

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Алиев Эльвин Эйвазович**

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2025

Диссертация подготовлена на кафедре высокомолекулярных соединений в лаборатории полимеризационных процессов химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Научный руководитель:** **Заремский Михаил Юрьевич**  
*доктор химических наук*

**Официальные оппоненты:** **Кузнецов Александр Алексеевич**  
*доктор химических наук, профессор,*  
Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН, отдел полимерных  
конструкционных материалов, лаборатория термостойких  
термопластов, заведующий лабораторией

**Сивцов Евгений Викторович**  
*доктор химических наук, доцент,*  
Санкт-Петербургский государственный технологический  
институт (технический университет), факультет химии  
веществ и материалов, кафедра физической химии, профессор

**Гришин Иван Дмитриевич**  
*доктор химических наук, доцент,*  
Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
химический факультет, кафедра химии нефти  
(нефтехимического синтеза), профессор

Защита диссертации состоится «25» февраля 2026 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.9 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, МГУ имени М.В.Ломоносова, стр. 40, Химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501.

E-mail: [dolgova2003@mail.ru](mailto:dolgova2003@mail.ru) (ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3720>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г.

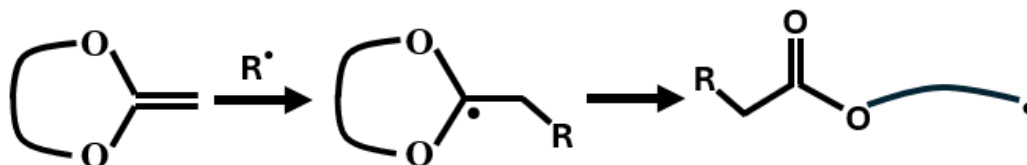
Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

А.А. Долгова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 кетенацеталами (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-метилтен-1,3-диоксепана (МДО) и 5,6-бензо-2-метилтен-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 нитроксидов, 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-метилтен-4-фенил-1,3-диоксолан, МДО, БМДО и 2-метилтен-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-тетраметилпиперидилоксила (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-метилтен-1,3-диоксепана (МДО) и 5,6-бензо-2-метилтен-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-метилтен-1,3-диоксепан (МДО), 5,6-бензо-2-метилтен-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 ингибирования с участием ТЕМПО.

Установлен псевдоживой механизм сополимеризации ЦКА со стиролом под действием нитроксила ТЕМПО. Показана возможность осуществления контролируемого синтеза полистирола с единичными включениями звеньев ЦКА, способного к разложению под действием гидролиза и компостирования.

**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 компостирования.

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 ингибирования; при сополимеризации стирола с МДО и БМДО в тех же условиях реализуется режим обратимого ингибирования.
4. Сополимеры стирола с МДО и БМДО разлагаются под действием гидролиза и компостирования.

**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 №2 в списке публикаций), констант элементарных актов полимеризации (статьи №3, №4 в списке публикаций) и кинетических закономерностей их гомополимеризации (статья №1 в списке публикаций). Соискателем установлены кинетические закономерности сополимеризации ЦКА со стиролом и определены свойства полученных сополимеров (статья №5 в списке публикаций).

**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 парамагнитный 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлены общая характеристика работы, обоснование ее актуальности, степень разработанности темы, указаны цель и задачи диссертационной работы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, представлена методология диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

**Глава 1** представляет собой **обзор литературы**, в котором обобщены и проанализированы теоретические и прикладные сведения о полимеризации циклических кетенацеталей. Рассмотрены особенности радикальной полимеризации ЦКА и методы контролируемого синтеза полимеров на их основе. Приведены данные о кинетических закономерностях сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами, а также о применении методов контролируемого синтеза их полимеров. Отдельное внимание уделено возможным направлениям использования сополимеров, полученных на основе ЦКА, в том числе особо рассмотрены методы их гидролитической и биодеструкции.

**Глава 2** посвящена **экспериментальной части** исследования. В ней описаны методики синтеза мономеров, приготовления образцов для полимеризации и проведения калориметрических и ЭПР-исследований, а также методики определения ММ-характеристик полимеров. Изложены используемые в работе физико-химические методы исследования сополимеров МДО и БМДО. Приведены методики их щелочного и биоразложения.

### Обсуждение результатов

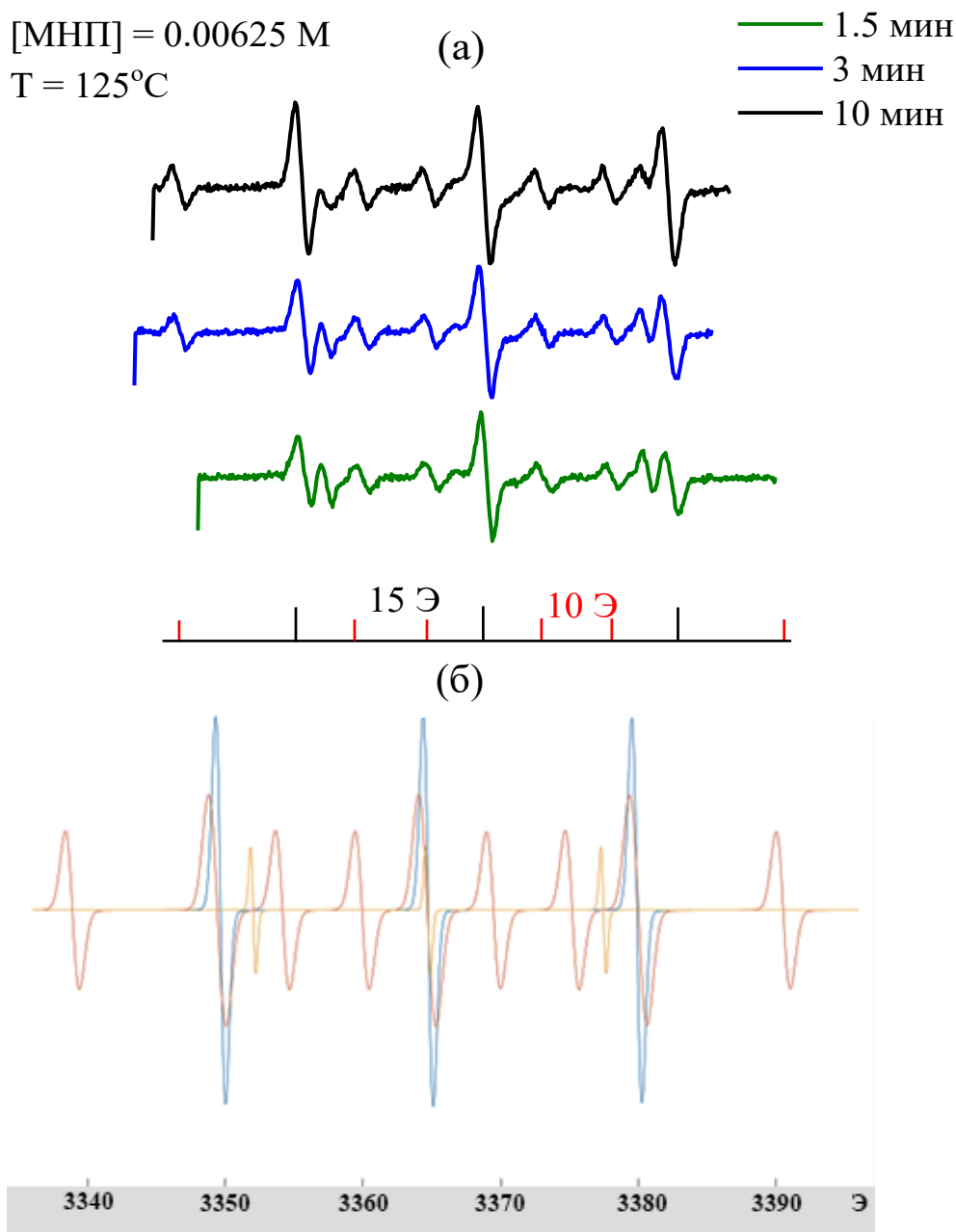
**Глава 3** описывает **результаты и их обсуждение**, и состоит из шести разделов. Первый раздел посвящен синтезу исходных мономеров – МДО и БМДО. Второй раздел содержит информацию о механизме элементарных актов раскрытия циклов МДО и БМДО. Третий раздел посвящен кинетике свободно радикальной гомополимеризации ЦКА, четвертый – кинетике и механизму их гомополимеризации под действием нитроксила ТЕМПО. В пятом разделе отражена информация о кинетике и механизме сополимеризации ЦКА со стиролом (в том числе под действием нитроксилов). Шестой раздел содержит информацию о свойствах сополимеров, содержащих звенья ЦКА.

#### 3.1. Механизмы элементарных актов раскрытия циклических кетенацеталей

Изучение механизма элементарных стадий раскрытия циклических кетенацеталей важно для установления степени полноты раскрытия цикла и, как следствие, для последующего определения степени разложения полимера. Для изучения механизма элементарных актов раскрытия циклических кетенацеталей был использован метод ЭПР с применением спиновых ловушек. Инициирование проводили с использованием ДАК при температурах от 70 °С до 90 °С и ДТБП при температурах 100 – 125 °С. В качестве спиновой ловушки использовали 2-метил-2-нитропропан (**МНП**). Подбор оптимальных условий — концентрации инициатора и спиновой ловушки — позволил проследить все стадии развития радикала роста. Подробное описание эксперимента и эволюция записываемых спектров приведены в диссертационной работе; здесь изложены лишь основные выводы исследования.

Экспериментальные спектры МДО и БМДО схожи, и хорошо описываются моделью 3 частиц: триплета синглетов аддукта 1 (синий), триплета синглетов аддукта 2 (желтый) и триплета триплетов аддукта 3 (оранжевый) (рис. 2). Появление триплета синглетов аддукта 1 ( $a_N = 15.5$  Э) фиксировали независимо от природы мономера, температуры и продолжительности реакции. Вероятнее всего этот сигнал включает два типа частиц. При использовании в качестве инициатора ДАК это может быть сигнал аддукта радикалов инициаторов ДАК. В случае ДТБП, это может быть дитретбутилнитроксил - продукт термоллиза МНП. Триплет синглетов аддукта 2 с константой расщепления  $a_N \approx 13.2$  Э (МДО) и  $a_N \approx 13.3$  Э (БМДО) соответствует сигналу спин-аддукта третичного углеродного радикала. Сопоставление его параметров с литературными

данными позволяет однозначно отнести этот сигнал к циклическому нераскрытому радикалу. Появление в ЭПР спектре триплета триплетов аддукта 3 с  $a_N = 15.3$  Э,  $a_H = 10.5$  Э (МДО) и  $a_N = 15.3$  Э,  $a_H = 9.8$  Э (для БМДО) однозначно можно связать с радикалом, образующимся после раскрытия цикла.



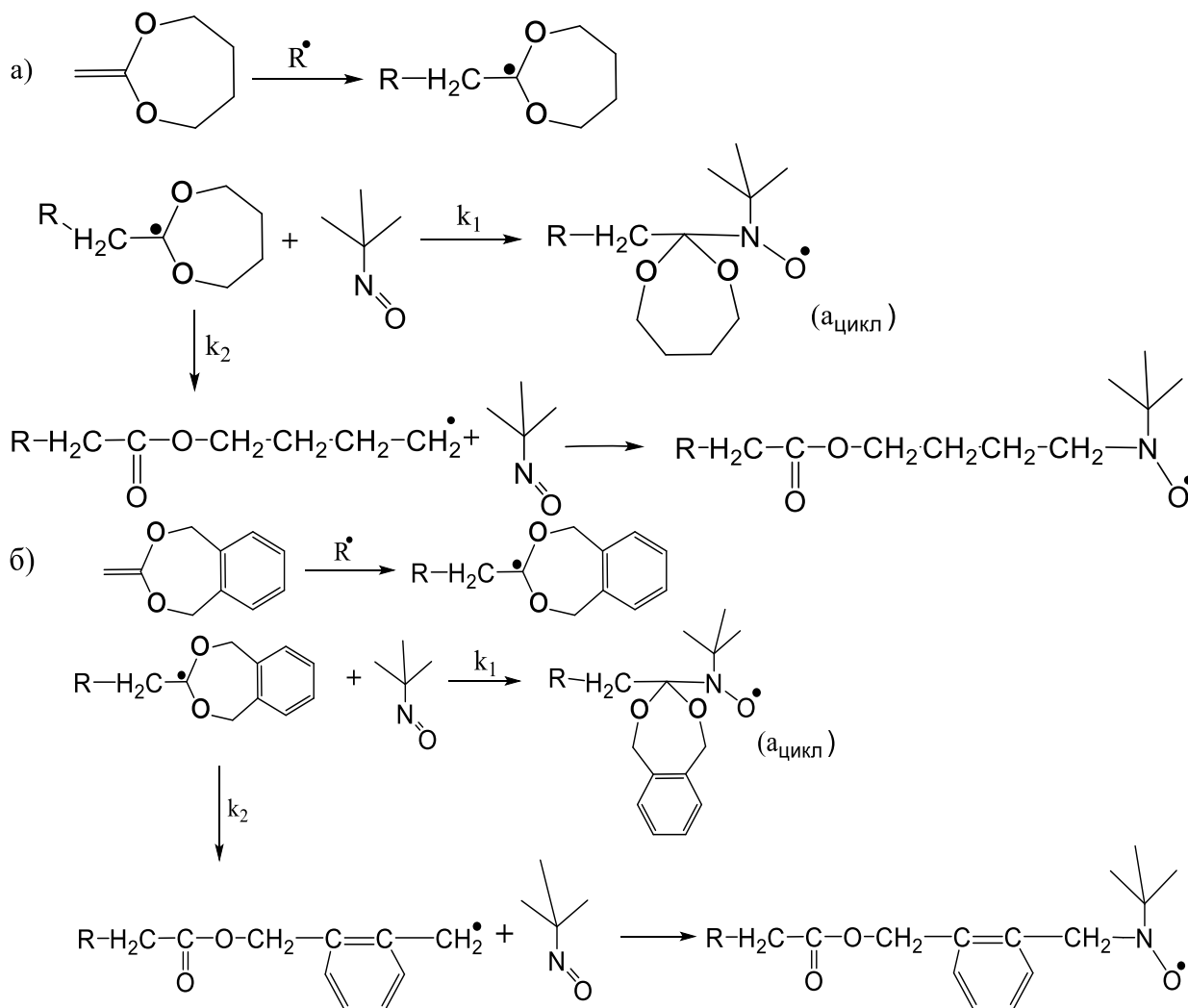
**Рисунок 2.** Типичный экспериментальный (а) и модельный спектр (б) аддуктов радикалов роста МДО.

Проведенные подробные исследования позволяют заключить, что механизм элементарных актов раскрытия цикла МДО и БМДО является общим и протекает в две стадии. На первой стадии образуется циклический третичный радикал в результате раскрытия двойной связи ЦКА, на второй стадии происходит раскрытие самого циклического радикала. На рисунке приведена схема роста цепи (рис. 3).

На основе полученных данных возможно оценить величину константы раскрытия цикла  $k_2$  МДО и БМДО методом конкурирующих реакций. Оказалось, что с точностью до порядка величина  $k_2$  составляет  $10^5$  с<sup>-1</sup>. Это означает, что 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.



**Рисунок 3.** Схема реакции роста цепи МДО (а) и БМДО (б) в присутствии МНП.

### 3.2. Кинетика радикальной гомополимеризации циклических кетенацеталей

Для лабораторного и промышленного синтеза полимеров на основе ЦКА необходимо знать такую важную величину, как теплота полимеризации, которая ранее была неизвестна. В нашей работе теплоту полимеризации определяли методом изотермической калориметрии.  $\Delta H$  для МДО составила  $-130 \pm 10$  кДж/моль, для БМДО —  $-136 \pm 10$  кДж/моль. Полученные значения по абсолютной величине значительно превышают характерные для виниловых мономеров. Это обусловлено тем, что процесс полимеризации ЦКА состоит из двух последовательных экзотермических процессов: раскрытия двойной связи МДО и раскрытия ацетального цикла. Высокие значения теплоты полимеризации МДО и БМДО свидетельствуют о крайне низкой активности мономеров.

Полученные значения использовали в кинетических исследованиях полимеризации циклических кетенацеталей методом дифференциальной изотермической калориметрии. Измерения проводили при полимеризации МДО и БМДО в массе и растворе бензола при иницировании с помощью ДАК ( $70 - 90$  °С) и ДТБП ( $100 - 125$  °С).

Крайне низкая активность МДО подтверждается эффективностью иницирования, найденной как отношение скорости иницирования к скорости распада инициатора ДАК. Оказалось, что по мере снижения концентрации мономера эффективность иницирования

уменьшается (табл. 1). Это указывает на то, что скорость инициирования определяется не только скоростью распада инициатора, но и скоростью присоединения первичных радикалов инициатора к мономеру, что отличает данный процесс от полимеризации виниловых мономеров.

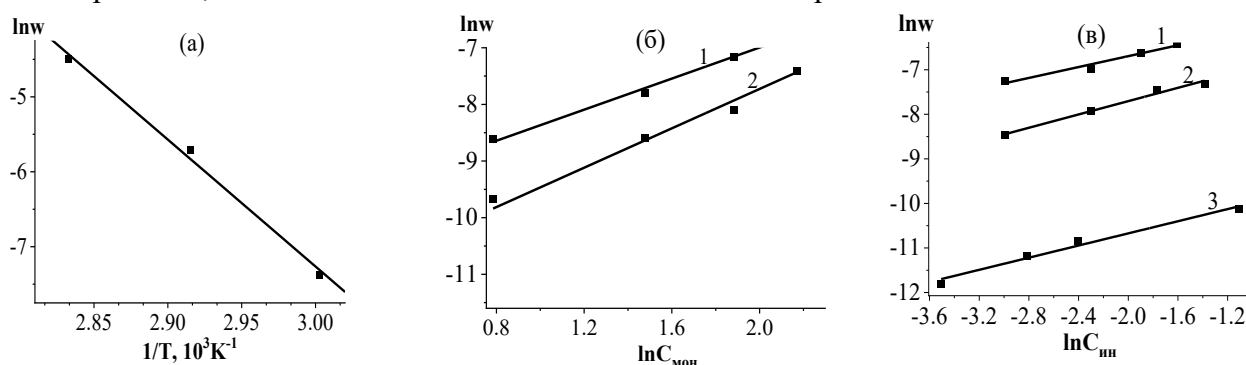
**Таблица 1** — Эффективность инициирования ( $f$ ) полимеризации МДО при 70 °С.

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

Крайне низкая активность мономера подтверждается также высокой величиной энергии активации инициирования, равной  $141 \pm 10$  кДж/моль (рис. 4а). Вероятно, она определяется суммарным вкладом энергии активации распада инициатора и энергии активации присоединения первичных радикалов инициатора к мономеру.

Низкая реакционная способность мономера дополнительно подтверждается завышенным порядком скорости полимеризации по концентрации мономера. Порядок скорости полимеризации по концентрации МДО при 70 °С составил  $1.6 \pm 0.1$ , при 125 °С –  $1.4 \pm 0.1$  (рис. 4б). Это обусловлено тем, что от концентрации мономера зависят не только скорости роста цепи, но и инициирования.

Для сопоставления кинетических особенностей полимеризации ЦКА с процессами полимеризации виниловых мономеров необходимо было определить порядок реакции по инициатору. В системе ДАК – МДО при 70 °С он равен  $0.8 \pm 0.1$ , а в системе ДТБП – МДО при 125 °С –  $0.7 \pm 0.1$  (рис. 4в). В случае БМДО порядок скорости полимеризации по концентрации инициатора ДАК оказался равным  $0.7 \pm 0.1$ . Эта величина с точностью до ошибки измерения совпала с найденной для полимеризации МДО, что говорит о сложном механизме инициирования, связанном с низкими активностями мономеров.

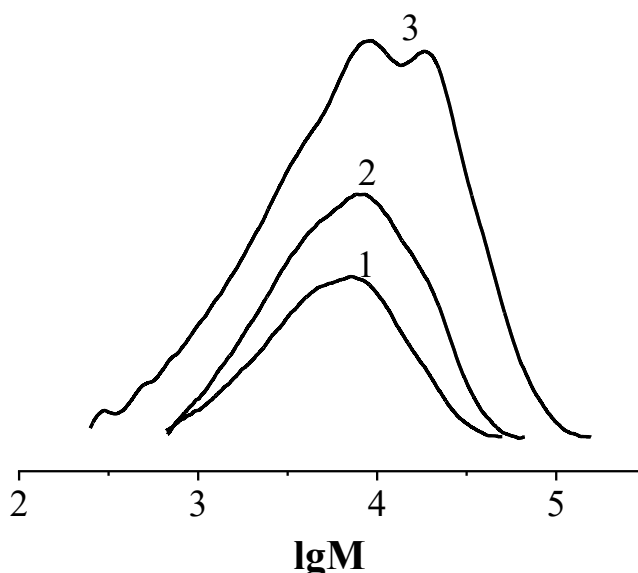


**Рисунок 4.** (а) Зависимость логарифма скорости инициирования в системе МДО-ДАК-ТЕМПО в Аррениусовых координатах; (б) Зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации МДО (1 – 125 °С, 2 – 70 °С); (в) Зависимость логарифма скорости полимеризации МДО (1 – 125 °С, 2 – 70 °С) и БМДО (3 – 70 °С) от логарифма концентрации инициатора.

Для установления температурной зависимости скорости полимеризации необходимо было определить энергию активации полимеризации МДО при иницировании ДАК и ДТБП. Оказалось, что в температурном интервале 40 – 80 °С энергия активации составляет  $135 \pm 6$  кДж/моль, в интервале 90 – 135 °С –  $136 \pm 15$  кДж/моль. Определенная энергия активации полимеризации БМДО составила  $122 \pm 5$  кДж/моль и оказалась ниже, чем у МДО, что согласуется с большей активностью мономера. Полученные значения энергии активации оказываются выше, чем в случае радикальной полимеризации виниловых мономеров (80 – 100 кДж/моль). Поскольку энергия активации полимеризации складывается из энергий активации инициирования и роста

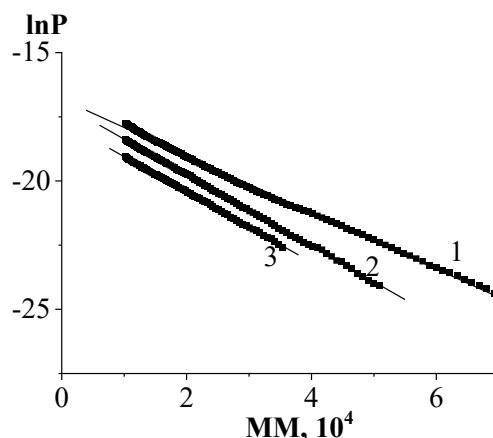
цепи, то вследствие высокого значения первого компонента, связанного с низкой активностью мономера, общая энергия активации процесса оказывается высокой.

Примечательной особенностью является то, что для всех образцов полимеров, полученных при низких и средних степенях конверсии, характерны сравнительно низкие значения молекулярной массы, не зависящие от концентрации инициатора ( $M_n \approx 10^4$ ). При высоких конверсиях на кривых ММР появляется дополнительная мода, соответствующая полимеру с более высокой молекулярной массой (рис. 5).



**Рисунок 5.** Кривые ММР образцов поли-МДО, полученных при  $[ДТБП] = 0,18$  М. Продолжительность полимеризации составляет 0.5 (1), 1 (2) и 24 ч (3).

Появление этой высокомолекулярной фракции, вероятно, связано с возрастанием вероятности передачи цепи на полимер в конце процесса, тогда как низкие значения  $M_n$  на начальных и средних стадиях обусловлены существенным вкладом 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 °С. 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. На рисунке 6 представлены участки высокомолекулярных кривых  $\ln(P)$  для образцов ПМДО, полученных при разных концентрациях инициатора ДТБП при 125 °С. Из рисунка видно, что во всех случаях в высокомолекулярных областях кривых  $\ln(P)$  наблюдаются линейные участки, длина которых увеличивается с ростом концентрации инициатора.



**Рисунок 6.** Линеаризация распределения макромолекул ПМДО по длине цепи,  $[ДТБП] = 0.18$  (1), 0.05 (2), 0.015 М (3), 125 °С.

Значения  $C_M$ , рассчитанные для трех концентраций инициатора при 125 °С, представлены в таблице 2. Среднее значение  $C_M$  для МДО составляет  $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ , что значительно превышает величины, характерные для виниловых мономеров (табл. 2).

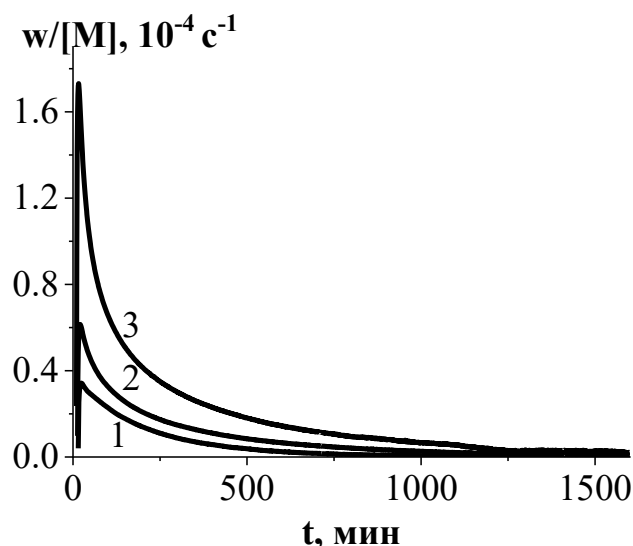
**Таблица 2** — Значения константы передачи цепи на мономер ( $C_M$ ) при 125 °С для трех концентраций инициатора (ДТБП), определенные методом линеаризации распределения макромолекул по длине цепи.

$[ДТБП], М$	$C_M, 10^{-2}$
0.015	1.25
0.05	1.25
0.18	1.60

Эта величина говорит о том, что передача цепи на мономер является основным механизмом ограничения цепи в радикальной полимеризации МДО.

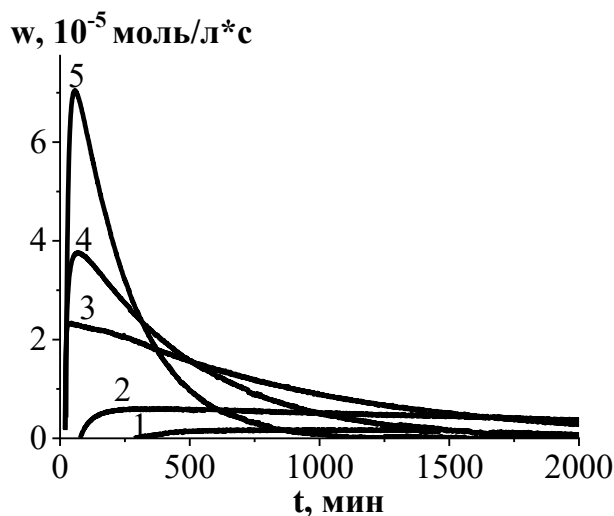
При полимеризации МДО на глубоких конверсиях отсутствует гель-эффект, характерный при полимеризации виниловых мономеров. На дифференциальных кривых полимеризации МДО при разных концентрациях инициатора видно уменьшение приведенной скорости реакции по ходу полимеризации, что говорит об эффекте автоторможения по ходу полимеризации (рис. 7).

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.



**Рисунок 7.** Дифференциальные кинетические кривые полимеризации МДО при 125 °С в присутствии концентрации инициатора ДТБП 0.015 М (1), 0.05 М (2), 0.18 М (3).

На глубоких конверсиях поведение БМДО отличается от МДО: скорость его полимеризации существенно снижается по мере протекания реакции (рис. 8). 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.



**Рисунок 8.** Дифференциальные кинетические кривые полимеризации БМДО в присутствии [ДАК] = 0.12 М. T= 50 (1), 60 (2), 70 (3), 75 (4) и 80 °С (5).

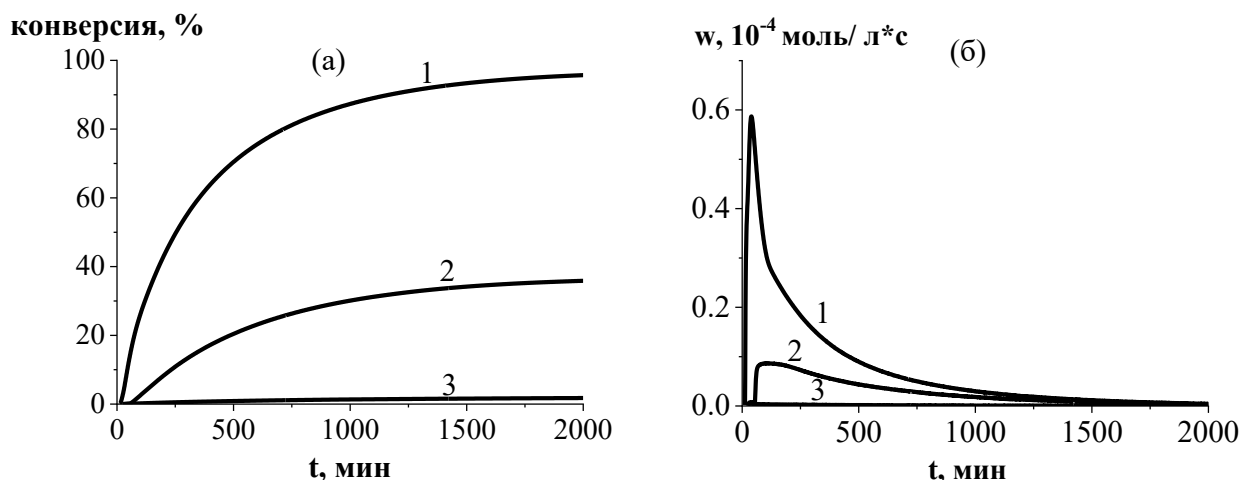
Подытоживая результаты, можно сказать, что радикальная полимеризация ЦКА существенно отличается от полимеризации виниловых мономеров. Для неё характерны:

- 1) высокий порядок скорости реакции по концентрации мономера
- 2) высокая величина теплоты полимеризации
- 3) высокая величина энергии активации
- 4) основная реакция ограничения цепи – передача цепи на мономер
- 5) низкая эффективность инициирования
- 6) низкая молекулярная масса полимера
- 7) автоторможение по ходу полимеризации.

### 3.3. Кинетика и механизм гомополимеризация циклических кетенацеталей под действием нитроксидов

Полимеризацию МДО в массе в присутствии нитроксидов ТЕМПО исследовали при температурах 70 и 125 °С, используя ДАК (70 °С) и ДТБП (125 °С) в качестве инициатора.

При 70°С полимеризация МДО происходит по законам обычной ингибированной полимеризации (рис. 9). Если в отсутствие нитроксила радикальная полимеризация МДО протекает с высокой скоростью до предельных конверсий (рис. 9, кривая 1), то при добавлении ТЕМПО в мольном соотношении 0.1:1 по отношению к инициатору появляется небольшой индукционный период (рис. 9, кривая 2) а при увеличении концентрации ТЕМПО на порядок полимеризация МДО полностью ингибируется (рис. 9, кривая 3).

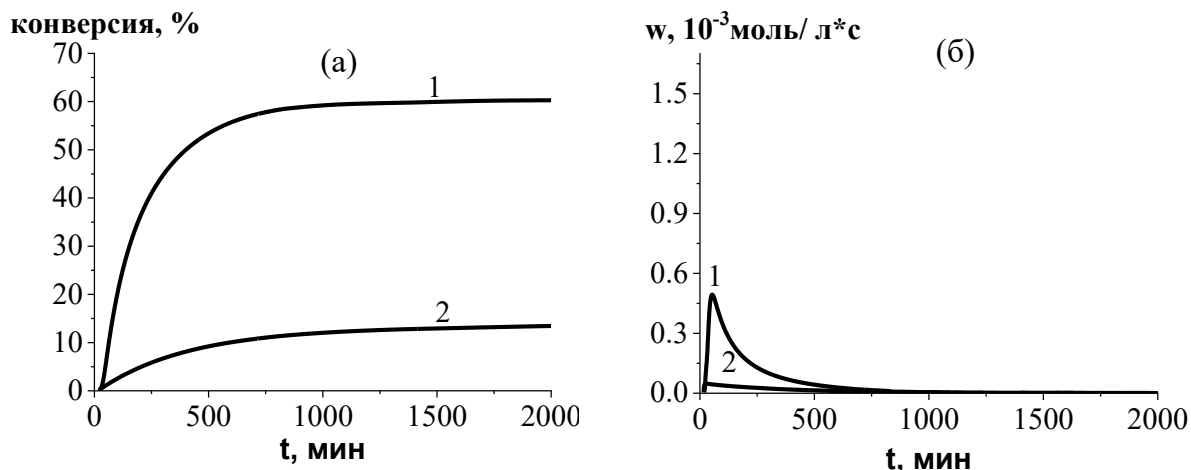


**Рисунок 9.** Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые полимеризации МДО с участием ДАК при 70 °С: [ДАК] = 0.045 М (1); [ДАК] = 0.03 М, [ТЕМПО]/[ДАК] = 0.1 (2); [ДАК] = 0.03 М, [ТЕМПО]/[ДАК] = 1 (3).

При 125 °С полимеризация МДО может протекать на фоне высоких (~1М) концентраций ТЕМПО. При соотношении ТЕМПО/инициатор 0.8 начальная скорость полимеризации остается почти такой же, как и без ТЕМПО (рис. 10, кривая 1). Однако с увеличением этого соотношения наблюдается снижение скорости полимеризации (рис. 10, кривая 2).

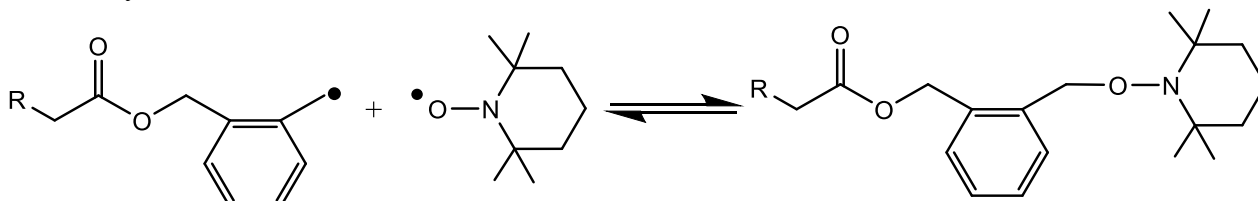
Таким образом, мы столкнулись с удивительным фактом: полимеризация МДО протекает при высоких (~1 М) концентрациях нитроксила. Это, по-видимому, связано с высокой скоростью роста макрорадикала: прежде чем необратимо провзаимодействовать с ТЕМПО, он успевает совершить несколько актов присоединения мономера. При этом корреляция между изменением концентрации нитроксила и скоростью полимеризации отсутствует.

Ранее сообщалось [Y. Wei, 1996, doi: 10.1016/S0167-577X(96)00260-1], что полимеризация МДО характеризуется ростом ММ по ходу процесса, из чего авторы сделали вывод о живом механизме полимеризации. В то же время наши данные – отсутствие какой-либо корреляции между изменением концентрации свободного ТЕМПО и скоростью полимеризации, значительное расхождение теоретических и экспериментальных значений ММ, широкое ММР – убедительно свидетельствуют, что живая полимеризация МДО с участием ТЕМПО невозможна.



**Рисунок 10.** Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые полимеризации МДО с участием ДТБП при 125 °С, [ДТБП] = 0.9 М. [ТЕМПО]/[ДТБП] = 0.8 (1) и 1.6 (2).

Можно было ожидать, что «живую» полимеризацию ЦКА с участием ТЕМПО удастся осуществить, используя БМДО, так как радикал роста БМДО по структуре напоминает радикала роста стирола (рис. 11), который с нитроксидом ТЕМПО полимеризуется по «живому» механизму.



**Рисунок 11.** Реакция радикалов роста БМДО с ТЕМПО.

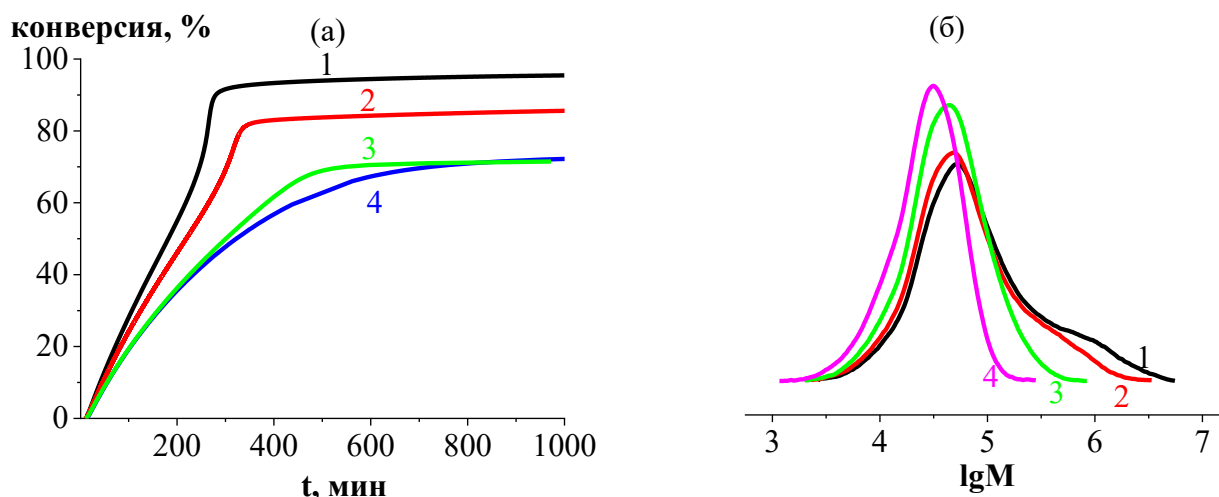
Однако высокий коэффициент полидисперсности полимера, а также низкая скорость полимеризации под действием нитроксидов свидетельствует о нарушении живого процесса, что по нашим данным связано с протеканием побочной реакции диспропорционирования радикала роста ТЕМПО с образованием гидроксиламина.

### 3.4. Кинетика и механизм сополимеризации стирола с семичленными циклическими кетенацеталами

Мы поставили цель изучить кинетику и механизм полимеризации МДО с виниловыми мономерами на примере типичного представителя – стирола, что представляет большой практический интерес с точки зрения получения легкоразлагаемого полистирола.

Мы исследовали радикальную сополимеризацию стирола с МДО при мольной доле последнего от 0 до 25 %. Оказалось, что повышение содержания ЦКА приводит к снижению конверсии (рис. 12а), уменьшению молекулярной массы и коэффициента полидисперсности (рис. 12б, табл. 3), при этом МДО практически не встраивается в сополимер.

Ранее в лаборатории полимеризационных процессов кафедры ВМС химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова было показано, что если мономер не способен к гомополимеризации по живому механизму в присутствии нитроксидов, то при его сополимеризации с более активным мономером, образующим обратимые аддукты с нитроксилами, возможно протекание живого процесса.

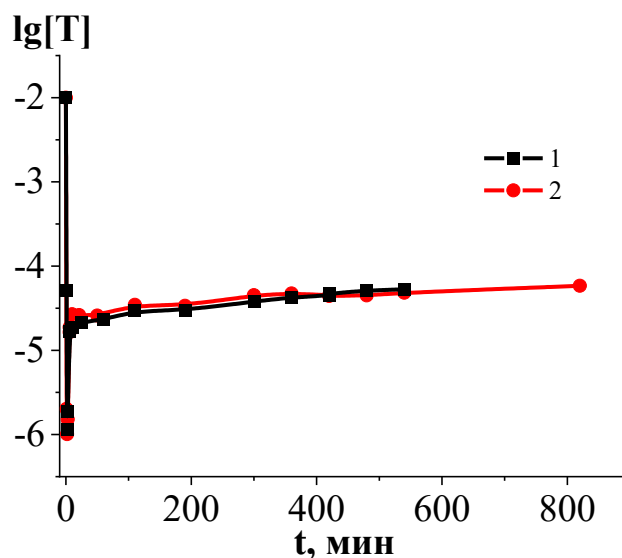


**Рисунок 12.** (а) Кинетические кривые сополимеризации стирола с МДО при 70 °С и (б) кривые ММР продуктов; [ДАК] = 0.16 моль/л; молярное содержание МДО = 0 (1), 5 (2), 15 (3) и 25 % (4).

**Таблица 3** — 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

Для этого была проведена серия опытов по сополимеризации стирола и МДО в присутствии эквивалентных концентраций ТЕМПО и ДАК при 125 °С. Оказалось, что при молярном содержании МДО 25 % кинетические кривые изменения концентрации свободного ТЕМПО по ходу реакции практически не отличались от такового в «живой» гомополимеризации стирола (рис. 13). Однако скорость сополимеризации была в два раза ниже скорости полимеризации стирола.

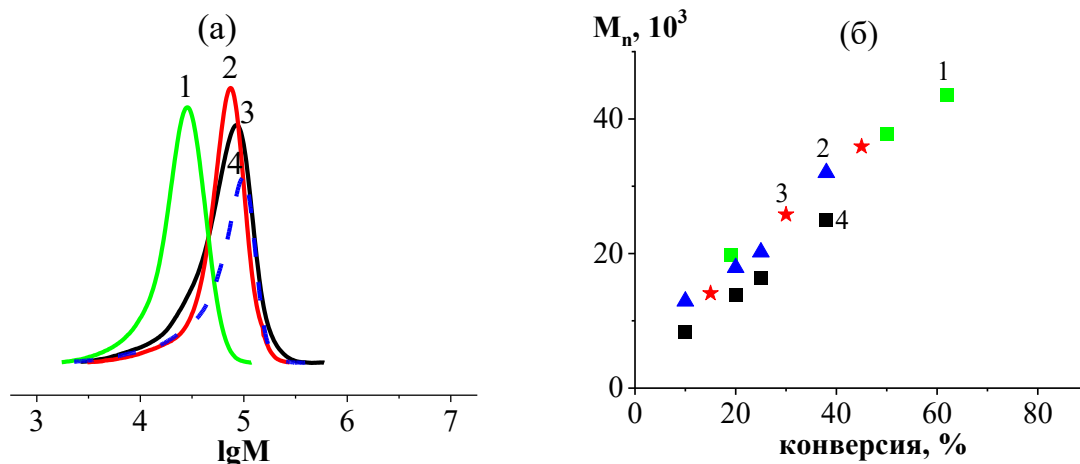


**Рисунок 13.** Зависимость концентрации ТЕМПО от времени полимеризации;  $T = 125\text{ °C}$ ; [ДАК] = 0.01 М; [ТЕМПО] = 0.01 М. Молярное содержание (%) МДО = 0 (1), 25 (2).

Кривые ММР продукта сополимеризации, полученного с участием ТЕМПО, закономерно смещаются в область высоких молекулярных масс по мере протекания реакции (рис. 14а),



значение  $M_n$  линейно увеличивается с конверсией (рис. 14б), при этом значения коэффициента полидисперсности низкие (1.3-1.5), что подтверждает живой процесс полимеризации. Признаки живой полимеризации наблюдаются и при 50 %-ном мольном содержании МДО в исходной смеси.



**Рисунок 14.** (а) Кривые ММР сополимера стирола с МДО в присутствии ТЕМПО; 125 °С; [ТЕМПО] = 0.01 М; [ДАК] = 0.01 М. Конверсия 20 (1) , 37 (2) и 44 % (3). Для сравнения дана кривая ПС (4), полученного в тех же условиях при конверсии 82 %. (б) Зависимость молекулярной массы сополимера от конверсии в системах стирол – 25 мол.% МДО ■ (1); стирол – 50 мол.% МДО ▲ (2); стирол – 25 мол.% БМДО ★ (3), стирол – 50 мол.% БМДО ■ (4). Во всех системах [ТЕМПО] = 0.01 М; [ДАК] = 0.01 М; 125 °С.

При сополимеризации БМДО со стиролом при 25 % и 50 %-ном содержании ЦКА в исходной смеси также наблюдаются все признаки живой полимеризации: линейный рост молекулярной массы с конверсией и узкое ММР полученных сополимеров.

Общность продуктов сополимеризации стирола с БМДО с МДО заключается в том, что содержание ЦКА в сополимере даже при 50 %-ном мольном содержании в исходной смеси не превышает по данным ЯМР 2.5 %. Это говорит о том, что контролируемый синтез сополимера стирола с ЦКА не удастся, однако возможно осуществить контролируемый синтез легко разлагаемого полистирола с единичным включением звеньев ЦКА.

### 3.5. Свойства сополимеров, содержащих звенья циклических кетенацеталей

Полистирол устойчив к химическому и биологическому разложению, что ведёт к его накоплению в окружающей среде и экологическим проблемам. В связи с этим представляет интерес исследование щелочного и биоразложения сополимеров стирола с циклическими кетенацеталами.

Для изучения способности к гидролитическому разложению сополимер с исходным содержанием МДО 25 %, синтезированный в присутствии ТЕМПО, подвергали гидролизу в 2.5 %-м растворе КОН в метаноле в течение 72 ч. В результате молекулярная масса продукта уменьшилась в два раза (табл. 4).

В обычной свободно радикальной сополимеризации стирола с МДО при 125 °С в присутствии ДТБП можно повысить содержание ЦКА в конечном сополимере до 35 %. Полученные сополимеры, а также образец сравнения – чистый ПС охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и ГПХ (табл. 5).

**Таблица 4** — Характеристика сополимера МДО-стирол, синтезированного в присутствии ТЕМПО, 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

В описанных выше условиях щелочного гидролиза уменьшение молекулярных масс полистирола, что вполне ожидаемо, не произошло. Увеличение содержания циклического кетенацетала закономерно приводит к большему уменьшению молекулярных масс.

**Таблица 5** — 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	50:50	36.2	8.9	3.6	3.3	2.4

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 была два эксперимента, в которых использовались пробы отсеков твердых коммунальных отходов (ТКО), отобранные в разные периоды времени. Из-за естественных различий в их микробиологическом и химическом составе условия компостирования в этих экспериментах отличались (табл. 6). В эксперименте 1 через 15 часов после старта и в течение последующих 3-х суток наблюдалось замедление реакции при температуре около 50 °С, 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 °С 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 эксперименте 1. Более активное микробное разложение в эксперименте 1 также характеризовало смещение реакции среды в сторону слабощелочной (рН 7 – 8) в конце процесса. С более высоким рН в этом эксперименте также связана интенсивная эмиссия аммиака, как одного из конечных продуктов разложения органических веществ в аэробных условиях.

**Таблица 6** — Параметры отсева твердых коммунальных отходов (ТКО) при компостировании.

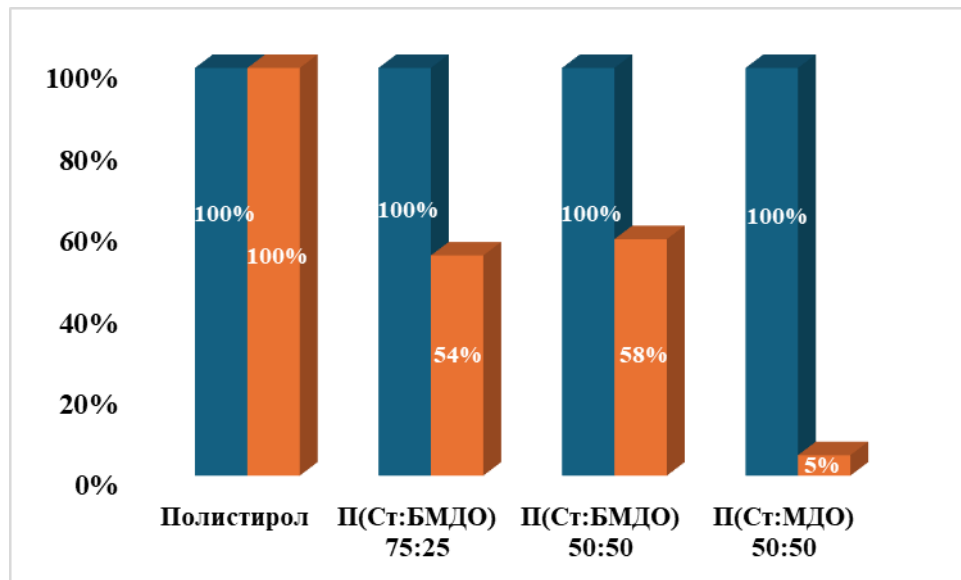
Параметр	Ед.изм.	Эксп.1		Эксп.2	
		0 сут	28 сут	0сут	28сут
Массовая доля влаги	об.%	65.9±3.7	57.9±2.4	72.8±5.1	45.6±4.3
pH	-	6.2±0.1	7.7±0.2	4.9±0.1	6.4±0.1
Кумулятивный NH <sub>3</sub>	мг	-	1691	-	117
Скорость потребления кислорода (OUR) средняя максимальная	мг (O <sub>2</sub> )/ кг (сух.вещ)ч	-	321.2	-	274.5
		-	807.4	-	2220.1
Масса отхода	г	4382	3758	4825	4141

Полученные после разложения сополимеры были охарактеризованы методом ГПХ (табл. 7).

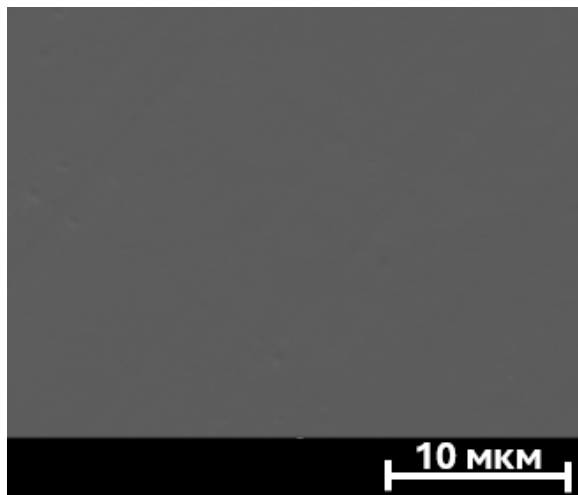
**Таблица 7** — Молекулярно-массовые характеристики образцов после ферментативного разложения в течение 28 суток.

Система	Состав мономерной смеси, мол.%	Содержание ЦКА в сополимере, %	До компостирования		После компостирования (эксп.1)		После компостирования (эксп.2)	
			M <sub>n</sub> , 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> , 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> , 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
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

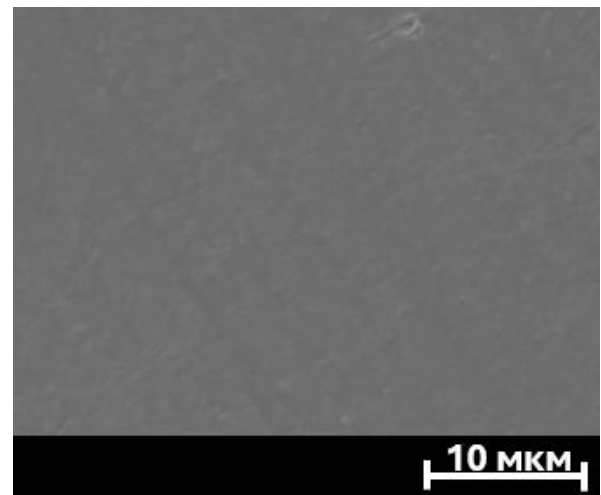
Оказалось, что из всех образцов разложение в ходе эксперимента 1 произошло исключительно у сополимера, содержащего МДО. Молекулярная масса данного сополимера уменьшилась на треть. Повышение температуры способствовало ускорению деструкции сополимера на основе МДО до олигомеров, ММ уменьшилась на 95 % (эксперимент 2). Более высокая температура привела 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. Степень разложения наглядно иллюстрируется СЭМ-изображениями поверхности образцов (рис. 15). После деструкции на поверхности образца сополимера с МДО отчетливо наблюдаются каверны, тогда как для БМДО характерно образование пор (рис. 16).



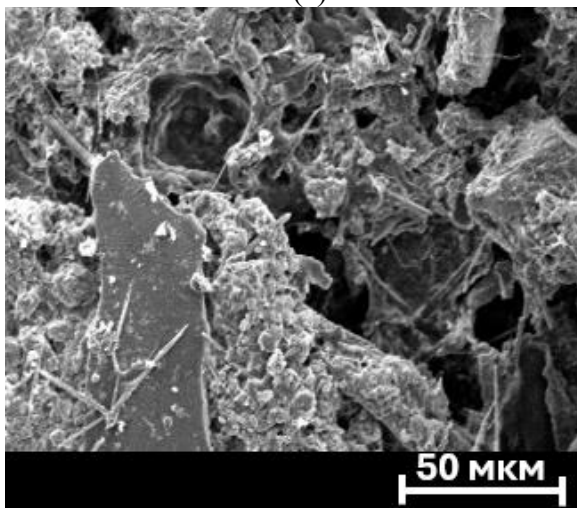
**Рисунок 15.** Молекулярная масса образцов до (■) и после (■) компостирования в течение 28 дней (эксперимент 2).



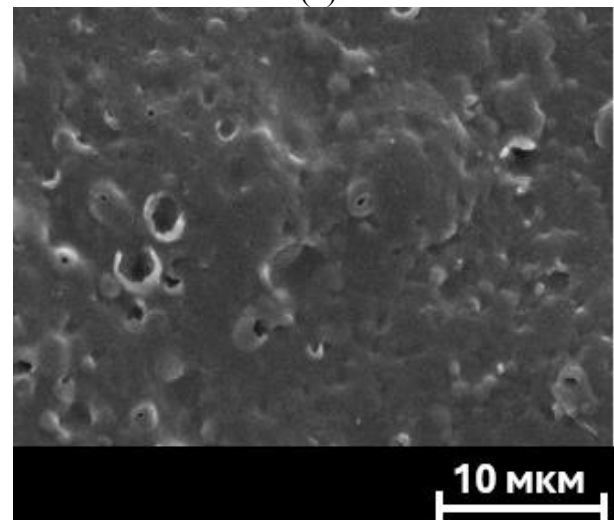
(а)



(б)



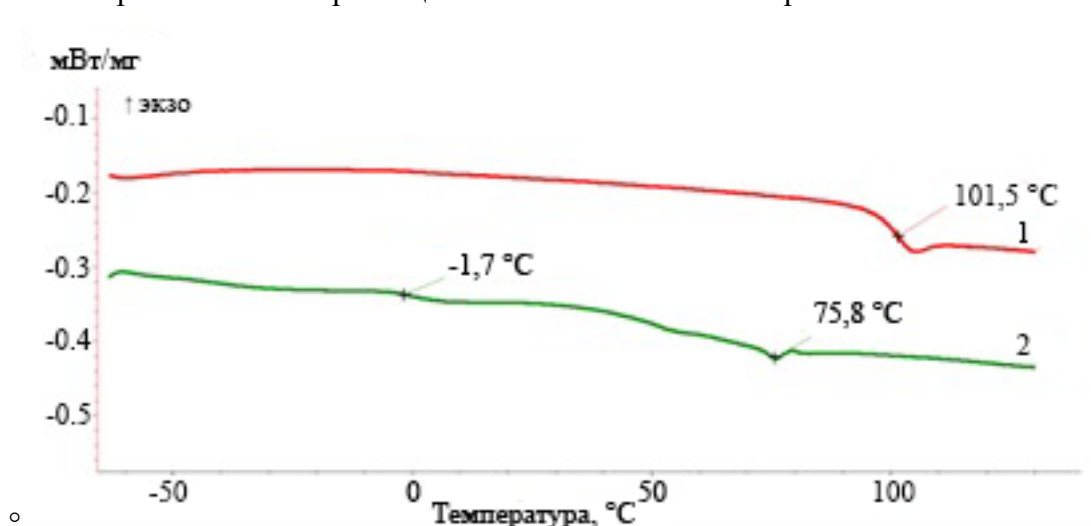
(в)



(г)

**Рисунок 16.** СЭМ-изображения поверхностей сополимеров стирола с МДО и БМДО до разложения П (МДО-стирол) (а) и П (БМДО-стирол) (б) и после разложения П (МДО-стирол) (в) и П (БМДО-стирол) (г).

Сополимеризация стирола с МДО способствует снижению  $T_g$  сополимера вследствие низкой  $T_g$  гомополимера МДО ( $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). На ДСК-кривой сополимера, синтезированного при эквимольном соотношении МДО и стирола, четко видны два перехода второго рода при температуре  $-1.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $75.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которые ниже  $T_g$  полистирола ( $101.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (рис.17). Наличие двух  $T_g$ , вероятно, обусловлено фазовым расслоением макромолекул разного состава внутри сополимера, что связано с крайне большой разницей в активности сомономеров.



**Рисунок 17.** ДСК – кривые образцов полистирола (1) и сополимера на основе МДО и стирола (2).

Таким образом, проведённые исследования показали высокую степень разложения сополимеров ЦКА и стирола.

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, удалось впервые экспериментально доказать механизм элементарных актов раскрытия цикла кетенацеталей и показать его общность для двух мономеров. Во-вторых, изучение кинетики радикальной гомополимеризации ЦКА и определение её термодинамических и кинетических параметров показали существенные отличия от полимеризации виниловых мономеров. 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. Наши результаты доказывают невозможность обратимого взаимодействия радикалов роста ЦКА с нитроксилами ТЕМПО. В-четвёртых, изучение кинетики сополимеризации ЦКА со стиролом, являющимся активным виниловым мономером, дало новые сведения, важные для понимания возможностей синтеза разлагаемых полимеров. Низкая реакционная способность мономеров ЦКА обусловила их крайне малое содержание в сополимере (менее 3 %), что не позволило осуществить контролируемый синтез сополимера, но обеспечило получение полистирола, содержащего единичные разлагаемые звенья. В результате щелочного разложения молекулярная масса полимера снижалась с 21000 до  $\sim 3000$  в течение 72 часов. Компостирование сополимеров ЦКА со стиролом, впервые проведённое в рамках данного исследования, дало обнадеживающие результаты: в течение одного месяца  $M_n$  образцов в лучших случаях снижалась до  $\sim 1000$ .

### Заключение

- 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 ( $E_{\text{ai,МДО}} = 141 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ ) и полимеризации ( $E_{\text{а,МДО}} = 135 \pm 6 \text{ кДж/моль}$  при  $40 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , и  $136 \pm 15 \text{ кДж/моль}$  при  $90 - 135 \text{ }^\circ\text{C}$ ), константы передачи цепи на мономер ( $C_{\text{м,МДО}} = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ ). 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 ингибирования; а в случае с 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепаном – осложняется 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 ММР ( $M_w/M_n$  от 4.9 до 1.7). При введении нитроксид ТЕМПО в полимеризацию циклических кетенацеталей (до 50 мол.%) со стиролом реализуется механизм обратимого ингибирования: 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.

## Список работ, опубликованных по теме диссертации

**Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:**

1. 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. EDN FSQDWN. Импакт фактор **0.23 (SJR)**. Объем 0.63 п.л.

2. 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. EDN NCBBPQ. Импакт фактор **0.39 (РИНЦ)**. Объем 2.75 п.л.

*Перевод:* Zaremski M.Y., **Aliev E.E.** Kinetic features of radical ring-opening polymerization of ketene acetals // Polymer Science, Series B. – 2024. – V. 66. – №. 4. – P. 445-466. EDN UFXXY. Импакт фактор **0.23 (SJR)**. Объем 2.75 п.л.

3. 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. EDN ERODMV. Импакт фактор **0.31 (SJR)**. Объем 0.25 п.л.

4. 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. 37. EDN AGJZMD. Импакт фактор **0.5 (SJR)**. Объем 0.75 п.л.

5. 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. EDN PGQPHN. Импакт фактор **2.16 (РИНЦ)**. Объем 0.88 п.л.

*Перевод:* Zaremski M.Y., **Aliev E.E.**, Goulioukina N.S., Plutalova A.V. Controlled synthesis of easily degradable polymers via the radical copolymerization of cyclic ketene acetals with vinyl monomers // Russian Chemical Bulletin. – 2025. – V. 74. – №. 7. – P. 2169-2175. DOI: 10.1007/s11172-025-4700-9. Импакт фактор **0.31 (SJR)**. Объем 0.88 п.л.

**Список используемых сокращений**

МДО – 2-метилен-1,3-диоксепан  
БМДО – 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепан  
ПЭГМА – полиэтиленгликольмонометакрилат  
ПМДО – поли(2-метилен-1,3-диоксепан)  
ТЕМПО – 2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксил  
ЦКА – циклический кетенацеталь  
ДАК – азобисизобутиронитрил  
ДТБП – ди-трет-бутилпероксид  
МНП – 2-метил-2-нитропропан  
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс  
ГПХ – гель-проникающая хроматография  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
ТКО – твердые коммунальные отходы