

УДК 541.64:543.422.2

ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ МАЛОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ¹

© 2002 г. Н. В. Зеленцова, С. В. Зеленцов, М. В. Кузнецов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 21.02.2002 г.

Принята в печать 23.04.2002 г.

Нами открыто новое явление, заключающееся в том, что при действии микроволнового электромагнитного излучения с частотой 9.45 ГГц на стирол, метилметакрилат (ММА) и олигокарбонатметакрилат (ОКМ) на воздухе в присутствии *n*-нитроанилина происходит образование макрорадикалов роста, наблюдаемое с помощью спектроскопии ЭПР. Максимальный поток микроволновой мощности, падающей на образец, составлял 0.05–0.1 Вт/см², время воздействия 30 с. При проведении контрольных экспериментов в отсутствие *n*-нитроанилина спектров ЭПР зафиксировано не было.

Использовали свежеперегнанные стирол, MMA и ОКМ (ч.); *n*-нитроанилин (ч.) дважды перекристаллизовывали из этилового спирта. Толуол очищали стандартным методом [1].

Стеклянные ампулы с внутренним диаметром 3 мм, содержащие 0.2 мл мономера с добавкой 0.01 мл раствора *n*-нитроанилина (10^{-3} моль/л) в толуоле, помещали в резонатор радиоспектрометра, работающий на колебаниях типа H_{102} и находящийся в зазоре электромагнита, создающего постоянное магнитное поле. Микроволновое излучение генерировалось отражательным кристаллом и поступало в рабочий резонатор, расположенный таким образом, чтобы вектор напряженности магнитной составляющей микроволнового излучения был перпендикулярен вектору напряженности постоянного магнитного поля. Индукция посто-

янного магнитного поля составляла 3400 Гс, частота СВЧ-генератора 9.45 ± 0.40 ГГц, температура 298 К. Частоту микроволнового излучения контролировали с помощью частотомера Ч-3-64.

Идентификацию макрорадикалов проводили методом спиновых ловушек [2]. В качестве ловушки использовали 2-метил-2-нитрозопропан, синтезированный и очищенный по известным методикам [3]. Спиновые ловушки (10^{-2} моль/л) добавляли через 1 ч после облучения образцов. Спектры ЭПР регистрировали, используя радиоспектрометр АЭ-4700, при ослаблении мощности микроволнового излучения на резонаторе 15 дБ, амплитуде модуляции микроволнового поля 100 мГс. Для математического моделирования спектров ЭПР использовали программу WINSIM [4], предназначенную для расшифровки изотропных спектров ЭПР. Относительный вклад модельных спектров в экспериментальный оценивали по величине площади под кривыми поглощения.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР аддуктов спиновой ловушки с образующимися макрорадикалами. Магниторезонансные параметры спектров ЭПР, полученные в результате их моделирования, приведены в таблице. Спектры аддуктов спиновой ловушки с радикальными продуктами, образующимися при микроволновом облучении стирола и MMA (спектры 1 и 2), представляют собой триплет триплетов и хорошо описываются в рамках модели, предполагающей расщепление на ядре атома азота ^{14}N ($a_{\text{N}} = 1.47$ мТл (стирол), $a_{\text{N}} = 1.42$ мТл (MMA)) и на двух ядрах эквивалентных протонов ($a_{\text{H}} = 0.94$ мТл (стирол), $a_{\text{H}} = 0.90$ мТл (MMA)). Коэффициент корреляции для обоих случаев 99.8%. Указанные спектры ЭПР отнесены нами к аддуктам спиновых ловушек с макро-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33113).

E-mail: zelen@ichem.unn.ru (Зеленцова Надежда Васильевна).

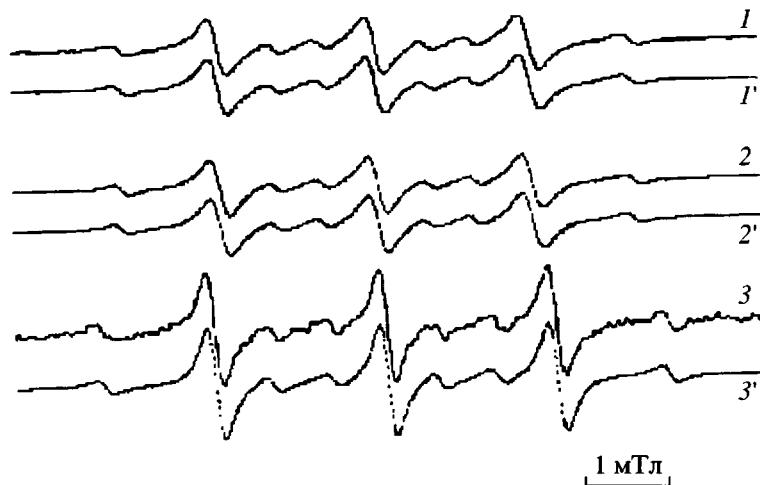
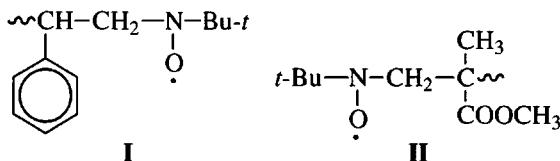


Рис. 1. Спектры ЭПР аддуктов спиновых ловушек с макрорадикалами роста, образующимися при инициированной микроволновым излучением полимеризации стирола (1, 1'), ММА (2, 2') и ОКМ (3, 3'). 1'-3' – теоретические спектры, полученные моделированием с помощью программы WINSIM [4].

радикалами роста для стирола (структур I) и MMA (структур II) соответственно

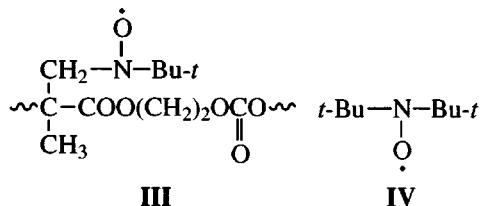


Для ОКМ экспериментальный спектр ЭПР аддукта является суперпозицией двух модельных

Магниторезонансные параметры спектров ЭПР аддуктов спиновых ловушек с радикальными продуктами, образующимися при инициированной микроволновым излучением полимеризации стирола, MMA и ОКМ в присутствии раствора *n*-нитроанилина в толуоле на воздухе

Облучаемый мономер	Вид и параметры спектра ЭПР
Стирол	Триплет триплетов $g = 2.0060, a_N = 1.47 \text{ мТл}, a_H = 0.94 \text{ мТл}$
MMA	Триплет триплетов $g = 2.0058, a_N = 1.43 \text{ мТл}, a_H = 0.90 \text{ мТл}$
ОКМ	Триплет триплетов Спектр обусловлен суперпозицией двух спектров: 1. $g_1 = 2.0060, a_N = 1.57 \text{ мТл}, a_H = 1.03 \text{ мТл}$ 2. $g_2 = 2.0057, a_N = 1.53 \text{ мТл}$

спектров (коэффициент корреляции 99.3%). Первый обусловлен расщеплениями на ядре атома азота и на ядрах двух эквивалентных протонов ($a_N = 1.57 \text{ мТл}, a_H = 1.03 \text{ мТл}$) и может быть отнесен к аддукту спиновой ловушки и макрорадикала роста ОКМ (структур III). Второй – к ди-*трет*-бутилнитроксильному радикалу (структур IV). Параметры спектра этого радикала ($a_N = 1.53 \text{ мТл}, g = 2.0057$) соответствуют известным в литературе [5, 6].



Предполагаемые структуры согласуются с приведенными в работах [6, 7] структурами радикалов роста.

Микроволновое излучение мощностью 400–7000 Вт используется для полимеризации мономеров сравнительно недавно [8–14]. Известно о полимеризации малеинового ангидрида [12], ди-бутилмалеата [14], дибензилмалеата [13] и некоторых других мономеров под действием микроволнового излучения. Считается [15, 16], что в большинстве случаев роль микроволнового излучения сводится к подводу тепловой энергии. Отметим, что в наших экспериментах мощность излучения в несколько тысяч раз меньше, что не позволяет свести его действие к обычному микроволновому нагреву. Об этом свидетельствует также тот факт, что спектры ЭПР макрорадика-

лов роста наблюдаются только при наличии в системе *n*-нитроанилина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вайсбергер А., Прокшайэр Э., Риддик Д., Тунс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
2. *Зубарев В.Е.* Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984.
3. *Вейганд К., Хильгетаг Г.* Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. под ред. Суворова Н. Н. М.: Химия, 1968.
4. *Duling D.R.* // J. Magn. Res. B. 1994. V. 104. № 1. P. 105.
5. *Doba T., Ichikawa T., Yoshida H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. V. 50. P. 3158.
6. *Ярков С.П., Белевский В.Н., Зубарев В.Е., Бугаенко Л.Т.* // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. № 2. С. 131.
7. *Doetschman D. C., Mehlenbacher R. C., Cywar D.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1807.
8. *Инграм Д.* Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
9. *Akyel C., Bilgen E.* // Energy. 1989. V. 14. № 12. P. 839.
10. *Laurent R., Laporterie A., Dubac J.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 2493.
11. *Lu J., Zhu X., Zhu J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. P. 129.
12. *Lu J., Zhu X., Zhu J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 68. P. 1563.
13. *Lu J., Jiang Q., Zhu X.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 79. P. 312.
14. *Lu J., Jiang Q., Zhu X.* // Petrochem. Technol. 2000. V. 29. P. 764.
15. *Santagada V., Perissutti E., Fiorino F., Vivenzio B., Caliendo G.* // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. P. 2397.
16. *Galema S.A.* // Chem. Soc. Rev. 1997. V. 26. № 3. P. 223.