНИЕ**

ПВХ является одним из наиболее широко используемых полимеров в мире благодаря своим превосходным механическим и физическим свойствам.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Полимеризацию винилхлорида на приготовленных катализаторах проводили в среде жидкого мономера в автоклаве объемом 200 см3 при 20°С.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Радикальная полимеризация винилхлорида (ВХ) приводит к образованию полимера с рядом изомерных форм и структурных дефектов таких, как присоединения голова-к-голове, короткие и длинные разветвления, внутренние двойные связи, концевые хлораллильные группы [1-7].

В таблице 1 приведены результаты исследований сополимеризации ВХ и этилена.

***Таблица 1.*** Активность каталитической системы AlEt2Cl+ДБЭ в сополимеризации ВХ и этилена

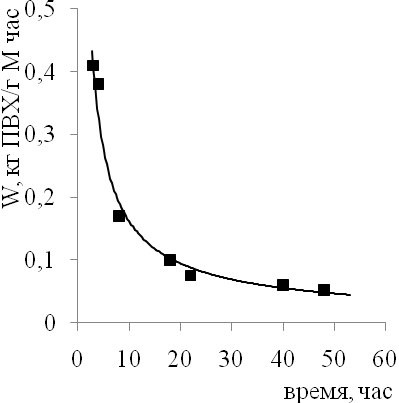
***Table 1***. Activity data for the Si–O–VCl3 + AlEt2Cl + DBE + CO catalytic

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Каталитическая система | Мn ͯ 10-3 | Mw ͯ 10-3 | Mw/Мn | Мz ͯ 10-3 | Выход СП\*, кг/гV | Содержание этилена,  % мол. |
| AlEt2Cl+ДБЭ | 64 | 160 | 2,5 | 267 | 0,27 | 22 |

system in the copolymerization of VC and ethylene

\*Время полимеризации 24 часа.

На рисунке 1 представлена кинетическая кривая полимеризации винилхлорида на каталитической системе А. Из рисунка видно, что наибольшую активность каталитическая система проявляет в начальный период времени с последующей быстрой дезактивацией. Такой тип кинетической кривой характерен для всех исследованных нанесенных металлокомплексов.



***Рис. 1.*** Кинетическая кривая полимеризации винилхлорида на каталитической системе А.

***Fig. 1.*** Kinetics of VC polymerization over catalytic system A.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом можно предположить, что радикалы, образующиеся при распаде М-С связи и инициирующие радикальную полимеризацию ВХ, отличаются от свободных радикалов, и, по-видимому, локализуются в координационной сфере переходного металла. Возможно именно этим обусловлены отличия в полимеризации ВХ с применением классических радикальных инициаторов и с применением катализаторов ионно-координационной полимеризации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №16-03-20280.*

*ACKNOWLEDGEMENT*

*The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 16-03-20280).*

Список литературы:

1. Слуцкий В.Г., Гришин М.В., Харитонов В.А., Гатин А.К., Шуб Б.Р., Цыганов С.А. (2013). Синтез борорганических наночастиц. *Химическая физика,* *3*(6), 85 - 88. <https://doi.org/10.7868/S0207401X13060125>
2. Травин С.О., Скурлатов Ю.И. (2019). Аналитическое уравнение для кривых выхода загрязнителя из колонки при динамической адсорбции. *Химическая безопасность, 3*(2), 8 - 19. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16001>
3. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. (2002). *Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века*. М.: РУДН.
4. Румак В.С., Умнова Н.В., Белов Д.А., Лазарено Д.Ю. (2011). *Исследования связей между уровнями ПХДД/Ф в окружающей среде, организмах сельских жителей Вьетнама и диагностируемыми у них особенностями состояния здоровья. В кн. Окружающая среда и здоровье человека в загрязненных диоксинами регионах Вьетнама.* М.: Товарищество научных изданий КМК. С. 186 - 202.
5. Ганчин В.В. Дисс. … канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2012.
6. Таций Ю.Г. (2018). Антропогенное загрязнение ртутью: необходимость контроля. Материалы IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности». М.: ИХФ РАН. С. 58.
7. Pat. 3007725 DE, 1980.
8. Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2015 года и дальнейшую перспективу (утв. Президентом Российской Федерации 01.11.2013 № Пр-2573).
9. Федеральный закон 27 июня 2011 года № 164-ФЗ «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях».
10. ГОСТ 8677-76. Реактивы. Кальция оксид. Технические условия.
11. Гигиенический норматив 2.1.7.3298-15 «Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов (в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксин и его аналоги) в почве населенных мест, сельскохозяйственных угодий и промышленной площадки». 15 сентября 2015 г. <http://docs.cntd.ru/document/420306463#loginform> (дата обращения 9.10.2018).
12. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. <http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf> (дата обращения: 07.02.2020).

References:

1. Slutskii, V.G., Grishin, M.V., Kharitonov, V.A. Gatin, A.K., Shub, B.R., & Tsyganov, S.A. (2013). Synthesis of Organoboron Nanoparticles. *Russian J. Phys. Chem. B,* ***7***(3), 343 - 346. <https://doi.org/10.1134/S1990793113030123>.
2. Travin, S.O. & Skurlatov, Yu.I. (2019). Analytical Equation for Breakthrough Curves of Pollutant in the Process of Column Dynamic Adsorption. *Khimicheskaya Bezopasnost’ = Chemical Safety Science, 3*(2), 151 - 159 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.1601001>
3. Davydova, S.L. & Tagasov V.I*.* (2002). *Heavy metals as superecotoxicants of the 21st century*. M.: RUDN. (in Russ.).
4. Roumak, V.S., Umnova, N.V., Belov, D.A., & Lazareno, D.Yu. (2011). *Studies of the links between the levels of PCDD/PCDFs in the environment, in the organisms of rural Vietnamese population and their diagnosable health characteristics.* *In: Environment and human health in dioxin-polluted regions of Vietnam*. M.: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK. (pp. 186 - 194) (in Russ.).
5. Ganchin, V.V. (2012). Development of project innovation development management methods in electric power industry (Doctoral dissertation). St. Petersburg: St. Petersburg State University. (in Russ.).
6. Tatsyi, Yu.G. (2018). Anthropogenic mercury pollution: necessity for control. *Proceedings of IVth International conference “Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety”.* M.: IKhF RAN. P. 58 (in Russ). DOI: [10.25514/CHS.2018.10.5577](https://doi.org/10.25514/CHS.2018.10.5577)
7. Pat. 176066, Russian Federation, 2017.
8. Fundamentals of the State Policy in the Field of Ensuring Chemical and Biological Safety of the Russian Federation for the Period up to 2015 and beyond. Approved by the Order of the President of the Russian Federation on 01.11.2013, No. Pr-2573 (in Russ.)
9. On Ratification of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Federal Law of the Russian Federation of June 27, 2011, No. 164-FL (in Russ.)
10. GOST (State Standard) 8677-76. Reagents. Calcium oxide. Technical conditions [in Russian].
11. Hygienic Standard 2.1.7.3298-15 “Approximate permissible concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (equivalent to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzopara-dioxin and its analogues) in the soil of populated areas, agricultural lands and industrial site”. September 15, 2015. <http://docs.cntd.ru/document/420306463#loginform> (accessed 9.10.2018) (in Russ.).
12. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx (accessed 07.02.2020).