**Кинетика и механизм радикальной полимеризации 2-метилен-1,3-диоксепана**

***Алиев Э.Э., Пуханова Е.В., Зайцев М.О.***

***Аспирант, 3 год обучения***

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*elvin.aliev.1996@inbox.ru*

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

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

Методом спиновых ловушек с использованием ЭПР изучен механизм роста цепи. Доказано, что он включает три элементарных акта: на первой стадии происходит присоединение радикала инициатора к мономеру с раскрытием двойной связи и образование циклического радикала, на последней – непосредственно раскрытие самого цикла с формированием метиленового радикала. Кроме того (возможно параллельно) протекает образование еще одного третичного радикала, природу которого пока установить не удалось. Определены значения константы скорости раскрытия цикла в интервале температур 70-125°С.

С помощью изотермической калориметрии определены теплота полимеризации МДО (Q = 30100 ± 2500 кал/моль), эффективность и скорость инициирования. Высокое значение Q обусловлено тем, что оно складывается из двух составляющих экзотермических процессов: раскрытие двойной связи мономера и непосредственно *раскрытие са*мого 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.

Сочетанием методов изотермической калориметрии и ЭПР показано, что при введении в полимеризат нитроксила происходит либо полное ингибирование реакции, что наблюдается при соотношении [ТЕМПО]/[Инициатор] ≥ 1, либо полимеризация идет после падения концентрации свободного нитроксила до значения ≈2х10-3 М при условии [ТЕМПО]/[Инициатор] < 1.

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

***Литература***

***1)******W. Bailey, N.Zhende, W. Shang-Ren. Synthesis of Poly-r-Caprolactone via a Free Radical. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1982. vol.12, p. 3021-3030.***

***2) Zhu P., Lin J., Pittman Ch. Preparation Of Monoacetylated Diols via Cyclic Ketene Acetals // J. Org. Chem. 1995. vol. 60, p. 5729-5731****.*