

**ПОИСК НОВЫХ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

Полиэтилен (ПЭ)- наиболее востребованный и широко применяемый полимер, лидирующий по объему производства, но к тому же и самый энергозатратный, поэтому весьма актуальными остаются вопросы о снижении энергоемкости его производства и разработке новых технологий получения продукта с новыми свойствами.

Строение и реакционная способность радикалов инициатора обуславливают кинетику и химизм процесса, условия полимеризации, а также свойства полимера. Использование пероксидов обусловлено их относительной безопасностью и стабильностью, а также достаточной экологичностью получаемого полимера. Но не оставляет быть равнодушным совершенная очевидность потенциального разнообразия органической химии и веществ, могущих инициировать полимеризацию.

В связи с этим интересным представляется исследование инициирующих возможностей стабилизированных сопряженных индивидуальных алифатических карбонильных и олефиновых diaзосоединений, - diaзоалкенов, диеновых diaзосоединений, особенно пространственно затрудненных и различных сопряженных олефиновых карбонильных соединений. Большой отрицательный энтальпийный фактор полимеризации этилена дает возможность вести процесс в широком интервале температур, - следовательно, и возможность применения в качестве инициаторов указанные стабильные сопряженные diaзосоединения, т. е. контролируемо (мягко) начинать и вести полимеризацию, традиционно, - путем варьирования используемых инициаторов и скорости их подачи, влиять на кинетику процесса, состав и свойства полимера.

Главная в химическом отношении ожидаемая сложность при использовании diaзосоединений - это образование карбенов, неизбежно образующихся путем хелетропного циклоприсоединения к этилену циклопропан и его производных. В ходе теоретического исследования было установлено, что замыкания в цикл с обрывом цепи возможно избежать в случае использования различных сопряженных диеновых, смешанных алициклических олефиновых и диеновых сопряженных diaзосоединений (в том числе и карбонильных), в которых в процессе превращения возможны циклопропил-гомоаллильная, обычная протоаллильная, карбен-карбеновая перегруппировки, 1,2- и 1,5-гидридные сдвиги, миграция радикалов, внутримолекулярное циклоприсоединение, изомеризация углеродного скелета, благодаря чему карбены превращаются в различные бирадикалы, алкены (в том числе против правила Бредта),  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные соединения, обычные и аллильные радикалы, что позволяет избежать обрыва цепи через классическое присоединение карбена к олефину и дает возможность ускорению роста цепи и образованию незначительных разветвлений, малых циклов (внутримолекулярная циклизация, (2+2) циклоприсоединение образующихся в процессе перегруппировок кумуленов и алленов). Внедрение карбенов по связи C-N малоконкурентно (особенно для пространственно затрудненных). Циклопропеновые и другие напряженные соединения в условиях реакции должны раскрываться и изомеризоваться в иные радикалы, азины, - распадаться на азот и соответствующие радикалы с дальнейшими превращениями. Возможность триплетного и синглетного состояний карбенов также разнообразит и усложняет химизм, но это дает интересную прикладную возможность для очередной проверки гипотезы Скелла.

В виду новизны и сложности процесса полимеризации в присутствии указанных типов инициаторов это направление требует дальнейшего детального исследования и, возможно, представляет практический интерес.