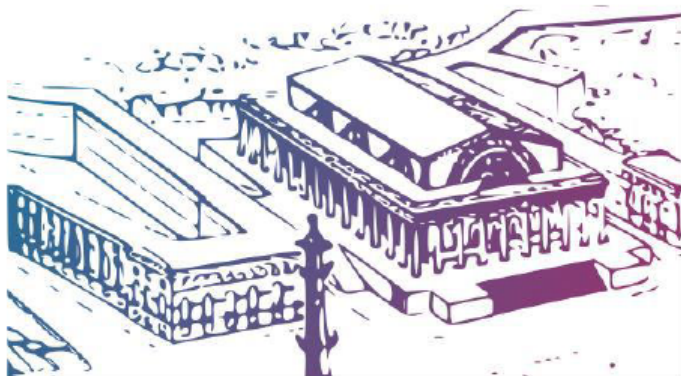


ПРОГРАММА И ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ

Всероссийская конференция с международным участием

**13 – 17 ноября 2023 г.,
Санкт-Петербург, Россия**

1-О-32

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСЕПАНА

Алиев Э.Э., Заремский М.Ю., Пуханова Е.В., Зайцев М.О.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, г. Москва
elvin.aliev.1996@inbox.ru*

Получение биоразлагаемых полимерных материалов становится все более значимым и востребованным. В рамках радикальной полимеризации синтез подобных полимеров заключается в сополимеризации виниловых мономеров с кетенацеталами, однако в научной литературе сведений о радикальной полимеризации таких циклических соединений крайне мало.

В настоящей работе трехстадийным синтезом получен мономер 2-метилен-1,3-диоксепан (МДО). Изучена радикальная полимеризация кетенацетала МДО в массе и растворе бензола при температурах 70 и 125 °С с использованием инициаторов 2,2-азо-бис-изобутиронитрила (ДАК) и ди-трет-бутилпероксида (ДТБП).

Методом спиновых ловушек с использованием ЭПР изучен механизм роста цепи мономера. Доказано, что механизм состоит из двух стадий: на первой стадии происходит присоединение радикала инициатора к мономеру с раскрытием двойной связи и образование циклического радикала, а на второй – непосредственно раскрытие самого цикла. Определены значения константы скорости раскрытия цикла в интервале температур 70-125°С.

С помощью изотермической калориметрии определены теплота полимеризации МДО ($Q = 30100$ кал/моль). Высокое значение Q обусловлено тем, что оно складывается из двух составляющих экзотермических процессов: раскрытие двойной связи мономера и непосредственно раскрытие самого цикла.

С использованием полученного значения Q изучена кинетика полимеризации МДО в различных условиях. Показано, что реакция характеризуется высоким порядком скорости по мономеру ($n > 1,5$). Это обусловлено тем, что скорость инициирования лимитируется скоростью присоединения радикала инициатора к МДО. Энергия активации полимеризации составляет 136 кДж/моль.

Сочетанием методов изотермической калориметрии и ЭПР показано, что при введении в полимеризат нитроксила происходит либо полное ингибирование реакции, что наблюдается при соотношении $[ТЕМПО]/[Инициатор] \geq 1$, либо полимеризация идет после падения концентрации свободного нитроксила до нулевого значения при условии $[ТЕМПО]/[Инициатор] < 1$.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00147)