

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Алиев Эльвин Эйвазович

**Кинетика и механизм радикальной полимеризации кетенацеталей
с раскрытием цикла**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Заремский Михаил Юрьевич

Москва - 2025

Содержание

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1. Особенности радикальной гомополимеризации циклических кетенацеталей	12
1.2. Контролируемая радикальная полимеризация циклических кетенацеталей.....	22
1.3. Кинетика сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами.....	28
1.4. Контролируемая сополимеризация циклических кетенацеталей с виниловыми мономерами.....	32
1.5. Применение сополимеров, синтезированных на основе ЦКА	34
1.6. Постановка задачи.....	41
Глава 2. Экспериментальная часть	43
2.1. Исходные вещества и их очистка	43
2.2. Методика синтеза 2-метилен-1,3-диоксепана.....	44
2.3. Методы проведения полимеризации	45
2.3.1 Методика приготовления растворов для ЭПР исследований элементарных актов раскрытия цикла	45
2.3.2 Методика приготовления образцов для определения теплоты полимеризации ЦКА	46
2.3.3 Методика приготовления образцов для определения линейной зависимости скорости накопления нитроксильных аддуктов от времени	47
2.3.4 Методика приготовления образцов для исследования кинетики инициирования.....	48
2.3.5 Методика приготовления образцов для определения энергии активации полимеризации ЦКА.....	48
2.3.6 Методика приготовления образцов для определения энергии активации инициирования полимеризации МДО	49
2.3.7 Методика приготовления образцов для определения (внутреннего) порядка скорости реакции по мономеру ЦКА.....	49
2.3.8 Методика приготовления образцов для определения порядка скорости реакции по концентрации инициатора при полимеризации ЦКА	50

2.3.9 Методика приготовления образцов для определения константы передачи цепи на мономер при полимеризации МДО	51
2.3.10 Методика приготовления образцов для исследования кинетики полимеризации ЦКА на глубоких конверсиях	51
2.3.11 Методика приготовления образцов для исследования кинетики и механизма полимеризации гомополимеризации ЦКА под действием нитроксилов	52
2.3.12 Методика приготовления образцов для определения образования гидроксиламина ТЕМПО в реакционной среде	53
2.3.13 Выделение продуктов гомополимеризации БМДО с участием нитроксила ТЕМПО	53
2.3.14 Методика приготовления образцов для исследования кинетики сополимеризации МДО со стиролом	53
2.3.15 Выделение образцов, полученных сополимеризацией МДО со стиролом.....	54
2.3.16 Методика приготовления образцов для исследования кинетики и механизма сополимеризации ЦКА со стиролом в присутствии нитроксилов	54
2.3.17 Выделение продуктов сополимеризации ЦКА со стиролом с участием нитроксила ТЕМПО	55
2.3.18 Методика приготовления образцов для исследования свойств полученных сополимеров на основе ЦКА и стирола.....	55
2.3.19 Методика приготовления образцов для исследования свойств сополимеров на основе МДО и ПЭГМА.....	55
2.3.20 Выделение продуктов сополимеризации МДО с ПЭГМА	56
2.4. Методика разложения полимеров.....	56
2.4.1 Методика разложения полимеров в присутствии щелочи	56
2.4.2 Методика ферментативного разложения полимеров.....	56
2.5. Методы исследования	59
2.5.1 Исследование методом электронного парамагнитного резонанса	59
2.5.2 Исследование кинетики полимеризации калориметрическим методом	59
2.5.3 Анализ полимеров методом гель-проникающей хроматографии	60

2.5.4 Метод динамического светорассеяния	60
2.5.5 Анализ термического поведения полимеров на основе стирола и МДО методом дифференциальной сканирующей калориметрии	60
2.5.6 Метод ЯМР – спектроскопии	61
2.5.7 Метод ИК-спектроскопии.....	61
2.5.8 Сканирующая электронная микроскопия	61
2.5.9 Определение цитотоксичности сополимеров ПКЛ-ПЭГ и ПКЛ-ПЭГМА.....	61
Глава 3. Результаты и их обсуждение	63
3.1. Синтез мономера МДО	64
3.2. Изучение механизма элементарных актов раскрытия ЦКА.....	67
3.3. Исследование кинетики радикальной гомополимеризации ЦКА	79
3.3.1 Определение теплоты полимеризации	79
3.3.2 Исследование кинетики инициирования.....	84
3.3.3 Порядок скорости полимеризации по концентрации мономера МДО	87
3.3.4 Порядок скорости реакции по концентрации инициатора при полимеризации МДО	89
3.3.5 Определение энергии активации полимеризации МДО	89
3.3.6 Передача цепи на мономер	90
3.3.7 Полимеризация МДО на глубоких конверсиях	93
3.3.8 Кинетические особенности полимеризации БМДО.....	95
3.3.9 Отличительные особенности радикальной полимеризации ЦКА	98
3.4. Кинетика и механизм гомополимеризации ЦКА под действием нитроксилов	99
3.4.1 Кинетика и механизм гомополимеризация МДО под действием нитроксилов	100
3.4.2 Кинетика и механизм полимеризации БМДО под действием нитроксилов	104
3.5. Кинетика и механизм сополимеризации стирола с семичленными ЦКА.....	106
3.5.1 Кинетика и механизм сополимеризации МДО со стиролом.....	106
3.5.2 Кинетика и механизм сополимеризации БМДО со стиролом под действием нитроксилов	113

3.6. Исследование свойств сополимеров, содержащих звенья ЦКА	116
3.6.1 Синтез и свойства сополимера МДО с ПЭГМА.....	116
3.6.2 Синтез и свойства сополимеров МДО и БМДО со стиролом	120
Глава 4. Заключение	127
4.1. Основные итоги выполненного исследования	127
4.2. Выводы	129
4.3. Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы	129
Список сокращений.....	131
Список терминов	133
Список литературы.....	134

Введение

Актуальность темы. Радикальная полимеризация виниловых мономеров изучена достаточно полно: установлены её кинетические закономерности и механизмы элементарных актов. В то же время кинетика и механизм радикальной полимеризации с раскрытием цикла практически не исследованы. Между тем этот процесс представляет значительный практический интерес.

В настоящее время основная часть полимеров синтезируется радикальной полимеризацией виниловых мономеров. Эти материалы характеризуются исключительной стойкостью к различным видам деструкции, что обусловлено прочностью связей С–С в их макромолекулярной цепи. В этой связи получение био- или гидролитически разлагаемых полимерных материалов в последние десятилетия становится одним из наиболее востребованных и актуальных направлений в области полимерной химии. Недавно был предложен подход к получению разлагаемых виниловых полимеров с использованием радикальной сополимеризации виниловых мономеров с циклическими кетенацеталями (ЦКА) (рис. 1).

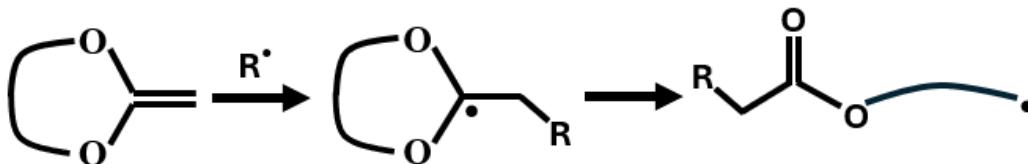


Рисунок 1. Радикальная полимеризация кетенацеталей с раскрытием цикла.

Метод основан на том, что при встраивании звена кетенацетала в полимерную цепь образуется легкогидролизуемая и биоразлагаемая алифатическая сложноэфирная группа.

Несмотря на то, что названный подход уже успешно применяется для синтеза различных разлагаемых полимеров и сополимеров, литературные данные о специфических особенностях полимеризации ЦКА, в частности наиболее востребованных 2-метилен-1,3-диоксепана (**МДО**) и 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана (**БМДО**), остаются ограниченными и в ряде случаев противоречивыми.

В последние годы появились работы, направленные на получение легкоразлагаемых полимеров с участием ЦКА с эффективным контролем молекулярной массы и полидисперсности. В том числе для этого использовали радикальную полимеризацию под действием нитроксильов, однако в ряде случаев эти попытки оказались безуспешными.

Таким образом, изучение механизма и кинетических особенностей полимеризации, определение основных кинетических параметров и механизмов раскрытия представляют большой научный и практический интерес.

Степень разработанности темы. Исследования циклических кетенацеталей ведутся уже более 40 лет, за этот период было синтезировано значительное количество таких соединений. Получены пяти-, шести-, семи- и восьмичленные ЦКА, способные к радикальной полимеризации. Подробно изучены факторы, влияющие на степень раскрытия цикла в ходе полимеризации ЦКА. Оказалось, что только некоторые из них дают необходимое 100 %-ное раскрытие цикла. Среди них 2-метилен-4-фенил-1,3-диоксолан, МДО, БМДО и 2-метилен-1,3,6-триоксокан. Все выводы о степени раскрытия циклов делаются на основе ЯМР-анализа продуктов полимеризации, прямых исследований механизма раскрытия циклов с помощью ЭПР до сих пор не проводилось.

Исследования, посвящённые кинетике и механизму полимеризации ЦКА, почти отсутствуют и часто противоречивы. Так, сопоставляя литературные данные, можно заметить, что при полимеризации МДО увеличение времени полимеризации сопровождается снижением конверсии, а повышение концентрации инициатора — уменьшением выхода полимера. В случае с БМДО одни работы указывают на возможность достижения глубоких конверсий, а другие — на полное отсутствие полимеризации в аналогичных условиях. Кроме того, используемые концентрации инициатора превышают значения, характерные для полимеризации виниловых мономеров, на 2–3 порядка, при этом причины необходимости столь высоких концентраций не уточняются. Полученные полимеры обладают низкими молекулярными массами, как правило, не превышающими 10^4 . Однако объяснения данного явления в литературных источниках не приводится.

Сведения о полимеризации МДО в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксида (**ТЕМПО**) вызывают определённые сомнения. Хотя процесс протекает с признаками живого механизма (линейный рост молекулярной массы с конверсией, низкий коэффициент полидисперсности), однако требуются концентрации нитроксила порядка молярной, тогда как в типичных условиях полимеризации используются концентрации на два порядка ниже.

Ещё раз отметим, что процесс сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами уже активно применяется для синтеза разлагаемых полимеров, и на его основе получено множество различных продуктов сополимеризации. Однако основное внимание исследователей традиционно уделялось синтетической стороне — получению легкоразлагаемых полимеров, а также их разложению в различных условиях. В то же время механизм протекания самой сополимеризации остается практически не изученным. Данные о сополимеризации ЦКА со стиролом носят противоречивый характер, а сведения о их сополимеризации в присутствии нитроксила ТЕМПО в литературе отсутствуют. Кроме того, в литературе отсутствуют сведения

о способности сополимеров ЦКА со стиролом к биоразложению, что имеет принципиальное значение, поскольку чистый полистирол не поддаётся биодеструкции.

Цель работы заключалась в установлении кинетических закономерностей и механизма радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла и возможности деструкции полученных полимеров.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Установить механизм элементарных актов раскрытия цикла на примере 2-метилен-1,3-диоксепана (МДО) и 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана (БМДО) методом электронного парамагнитного резонанса с участием спиновых ловушек.
2. Установить основные количественные кинетические параметры, а также значения констант элементарных актов полимеризации МДО и БМДО.
3. Определить кинетические закономерности и механизм гомополимеризации МДО и БМДО под действием нитроксила ТЕМПО, а также их сополимеризации со стиролом.
4. Оценить способность синтезированных сополимеров к деструкции в условиях гидролиза и компостирования.

Объекты исследования включают 2-метилен-1,3-диоксепан (МДО), 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепан (БМДО), стирол, полимеры и сополимеры на их основе, 2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксил (ТЕМПО).

Предмет исследования. Радикальная полимеризация МДО и БМДО, а также их сополимеризация со стиролом в отсутствие и присутствии ТЕМПО.

Научная новизна.

Впервые методом ЭПР с помощью спиновых ловушек экспериментально установлен механизм раскрытия цикла МДО и БМДО, общий для обоих мономеров: на первой стадии происходит образование циклического радикала с последующим практически мгновенным раскрытием цикла.

Впервые экспериментально определены значения основных термодинамических и кинетических параметров процесса: теплоты полимеризации, порядков скорости реакции по концентрации мономера и инициатора, энергии активации инициирования и полимеризации, константы передачи цепи на мономер.

Показана невозможность протекания гомополимеризации МДО и БМДО в режиме обратимого ингибиования с участием ТЕМПО.

Установлен псевдоживой механизм сополимеризации ЦКА со стиролом под действием нитроксила ТЕМПО. Показана возможность осуществления контролируемого синтеза

полиэтилена с единичными включениями звеньев ЦКА, способного к разложению под действием гидролиза и компостиования.

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что работа представляет собой первый существенный шаг в области развития представлений о кинетике и механизме радикальной полимеризации с раскрытием цикла ЦКА: установлен двухступенчатый механизм акта роста цепи, определены термодинамические и кинетические параметры полимеризации, обнаружены новые эффекты, неизвестные ранее, такие как эффект автоторможения и dead-end полимеризации.

Практическая значимость работы. Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для синтеза разлагаемых полимерных материалов на основе полистирола, способного к разложению в условиях гидролиза и компостиирования.

Материал диссертации включен в спецкурс лекций “Кинетика и механизм образования макромолекул” для студентов 5 курса химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Методология и методы исследования основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач, заключавшихся в изучении механизма элементарных актов раскрытия циклов ЦКА, механизма и кинетики гомополимеризации МДО и БМДО и его сополимеризации со стиролом, и изучению свойств продуктов сополимеризации. В работе использовали такие современные экспериментальные методы исследования, как: дифференциальная изотермическая калориметрия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), гель-проникающая хроматография (ГПХ), ЯМР- и ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм раскрытия цикла включает две стадии: раскрытие двойной связи с образованием циклического радикала и раскрытие циклического радикала.
2. Радикальная полимеризация ЦКА характеризуется высокой теплотой полимеризации -130 – -136 кДж/моль; ограничением цепи за счет передачи цепи на мономер, порядком скорости полимеризации по концентрации мономера, близким к 2, автоторможением полимеризации и образованием олигомерных продуктов.
3. Полимеризация МДО и БМДО с раскрытием цикла в присутствии нитроксила ТЕМПО не протекает по механизму обратимого ингибиования; при сополимеризации стирола с МДО и БМДО в тех же условиях реализуется режим обратимого ингибиования.
4. Сополимеры стирола с МДО и БМДО разлагаются под действием гидролиза и компостиирования.

Личный вклад автора при получении результатов, изложенных в диссертации, являлся основополагающим и заключался в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов, а также в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах автор принимал непосредственное участие в синтезе полимеров и сополимеров на основе МДО и БМДО, в определении основных кинетических параметров (статья [21] в списке литературы), констант элементарных актов полимеризации (статьи [99], [100] в списке литературы) и кинетических закономерностей их гомополимеризации (статья [101] в списке литературы). Соискателем установлены кинетические закономерности сополимеризации ЦКА со стиролом и определены свойства полученных сополимеров (статья [104] в списке литературы).

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов: дифференциальная изотермическая калориметрия (дифференциальный автоматический микрокалориметр ДАК-1-1А), электронный paramagnитный резонанс (радиоспектрометр РЭ-1307 и Bruker EMX-500), гель-проникающая хроматография (хроматограф 1260 Infinity II GPC/SEC Multidetector System), ЯМР- (спектрометр «Bruker Avance») и ИК-спектроскопия (спектрометр «Specord M-80»), дифференциальная сканирующая калориметрия (дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204F1 Phoenix) и сканирующая электронная микроскопия (микроскоп Jeol JSM-IT200).

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 8 российских и международных конференциях: Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2023), Международной конференции по химии «Байкальские чтения – 2023» (Иркутск, Россия, 2023), Узбекско-Российском симпозиуме «Перспективы науки о полимерах» (Ташкент, Узбекистан, 2023), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2024» (Москва, Россия, 2024), «Ломоносов – 2025» (Москва, Россия, 2025), IX Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2024» (Москва, Россия, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сочи, Россия, 2024), XXI Международной научно-практической конференции «Микитаевские чтения» (Нальчик, Россия, 2025)

Публикации. Основные материалы диссертации изложены в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Структура и объем работы. Диссертационная работы состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (112 наименований). Работа изложена на 144 страницах, содержит 85 рисунков, 55 таблиц, 8 формул и 1 схему.

Глава 1. Литературный обзор¹

1.1. Особенности радикальной гомополимеризации циклических кетенацеталей

Формирование в радикальной полимеризации макромолекул, состоящих исключительно из углерод-углеродных связей, приводит к высокой стабильности полимеров, что способствует их накоплению в организме человека и окружающей среде. Радикальная полимеризация с раскрытием цикла (rROP) позволяет в некоторых случаях синтезировать в мягких условиях линейные полимеры с легкодеградируемыми функциональными группами в основной цепи. Один из классов мономеров, радикально полимеризующихся с раскрытием цикла, - циклические кетенацетали, представляют собой вещества, у которых два атома кислорода расположены у двойной связи, при этом в результате раскрытия циклов подобных соединений образуются алифатические полиэфиры (рис. 2):

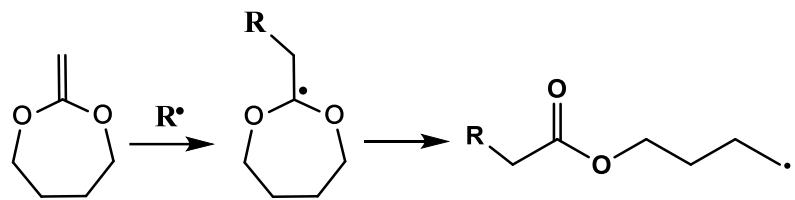


Рисунок 2. Полимеризация МДО с раскрытием цикла.

Основная ценность получаемых полимеров заключается в том, что они содержат встроенные в основную углерод-углеродную цепь гидролитически и ферментативно расщепляемые эфирные связи (рис. 3). Это способствует решению экологических проблем, связанных с невозможностью разложения в естественных условиях таких крупнотоннажных полимеров, как полиэтилен (ПЭ), полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) и так далее [1].



Рисунок 3. Сополимеризация ЦКА с виниловыми мономерами.

¹При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [21] Заремский М.Ю., Алиев Э.Э. / Кинетические особенности радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла // Высокомолекулярные соединения, Серия С. — 2024. — Т. 66 — № 2. — С. 135–156.

Класс мономеров циклических кетенацеталей достаточно ограничен и включает в себя около 30 соединений, способных к полимеризации. Однако мономеры данного класса не всегда полимеризуются со 100% раскрытием цикла, что может привести к образованию соединений, не представляющих практической ценности — полиацеталей (рис. 4) [2].

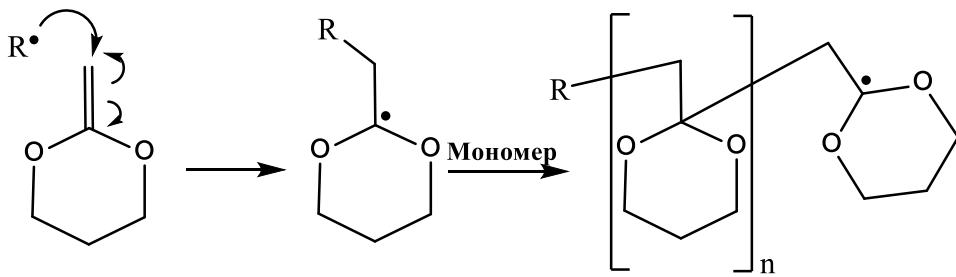
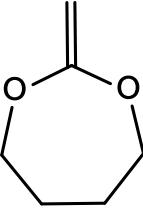
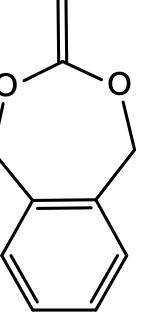


Рисунок 4. Образование полиацеталей при полимеризации ЦКА.

При анализе представленных в литературе сведений о радикальной полимеризации ЦКА мы столкнулись с противоречивостью результатов (табл. 1). К примеру, увеличение лишь времени полимеризации семичленного циклического кетенацетала МДО приводит к уменьшению конверсии, а уменьшение концентрации инициатора – к увеличению выхода полимера [21]. Сведения о радикальной полимеризации БМДО также противоречивы: при сходных условиях реакции в одних случаях полимеризация практически не протекает, а в других — достигает глубоких степеней превращения. Представленные в литературе сведения об условиях инициирования полимеризации циклических кетенацеталей являются довольно специфичными. Применяемые концентрации инициатора для ЦКА на 2-3 порядка превышают используемые для полимеризации виниловых мономеров (табл. 1). Возможно, что использование предельно высоких концентраций инициатора обусловлено крайне низкой активностью мономеров.

Для инициирования полимеризации циклических кетенацеталей применяют в основном два термических инициатора: азобisisобутиронитрил (ДАК) в температурном интервале 50-80 °С и ди-трет-бутилпероксид (ДТБП) – при 120 - 140 °С [4, 10, 11], сведения о применении диацильных перекисидов в литературных источниках единичны и ограничиваются перекисью бензоила [15]. В ряде работ для полимеризации ЦКА используют безактивационное фотоинициирование в присутствии Irgacure 184, бензоиновых эфиров и др. фотоинициаторов [15, 16].

Таблица 1 — Сведения об условиях радикальной полимеризации МДО и БМДО.

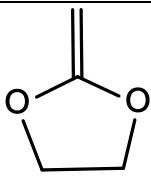
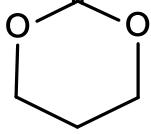
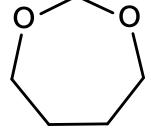
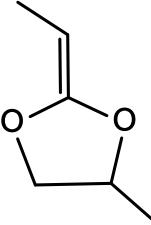
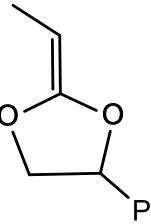
Мономер	Инициатор	[I], моль.%	T, °C	t, ч	Конверсия, %	Источник
	ДАК	2	50	48	70	[3]
				72	59	[4]
		2	60	3	99	[5]
				68	18	[6]
		1	65	20	86	[7]
		2.5	70	12	80	[8]
		1.2	85	24	97	[9]
	ДТБП	0.5-3	120	6	90	[10]
		2	120	72	86	[11]
		2	125	15	64	[4]
		2.5	120	15	43	[11]
	ДТБП	3	120	24	< 5	[10]
		1.6	120	48	39	[12]
		1 вес.%	120	18	40	[13]
		2	120	8	56	[14]

В работе L.Morris изучена зависимость скорости полимеризации МДО от концентрации инициатора ДАК при температуре 65 °C [17]. По мере увеличения концентрации инициатора ДАК с 0.04 до 0.36 М скорость полимеризации увеличивается, однако однозначно определить порядок реакции по инициатору не представляется возможным ввиду большого разброса данных.

Рост цепи ЦКА сопровождается раскрытием циклического кетенаацетала, при этом одним из факторов, влияющих на степень раскрытия цикла, служит механизм полимеризации. Так, при катионной полимеризации ЦКА даже при довольно высоких температурах (порядка 130-180 °C)

достичь полного раскрытия цикла не удается (табл. 2), протекает в основном виниловая полимеризация с образованием полиацеталей [18, 19]. Два ключевых фактора, регулирующих степень раскрытия цикла в катионной полимеризации, — это стерические затруднения и стабильность промежуточных продуктов реакции (табл. 2).

Таблица 2 — Степень раскрытия ЦКА при катионной полимеризации [18, 19].

Мономер	t, ч	T, °C	Степень раскрытия цикла, %
	48	185	72
	18	165	70
	18	133	67
	48	180	43
	48	160	42
	20	138	18
	24	165	58
	24	75	50
	24	20	42
	2	Комнатная (фотополимеризация)	3
	2	Комнатная (фотополимеризация)	54

Несмотря на возможность проведения катионной полимеризации ЦКА при комнатной температуре, синтез чистых полиэфиров данным методом остаётся труднореализуемым.

Радикальной полимеризацией ЦКА удается добиться полного раскрытия цикла и получения чистого полиэфира с более высокими молекулярными массами и скоростями по сравнению с катионной полимеризацией (табл. 3).

Таблица 3 — Радикальная и катионная полимеризация 2-метилен-1,3-диоксепана [4, 15, 18].

	Катионная полимеризация	Радикальная полимеризация	
Система (инициатор, температура, время)	Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂ (0.06 мол.%), 165 °C, 48 ч	ДТБП (2 мол.%), 125 °C, 15 ч	ДАК (0.1 мол.%), 60 °C, 48 ч
M _n	753	10000	26000
Степень раскрытия цикла, %	62	100	100
Конверсия, %	51,5	64	49

На степень раскрытия цикла влияют несколько факторов: природа мономера, в том числе размер цикла, наличие заместителей и их строение, условия полимеризации. К примеру, 100 % раскрытие цикла пятичленного незамещенного 2-метилен-1,3-диоксолана в радикальной полимеризации происходит лишь при достаточно высокой температуре 160 °C [20], однако введение фенильного заместителя в 4 положение диоксоланового кольца позволяет достичь полного раскрытия цикла в широком температурном интервале 30-150 °C [21-23]. В противоположность классической радикальной полимеризации, в контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) добиться полного раскрытия цикла в МФДЛ не удается; с повышением температуры наблюдается увеличение степени раскрытия цикла: так, при повышении температуры от 80 до 120 °C степень раскрытия цикла увеличивается с 38 % до 67 % [20, 21].

Замена фенильного заместителя в диоксолановом кольце на алифатический [24] приводит к полному раскрытию цикла только при полимеризации в растворе при высокой температуре, при этом чем объемнее алкильный заместитель, тем выше степень раскрытия цикла (табл. 4).

Таблица 4 — Степень раскрытия цикла пятичленных кетенацеталей.

Мономер	Условия полимеризации	Степень раскрытия цикла, %	Источники
	50 °C, в массе 65 °C, в ТГФ 120 °C, в массе 125 °C, в tBuOH 150°C, в массе 160°C, в массе	51 49 75 83 83 100	25 7 25 4 25 20
	30 °C, фотополимеризация 70°C, в массе 120°C, в массе 120 °C, ATRP, в массе 124 °C, 39 % раствор в бензоле	100 100 100 54 100	22 22 22 20 23
	60 °C, в массе 80 °C, в массе 110 °C, в массе 110 °C, 50% раствор в бензоле	50 63 78 100	24
	60 °C, в массе 80 °C, в массе 110 °C, в массе 110 °C, 50 % раствор в бензоле	55 65 88 100	24

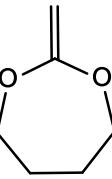
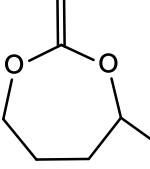
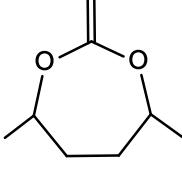
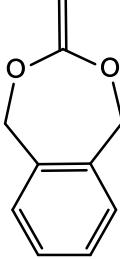
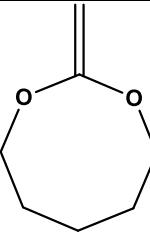
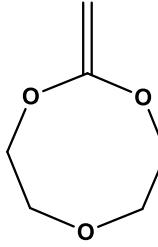
Шестичленные ЦКА полимеризуются с раскрытием цикла довольно плохо в силу их низкого напряжения. В отличие от пятичленных циклов полное раскрытие циклов незамещенного 6-членного ЦКА не происходит и при высоких температурах. Введение боковых ароматических заместителей не способствует раскрытию цикла в отличие от введение алкильных заместителей (табл. 5). Сходство с пятичленными циклами заключается в активирующем влиянии температуры на степень раскрытия цикла.

Таблица 5 — Степень раскрытия цикла шестичленных кетенацеталей.

Мономер	Условия полимеризации	Степень раскрытия цикла, в %	Источники
	50 °C, в массе 100 °C, в массе 130 °C, в пиридине 150 °C, в массе	32 47 85 61	25 25 4 25
	50 °C, в массе 125 °C, в массе	62 85	8
	Комн, Фотополимеризация 80 °C, в массе 120 °C, в массе	0 0 0	26
	Комн, фотополимеризация 110 °C, в массе 110 °C, в диоксане	0 0 0	26
	120 °C, разбавленный раствор в бензole	100	8

В большинстве представленных в научной литературе работ степень раскрытия в случае семи- и восьмичленных циклов достигает 100 %, что позволяет получать свободные от циклических поликацеталей разлагаемые сложные полиэфиры, однако представленные в работе [9] значения степени раскрытия циклов несколько отличаются (табл. 6). Повышение температуры полимеризации позволяет увеличить степень раскрытия цикла в радикальной полимеризации также для шести- и семичленных циклов.

Таблица 6 — Влияние условий полимеризации на степень раскрытия цикла 7- и 8-членных циклических кетенацеталей.

Мономер	Условия полимеризации	Степень раскрытия цикла, %	Источники
	Фотополимеризация при 25°C	100	15
	Фотополимеризация при 25°C 50 °C, в массе	88 100	9 27
	50-150 °C, в массе	100	25
	60 °C, в массе	100	28
	65 °C, в массе	100	29
	Фотополимеризация при 25 °C	67	9
	85°C в массе	95	9
	120°C в массе	100	11
	Фотополимеризация при 25°C	76	9
	80-120 °C, ATRP	100	30
	85 °C, в массе	45	7
	120°C, в массе	100	11
	65 °C, в ТГФ	99.8	7
	Фотополимеризация при 25°C	94	9
	65-85 °C, в tBuOH	98	31
	70 °C, в хлорбензоле	100	32
	85 °C, в массе	80	9

Так, в ряде публикаций методом ЯМР подтверждается возможность внутри- или межмолекулярного переноса атома Н при полимеризации кетенацеталей, в результате которого образуются коротко- и длинноцепочечные боковые сложноэфирные ответвления, при этом разделить вклад каждого переноса с помощью метода ЯМР представляет собой довольно сложную задачу [33]. Возможность внутри- и межмолекулярного переноса наиболее подробно изучены в полимеризации МДО. Согласно квантово-химическому расчету [34] возможны несколько реакций внутримолекулярного Н-переноса 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- и 1,8-, поскольку они имеют примерно одинаковую энергию активации. Методом ЯМР удалось экспериментально подтвердить 1,4- и 1,7-перенос, однако возможность 1,4-переноса ставится под сомнение рядом авторов [17, 27] (рис. 5).

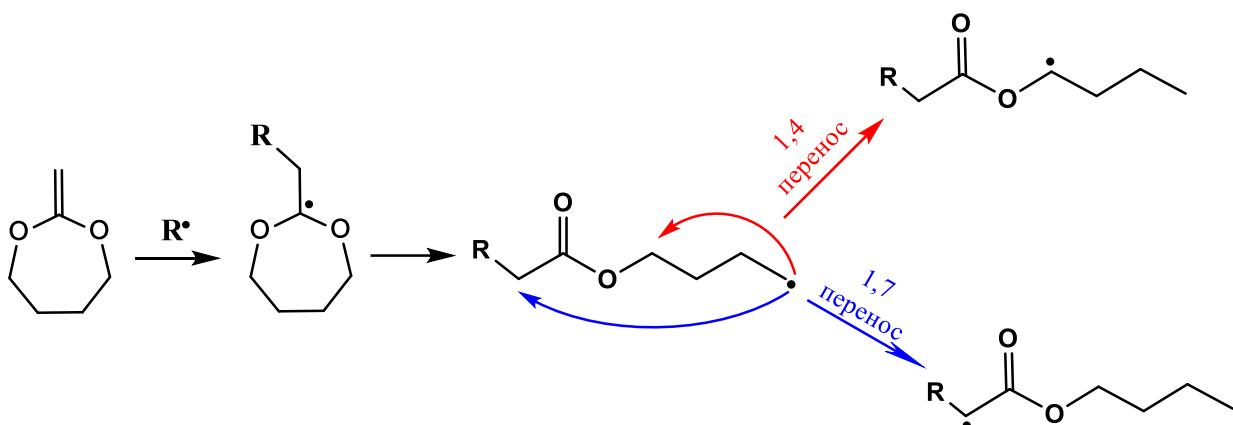


Рисунок 5. 1,4 и 1,7-перенос атома водорода при полимеризации МДО.

Несмотря на тождество повторяющегося звена поли(2-метилен-1,3-диоксепан) (ПМДО) со звеном поликапролактона (ПКЛ), наличие разветвлений в цепи затрудняет процесс кристаллизации ПМДО. Подобным разветвленным соединениям довольно трудно сформировать упорядоченную структуру дальнего порядка. По представленным в литературе сведениям степень разветвления ПМДО варьируются в широком диапазоне (табл. 7).

Таблица 7 — Степень разветвления ПМДО.

Степень разветвления ПМДО	Температура, °С	Источник
10%	65	7,16
20%	65	27
29%	50	35
0.5-3%	65	17

Внутримолекулярный перенос атома Н также характерен и для 2-метилен-4-метил-1,3-диоксепана [28]. Введение фенильного заместителя в структуру цикла 2-метилен-1,3-диоксепана сводит практически к нулю вероятность 1,7-переноса [30, 36, 37] (рис. 6):

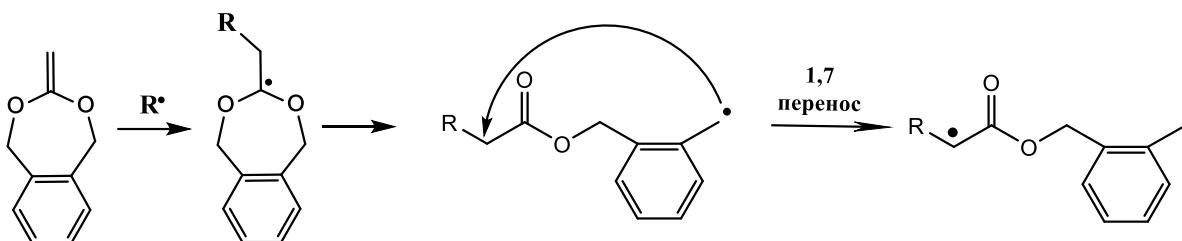


Рисунок 6. Реакция внутримолекулярного переноса при полимеризации БМДО.

Для 5- и 6-членных ЦКА вероятность внутри- и межмолекулярного переноса крайне мала и достигает 7 % и 1.4 % соответственно [7]. При полимеризации 8-членных циклов, к примеру 2-метилен-1,3,6-триоксоканы (МТС) [31], степень разветвления составляет 15 %, при этом на степень ветвления оказывала влияние только концентрация мономера.

Сведений о влиянии концентрации мономера на скорость полимеризации в литературе представлено немного. Группа немецких ученых во главе с Mehner исследовали влияние концентрации мономера МТС на скорость полимеризации [31]. Так, скорость полимеризации увеличивается в 2 раза при увеличении концентрации мономера с 2 до 8 М, что говорит о том, что скорость полимеризации по мономеру имеет порядок $\frac{1}{2}$. Однако следует отметить, что полученные данные не совпадают с результатами, представленными в той же работе, где при 65 и 85 °C наблюдалось идеальное спрямление кинетических кривых полимеризации в координатах уравнения первого порядка по мономеру.

Исследования влияния температуры на скорость полимеризации ЦКА с раскрытием цикла представлены в ограниченном объеме и противоречивы. Так, при повышении температуры реакции с 65 до 85 °C при низкой концентрации мономера МТС (2 М) скорость возрастает в 11 раз, а при полимеризации в масце – в 7 раз [31].

Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных радикальной полимеризацией ЦКА, обладают рядом особенностей. Во-первых, значения молекулярных масс синтезированных полимеров довольно низки и составляют порядка $10^3\text{-}10^4$ для ПМДО, а для 5- и 6-членных поликетенацеталей – 3-5 кДа [10,25]. Во-вторых, согласно работе Morris, девятикратное повышение концентрации инициатора с 0.04 до 0.36 М не приводило к закономерному изменению молекулярных масс полимера, разброс значений носил случайный характер [17].

Во время полимеризации ЦКА молекулярные массы продуктов повышаются по мере роста конверсии, причём скорость этого увеличения значительно возрастает ближе к концу реакции [21]. К примеру, при полимеризации МТС в присутствии ДАК наблюдается трехкратный рост молекулярной массы в интервале 60-90 % конверсии. По мнению автора причина такого роста связана с преобладающими реакциями разветвления на глубоких конверсиях [31]. Подобная тенденция резкого увеличения молекулярной массы при высоких степенях превращения наблюдалась и при полимеризации МДО при 65°C [8].

1.2. Контролируемая радикальная полимеризация циклических кетенацеталей

Радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи (также называемая контролируемая, псевдоживая) характеризуются рядом преимуществ, среди которых синтез полимеров с хорошим контролем молекулярных масс, полидисперсности и сложной архитектуры (привитые, сверхразветвленные, звездообразные) [38-40]. Это расширяет перспективы полученных полимеров и их привлекательность для масштабного промышленного применения. Сочетание ROP с обратимой деактивацией цепи позволяет синтезировать не только разлагаемые сополимеры с низкими коэффициентами полидисперсности, но и с низкой степенью усадки [41, 42].

Первые работы по псевдоживой полимеризации ЦКА были опубликованы в 1996 году группой американских ученых во главе с Wei [43]. Так, полимеризация МДО, инициированная ДТБП, в присутствии нитроксила ТЕМПО при соотношении нитроксила к инициатору 1.6-1.8 позволяет синтезировать полимер с коэффициентом полидисперсности 1.2-1.3. По мере увеличения указанного соотношения наблюдается снижение коэффициента полидисперсности. Доказательством живой полимеризации являлся линейный рост молекулярной массы полимера с конверсией. Авторы в качестве возможного механизма псевдоживой полимеризации МДО предложили следующий вариант, согласно которому на конце растущего радикала роста формируется лабильная группа $\sim\text{CH}_2\text{-TEMPO}$ (рис. 7):

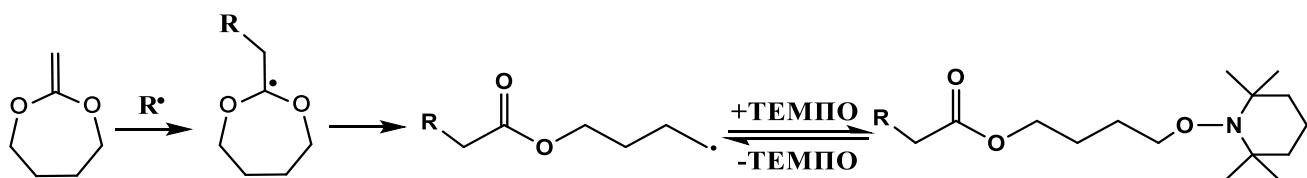


Рисунок 7. Предложенный Wei механизм полимеризации МДО под действием нитроксила ТЕМПО.

Сомнения в достоверности результатов данной работы высказывались французскими учёными [8]. Во-первых, образующаяся связь между растущим первичным радикалом МДО и

ТЕМПО довольно прочная, что делает невозможным осуществление обратимого взаимодействия. Во-вторых, период полураспада ДТБП при 125 °С составляет 10 ч, что делает невозможным мгновенное инициирование. В-третьих, полимер осаждали в 160-кратный избыток гексана, что сопровождается неполнотой выделения полимера и потерей его низкомолекулярной фракции.

Псевдоживая полимеризация под действием нитроксидов других представителей кетенацеталей – МФДЛ и БМДО – была подробно изучена группой французских ученых [10, 44, 45, 46, 47, 48]. Вероятность протекания псевдоживой полимеризации с возможностью контролирования ММР у данных мономеров выше, что обусловлено стабилизацией радикалов роста фенильным (ароматическим) заместителем: у МФДЛ образующийся радикал роста идентичен стирольному, а при полимеризации БМДО образуется бензильный радикал (рис. 8).

При полимеризации БМДО с использованием четырёх различных алcoxаминовых инициаторов на основе нитроксила SG1 (BlocBuilder MA, MONAMS, бензил-SG1 и стирил-SG1) наблюдается примерно одинаковый выход полимера и сходные молекулярно-массовые характеристики. Это указывает на то, что в процессах полимеризации с раскрытием цикла кетенацеталей, аналогично полимеризации виниловых мономеров, ключевым фактором, определяющим закономерности реакции, является не природа инициирующего радикала, а только тип нитроксильного радикала.

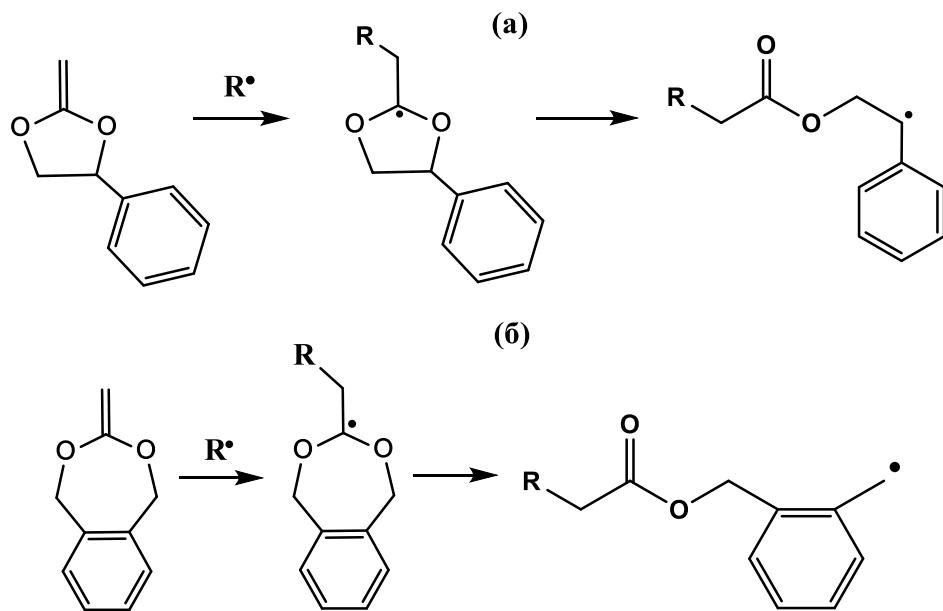


Рисунок 8. Радикалы роста МФДЛ (а) и БМДО (б) при радикальной полимеризации.

Инициированная алcoxамином MONAMS полимеризация МФДЛ и БМДО протекает с практически одинаковой начальной скоростью при 120 °С, увеличение температуры на 20

градусов не приводит к изменению в начальной скорости полимеризации ЦКА [49]. Также при полимеризации обоих мономеров наблюдается увеличение коэффициента полидисперсности до 3 по ходу реакции по причине накопления «мертвой» низкомолекулярной фракции. Доля живых цепей по ходу полимеризации к 50 %-ной конверсии падает до 0 в случае с МФДЛ и до 20-30 % с БМДО. Согласно авторам, причина такого поведения ЦКА связана с двумя факторами: термическим разложением нитроксильного радикала SG1 и необратимым захватом циклического радикала роста кетенацетала SG1 с дальнейшим разложением по связи CO-N и образованием азотцентрированного радикала (рис. 9):

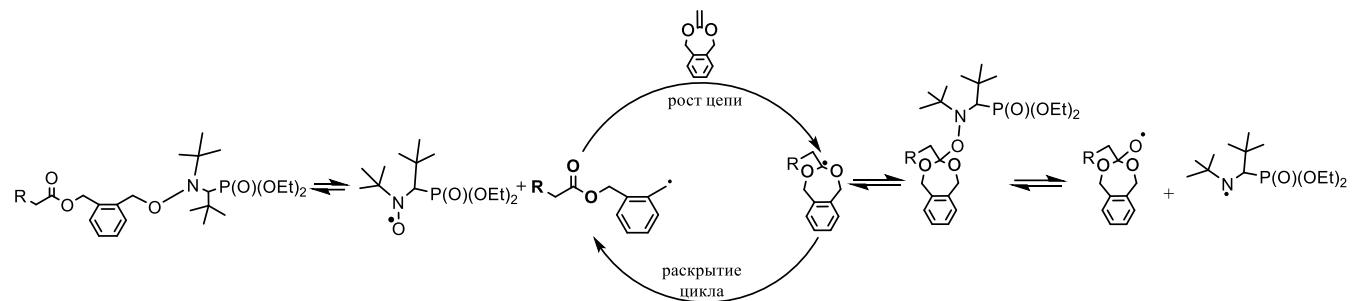


Рисунок 9. Термическое разложение промежуточного аддукта при полимеризации БМДО в присутствии нитроксильного радикала SG1.

При полимеризации МФДЛ по механизму ATRP, инициированной системой бромизобутират / CuBr / 2,2'-бипиридинил, степень раскрытия цикла ниже, чем при классической и нитроксильной полимеризации. Она составляет от 30 до 60 % и сильно зависит от температуры. К примеру, раскрытие цикла преобладает над виниловым присоединением только при более высоких температурах ($> 120^{\circ}\text{C}$) [50]. Полимеризация МФДЛ в присутствии системы бромизобутират / CuBr / 2,2'-бипиридинил протекает одновременно по двум механизмам: радикальному и катионному [20]. Компонент каталитической системы CuBr играет двойную роль: помимо функции катализатора "живой" радикальной полимеризации, он также служит инициатором катионной полимеризации МФДЛ с раскрытием циклической структуры. В результате одновременного протекания двух процессов хроматограмма синтезированного полимера – бимодальная, ее высокомолекулярная ветвь соответствует ионной полимеризации. Для подавление катионной полимеризации в систему добавлялся пиридин (2 вес.%), что приводило к вырождению высокомолекулярной области. В температурном диапазоне 85-140°C наблюдался линейный рост молекулярной массы полимера с конверсией и низкий коэффициент полидисперсности. По сравнению с классической полимеризацией скорость полимеризации МФДЛ, конверсия, молекулярные массы при ATRP выше, а степень раскрытия цикла ниже (табл. 8). Причина такого поведения остается неясной.

Таблица 8 — Сравнение характеристик полимеров ПМФДЛ, полученных разными методами полимеризации [18].

	Условия полимеризации	Конверсия, %	M _w	M _w /M _n	Степень раскрытия цикла, %
ATRP	бромизобутират/CuBr/2,2'-бипиридил (2 мол.%), 120°C, 32ч	72	9720	1.2	54
Радикальная полимеризация	ДТБП (2 мол.%), 120 °C, 35 ч	32	17600	3.2	100

В отличие от МФДЛ ATRP полимеризация БМДО протекает со 100% раскрытием цикла в системе бромизобутират / CuBr / 2,2'-бипиридил [28] (рис. 10).

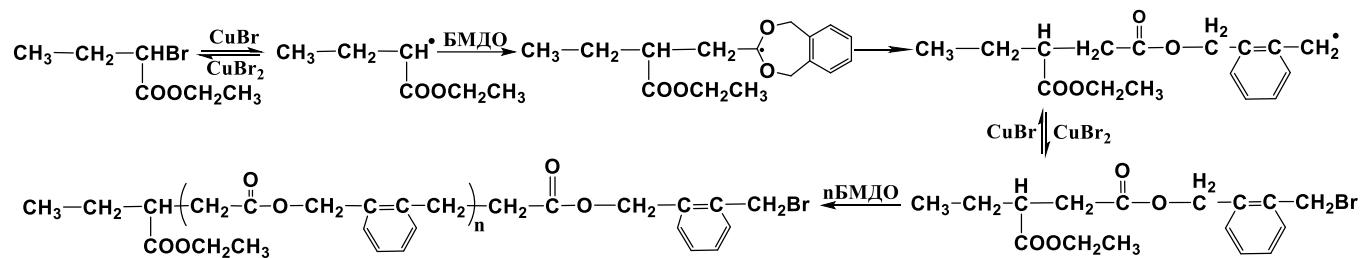


Рисунок 10. Механизм ATRP полимеризации БМДО.

По мнению авторов статьи снятие напряжения семичленного циклического радикала и образование более стабильного бензильного радикала могут быть движущими силами раскрытия цикла. Также как и с МФДЛ, при полимеризации БМДО методом ATRP скорость полимеризации выше, чем в классической полимеризации, а полученный полиэфир имеет более низкий коэффициент полидисперсности (табл. 9). Живой процесс гомополимеризации БМДО реализуется в температурном диапазоне 80 - 140 °C.

Первые сведения о полимеризации ЦКА по механизму RAFT были опубликованы в 2002 году: радикальную полимеризацию с раскрытием цикла БМДО проводили в присутствии RAFT-агента 1-(этоксикарбонил)проп-1-ил-дитиобензоата (ЭПДТБ) и инициатора дикумилпероксида (ДКП) [12].

Таблица 9 — Сравнение характеристик полимеров ПБМДО, полученных разными методами полимеризации [28].

	Условия полимеризации	Конверсия, %	M_w	M_w/M_n	Степень раскрытия цикла, %
ATRP	бромизобутират/CuBr/ 2,2'-бипиридин (2 мол.%), 120°C, 48 ч	73	9200	1.2	100
Радикальная полимеризация	ДТБП (2 мол.%), 120 °C, 48 ч	39	10800	4.9	100

Также, как и в ATRP, полимеризация по RAFT механизму по сравнению с обычной свободнорадикальной полимеризацией с раскрытием цикла, инициированной ДТБП при 120 °C в течение 48 ч, протекает с более высокой скоростью, молекулярной массой и конверсией (табл. 10). Живой процесс при полимеризации в растворе БМДО подтверждался линейным ростом молекулярной массы полимера с конверсией, низким коэффициентом полидисперсности и симметричной ГПХ кривой. Напротив, при полимеризации в масле коэффициент полидисперсности был высоким (1.53-1.76) и отсутствовал линейный рост молекулярной массы с конверсий, что связывали с увеличением вероятности взаимодействия между интермедиатом и радикалом роста. Полимеризация БМДО по RAFT механизму при более низких температурах (90 °C) не протекает вовсе. Примечательно также и то, что RAFT-полимеризация БМДО протекает при низкой концентрации инициатора (0.16 мол.%) в отличие от свободно радикальной полимеризации. По данному вопросу в статье каких-либо разъяснений не приводится.

Таблица 10 — Сравнение характеристик полимеров ПБМДО, полученных RAFT и классической полимеризацией [10].

	Условия полимеризации	Конверсия, %	M_w	Коэффициент полидисперсности	Степень раскрытия цикла, %
RAFT	ЭПДТБ/ ДКП (0.16 моль.%), 120 °C, 42 ч, в растворе	66	8900	1.3	100
Радикальная полимеризация	ДТБП (2 моль.%), 120 °C, 48 ч, в массе	39	10800	4.9	100

В литературе также представлены сведения о RAFT-гомополимеризации МДО с использованием MADIX-агентов на основе ксантатов, которые используют при полимеризации крайне неактивных мономеров, таких как винилацетат или винилпирролидон. В целях контролируемой гомополимеризации МДО была исследована эффективность четырех ксантатов (рис. 11):

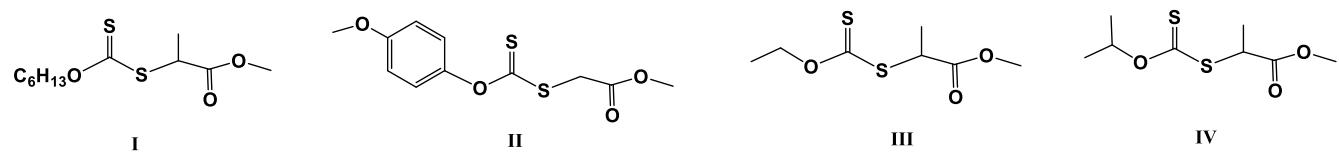


Рисунок 11. RAFT-ксантаты, используемые для гомополимеризации МДО.

При полимеризации МДО, инициированной ДАК при 60 °C с использованием агентов I, III и IV, выход полимера находился в диапазоне 17 – 22 %, тогда как при применении агента II он не превышал 2 % [51]. Однако полимеризация, проведенная при 90 °C в присутствии агента II, позволила повысить конверсию до 17 %. Гомополимеры МДО, синтезированные в присутствии ксантатов, характеризовались высоким коэффициентом полидисперсности (1.4-1.9) и сравнительно низкими молекулярными массами (2.8-5.6 кДа). При полимеризации в присутствии агентов I, III и IV наблюдалась фрагментация стабилизирующей Z-группы с образованием карбонодитиоатных групп, что приводило к потере контроля над

полимеризационным процессом. Повышенная стабильность Z-группы агента II позволяла эффективно регулировать молекулярные массы МДО.

В отличие от описанных семичленных ЦКА применение ОПЦ-агентов на основе ксантатов или дитиобензоата для контролируемой RAFT полимеризации 4,7-диметил-2-метилен-1,3-диоксепана (ДММДО) оказалось неудачным: получались олигомеры с ММ до 1500 Да [52].

1.3. Кинетика сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами

Основная сложность при синтезе легкоразлагаемых сополимеров заключается в получении равномерного распределения гидролизуемых фрагментов ЦКА вдоль полимерной цепи винилового мономера. Активность ЦКА в радикальной полимеризации намного ниже, чем у виниловых мономеров. Это приводит к тому, что в эквимольных смесях винилового и циклического мономера в полимерную цепь встраиваются всего несколько звеньев ЦКА, поэтому для получения функционального и при этом легкоразлагаемого сополимера следует циклический мономер брать в избытке по отношению к виниловому в составе мономерной смеси.

Сведений по активностям ЦКА в радикальной сополимеризации в литературе представлено немного и они противоречивы. К примеру, константы сополимеризации, определенные для системы МДО-ММА, отличаются довольно сильно: по одним данным, при 40°C $r_{\text{MDO}} = 0.04$, $r_{\text{MMA}} = 3.5$ [53], а по другим при увеличении температуры до 120°C - $r_{\text{MDO}} = 0.057$, $r_{\text{MMA}} = 34.12$ [54], а при сополимеризации с N-винилпирролидоном (НВП) определенные константы также сильно разнятся: $r_{\text{MDO}} = 0.014$, $r_{\text{NVP}} = 6.31$ (60°C) и $r_{\text{MDO}} = 0.081$, $r_{\text{NVP}} = 9.25$ (70°C) [8].

По определению констант сополимеризации МФДЛ с виниловыми мономерами в литературе представлено лишь две работы [44, 55]. Так, МФДЛ на порядок более активный при сополимеризации с MMA, чем 7-членный МДО, что означает более высокое содержание раскрытоого 5-членного цикла в сополимере ($r_{\text{MFDL}} = 0.01$, $r_{\text{MMA}} = 4$, $r_{\text{MDO}} = 0.057$, $r_{\text{MMA}} = 34.12$) [54]. При сополимеризации 5-членного цикла с другим метакрилатным мономером - олигоэтиленгликольметакрилатом ОЭГМА активность ЦКА также низкая и падает до нуля ($r_{\text{MFDL}} = 0$, $r_{\text{OEGMA}} = 6.95$) [55]. Активность МДО ниже в несколько раз по сравнению с активностью винилацетата, который сам демонстрирует довольно низкую реакционную способность ($r_{\text{MDO}} = 0.93$, $r_{\text{VAc}} = 1.71$) [56].

Наличие бензольного кольца, стабилизирующего радикал роста, позволяет повысить активность циклических кетенацеталей. К примеру, в сополимеризации БМДО с такими

виниловыми мономерами, как MMA ($r_{\text{БМДО}} = 0.53$, $r_{\text{ММА}} = 1.96$) и стирол ($r_{\text{БМДО}} = 1.08$, $r_{\text{СТ}} = 8.53$), активности ЦКА выше по сравнению с МДО и МФДЛ [36, 37].

Сведения о кинетике сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами крайне ограничены. Известно, что по мере увеличения содержания кетенацетала в мономерной смеси наблюдается уменьшение молекулярной массы полученного сополимера и конверсии. К примеру, при сополимеризации БМДО с MMA по мере увеличения содержания ЦКА в мономерной смеси с 0 до 50 % ММ полимера падает в 9 раз, а конверсия в 2 раза [37]. В случае с МДО наблюдается схожая картина при полимеризации со стиролом. По мере увеличения содержания МДО с 70 до 80 мольных процентов в мономерной смеси ММ полученного сополимера падает вдвое, а конверсия – на 8 % [57].

Возможность получения легкоразлагаемого ПС представляет собой актуальную задачу, ведь чистый полистирол крайне сложно поддается биоразложению. Сведения о возможности полимеризации МДО со стиролом противоречивы. По представленным данным L.Morris при радикальной сополимеризации в соотношении $f_{\text{МДО}}:f_{\text{СТ}} = 3:2$, проведенной при температуре 30 °C, в полученном продукте отсутствуют легкоразлагаемые фрагменты, что говорит о крайне низкой активности МДО, то есть ЦКА фактически выступает в качестве растворителя для гомополимеризации винилового мономера [17]. Напротив, в работах Bailey [4] и Xu [57] показано, что сополимеризация этих сомономеров при более высокой температуре 120 °C позволяет получить сополимеры с содержанием МДО в конечном продукте более 20 %. По мере увеличения содержания легкоразлагаемого фрагмента в мономерной смеси наблюдается уменьшение молекулярных масс полученного сополимера. Закономерности в зависимости выхода и полидисперсности сополимера от содержания МДО в работах обнаружено не было.

Радикальная сополимеризация стирола с 8- и 5-членными циклами протекает легче по сравнению с 7-членными циклами. Так, при сополимеризации стирола с МТС при эквимольном соотношении мономерной смеси в течение 24 часов содержание разлагаемых звеньев в сополимере достигает 24 %, а конверсия составляет 57 % [31], в случае с МФДЛ сополимеризация со стиролом протекает еще легче и содержание ЦКА составляет 32 % [58].

Сополимеризация пяти- и семичленных ЦКА с метакриловыми эфирами протекает легче по сравнению с сополимеризацией со стиролом и сильно зависит от условий полимеризации. Так, при одинаковых условиях ($T = 120$ °C, ДТБП) и времени полимеризации ($t = 24$ ч) содержание звеньев МФДЛ в сополимере с MMA на 12 % выше, чем в сополимере со стиролом [58]. Схожие тенденции наблюдаются и при сополимеризации MMA с МДО ($F_{\text{МДО}} = 33$ %) и БМДО ($F_{\text{БМДО}} = 13\%$) на предельных конверсиях (табл. 11) [8].

Таблица 11 — Сополимеризация ММА с кетенацеталями [8].

Сомономер	Условия сополимеризации	$f_{ЦКА}$, %	$F_{ЦКА}$, %
МДО	ДТБП, 120 °C, 12 ч	50	33
	ДАК, 50 °C, 48 ч		25
БМДО	ДАК, 50 °C, 45 ч	50	13

Примечательно, что при PLP-сополимеризации МДО с ММА в эквимольном соотношении содержание МДО в сополимере крайне низкое ($F_{мдo} = 3.61\%$). Одной из возможных причин этого понижения является низкая температура проведения реакции полимеризации.

Радикальная сополимеризация ММА с 8-членными циклами протекает аналогично сополимеризации с 7-членными циклами [32].

В литературе также представлена информация о блок-сополимеризации семичленных ЦКА с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА), инициированной макроазоинициатором на основе ПЭГ. При одинаковых условиях сополимеризации ДМАЭМА с БМДО последний проявляет более высокую активность по сравнению с МДО, то есть наличие фенильного заместителя позволяет повысить активность мономера [59, 60] (табл. 12).

Таблица 12 — Сополимеризация ДМАЭМА с 7-членными кетенацеталями [59, 60].

	Условия полимеризации	$f_{ЦКА}$, %	$F_{ЦКА}$, %
МДО	ПЭГ-макроинициатор, 70 °C, 24 ч	50	10
БМДО		50	16

Сополимеризация МДО с другим представителем метакриловых эфиров — глицидилметакрилатом протекает также легко. Так, за 3 часа полимеризации содержание легкоразлагаемых звеньев в сополимере составляет более 20 мол.% при $f_{мдo} > 0.5$ [5].

Радикальная сополимеризация ЦКА с акрилонитрилом несколько отличается от сополимеризации с другими мономерами, сильное влияние оказывает структура мономера. Особенность заключается в том, что при сополимеризации не происходит полного раскрытия цикла у некоторых ЦКА, а содержание фрагментов ЦКА в сополимере выше, чем при сополимеризации со стиролом. По мнению авторов неполнота раскрытия циклов у ЦКА возможно связана с электрофильно-нуклеофильным взаимодействием между мономерами. Так, под действием инициирующей системы при сополимеризации между электроннодефицитным акрилонитрилом и электроннообогащенным ДММДО в эквимольном соотношении мономерной

смеси процент раскрытия циклов ЦКА в сополимере достигал 70 % при их общем содержании около 51 % [61]. Обращает на себя внимание также тот факт, что содержание ДММДО в сополимере не сильно зависит от состава мономерной смеси. Это говорит о том, что образуется чередующийся сополимер независимо от состава исходной смеси (табл. 13). Схожие тенденции при сополимеризации с акрилонитрилом отмечены и у МФДЛ [62].

Таблица 13 — Условия сополимеризации ДММДО и АН [58].

$f_{\text{ДММДО}}:f_{\text{АН}}$	Условия сополимеризации	$F_{\text{ДММДО}}, \%$
30:70	110°C, 48 ч, EBB/CuBr/bpy = 1:1:3 (мольное соотношение)	53
50:50		51
70:30		48

Подобное поведение, слабое влияние состава мономерной смеси на конечное содержание ЦКА в полимере и неполнота раскрытия цикла кетенацетала ($\approx 20\%$), наблюдается и при сополимеризации ДММДО с МА.

При сополимеризации МДО с МА активность ЦКА в несколько раз ниже, на состав полученного сополимера сильно влияет состав мономерной смеси, степень раскрытия ЦКА в сополимере составляет 100 % (табл. 14).

Таблица 14 — Условия сополимеризации МДО с метилакрилатом [63].

$f_{\text{МДО}}:f_{\text{МА}}$	Условие сополимеризации	$F_{\text{МДО}}, \%$
85:15	ДАК (2 мол.%), 50°C, 24 ч	17.9
50:50		4.2
33:67		1.2

При сополимеризации БМДО с бутилакрилатом увеличение содержания ЦКА в мономерной смеси приводит к уменьшению скорости полимеризации и к более низким конверсиям [64].

Интересна с точки зрения равномерного распределения звеньев ЦКА сополимеризация МДО с винилацетатом в силу низкой активности обоих мономеров. Исследование, проведенное Undin, J, показало, что в синтезированных сополимерах происходит рандомное распределение звеньев ЦКА вдоль цепи полимера [65].

1.4. Контролируемая сополимеризация циклических кетенацеталей с виниловыми мономерами

При свободно радикальной сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами наблюдается композиционная неоднородность макромолекул по составу. В случае контролируемой радикальной полимеризации наблюдается композиционная неоднородность внутри полимерной цепи, при этом состав макромолекул остается примерно одинаковым.

Группа ученых во главе с Siegwart синтезировала и охарактеризовала сополимеры БМДО с НИПАМ, полученные двумя механизмами – RAFT и ATRP (табл. 15). Сополимеры, синтезированные RAFT полимеризацией, обладали более низкими ММ и узкими ММР по сравнению с ATRP-полимеризацией [66].

Таблица 15 — Сравнение характеристик сополимеров БМДО-НИПАМ, полученных RAFT и ATRP сополимеризацией [66].

Тип полимеризации	Условия сополимеризации	$f_{\text{БМДО}}$, %	M_w/M_n	M_n	$F_{\text{БМДО}}$, %
ATRP	2-метил-хлорпропионат (1 мол.%) / Трис(2-диметиламиноэтил)амин (10 мол.%) / CuCl (10 мол.%), 35°C, 10 ч	26.3	1.75	50000	13
RAFT	ДАК (5 мол.%) / S-1-додецил-S'-(α,α' -диметил- α'' -уксусная кислота) тритиокарбонат (1 мол.%), 60°C, 10 ч	30	1.31	9900	14

При RAFT сополимеризации винилацетата и МДО, инициированной системой ДАК (0.1 мол.%) / О-гексил-S-метил-2-пропионилксантогенат (1 мол.%) при 60°C наблюдалась все признаки живого процесса: линейный рост молекулярной массы с конверсией, низкий коэффициент полидисперсности (1.2-1.5). Несмотря на высокое содержание МДО в мономерной смеси $f_{\text{МДО}} = 70\%$, содержание ЦКА в конечном сополимере оказалось ниже, чем винилацетата по причине его более низкой активности [67]. Молекулярные массы полученных сополимеров оказались низкими и достигали 5.0 кДа за 16 часов. Сополимеризация винилацетата с БМДО по RAFT механизму, инициированная ДАК (0.3 мол.%) в толуоле при 80°C в присутствии RAFT-агента метил (этоксикарбонотиоил)сульфанилацетата (МЭА) (0.9 мол.%) протекала также по живому процессу, в ходе сополимеризации наблюдался линейный рост молекулярной массы и

низкий коэффициент полидисперсности (1.20-1.25) [68]. Увеличение мольного содержания БМДО в мономерной смеси с 5 до 30 % привело к уменьшению молекулярных массы полученных за 24 часа сополимеров практически в 2.5 раза – с 3000 до 1300.

При ATRP сополимеризации ДММДО со стиролом, инициированной при 110 °С системой EBB/CuBr/бипиридин, протекает также живой процесс, однако содержание ЦКА в сополимере составляет менее 5 % вследствие большой разницы в активности мономеров. Инициированная этой же системой при 110 °С сополимеризация ДММДО с акрилонитрилом менее контролируема, коэффициент полидисперсности полученных образцов довольно высокий (1.55-1.99) [61].

На сополимеризацию циклических кетенацеталей с виниловыми мономерами под действием нитроксилов влияет структура ЦКА. Так, при сополимеризации под действием нитроксила SG1 циклических кетенацеталей (МДО, БМДО и МФДЛ) с ОЭГМА при 90°С добавление небольшого количества стирола или акрилонитрила позволяет осуществлять контролируемую полимеризацию, причем степень конверсии зависит от структуры ЦКА [47]. При содержании БМДО в мономерной смеси 20 мол.% сополимеризация с ОЭГМА достигает 60% конверсии, коэффициент полидисперсности синтезированного сополимера меньше 1.3. Увеличение содержания ЦКА в мономерной смеси до 40% приводит к уменьшению скорости полимеризации, а также увеличению коэффициента полидисперсности (> 1.4) и снижению конверсии в 2 раза. Сополимеризация метакрилового эфира с МДО протекает аналогично, увеличение содержания ЦКА приводит к потере контроля над молекулярными массами, коэффициентом полидисперсности и понижению скорости полимеризации.

Сополимеризация ОЭГМА с МФДЛ, напротив, протекает совершенно иным образом. Увеличение содержания ЦКА вплоть до 70 % в составе мономерной смеси не приводит к уменьшению выхода сополимера, который достигает порядка 65 – 70 %, полученный сополимер характеризуется невысоким коэффициентом полидисперсности (< 1.3), на протяжении всего процесса полимеризации (\approx 30 ч) наблюдается линейный рост молекулярной массы с конверсией, при этом содержание звеньев МФДЛ в конечном сополимере высокое и составляет порядка 30 %. Подобные отличия обусловлены тем, что радикал роста МФДЛ подобен полистирольному, что позволяет ему обратимо взаимодействовать с нитроксилами и таким образом повышать содержание разлагаемых фрагментов в конечном сополимере.

Для доказательства универсальности использования МФДЛ в качестве сомономера, позволяющего проводить контролируемую сополимеризацию, была исследована его сополимеризация с MMA под действием нитроксила SG1. По мере увеличения содержания

кетенацетала в мономерной смеси наблюдалось улучшение контроля молекулярных масс: линейный рост молекулярных массы с конверсией, уменьшение коэффициента полидисперсности. Даже небольшое добавление ЦКА в количестве 20 мол.% в состав мономерной смеси позволяло добиваться контролируемого процесса до 30 % конверсии, а увеличение его содержания до 70 % – до 73 % конверсии [44].

Выше былоделено внимание статистической сополимеризации. Методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома удалось провести живую блок-сополимеризацию БМДО с такими мономерами, как стирол, ММА и МА (табл. 16). Сополимеризация осуществлялась в две стадии: сначала синтезировался макроинициатор на основе винилового мономера, который затем инициировал полимеризацию БМДО [69].

Таблица 16 — Условия сополимеризации БМДО со стиролом, ММА и МА [69].

Система	Условия синтеза макроинициатора	Макроинициатор	Условия сополимеризации
Стирол-БМДО	110 °C, 15 ч, Стирол/ЕВВ(этилбромбутиноат)/ CuBr/бипиридин = 190:1:1:6 (мол.)	ПС-Br	Макроинициатор (1.5 мол. %)/CuBr (1.5 мол. %)/бипиридин (4.5 мол. %), 120 °C
ММА - БМДО	70 °C, 48 ч, ММА/ЕВВ/CuBr/бипиридин =198:1:1:6 (мол.)	ПММА-Br	
МА – БМДО	100 °C, 48 ч, ММА/ЕВВ/CuBr/бипиридин =230:1:1:6 (мол.)	ПМА-Br	

Во всех вышеуказанных системах наблюдался линейный рост молекулярных масс блок-сополимера с конверсией и низкий коэффициент полидисперсности. Лучшего контроля живого процесса среди 3 систем удалось достичь с метилакрилатом, что по мнению авторов объясняется разностью в стабильности первичных радикалов, образующихся при взаимодействии макроинициаторов с CuBr.

1.5. Применение сополимеров, синтезированных на основе ЦКА

На основе циклических кетенацеталей (ЦКА) синтезировано значительное количество различных разлагаемых сополимеров [1, 8, 9]. В настоящем разделе рассмотрены лишь некоторые примеры исследований, посвящённых влиянию звеньев ЦКА на физико-химические

и физико-механические свойства полимеров, но более подробно рассмотрена их способность к гидролитическому и биологическому разложению.

Одна из ключевых задач прикладного аспекта исследования сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами заключалась в синтезе новых сополимеров, обладающих особыми свойствами, такими как способность к био- и гидролитическому разложению. В зависимости от используемого циклического кетенацетала возможно также придание синтезированному сополимеру и новых физико-химических или физико-механических свойств. К примеру, в 1985 году научная группа во главе с Bailey исследовала сополимеризацию этилена с МДО, инициированную ДТБП при 120 °C, в ходе которой было синтезировано несколько образцов, содержащих от 2 до 10 мол.% звеньев ЦКА. Полученные сополимеры были исследованы на способность к разложению в среде, содержащей почвенные микроорганизмы, декстрозу и гидролизат казеина [70]. Безусловно, сополимеры, содержащие большее количество сложноэфирных групп, поддавались быстрее биоразложению, что подтверждается более интенсивным выделением углекислого газа в ходе метаболической активности микроорганизмов: через 7 дней количество выделяющегося CO₂ увеличилось на 20 % при увеличении содержания МДО в сополимере с 2 до 10 %. Помимо этого, встраивание МДО понижало T_{пл} синтезированного полимера, которая зависела от количества МДО в полимере: при 2 % - 100 °C, 10 % - 84 °C. Таким образом, сополимеризация МДО с этиленом позволяет синтезировать полимер, способный в дальнейшем перерабатываться в разлагаемые изделия.

Сополимер, синтезированный радикальной сополимеризацией ВАц и МДО, обладал также новыми свойствами [56]. Так, помимо придания разлагаемых свойств и понижения T_с встраивание МДО в цепь приводит к изменению механических свойств полученного сополимера по сравнению с гомополимером: содержание МДО 18 мол.% в сополимере приводит, с одной стороны, к снижению модуля упругости на 55 %, а с другой - к увеличению относительного удлинения при разрыве на 28 %, что позволяет потенциально использовать данный сополимер в качестве покрытия или адгезивов. В данном сополимере щелочному гидролизу (5 %-ный метанольный раствор KOH) подвергались как звенья МДО, так и ВАц с образованием поливинилового спирта.

Температура стеклования гомополимера глицидилметакрилата составляет 59,2 °C, однако при сополимеризации с МДО ($f_{\text{МДО}} = 0.65$) температура стеклования сополимера понижается до 22 °C, содержание ЦКА в сополимере составляет 42 %. Помимо этого, данный сополимер обладает способностью к разложению: в условиях деионизованной воды при 37 °C снижается его молекулярная масса более чем в 2 раза в течение 133 суток - с 235 000 до 94000 [71].

Использование МДО в составе мономерной смеси позволяет синтезировать разлагаемые сшитые микрокапсулы с контролируемой скоростью деградации и высвобождения инкапсулированного вещества. Так, сшитые микрокапсулы на основе поли-2-винил-4,4-диметилазалактона (ПВДМА) и полиэтиленимина (ПЭИ) обладают высокой стабильностью, предотвращая высвобождение инкапсулированных молекул с течением времени. Внедрение в состав сополимера разлагаемых звеньев МДО ($F_{\text{МДО}} = 25 \text{ мол. \%}$) способствует деградации капсул и высвобождению инкапсулированного вещества. При выдерживании в 1 М водном растворе KOH при 50 °C в течение 2 ч наблюдалось разложение микрокапсул, содержащей ЦКА, тогда как контрольные микрокапсулы оставались стабильными [72].

Сополимеризация МДО с НИПАМ, гомополимер которого имеет НКТР близкий к температуре человеческого тела, позволяет синтезировать термочувствительные сополимеры, агрегирующие в наночастицы под действием температуры и способные к гидролитическому разложению. Синтезированные таким образом полимеры могут быть потенциально применены в качестве доставки лекарственных веществ [73]. Скорость ферментативного разложения гидрогеля, синтезированного на основе МДО ($F_{\text{МДО}} = 27 \text{ мол. \%}$) и НИПАМ, в присутствии протеиназы K падает с ростом температуры, поскольку полимер становится менее доступным для ферментов. Так, повышение температуры на 15 °C (с 22 до 37 °C) приводит к уменьшению потери массы сополимера за 14 суток с 30.1 % до 20.9 % [74].

Для множества биомедицинских применений разлагаемость полимеров играет ключевое значение. ПГЭМА (полигидроксиэтилметакрилат) представляет собой широко используемый и тщательно изученный биосовместимый полимер. Каждое звено содержит одну гидроксильную ($-OH$) группу, что придает полимеру высокую гидрофильность и делает его превосходным материалом для ряда биомедицинских применений, включая каркасы для тканевой инженерии, мягкие контактные линзы, искусственную кожу и системы доставки лекарств для водорастворимых препаратов, однако ПГЭМА не поддается разложению. Сополимеризация ПГЭМА с БМДО приводит к образованию сложноэфирных связей в сополимере и к образованию разлагаемых наночастиц. При содержании БМДО 26 мол.% в сополимере щелочной гидролиз в 5 %-ном водном растворе KOH в течение 48 ч приводит к снижению молекулярной массы более чем в 20 раз — с 41 000 до 2 000 Да. Выдерживание сополимера в культуре макрофагов J774A на протяжении 14 суток привела к существенной деградации: средняя молекулярная масса снизилась более чем в шесть раз, с 41 до 6 кДа. При загрузке в наночастицу кумарина-6 наблюдалось равномерное высвобождение вещества в течение 24 часов, что позволяет сделать

предположение о потенциальном применении данного сополимера для доставки лекарственных веществ [75].

Наличие разлагаемых фрагментов в соединениях также востребовано и при борьбе с морским биообрастанием, возникающим на подводных поверхностях судов. Ранее для борьбы с обрастанием использовали покрытия, содержащие различные биоциды: медь, ртуть, мышьяк и оксид олова, которые были запрещены в 2008 году ввиду серьезного экологического воздействия. Покрытия на основе силоловых эфиров характеризуются хорошими самополириующимися свойствами, однако обладают недостатком, связанным с набуханием в морской воде, что приводит к снижению адгезии к частям судна и способности противостоять биообрастанию. Терполимер, синтезированный радикальной полимеризацией на основе МДО, трибутилсилилметакрилата и ММА, является материалом, соответствующим экологическим требованиям. Проведенные испытания в искусственной морской воде при 25 °C показывают, что система, состоящая из данного терполимера, в котором содержание ЦКА более 20 мол.%, эффективно ингибируют колонизацию и рост морских организмов [76]. Наличие МДО также приводит к снижению набухания, что связано с гидрофобностью ЦКА. Повышение содержания МДО до 38 мол.% приводит к уменьшению набухания терполимера на 75 % по сравнению с сополимером, не содержащим звенья ЦКА.

Как уже было сказано, одной из целей при добавлении мономеров ЦКА в виниловые (ко)полимерные цепи является наделение материала свойствами разлагаемости. Однако степень разлагаемости материала сильно зависит не только от содержания ЦКА в сополимере, но и от активностей используемых сомономеров. В качестве примера следует рассмотреть два сополимера, у которых приблизительно одинаковое содержание ЦКА в сополимере: сополимер на основе этилена и МДО (15.3 мол.%) и на основе стирола и МДО (18.9 мол.%) [6]. После выдерживания в 5 %-ном метанольном растворе HCl оба сополимера демонстрировали значительное уменьшение молекулярных масс: сополимер МДО с этиленом показал снижение молекулярной массы в десять раз с 10000 до 980, со стиролом – в шесть раз с 6400 до 1160. Однако в случае с ПЭ коэффициент полидисперсности практически не изменился, тогда как для сополимера со стиролом он заметно увеличился с 1.5 до 2.7. Этот результат говорит о том, что в случае с этиленом наблюдается равномерное распределение звеньев МДО вдоль цепи ввиду их близкой активности, в случае со стиролом – активность МДО на несколько порядков ниже активности стирола, что указывает на композиционную неоднородность макромолекул.

В литературе представлены сведения и о создании нового разлагаемого, прозрачного эластомерного материала, представляющий собой блок-статистический терполимер на основе

капролактона, ММА и МДО [77]. Для синтеза терполимера использовался макроазоинициатор на основе ПКЛ, инициирующий сополимеризацию между ММА и МДО. Использование двух мономеров, продукты полимеризации которых легкоразлагаемы, обусловлено тем, что наличие макроазоинициатора на основе ПКЛ обеспечивает способность к разложению первого блока, а свободнорадикальная сополимеризация МДО с ММА приводит к случайному распределению сложноэфирных звеньев вдоль основной цепи ПММА, что обуславливает способность к разложению второго блока (рис. 12). В 2.5 %-ном метанольном растворе KOH блок-сополимер ПКЛ-ПММА в течение 6 суток при 60 °C продемонстрировал снижение молекулярной массы с 15000 до 5500. Дальнейшее разложение не происходило вследствие устойчивости неполярного ПММА блока к гидролизу. При гидролизе в аналогичных условиях терполимера, содержащего 15 мол.% МДО, молекулярная масса снизилась более чем в 78 раз с 47000 до 600. Механические и термические свойства такого материала можно регулировать путем изменения состава и длины блока. Такие полимеры могут использоваться в качестве эластичных биоматериалов для различных биомедицинских применений.

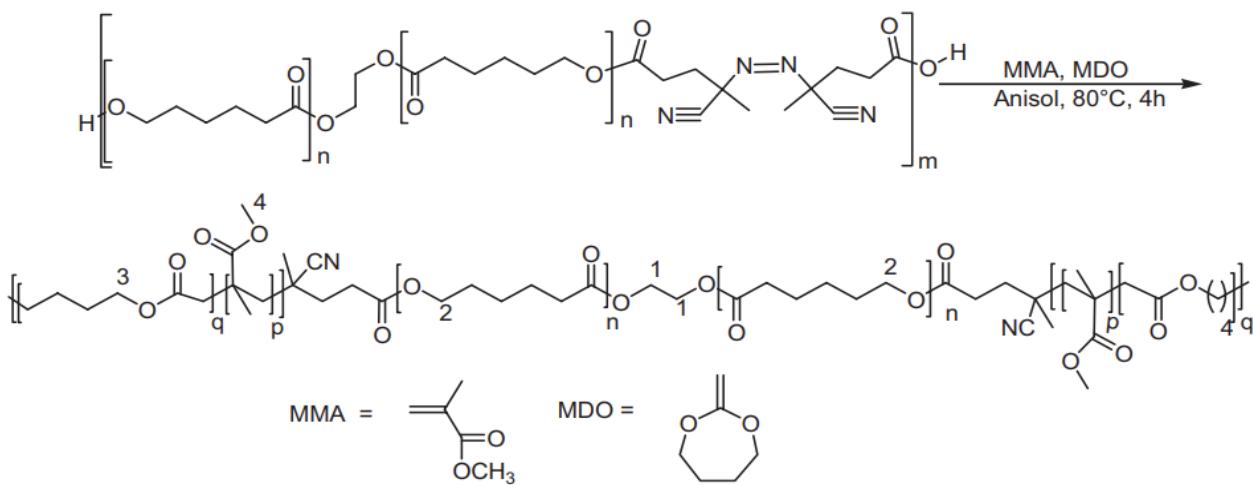


Рисунок 12. Использование макроазоинициатора на основе ПКЛ для синтеза разлагаемых блочных сополимеров [77].

Японские ученые провели довольно интересное исследование влияния структуры ЦКА на биоразложение. Для сравнения были синтезированы гомополимеры ПМТС и ПМДО и подвергнуты ферментативному разложению в присутствии липазы в течение суток. По результатам разложения было обнаружено, что ПМТС подвергается более активно ферментативному разложению в силу более высокой гидрофильности [78].

Применение разлагаемых полимеров для внутриклеточной доставки лекарственных средств вызывает большой интерес в биомедицине, поскольку низкомолекулярные продукты

распада будут метаболизироваться или выводиться из организма, не вызывая долгосрочной токсичности. Группой ученых во главе с Cai с целью синтеза pH-чувствительных, биоразлагаемых терполимеров для внутриклеточной доставки лекарств синтезирован полимер ПМДО-ПЭГМА-ПДСМА (рис. 13) [79]. Малеимидное производное доксорубицина, содержащее чувствительную к pH гидразоновую связь между доксорубицином (DOX) и малеимидной группой, было ковалентно связано с пиридилидисульфид этилметакрилатом (ПДСМА).

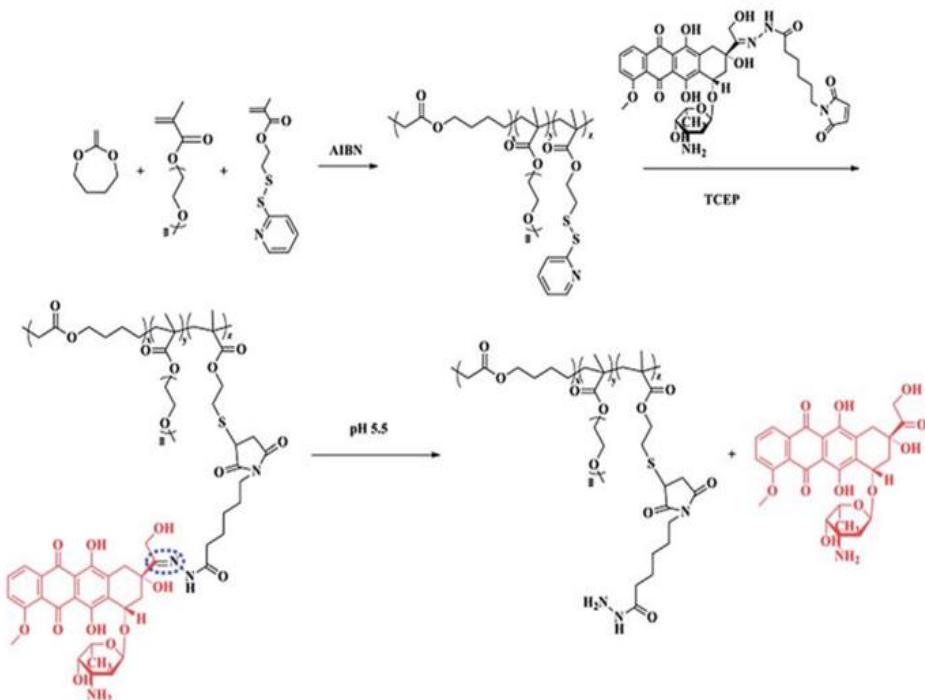


Рисунок 13. Синтез терполимера ПМДО-ПЭГМА-ПДСМА, ковалентно связанного с DOX [79].

Согласно представленным результатам высвобождение DOX было намного быстрее при pH 5.5, чем при pH 7.4 ввиду наличия pH-чувствительных гидразоновых связей. DOX-конъюгированные мицеллы могут значительно ингибировать пролиферацию раковых клеток. Синтезированный терполимер подвергли ферментативному разложению с использованием липазы из свиной печени в течение трёх суток при температуре 37°C. Согласно данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ) наблюдалось смещение кривых ГПХ в сторону низкомолекулярных фракций, что свидетельствует об эффективном расщепление полимерных цепей под действием фермента [79].

Для внутриклеточной доставки лекарств китайские ученые во главе с Xiao синтезировали еще один биоразлагаемый, pH-чувствительный полимер для внутриклеточной доставки лекарств - альдегидно-функционализированный гликополимер, полученный RAFT-сополимеризацией IVDG и БМДО (рис. 14). Наличие альдегидной группы в IVDG позволяют легко связывать

аминосодержащие препараты, такие как DOX, тем самым усиливая высвобождение препарата в опухолевых участках с кислой средой [80].

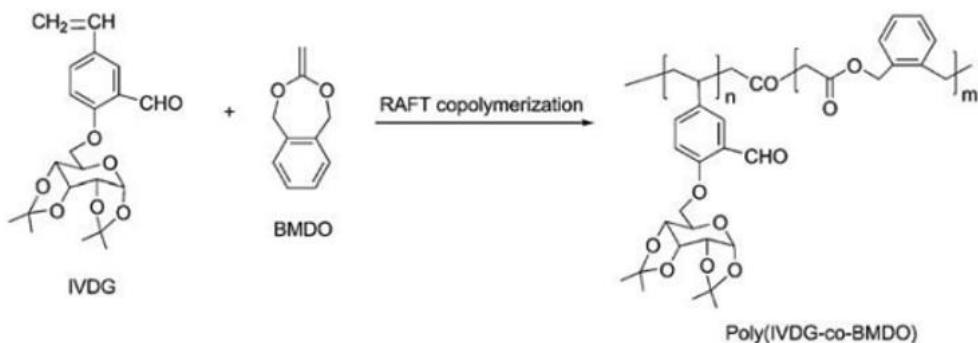


Рисунок 14. Синтез сополимера на основе IVDG и БМДО [80].

Высвобождение DOX из мицелл в кислой среде ($\text{pH} 5.0$) было намного быстрее, чем высвобождение в физиологических условиях pH ($\text{pH} 7.4$) по причине наличия pH -чувствительной связи между DOX и мицеллами: за 3 суток при $\text{pH} 7.4$ высвободилось около 10 % DOX, а при $\text{pH} 5.0$ — 63 %, то есть высвобождение шло почти в 6 раз быстрее. Подобные pH -чувствительные системы эффективны для достижения селективного высвобождения лекарства в направлении опухолевой ткани или клеток. При выдерживании в течение недели в 5 %-ном метанольном растворе КОН ГПХ кривая сополимера ($F_{\text{БМДО}} = 38 \text{ мол. \%}$) сместилась в область низких молекулярных масс, что свидетельствует о гидролитическом разложении сложноэфирных связей.

Применение ПДМАЭМА в качестве носителя для генной терапии выглядит довольно перспективным по причине низкой токсичности по сравнению с полиэтиленимином и высокой эффективности комплексообразования с ДНК, однако полимер не обладает способностью к разложению, что ограничивает его использование. Сополимеризация ДМАЭМА с МДО и БМДО позволяет синтезировать сополимер, способный к разложению. Так, синтезированный П(БМДО-ДМАЭМА) показал более низкую токсичность по сравнению с ПЭИ и формировал стабильный комплекс с ДНК [81]. Синтезированный в присутствии макроазоинициатора на основе ПЭГ сополимер П(ПЭГ-ко-(МДО-ко-ДМАЭМА)), содержащий 10 мол. % МДО, продемонстрировал в процессе щелочного гидролиза (5 % водный раствор КОН) полное разложение МДО-звеньев с образованием блоков ПЭГ и низкомолекулярных продуктов [59]. Кватернизация этилбромидом существенно повышает биологическую активность сополимера на основе МДО, чего не наблюдается у сополимера на основе БМДО. Таким образом, сополимеры на основе ЦКА

представляют собой довольно перспективные соединения по доставке терапевтических нуклеиновых кислот.

Применение современных разлагаемых полимерных материалов в костной и тканевой инженерии представляет собой перспективное направление. К примеру, разработка термочувствительного и биосовместимого материала с регулируемыми свойствами деградации является перспективным вариантом для восстановления переломов костей. Гидрогель, синтезированный по RAFT-механизму на основе НИПАМ и БМДО, продемонстрировал хорошие разлагаемые свойства: в присутствии 3 М раствора KOH в метаноле в течение 4 дней M_n сополимера, содержащего 14 мол.% ЦКА, снизилась с 9000 до 1100. Исходный полимер, как и продукты его гидролиза не проявляют цитотоксичности. Сшитый гидрогель, синтезированный в присутствии фотоинициатора Irgacure 2959 на основе НИПАМ, БМДО и сополимера ПЭГ-полигликолид (ПГА) диакрилата, используемый в качестве сшивателя, ковалентно связанный с пептидом GRGDS, продемонстрировал хорошую адгезию клеток к поверхности [66]. Полученные результаты позволяют рассматривать данный сополимер в качестве материала для тканевой и костной инженерии. С подобной целью был также синтезирован термочувствительный, полностью разлагаемый гидрогель в присутствии фотоинициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона на основе НИПАМ, МДО и поликапролактондиметилакрилата [82]. При выдерживании гидрогеля, содержащего 40 мол. % МДО, в 0,007 Н водном растворе NaOH при 25 °C в течение 24 ч наблюдалась потеря массы на 51 %. При повышении температуры до 37 °C скорость разложения снижалась: за 5 суток масса образца уменьшилась лишь на 18 %. Это связано с меньшим набуханием гидрогеля при повышении температуры и, следовательно, ограниченной доступностью звеньев для гидролиза.

1.6. Постановка задачи

Проведенный анализ литературы показывает, что в последнее время идет интенсивное развитие исследований в области синтеза разлагаемых полимеров путем сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами, в том числе с использованием различных методов контролируемой радикальной полимеризации: с обратимой передачей цепи, с переносом атома и по механизму обратимого ингибирования. В серии работ французских исследователей было показано, что контролируемый синтез сополимеров может быть реализован с использованием нитроксильных радикалов SG1 [46-48]. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования циклических кетенацеталей в качестве мономеров для синтеза легкоразлагаемых сополимеров в

промышленном (экологическом) и биомедицинском (доставка лекарств, тканевая инженерия) направлениях.

Однако, несмотря на это, в литературе:

- 1) неделено достаточного внимания следующим аспектам: кинетике гомополимеризации и механизму элементарных актов раскрытия цикла кетенацателей;
- 2) отсутствуют сведения об основных кинетических параметрах свободно радикальной полимеризации;
- 3) информация о полимеризации ЦКА под действием нитроксила ТЕМПО противоречит здравому смыслу [43];
- 4) сведения о сополимеризации МДО со стиролом также противоречивы.

Соответственно цель настоящей работы заключалась в установлении особенностей кинетики и механизма радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные вещества и их очистка

5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепан (БМДО) был синтезирован по методике [83, 84] в лаборатории элементоорганических соединений кафедры органической химии МГУ имени М.В. Ломоносова. Мономер хранился под аргоном в морозильнике при -70 °C.

Стирол (Ст) марки “Sigma-Aldrich“ очищали от ингибитора гидрохинона путем многократного промывания 5 % раствором гидроксида натрия до полного обесцвечивания водного слоя. После этого стирол промывали дистиллированной водой от остатков щелочи до нейтральной реакции промывных вод и сушили над безводным хлористым кальцием несколько суток. Мономер перегоняли в вакууме ($T_{\text{кип}} = 50$ °C при давлении 33 мм.рт.ст., $n_D^{25} = 1.5430$).

Азобисизобутиронитрил (ДАК) марки «Реахим» очищали перекристаллизацией из этанола. Очищенное вещество хранили при -18 °C.

Ди-трет-бутилпероксид (ДТБП), марки “Trigonoх В” компании “Nouryon” использовали без предварительной очистки.

2,2,6,6-тетраметилтиперидин-1-оксил (ТЕМПО) марки “Sigma”, применяемый в качестве ингибитора, использовали без дополнительной очистки.

2-метил-2-нитрозопропан (МНП) марки “Sigma”, применяемый в качестве спиновой ловушки, использовали без дополнительной очистки

Гексан (х.ч.), применяемый в качестве осадителя для ПМДО и сополимеров МДО-ПЭГМА, использовали без предварительной очистки.

Винилацетат использовался для синтеза 2-бром-1,1-диметоксиэтана. Вещество очищали перегонкой при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 72$ °C, $n_D^{20} = 1.3950$).

Бром, применяемый для синтеза 2-бром-1,1-диметоксиэтана, дополнительной очистке не подвергался.

Бензол (ч.д.а.), применяемый в качестве растворителя для лиофильной сушки, дополнительной очистке не подвергался. Бензол, используемый в качестве растворителя для проведения экспериментов, очищали перегоняли над КОН при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 80.1$ °C, $n_D^{20} = 1.5010$).

Метанол. Метанол, применяемый для осаждения полимеров, использовали без дополнительной очистки. Метанол, используемый для синтеза 2-бром-1,1-диметоксисэтана, очищали перегоняли над KOH при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 64.8^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.3290$).

Тетрагидрофуран (ТГФ) использовавшийся в анализе полимеров методом гель-проникающей хроматографии, очищали перегонкой над гидроксидом калия при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 65.6^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4050$).

Хлороформ (х.ч.) использовали без предварительной отчистки в качестве растворителя

Дихлорметан (х.ч.) использовали без предварительной очистки.

1,4 – бутандиол, применяемый для синтеза 2-бромметил-1,3-диоксепана, очищали вакуумной перегонкой ($T_{\text{кип}} = 135^{\circ}\text{C}$ при давлении 18 мм.рт.ст., $n_D^{20} = 1.4470$).

Гидроперекись кумола (ГПК) использовали без предварительной очистки в качестве “ускорителя” полимеризации.

Уксусный ангидрид использовали без предварительной очистки в качестве “ускорителя” полимеризации.

Гидроксид калия (ч.д.а.) использовали без предварительной очистки.

Полиэтиленгликольмонометакрилат (ПЭГМА) с $M_n = 4000$, был синтезирован согласно методике [85] в лаборатории функциональных полимеров и полимерных материалов кафедры ВМС МГУ имени М.В.Ломоносова и использовался без дополнительной очистки. Чистота соединения определялась методом ЯМР.

Сополимер полиэтиленгликоль-поликапролактон (ПЭГ-ПКЛ) с $M_n = 9000$ был синтезирован согласно методике [86] в лаборатории функциональных полимеров и полимерных материалов кафедры ВМС МГУ имени М.В.Ломоносова и использовался без дополнительной очистки. Чистота соединения определялась методом ЯМР.

2.2. Методика синтеза 2-метилен-1,3-диоксепана

Синтез мономера МДО проводился в три стадии совместно с лабораторией элементоорганических соединений кафедры органической химии МГУ имени М.В.Ломоносова. На первой стадии осуществлялось бромирование винилацетата в присутствии метанола. Синтез проводили по описанной ранее методике [87]. К охлажденному до -10°C раствору винилацетата (155 мл) в метаноле (500 мл) при интенсивном перемешивании медленно прикалывали бром (85 мл). Полученная после прибавления брома гомогенная смесь бледно красно-бурового цвета была

выдержаны при комнатной температуре без доступа света 5 дней, в результате цвет реакционной смеси сменился на бледно-желтый. Для выделения продукта раствор был смешан с большим количеством колотого льда и перемешан до полного его расплавления. Затем органическую фазу промывали в делительной воронке водой (100 мл) и 10 % водным раствором Na_2CO_3 (200 мл). Продукт диметилацеталь бромацетальдегида дважды сушили над измельченным прокаленным CaCl_2 и перегоняли в вакууме ($T_{\text{кип}} = 56^\circ\text{C}$ при $p = 33 \text{ мм.рт.ст.}$, $n_D^{25} = 1.445$).

На второй стадии осуществляли превращение диметилацетала бромацетальдегида в циклический ацеталь по реакции с 1,4-бутандиолом в присутствии безводной парамолибдусульфокислоты. Синтез проводили согласно методике [88]. Эквимолярную смесь диметилацетала бромацетальдегида (14.652 г) и 1,4-бутандиола (7.209 г) нагревали с катализитическим количеством TsOH . Контроль протекания реакции осуществляли по объему метанола в мерном приемнике относительно количества исходного диметилацетала бромацетальдегида. Реакционную смесь перегнали в вакууме, собирая фракцию 2-бромметил-1,3-диоксепана при $T_{\text{кип}} = 58^\circ\text{C}$ при $p = 4.1 \cdot 10^{-2} \text{ мм.рт.ст.}$ ($n_D^{25} = 1.485$).

На третьей стадии синтеза МДО 2-бромметил-1,3-диоксепан обрабатывали щелочью с целью эlimинирования HBr в присутствии катализатора aliquat 336. Синтез проводили по описанной ранее методике [17]. К смеси 2-бромметил-1,3-диоксепана (13.101 г) и межфазного катализатора (0.0023 г) при перемешивании в атмосфере аргона небольшими порциями добавляли твердый KOH (7.780 г), прибор охлаждали в бане со льдом ($T_{\text{бани}} = -10^\circ\text{C}$). После окончания прибавления щелочи прибор нагрели до 80°C и выдержали около 15 часов. Затем реакционную смесь отфильтровали, осадок промыли абсолютным пентаном, пентановый экстракт упарили и объединили с маточным раствором. Смесь перегнали в вакууме ($T_{\text{кип}} = 66^\circ\text{C}$ при $p = 13 \text{ мм.рт.ст.}$). Мономер хранился в дегазированной ампуле при -70°C .

2.3. Методы проведения полимеризации

2.3.1 Методика приготовления растворов для ЭПР исследований элементарных актов раскрытия цикла

Раствор, содержащий дозированное количество ЦКА (МДО или БМДО), инициатора (ДАК или ДТБП) и спиновой ловушкой (МНП), дегазировали на вакуумной установке путем трехкратного цикла замораживания жидким азотом и размораживания до остаточного давления $9.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$ с последующим отпаиванием ампул (табл. 17). Все работы с МНП проводили при освещении зеленым светом (светофильтр – раствор CuCl).

Таблица 17 — Приготовление образцов для ЭПР исследования механизма элементарных актов раскрытия цикла МДО и БМДО.

Мономер	m (мономера), мг	Инициатор	[Инициатор], М	[МНП], М
МДО	20	ДАК (70 °C, 85 °C). ДТБП (100 °C, 112° и 125 °C)	1.4*10 ⁻²	0.75
МДО	22	ДАК (70 °C, 85 °C). ДТБП (100 °C, 112° и 125 °C)	1.4*10 ⁻²	6.25*10 ⁻²
МДО	30	ДАК (70 °C, 85 °C). ДТБП (100 °C, 112° и 125 °C)	1.4*10 ⁻²	6.5*10 ⁻³
БМДО	30	ДТБП (125 °C)	1.4*10 ⁻²	6.0*10 ⁻²
БМДО	20	ДТБП (125 °C)	1.4*10 ⁻²	6.0*10 ⁻³

Исследование механизма раскрытия цикла МДО проводили при температурах 70 и 85 °C в присутствии инициатора ДАК; 100, 112 и 125 °C в присутствии ДТБП. Образцы БМДО для исследования были приготовлены с использованием ДТБП при 125 °C. Регистрация спектров ЭПР осуществлялась после выдерживания образцов при определённой температуре в течение разных промежутков времени (30 с, 1, 3, 5, 10 мин и т.д.).

2.3.2 Методика приготовления образцов для определения теплоты полимеризации ЦКА

Для приготовления полимеризационной смеси навеску инициатора растворяли в мономере. Приготовленные смеси переливали в ампулы с последующим присоединением к вакуумной установке и дегазированием путем последовательного замораживания жидким азотом и размораживания до остаточного давления 2.0*10⁻² мм.рт.ст. (табл. 18). Отдегазированную ампулу отпаивали и помещали в калориметр ДАК-1-1А при T = 70 °C или 125 °C.

Таблица 18 — Приготовление образцов для определения теплоты полимеризации МДО и БМДО.

Мономер	Температура, °C	Инициатор	Концентрации инициатора, M	m _{мономера,Г}	n _{мономера, ммоль}
МДО	70	ДАК	0.173	0.2371	2.1
			0.173	0.2368	2.1
			0.173	0.1444	1.3
			0.173	0.2121	1.9
	125	ДТБП	0.2	0.3923	3.4
			0.2	0.2437	2.1
			0.2	0.2381	2.1
БМДО	70	ДАК	0.121	0.2457	1.5
			0.121	0.2459	1.5
			0.121	0.2458	1.5

2.3.3 Методика приготовления образцов для определения линейной зависимости скорости накопления нитроксильных аддуктов от времени

Исходная реакционная смесь, содержащая определенное количество мономера, инициатора и ловушки (МНП), была перенесена в стеклянную ампулу диаметром 5-7 мм и подсоединена к вакуумной установке (табл. 19). Далее пробоподготовку проводили в соответствии с методикой, изложенной в пункте 2.3.1.

Таблица 19 — Условия приготовления образцов для определения линейной зависимости скорости накопления нитроксильных аддуктов от времени.

m(МДО), мг	Инициатор	[Инициатор], M	[МНП], M	Время выдерживания образцов, мин
30	ДТБП	0.015	0.0063	1.5; 3; 10
			0.063	0.5; 1.5; 5; 10
			0.7	0.5; 1.5; 5; 10

Регистрация спектров ЭПР осуществлялась после выдерживания образцов при температуре 125 °C в течение разных промежутков времени (30 с, 1.5, 3, 5, 10 мин).

2.3.4 Методика приготовления образцов для исследования кинетики инициирования

Для оценки скорости и эффективности инициирования были приготовлены растворы, содержащие определенное количество мономера, растворителя, инициатора и ингибитора. Далее пробоподготовку проводили аналогично пункту 2.3.2. (табл. 20).

Таблица 20 — Приготовление образцов для исследования кинетики инициирования МДО при 70 °C.

V (МДО), мл	V (Бензола), мл	[ДАК], М	[ТЕМПО], М
0.3	0	0.01	0.0038
0.15	0.15		
0.075	0.225		
0.3	0	0.2	0.032
0.15	0.15		
0.075	0.225		

2.3.5 Методика приготовления образцов для определения энергии активации полимеризации ЦКА

Для приготовления полимеризационной смеси навески инициатора растворяли в мономере, готовую реакционную смесь переносили в стеклянные ампулы. Далее подготовку проб проводили в соответствии с пунктом 2.3.2. (табл. 21).

Таблица 21 — Приготовление образцов для определения энергии активации полимеризации ЦКА.

Мономер	m (мономера), г	Инициатор	[Инициатор], М	Температура, °C
МДО	0.2999	ДАК	0.173	40
	0.2995		0.173	50
	0.3001		0.173	60
	0.3002		0.173	70
	0.2999		0.173	80
	0.2498	ДТБП	0.2	90
	0.2501		0.2	105

Продолжение таблицы 21

Мономер	m (мономера), г	Инициатор	[Инициатор], М	Температура, °С
МДО	0.2497	ДТБП	0.2	125
	0.2497		0.2	135
БМДО	0.2458	ДАК	0.12	60
	0.2460		0.12	70
	0.2458		0.12	75
	0.2458		0.12	80

2.3.6 Методика приготовления образцов для определения энергии активации инициирования полимеризации МДО

Для определения энергии активации инициирования были приготовлены растворы, содержащие определенное количество мономера, инициатора и ингибитора (табл. 22). Дальнейшую подготовку проводили аналогично пункту 2.3.2.

Таблица 22 — Приготовление образцов для определения энергии активации инициирования полимеризации МДО.

m (МДО), г	[ДАК], М	[ТЕМПО], М	Температура, °С
0.2498	0.2	0.072	60
0.2500	0.2	0.072	70
0.2496	0.2	0.072	80

2.3.7 Методика приготовления образцов для определения (внутреннего) порядка скорости реакции по мономеру ЦКА

Для определения порядка реакции по мономеру готовили полимеризационные смеси, состоящие из мономера, инициатора и растворителя (табл. 23). Далее процесс подготовки проб осуществлялся по аналогии с пунктом 2.3.2.

Таблица 23 — Приготовление образцов для определения порядка скорости реакции по мономеру МДО.

Мономер	m (ЦКА), г	m (бензола), г	Инициатор	[Инициатор], М	Температура, °С
МДО	0.3	0	ДАК	0.173	70
	0.225	0.075			

Продолжение таблицы 23

Мономер	m (ЦКА), г	m (бензола), г	Инициатор	[Инициатор], М	Температура, °C
МДО	0.15	0.15	ДАК	0.173	70
	0.075	0.225			
	0.3	0			125
	0.225	0.075			
	0.15	0.15			
	0.075	0.225			
БМДО	0.2458	0	ДАК	0.121	70
	0.1843	0.062			
	0.1229	0.1227			

2.3.8 Методика приготовления образцов для определения порядка скорости реакции по концентрации инициатора при полимеризации ЦКА

Реакционная смесь, содержащая определенное количество мономера, инициатора и растворителя, была перенесена в стеклянную ампулу и присоединена к вакуумной установке (табл. 24). Дальнейший процесс пробоподготовки аналогичен пункту 2.3.2.

Таблица 24 — Приготовление образцов для определения порядка скорости реакции по инициатору.

Мономер	m (ЦКА), г	Инициатор	[Инициатор], М	Температура, °C
МДО	0.2995	ДАК	0.05	70
	0.2999		0.10	
	0.3001		0.173	
	0.3000		0.25	
БМДО	0.2995	ДТБП	0.05	125
	0.2999		0.1	
	0.3001		0.15	
	0.3001		0.2	
БМДО	0.5001	ДАК	0.03	70
	0.2490		0.06	
	0.2491		0.09	

Продолжение таблицы 24

Мономер	m (ЦКА), г	Инициатор	[Инициатор], М	Температура, °C
БМДО	0.2495	ДАК	0.33	70

2.3.9 Методика приготовления образцов для определения константы передачи цепи на мономер при полимеризации МДО

Для определения константы передачи цепи на мономер при полимеризации МДО готовили реакционные смеси, состоящие из мономера и инициатора (табл. 25). Далее подготовку проб проводили в соответствие с пунктом 2.3.2. Полимеризацию проводили до начальных степеней конверсии. Через определенные промежутки времени после начала полимеризации ампулы, предварительно взвесив, вскрывали и полимеризат переносили в стеклянные емкости для дальнейшего ГПХ анализа.

Таблица 25 — Приготовление образцов для определения константы передачи цепи на мономер МДО.

V (МДО), мл	Инициатор	[Инициатор], М	Температура, °C
0.25	ДАК	0.001	70
0.25		0.01	
0.25		0.173	
0.3	ДТБП	0.015	125
0.3		0.05	
0.3		0.18	

2.3.10 Методика приготовления образцов для исследования кинетики полимеризации ЦКА на глубоких конверсиях

Полимеризационную смесь, содержащую мономер и инициатор, переносили в ампулу. Далее пробоподготовку проводили аналогично пункту 2.3.2 (табл. 26).

Таблица 26 — Приготовление образцов для исследования кинетики полимеризации ЦКА на глубоких

Мономер	m (ЦКА), г	Инициатор	[Инициатор], М	Температура, °C
МДО	0.2995	ДАК	0.05	70
	0.2998		0.1	
	0.2997		0.173	

Продолжение таблицы 26

Мономер	m (ЦКА), г	Инициатор	[Инициатор], М	Температура, °С
МДО	0.3001	ДАК	0.25	70
	0.3000	ДТБП	0.015	125
	0.3003		0.05	
	0.3001		0.18	
БМДО	0.2458	ДАК	0.12	50
	0.2460		0.12	60
	0.2458		0.12	70
	0.2458		0.12	75
	0.2458		0.12	80

2.3.11 Методика приготовления образцов для исследования кинетики и механизма полимеризации гомополимеризации ЦКА под действием нитроксилов

Реакционная смесь, содержащая определенное количество мономера, инициатора и нитроксила, была перенесены в стеклянные ампулы для калориметрических (табл. 27). Аналогично готовились образцы для ЭПР исследований, навеска составляла 20-30 мг. Дальнейшую пробоподготовку проводили в соответствии с пунктом 2.3.2. Дегазированные ампулы были отпаяны и помещены в калориметр и резонатор спектрометра ЭПР.

Таблица 27 — Условия полимеризации ЦКА в присутствии нитроксила ТЕМПО.

Мономер	m (мономера), г	Инициатор	[Инициатор], М	[ТЕМПО], М	Температура, °С
МДО	0.2510	ДАК	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	70
	0.2501		$3.0 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	
	0.2498	ДТБП	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	125
	0.2495		$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	
	0.2501		$4.3 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$	
	0.2497		0.9	0.72	
	0.2497		0.9	1.44	
	0.2499	ПБ	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	
	0.2497	ДАК	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	

Продолжение таблицы 27

Мономер	m (мономера), г	Инициатор	[Инициатор], М	[ТЕМПО], М	Температура, °C
БМДО	0.2458	ДАК	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	125
	0.2460		$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	
	0.2458		$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	

2.3.12 Методика приготовления образцов для определения образования гидроксиламина ТЕМПО в реакционной среде

После проведения полимеризации БМДО в присутствии [ДАК] = $1.5 \cdot 10^{-2}$ М и [ТЕМПО] = $1.0 \cdot 10^{-2}$ М при 125 °C в течение определенного времени ампулу вскрывали, добавляли оксид серебра (I) $[Ag_2O] = 0.1$ М (4 мг), смесь вакуумировали и отпаивали. Ампулу оставляли при комнатной температуре на 0.5–1 ч, затем переворачивали во избежание экранирования образца серебряным осадком на стенках и проводили измерение количества выделившегося нитроксила методом ЭПР.

2.3.13 Выделение продуктов гомополимеризации БМДО с участием нитроксила ТЕМПО

Выделение ПБМДО проводили путем осаждения содержимого ампулы в пятикратный избыток гексана с последующим декантированием надосадочной жидкости, растворением осадка в CH_2Cl_2 и повторным высаживанием в гексан. Полученную смесь оставляли на ночь в холодильнике, затем декантировали надосадочную жидкость, промывали осадок гексаном и сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение суток.

2.3.14 Методика приготовления образцов для исследования кинетики сополимеризации МДО со стиролом

Для исследования кинетики сополимеризации МДО со стиролом были приготовлены реакционные смеси, состоящие из сомономеров и инициатора. Полученную исходные смеси были перенесены в стеклянные ампулы диаметром 5-7 мм и подсоединены к вакуумной установке (табл. 28). Дальнейшая пробоподготовка выполнялась аналогично пункту 2.3.2.

Таблица 28 — Условия сополимеризации МДО и стирола при 70°C.

m (Стирол), г	m (МДО), г	Инициатор	[Инициатор], М
0.2499	0	ДАК	0.16
0.2503	0.0144		

Продолжение таблицы 28

m (Стирол), г	m (МДО), г	Инициатор	[Инициатор], М
0.2504	0.0483	ДАК	0.16
0.2503	0.0913		

2.3.15 Выделение образцов, полученных сополимеризацией МДО со стиролом

Выделение продуктов сополимеризации МДО и стирола осуществляли путем растворения содержимого ампулы в CHCl_3 с последующим осаждением в семикратный избыток метанола. Выпавший осадок центрифугировали в течение 7 минут при скорости вращения 2000 об/мин, декантировали надосадочную жидкость и оставляли в вакуумном сушильном шкафу на сутки.

2.3.16 Методика приготовления образцов для исследования кинетики и механизма сополимеризации ЦКА со стиролом в присутствии нитроксилов

Исходная реакционная смесь, содержащая определенное количество сомономеров, инициатора и нитроксила, была перенесена в стеклянную ампулу для калориметрических и ЭПР исследований (табл. 29). Далее подготовку проб проводили в соответствии с пунктом 2.3.2. Отдегазированные ампулы были отпаяны и помещены в калориметр или резонатор спектрометра ЭПР.

Таблица 29 — Условия сополимеризации ЦКА со стиролом в присутствии нитроксила ТЕМПО при 125°C.

Мономер	m(ЦКА), г	m(стирол) , г	Ини- циатор	[Инициатор], М	[ТЕМПО] , М	[Уксусный ангидрид], М	[ГПК] , М
МДО	0	0.2501	ДАК	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	-	-
	0.0914	0.2504		$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	-	-
	0.0913	0.2501		$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.01	-
	0.0914	0.2499		$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	-	0.006
	0.2501	0.2281		$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	-	-
БМДО	0	0.2501	ДАК	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	-	-
	0.2011	0.3876		$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	-	-
	0.3523	0.2260		$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	-	-

2.3.17 Выделение продуктов сополимеризации ЦКА со стиролом с участием нитроксила ТЕМПО

Выделение продуктов сополимеризации ЦКА и стирола, полученных с участием нитроксилов, осуществляли аналогично как описано в п. 2.3.13.

2.3.18 Методика приготовления образцов для исследования свойств полученных сополимеров на основе ЦКА и стирола

Исходная реакционная смесь, содержащая определенное количество сомономеров, инициатора и нитроксила, была перенесена в стеклянную ампулу диаметром 5-7 мм и подсоединена к вакуумной установке (табл. 30). Далее пробоподготовку проводили в соответствии с методикой, изложенной в пункте 2.3.2.

Таблица 30 — Условия сополимеризации ЦКА со стиролом при 125 °C.

	m(ЦКА), г	m(стирол) , г	Инициатор	[Инициатор], М	[ТЕМПО], М
МДО	0	0.2501	ДТБП	0.177	-
	0.0914	0.2504		0.177	-
	0.2502	0.2281		0.177	-
БМДО	0.0916	0.2500	ДАК	0.01	0.01
	0.2001	0.3841	ДТБП	0.182	-
	0.2502	0.1605		0.182	-

2.3.19 Методика приготовления образцов для исследования свойств сополимеров на основе МДО и ПЭГМА

Для получения сополимера готовили исходную смесь МДО и ПЭГМА в массовом соотношении 4:1 с добавлением инициатора ДАК (табл. 31). Полученный раствор переносили в ампулу, подсоединяли к вакуумной установке и вакуумировали на ней до остаточного давления 1×10^{-3} мм.рт.ст при последовательном замораживании жидким азотом и размораживании для удаления растворенных газов, после чего отпайвали и помещали в термостат при T = 70 °C.

Таблица 31 — Условия сополимеризации МДО и ПЭГМА при 70 °C.

m(МДО), г	m(ПЭГМА), г	Инициатор	[Инициатор], М	Время полимеризации, мин
0.2011	0.0508	ДАК	0.144	47

2.3.20 Выделение продуктов сополимеризации МДО с ПЭГМА

Выделение продуктов сополимеризации МДО и ПЭГМА осуществляли путем растворения содержимого ампулы в CH_2Cl_2 с последующим осаждением в 1.8-кратный избыток гексана. Выпавший осадок оставляли на ночь, затем центрифугировали в течение 7 минут при скорости вращения 2000 об/мин, декантировали надосадочную жидкость и оставляли в вакуумном сушильном шкафу на сутки.

2.4. Методика разложения полимеров

2.4.1 Методика разложения полимеров в присутствии щелочи

Для гидролитического разложения был использован метод, описанный в литературе [89]. Для этого 30 мг образцов полимеров растворяли в 2.5 мл ТГФ. Затем к приготовленному раствору добавляли 2.5 мл 5 %-го раствора КОН в метаноле. Полученную мутную смесь перемешивали в течение 3 суток при комнатной температуре. После этого растворители из полученной смеси отдували воздухом, добавляли 2 мл хлороформа и образованную смесь центрифугировали в течение 10 минут при скорости вращения 2000 об/мин для отделения образовавшейся в процессе гидролиза соли. Отдекантировав надосадочную жидкость, растворитель из нее удалили отдувкой воздуха. Оставшийся полимер растворяли в бензоле и лиофильно сушили на вакуумной установке.

2.4.2 Методика ферментативного разложения полимеров²

Испытания полимеров стирола, сополимера МДО-стирол и БМДО-стирол проведены в течение 28 суток в установленных условиях компостирования в процессе пробных испытаний в соответствии с ISO 16929:2021 (ГОСТ Р 57226-2016) [90] на экспериментальной установке в группе микробных процессов конверсии органических отходов ФИЦ Биотехнологии РАН. В двух экспериментах в качестве субстрата для компостирования использован отсев грохочения твердых коммунальных отходов при их сортировке (отсев ТКО), полученный путем механической сепарации (фракция диаметром < 70 мм) исходного ТКО на полномасштабном комплексе переработки отходов (Московская область, координаты: 56°02'46.1"N 37°00'04.1"E). Образцы отсева ТКО перед экспериментом подвергали компонентному (морфологическому) анализу согласно ASTM D5231-92 (ПНД Ф 16.3.55-08), % (мас./мас.) (табл. 32) [91].

²Автор благодарит к.х.н. Трофимчук Е.С. и д.т.н. Миронова В.В. за помощь в проведении анализа и обсуждении результатов.

Таблица 32 — Компонентный состав отсева ТКО.

Фракция	Массовая доля, %	
	Эксп.1.	Эксп.2.
бумага, картон	15.8	16.3
полимерные материалы	3.5	3.9
растительные остатки	0.0	0.9
Древесина	0.6	0.7
кожа, резина	0.3	0.1
бой стекла	16.0	15.1
пищевые отходы	36.4	40.1
щебень, кирпич	2.3	3.9
Металл	0.3	0.4
грунт, песок	22.3	16.0
Текстиль	0.9	0.7
прочее (не классифицируемый материал)	1.6	1.9

Образцы полимера укладывались в открытопористый пенополиуретан размером $\sim 35 \times 85 \times 25$ мм (рис. 15а), смешивались с отсевом ТКО (рис. 15б) и помещались в реакционные камеры (рис. 15в, г). Для эксперимента использовалась реакционная камера объемом 10 дм³. Испытательная система полностью воспроизводила условия спонтанного изменения температуры при контроле режима аэрации и компенсации тепловых потерь. Температуру отсева ТКО в реакционной камере и температуру входящего в камеру воздуха непрерывно измеряли и регистрировали значения с интервалом 10 мин измерителем ИРТ-4/16 (Эксис, Россия) с платиновыми датчиками Pt1000. Аэрацию проводили воздухом комнатной температуры с помощью воздуховодки в объеме 21 л/ч с регулировкой ротаметром ГУЗ-2 РМС-А-0,035 (Прибор-М, Россия).

Содержание О₂ в диапазоне от 0 до 30±0.4 об.% во входящем и выходящем из камеры воздухе определяли непрерывно газоанализатором кислорода ПГК-4 (Эксис, Россия) с регистрацией значений с интервалом 10 мин. Содержание кислорода в выходящем воздухе не опускалось ниже 5.0 об.%.

Массовую долю влаги в образце отсева ТКО массой не менее 300 г определяли методом сушки при 105±2 °C в течение 24 ч согласно CEN/TS 15414-1 (ГОСТ Р 54231-2010) [92]. Для измерения pH готовили суспензию 10 г отхода в 300 мл дистиллированной воды. Аммиак из отработанного воздуха адсорбировали в 10 мас.% серной кислоте и измеряли фотометрическим методом с реагентом Несслера на спектрофотометре Алтыайр КФК- 300УФ (Таглер, Россия). Значения pH определяли на pH-метре 780 pH Meter (Metrohm AG, Швейцария).

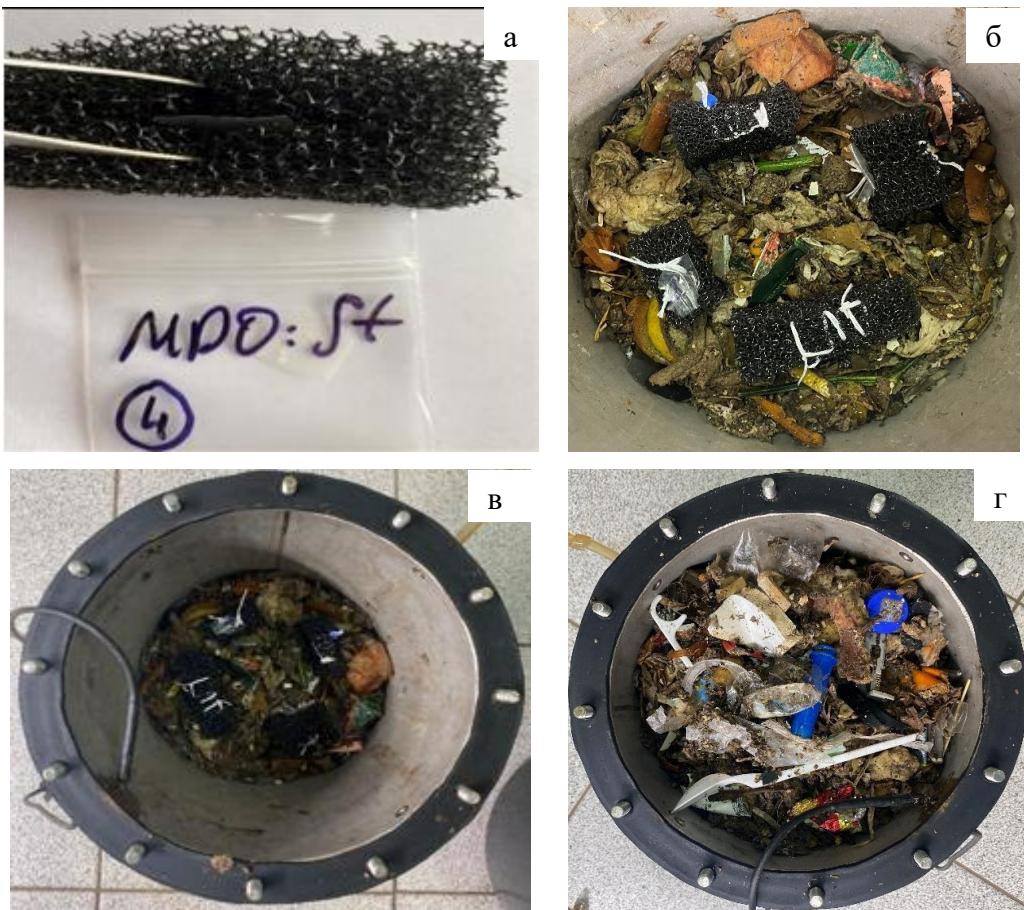


Рисунок 15. Образцы полимера (а) в составе отсева ТКО (б) в реакционной камере (в, г).

Активность аэробной микробиологической реакции оценивали по профилю температуры (T) и скорости потребления кислорода (OUR) [93]. Рассчитывали OUR в мг O_2 / (кг (сухого вещества)*ч) согласно UNI EN 15590-2011 (ГОСТ Р 55132-2012) [94] по формуле:

$$OUR = \frac{Q*(O_{2i} - O_{2o}) * 31.98}{V_{g,2} * d_m}, \quad (1)$$

где Q – уровень аэрации, л/ч;

$(O_{2i} - O_{2o})$ – разность между концентрацией кислорода воздуха на входе (O_{2i}) и концентрацией кислорода воздуха на выходе (O_{2o}) из реакционной камеры, мл/л;

$V_{g,2}$ – объем, занимаемый один молем газа в литре, где

$$V_{g,2} = \frac{V_{g,1} * T_2}{T_1}, \quad (2)$$

где $V_{g,1}$ – объем газа в стандартных условиях ($p = 1$ атм, $T = 273.15$ К), 22.4 л/моль;

T_1 – температура в стандартных условиях; $T_1 = 273.15$ К

T_2 – температура воздуха на входе в реакционную камеру, К;

31.98 – молекулярная масса кислорода, г/моль;

d_m – масса сухого вещества, кг, где

$$d_m = \frac{w_{dm,r} * m_s}{100}, \quad (3)$$

где $w_{dm,r}$ – массовая доля сухого вещества, %

m_s – масса образца, кг

2.5. Методы исследования

2.5.1 Исследование методом электронного парамагнитного резонанса

Для регистрации ЭПР спектров были использованы два радиоспектрометра X-диапазона: РЭ-1307 в лаборатории полимеризационных процессов и Bruker EMX-500 в лаборатории химической кинетики.

При использовании РЭ-1307 количество радикалов определяли с помощью двойного интегрирования в программе EPR (версия 2.3), после чего полученную величину сравнивали с сигналом эталона (ион Mn^{2+} в решетке MgO). При регистрации спектров с помощью радиоспектрометра X-диапазона Bruker EMX – 500. применялась температурная приставка фирмы Bruker с точностью терmostатирования ± 1 К. Спектры записывались при мощности 0.8 мВт и амплитуде модуляции 0.2 Гс, развертка составляла 60 Гс. При таких условиях не наблюдалось искажений формы спектральных линий и насыщения сигнала.

2.5.2 Исследование кинетики полимеризации калориметрическим методом

Кинетику radicalной полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1А, регистрируя скорость тепловыделения (dQ/dt) в изотермических условиях в температурном диапазоне 40-135 °С. В рабочую ячейку помещалась ампула с исследуемой смесью, а в компенсационную ячейку – ампула с примерно равным количеством заполимеризованного мономера. Обработка данных осуществлялась с использованием ЭВМ по программе, основанной на методе Симпсона. Для эксперимента использовали образцы объемом 0.2 – 0.5 мл, приготовленные по описанной методике, которые затем помещались в рабочую ячейку термостата микрокалориметра, после чего проводилась регистрация скорости тепловыделения.

2.5.3 Анализ полимеров методом гель-проникающей хроматографии³

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе 1260 Infinity II GPC/SEC Multidetector System фирмы Agilent, оснащенном двумя колонками PLgel 5 μm MIXED B ($M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$). В качестве элюента использовали ТГФ. Анализировали раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера 1 мг/мл при 40 °C, скорость потока 1 мл/мин. Расчет молекулярной массы проводили с помощью стандартов полиметилметакрилата.

2.5.4 Метод динамического светорассеяния⁴

Динамическое светорассеяние проводили на гониометре рассеянного лазерного света «PhotoCor» с гелий-неоновым лазером ($\lambda = 633$ нм, 15 мВт) в качестве источника света. Растворы полимеров очищали с помощью фильтра, после чего переливали в кювету и помещали в кюветное отделение прибора.

Автокорреляционные функции флюктуации интенсивности рассеянного света (АКФ) измерялись с использованием 288-канального коррелятора PhotoCor-SP с логарифмической временной шкалой от 2.5×10^{-8} до 6800 с. Накопление данных проводили в течение 15 минут с последующей обработкой в программе «DynaLS», получая данные по средним размерам частиц и их распределение.

2.5.5 Анализ термического поведения полимеров на основе стирола и МДО методом дифференциальной сканирующей калориметрии⁵

Фазовые переходы образцов полимеров исследовали методом ДСК на приборе DSC 204F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Навеску порошка полимерного образца массой 2-10 мг помещали в алюминиевый тигель и проводили измерение в условиях линейного нагрева со скоростью 10 °C/мин в интервале температур от -70 до 130 °C в токе аргона 60 мл/мин. Полученные данные обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus Analysis 8.0.1.

³ Автор благодарит к.х.н. Плуталову А.В. и д.х.н. Черникову Е.В. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов выполнял автор.

⁴ Автор благодарит д.х.н. Мелик-Нубарова Н.С. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов выполнял автор.

⁵ Автор благодарит к.х.н. Беркович А.К. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов выполнял автор.

2.5.6 Метод ЯМР – спектроскопии⁶

Для проведения ЯМР-анализа готовили 2 % растворы анализируемого вещества в 0.6 мл CDCl_3 . Спектры ЯМР ^1H регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance с рабочей частотой 400 МГц.

2.5.7 Метод ИК-спектроскопии⁷

ИК-спектры сополимеров МДО и стирола регистрировали на спектрометре «Specord M-80». Образцы готовили в виде тонких плёнок на поверхности флюоритового стекла и сушили на воздухе в течение нескольких часов. Для сополимеров МДО и стирола готовили 1 % растворы в хлороформе. Калибровку проводили по соотношениям полос 1492 см^{-1} и 1724 см^{-1} для стирола и МДО соответственно.

2.5.8 Сканирующая электронная микроскопия⁸

Для изучения морфологии методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полимерные образцы прикрепляли к микроскопическому столику при помощи двустороннего углеродного скотча и напыляли слой платины толщиной 25 нм на установке IB-3 (Eiko, Япония). Просмотр образцов проводили в ЦКП «Коллекция UNIQEM» ФИЦ Биотехнологии РАН на микроскопе Jeol JSM-IT200 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 10 кВ.

2.5.9 Определение цитотоксичности сополимеров ПКЛ-ПЭГ и ПКЛ-ПЭГМА⁹

Влияние сополимеров на клетки тестировали на линии раковых клеток человека NCI/ADR-RES (ранее обозначавшиеся как MCF-7/ADR) по ранее разработанной методике [95]. Эти адгезивные клетки открепляли от подложки (от дна культурального сосуда) инкубацией со смесью 0.05 % трипсина и 0.02 % ЭДТА (этиленамин тетраацетат связывает ионы кальция). Клетки суспендировали в культуральной среде, содержащей 10 % эмбриональной сыворотки коров, переносили по 8000 клеток в каждую лунку 96-луночного планшета («Titertek», США) и оставляли на ночь в CO_2 -инкубаторе (37°C , 88 % влажность в атмосфере 5 % углекислого газа), чтобы клетки успели прикрепиться ко дну лунок. На следующий день сополимеры растворяли в

⁶ Автор благодарит к.х.н. Гулюкина Н.С. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов выполнял автор.

⁷ Автор благодарит к.х.н. Спиридонова В.В. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов выполнял автор.

⁸ Автор благодарит к.х.н. Трофимчук Е.С. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов выполнял автор.

⁹ Автор благодарит д.б.н. Гроздову И.Д. за помощь в проведении анализа и обсуждении полученных результатов.

20 мкл ацетона, диспергировали в 1 мл бессывороточной культуральной среды и готовили серию его последовательных разведений бессывороточной среде от 2.2 до 0.003 мг/мл. Затем удаляли из лунок культуральную среду и вносили по 0.1 мл каждого разведения каждого полимера в 4 лунки с клетками (тестирование в 4 параллелях), а в контрольные лунки - по 0.1 мл среды без полимеров. Реакцию проводили в течение 1.5 ч в СО₂-инкубаторе. Затем растворы полимеров удаляли и клетки инкубировали трое суток в СО₂-инкубаторе в 0.2 мл культуральной среды с 10 % сыворотки. На третий день определяли количество живых клеток в лунках планшета с помощью МТТ-теста [95]. Поглощение растворов формазана в лунках при 550 нм (D550) определяли на фотометре Multiscan («Titertek», США). Влияние сополимера на жизнеспособность клеток оценивали по соотношению D550 в лунках с клетками, инкубированными с полимером, и среднего значения D550 в контроле, принятого за 100 %. Статистическую обработку результатов проводили с помощью пакета программ Origin 8.5.

Глава 3. Результаты и их обсуждение¹⁰

Ранее в литературном обзоре было отмечено, что несмотря на большое количество статей о практическом применении циклических кетенацеталей для синтеза легко разлагаемых полимеров, исследования кинетики и механизма полимеризации ограничены и противоречивы (табл. 1). Поэтому цель настоящей работы заключалась в исследовании кинетики и механизма радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла. Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Установить механизм элементарных актов раскрытия цикла на примере МДО и БМДО методом ЭПР с участием спиновых ловушек.
- 2) Исследовать кинетические особенности гомополимеризации кетенацеталей методом дифференциальной изотермической калориметрии.
- 3) Определить основные количественные кинетические параметры, а также значения констант элементарных актов полимеризации.
- 4) Исследовать кинетику и механизм гомополимеризации МДО и БМДО под действием нитроксила ТЕМПО, а также их сополимеризации со стиролом.
- 5) Оценить способность синтезированных сополимеров к гидролитическому и ферментативному разложению.

Для изучения полимеризации циклических мономеров были выбраны два мономера, которые представляют собой семичленные циклы и отличаются наличием фенильного заместителя в цикле.

¹⁰ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [21] Заремский М.Ю., Алиев Э.Э. / Кинетические особенности радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла // Высокомолекулярные соединения, Серия С. — 2024. — Т. 66 — № 2. — С. 135–156; [99] Zaremski M.Y., Aliev E.E., Pukhanova E.V., Goulioukina N.S. / Measurement of chain transfer to monomer constants in ketene acetal homo- and copolymerization // Mendeleev Communications. — 2025. — V. 35. — №. 4. — P. 408-409; [100] Zaremski M.Y., Aliev E.E., Pukhanova E.V., Goulioukina N.S. / Chain transfer to monomer—the main chain-growth termination reaction in radical ring-opening polymerization of ketene acetals // Journal of Polymer Research. — 2025. — V. 32. — №. 2. — P. 32-37; [101] Zaremski M.Yu., Aliev E. E, Pukhanova E. V., Goulioukina N. S., Zaitsev M. O. / On the absence of gel effect in radical ring-opening polymerization of ketene acetals //Polymer Science, Series B. — 2023. — V. 65. — №. 6. — P. 755-759; [104] Заремский М.Ю., Алиев Э.Э., Гулюкина Н.С., Плуталова А.В. / Контролируемый синтез легкоразлагаемых полимеров методом радикальной сополимеризации циклических кетенацеталей с виниловыми мономерами // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2025. — Т. 74. — № 7. — С. 2169–2175.

3.1. Синтез мономера МДО

Синтез исходного мономера 2-метилен-1,3-диоксепана (МДО) проводился совместно с лабораторией элементоорганических соединений кафедры органической химии МГУ имени М.В.Ломоносова и осуществлялся в три стадии. Для получения на первой стадии 2-бром-1,1-диметоксиэтана проводилось бромирование винилацетата в присутствии метанола (рис. 16):

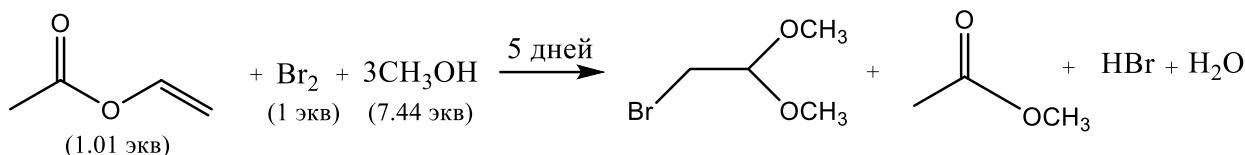


Рисунок 16. Схема синтеза 2-бром-1,1-диметоксиэтана.

Выход реакции составил 43 % от теоретического и 78 % от указанного в использованной методике [87]. Полученный продукт был охарактеризован методами ЯМР-спектроскопии ^1H . В спектре ЯМР ^1H (рис. 17) присутствует интенсивный синглет при $\delta_{\text{H}} = 3.40$ м.д., соответствующий двум CH_3O -группам. Протон ацетальной группы проявляется в виде триплета в более слабом поле ($\delta_{\text{H}} = 4.55$ м.д., $J = 5.4$ Гц) за счет отрицательного индуктивного эффекта двух соседних атомов кислорода. Дублет при $\delta_{\text{H}} = 3.37$ м.д. ($J = 5.4$ Гц) соответствует CH_2Br -группе.

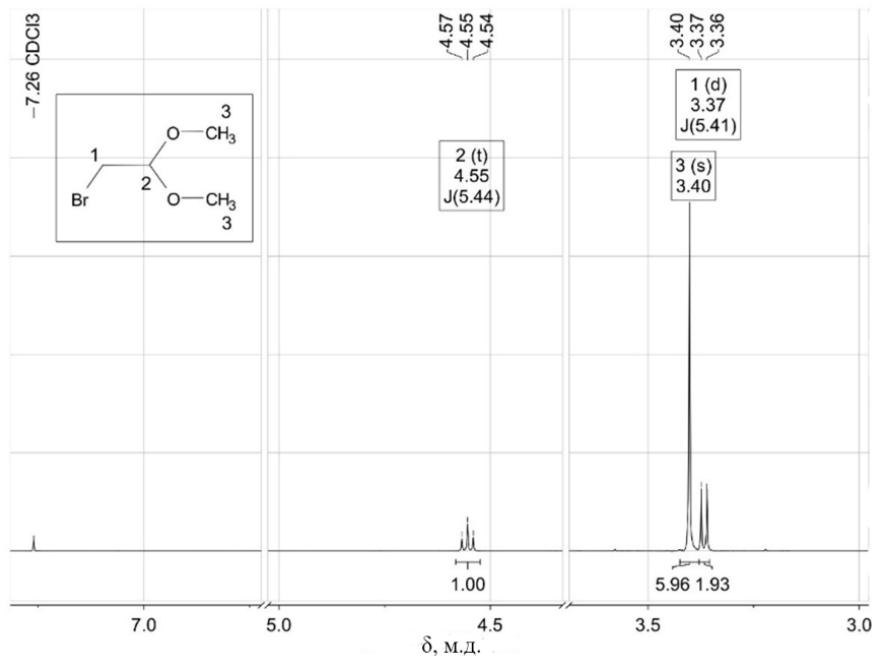


Рисунок 17. Спектр ЯМР ^1H 2-бром-1,1-диметоксиэтана.

Для получения циклического ацетала на второй стадии к синтезированному 2-бром-1,1-диметоксизэтану добавляли 1,4-бутандиол в присутствии безводной паратолуолсульфокислоты (рис. 18):

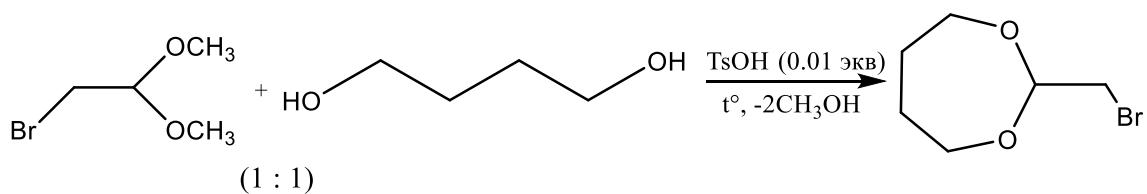


Рисунок 18. Схема синтеза 2-бромметил-1,3-диоксепана.

Выход реакции составил 70 % от теоретического и 105 % от указанного в методике [88]. Полученный продукт был охарактеризован методом ЯМР. В спектре ПМР пять сигналов соответствуют 2-бромметил-1,3-диоксепану (рис. 19). Триплет при $\delta_{\text{H}} = 4.89$ м.д. ($J = 5.4$ Гц) с интегральной интенсивностью 1Н относится к протону ацетальной группы. Сложные мультиплеты при $\delta_{\text{H}} = 3.89$ -3.97 м.д., 3.62-3.70 м.д. и 1.68-1.75 м.д. (интегральная интенсивность 2Н, 2Н и 4Н соответственно) соответствуют четырем CH₂-группам 1,3-диоксепанового цикла. Группа –CH₂Br проявляется в виде дублета интенсивностью 2Н ($\delta_{\text{H}} = 3.32$ м.д., $J = 5.3$ Гц). Набор малоинтенсивных сигналов (δ_{H} , м.д. = 4.54 (т), 3.39 (с), 3.36 (д)) соответствует примеси непрореагировавшего вещества 2-бром-1,1-диметоксизэтана.

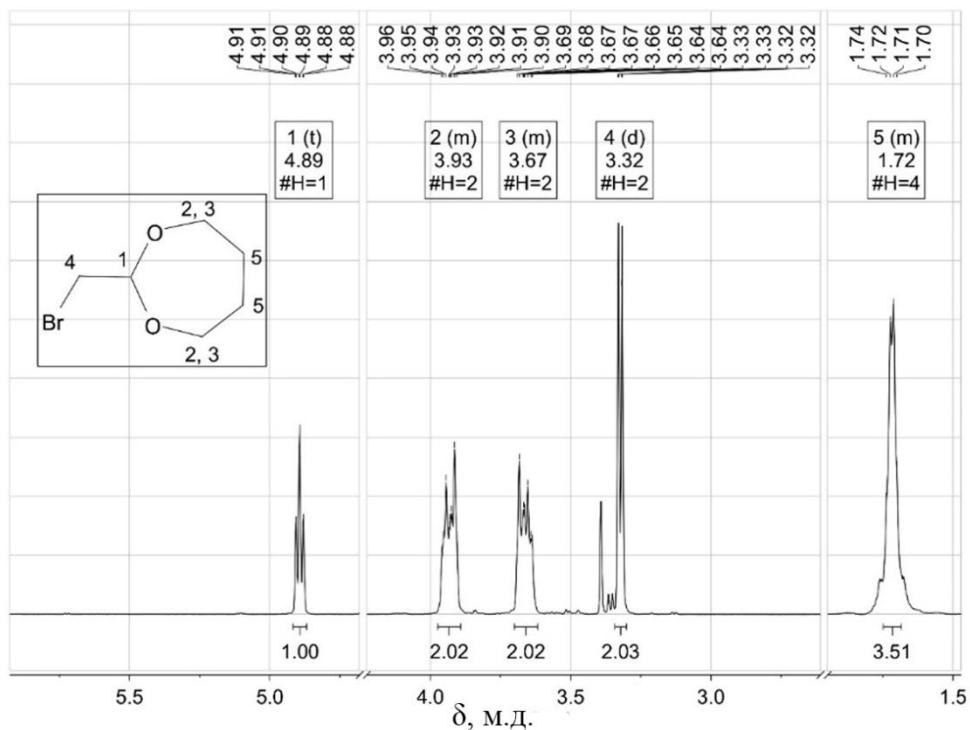


Рисунок 19. Спектр ЯМР ¹H 2-бромметил-1,3-диоксепана.

На третьей стадии для получения целевого мономера к 2-бромметил-1,3-диоксепану добавляли гидроксид калия с целью элиминирования HBr в присутствии катализатора aliquat 336 (рис. 20):

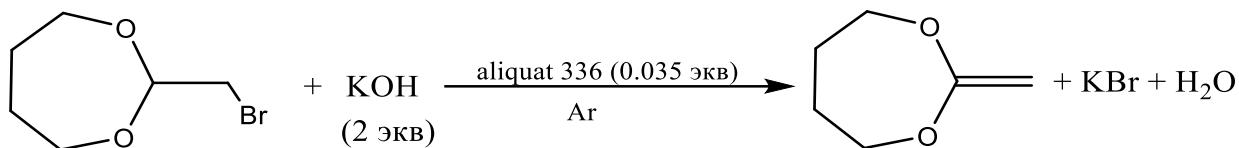


Рисунок 20. Схема синтез 2-метилен-1,3-диоксепана.

Выход последней стадии синтеза составил 45% от теоретического и 98% от указанного в методике [17]. В спектре ЯМР ^1H (рис. 21) наблюдаются 3 сигнала, соответствующие целевому веществу. Сложный мультиплет в области $\delta_{\text{H}} = 3.90$ -3.96 м.д. интегральной интенсивностью 4Н соответствует двум эквивалентным метиленовым фрагментам в положениях 4 и 7 1,3-диоксепанового цикла. Два винильных протона проявляются в виде характерного синглета ($\delta_{\text{H}} = 3.46$ м.д., интенсивность – 2Н). Мультиплет в области $\delta_{\text{H}} = 1.73$ -1.77 м.д. интегральной интенсивностью 4Н относится к метиленовым звеньям в положениях 5 и 6 цикла. Группа из пяти малоинтенсивных сигналов в области $\delta_{\text{H}} = 3.30$ -3.40 м.д. соответствует примесям веществ, синтезированных на I и II стадиях. Примесь 1,1-диметоксиэтилена, образовавшаяся при элиминировании HBr из 2-бром-1,1-диметоксиэтана, была удалена при перегонке.

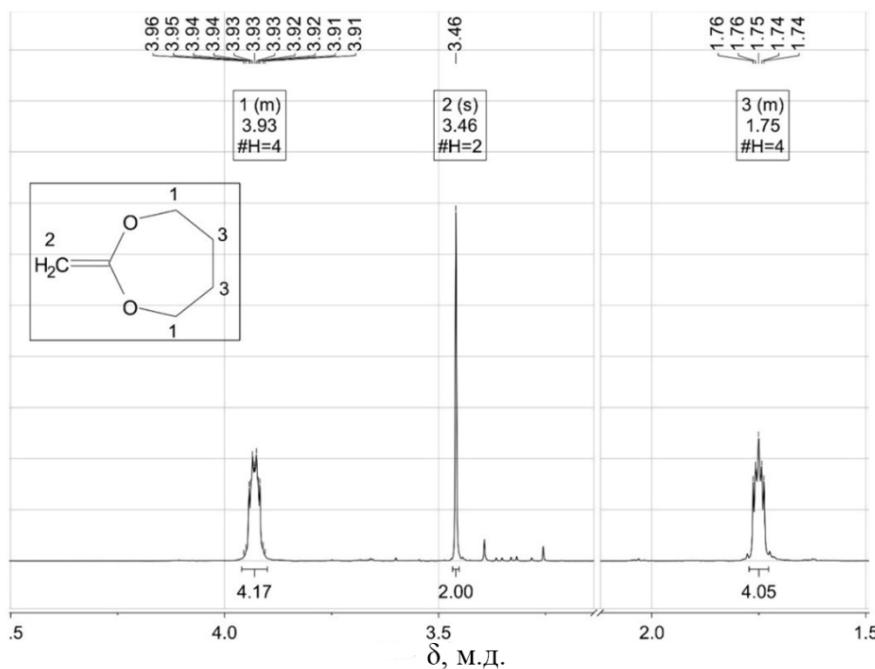


Рисунок 21. Спектр ЯМР ^1H 2-метилен-1,3-диоксепана.

БМДО был синтезирован и предоставлен лабораторией элементоорганических соединений кафедры органической химии МГУ имени М.В.Ломоносова. Синтез БМДО осуществлялся в две стадии (рис. 22):

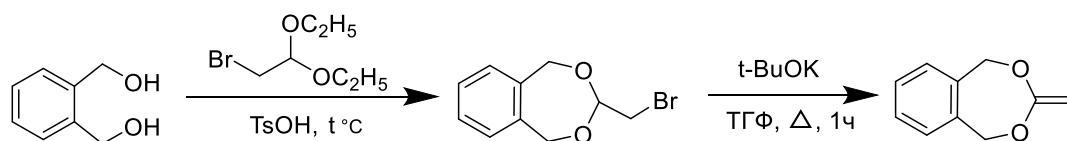


Рисунок 22. Схема синтеза БМДО.

На рисунке 23 представлен ЯМР спектр синтезированного БМДО. В ПМР спектре наблюдаются 4 сигнала, соответствующие целевому веществу. Сложные мультиплеты в области $\delta_{\text{H}} = 7.23\text{--}7.25$ м.д. и $\delta_{\text{H}} = 7.08\text{--}7.10$ м.д. с интегральной интенсивностью 4Н соответствуют ароматическим протонам бензольного кольца. Два эквивалентных метиленовых фрагмента в положениях 4 и 7 1,3-диоксепанового цикла проявляются в виде синглета интенсивностью 4Н ($\delta_{\text{H}} = 5.06$ м.д.). Два винильных протона проявляются в виде характерного синглета ($\delta_{\text{H}} = 3.71$ м.д., интенсивность – 2Н).

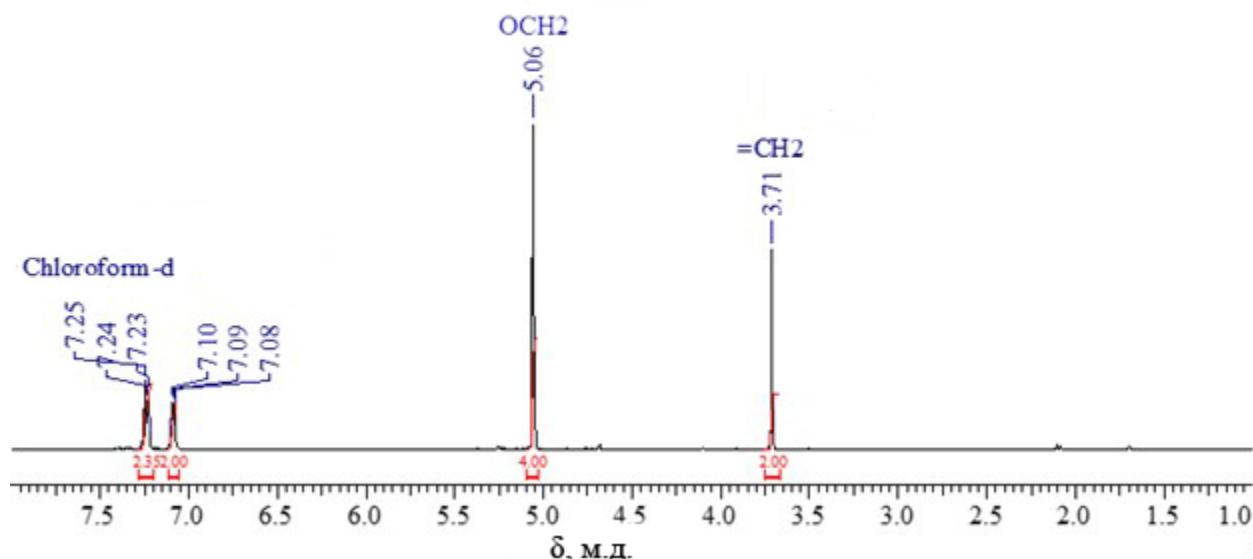


Рисунок 23. Спектр ЯМР ^1H 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана (БМДО).

3.2. Изучение механизма элементарных актов раскрытия ЦКА

Для изучения механизма элементарных актов раскрытия циклических кетенацеталей выбран метод электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием спиновых ловушек. Преимущества выбранного метода заключаются в том, что при правильно подобранный

концентрации ловушки можно детектировать все, в том числе первичные и промежуточные радикалы, образующиеся при полимеризации ЦКА. Этот подход позволяет исследовать влияние различных факторов, таких как температура и тип инициатора на механизм полимеризации.

Для проведения ЭПР исследований готовили серию полимеризационных смесей, включающих мономер, спиновую ловушку и инициатор. Регистрацию спектров ЭПР проводили после выдерживания образцов при определённой температуре в термостате в течение разных промежутков времени (30 сек, 1, 3, 5, 10 мин и т.д.). Для изучения механизма элементарных актов раскрытия циклов МДО и БМДО в качестве спиновой ловушки выбрали 2-метил-нитрозопропан (МНП), в качестве инициатора ДАК и ДТБП - при 70-90 °С и 100-125 °С соответственно. По причине отсутствия в литературе исследований ЭПР механизма раскрытия циклов ЦКА необходимо было предварительно подобрать оптимальные условия эксперимента. Оптимальными условиями считаются такие концентрации инициатора и ловушки, при которых становится возможным проследить все стадии развития радикала роста.

Подбор условий проводили при 70 °С. Оптимальную концентрацию инициатора подбирали так, чтобы, с одной стороны, детектируемый сигнал не был слабым, что наблюдается при низкой концентрации инициатора, а с другой – не протекала вторичная реакция расхода образующегося аддукта, что наблюдается при высокой концентрации инициатора. Варьированием концентрации ДАК в пределах от 0.1 М до 7×10^{-3} М, нашли оптимальную концентрацию инициатора для всех образцов в дальнейших ЭПР исследованиях, равную 1.4×10^{-2} М.

Концентрацию МНП подбирали таким образом, чтобы последовательно проследить все стадии инициирования и роста цепи. С увеличением концентрации спиновой ловушки возрастает вероятность захвата ею самых первых радикалов – инициатора и первичных радикалов мономера. Уменьшение концентрации спиновой ловушки приводит к увеличению времени жизни радикала, что позволяет последнему совершить больше актов роста прежде захвата ловушкой.

Варьируя концентрацию спиновой ловушки в диапазоне от 0.75 М до 3×10^{-3} М подобрали три оптимальные концентрации, позволяющие проследить все элементарные акты роста – 0.75 М, 6.25×10^{-2} М и 6.5×10^{-3} М.

При высокой концентрации ловушки (0.75 М) в системе МДО и ДАК регистрируется исключительно сигнал в виде триплета синглетов с константой расщепления $a_N = 15.5$ Э. Регистрация данного сигнала происходит независимого от продолжительности реакции (рис. 24).

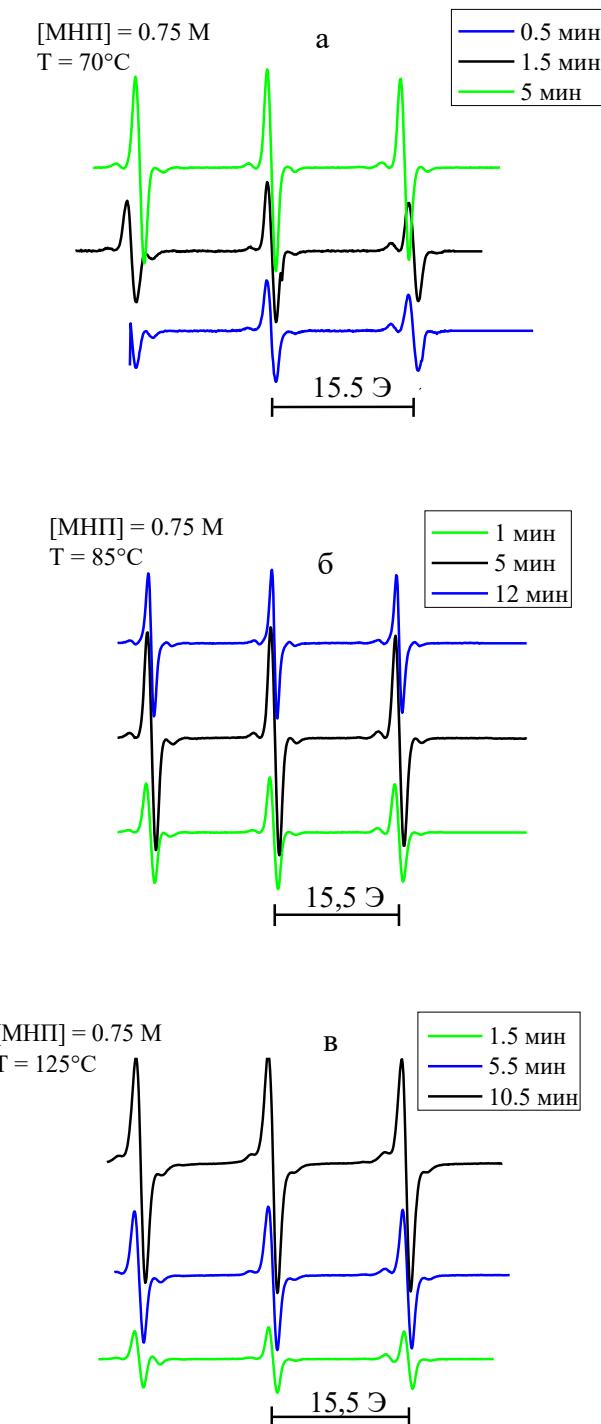


Рисунок 24. Спектры ЭПР в системе МДО – ДАК (0.014 M) – МНП (0.75 M) (а и б) и МДО – ДТБП (0.014 M) – МНП (0.75 M) (в). Температура 70°C (а), 85°C (б) и 125°C (в). Спектры записывали через определенные промежутки времени полимеризации, указанные рядом с рисунком.

При уменьшении концентрации ловушки на порядок (0.0625 M) в спектрах ЭПР появляется дополнительный сигнал-триплет синглетов с константой расщепления $a_N \approx 13.2 \text{ Э}$.

Наблюдается увеличение его интенсивности с течением времени (рис. 25а). Появление сигнала фиксируется при всех температурах (рис. 25б).

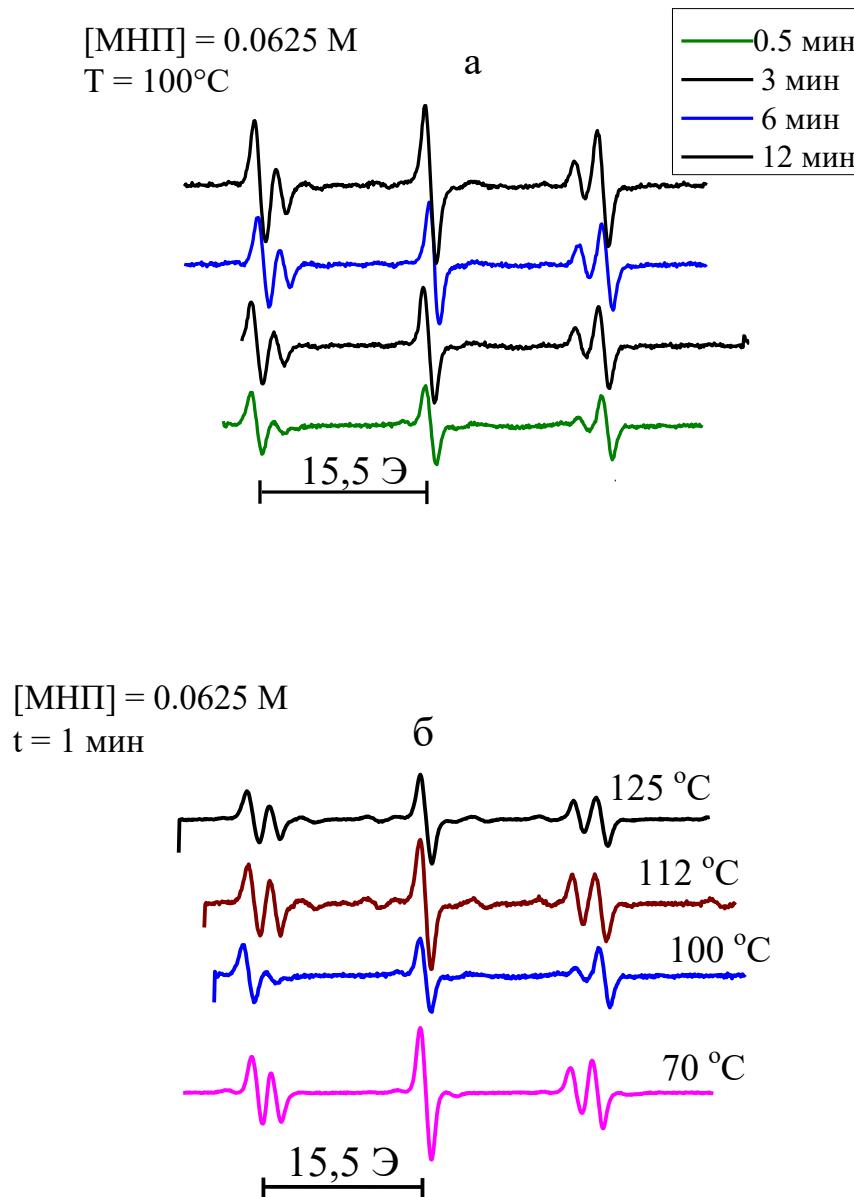


Рисунок 25. Спектры ЭПР в системе МДО – ДАК/ДТБП (0.014 М) – МНП (0.0625 М) (а и б). Инициатор – ДАК (70°C) и ДТБП (100 – 125°C). Продолжительность полимеризации и температура указаны рядом с рисунками.

При уменьшении концентрации ловушки еще на порядок до 0.0065 М вид спектра становится зависимым от температуры. При 70°C в первую минуту наблюдается выраженный

триплет синглетов с $a_N \approx 13.2$ Э, который исчезает из структуры ЭПР спектра уже через 3 минуты (рис. 26). Схожая картина наблюдается и при 85 °C (рис.27).

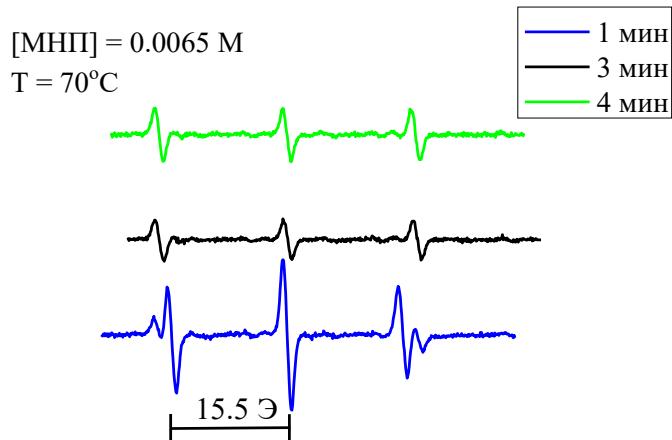


Рисунок 26. Спектры ЭПР в системе МДО – ДАК (0.014 М) – МНП (0.0065 М) при 70 °C. Спектры записывали через определенные промежутки времени полимеризации, указанные рядом с рисунком.

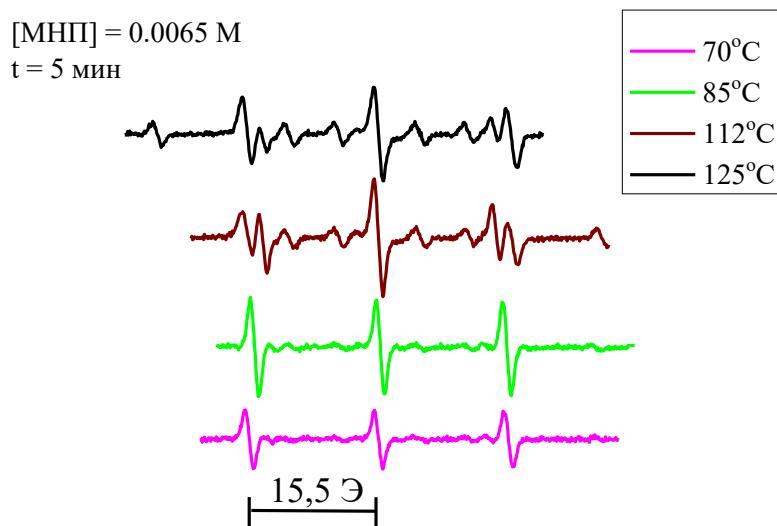


Рисунок 27. Спектры ЭПР в системе МДО – ДАК (70-85 °C)/ДТБП (112-125 °C) (0.014 М) – МНП (0.0065 М), записанные в температурном диапазоне 70-125 °C. Спектры записывали после выдерживания в течение 5 минут образцов при определенных температурах, указанных рядом с рисунком.

При температуре 112 °С и выше в ЭПР спектре появляется триплет триплетов с константой расщепления на атоме водорода $a_H = 10$ Гц с соотношением линий 1:2:1 (рис. 28)¹¹.

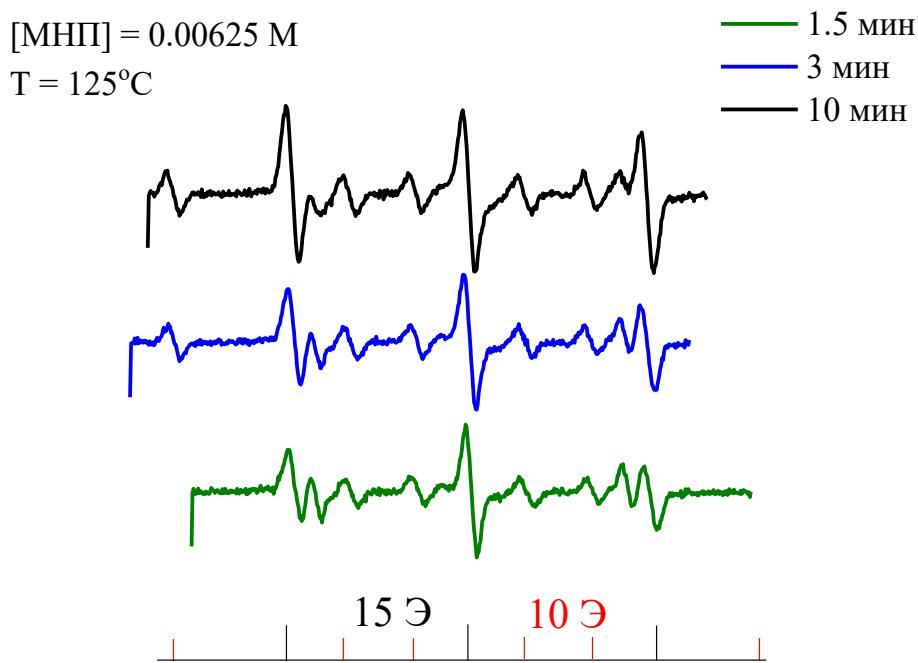


Рисунок 28. Спектры ЭПР в системе МДО – ДАК/ДТБП (0.014 М) – МНП (0.0065 М) при 125 °С. Спектры записывали через определенные промежутки времени полимеризации, указанные рядом с рисунком.

На основании проведенных экспериментов можно отметить общие закономерности:

- 1) Спектры образцов с самой высокой концентрацией МНП (0.75 М), зарегистрированные при разных температурах (70-125 °С), идентичны.
- 2) При уменьшении концентрации ловушки до 0.0625 М на спектре появляется дополнительный триплет-синглетов с $a_N \approx 13.2$ Гц. С увеличением температуры его относительный вклад также возрастает, хотя четкой зависимости не наблюдается.
- 3) При уменьшении концентрации ловушки еще на порядок (0.0065 М) вид спектра ЭПР зависит от температуры. При температуре 112°С и выше появляется триплет триплетов с $a_H = 10$ Гц, при этом интенсивность этого сигнала увеличивается с ростом температуры, и при 125°С он становится более выраженным, чем сигнал с $a_N = 13.2$ Гц.

¹¹ В силу технических сложностей записывали не весь сигнал, а только его основную часть (Полный спектр см. на рис.28)

Очевидно, что мы регистрируем суперпозицию спектров, как минимум, 3 частиц. Такая картина достаточно сложная, поэтому для анализа полученных результатов совместно с коллегами из лаборатории химической кинетики было проведено моделирование ЭПР спектров предполагаемых частиц и сопоставление спектров, полученных компьютерным расчетом, с экспериментальными спектрами.

На рисунке 29 представлена типичная картина экспериментальных и модельных спектров аддуктов МНП с радикалами роста МДО.

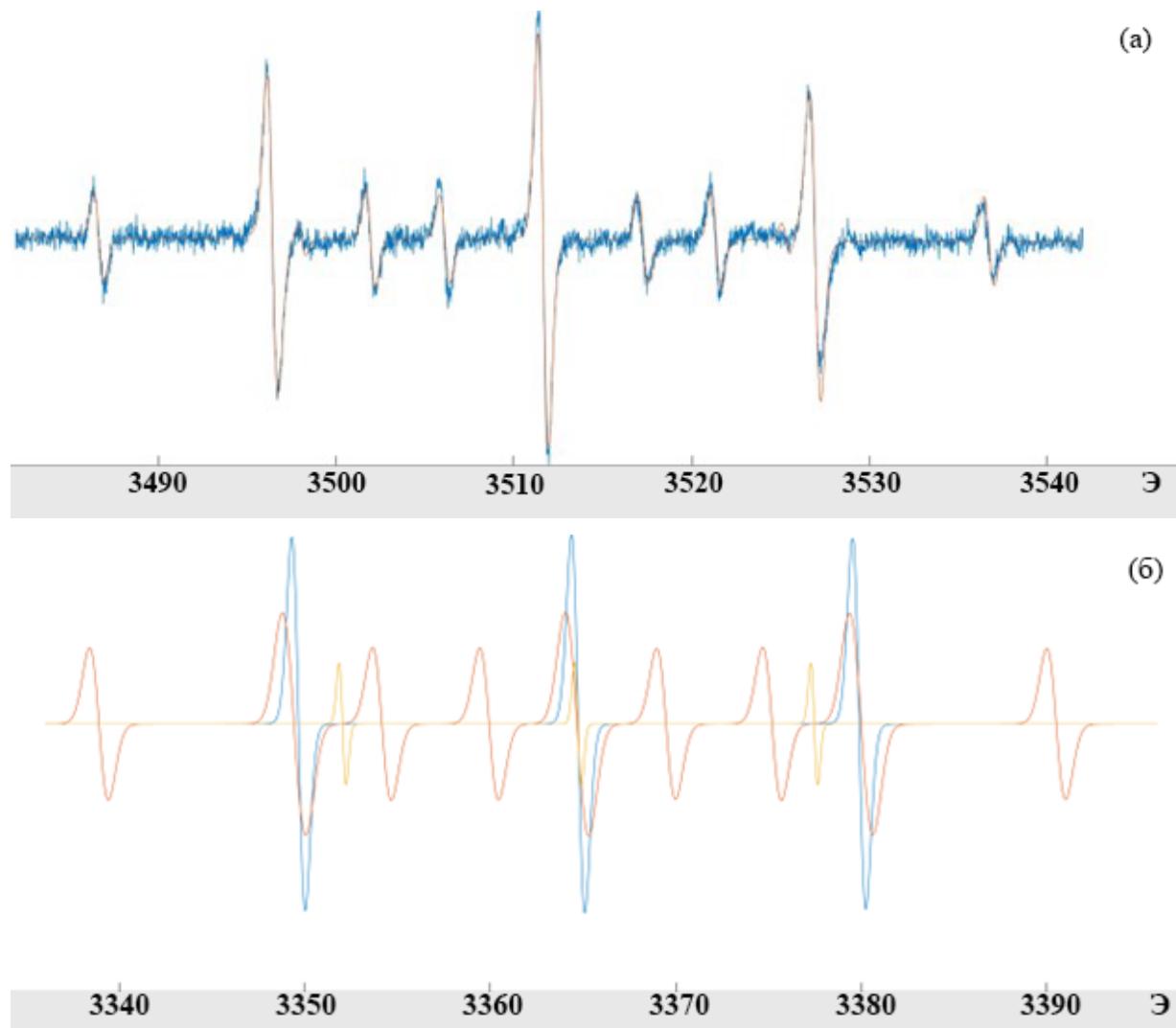


Рисунок 29. Типичный экспериментальный (а) и модельный (б) спектры аддуктов радикалов роста МДО.

Действительно, экспериментальные спектры хорошо описываются моделью 3 частиц: триплета синглетов аддукта 1 (синий), триплета синглетов аддукта 2 (желтый) и триплета триплетов аддукта 3 (оранжевый), параметры которых даны в таблице 33.

Таблица 33 — Константы СТВ для радикалов 1, 2 и 3, а также их мольные доли (w), полученные в результате моделирования ЭПР спектров аддуктов МНП с радикалами роста МДО при концентрации [МНП] = 0.0065 М.

T°C	a _{N1} Э	a _{N2} Э	a _{N3} Э	a _{H3} , Э	w ₁ %	w ₂ %	w ₃ %
50	-	-	-	-	48	20	32
70	15.5	13.7	15.4	10.5	49	4	47
85	15.3	12.9	15.3	10.5	61	3	36
100	15.1	12.7	15.4	10.5	23	2	75
125	15.4	13.5	15.3	10.5	26	5.5	68.5

Появление триплета синглетов аддукта 1 не зависит от продолжительности реакции. Вероятнее всего этот сигнал включает два типа частиц. При использовании в качестве инициатора ДАК это может быть сигнал аддукта радикалов инициаторов ДАК (рис. 30а). В случае ДТБП, который использовали при температуре выше 100°C, это может быть ди-трет-бутилнитроксил - продукт термолиза МНП (рис. 30б). Оба аддукта имеют одинаковые константы СТВ.

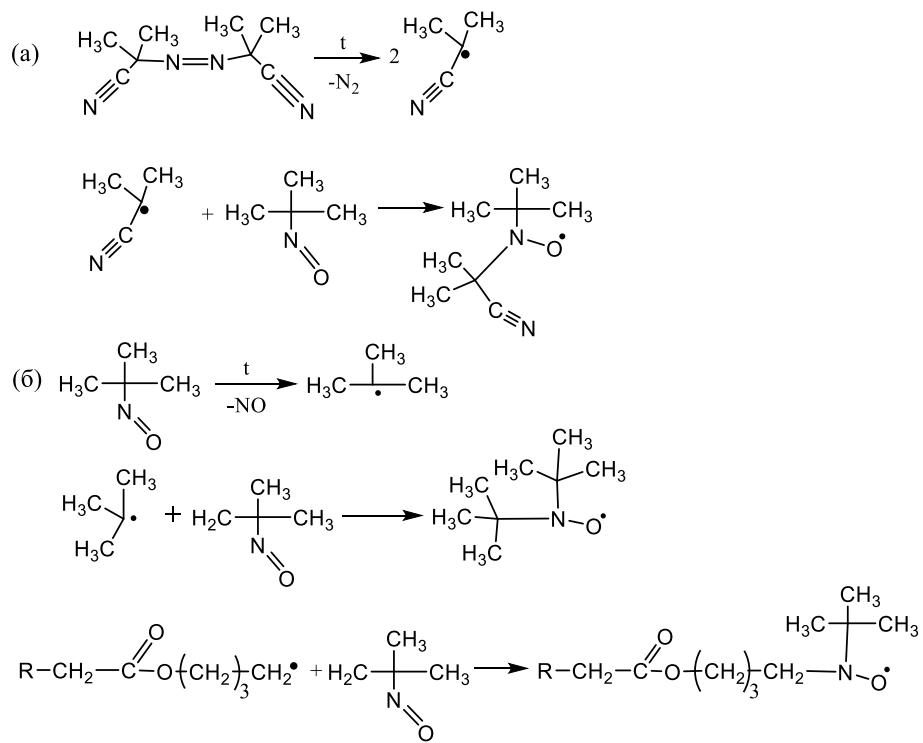


Рисунок 30. Захват радикалов инициатора ДАК МНП (а) и термолиз МНП (б).

Триплет синглетов с константой расщепления $a_N = 13.2$ Э соответствует сигналу спин-аддукта третичного углеродного циклического радикала (рис. 31). Такой вывод сделан на том

основании, что хотя и в литературе отсутствуют аналоги спектров подобных частиц, однако присутствуют данные по константе расщепления на атоме азота аддукта МНП со схожим, но не циклическим третичным радикалом $\cdot\text{C}(\text{OEt})_2\text{CH}_3$, также имеющим 2 атома кислорода в β -положении, равной $a_N = 13.7 \text{ Э}$ [96].

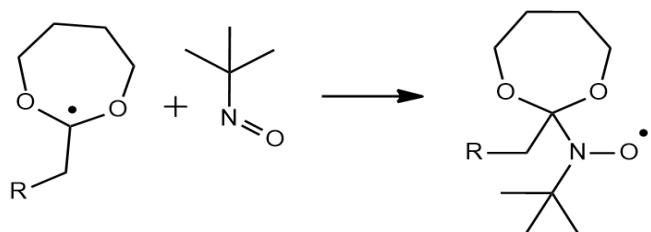


Рисунок 31. Захват третичного радикала МДО спиновой ловушкой МНП.

Появление в ЭПР спектре триплета триплетов с константой расщепления на атоме водорода $a_H = 10 \text{ Э}$ однозначно можно связать с радикалом МДО, образующимся после раскрытия цикла (рис. 32).

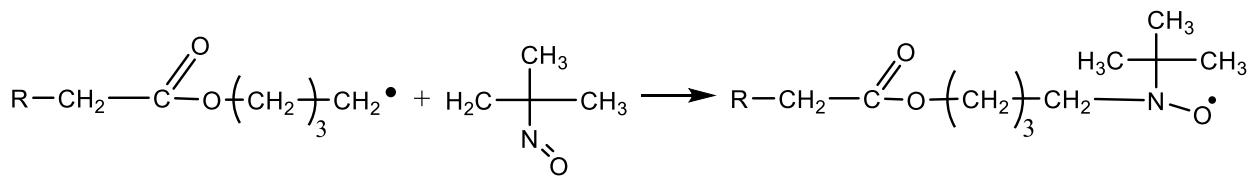


Рисунок 32. Захват первичного радикала МДО спиновой ловушкой МНП.

Таким образом, при изучении элементарных актов роста МДО впервые удалось зафиксировать следующие радикалы – циклический и раскрывшийся (рис.33).

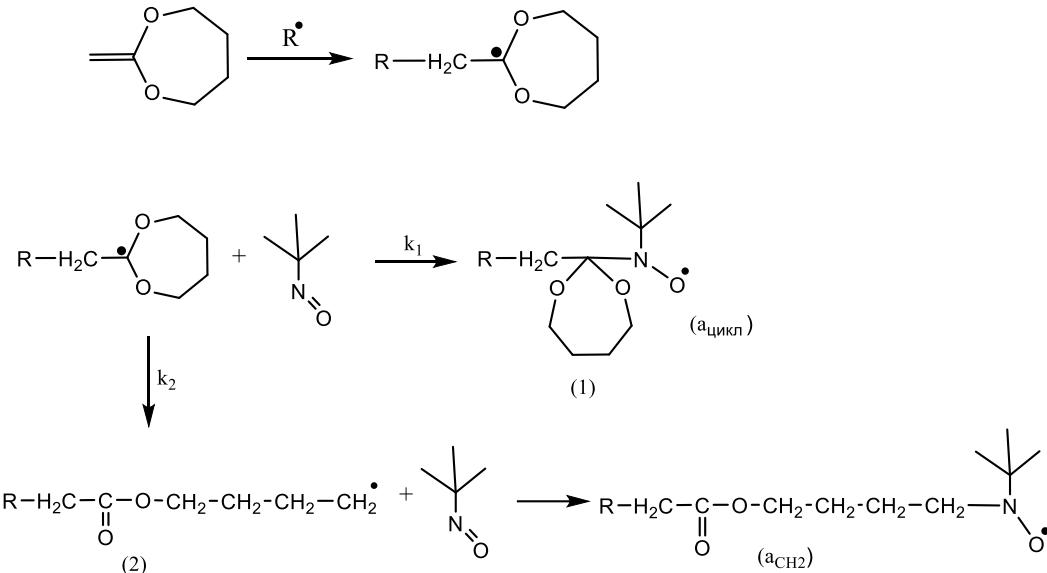


Рисунок 33. Схема реакции роста цепи МДО в присутствии МНП.

Для исследования влияния заместителя на механизм раскрытия цикла кетенацеталей были проведены аналогичные эксперименты с БМДО при 125°C совместно с лабораторией химической кинетики, в ходе которого было выполнено моделирование ЭПР спектров предполагаемых частиц и их сравнение с экспериментальными данными (рис. 34).

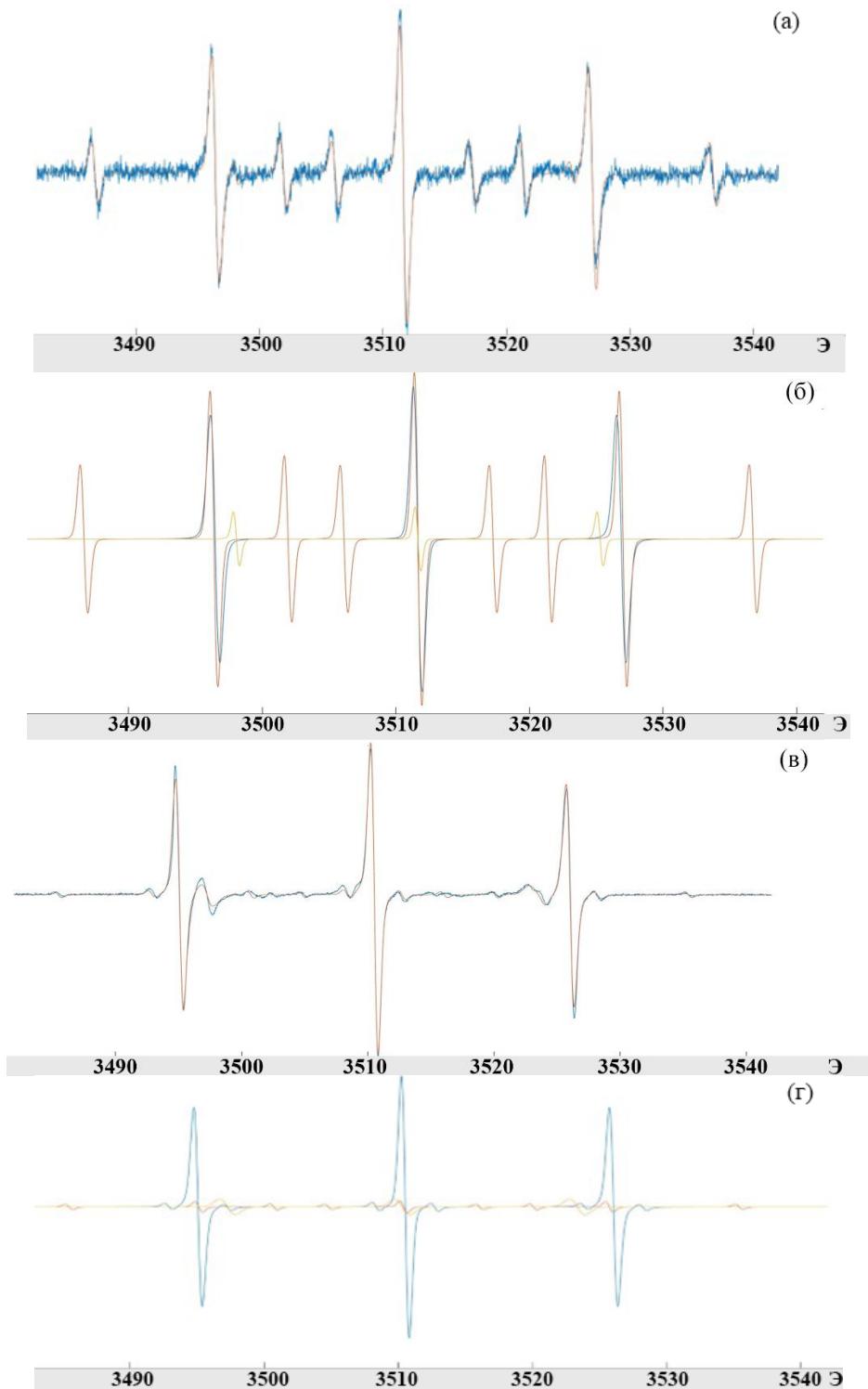


Рисунок 34. Экспериментальные (а, в) и модельные спектры (б, г) ЭПР спектры аддуктов МНП с радикалами БМДО. [МНП] = 0.006 М (а) и 0.06 М (в). [ДТБП] = 0.014 М, 125 °С.

Оказалось, что экспериментальные спектры также хорошо описываются моделью, учитывающей суперпозицию спектров 3 частиц — триплета синглетов аддукта 1 (синий), триплета синглетов аддукта 2 (желтый) и триплета триплетов 1:2:1 аддукта 3 (оранжевый), параметры которых даны в табл. 34.

Таблица 34 — Константы СТВ для радикалов 1, 2 и 3, а также их мольные доли (w) полученные моделированием спектров ЭПР аддуктов МНП с радикалами роста БМДО.

[ДАК], М	[МНП], М	$a_{N1}, \text{Э}$	$a_{N2}, \text{Э}$	$a_{N3}, \text{Э}$	$a_{H3}, \text{Э}$	$w_1, \%$	$w_2, \%$	$w_3, \%$
0.014	0.06	15.6	13.1	15.3	9.7	80	14	6
0.014	0.006	15.2	13.4	15.3	9.8	39	4	57
0.1	0.012	15.2	13.3	-	9.9	-	-	-

Аддукт 1, как и в случае с МДО, представляет собой ди-трет-бутилнитроксили, которые накапливаются в системе, поскольку термолиз МНП приводит к образованию трет-бутильных радикалов. Эти радикалы, из-за низкой активности кетенацеталей, склонны не столько присоединяться к мономеру, сколько захватываться ловушкой. Аддукт 2 соответствует циклическому третичному радикалу, образующемуся при раскрытии двойной связи БМДО. Аддукт 3 соответствует аддукту радикала, образующемуся при раскрытии цикла с $a_{N3} = 15.3$ Э. Константа СТВ на атоме водорода для этого радикала в случае БМДО оказывается ниже, чем у МДО, вследствие влияния ароматической системы заместителя (табл. 35).

Таблица 35 — Константы расщепления, соответствующие циклическим и раскрытым радикалам МДО и БМДО.

Мономер	$a_{N2}, \text{Э}$	$a_{N3}, \text{Э}$	$a_{H3}, \text{Э}$
МДО	13.2 ± 0.4	15.3 ± 0.3	10.5 ± 0.1
БМДО	13.3 ± 0.2	15.3 ± 0.1	9.8 ± 0.1

Таким образом, в процессе радикальной полимеризации МДО и БМДО впервые были зафиксированы следующие радикалы (рис. 35).

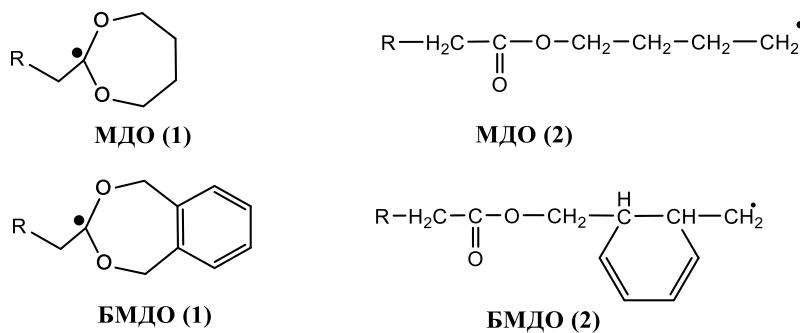


Рисунок 35. Радикалы МДО и БМДО, зафиксированные в процессе полимеризации.

На основе полученных данных возможно оценить порядок величины константы раскрытия цикла k_2 МДО и БМДО методом конкурирующих реакций, суть которого заключается в том, что если для циклического радикала возникает конкуренция между двумя возможными процессами: присоединением к ловушке и раскрытием цикла (рис. 32), то соотношение указанных скоростей будет следующим¹²:

$$\frac{k_1[\text{МНП}][R_{\text{цикл}}]}{k_2[R_{\text{цикл}}]} = \frac{[a_{\text{цикл}}]}{[a_{CH_2}]}, \quad (4)$$

где $a_{\text{цикл}}$ – аддукт МНП с циклическим радикалом

a_{CH_2} – аддукт МНП с CH_2^\cdot – радикалом

k_1 – константа скорости взаимодействия циклического радикала с МНП, равная 3×10^6 л/моль^{*}с

k_2 – константа скорости раскрытия циклического радикала, с^{-1}

С учетом точности литературный значений k_1 и того, что сигнал аддукта (1) значительно перекрывает сигнал аддукта (2), оценку указанной величины можно провести только с точностью до порядка (табл. 36). Порядок величины k_2 составляет 10^5 с^{-1} . Это означает, что период “полураскрытия” циклов МДО и БМДО равен $\approx 10^{-5}$ с.

Таблица 36 — Кинетические параметры раскрытия радикалов роста МДО и БМДО, а также их мольные доли (w), полученные моделированием спектров ЭПР аддуктов МНП с радикалами роста БМДО и МДО.

Мономер	[МНП], М	T, °C	w ₂ , %	w ₃ , %	$k_2, 10^5 * \text{с}^{-1}$
МДО	0.006	50	20	32	0.72
		70	4	47	2.1
		85	3	36	2.2
		100	2	75	5.8
		125	5.5	68.5	2.4
БМДО	0.006	125	4	57	2.6
			14	6	1.0

¹²Мы предполагаем, что захват CH_2^\cdot – радикалов ловушкой происходит полностью в силу крайне высокой активности первичных радикалов.

Таким образом, эта реакция протекает практически мгновенно по сравнению с реакцией присоединения радикала по двойной связи. Именно этот факт объясняет характерную особенность 7-членных кетенацеталей — полное раскрытие в процессе радикальной полимеризации. Также полученные результаты подтверждают единство механизма раскрытия циклов МДО и БМДО.

3.3. Исследование кинетики радикальной гомополимеризации ЦКА

3.3.1 Определение теплоты полимеризации

Для исследования кинетических особенностей полимеризации циклических кетенацеталей был выбран метод дифференциальной изотермической калориметрии, суть которого заключается в измерении тепловых эффектов химических реакций при постоянной температуре. Преимущества выбранного метода заключаются в высокой точности, простоте измерения и непрерывной регистрации тепловыделения. Для применения данного метода требуется знать такую важную величину, как теплота полимеризации мономера.

Для определения теплоты полимеризации мономера необходимо знать выделившуюся в процессе полимеризации теплоту и конверсию мономера.

Для вычисления ΔH полимеризации МДО была построена кривая тепловыделения для 7 образцов в двух системах: МДО–ДАК (70 °C) и МДО–ДТБП (125 °C) (рис. 36). Путем интегрирования определяли площади под кривыми тепловыделения для каждого образца с помощью программы Origin.

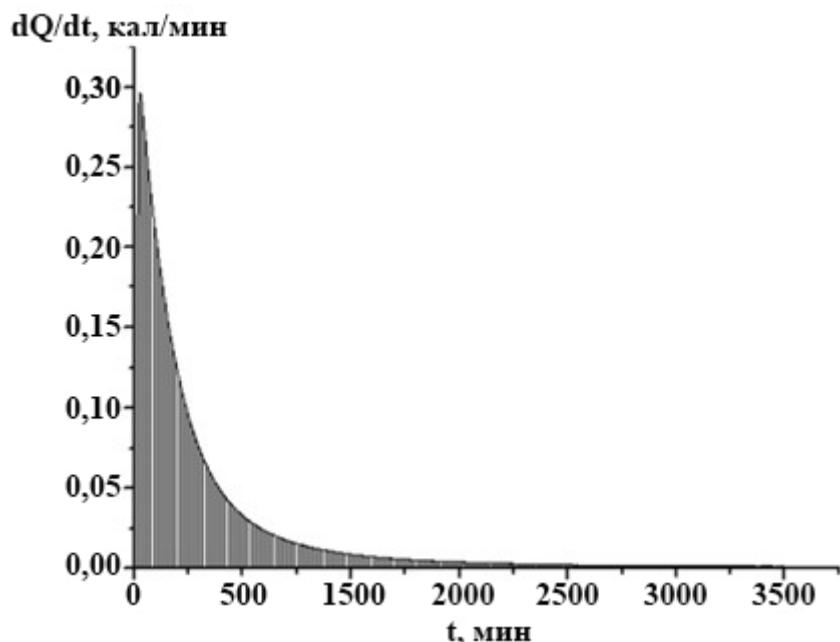


Рисунок 36. Типичная кривая тепловыделения образца.

Конверсию мономера в заполимеризованных образцах определяли методом ЯМР. На рисунке 37 представлен типичный ^1H ЯМР спектр полимеризата.

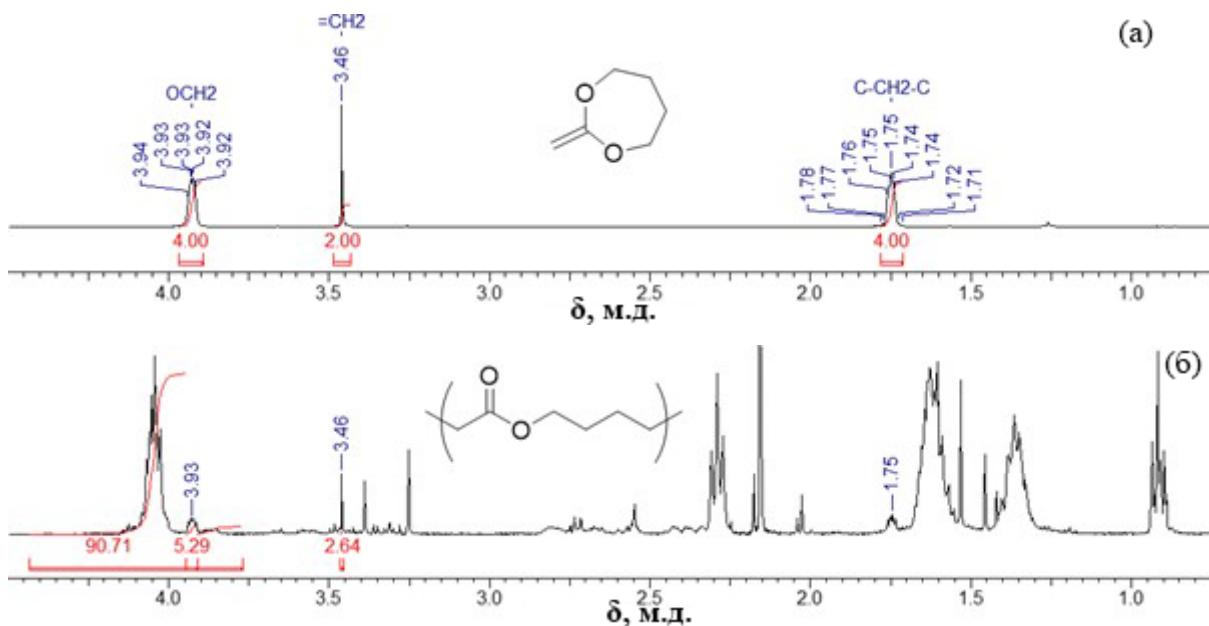


Рисунок 37. Типичный ^1H ЯМР спектр мономера МДО (а) и полимеризата МДО (б)

Конверсию мономера определяли по соотношению интегральных интенсивностей мультиплета протонов OCH_2 -групп в мономере и полимере в интервале $\delta_{\text{H}} 3.75 – 4.45$ м.д [21].

На спектре полимеризата можно выделить пики при 3.46 м.д. и 3.93 м.д., соответствующие непрореагировавшему мономеру, причем для подтверждения правильности рассуждений интенсивность пика, соответствующая протонам у двойной связи МДО, должна быть в два раза меньше интенсивности пика, соответствующего протонам OCH_2 -групп. Тогда если принять участок 3.75 – 4.45 м.д. за 100%, то конверсия мономера рассчитывается как:

$$\text{Конверсия} = 100\% - \frac{I_{3.93}}{I_{3.75-4.45}} * 100\% \quad (5)$$

В результате такого расчета конверсия МДО в заполимеризованных образцах варьировалась в диапазоне 95-99%. На основе полученных данных о выделившейся теплоте и конверсии были вычислены значения теплоты полимеризации МДО (табл. 37).

Таблица 37 — Теплоты полимеризации 2-метилен-1,3-диоксепана при 70 °С и 125 °С.

Номер образца	Инициатор	Температура, °C	n (МДО), ммоль	Количество теплоты(Q), Дж	Конверсия, %	ΔH , кДж/ моль
1	ДАК	70	2.1	289	95	-145
2			2.1	247	≈100	-118
3			1.3	175	98	-137
4			1.9	223	95	-124
5	ДТБП	125	3.4	425	97	-129
6			2.1	247	98	-120
7			2.1	238	98	-116

На основе результатов экспериментов были вычислены значения теплоты полимеризации МДО: $\Delta H = -130 \pm 10$ кДж/моль. Полученное значение теплоты полимеризации МДО по абсолютной величине значительно превышает характерные для виниловых мономеров. Это обусловлено тем, что процесс полимеризации ЦКА состоит из двух последовательных экзотермических процессов: раскрытие двойной связи МДО, а затем и раскрытие самого цикла.

Для оценки влияния фенильного заместителя на теплоту полимеризации были проведены аналогичные эксперименты с БМДО.

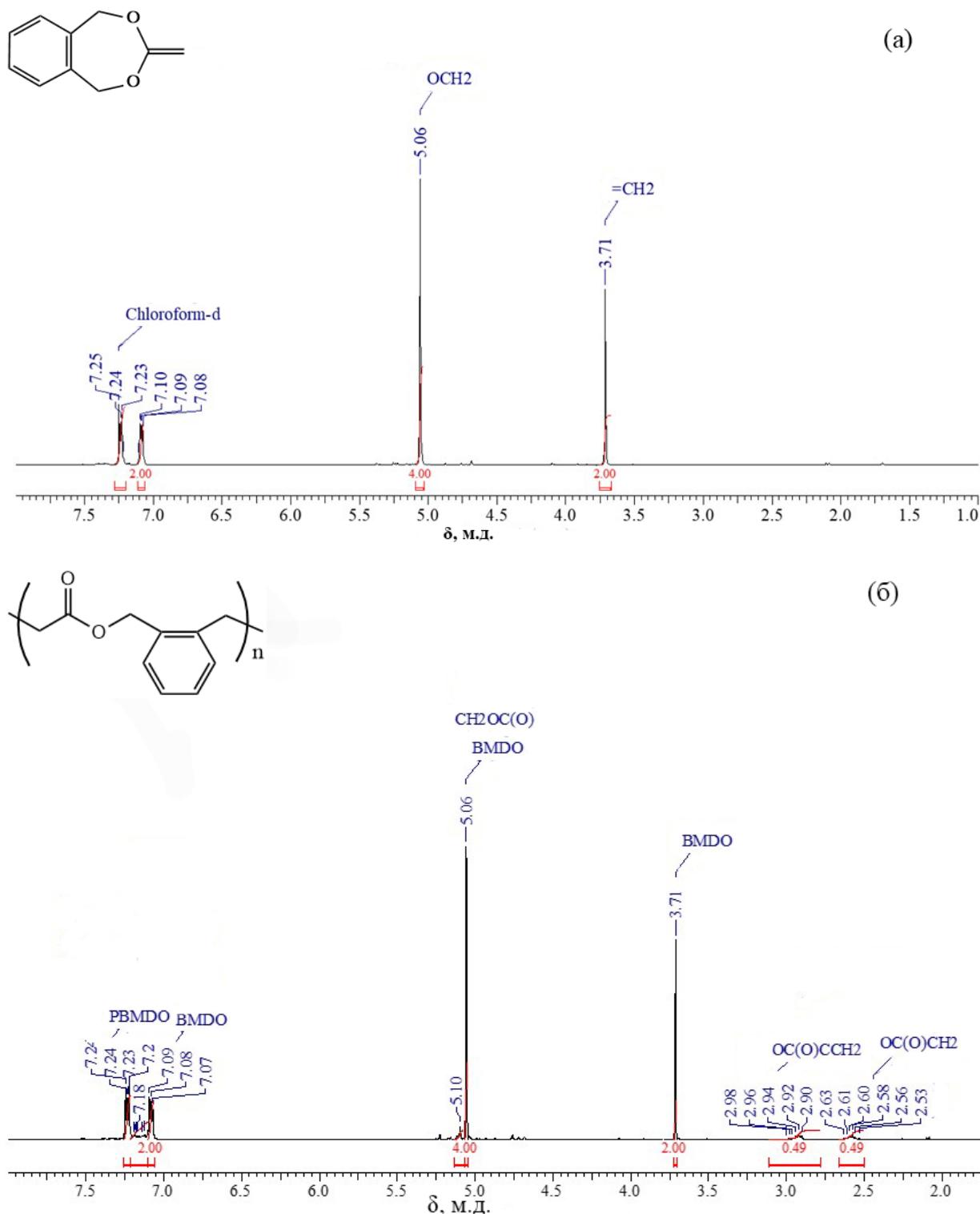


Рисунок 38. Типичный ^1H ЯМР спектр мономера БМДО (а) и полимеризата ПБМДО (б).

В спектре полимеризата хорошо различимы сигналы винильных протонов БМДО при 3.71 м.д. и протонов $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$ (ПБМДО) при 2.58 и 2.92 м.д. (рис.38). Поскольку метиленовая группа, которой отвечает сигнал $\delta_{\text{H}} 2.58$, образуется из метилиденовой группы $=\text{CH}_2$ степень превращения (конверсия) БМДО можно рассчитать по формуле:

$$\left[\frac{I_{2.58}}{(I_{2.58} + I_{3.71})} \right] * 100\%, \quad (6)$$

где I_n – интегральная интенсивность сигнала при n м.д.

По результатам расчета конверсия БМДО в заполимеризованных образцах варьировалась от 17% до 25%. Далее значения теплоты полимеризации БМДО были вычислены на основе данных о выделившейся теплоте и конверсии (табл. 38).

Таблица 38 — Теплоты полимеризации 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана при 70 °С.

Номер образца	Инициатор	n (БМДО), ммол	Количество теплоты(Q), Дж	Конверсия, %	ΔH, кДж/моль
1	ДАК	1.5	46.5	25	-124
2		1.5	39.3	20	-131
3		1.5	44.7	21	-142
4		1.5	37.4	17	-147

По результатам опытов значение теплоты полимеризации составило $\Delta H = -136 \pm 10$ кДж/моль.

Наличие фенильного заместителя способствует раскрытию двойной связи у мономера, поскольку образуется более стабильный радикал. Это означает, что БМДО должен быть более активным мономером по сравнению с МДО. Относительно высокая активность мономера БМДО также подтверждается представленным в литературе данными, согласно которым константы сополимеризации БМДО с виниловыми мономерами выше, чем у МДО. Если мономер БМДО становится более активным, а радикал, согласно правилу антибатности, менее активным, то ожидалось меньшее значение теплоты полимеризации по сравнению с МДО. Однако определенное значение оказалось выше, вероятно это связано с более высокой напряженностью циклического радикала БМДО [30], что приводит к повышению общего теплового эффекта полимеризации мономера. Более высокая напряженность циклического радикала БМДО подтверждается и результатами ЭПР-исследований: записанный при 125 °С спектр МДО содержит заметный сигнал нераскрытоого цикла (рис.28), тогда как для БМДО в тех же условиях такие сигналы отсутствуют (рис.34а). Это говорит о том, что БМДО раскрывается существенно лучше, что соответственно приводит к более высокому тепловому эффекту.

Высокие значения теплоты полимеризации МДО и БМДО свидетельствуют о крайне низкой активности мономеров, что позволяет предположить, что мономер участвует не только в реакции роста, но и в лимитирующей стадии инициирования.

3.3.2 Исследование кинетики инициирования

Для оценки эффективности инициирования мы исследовали влияние МДО на скорость распада инициатора методом ЭПР. Для этого нужно было подобрать условия, варьируя концентрации спиновой ловушки (МНП), соответствующие кинетике нулевого порядка, при которых скорость накопления нитроксильных аддуктов, образующихся при взаимодействии радикалов инициатора с МНП, не зависит от концентрации ловушки, а кривая накопления аддуктов представляет собой линейную зависимость от времени. Такие условия достигаются при $[ДАК] = 0.015 \text{ M}$, $[МНП] \geq 0.7 \text{ M}$ (рис. 39).

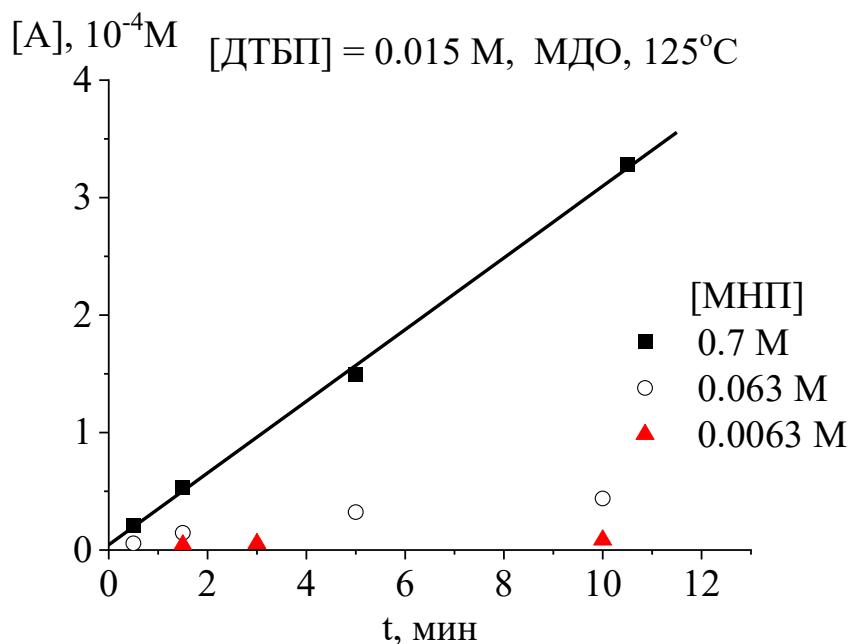


Рисунок 39. Кинетические кривые накопления аддуктов МНП (A) с первичными радикалами.

Рассчитанные скорости распада инициаторов ДАК ($T = 70; 85^\circ\text{C}$) и ДТБП ($T = 113; 125^\circ\text{C}$) в присутствии МДО практически совпадают с табличными значениями, соответствующими скорости распада инициаторов в среде виниловых мономеров (ММА) или растворителей (толуол, бензол, ацетонитрил) (табл. 39).

Таблица 39 — Кинетика распада ДАК и ДТБП в присутствии МДО.

Инициатор	Температура, °C	Скорость распада, моль/ л*мин	$k_d, \text{с}^{-1}$	$k_d, \text{с}^{-1}$ [97]
ДАК	70	3.3×10^{-5}	3.9×10^{-5}	$(3\text{-}4) \times 10^{-5}$
	85	1.16×10^{-4}	1.4×10^{-4}	$(1.5\text{-}2.7) \times 10^{-4}$
ДТБП	113	1.07×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.2×10^{-5}
	125	3.0×10^{-5}	3.3×10^{-5}	$(2\text{-}3.5) \times 10^{-5}$

Для оценки скорости и эффективности инициирования применялась стандартная методика ингибиравания, включающая измерение продолжительности индукционного периода при полимеризации МДО в присутствии ДАК как в массе, так и в 25 %-ном и 50 %-ном растворах бензола при различных концентрациях ТЕМПО [21]. В результате оказалось, что при низких концентрациях инициатора ДАК индукционный период, а следовательно, и скорость инициирования, не зависят от концентрации мономера (рис. 40а). Однако при увеличении концентрации инициатора до 0.2 М, обычно используемой в полимеризации, продолжительность индукционного периода сокращается, что отражает увеличение скорости инициирования, при этом чем выше концентрация мономера, тем сильнее проявляется данный эффект (рис. 40б).

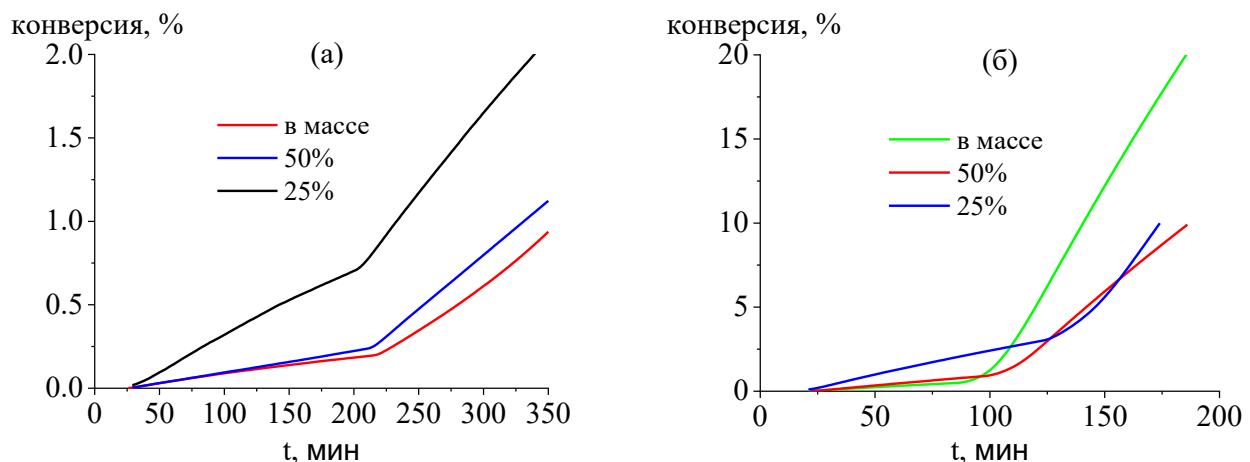


Рисунок 40. Начальные участки кинетических кривых полимеризации МДО в присутствии ингибитора ТЕМПО. $[ДАК] = 0.01 \text{ М}$, $[ТЕМПО] = 0.0038 \text{ М}$, $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $[ДАК] = 0.2 \text{ М}$, $[ТЕМПО] = 0.032 \text{ М}$, $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (б). Полимеризация проводилась в массе, 50 %- и 25 %-ном растворе бензола.

Эффективность инициирования, вычисленная как отношение скорости инициирования к скорости распада инициатора при двух концентрациях ДАК, оказалась зависящей от концентрации мономера в системе. По мере уменьшения концентрации мономера,

эффективность инициирования падает. Это говорит о том, что скорость инициирования определяется не только скоростью распада инициатора, но и скоростью присоединения первичных радикалов инициатора к мономеру, что отличает процесс от полимеризации виниловых мономеров (табл.40).

Таблица 40 — Эффективность инициирования (f) полимеризации МДО при 70 °С.

Концентрация мономера, в бензоле масс. %	Инициатор	[Инициатор], М	f
100	ДАК	0.01	0.39
50			0.40
25			0.40
100	ДАК	0.2	0.37
50			0.32
25			0.22

Крайне низкая активность мономера подтверждается также определенной энергией активации инициирования [21]. Для вычисления этой величины было необходимо измерить индукционный период на кинетических кривых полимеризации МДО в присутствии ТЕМПО при различных температурах (рис. 41, табл. 41).

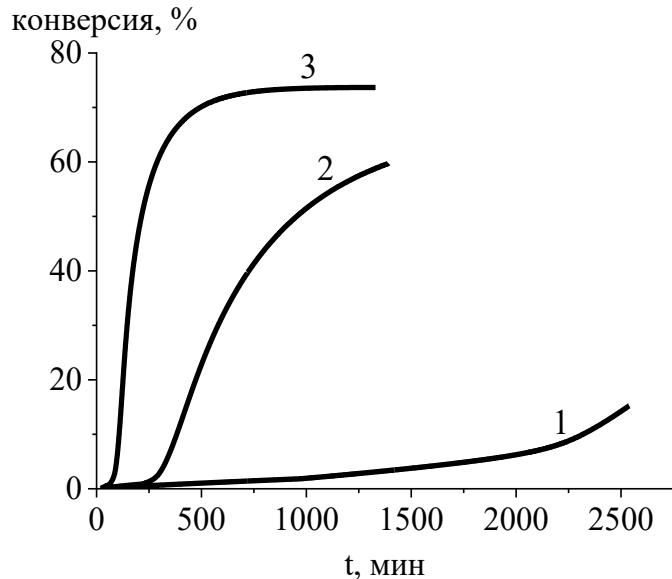


Рисунок 41. Кинетические кривые полимеризации МДО в присутствии ТЕМПО при 60 (1), 70 (2) и 80 °С (3). [ДАК] = 0.2 М, [ТЕМПО] = 0.072 М.

Таблица 41 — Кинетические параметры инициирования.

Температура, °C	Продолжительность индукционного периода, мин	Скорость инициирования, 10^{-4} моль/л*мин
60	1600	0.45
70	300	2.4
80	90	8.0

На основании Аррениусовой зависимости была определена энергия активации инициирования равная 141 ± 10 кДж/моль (рис.42).

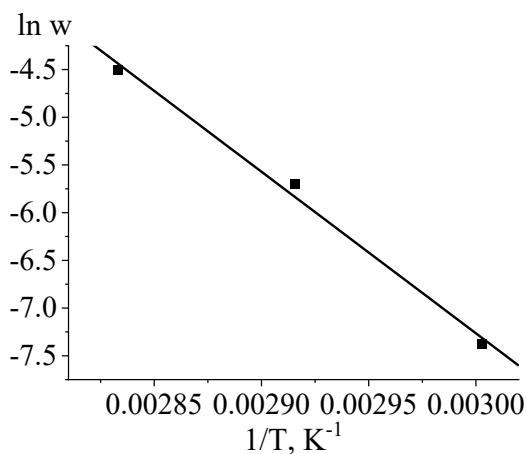


Рисунок 42. Зависимость логарифма скорости инициирования в системе МДО-ДАК-ТЕМПО в Аррениусовых координатах.

Полученное значение энергии активации инициирования превышает значение энергии распада ДАК (120–130 кДж/моль), что, вероятно, связано с тем, что она складывается из энергии активации распада инициатора и энергии активации присоединения первичных радикалов инициатора к мономеру.

3.3.3 Порядок скорости полимеризации по концентрации мономера МДО

Низкая эффективность инициирования свидетельствует о низкой активности мономера. Это же подтверждается и определенным нами порядком скорости полимеризации по концентрации мономера [21].

Для определения порядка скорости реакции по мономеру при двух температурах (70 и 125 °C) была проведена серия экспериментов в диапазоне объемных концентраций мономеров от 25 % до 100 % при постоянной концентрации инициатора. Порядок скорости реакции полимеризации по мономеру определяли по тангенсу угла наклона прямой $\ln w = f(\ln C_{\text{мон}})$. По проведенным расчетам порядок реакции по мономеру МДО при температурах 70 °C и 125 °C составляет 1.60 ± 0.09 и 1.37 ± 0.07 , что заметно превышает 1, характерную при полимеризации

виниловых мономеров (рис. 43). Уменьшение порядка реакции по мономеру с увеличением температуры связано с повышением активности радикала.

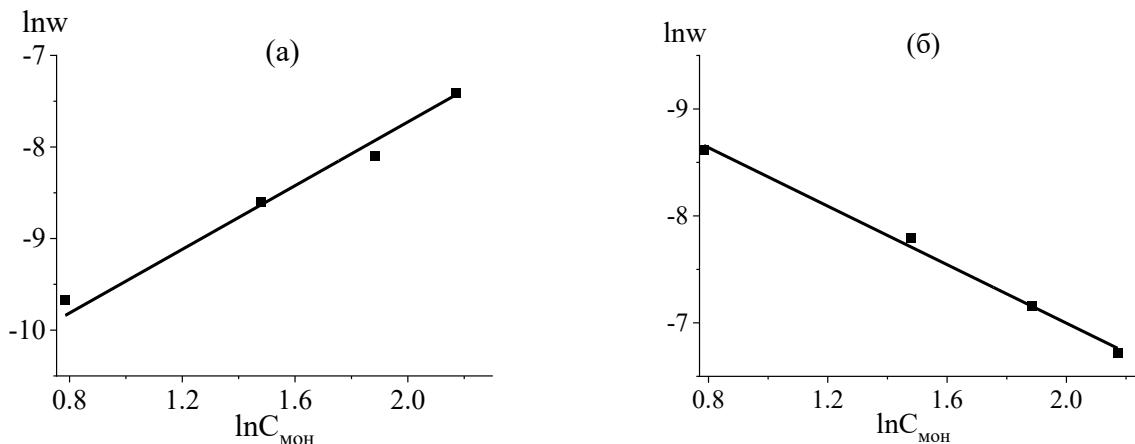


Рисунок 43. Зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации МДО при 70 (а) и 125 °С (б).

Низкая активность мономера также подтверждается внутренним порядком по мономеру, рассчитанным на основе изменения скорости полимеризации по ходу исчерпания мономера. Определенный внутренний порядок по мономеру составлял 1.7-2.4 при 70 °С и 1.4-1.7 при 125 °С и соответственно был также значительно больше единицы (рис.44).

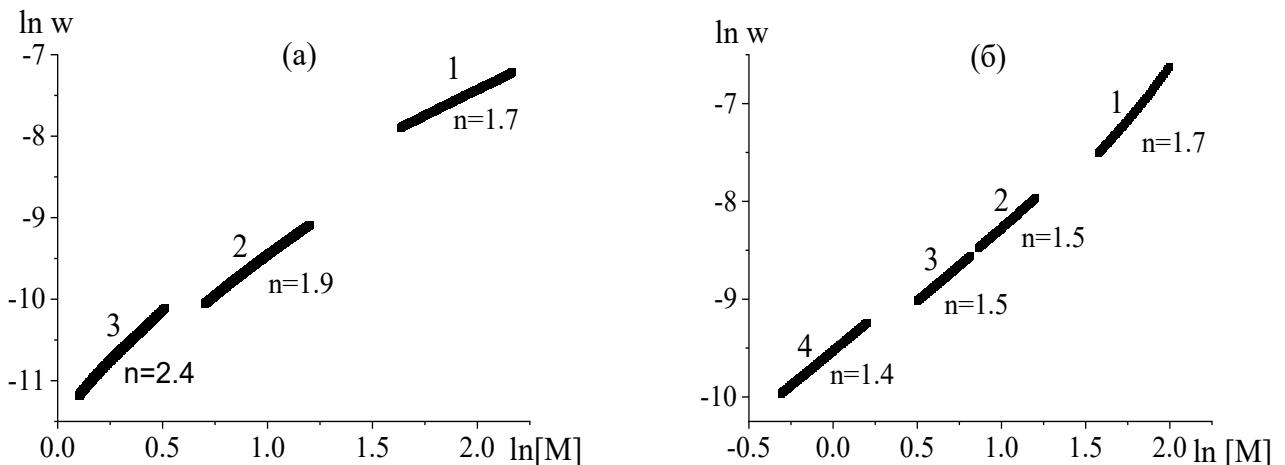


Рисунок 44. График зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера при 70 °С (а) и 125 °С (б).

Такой высокий порядок скорости полимеризации по мономеру свидетельствует о том, что не только скорость роста цепи зависит от концентрации мономера, но и скорости инициирования. Это говорит о низкой активности мономера.

3.3.4 Порядок скорости реакции по концентрации инициатора при полимеризации МДО

Для сравнения кинетических особенностей полимеризации ЦКА с виниловыми мономерами целесообразным является определение порядка реакции по инициатору [21]. Для определения данного параметра были проведены серии экспериментов при постоянной концентрации мономера в присутствии инициаторов ДАК (0.05, 0.10, 0.17 и 0.25 М) при 70 °С и ДТБП (0.015, 0.05 и 0.18 М) при 125 °С. Порядок скорости полимеризации по инициатору ДАК при 70 °С равен 0.75 ± 0.06 (рис. 45 (а)), а по ДТБП при 125 °С – 0.61 ± 0.08 (рис. 45 (б)). Дробное значение параметра говорит о сложном механизме полимеризации. В радикальной полимеризации виниловых мономеров порядок реакции по инициатору равен 0.5.

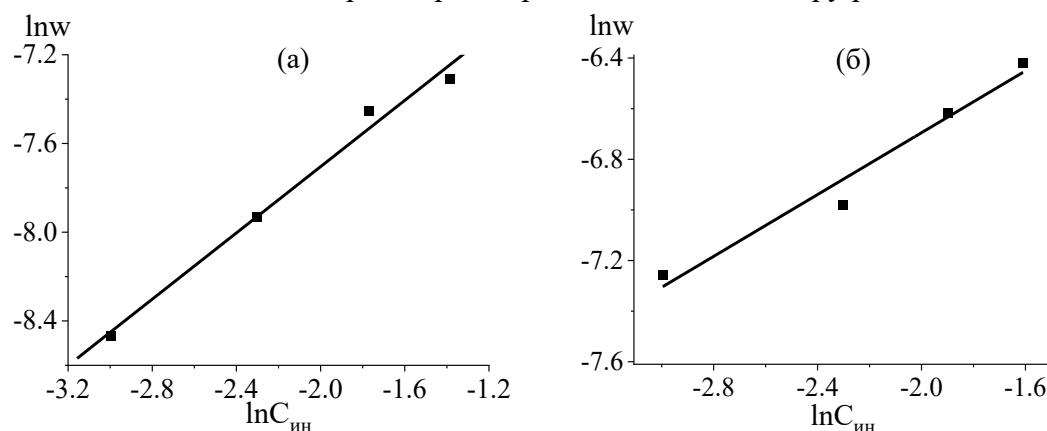


Рисунок 45. Зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации инициатора при температурах 70 (а) и 125 °С (б).

3.3.5 Определение энергии активации полимеризации МДО

В литературе сведения о температурной зависимости скорости полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла крайне ограничены и противоречивы, поэтому необходимо было определить энергию активации полимеризации МДО при инициировании ДАК и ДТБП. Для этого провели серию экспериментов полимеризации МДО в температурном диапазоне 40–80 °С и 90–135 °С. Энергия активации составляет 135 ± 6 кДж/моль в температурном интервале 40–80 °С, и 136 ± 15 кДж/моль в интервале 90–135 °С (рис. 46). Найденные значения оказываются заметно выше, чем в случае радикальной полимеризации виниловых мономеров (80–100 кДж/моль). Поскольку энергия активации реакции полимеризации складывается из энергии активации инициирования и энергии активации реакции роста, то из-за высокого значения первого компонента у МДО, обусловленного низкой активностью мономера, общая энергия активации полимеризации получается высокой.

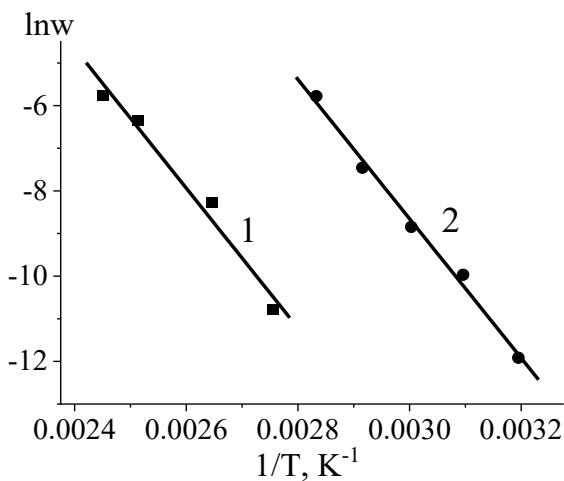


Рисунок 46. Зависимость логарифма скорости полимеризации МДО от температуры в Аррениусовых координатах. (1) $[ДТБП] = 0.2 \text{ М}, 90-150 \text{ }^{\circ}\text{С}$; (2) $[ДАК] = 0.173 \text{ М}, 40-80 \text{ }^{\circ}\text{С}$.

3.3.6 Передача цепи на мономер

Литературные сведения, говорят, что молекулярная масса продуктов радикальной полимеризации МДО весьма низкая (см. параграф 1.1.). Представляло интерес проанализировать ММР поли-МДО, полученного при разных степенях конверсии.

Для этого была проведена серия экспериментов по радикальной полимеризации МДО при разных концентрациях инициатора и разных степенях превращения при 125°С (рис. 47).

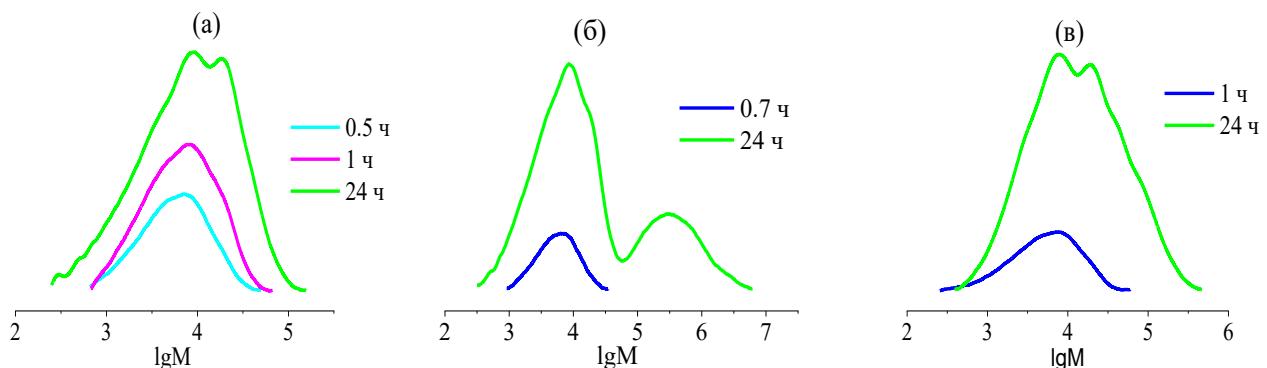


Рисунок 47. Кривые ММР образцов МДО, заполимеризованных при $[ДТБП] = 0.18 \text{ М}$ (а), 0.05 (б) и 0.015 М (в). Полимеризацию образцов проводили в течение определенного времени, указанного рядом с рисунком.

Примечательной особенностью является то, что для всех образцов, полученных при начальных и средних конверсиях, характерны сравнительно низкие значения молекулярной массы, которые не зависят от концентрации инициатора. M_n составляет примерно 10^4 [99]. На глубоких конверсиях на кривых ММР появляется дополнительная мода, которая соответствует

полимеру с более высокой молекулярной массой. Причина появления высокомолекулярной части вероятно кроется в высокой вероятности передачи цепи на полимер к концу процесса. Низкая величина M_n в области начальных и средних конверсий может быть следствием высокого вклада передачи цепи на мономер.

Для определения константы передачи цепи на мономер (C_M) методом линеаризации распределения (P) макромолекул по длине цепи была проведена серия экспериментов при разных концентрациях инициатора при 70 и 125 °C [98]. Если высокомолекулярная ветвь функции $\ln P$ хорошо линеаризуется в координатах уравнения $\ln(P) = f(M)$, то это означает преобладание передачи цепи на мономер в реакции ограничения цепи. В этом случае C_M вычисляется из тангенса угла $\ln P = f(M)$:

$$\frac{d \ln(P)}{d M} = -\frac{C_M}{m} \quad (6)$$

где m – молекулярная масса звена.

На рисунке 48 представлены участки высокомолекулярных кривых $\ln(P)$ для образцов поли-МДО, полученных при разных концентрациях инициатора ДТБП при 125 °C [99, 100]. Из рисунка видно, что во всех случаях в высокомолекулярных областях кривых $\ln(P)$ наблюдаются линейные участки, длина которых увеличивается с ростом концентрации инициатора.

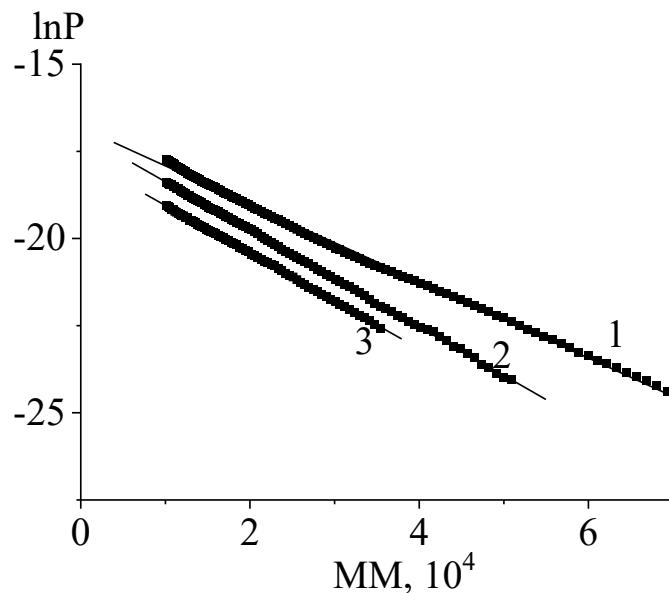


Рисунок 48. Линеаризация распределения макромолекул ПМДО по длине цепи, [ДТБП] = 0.18 (1), 0.05 (2), 0.015 М (3), 125 °C.

Значения C_M , рассчитанные для трех концентраций инициатора при 125 °C, представлены в таблице 42. Среднее значение C_M для МДО составляет $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$.

Таблица 42 — Значения С_м при 125 °С для трех концентраций инициатора, определенные методом линеаризации распределения (Р) макромолекул по длине цепи.

[ДТБП], М	C _м , 10 ⁻²
0.015	1.25
0.05	1.25
0.18	1.60

Для подтверждения достоверности полученных результатов определили С_м по методу Майо в предположении, что среднечисловая степень полимеризации (L) определяется только передачей цепи на мономер [100]:

$$L = \frac{k_p[M][R]}{k_M[M][R]} = \frac{1}{C_M} \quad (7)$$

Оказалось, что результаты, определенные по закону Майо и методом линеаризации распределения макромолекул по длине цепи, совпадают, что подтверждает достоверность определенной константы передачи цепи на мономер (табл. 43).

Таблица 43 — Значения С_м при 125 °С для трех концентраций инициатора, рассчитанные по закону Майо.

[ДТБП], М	Конверсия, %	M _n , 10 ³	P _n	C _м , 10 ⁻²
0.015	8.2	7.7	67	1.4
0.05	10	10.5	92	1.1
0.18	17	9.2	81	1.2

Аналогичные результаты были получены и при полимеризации МДО, инициированной ДАК при 70 °С (табл. 44, рис. 49).

Таблица 44 — Значения С_м при 70 °С для трех концентраций инициатора, определенные методом линеаризации распределения (Р) макромолекул по длине цепи.

[ДАК], М	C _м
0.001	1.4x10 ⁻²
0.01	1.3x10 ⁻²
0.17	0.99x10 ⁻²

При сравнении С_м для МДО с литературными данными для виниловых мономеров (для стирола С_м=5x10⁻⁵, для MMA: С_м=1x10⁻⁵) видно, что передача цепи на МДО идет с вероятностью на 3 порядка большей. Из этих данных можно сделать вывод, что передача цепи на мономер является основным механизмом ограничения цепи в радикальной полимеризации МДО. Это

означает, что молекулярно-массовые характеристики полимера не зависят от концентрации инициатора, поскольку скорость роста цепи и скорость ограничения цепи пропорциональны концентрации мономера.

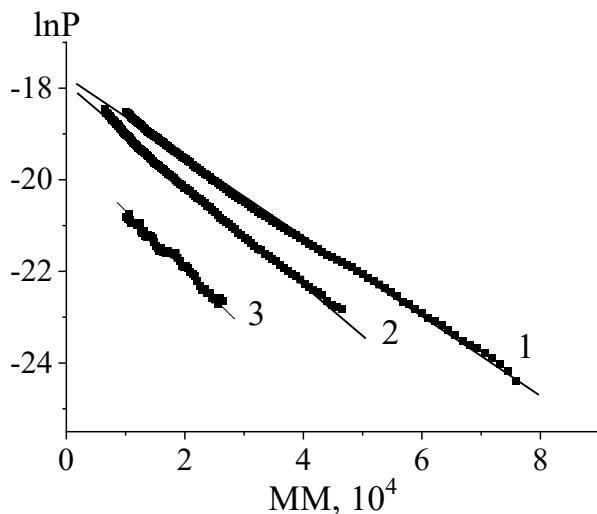


Рисунок 49 Линеаризация распределения макромолекул ПМДО по длине цепи, [ДАК] = 0.17 (1), 0.01 (2), 0.001 М (3), 70°C.

Таким образом, показано, что ограничение цепей в радикальной полимеризации МДО происходит через передачу цепи на мономер. Это объясняет характерную для таких полимеров низкую молекулярную массу, которая почти не зависит от условий полимеризации, как это неоднократно отмечалось в литературе [10, 25, 21].

3.3.7 Полимеризация МДО на глубоких конверсиях

Хорошо известно, что полимеризация виниловых мономеров на средних и глубоких конверсиях протекает с автоускорением. Мы в ранее проведенных кинетических экспериментах никакого автоускорения при полимеризации МДО не наблюдали.

Более детальное исследование показало, что на интегральных кривых полимеризации МДО при 125 °C (рис. 50а) заметны значительные падения предельных конверсий мономера с уменьшением концентрации инициатора, что говорит как о низкой эффективности инициатора, так и низкой активности мономера [101]. Близкие к предельным конверсиям достигаются лишь при концентрации инициатора 0.18 М.

На дифференциальных кривых (рис. 50б) видно уменьшение приведенной скорости реакции по ходу полимеризации, что говорит об отсутствии гель-эффекта, характерного для полимеризации виниловых мономеров.

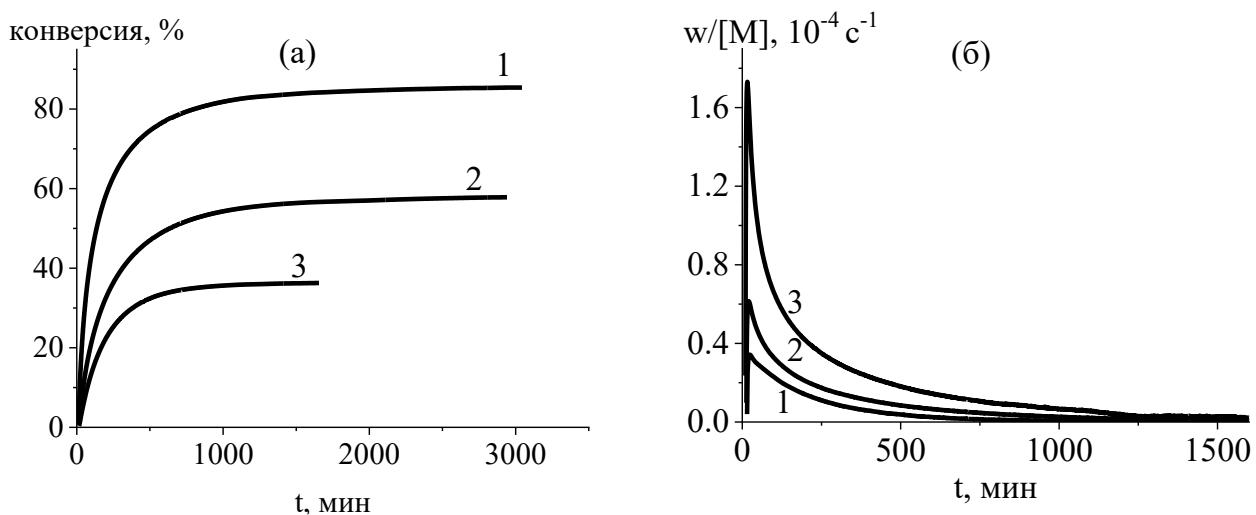


Рисунок 50. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации МДО при 125 °С в присутствии концентрации инициатора ДТБП 0.015 М (1), 0.05 М (2), 0.18 М (3).

Наличие автоторможения по ходу полимеризации МДО обусловлено несколькими причинами. Во-первых, низкая эффективность инициирования приводит к тому, что часть первичных радикалов роста идет на обрыв макромолекулярных радикалов, то есть вместо квадратичного обрыва происходит обрыв на первичных радикалах, скорость которого не зависит от глубины превращения. Во-вторых, низкая ММ полимера препятствует формированию сетки зацепления, в-третьих, скорость полимеризации МДО характеризуется вторым порядком по мономеру, то есть заметно падает в соответствии с уменьшением концентрации мономера в полимеризующейся системе.

Аналогичные результаты были получены при исследовании кинетики полимеризации МДО в присутствии ДАК при 70 °С [101].

На кинетических кривых полимеризации МДО при 70 °С также видно значительное падение конверсии мономера с уменьшением концентрации инициатора и эффект автоторможения (рис.51).

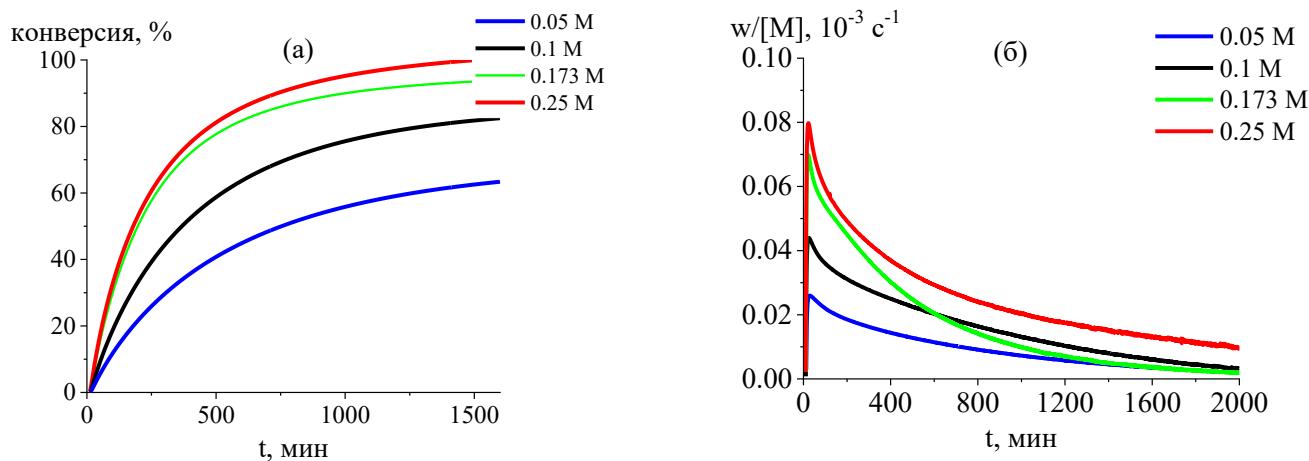


Рисунок 51. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации МДО при 70 °С в присутствии инициатора ДАК в концентрации 0.05, 0.1, 0.173 и 0.25 М.

3.3.8 Кинетические особенности полимеризации БМДО

Для подтверждения общности гомополимеризации семичленных ЦКА была исследована кинетика полимеризации БМДО и определены ее кинетические параметры [21].

Используя определенное нами значение теплоты полимеризации методом изотермической калориметрии была исследована кинетика радикальной полимеризации БМДО, инициированная ДАК при 70 °С (рис. 52). Оказалось, что скорость полимеризации на порядок ниже, чем при полимеризации МДО в тех же условиях. Это связано с наличием фенильного заместителя, стабилизирующего радикал роста.

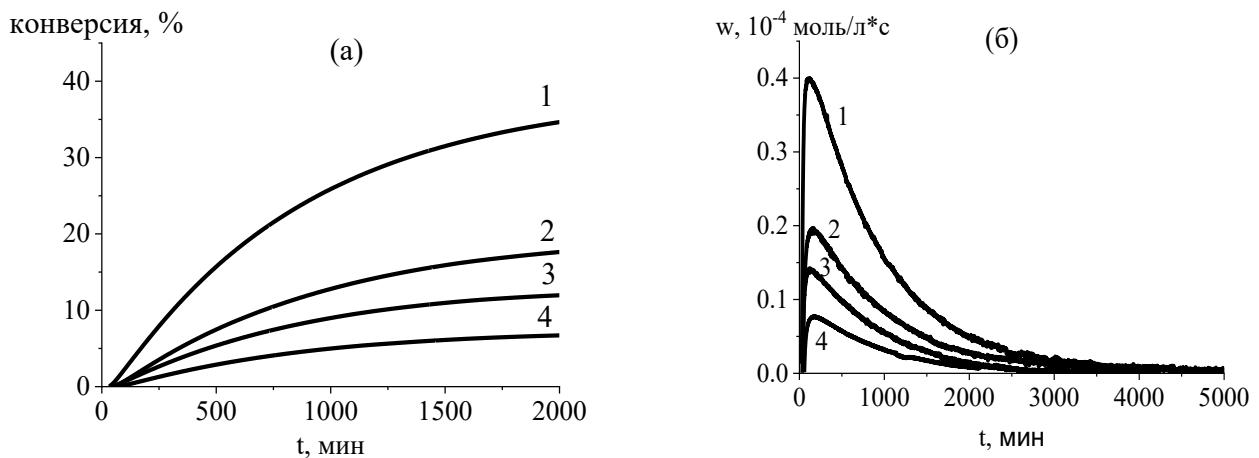


Рисунок 52. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации БМДО при 70 °С. [ДАК] = 0.33 М (1), 0.09 М (2), 0.06 М (3), 0.03 М (4).

Для установления порядка скорости полимеризации по концентрации мономера при 70 °С была выполнена серия экспериментов в диапазоне объемных концентраций мономера 50–100 %

при постоянной концентрации инициатора. Оказалось, что порядок скорости полимеризации по концентрации мономера равен 0.87 ± 0.10 (рис. 53а). Для определения порядка скорости полимеризации по концентрации инициатора была проведена серия экспериментов при 70°C с концентрациями ДАК 0.03, 0.06, 0.09 и 0.33 М. Порядок скорости полимеризации по концентрации инициатора ДАК равен 0.70 ± 0.05 (рис. 53б) [21]. Эта величина с точностью до ошибки измерения совпала с найденной для полимеризации МДО 0.75 ± 0.06 , что говорит о сложном механизме инициирования, связанном с низкими активностями мономеров.

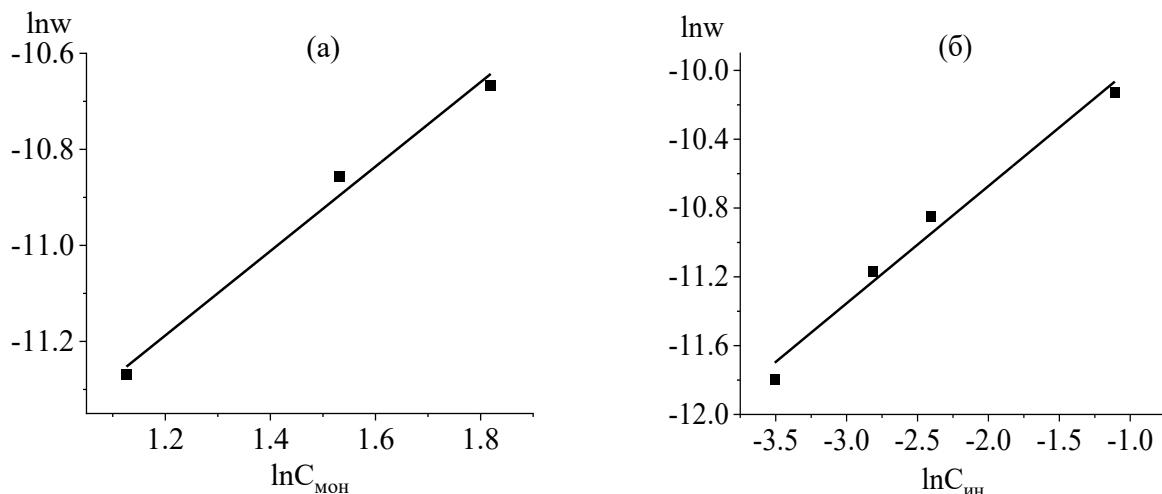


Рисунок 53. (а) Зависимость логарифма скорости полимеризации от концентрации БМДО при 70°C . (б) Зависимость логарифма скорости полимеризации БМДО от логарифма концентрации инициатора при температурах 70°C .

Как и в случае с МДО, для определения температурной зависимости скорости полимеризации БМДО необходимо было определить энергию активации реакции полимеризации.

Для этого провели ряд экспериментов при постоянной концентрации инициатора в температурном диапазоне $60\text{-}80^{\circ}\text{C}$ (рис. 54).

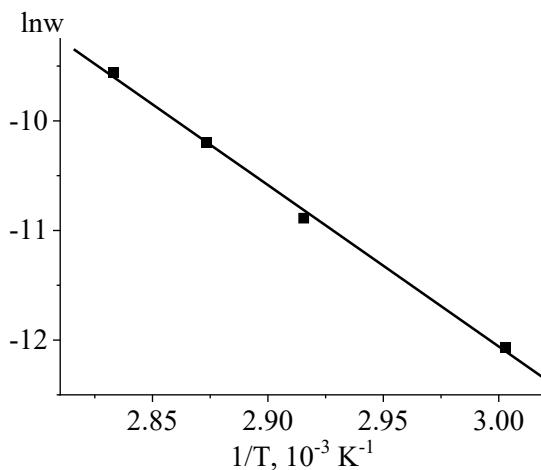


Рисунок 54. Зависимость скорости полимеризации БМДО от температуры в Аррениусовых координатах. [ДАК] = 0.12 М, 60-80 °С.

Энергия активации полимеризации БМДО составила 122 ± 5 кДж/моль. Определенная величина оказалась ниже, чем у МДО (135 ± 6 кДж/моль.), что согласуется с большей активностью мономера [21].

Поведение БМДО на глубоких конверсиях несколько отличается от МДО. Различие заключается в том, что скорость полимеризации БМДО резко снижается по мере протекания реакции полимеризации (рис. 55). Если при низких температурах (50 и 60 °С) снижение скорости полимеризации происходит согласно закону второго порядка по мономеру, что характерно для полимеризации МДО, то при более высоких температурах (70-80 °С) скорость полимеризации уменьшается значительно быстрее. При этом с повышением температуры это снижение становится более выраженным. Такое поведение обусловлено “dead end” механизмом, согласно которому инициатор распадается значительно быстрее, чем завершается полимеризация, поэтому с повышением температуры скорость его распада увеличивается, что ведет к более резкому снижению скорости полимеризации.

Так, в нашем случае период полураспада ДАК при 70 °С составляет 5 ч, а при 80 °С менее 2 ч. В результате инициатор успевает распасться намного раньше, чем закончится полимеризация, поэтому чем выше температура, тем «круче» падение её скорости.

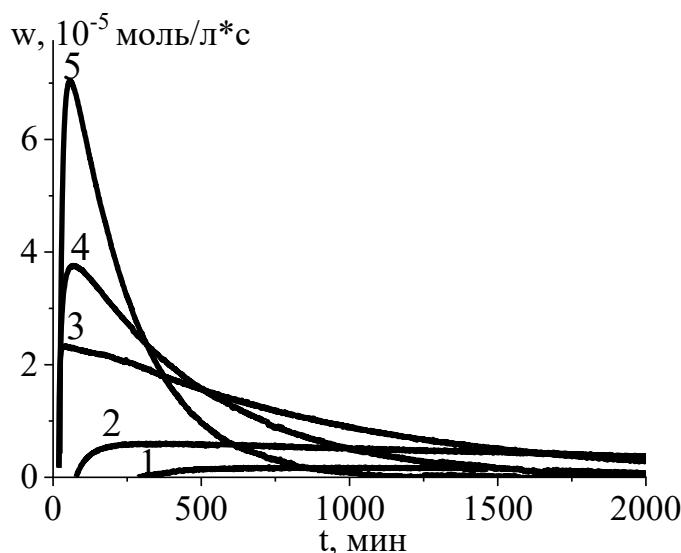


Рисунок 55. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации БМДО в присутствии $[ДАК] = 0.12 \text{ М}$. $T = 50$ (1), 60 (2), 70 (3), 75 (4) и 80°C (5).

Кинетика радикальной полимеризации МДО и БМДО имеет несколько общих черт, таких как значения порядка реакции по инициатору и энергии активации, а также эффект автоторможения. Несмотря на то, что БМДО является более активным мономером, его теплота полимеризации оказалась выше, чем у МДО. Причина такого высокого значения связана с напряженностью циклического радикала БМДО, что способствует увеличению экзотермического вклада, связанного с раскрытием цикла. Однако существует и ключевая особенность: механизм «dead end» при полимеризации МДО проявляется только при низких и средних концентрациях инициатора (менее 0.1 М), тогда как при полимеризации БМДО этот механизм действует независимо от концентрации инициатора. Это объясняется значительно более низкой скоростью полимеризации БМДО, что связано с дополнительной стабилизацией радикала роста ароматическим заместителем.

3.3.9 Отличительные особенности радикальной полимеризации ЦКА

Радикальная полимеризация циклических кетенацеталей отличается от полимеризации виниловых мономеров. Она характеризуется высоким порядком скорости полимеризации по мономеру, что говорит о низкой активности мономера. Это также подтверждается высокими значениями теплоты полимеризации и энергии активации этой реакции. Молекулярные массы синтезируемых полимеров, получаемых на низких и средних конверсиях, низкие, что обусловлено высокой константой передачи цепи на мономер. Поведение на глубоких конверсиях

также отличается. При полимеризации виниловых мономеров наблюдается автоускорение, в случае с ЦКА – автоторможение.

Несмотря на достигнутые результаты, остаются вопросы, на которые в настоящее время отсутствуют ответы. В частности, если предположить, что обрыв цепи происходит на первичных радикалах, то порядок скорости реакции по инициатору у МДО и БМДО должна быть равен нулю. Однако в нашем исследовании полученное значение превышает 0.5 и приближается к единице. Это может указывать на то, что при передаче цепи ограничивается не только материальная, но и кинетическая цепь, что противоречит представлению об образовании активных радикалов ЦКА. Таким образом, причина завышенного порядка остаётся неясной и требует дальнейшего изучения.

3.4. Кинетика и механизм гомополимеризации ЦКА под действием нитроксилов

Как уже говорилось в параграфе 1.2., американский ученый Wei описал живую полимеризацию МДО, протекающую в условиях молярных концентраций нитроксилов ТЕМПО при 125 °C. Это достаточно неожиданный факт, поскольку контролируемая полимеризация с участием ТЕМПО возможна только для стирола и его аналогов. Связь полимер-ТЕМПО настолько прочна, что она может диссоциировать на радикалы только при наличии стабилизирующего заместителя в концевом радикале (например, фенильного в стироле). Но при полимеризации МДО концевой метиленовый радикал ничем не стабилизирован и должен давать прочную не диссоциирующую связь с ТЕМПО (рис. 5). Воспроизвести результаты Wei никому не удавалось, поэтому мы поставили перед собой задачу подробно изучить влияния нитроксила ТЕМПО на полимеризацию циклических кетенацеталей.

Мы исследовали 4 процесса:

- 1) Полимеризацию МДО в условиях обычной ингибиранной радикальной полимеризации (при 70°C);
- 2) Полимеризацию МДО в «условиях Wei», т. е. при высокой температуре и при концентрации ТЕМПО близкой к молярной;
- 3) Полимеризацию МДО в условиях, типичных для живой полимеризации стирола (т. е. при концентрации ТЕМПО и инициатора 10^{-2} М и соотношении компонентов близком к эквимольному);
- 4) Полимеризацию БМДО в условиях типичных для живой полимеризации стирола.

3.4.1 Кинетика и механизм гомополимеризации МДО под действием нитроксилов

На первом этапе мы изучили влияния ТЕМПО на кинетику радикальной полимеризации МДО, инициированную ДАК при 70 °С.

При этих условиях полимеризация МДО происходит по законам обычной ингибираванной полимеризации (рис.56). В отсутствие нитроксила процесс протекает с высокой скоростью до предельных конверсий (кривая 1). Добавление ТЕМПО в мольном соотношении 0.1:1 по отношению к инициатору вызывает небольшой индукционный период, после которого полимеризация начинается, но с существенно меньшей скоростью (кривая 2). При увеличении концентрации ТЕМПО на порядок полимеризация МДО полностью ингибируется (кривая 3).

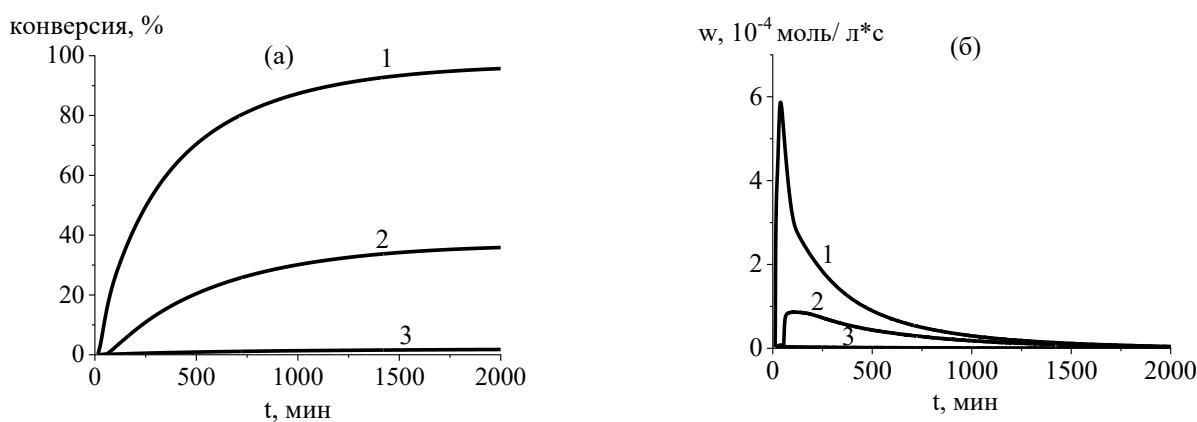


Рисунок 56. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые полимеризации МДО с участием ДАК при 70 °С: [ДАК] = 0.045 М (1); [ДАК] = 0.03 М, [ТЕМПО]/[ДАК] = 0.1 (2); [ДАК] = 0.03 М, [ТЕМПО]/[ДАК] = 1 (3).

Для установления механизма ингибирования сопоставляли изменения концентрации ТЕМПО с кинетикой процесса полимеризации. При сопоставимых концентрациях ТЕМПО и ДАК, когда полимеризация полностью подавляется (рис.57, кривая 1), наблюдается лишь незначительное падение концентрации свободного ТЕМПО и в течение всего процесса остается очень высокая концентрация нитроксила. При 10-кратном недостатке концентрации нитроксила по отношению к инициатору, полимеризация начинается после индукционного периода, когда концентрация свободного нитроксила ТЕМПО оказывается ниже 0.0025 М (рис. 57, кривая 2).

Для реализации псевдоживой полимеризации при 125 °С с использованием ТЕМПО были воспроизведены условия, описанные в работе Wei [43]. В этих работах при 125 °С использовали только ДТБП в качестве инициатора, поэтому дальнейшие эксперименты по оценке влияния нитроксила на кинетику полимеризации МДО проводились с ДТБП.

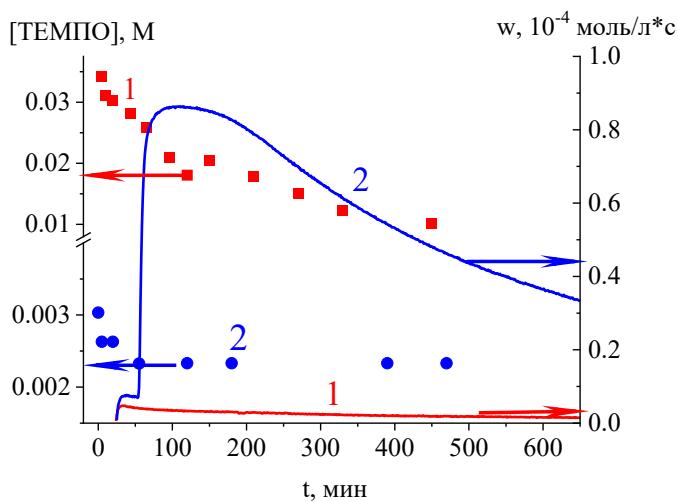


Рисунок 57. Сопоставление скорости полимеризации (w) и расхода ТЕМПО ([ТЕМПО]) при полимеризации МДО при 70 °C. [ДАК] = 0.03 М, [ТЕМПО]/[ДАК] = 1 (1); [ДАК] = 0.03 М, [ТЕМПО]/[ДАК] = 0.1 (2).

Мы установили, что действительно, как и в исследованиях Wei, полимеризация протекает в присутствии 0.7-1.5 М ТЕМПО. При соотношении ТЕМПО/инициатор 0.8 начальная скорость полимеризации остается почти такой же, как и без ТЕМПО (рис.58, кривая 1). Однако с увеличением этого соотношения наблюдается снижение скорости полимеризации (рис.58, кривая 2). Подобные результаты были получены и при меньших абсолютных концентрациях инициатора и нитроксила (кривые 3 и 4).

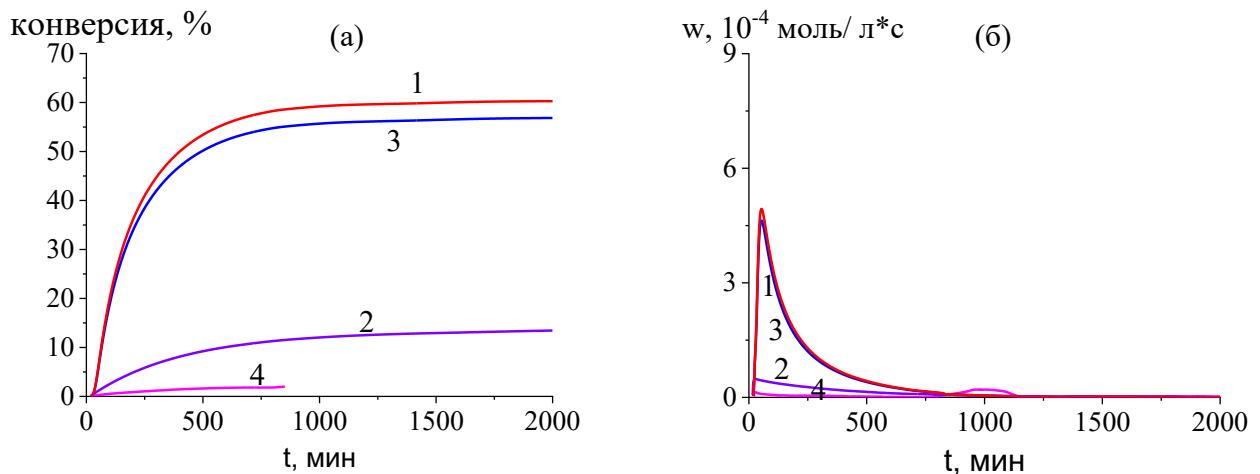


Рисунок 58. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые полимеризации МДО с участием ДТБП при 125 °C. [ДТБП] = 0.9 М. [ТЕМПО]/[ДТБП] = 0.8 (1) и 1.6 (2); [ДТБП] = 0.03 М. [ТЕМПО]/[ДТБП] = 0.1 (3); [ДТБП] = 0.043 М. [ТЕМПО]/[ДТБП] = 1 (4);

Синтезированные при таких концентрациях полимеры обладали довольно широким коэффициентом полидисперсности и довольно низкими молекулярными массами (табл. 45).

Таблица 45 — ММ-характеристики поли-МДО, полученного в присутствии ТЕМПО.

Система	M_n	M_w/M_n
МДО—ДТБП (0.9 М)—ТЕМПО (0.72 М)	965	21.7
МДО—ДТБП (0.9 М)—ТЕМПО (1.44 М)	257	2.4

Для выявления механизма ингибиования был проведен параллельный анализ изменения концентрации ТЕМПО. При сопоставимых начальных концентрациях ДТБП (0.9 М) и ТЕМПО (0.72 М) (рис. 59а) мы получили 2 неожиданных результата. Во-первых, полимеризация протекает даже если текущая концентрации нитроксила превышает 0.3 М (предел чувствительности спектрометра), что не характерно для полимеризации виниловых мономеров под действием нитроксилов, где происходит полное ингибиование процесса. Во-вторых, отсутствует какая-либо корреляция между изменением концентрации свободного ТЕМПО и скоростью полимеризации. Такие же особенности наблюдаются как при изменении абсолютной концентрации нитроксила, так и при варьировании соотношения нитроксил/инициатор (рис. 59).

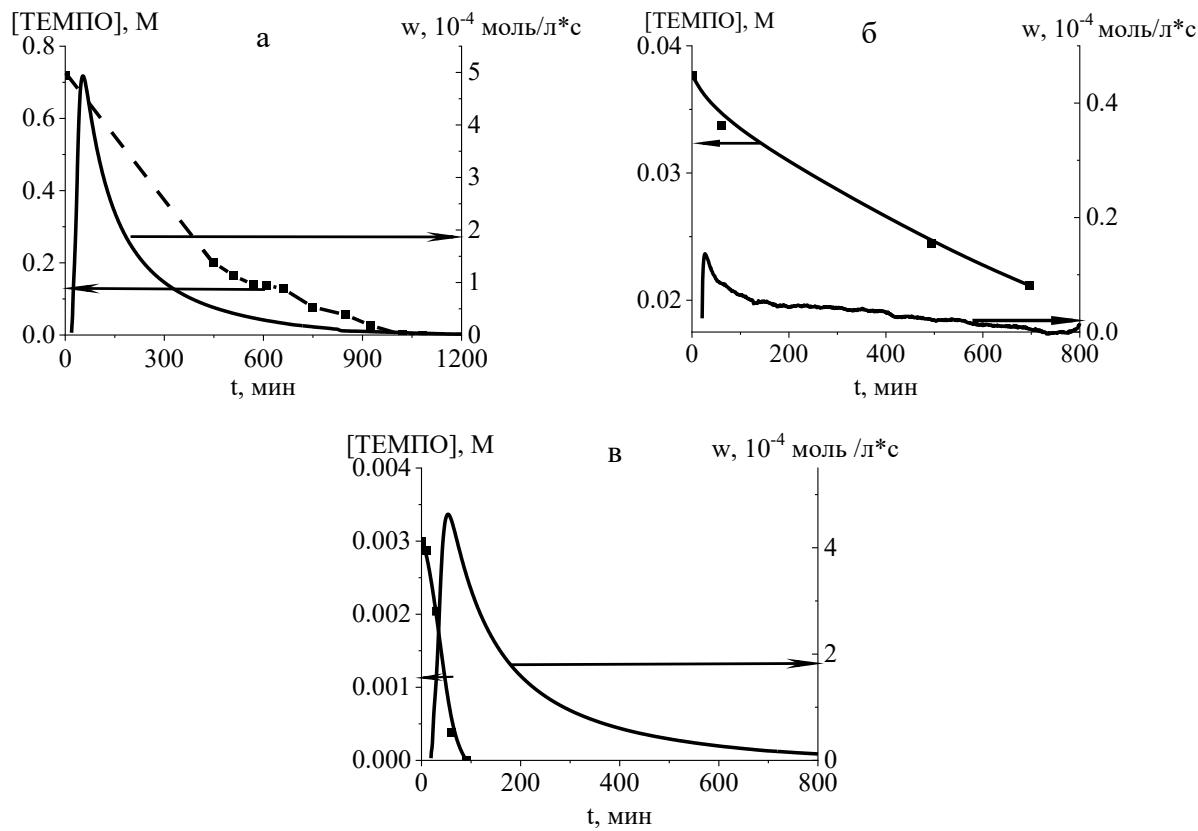


Рисунок 59. Сопоставление скорости полимеризации (w) и расхода ТЕМПО ($[TEMPO]$) при полимеризации МДО при 125 °C. (а) $[TEMPO] = 0.72$ М, $[DTBP] = 0.9$ М; (б) $[TEMPO] = 0.043$ М, $[DTBP] = 0.043$ М; (в) $[TEMPO] = 0.003$ М, $[DTBP] = 0.03$ М;

Попытки провести полимеризацию в условиях, характерных для “типичной” нитроксильной полимеризации, то есть при 125 °С и концентрациях нитроксила и инициатора порядка 10^{-2} М в соотношении ТЕМПО/инициатор 1.0-1.2, оказались неудачными. Полимеризация с участием ДАК и перекисью бензоила (ПБ) протекала с низкой скоростью и достигала до 3% конверсии (рис. 60).

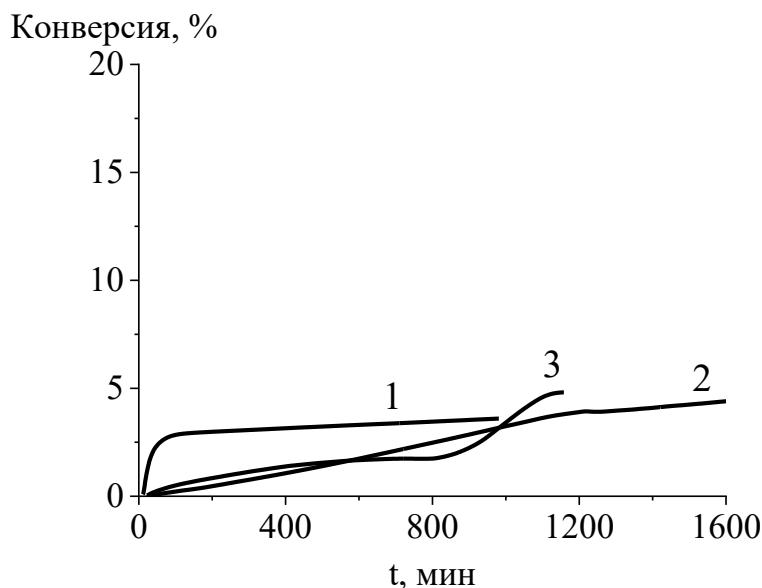


Рисунок 60. Кинетические кривые полимеризации МДО с участием ТЕМПО при 125 °С. [ДАК] = 10^{-2} М, [ТЕМПО]/[ДАК] = 1.2 (1); [ПБ] = 10^{-2} М, [ТЕМПО]/[ПБ] = 1.2 (2); [ДТБП] = 10^{-2} М, [ТЕМПО]/[ДТБП] = 1 (3);

Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили, что полимеризация МДО при 125 °С в присутствии ТЕМПО возможна, причем в некоторых случаях она протекает с высокой скоростью. Воспроизвести опыты Wei [43], осуществив живую полимеризацию МДО, не удалось. Если исключить возможность фальсификации данных, то можно предположить, что наблюдаемый в работе Wei рост M_n связан с падением концентрации ТЕМПО, а узкое ММР – результат осаждения 2.5 мл раствора полимера в 400 мл гексана. Сам автор отмечает, что при этом теряется 5-10 % олигомерной фракции.

Естественно встаёт вопрос: каким образом может протекать радикальная полимеризация на фоне молярной концентрации сильного ингибитора ТЕМПО. Это, вероятно, обусловлено очень высокой скоростью роста макрорадикала: прежде чем необратимо провзаимодействовать с ТЕМПО, он успевает совершить несколько актов присоединения мономера.

3.4.2 Кинетика и механизм полимеризации БМДО под действием нитроксилов

Радикал роста БМДО по структуре напоминает радикала роста стирола (рис. 61), что позволяет сделать предположение об обратимом взаимодействии радикала роста с нитроксилом ТЕМПО за счет наличия ароматического заместителя, способствующего ослаблению прочности связи радикал-ТЕМПО, а также сдвигу равновесия между живыми и спящими цепями в сторону диссоциации.

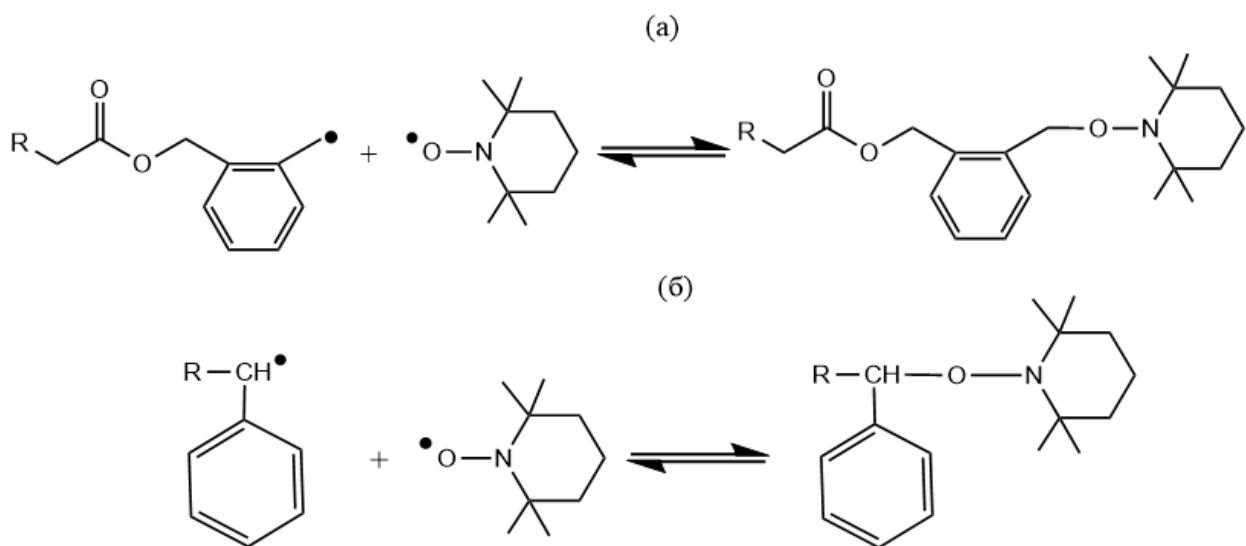


Рисунок 61. Реакция радикалов роста БМДО (а) и стирола (б) с ТЕМПО.

Как уже говорилось выше (параграф 1.4), ранее в этих целях французские ученые применяли нитроксил SG1 [8], но он оказался не эффективен, поскольку его низкая ингибирующая активность в отношении стирольных радикалов для реализации живого механизма недостаточна. Можно было ожидать, что нитроксил ТЕМПО в роли контролирующего агента окажется более эффективен, поскольку он «хорошо зарекомендовал себя» в живой полимеризации стирола и его аналогов.

Для изучения механизма гомополимеризации БМДО под действием ТЕМПО была проведена серия экспериментов при 125 °C, в которой варьировалось соотношение инициатор:нитроксил. Полимеризация БМДО под действием нитроксилов при эквимольном соотношении инициатор:нитроксил протекает с крайне низкой скоростью (рис. 62а, кривая 1). Для установления механизма полимеризации методом ЭПР исследовали изменение концентрации ТЕМПО по ходу реакции (рис. 62б). На всех кривых изменение концентрации ТЕМПО четко виден эффект Ингольда-Фишера, заключающийся в накоплении радикалов нитроксила по ходу реакции. Кривая изменения концентрации свободного ТЕМПО идентична наблюдаемой при полимеризации стирола в тех же условиях. Это говорит об обратимом

характере взаимодействия между радикалом роста и нитроксилом. Действительно, при 125 °C инициатор ДАК полностью распадается в течение первых двух минут реакции, а полимеризация продолжается 2 суток. Процесс могут продолжать только живые цепи, образовавшиеся в начальные минуты полимеризации.

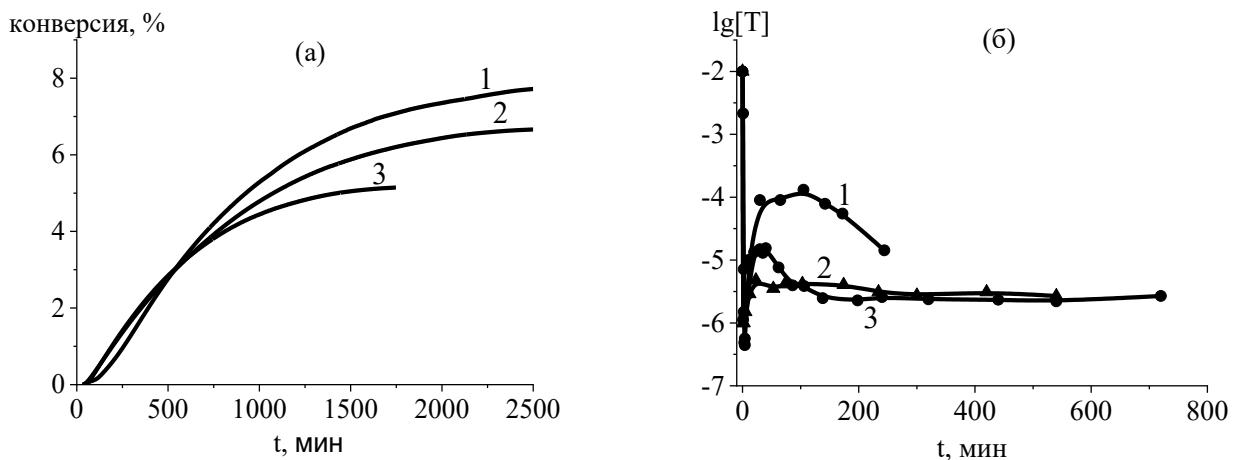


Рисунок 62. (а) Кинетические кривые полимеризации БМДО под действием нитроксидов. $[TEMPO]=0.01\text{ M}$, $[DAK]=0.01\text{ M}$ (1), 0.015 M (2) и 0.02 M (3), $125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

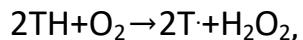
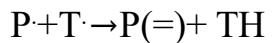
Повышение концентрации инициатора не привело к повышению скорости полимеризации (рис. 62а), несмотря на то, что концентрация свободного ТЕМПО упала (рис. 62б). Причина данного поведения неясна.

Высокий коэффициент полидисперсности, а также низкая скорость полимеризации под действием нитроксидов свидетельствует о нарушении живого процесса (табл. 46).

Таблица 46 — ММ-характеристики поли-БМДО, полученного в присутствии ТЕМПО.

Система	Конверсия, %	$M_n, 10^3$	M_w/M_n
БМДО—ДАК (0.015 М)—ТЕМПО (0.01 М)	7	4.9	2.5

Причиной нарушения живого механизма может быть диспропорционирование радикала роста и ТЕМПО. В результате этой реакции образуется мертвая цепь с концевой двойной связью и гидроксиламин ТЕМПО, являющийся необратимым ингибитором. Для доказательства этого предположения был проведен опыт, с полимеризацией в системе (0.015 М ДАК— 0.01 М ТЕМПО) в течение 540 мин. После этого ампулу вскрывали на воздухе и несколько раз встряхивали. В результате за три часа контакта с воздухом концентрация свободного ТЕМПО увеличилась с $2.6 \times 10^{-6}\text{ M}$ до $6.1 \times 10^{-6}\text{ M}$ (табл. 47). Такое увеличение концентрации ТЕМПО обусловлено окислением накопившегося гидроксиламина кислородом воздуха [102]. Схематично эту реакцию можно описать так:



где $\text{P}\cdot$ — радикал роста БМДО,

$\text{T}\cdot$ — нитроксил ТЕМПО,

$\text{P}(=)$ - полимер с концевой двойной связью,

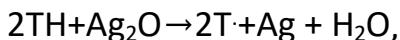
TH — гидроксиламин.

Схема 1. Реакция диспропорционирование между радикалом роста и ТЕМПО

Таблица 47 — Высвобождение ТЕМПО на воздухе после вскрытия ампулы с полимеризатом

Время, мин	Концентрация ТЕМПО, 10^{-6}M
0	2.6
40	2.5
60	4.4
120	5.3
180	6.1

Еще один — количественный эксперимент, доказывающий протекание побочной реакций образования гидроксиламина — реакция серебряного зеркала [103]. Для этого полимеризовали БМДО в присутствии 0.015 М ДАК и 0.01 М ТЕМПО в течение 540 минут. После этого в реакционную смесь добавляли окись серебра, при этом наблюдалось осаждение серебряного зеркала на стенках ампулы:



Количество выделившегося свободного ТЕМПО в системе равно 1.4×10^{-5} М, или 0.14 % от исходного.

3.5. Кинетика и механизм сополимеризации стирола с семичленными ЦКА

Как уже говорилось ранее, ЦКА представляют интерес в качестве сомономеров в радикальной полимеризации для получения виниловых полимеров, содержащих звенья, легко подвергающиеся гидролизу. Однако основные усилия экспериментаторов были направлены на синтез таких полимеров, при этом сам процесс полимеризации исследован в существенно меньшей степени.

3.5.1 Кинетика и механизм сополимеризации МДО со стиролом

Мы поставили цель изучить кинетику и механизм полимеризации МДО с виниловыми мономерами на примере типичного представителя — стирола и исследовать возможность

осуществления контролируемого процесса с участием нитроксила ТЕМПО. Сведения, представленные в литературе о свободно радикальной сополимеризации стирола с МДО – противоречивы [8, 17], поэтому на первом этапе следовало исследовать радикальную сополимеризацию стирола с МДО.

Для исследования кинетики сополимеризации МДО со стиролом проведен ряд экспериментов, в которых варьировалось мольное соотношение сомономеров [104]. Так, сополимеризация, инициированная ДАК при 70 °C, показала, что с ростом содержания МДО скорость полимеризации и предельная конверсия снижаются (рис.63).

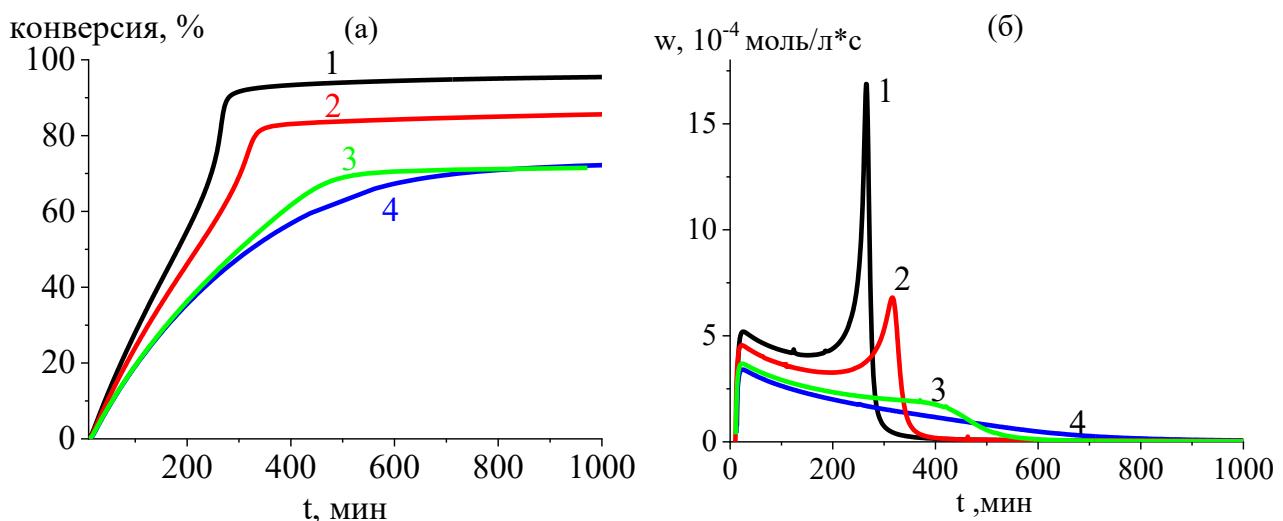


Рисунок 63. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые сополимеризации стирола с МДО при 70°C; [ДАК] = 0.16 моль/л; мольное содержание (%) МДО=0 (1), 5 (2), 15 (3) и 25 (4).

Гомополимеризация стирола и его сополимеризация с 5 мол.% МДО протекают с ярко выраженным гель-эффектом. Дальнейшее добавления ЦКА к мономерной смеси приводит к уменьшению гель-эффекта: при содержании МДО в 15 мол.% гель-эффект выражен слабее, а при 25 мол.% он полностью исчезает.

Уменьшение гель-эффекта можно также проследить и при анализе ММР полученных сополимеров (рис. 64). Синтезированный полистирол и сополимер с 5 % МДО имеют бимодальное распределение, что вызвано гель-эффектом. Повышение вязкости среды приводит к уменьшению вероятности обрыва и соответственно к увеличению скорости и степени полимеризации. С увеличением содержания МДО происходит замена механизма ограничения цепи – с бимолекулярного обрыва на передачу цепи на МДО. В результате распределение

становится более узким, и коэффициент полидисперсности уменьшается (табл. 48). Кривые ММР сдвигаются в сторону более низких молекулярных масс [104].

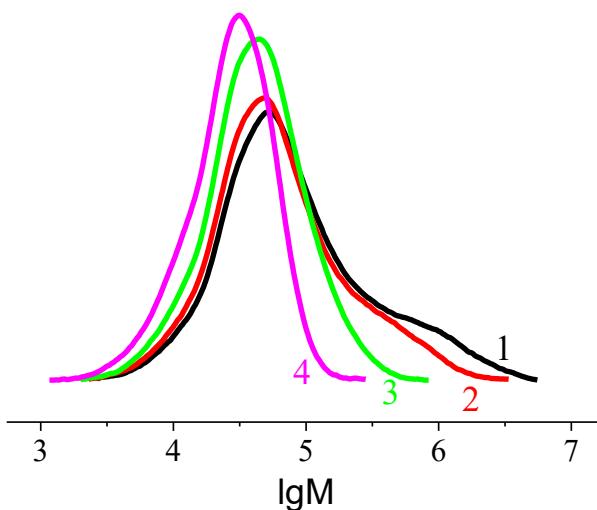


Рисунок 64. Кривые ММР сополимеров стирола с МДО, [ДАК] = 0.16 моль/л; мольное содержание МДО = 0 % (1), 5 % (2), 15 % (3) и 25 % (4).

Таблица 48 — ММ-характеристики полимеров, полученных при сополимеризации стирола с МДО.

Система	Состав исходной мономерной смеси (мол.%)	M _n , 10 ³	M _w /M _n
Полистирол	-	41.0	4.9
МДО:стирол	5:95	35.2	3.5
	15:85	29.0	2.1
	25:75	20.1	1.7

Подтвердить факт передачи цепи на МДО и определить значение константы передачи цепи радикалом стирола на МДО удалось методом линеаризации распределения макромолекул по длине цепи (рис. 65) (см.п. 3.3.6.):

$$\frac{d \ln(P)}{d M} = \frac{-C_M * [\text{Стирол}]}{[\text{МДО}]} \quad (8)$$

Рассчитанное значение константы передачи цепи радикалом роста стирола на МДО также оказалось достаточно высоким: C_m = (1,5±0,1) x 10⁻².

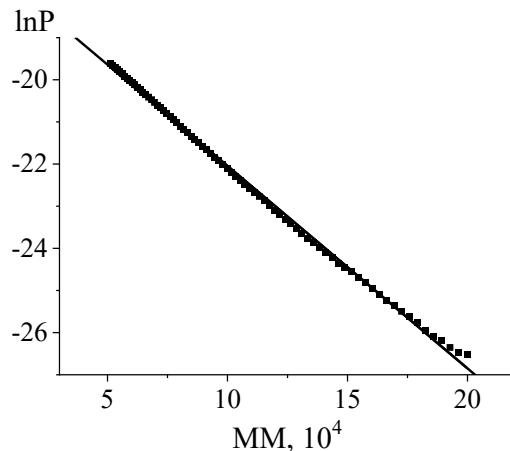


Рисунок 65. Линеаризация распределения макромолекул ПС по длине цепи при полимеризации стирола в присутствии 25 мол.% МДО. [ДАК] = 0.17 М, 70 °С.

Образцы продуктов сополимеризации были проанализированы методом ИК-спектроскопии. Полимеры характеризовались по полосам поглощения 1724 см^{-1} , соответствующий группе OC=O (поли-МДО) и 1492 см^{-1} бензольного кольца ПС (рис. 66).

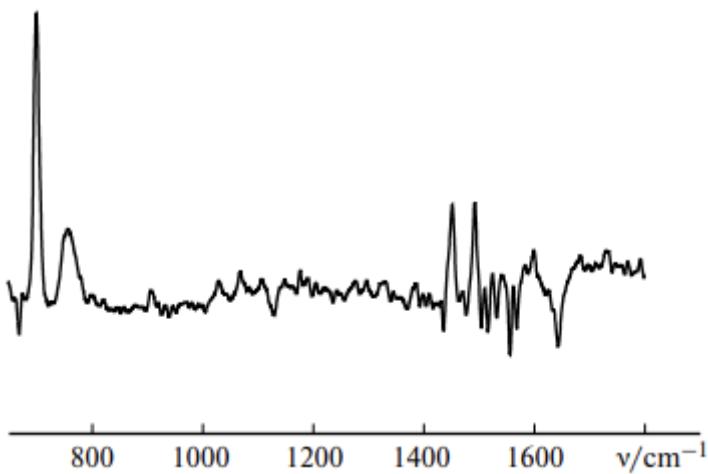


Рисунок 66. ИК-спектр сополимера МДО-стирол, исходное содержание МДО составляет 25 мол.%.

Оказалось, что даже при содержании МДО 25 мол.% в исходной смеси его звенья в сополимере практически отсутствуют, полоса поглощения, соответствующая звеньям МДО, не превышает уровень шумов. Отсутствие звеньев МДО в сополимере обусловлено тем, что активность МДО на три порядка ниже активности стирола [8], вследствие чего МДО действует скорее как растворитель для стирола в данном процессе [104].

Таким образом, показано, что при радикальной сополимеризации МДО со стиролом повышение содержания ЦКА приводит к снижению конверсии, уменьшению молекулярной

массы и коэффициента полидисперсности, при этом МДО практически не встраивается в сополимер.

Ранее в нашей лаборатории было предсказано [105], что если мономер не гомополимеризуется по живому механизму под действием нитроксилов, то при сополимеризации с более активным мономером, дающим живые аддукты с нитроксилами, возможно протекание живого процесса. Можно было ожидать, что при сополимеризации стирола (намного более активного мономера) с МДО в присутствии ТЕМПО на конце растущей цепи с подавляющим преимуществом будет находиться стирольный радикал, который будет давать «живые» аддукты с ТЕМПО. На основании данного предположения было принято решение исследовать кинетику и механизм сополимеризации стирола с МДО под действием ТЕМПО.

Для этого была проведена серия опытов по сополимеризации стирола и МДО в присутствии эквивалентных концентраций ТЕМПО и ДАК при 125 °C. Оказалось, что при мольном содержании МДО 25 % кинетические кривые изменения концентрации свободного ТЕМПО по ходу сополимеризации практически не отличались от таковых в «живой» гомополимеризации стирола (рис. 67).

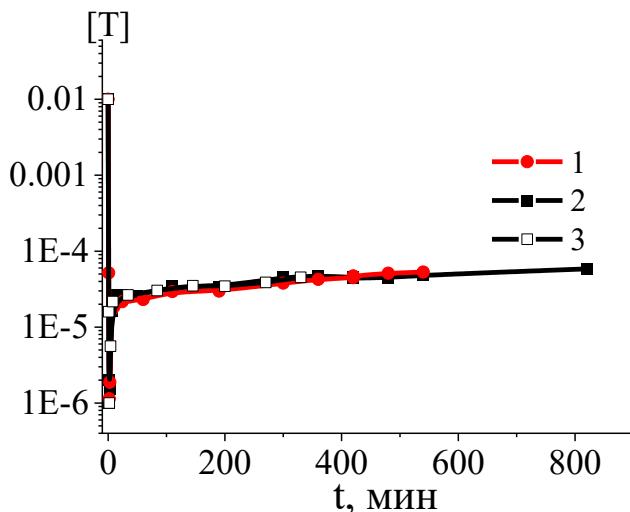


Рисунок 67. Зависимость концентрации ТЕМПО от времени полимеризации; $T = 125^{\circ}\text{C}$; [ДАК] = 0.01 М; [ТЕМПО] = 0.01 М. Мольное содержание (%) МДО = 0 (1), 25 (2), 25 (3) в присутствии уксусного ангидрида.

Исследования показали, что скорость сополимеризации в два раза ниже скорости полимеризации стирола. Для повышения скорости в систему добавляли известные «ускорители» — уксусный ангидрид и гидроперекись кумола (ГПК). В обоих случаях скорость полимеризации увеличивалась (рис. 68), однако при наличии уксусного ангидрида наблюдалось осмоление.

Кривые ММР продуктов сополимеризации, полученных с участием ТЕМПО, закономерно смещаются в область высоких молекулярных масс по мере протекания реакции (рис. 69), значение M_n линейно увеличивается с конверсией (рис. 70), при этом коэффициент полидисперсности низкий, что подтверждает живой процесс полимеризации (табл. 46). Признаки живой полимеризации наблюдаются и при получении полимера в присутствии ГПК.

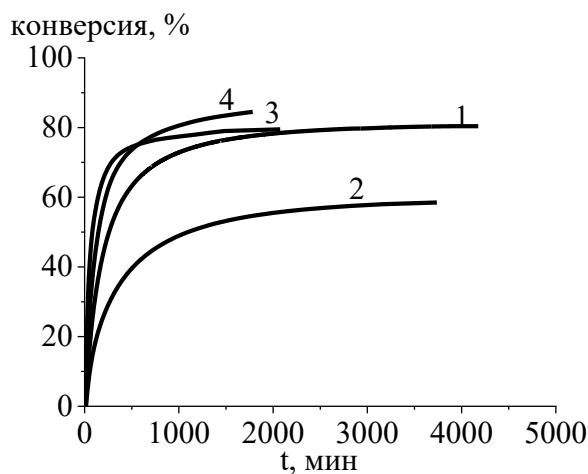


Рисунок 68. Кинетические кривые сополимеризации стирола с МДО в присутствии ТЕМПО. Мольное содержание (%) МДО = 0 (1), 25 (2), 25 (3) в присутствии уксусного ангидрида, 25 (4) в присутствии 0.006 М ГПК.

При увеличении содержания МДО до 50 мол.% в исходной смеси все признаки живого процесса сохраняются: значение M_n линейно увеличивается с конверсией (рис. 70), ММР полученных сополимеров узкое (табл. 49), что подтверждает живой процесс полимеризации [104].

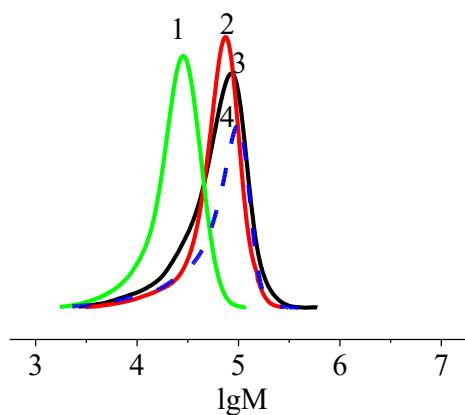


Рисунок 69. Кривые ММР сополимера стирола с МДО, полученного в присутствии ТЕМПО; 125 °C; [ТЕМПО] = 0.01 М; [ДАК] = 0.01 М, 25 мол.% МДО. Конверсия 20 (1), 37 (2) и 44 % (3). Для сравнения дана кривая ПС (4), полученного в тех же условиях при конверсии 82 %.

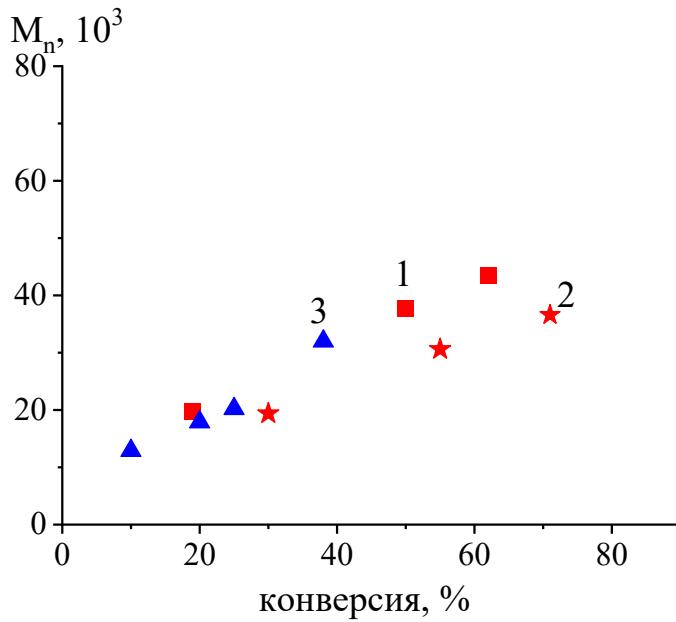


Рисунок 70. Зависимость молекулярной массы сополимера от конверсии в системе стирол – МДО. 25 мол.% МДО: ■ - в отсутствие ГПК (1), ★ - в присутствии 0,006 М ГПК (2); 50 мол.% МДО ▲ (3); [ТЕМПО] = 0.01 М; [ДАК] = 0.01 М; 125°C.

Таблица 49 — ММ-характеристики продуктов сополимеризации стирола и МДО в присутствии [ДАК] = 0.01 М, [ТЕМПО] = 0.01 М, 125°C.

Система	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^3$	M_w/M_n
Стирол	82	41.2	1,9
Стирол - (25 мол.%) МДО	19	19.8	1.4
	50	37.7	1.6
	62	43.5	1.7
Стирол -(25 мол.%) МДО – 0,006 М ГПК	30	19.4	1.5
	55	30.6	1.4
	70	36.6	1.8
Стирол - (50 мол.%) МДО	10	12.9	1.3
	20	17.9	1.3
	25	20.2	1.3
	38	32.5	1.8

Синтезированные в присутствии нитроксильных на предельных конверсиях сополимеры были охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии. Состав сополимера рассчитывался по соотношению протонов $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$ (ПМДО) при 3.72 и 4.11 м.д, соответствующие диадам

стирол-МДО и МДО-МДО, и ароматических протонов стирола в диапазоне 6.48 – 7.11 м.д.(рис. 71).

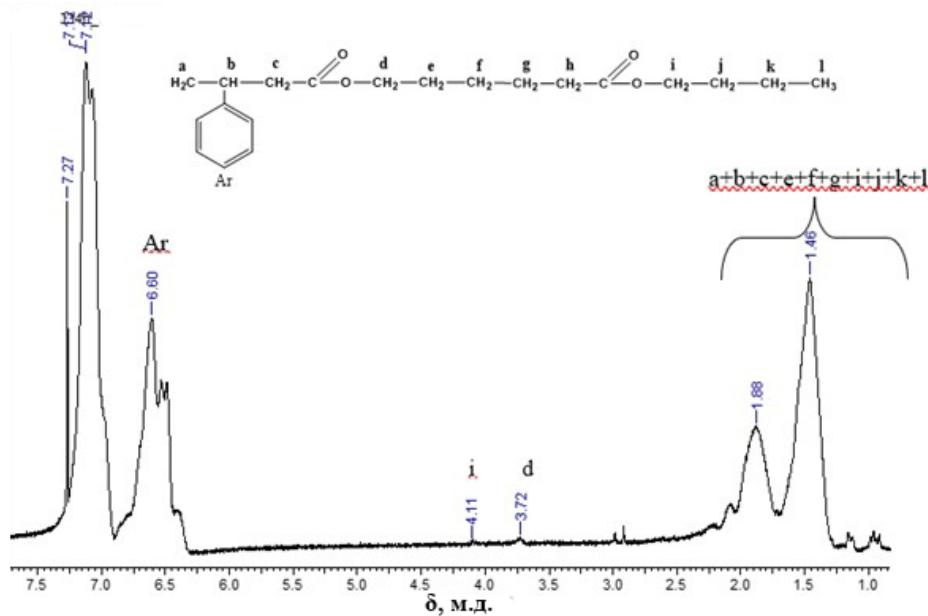


Рисунок 71. Типичный спектр ^1H ЯМР спектр сополимера стирол-МДО.

Оказалось, что содержание звеньев МДО в сополимере составляло 0.84 % и 2.1 % при его содержании в исходной смеси 25 и 50 % соответственно. Следовательно, интеграция звеньев МДО в основную цепь макромолекулы невелика.

Таким образом, в рассмотренных системах наблюдается живая полимеризация стирола в растворе МДО с редким включением звеньев МДО в структуру цепи. Это означает, что контролируемый синтез сополимера стирола с МДО не удается, однако возможно осуществить контролируемый синтез легко разлагаемого ПС с единичным включением звеньев МДО.

3.5.2 Кинетика и механизм сополимеризации БМДО со стиролом под действием нитроксилов

Можно было ожидать, что при сополимеризации БМДО (неактивный мономер) со стиролом, являющимся активным мономером, радикалы которого обратимо реагируют с нитроксилами, также удастся осуществить живую сополимеризацию. Кроме того, исследование этой системы позволит оценить влияния фенильного заместителя на живую сополимеризацию ЦКА со стиролом.

Для этого была проведена серия полимеризация стирола с 25 и 50 мол.% БМДО в присутствии эквивалентного содержания ТЕМПО и ДАК при 125 °C. Оказалось, что во всех системах проявляется эффект Ингольда-Фишера, наблюдающийся и при гомополимеризации

стирола. Это говорит об обратимом характере взаимодействия радикалов роста с нитроксилом ТЕМПО (рис. 72а). Несмотря на то, что кривые изменения концентрации свободного ТЕМПО во всех рассмотренных системах близки, скорость сополимеризации закономерно падает по мере увеличения содержания БМДО в исходной смеси (рис. 72б).

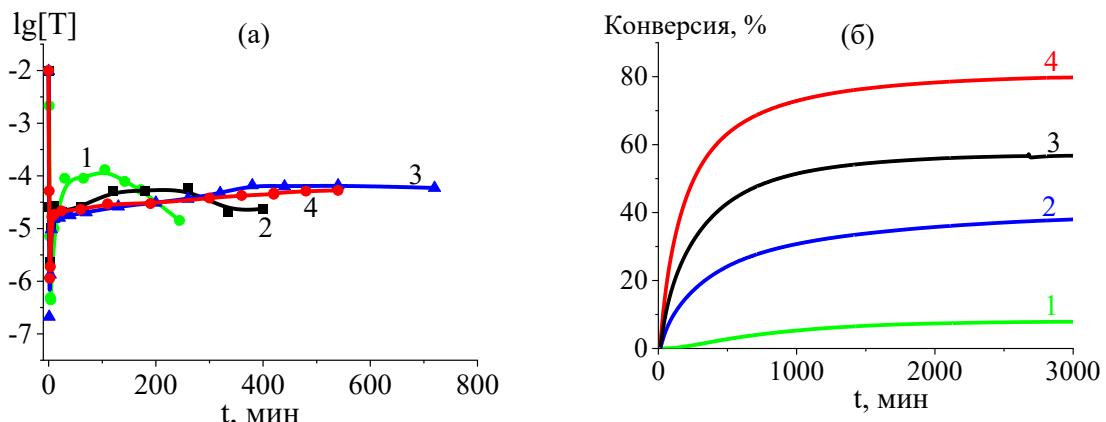


Рисунок 72. Кинетические кривые изменения концентрации свободного ТЕМПО по ходу полимеризации БМДО (1) и стирола (4), а также сополимеризации БМДО со стиролом в мольном соотношении 25:75 (2) и 50:50 (3). [ДАК] = [ТЕМПО] = 0.01 М, 125°C (б) Кинетические кривые полимеризации БМДО (1) и стирола (4), а также сополимеризации БМДО со стиролом при мольном содержании ЦКА = 25% (3) и 50% (2). [ДАК] = [ТЕМПО] = 0.01 М, 125°C.

Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров демонстрируют все признаки живой сополимеризации: значение M_n линейно увеличивающееся с конверсией (рис. 73) и низкий коэффициент полидисперсности (табл. 50). Вплоть до содержания БМДО до 50 мол.% в исходной смеси не происходит нарушения живого процесса полимеризации.

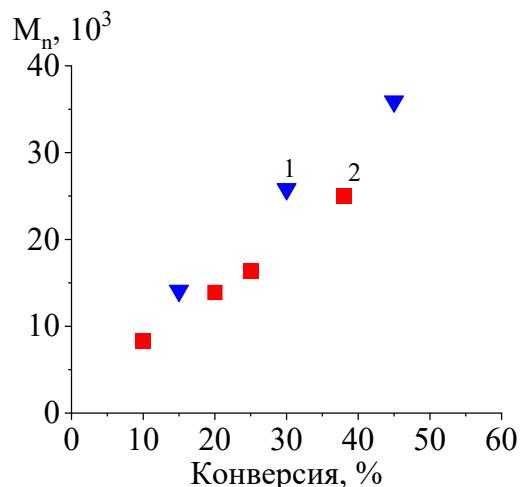


Рисунок 73. Зависимость молекулярной массы сополимера от конверсии в системах ▼ - стирол – БМДО (25 мол.%) (1), ■ - стирол – БМДО (50 мол.%) (2), [ТЕМПО] = 0.01 М; [ДАК] = 0.01 М; 125 °C.

Таблица 50 — Молекулярно-массовые характеристики продуктов сополимеризации стирола и МДО (25 мол.%) в присутствии [ДАК] = 0.01 М, [ТЕМПО] = 0.01 М.

Система	Конверсия, %	$M_n, 10^3$	M_w/M_n
Стирол– БМДО (25 мол.%)	15	14.1	1.34
	30	25.8	1.33
	45	35.9	1.38
Стирол– БМДО (50 мол.%)	10	8.2	1.34
	20	13.9	1.33
	25	16.3	1.38
	38	25.0	1.9

Полученные на предельных конверсиях сополимеры были охарактеризованы методом ЯМР (рис. 74). Состав сополимеров рассчитывался по соотношению протонов $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$ (ПБМДО) при 4,79 и 5,13 м.д, соответствующие диадам стирол-БМДО и БМДО-БМДО, и ароматических протонов стирола и БМДО в диапазоне 6.48 – 7.11 м.д.

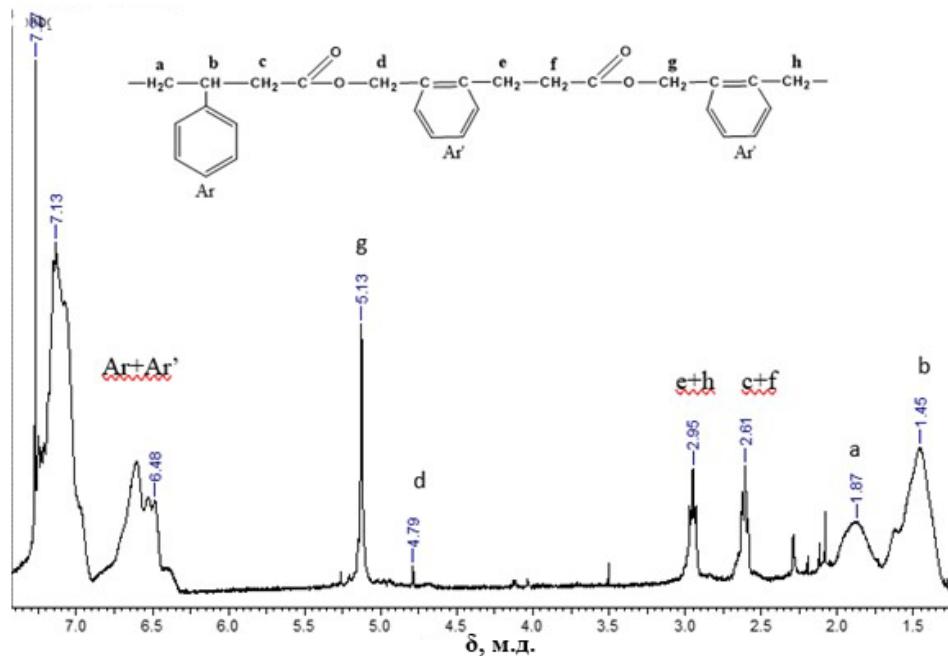


Рисунок 74. Типичный спектр ^1H ЯМР сополимера БМДО-стирол.

Содержание звеньев БМДО в сополимере не намного превысило содержание МДО и составило 1,5 % и 2,6 % при содержании в исходной смеси 25 и 50 % соответственно. Такое низкое содержание обусловлено также крайне низкой активностью БМДО.

Таким образом, сополимеризация БМДО со стиролом протекает по живому механизму даже при эквимольном соотношении мономеров. Следовательно, удается осуществить контролируемый синтез разлагаемого ПС с единичными включениями звеньев как незамещенного, так и фенил-замещенного семичленного ЦКА.

3.6. Исследование свойств сополимеров, содержащих звенья ЦКА

3.6.1 Синтез и свойства сополимера МДО с ПЭГМА

Сополимеры кетенацеталей с поли-(олиго)-этиленгликольметакрилатами имеют привитое строение и представляют собой интересный объект для исследования. Они обладают способностью к мицеллообразованию благодаря наличию как гидрофильных, так и гидрофобных звеньев, а также способны к разложению из-за присутствия кетенацеталевых звеньев [46-48].

В настоящей работе для сополимеризации с МДО использовался ПЭГМА с $M_n = 4000$, синтезированный по методике [85] в лаборатории функциональных полимеров и полимерных материалов кафедры ВМС МГУ имени М.В.Ломоносова.

По причине существенного различия в активности мономеров получение композиционно-однородного сополимера возможно только на начальных конверсиях. Для подбора оптимальных условий сополимеризации мы использовали программное обеспечение, ранее разработанное в нашей лаборатории. Согласно полученным результатам сополимер с массовым соотношением мономерных звеньев 1:1 можно получить сополимеризацией, используя состав мономерной смеси в соотношении ПЭГМА:МДО = 1:4, на 10 % конверсии. Проведение сополимеризации до глубоких конверсий приводит к сшиванию сополимера и невозможности его дальнейшего растворения.

Сополимер, синтезированный в указанных оптимальных условиях, был охарактеризован методом ЯМР. Состав рассчитывался по соотношению протонов $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$ (ПМДО) при 4.06 м.д. и $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ (ПЭГМА) при 3.65 м.д. (рис. 75). Мольное содержание звеньев МДО в сополимере составило 22,5 %, что соответствует 42,9 вес.%. Полученный сополимер был также охарактеризован методом ГПХ. Как видно на рис. 76, его кривая ГПХ довольно широкая.

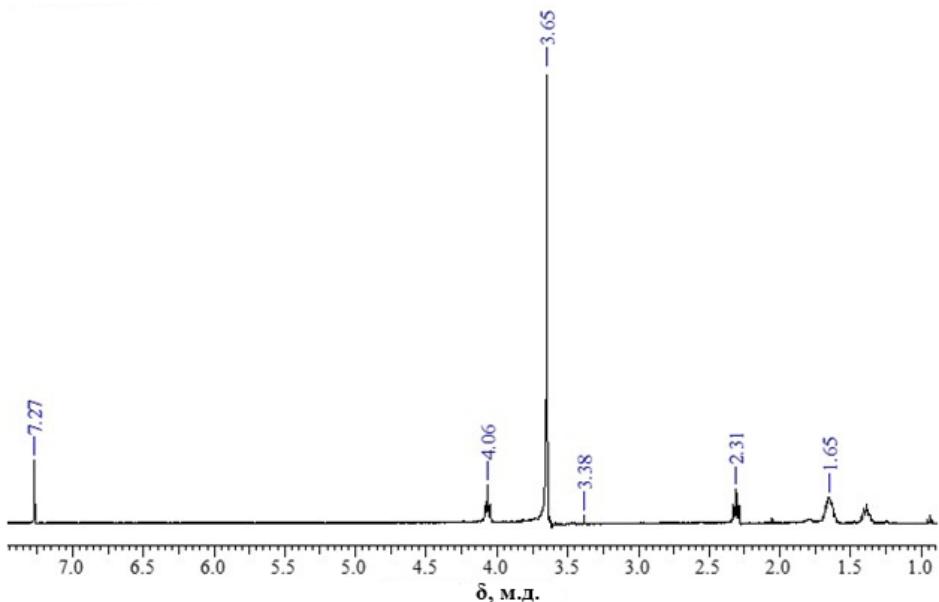


Рисунок 75. Типичный спектр ^1H ЯМР сополимера МДО-ПЭГМА.

. Кроме широкой кривой в высокомолекулярной области, соответствующей сополимеру ПЭГМА-МДО, есть и низкомолекулярная – относящаяся к непрореагировавшему макромономеру.

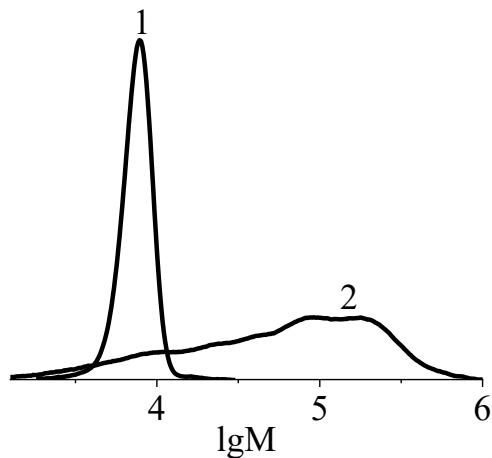


Рисунок 76. Сопоставление ГПХ-кривых ПЭГМА 4000 (1) и сополимера ПЭГМА – МДО (2).

Для оценки влияния характера расположения звеньев в сополимере на их коллоидные свойства были исследованы сополимер МДО-ПЭГМА, имеющий привитое строение, и синтезированный в лаборатории функциональных полимеров и полимерных материалов кафедры ВМС МГУ имени М.В.Ломоносова линейный блок-сополимер ПКЛ-ПЭГ (рис. 77) (напомним, что поликапролактон по своему строению цепи идентичен поли-МДО):

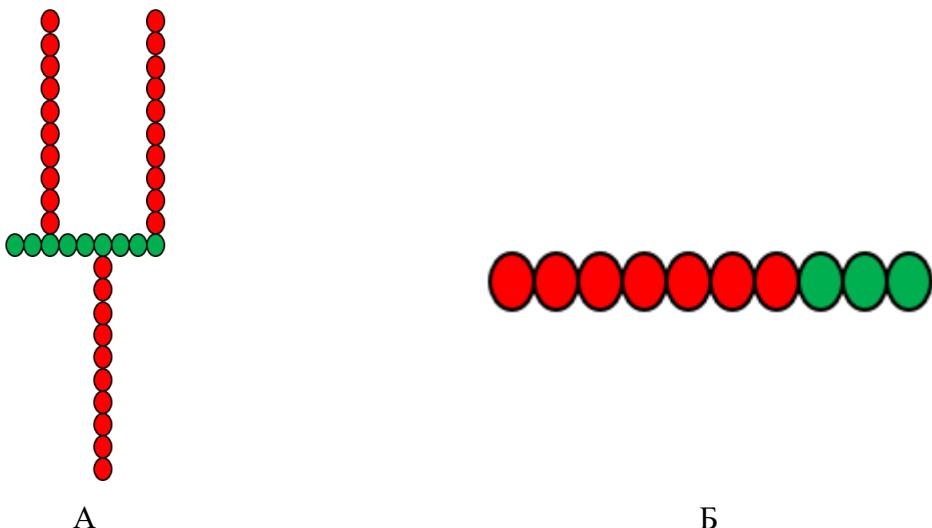


Рисунок 77. Схематичное изображение привитого строения ПЭГМА-МДО (а) и блочного строения ПЭГ-ПКЛ (б); ● – МДО, ● – звенья ПЭГ.

Оказалось, что привитой сополимер образует мицеллы меньшего размера (табл. 51). Для определения причины такого различия требуются дальнейшие исследования.

Таблица 51 — Средний гидродинамический радиус мицелл, образуемых сополимерами в водном растворе.

Система	M_n	Содержание ПЭГ, масс.%	R_h , нм
МДО – ПЭГМА	19000	57.1	70.22
ПКЛ – ПЭГ	9000	62.6	145.0

Представляло интерес сравнить влияние двух указанных сополимеров примерно одинаковой ММ и одинакового состава, но различного строения – линейного и привитого на их уровень цитотоксичности к клеткам. Мы провели опыты на раковых клетках человека NCI/ADR-RES (ранее обозначавшиеся как MCF-7/ADR). Оказалось, что сополимеры не проявляют токсического воздействия на клетки, более того, при повышении их концентрации > 0.1 мг/мл наблюдается увеличение количества выживших клеток (рис. 78). В целом этот эффект характерен для ПЭГ-содержащих амфи菲尔ных сополимеров [106]. К настоящему времени он был отмечен преимущественно для блок-сополимеров ПЭГ с различными сомономерами (пропиленоксидом, капролактоном, и рядом других мономеров). Недавно «повышение живучести» клеток было зафиксировано и в опытах с участием разветвленных сополимеров ПЭГ с аллилацетатом [107]. Этот эффект, впервые обнаруженный и объясненный в лаборатории функциональных полимеров

и полимерных материалов кафедры ВМС, обусловлен тем, что ПЭГ связывается с поликислотами на поверхности клетки, в частности с гиалуроновой кислотой. (Гиалуроновая кислота - важный пример протеогликанов на поверхности клеток) [108]. Тем самым ПЭГ защищает клетки от механических воздействий [109].

Таким образом наши данные ещё раз подтвердили, что «эффект живучести» обусловлен наличием ПЭГ-фрагментов в амфильтальных сополимерах независимо от строения их цепи.

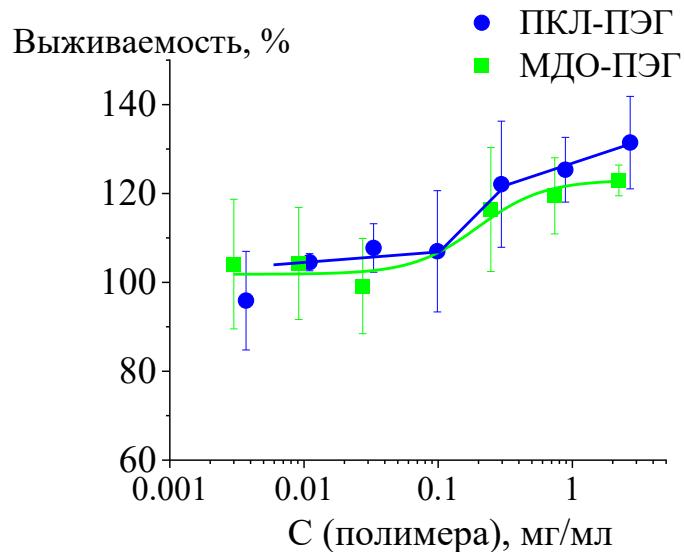


Рисунок 78. Выживаемость клеток раковых клеток человека NCI/ADR-RES в присутствии варьируемых концентраций привитого сополимера МДО-ПЭГ и блок-сополимера ПКЛ-ПЭГ.

Полученный сополимер был подвергнут щелочному гидролизу в 2.5 %-ном растворе KOH в метаноле в течение 3 суток. Продукты гидролиза подвергли ГПХ анализу (рис. 79).

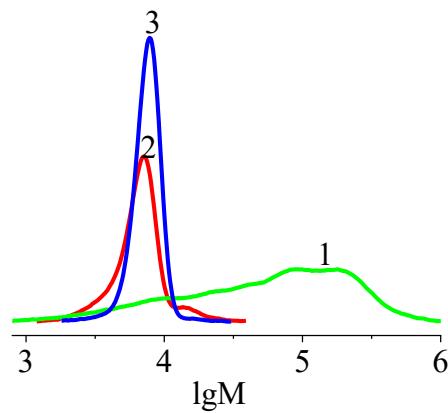


Рисунок 79. Сравнение ГПХ кривых сополимера МДО и ПЭГМА4000 до (1) и после гидролиза (2) с исходным ПЭГМА (3).

Продукт гидролиза, как видно из рис. 79, представляет собой исходный ПЭГМА с малой долей примеси его димера. Это означает, что все сложноэфирные звенья МДО в сополимере количественно гидролизовались. Заметим, что в продуктах гидролиза нет «осколков» содержащих 3 и более звеньев ПЭГМА. Это означает, что звенья ПЭГМА достаточно редко расположены вдоль цепи ПМДО. Это хорошо согласуется с массовой долей МДО в сополимере 43 %.

3.6.2 Синтез и свойства сополимеров МДО и БМДО со стиролом

Негативные последствия массового потребления полистирола заключаются в накоплении таких видов пластиковых отходов в окружающей среде и создании экологических проблем, поскольку данный полимер устойчив к разложению как под действием щелочи, так и под воздействием микроорганизмов. Ввиду этого особый интерес представляет исследование щелочного и биоразложения сополимеров, полученных при сополимеризации циклических кетенацеталей со стиролом.

Для изучения способности к гидролитическому разложению сополимер, синтезированный в присутствии нитроксилов при исходным мольном содержании МДО 25 %, подвергали гидролитическому разложению в 2.5 %-ом растворе щелочи в метаноле в течение 72 часов (табл. 52).

Таблица 52 — Характеристика сополимера МДО-стирол, синтезированного в присутствии нитроксилов, до и после щелочного разложения.

Система	Состав исходной мономерной смеси, мол.%	Содержание ЦКА в сополимере, %	До гидролиза		После гидролиза	
			$M_n, 10^3$	M_w/M_n	$M_n, 10^3$	M_w/M_n
МДО-Стирол	25:75	0.84	36.6	1.8	18.6	1.6

Оказалось, что в результате гидролиза молекулярные массы полученного сополимера уменьшились в два раза.

Для усиления эффекта разложения необходимо было увеличить содержания ЦКА в конечном сополимере, что можно достичь путем обычной радикальной полимеризации. Для этого была осуществлена сополимеризация ЦКА со стиролом в присутствии ДТБП при 125 °C.

Полученные сополимеры были охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии и ГПХ (табл. 53).

Таблица 53 — Характеристики сополимеров, синтезированных радикальной полимеризацией, до и после щелочного разложения.

Система	Состав исходной мономерной смеси, мол.%	Содержание ЦКА в сополимере, %	До гидролиза		После гидролиза	
			$M_n, 10^3$	M_w/M_n	$M_n, 10^3$	M_w/M_n
Полистирол	-	0	23.9	2.2	23.9	2.2
МДО-Стирол	25:75	15.6	21.1	4.2	5.7	2.5
МДО-Стирол	50:50	34.8	21.8	2.9	4.4	2.1
БМДО-Стирол	25:75	17.0	21.6	5.4	6.4	2.9
БМДО Стирол	-	36.2	8.9	3.6	3.3	2.4

Уменьшение молекулярной массы полистирола после гидролиза не произошло, что вполне ожидаемо. Закономерно, что увеличение содержания циклического кетенацетала приводит к большему уменьшению молекулярных масс (рис. 80).

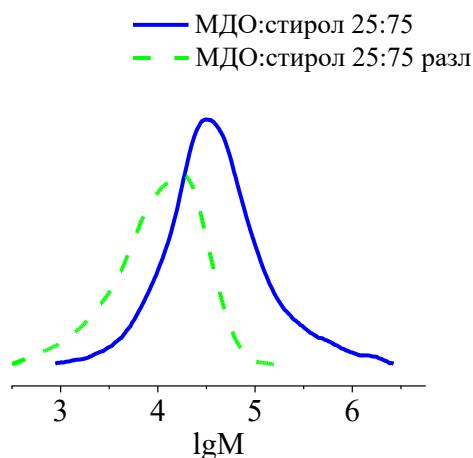


Рисунок 80. Типичная кривая ММР сополимеров стирола с МДО до (сплошные линии) и после гидролиза (пунктирные линии).

Для исследования способности к разложению в условиях, приближенных к условиям окружающей среды, было осуществлено ферментативное разложение сополимеров в твердых коммунальных отходах в специальной реакционной камере в течение 28 суток. В качестве образцов использовали следующие полимеры в виде пленок: полистирол, сополимеры МДО и БМДО со стиролом. Проведено было два эксперимента, в которых использовались пробы отсевов твердых коммунальных отходов (ТКО), отобранные в разные периоды времени. Из-за естественных различий в их микробиологическом и химическом составе условия компостиования в этих экспериментах отличались (табл. 54).

Динамика температуры в обоих экспериментах ($> 70^{\circ}\text{C}$ в течение 7–14 дней), была характерной для туннельного промышленного компостиования [110] (рис. 81).

Таблица 54 — Параметры отсева ТКО при компостировании.

Параметр	Ед.изм.	Эксп.1		Эксп.2	
		0сут	28сут	0сут	28сут
Массовая доля влаги	об.%	65.9±3.7	57.9±2.4	72.8±5.1	45.6±4.3
pH	-	6.2±0.1	7.7±0.2	4.9±0.1	6.4±0.1
Кумулятивный NH_3	мг	-	1691	-	117
Скорость потребления кислорода (OUR)	мг (O_2)/ кг (сух.вещ)ч				
средняя		-	321.2	-	274.5
максимальная		-	807.4	-	2220.1
Масса отхода	г	4382	3758	4825	4141

Максимальная OUR в двух экспериментах 807 и 2220 мг O_2 / (кг (сухого вещ-ва)*ч) соответствовала характерным значениям (1675 ± 1110) для необработанных ТКО [111].

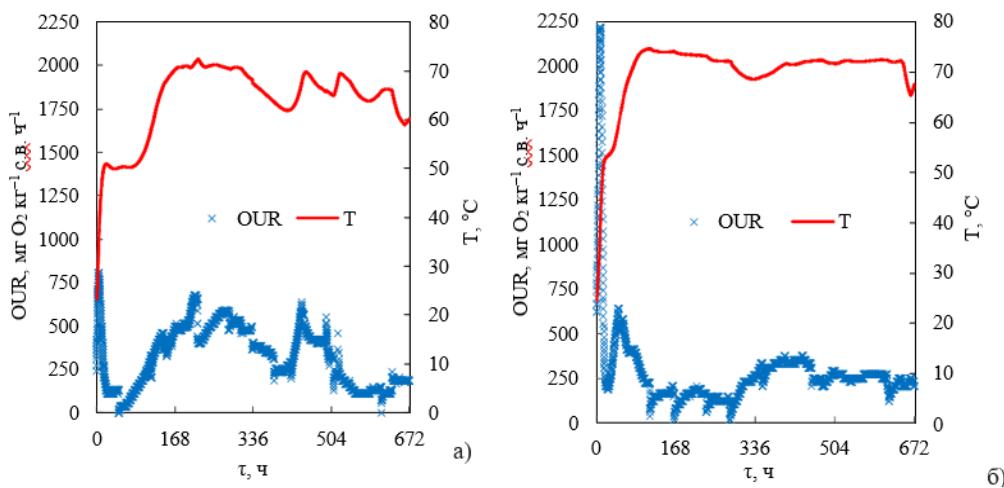


Рисунок 81. Динамика изменения Т и OUR во времени τ : (а) – эксп.1 (б) – эксп.2

В эксп.1 через 15 часов после старта и в течение последующих 3-х суток наблюдалось замедление реакции при температуре около 50°C, вызванное длительной адаптацией термофильной микробиоты. В этот период интенсивность реакций разложения была низкой. Характерная для компостирования ТКО температура 70 – 72 °С установилась через 165 часов от старта процесса. В эксперименте 2 не было существенного замедления реакций и температура 70 – 75°C установилась уже через 72 часа. Быстрый набор температуры видимо привел к снижению активности и гибели части микробиоты, поэтому средняя скорость потребления кислорода за 28 суток была ниже на 15%, чем в эксп.1. Более активное микробное разложение в эксп.1 также характеризовало смещение реакции среды в сторону слабощелочной (рН 7 – 8) в конце процесса [112]. С более высоким рН в эксп.1 также связана интенсивная эмиссия аммиака, как одного из конечных продуктов разложения органических веществ в аэробных условиях. В целом, в обоих экспериментах образцы полимера проходили испытание в характерных условиях, соответствующих работе полномасштабных компостирующих установок, а некоторые отличия в динамике были обусловлены естественными различиями состава проб отсева ТКО, отобранных в разный период времени.

После разложения цвет образцов изменился с белого на коричневый, что обусловлено окислением полимеров (рис. 82). Полученные после разложения сополимеры были охарактеризованы методом ГПХ (табл. 55). Оказалось, что из всех образцов разложение в мягких условиях (эксп. 1) произошло исключительно у сополимера, содержащего МДО. Молекулярная масса данного сополимера уменьшилась на 29 %. Повышение температуры (эксп. 2) способствовало ускорению разложения сополимера на основе МДО до олигомеров, ММ уменьшилась на 95,5 %. Более жесткие условия привели и к разложению сополимеров, содержащих в своем составе БМДО, молекулярные массы которых уменьшились на 42 % и 46 % соответственно. Полистирол, как и ожидалось, остался устойчивым к условиям экспериментов (рис. 83).



Рисунок 82. Внешний вид образцов до (а) и после (б) ферментативного разложения в течение 28 суток.

Таблица 55 — Молекулярно-массовые характеристики образцов после ферментативного разложения в течение 28 суток.

Система	Состав исходной мономер. смеси, мол.%	Содер. ЦКА в сополимере, %	До компост.		После компост. (эксп.1)		После компост. (эксп.2)	
			$M_n, 10^3$	M_w/M_n	$M_n, 10^3$	M_w/M_n	$M_n, 10^3$	M_w/M_n
Полистирол	-	0	23.9	2.2	23.9	2.2	22.1	2.3
МДО-Стирол	50:50	34.8	21.8	2.9	15.5	4.1	1.2	1.0
БМДО-Стирол	25:75	17.0	21.6	5.4	21.9	5.4	11.7	3.9
БМДО-Стирол	50:50	36.2	10.9	5.3	10.9	4.9	6.3	4.1

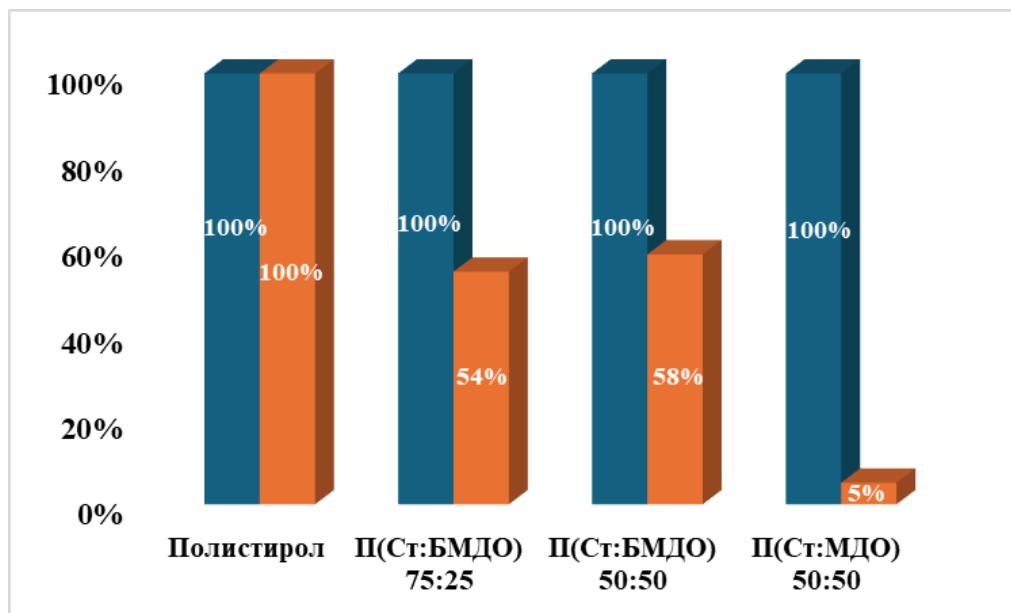


Рисунок 83. Молекулярная масса образцов до (■) и после (■) компостиования в течение 28 дней (эксперимент 2).

Наиболее наглядно степень разложения можно наблюдать на СЭМ-изображениях поверхности образцов (рис. 84). Из изображений видно, что на поверхности образцов после

разложения появляются дефекты: на поверхности образца с МДО четко видны каверны (д,е), в случае же БМДО – поры (ж,з).

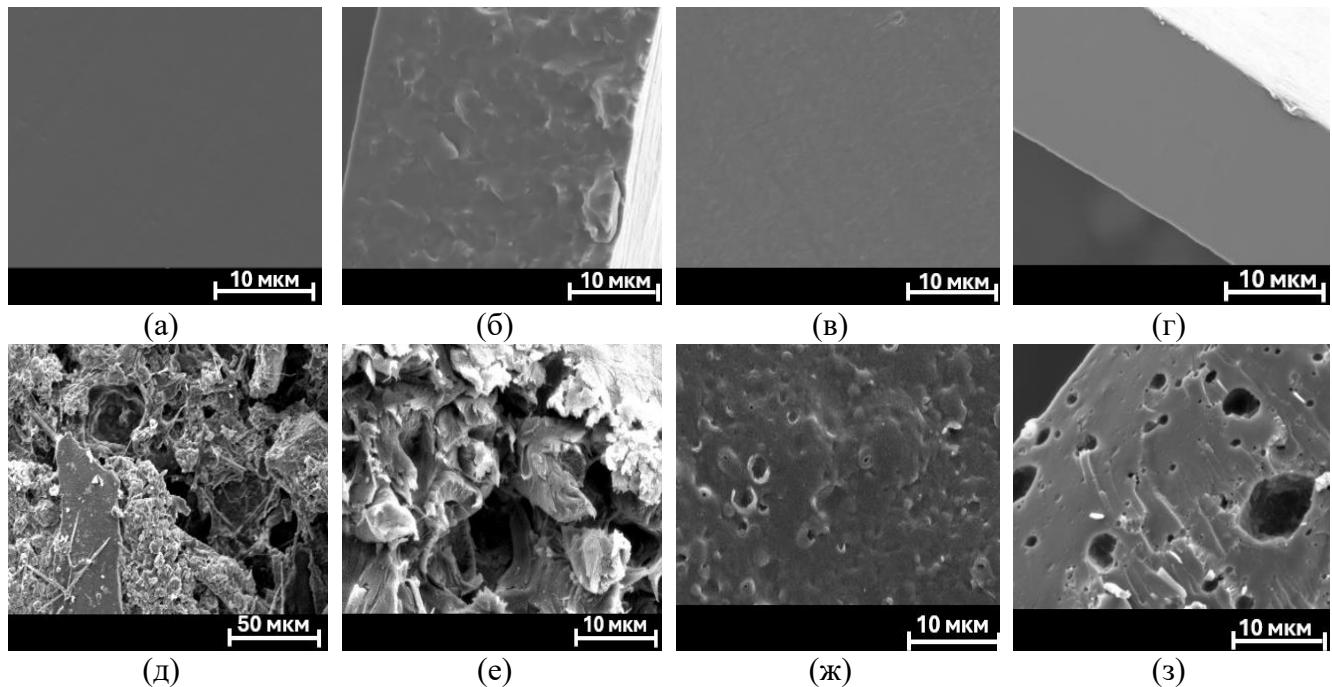


Рисунок 84. СЭМ-изображения поверхностей сополимеров стирола с МДО и БМДО до разложения П (МДО - стирол) (а, б) и П (БМДО - стирол) (в, г) и после разложения П (МДО - стирол) (д, е) и П(БМДО-стирол) (ж, з).

Сополимеризация стирола с МДО способствует снижению T_c сополимера вследствие низкой T_c гомополимера МДО (-50 °C). На ДСК-кривой сополимера, синтезированного при эквимольном соотношении МДО и стирола, четко видны два перехода второго рода при температуре -1.7 °C и 75.8 °C, которые ниже T_c полистирола (101.5 °C) (рис. 85). Наличие двух T_c , вероятно, обусловлено фазовым расслоением макромолекул разного состава внутри сополимера, что связано с крайне большой разницей в активности сомономеров.

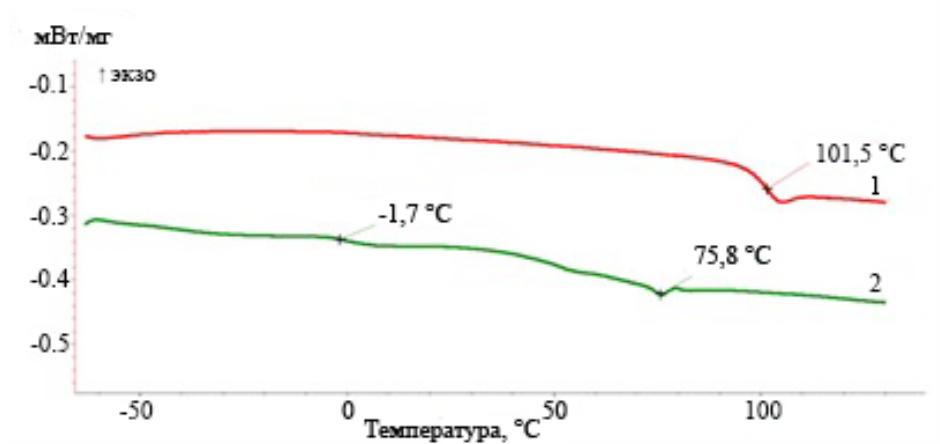


Рисунок 85. ДСК – кривые образцов полистирола (1) и сополимера на основе МДО и стирола (2).

Подводя итог проведённым исследованиям по разложению сополимеров на основе ЦКА и стирола, можно отметить, что, несмотря на остающиеся нерешённые вопросы, сам факт разложения установлен достоверно. Следовательно, подход к синтезу легкоразлагаемых сополимеров доказал свою состоятельность, а детальное изучение кинетических, молекулярно-массовых и структурных параметров будет предметом дальнейших работ.

Глава 4. Заключение

4.1. Основные итоги выполненного исследования

Представленная работа – первая в области всестороннего изучения радикальной полимеризации семичленных циклических кетенацеталей на примере МДО и БМДО. Исследование позволило решить ряд ключевых фундаментальных задач.

Во-первых, в ходе исследований методом ЭПР с использованием спиновых ловушек нам впервые удалось экспериментально доказать механизм элементарных актов раскрытия цикла кетенацеталей и показать его общность для двух мономеров. Полученные результаты имеют важное значение для понимания причины отсутствия нераскрытых мономерных звеньев МДО и БМДО в полимере, связанной с высокой константой раскрытия циклического радикала.

Во-вторых, изучение кинетики радикальной гомополимеризации ЦКА и определение её термодинамических и кинетических параметров показали существенные отличия от полимеризации виниловых мономеров. Термодинамической особенностью полимеризации ЦКА является высокая теплота полимеризации, которая примерно в 1.5 раза превышает соответствующее значение для этилена. Кинетические особенности заключаются в высоких значениях порядков реакции по мономеру и энергий активации реакции полимеризации и инициирования. Все полученные значения однозначно говорят о крайне низкой активности семичленных ЦКА. Также в ходе работы нами подтверждено, что наличие фенильного заместителя позволяет повысить активность мономера.

Продукты гомополимеризации отличаются специфическими молекулярно-массовыми характеристиками, в частности низкими значениями молекулярной массы. Величина константы передачи цепи на мономер позволяет объяснить причину получения продуктов с невысокими молекулярными массами (≈ 5000).

Для полимеризации виниловых мономеров на глубоких степенях конверсии характерен эффект автоускорения. В случае с ЦКА подобное явление не наблюдается: напротив, по мере протекания процесса проявляется автоторможение. Высокая константа передачи цепи на мономер препятствует образованию сетки зацеплений, типичной для систем с автоускорением, а высокий порядок реакции по мономеру приводит к резкому снижению его концентрации в ходе полимеризации, что и обуславливает наблюдавшееся автоторможение.

В-третьих, данные, полученные при изучении полимеризации МДО и БМДО под действием ТЕМПО, представляют особый интерес в части оценки возможности реализации псевдоживой полимеризации семичленных ЦКА. Так, полученные нами результаты подтвердили

выводы американского исследователя Wei о возможности протекания полимеризации МДО при молярных концентрациях ТЕМПО. Однако наши результаты доказывают невозможность обратимого взаимодействия радикалов роста ЦКА с нитроксилами ТЕМПО. Для БМДО полимеризация под действием нитроксилов протекала лучше за счёт наличия фенильного заместителя, который способствовал обратному взаимодействию радикалов роста с ТЕМПО. Тем не менее, доказанное нами протекание побочной реакции с образованием гидроксиламина исключает возможность реализации живой полимеризации.

В-четвёртых, изучение кинетики сополимеризации ЦКА со стиролом, являющимся активным винильным мономером, дало новые сведения, важные для понимания возможностей синтеза разлагаемых полимеров. В ходе проведенных работ выяснилось, что добавление небольшого количества МДО (≈ 15 мол.%) в состав мономерной смеси приводит к вырождению гель-эффекта, наблюдаемого при гомополимеризации стирола. Увеличение содержания МДО в смеси сопровождается падением скорости полимеризации и конверсии. Полученные сopolимеры характеризовались широким молекулярно-массовым распределением.

В целях реализации контролируемого синтеза сополимеров с низким коэффициентом полидисперсности провели исследование сополимеризации МДО и БМДО со стиролом под действием нитроксилов. Результаты показали, что сополимеризация семичленных ЦКА с виниловым мономером протекает по живому механизму. Однако низкая реакционная способность мономеров ЦКА обусловила их крайне малое содержание в сополимере (менее 3%). Это не позволило осуществить контролируемый синтез разлагаемых сополимеров, но обеспечило получение полистирола, содержащего единичные разлагаемые звенья.

Сополимер, содержащий единичные звенья МДО, был подвергнут щелочному разложению, в результате чего молекулярная масса ожидаемо уменьшилась примерно вдвое. Свободно радикальная сополимеризация ЦКА со стиролом позволила увеличить содержание разлагаемых звеньев почти на порядок. В результате щелочного разложения молекулярная масса полимера снижалась с 21000 до ~ 3000 в течение 72 часов. Компостирование сополимеров ЦКА со стиролом, впервые проведённое в рамках данного исследования, дало обнадёживающие результаты: в течение одного месяца молекулярная масса образцов в лучших случаях снижалась до ~ 1000 . Сополимеризация стирола с МДО не только обеспечивает получение разлагаемых сополимеров, но и приводит к снижению температуры стеклования ПС. Полученные данные подтверждают перспективность получения разлагаемого полистирола в будущем.

4.2. Выводы

1. Впервые установлен 2-х ступенчатый механизм элементарных актов раскрытия цикла для 2-метилен-1,3-диоксепана (МДО) и 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана (БМДО). Оценена константа скорости раскрытия цикла (k) кетенацеталей с точностью порядка $k = 10^5 \text{ с}^{-1}$.
2. Впервые экспериментально определены значения основных термодинамических и кинетических констант радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла: теплоты процесса ($\Delta H_{\text{МДО}} = -130 \pm 10 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{БМДО}} = -136 \pm 10 \text{ кДж/моль}$), порядков скорости реакции по концентрации мономера ($n > 1.4$) и инициатора ($n > 0.5$), энергии активации инициирования ($E_{ai,\text{МДО}} = 141 \pm 10 \text{ кДж/моль}$) и полимеризации ($E_{a,\text{МДО}} = 135 \pm 6 \text{ кДж/моль}$ при $40\text{--}80^\circ\text{C}$, и $136 \pm 15 \text{ кДж/моль}$ при $90\text{--}135^\circ\text{C}$), константы передачи цепи на мономер ($C_{m,\text{МДО}} = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$). Установлено, что кинетические особенности и механизм элементарных актов полимеризации принципиально отличаются от известных для радикальной полимеризации виниловых мономеров.
3. Установлено, что полимеризация 2-метилен-1,3-диоксепана не протекает по механизму обратимого ингибиования; а в случае с 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепаном – усложняется протеканием побочной реакции диспропорционирования радикала роста с ТЕМПО.
4. Установлено, что в радикальной сополимеризации стирола с МДО и БМДО при содержании циклического кетенацетала в исходной смеси 15 мол.% и выше происходит вырождение гель-эффекта, уменьшение ММ полимера вдвое и сужение MMP (M_w/M_n от 4.9 до 1.7). При введении нироксила ТЕМПО в полимеризацию циклических кетенацеталей (до 50 мол.%) со стиролом реализуется механизм обратимого ингибиования: наблюдается линейный рост M_n с конверсией и M_w/M_n составляет 1.3-1.5.
5. Синтезированы и охарактеризованы сополимеры циклических кетенацеталей со стиролом. Показано, что сополимеры с МДО и БМДО при одинаковом содержании в исходной смеси (50 мол.%) способны к деструкции под действием гидролиза и в условиях компостирования, причем сополимер с МДО разлагается в существенно большей степени, чем с БМДО.

4.3. Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Проведённые нами исследования, представляют фундаментальный и практический интерес. С научной точки зрения, полученный результаты позволили существенно расширить и углубить понимание процессов радикальной полимеризации. Они несомненно войдут в курсы лекций по полимерной химии для студентов университетов и учебники по синтезу полимеров.

Полученные в работе термодинамические и кинетические характеристики полимеризации МДО и БМДО представляют практический интерес для моделирования процессов сополимеризации с целью синтеза разлагаемых материалов. Результаты исследования кинетики и механизма радикальной полимеризации ЦКА в режиме обратимого ингибиования могут быть полезными для контролируемого синтеза легкоразлагаемых полимеров.

В рамках данной работы были установлены закономерности кинетики и механизма радикальной полимеризации ЦКА на примере семичленных диоксепанов МДО и БМДО. Для формирования целостного представления о полимеризации данного класса соединений необходимо сосредоточить усилия на изучении кинетики и механизма полимеризации других представителей ЦКА (пяти-, шести- и восьмичленных циклов и др.).

Большое количество работ по изучению физико-химических свойств сополимеров на основе ЦКА, в т.ч. их разлагаемости, несомненно, потребует исследования их надмолекулярной структуры, которых в настоящий момент, увы, практически нет.

Список сокращений

rROP – радикальная полимеризация с раскрытием цикла

МДО – 2-метилен-1,3-диоксепан

БМДО – 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепан

МФДЛ – 2-метилен-4-фенил-1,3-диоксолан

ПМДО – поли(2-метилен-1,3-диоксепан)

ПБМДО – поли(5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепан)

ПЭГМА – полиэтиленгликольмонометакрилат

МНП – 2-метил-2-нитрозопропан

ТЕМПО – 2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксил

ЦКА – циклический кетенацеталь

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭ – полиэтилен

ПММА – полиметилметакрилат

ПС – полистирол

ДАК – азобисизобутиронитрил

ДТБП – ди-трет-бутилпероксид

АТР – контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома

ПКЛ – поликапролактон

SG1 – N-трет-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2,2-диметилпропил)]-нитроксил

RAFT – Контролируемая полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации

ДКП – дикумилпероксид

НВП – N-винилпирролидоном

ВАц – винилацетат

ОЭГМА – олигоэтиленгликольметакрилат

ДМАЭМА – N,N-диметиламиноэтилметакрилат

ПГЭМА – полигидроксиэтилметакрилат

НИПАМ – N-изопропилакриламид

МТС – 2-метилен-1,3,6-триоксокан

DOX – доксорубицин

ТКО – твердые коммунальные отходы

Список терминов

туннельное промышленное компостирование: Способ переработки органических отходов, при котором их разложение происходит в закрытых герметичных туннелях, снабженных системами вентиляции и орошения.

необработанный ТКО: Твердые коммунальные отходы после их первичного сбора у населения и предприятий.

Список литературы

1. Agarwal S. / Chemistry, chances and limitations of the radical ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals for the synthesis of degradable polyesters // Polymer Chemistry. – 2010. – V. 1. – №. 7. – P. 953-964.
2. Liu W., Mikeš F., Guo Y., Koike Y., Okamoto Y. / Free-radical polymerization of dioxolane and dioxane derivatives: Effect of fluorine substituents on the ring opening polymerization // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2004. – V. 42. – №. 20. – P. 5180-5188.
3. Jin S., Gonsalves K. E. / Synthesis and characterization of functionalized poly (ϵ -caprolactone) copolymers by free-radical polymerization // Macromolecules. – 1998. – V. 31. – №. 4. – P. 1010-1015.
4. Bailey W. J., Ni Z., Wu S. R. / Synthesis of poly- ϵ -caprolactone via a free radical mechanism. Free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-1, 3-dioxepane // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1982. – V. 20. – №. 11. – P. 3021-3030.
5. Undin J., Finne-Wistrand A., Albertsson A. C. / Copolymerization of 2-methylene-1, 3-dioxepane and glycidyl methacrylate, a well-defined and efficient process for achieving functionalized polyesters for covalent binding of bioactive molecules // Biomacromolecules. – 2013. – V. 14. – №. 6. – P. 2095-2102.
6. Wu B., Lenz R. W. / Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of copolymers of 2-methylene-1, 3-dioxepane with ethylene and with styrene // Journal of environmental polymer degradation. – 1998. – V. 6. – №. 1. – P. 23-29.
7. Reddy Mothe S., Tan J., Chennamaneni L., Aidil F., Su Y., Kang H., Lim F., Thoniyot P. / A systematic investigation of the ring size effects on the free radical ring-opening polymerization (rROP) of cyclic ketene acetal (CKA) using both experimental and theoretical approach // Journal of Polymer Science. – 2020. – V. 58. – №. 12. – P. 1728-1738.
8. Tardy A., Nicolas J., Gigmes D., Lefay C., Guillaneuf Y. / Radical ring-opening polymerization: scope, limitations, and application to (bio) degradable materials // Chemical reviews. – 2017. – V. 117. – №. 3. – P. 1319-1406.
9. Folini J., Murad W., Mehner F., Meier W., Gaitzsch J. / Updating radical ring-opening polymerisation of cyclic ketene acetals from synthesis to degradation // European Polymer Journal. – 2020. – V. 134. – P. 1-25.

10. Tardy A., Honoré J., Siri D., Nicolas J., Gigmes D., Lefay C., Guillaneuf Y. / A comprehensive kinetic study of the conventional free-radical polymerization of seven-membered cyclic ketene acetals // *Polymer Chemistry*. – 2017. – V. 8. – №. 34. – P. 5139-5147.
11. Bailey W. J., Ni Z., Wu S. R. / Free radical ring-opening polymerization of 4, 7-dimethyl-2-methylene-1, 3-dioxepane and 5, 6-benzo-2-methylene-1, 3-dioxepane // *Macromolecules*. – 1982. – V. 15. – №. 3. – P. 711-714.
12. He T., Zou Y. F., Pan C. Y. / Controlled/“living” radical ring-opening polymerization of 5, 6-benzo-2-methylene-1, 3-dioxepane based on reversible addition-fragmentation chain transfer mechanism // *Polymer journal*. – 2002. – V. 34. – №. 3. – P. 138-143.
13. Agarwal S. / Radical ring opening and vinyl copolymerization of 2, 3, 4, 5, 6-pentafluorostyrene with 5, 6-benzo-2-methylene-1, 3-dioxepane: Synthesis and structural characterization using 1D and 2D NMR techniques // *Journal of Polymer Research*. – 2006. – V. 13. – №. 5. – P. 403-412.
14. Ren L., Agarwal S. / Synthesis, Characterization, and Properties Evaluation of Poly [(N-isopropylacrylamide)-co-ester] // *Macromolecular chemistry and physics*. – 2007. – V. 208. – №. 3. – P. 245-253.
15. Endo T., Okawara M., Bailey W., Azuma K., Nate K., Yokono H. / Photoinitiated ring-opening polymerization of 2-methylene-1, 3-dioxepane // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. – 1983. – V. 21. – №. 5. – P. 373-380.
16. Mehner F., Geisler M., Arnhold K., Komber H., Gaitzsch J. / Structure–property relationships in polyesters from UV-initiated radical ring-opening polymerization of 2-methylene-1, 3-dioxepane (MDO) // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2022. – V. 4. – №. 10. – P. 7891-7902.
17. Morris L. M. Kinetic studies of free radical polymerizations and depropagating monomers: дис. – UNSW Sydney, 2000.
18. Liu Y., Pittman C. / Cationic ring-opening polymerizations of cyclic ketene acetals initiated by acids at high temperatures // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1997. – V. 35 - № 17 – P. 3655–3671.
19. Crivello J. V., Lai Y. L., Malik R. / Ketene acetal monomers: Cationic photopolymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1996. – V. 34. – №. 15. – P. 3103-3120.
20. Pan C. Y., Lou X. D. / “Living” free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1, 3-dioxolane by atom transfer radical polymerization // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2000. – V. 201. – №. 11. – P. 1115-1120.

21. Заремский М.Ю., Алиев Э.Э. / Кинетические особенности радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла // Высокомолекулярные соединения, Серия С. — 2024. — Т. 66 — № 2. — С. 135–156.
22. Endo T., Yako N., Azuma K., Nate K. / Ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1, 3-dioxolane // Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. — 1985. — V. 186. — №. 8. — P. 1543-1548.
23. Cho I., Gong M. S. / Exploratory ring-opening polymerization. V. Radical ring-opening and cationic polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1, 3-dioxolane // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. — 1982. — V. 20. — №. 7. — P. 361-364.
24. Bailey W. J., Wu S. R., Ni Z. / Free radical ring-opening polymerization of 4-n-hexyl-and 4-n-decyl-2-methylene-1,3-dioxolanes // Journal of Macromolecular Science—Chemistry. — 1982. — V. 18. — №. 6. — P. 973-986.
25. Tardy A., Gil N., Plummer C., Siri D., Gigmes D., Lefay C., Guillaneuf Y. / Polyesters by a radical pathway: rationalization of the cyclic ketene acetal efficiency // Angewandte Chemie. — 2020. — V. 132. — №. 34. — P. 14625-14634.
26. Klemm E., Schulze T. / Ring-opening polymerization of heterocycles bearing substituted and unsubstituted exo-methylene groups—a review // Acta polymerica. — 1999. — V. 50. — №. 1. — P. 1-19.
27. Jin S., Gonsalves K. E. / A study of the mechanism of the free-radical ring-opening polymerization of 2-methylene-1, 3-dioxepane // Macromolecules. — 1997. — V. 30. — №. 10. — P. 3104-3106.
28. Hiraguri Y., Aiba S. / Synthesis and Radical Polymerization of Bio-based New Cyclic Ketene Acetal, 2-Methylene-4-methyl-1, 3-dioxepane // Journal of Macromolecular Science, Part A. — 2014. — V. 51. — №. 7. — P. 582-588.
29. Mousa M., Jonsson M., Wilson O., Geerts R., Bergenudd H., Bengtsson C. / Branched polyesters from radical ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals: synthesis, chemical hydrolysis and biodegradation // Polymer Chemistry. — 2023. — V. 14. — №. 47. — P. 5154-5165
30. Yuan J. Y., Pan C. Y., Tang B. Z. / “Living” free radical ring-opening polymerization of 5, 6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane using the atom transfer radical polymerization method // Macromolecules. — 2001. — V. 34. — №. 2. — P. 211-214.

31. Mehner F., Meissner T., Seifert A., Lederer A., Gaitzsch J. / Kinetic studies on the radical ring-opening polymerization of 2-methylene-1, 3, 6-trioxocane // Journal of Polymer Science. – 2023. – V. 61. – №. 16. – P. 1882-1892.
32. Hiracuri Y., Tokiwa Y. Synthesis of copolymers composed of 2-methylene-1,3, 6-trioxocane and vinyl monomers and their enzymatic degradation // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – V. 31. – №. 12. – P. 3159-3163.
33. Deng Y., Mehner F., Gaitzsch J. / Current Standing on Radical Ring-Opening Polymerizations of Cyclic Ketene Acetals as Homopolymers and Copolymers with one another // Macromolecular Rapid Communications. – 2023. – V. 44. – №. 16. – P. 2200941
34. Huang X. L., Dannenberg J. J. / Molecular orbital estimation of the activation enthalpies for intramolecular hydrogen transfer as functions of size of the cyclic transition state and carbon-hydrogen-carbon angle // The Journal of Organic Chemistry. – 1991. – V. 56. – №. 18. – P. 5421-5424.
35. Plikk P., Tyson T., Finne-Wistrand A., Albertsson A. / Mapping the characteristics of the radical ring-opening polymerization of a cyclic ketene acetal towards the creation of a functionalized polyester // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – V. 47. – №. 18. – P. 4587-4601.
36. Wickel H., Agarwal S. / Synthesis and Characterization of Copolymers of 5, 6-Benzo-2-methylene-1, 3-dioxepane and Styrene // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – №. 16. – P. 6152-6159.
37. Wickel H., Agarwal S., Greiner A. / Homopolymers and random copolymers of 5, 6-benzo-2-methylene-1, 3-dioxepane and methyl methacrylate: Structural characterization using 1D and 2D NMR // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – №. 7. – P. 2397-2403.
38. Blencowe A., Tan J., Goh T., Qiao G. / Core cross-linked star polymers via controlled radical polymerisation // Polymer. – 2009. – V. 50. – №. 1. – P. 5-32.
39. Liu Y., Klep V., Zdyrko B., Luzinov I. / Polymer grafting via ATRP initiated from macroinitiator synthesized on surface // Langmuir. – 2004. – V. 20. – №. 16. – P. 6710-6718.
40. Matyjaszewski K., Gaynor S., Müller A. / Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization. Kinetics and mechanism of chain growth for the self-condensing vinyl polymerization of 2-((2-bromopropionyl) oxy) ethyl acrylate // Macromolecules. – 1997. – V. 30. – №. 23. – P. 7034-7041.
41. Bailey W. J. / Free radical ring-opening polymerization // Polymer journal. – 1985. – V. 17. – №. 1. – P. 85-95.

42. Bailey W. J., Endo T. / Radical ring-opening polymerization and copolymerization with expansion in volume // *Journal of Polymer Science* - 1978. – V. 64. – №. 1. – P. 17-26.
43. Wei Y., Connors E., Jia X., Wang B. / First example of free radical ring-opening polymerization with some characteristics of a living polymerization // *Chemistry of materials*. – 1996. – V. 8. – №. 3. – P. 604-606.
44. Tran J., Guégain E., Ibrahim N., Harrisson S., Nicolas J. / Efficient synthesis of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane, a cyclic ketene acetal for controlling the NMP of methyl methacrylate and conferring tunable degradability // *Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 7. – №. 26. – P. 4427-4435.
45. Pesenti T., Nicolas J. / Degradable polymers from radical ring-opening polymerization: Latest advances, new directions, and ongoing challenges // *ACS Macro Letters*. – 2020. – V. 9. – №. 12. – P. 1812-1835.
46. Delplace V. / Synthesis of degradable pegylated vinyl polymers by nitroxide-mediated radical polymerization : дис. – Université Paris Sud-Paris XI, 2014.
47. Delplace V., Tardy A., Harrisson S., Mura S., Gigmes D., Guillaneuf Y., Nicolas J.. / Degradable and comb-like PEG-based copolymers by nitroxide-mediated radical ring-opening polymerization // *Biomacromolecules*. – 2013. – V. 14. – №. 10. – P. 3769-3779.
48. Delplace V., Harrisson S., Tardy A., Gigmes D., Guillaneuf Y., Nicolas J. / Nitroxide-Mediated Radical Ring-Opening Copolymerization: Chain-End Investigation and Block Copolymer Synthesis // *Macromolecular rapid communications*. – 2014. – V. 35. – №. 4. – P. 484-491.
49. Tardy A., Delplace V., Siri D., Lefay C., Harrisson S., Pereira B., Charles L., Gigmes D., Nicolas J., Guillaneuf Y. / Scope and limitations of the nitroxide-mediated radical ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals // *Polymer Chemistry*. – 2013. – V. 4. – №. 17. – P. 4776-4787.
50. Simakova A., Arnoux C., Matyjaszewski K. / Degradable copolymers with incorporated ester groups by radical ring-opening polymerization using atom transfer radical polymerization // *Polimery*. – 2017. – V. 62. – №. 4. – P. 262.
51. Bell C., Hendir G., O'Reilly R., Dove A. / Controlling the synthesis of degradable vinyl polymers by xanthate-mediated polymerization // *Polymer Chemistry*. – 2015. – V. 6. – №. 42. – P. 7447-7454.
52. Gaitzsch J., Welsch P., Folini J., Schoenenberger C., Anderson J., Meier W. / Revisiting monomer synthesis and radical ring opening polymerization of dimethylated MDO towards

- biodegradable nanoparticles for enzymes // European Polymer Journal. – 2018. – V. 101. – P. 113-119.
53. Agarwal S. / Microstructural Characterisation and Properties Evaluation of Poly (methyl methacrylate-co-ester) // Polymer journal. – 2007. – V. 39. – №. 2. – P. 163-174.
54. Roberts G., Coote M., Heuts J., Morris L., Davis T. / Radical ring-opening copolymerization of 2-methylene 1, 3-dioxepane and methyl methacrylate: experiments originally designed to probe the origin of the penultimate unit effect // Macromolecules. – 1999. – V. 32. – №. 5. – C. 1332-1340.
55. Delplace V., Guegain E., Harrisson S., Gigmes D., Guillaneuf Y., Nicolas J. / A ring to rule them all: a cyclic ketene acetal comonomer controls the nitroxide-mediated polymerization of methacrylates and confers tunable degradability // Chemical Communications. – 2015. – V. 51. – №. 64. – P. 12847-12850.
56. Agarwal S., Kumar R., Kissel T., Reul R. / Synthesis of degradable materials based on caprolactone and vinyl acetate units using radical chemistry // Polymer journal. – 2009. – V. 41. – №. 8. – P. 650-660.
57. Xu J., Liu Z. L., Zhuo R. X. / Synthesis and biodegradability evaluation of 2-methylene-1, 3-dioxepane and styrene copolymers // Journal of applied polymer science. – 2007. – V. 103. – №. 2. – P. 1146-1151.
58. Bailey W. J., Wu S. R., Ni Z. / Synthesis and free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1, 3-dioxolane // Die Makromolekulare Chemie. – 1982. – V. 183. – №. 8. – P. 1913-1920.
59. Zhang Y., Zheng, M., Kissel T., Agarwal S. / Design and biophysical characterization of bioresponsive degradable poly (dimethylaminoethyl methacrylate) based polymers for in vitro DNA transfection // Biomacromolecules. – 2012. – V. 13. – №. 2. – P. 313-322.
60. Zhang Y., Aigner A., Agarwal S. Degradable and Biocompatible Poly (N, N-dimethylaminoethyl Methacrylate-co-caprolactone) as DNA Transfection Agents // Macromolecular Bioscience. – 2013. – V. 13. – №. 9. – P. 1267-1275.
61. Yuan J. Y., Pan C. Y. / “Living” free radical ring-opening copolymerization of 4, 7-dimethyl-2-methylene-1,3-dioxepane and conventional vinyl monomers // European polymer journal. – 2002. – V. 38. – №. 10. – P. 2069-2076.
62. Cho I., Lee B. J. / Exploratory ring-opening polymerization. XI. Copolymerization of 2-methylene-4-phenyl-1, 3-dioxolane with electron-deficient vinyl monomers // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. – 1984. – V. 22. – №. 9. – P. 487-490.

63. Sun L. F., Zhuo R. X., Liu Z. L. / Synthesis and enzymatic degradation of 2-methylene-1, 3-dioxepane and methyl acrylate copolymers // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2003. – V. 41. – №. 18. – P. 2898-2904.
64. Huang J., Gil R., Matyjaszewski K. / Synthesis and characterization of copolymers of 5, 6-benzo-2-methylene-1, 3-dioxepane and n-butyl acrylate // Polymer. – 2005. – V. 46. – №. 25. – P. 11698-11706.
65. Undin J., Illanes T., Finne-Wistrand A., Albertsson A. / Random introduction of degradable linkages into functional vinyl polymers by radical ring-opening polymerization, tailored for soft tissue engineering // Polymer Chemistry. – 2012. – V. 3. – №. 5. – P. 1260-1266.
66. Siegwart D., Bencherif S., Srinivasan A., Hollinger J., Matyjaszewski K. / Synthesis, characterization, and in vitro cell culture viability of degradable poly (N-isopropylacrylamide-co-5, 6-benzo-2-methylene-1, 3-dioxepane)-based polymers and crosslinked gels // Journal of Biomedical Materials Research. – 2008. – V. 87. – №. 2. – P. 345-358.
67. Hendir G., Bell C., Ieong N., Chapman E., Collins I., O'Reilly R., Dove A. / Functional degradable polymers by xanthate-mediated polymerization // Macromolecules. – 2014. – V. 47. – №. 9. – P. 2847-2852.
68. d'Ayala G., Malinconico M., Laurienzo P., Tardy A., Guillaneuf Y., Lansalot M., D'Agosto, Charleux B. / RAFT/MADIX copolymerization of vinyl acetate and 5, 6-benzo-2-methylene-1, 3-dioxepane // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2014. – V. 52. – №. 1. – P. 104-111.
69. Yuan J. Y., Pan C. Y. / Block copolymerization of 5, 6-benzo-2-methylene-1, 3-dioxepane with conventional vinyl monomers by ATRP method // European polymer journal. – 2002. – V. 38. – №. 8. – P. 1565-1571.
70. Bailey W. J., Gapud B. / Synthesis of Biodegradable Polyethylene // Polymer Stabilization and Degradation– P. 423-431.
71. Undin J., Finne-Wistrand A., Albertsson A. C. / Adjustable degradation properties and biocompatibility of amorphous and functional poly (ester-acrylate)-based materials // Biomacromolecules. – 2014. – V. 15. – №. 7. – P. 2800-2807.
72. Carter M., Jennings J., Appadoo V., Lynn D. / Synthesis and characterization of backbone degradable azlactone-functionalized polymers // Macromolecules. – 2016. – V. 49. – №. 15. – P. 5514-5526.
73. Asoh T., Nakajima T., Matsuyama T., Kikuchi A. / Surface-functionalized biodegradable nanoparticles consisting of amphiphilic graft polymers prepared by radical copolymerization of

- 2-methylene-1, 3-dioxepane and macromonomers // Langmuir. – 2015. – V. 31. – №. 24. – P. 6879-6885.
74. Sun L. F., Zhuo R. X., Liu Z. L. / Studies on the synthesis and properties of temperature responsive and biodegradable hydrogels // Macromolecular Bioscience. – 2003. – V. 3. – №. 12. – P. 725-728.
75. Zhang Y., Chu D., Zheng M., Kissel T., Agarwal S. / Biocompatible and degradable poly (2-hydroxyethyl methacrylate) based polymers for biomedical applications // Polymer Chemistry. – 2012. – V. 3. – №. 10. – P. 2752-2759.
76. Zhou X., Xie Q., Ma C., Chen Z., Zhang G. / Inhibition of marine biofouling by use of degradable and hydrolyzable silyl acrylate copolymer // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – V. 54. – №. 39. – P. 9559-9565
77. Grabe N., Zhang Y., Agarwal S. / Degradable Elastomeric Block Copolymers Based on Polycaprolactone by Free-Radical Chemistry // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2011. – V. 212. – №. 13. – P. 1327-1334.
78. Hiraguri Y., Katase K., Tokiwa Y. / Biodegradability of Poly (ester-ether) and Poly (ester) Obtained from a Radical Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ketene Acetals // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. – 2005. – V. 42. – №. 7. – P. 901-907.
79. Cai T., Chen Y., Wang Y., Wang H., Liu X., Jin Q., Agarwal S., Ji J. / Functional 2-methylene-1,3-dioxepane terpolymer: a versatile platform to construct biodegradable polymeric prodrugs for intracellular drug delivery // Polymer Chemistry. – 2014. – V. 5. – №. 13. – P. 4061-4068.
80. Xiao N., Liang H., Lu J. / Degradable and biocompatible aldehyde-functionalized glycopolymer conjugated with doxorubicin via acid-labile Schiff base linkage for pH-triggered drug release // Soft Matter. – 2011. – V. 7. – №. 22. – P. 10834-10840.
81. Agarwal S., Ren L., Kissel T., Bege N. / Synthetic Route and Characterization of Main Chain Ester-Containing Hydrolytically Degradable Poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate)-Based Polycations // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2010. – V. 211. – №. 8. – P. 905-915.
82. Galperin A., Long T. J., Ratner B. D. / Degradable, thermo-sensitive poly (N-isopropyl acrylamide)-based scaffolds with controlled porosity for tissue engineering applications // Biomacromolecules. – 2010. – V. 11. – №. 10. – P. 2583-2592.
83. Grewe R., Struve A. / Cyclopropanonhydrat // Chemische Berichte. – 1963. – V. 96. – №. 10. – P. 2819-2821.

84. Felpin F-X., Doris E., Wagner A., Valleix A., Rousseau B., Mioskowski C. / Rearrangement of α -Amino Cyclopropanone Hydrates: A Novel Route to Labeled Amino Acids // The Journal of Organic Chemistry — 2001. — Vol. 66 - No. 1. — P. 305–308.
85. Zalipsky S., Gilon C., Zilkha A. / Esterification of polyethylene glycols // Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry. — 1984. — V. 21. — №. 6-7. — P. 839-845.
86. Danafar H., Davaran S., Rostamizadeh K., Valizadeh H., Hamidi, M. Biodegradable m-PEG/PCL core-shell micelles: preparation and characterization as a sustained release formulation for curcumin // Advanced pharmaceutical bulletin. — 2014. — V. 4. — №. 2. — P. 501.
87. Liebeskind L. S., Lescosky L. J., McSwain Jr C. M. / Synthesis of substituted benzocyclobutenediones // The Journal of Organic Chemistry. — 1989. — V. 54. — №. 6. — P. 1435-1439.
88. Zhu P. C., Lin J., Pittman Jr C. U. / Preparation of monoacetylated diols via cyclic ketene acetals // The Journal of Organic Chemistry. — 1995. — V. 60. — №. 17. — P. 5729-5731.
89. Lages M., Pesenti T., Zhu C., Le D., Mougin J., Guillaneuf Y., Nicolas J. / Degradable polyisoprene by radical ring-opening polymerization and application to polymer prodrug nanoparticles // Chemical Science. — 2023. — V. 14. — №. 12. — P. 3311-3325.
90. ГОСТ Р 57226–2016 (ИСО 16929:2013). Пластмассы. Определение степени разложения в установленных условиях компостирования в процессе пробных испытаний. — М.: Стандартинформ, 2016. — 11 с.
91. ASTM D5231-92(2024). Standard Test Method for Determination of the Composition of Unprocessed Municipal Solid Waste. — West Conshohocken, PA: ASTM International, 2024. — 8 p.
92. ГОСТ Р 54231–2010 (CEN/TS 15414-1:2006). Топливо твердое из бытовых отходов. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 1. Общая влага. Стандартный метод. — М.: Стандартинформ, 2012. — 8 с.
93. Paletski W. T., Young J. C. / Stability measurement of biosolids compost by aerobic respirometry // Compost Science & Utilization. — 1995. — V. 3. — №. 2. — P. 16-24.
94. ГОСТ Р 55132–2012 (CEN/TS 15590:2007). Топливо твердое из бытовых отходов. Определение потенциальной скорости микробиологического самонагревания с использованием реального динамического индекса респирации. — М.: Стандартинформ, 2014. — 12 с.
95. Demina T. V., Budkina O. A., Badun G. A., Melik-Nubarov N. S., Frey H., Mülle, S. S., Grozdova, I.D. / Cytotoxicity and chemosensitizing activity of amphiphilic poly (glycerol)-poly

- (alkylene oxide) block copolymers // Biomacromolecules. – 2014. – V. 15. – № 7. – P. 2672-2681.
96. Forrestor A.R. Group II Molecules and Radicals. Nitroxide Radicals/ Forrestor A.R. - Heidelberg: Springer-Verlag, 1989. – P. 441.
 97. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. Polymer Handbook / J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke – New York: Wiley-Interscience, 1999. — 2336 p.
 98. Moad G., Moad C. L. / Use of chain length distributions in determining chain transfer constants and termination mechanisms // Macromolecules. – 1996. – V. 29. – №. 24. – P. 7727-7733.
 99. Zaremski M.Y., Aliev E.E., Pukhanova E.V., Goulioukina N.S. / Measurement of chain transfer to monomer constants in ketene acetal homo- and copolymerization // Mendeleev Communications. – 2025. – Т. 35. – №. 4. – P. 408-409.
 100. Zaremski M.Y., Aliev E.E., Pukhanova E.V., Goulioukina N.S. / Chain transfer to monomer—the main chain-growth termination reaction in radical ring-opening polymerization of ketene acetals // Journal of Polymer Research. – 2025. – Т. 32. – №. 2. – P. 37.
 101. Zaremski M.Yu., Aliev E. E, Pukhanova E. V., Goulioukina N. S., Zaitsev M. O. / On the absence of gel effect in radical ring-opening polymerization of ketene acetals // Polymer Science, Series B. – 2023. – Т. 65. – №. 6. – P. 755-759.
 102. Заремский М. Ю., Жаксылыков А. Б., Орлова А. П., Гарина Е.С., Бадун Г. А, Лачинов М. Б, Голубев В. Б. / Обратимое и необратимое ингибирирование при радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии 2,2,6,6 – тетраметилпиперидина – 1 – оксила // Высокомолекулярные соединения, серия А - - 2005 - Т. 47 - № 6. - С. 886 - 897.
 103. Розанцев Э.Г. Свободные иминоксильные радикалы / Розанцев Э.Г. – Москва: Наука, 1970 – с.57.
 104. Заремский М.Ю., Алиев Э.Э., Гулюкина Н.С., Плуталова А.В. / Контролируемый синтез легкоразлагаемых полимеров методом радикальной сополимеризации циклических кетенацеталей с виниловыми мономерами // Известия Академии наук. Серия химическая; — 2025. — Т. 74. — № 7. — С. 2169–2175.
 105. Zaremski M. Y. et al. A concept for quasiliving nitroxide-mediated radical copolymerization // Macromolecules. – 2000. – V. 33. – №. 12. – P. 4365-4372.
 106. Павлов Д. Н., Дородных Т. Ю., Зaborова О. В., Мелик-Нубаров Н. С. / Взаимодействие сополимеров диметилсилоxана и окиси этилена с модельными мембранными и раковыми клетками. // Высокомолулярные соединения, Серия А - 2009 - V. 51. - № 3. - P. 428 – 435.

107. Zaremski M. Y., Melik-Nubarov N. S., Grozdova I. D., Aliev E. E., Rumyantsev S. A. / Amphiphilic Copolymers of Different Structure Based on Poly (ethylene glycol): Synthesis, Physico-Chemical Properties, and Cytotoxicity // Polymer Science, Series C. – 2022. – V. 64. – №. 2. – P. 135-143.
108. Le-Deygen I.M., Musatova O.E., Orlov V.N., Melik-Nubarov N.S., Grozdova I.D. / Poly(Ethylene Glycol) Interacts with Hyaluronan in Aqueous Media // Biomacromolecules – 2021. – V.22 - №2 – P. 681–689.
109. Grozdova I.D., Badun G.A., Chernysheva M.G., Orlov V.N., Romanyuk A. V., Melik-Nubarov N.S. / Increase in the length of poly (ethylene oxide) blocks in amphiphilic copolymers facilitates their cellular uptake // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – V. 134. – №. 44. – P. 45492.
110. Risku N., Dahl O., Vanhanen H., Pulkkinen K., Litmanen J. J., Rigaud C., Taipale, S. J. / Breakdown of plastic waste into microplastics during an industrial Composting: A case study from a biowaste facility // Waste Management. – 2025. – V. 203. – P. 114889.
111. Scaglia B., Confalonieri R., D’Imporzano G., Adani, F. / Estimating biogas production of biologically treated municipal solid waste // Bioresource technology. – 2010. – V. 101. – №. 3. – P. 945-952.
112. Mironov V., Vanteeva A., Sokolova D., Merkel A., Nikolaev Y. / Microbiota dynamics of mechanically separated organic fraction of municipal solid waste during composting // Microorganisms. – 2021. – V. 9. – №. 9. – P. 1877 – 1894.