

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МАЛОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ¹

© 2003 г. Н. В. Зеленцова, Ю. Д. Семчиков, Н. А. Копылова, М. В. Кузнецов,
С. В. Зеленцов, А. Н. Конев

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

Поступила в редакцию 10.09.2002 г.
Принята в печать 11.11.2002 г.

Под действием микроволнового излучения малой мощности проведена полимеризация MMA радикальными продуктами термического разложения ДАК с 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксилем при 25°C в отсутствие кислорода. Получен ПММА с $M_w = 181500$, $M_n = 97500$ и выходом $60 \pm 5\%$.

Проведена полимеризация метилметакрилата (ММА) аддуктами радикалов, полученных термическим разложением ДАК с 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксилем (**ТЕМПО**) при 25°C в отсутствие кислорода под действием микроволнового электромагнитного излучения с частотой 9.45 ГГц и максимальным потоком микроволновой мощности, падающей на образец, 0.1 Вт/см². Молекулярная масса синтезированного ПММА $M_w = 181500$, $M_n = 97500$, $M_w/M_n = 1.86$, выход $60 \pm 5\%$.

В свежеперегнанный MMA добавляли ДАК (10^{-3} моль/л) и ТЕМПО (10^{-3} моль/л). Реакционную смесь (0.2 мл) заливали в стеклянные ампулы с внутренним диаметром 3 мм, дегазировали трехкратным повторением цикла замораживание смеси–вакуумирование ампулы–размораживание смеси. Спектр ЭПР регистрировали на радиоспектрометре АЭ-4700 при ослаблении мощности микроволнового излучения на резонаторе 10–20 дБ, амплитуде модуляции поля 50–100 мГс, температуре 298 К. Реакционную смесь подвергали воздействию ми-

коволнового излучения аналогично [1]. Время воздействия составляло 600 с. Ампулы вскрывали; после осаждения в метанол из реакционной смеси выделяли аморфный полимер. Конверсию образованного полимера определяли весовым методом, ММР – гель-хроматографией.

На рис. 1 показаны изменения в спектрах ЭПР реакционной смеси на различных стадиях эксперимента. Кривая 1 относится к спектру ЭПР исходной реакционной смеси ($a_N = 1.57$ мТл, $g = 2.0059$). Он обусловлен стабильным радикалом ТЕМПО. После прогревания ампул при 70°C радикалы погибли. На это указывает спектр ЭПР, изображенный на кривой 2 (измерения для кривой 2 проводили при максимальном усилении сигнала). Отсутствие спектра ЭПР стабильного радикала свидетельствует об образовании им нерадикальных аддуктов, по-видимому, с 2-цианпропан-2-ильными радикалами. Воздействие микроволнового излучения на эти аддукты привело к появлению сигнала ЭПР, изображенного на кривой 3 ($a_N = 1.56$ мТл, $g = 2.0057$), соответствующему радикалу ТЕМПО. Принимая во внимание малые мощность излучения и продолжительность его воздействия, мы относим образование радикалов к нетепловому воздействию микроволнового излучения, приводящему к реинициированию нитроксильных радикалов. За время облучения реакционная смесь в капилляре практически потеряла текучесть, что указы-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-33113, 01-03-32934), Научной программы “Университеты России” (коды проектов УР.05.01.015, УР.05.01.033) и Конкурсного центра фундаментального естествознания при СПбГУ (код проекта Е 00-5.0-246).

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

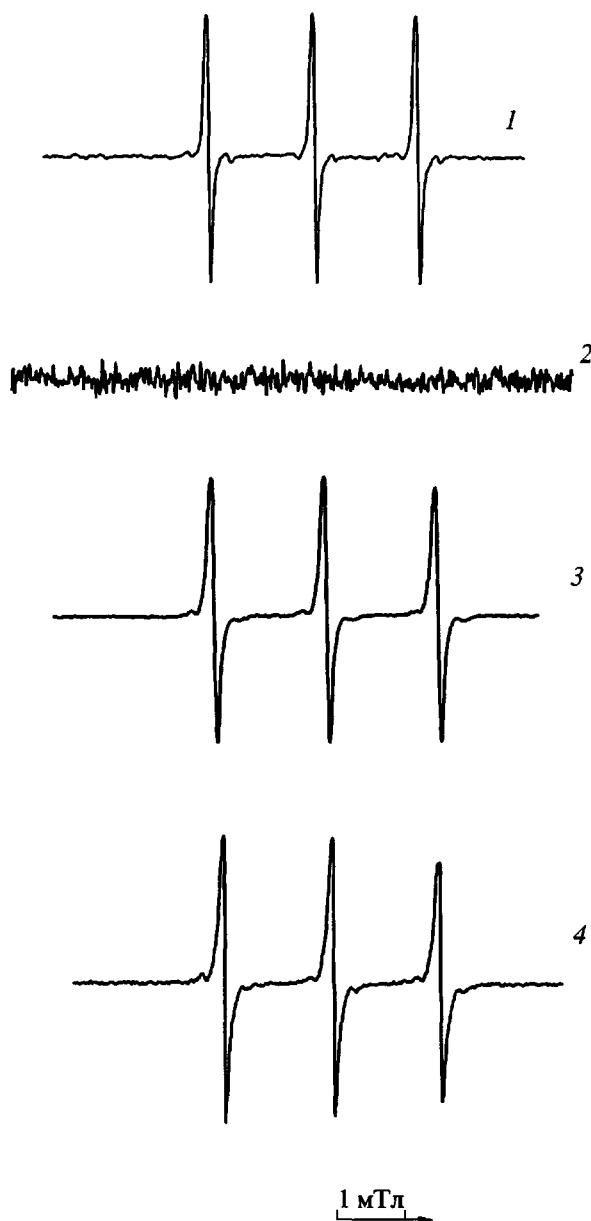
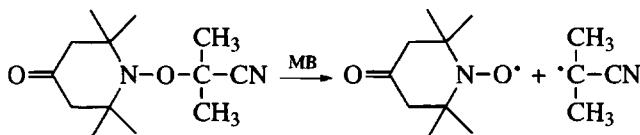


Рис. 1. Изменения спектров ЭПР для исходной реакционной смеси (1); реакционной смеси, прогретой в течение 30 мин при 70°C (2); реакционной смеси после воздействия на нее в течение 600 с микроволнового излучения (3); реакционной смеси, выдержанной в течение 2 ч после воздействия микроволнового излучения (4).

вает на прошедшую полимеризацию со значительной конверсией. Об этом же свидетельствует уменьшение интенсивности высокополевой компоненты нитроксильного радикала, так как уменьшение подвижности радикальных центров связано с увеличением вязкости реакционной системы. После окончания облучения в течение некоторого

времени регистрировали спектры ЭПР прореагированной смеси. При этом наблюдалось дальнейшее уменьшение высокополевой компоненты спектра ЭПР нитроксильного радикала (кривая 4), что указывает на наличие постполимеризации. Следует отметить, что спектр радикала роста MMA в выбранных условиях не регистрируется, поскольку его интенсивность много меньше интенсивности спектра ЭПР нитроксильного радикала. После вскрытия ампул и добавления к реакционной смеси осадителя (метанол) выделили аморфный полимер с выходом $60 \pm 5\%$, $M_w = 181500$, $M_n = 97500$, $M_w/M_n = 1.86$. После отмычки от примесей и сушки полимера спектры ЭПР зарегистрированы не были.

Об обнаружении растущих макрорадикалов при действии микроволнового излучения малой интенсивности на виниловые мономеры в присутствии *n*-нитроанилина и кислорода мы сообщали ранее [1]. Полагаем, что в основе наблюдаемых явлений лежит диссоциация аддукта ТЕМПО и 2-цианпропан-2-ильного радикала под действием микроволнового излучения и инициирование полимеризации радикалом ДАК



(MB – микроволновое излучение).

Учитывая большое влияние на полимеризацию MMA гель-эффекта, наблюдавшиеся нами умеренные ММ и достаточно узкое распределение при весьма значительной конверсии могут указывать на контролируемую радикальную полимеризацию MMA [2, 3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленцова Н.В., Зеленцов С.В., Кузнецов М.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1595.
2. Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hammer G.K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2987.
3. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.

Methyl Methacrylate Polymerization Induced by Low-Intensity Microwave Radiation

N. V. Zelentzova, Yu. D. Semchikov, N. A. Kopylova, M. V. Kuznetsov,
S. V. Zelentsov, and A. N. Konev

*Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

Abstract—Under the action of the low-intensity microwave radiation, the polymerization of methyl methacrylate initiated by the radical products arising from the thermal decomposition of AIBN and 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy was carried out at 25°C in the absence of oxygen. PMMA was synthesized with a yield of $60 \pm 5\%$ and $M_w = 181500$ and $M_n = 97500$.