

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 8, с. 1426–1429

УДК 541(64+14+515):542.952

### О ХАРАКТЕРЕ ОТКЛИКА РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МИКРОВОЛНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ МАЛОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ<sup>1</sup>

© 2004 г. Н. В. Зеленцова, С. В. Зеленцов, Ю. Д. Семчиков,  
М. В. Кузнецов, Н. А. Копылова

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

Поступила в редакцию 03.07.2003 г.  
Принята в печать 05.04.2004 г.

Получены зависимости выхода полимера и радикалов от напряженности постоянного магнитного поля  $H$  и дозы облучения для полимеризации, инициированной действием микроволнового излучения мощностью не более  $0.1 \text{ Вт}/\text{см}^2$  с частотой 9.45 ГГц и направленного перпендикулярно ему постоянного магнитного поля, в системах MMA–ДАК–ТЕМПО, стирол–ДАК–ТЕМПО, MMA– $n$ -нитроанилин. Наибольшие значения выхода полимеров наблюдали при  $H = 0.25\text{--}0.30$  и  $0.65\text{--}0.70$  Тл. Показано, что в основе инициирования полимеризации лежит нетепловое действие микроволнового излучения. Предполагается, что оно заключается в увеличении вероятности перехода радикальной пары из синглетного состояния в триплетное.

В последнее время увеличилось число работ по влиянию микроволнового облучения на радикульную полимеризацию; в частности, в области эмульсионного синтеза полимеров возникло новое направление [1]. Однако в этом, как и в других случаях, эффект обусловлен локальным повышением температуры в зоне реакции.

Недавно было показано [2, 3], что под действием микроволнового излучения мощностью не более  $0.10 \text{ Вт}/\text{см}^2$  с частотой 9.45 ГГц и постоянного магнитного поля  $H$  (около 0.3 Тл), направленного перпендикулярно распространению излучения, возможно инициирование полимеризации в системе

MMA–ДАК–2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (ТЕМПО) и MMA– $n$ -нитроанилин.

В настоящей работе впервые приведен ряд принципиальных зависимостей, позволяющих выдвинуть гипотезу, касающуюся природы обнаруженного эффекта.

Изучали воздействие микроволнового облучения на системы двух типов: мономер–аддукт, образующийся при термораспаде ДАК ( $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л) в присутствии стабильного радикала ( $(0.2\text{--}1.5) \times 10^{-3}$  моль/л) (система I) и мономер– $n$ -нитроанилин ( $1.0 \times 10^{-5}$  моль/л) (система II). В качестве мономеров использовали свежеперегнанные MMA и стирол, в качестве стабильного радикала – ТЕМПО. Реакционные смеси заливали в стеклянные ампулы (0.2 мл) с внутренним диаметром 3 мм, дегазировали трехкратным повторением цикла замораживание–вакуумирование–размораживание. В случае системы I ампулы перед облучением нагревали при  $75\text{--}85^\circ\text{C}$  в течение 30 мин

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33030), Научной программы “Университеты России” (код проекта УР.05.01.019), грантов Конкурсного Центра фундаментального естествознания при СПбГУ (Е02-5.0-208, Е02-5.0-369).

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

до исчезновения сигнала ЭПР, обусловленного стабильным радикалом. После этого проводили облучение реакционной смеси микроволновым излучением с интенсивностью  $0.1 \text{ Вт}/\text{см}^2$  в течение 300–1200 с при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ . Полимер высаживали в метиловый спирт сразу же после окончания облучения, отфильтровывали, промывали метиловым спиртом и сушили до постоянной массы. Характеристики полученного полимера приведены в работе [2].

Для изучаемого явления принципиальным является вопрос о роли разогревания реакционной смеси, обусловленного тепловым действием микроволнового излучения. Оценку вклада теплового воздействия микроволнового излучения на реакционную систему осуществляли по методу, впервые описанному в работе [4]. Согласно ему определяли величины теплового расширения мономеров при облучении их микроволновым излучением в калиброванных ампулах-дилатометрах. За время облучения реакционных систем уровень жидкости в дилатометре поднимался до отметки, соответствовавшей увеличению температуры на  $9\text{--}12^\circ\text{C}$ . Такое повышение температуры явно недостаточно для инициирования термической полимеризации мономеров.

Для системы I обнаружены три характерные области в зависимости от отношения [ТЕМПО] : [ДАК]. При избытке ингибитора, т.е. отношении [ТЕМПО] : [ДАК] > 1.0, сигнал ЭПР, обусловленный ТЕМПО, не исчезает даже при прогревании в течение 1.5–2 ч при  $75^\circ\text{C}$ . В этом случае вязкость реакционной смеси не изменяется, и повышение температуры до  $125^\circ\text{C}$  приводит к росту интенсивности сигнала ЭПР. При избытке инициатора, т.е. отношении [ТЕМПО] : [ДАК] < < 0.6, исчезновение ТЕМПО происходит при  $75^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Для этой области наблюдается увеличение вязкости реакционной среды и без воздействия микроволнового излучения. Следует отметить, что после выдерживания ампул с образованным при прогревании реакционной смеси аддуктом цианоизопропильный радикал–ТЕМПО в течение нескольких суток сигнал ЭПР, обусловленный ТЕМПО, появлялся вновь. Наиболее вероятным объяснением этого является то, что радикалы, образующиеся при реакции с избытком инициатора, вытесняют радикалы роста  $P_n^+$  из аддукта  $P_n-T$ , где T – стабильный радикал. Мы по-

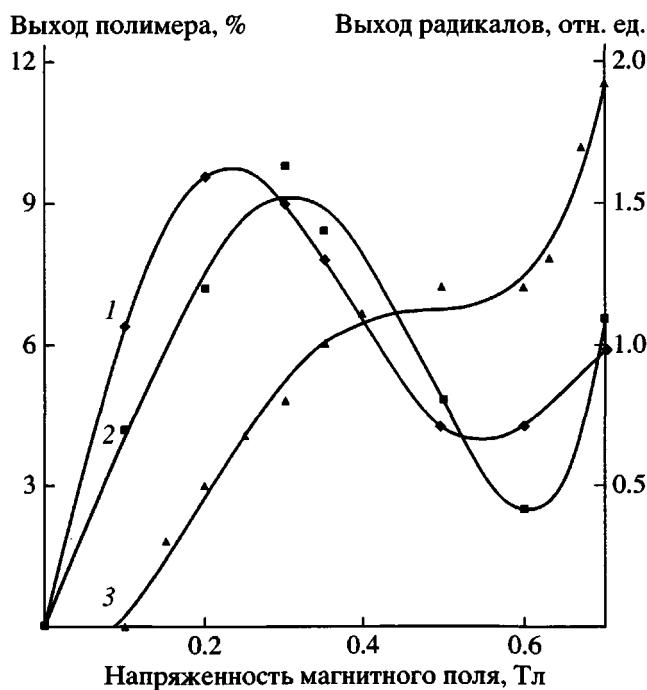


Рис. 1. Зависимости выхода полимера от напряженности постоянного магнитного поля для реакционных систем MMA–ДАК–ТЕМПО ([ТЕМПО] : [ДАК] = 1) (1) и MMA–*n*-нитроанилин ( $1.0 \times 10^{-5}$  моль/л) (2). Кривая 3 – зависимость выхода аддуктов фенильных радикалов с 2-метил-2-нитрозопропаном от интенсивности постоянного магнитного поля для *n*-нитроанилина в бензоле ( $1.0 \times 10^{-5}$  моль/л), облученного микроволновым излучением.

лагаем, что эта реакция играет определенную роль в псевдоживой радикальной полимеризации. В интервале  $1.0 \geq [\text{ТЕМПО}] : [\text{ДАК}] \geq 0.6$  сигнал ЭПР исчезает за 30 мин при  $75^\circ\text{C}$ . Для этой области характерно линейное возрастание выхода полимера при микроволновом облучении с повышением концентрации ТЕМПО. Так, при отношении [ТЕМПО] : [ДАК] = 0.6, 0.8 и 1.0 конверсия MMA (полимер выделяли сразу по окончании облучения) составила 5.4, 7.2, 9.6% соответственно (температура облучения  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ , время облучения 1200 с, интенсивность излучения  $0.1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ ).

На рис. 1 и 2 приведены зависимости выхода полимеров от напряженности постоянного магнитного поля и дозы микроволнового излучения для обеих систем. Наряду с этим для системы *n*-нитроанилин–бензол определен выход радикальных продуктов с помощью метода спиновых ловушек. Магнитно-резонансные параметры ( $a_N = 1.09$ ,  $a_H$  (*ортого*-, *пара*-) = 0.21,  $a_H$  (*мета*-) = 0.09 мТл) позволяют отнести их к аддуктам

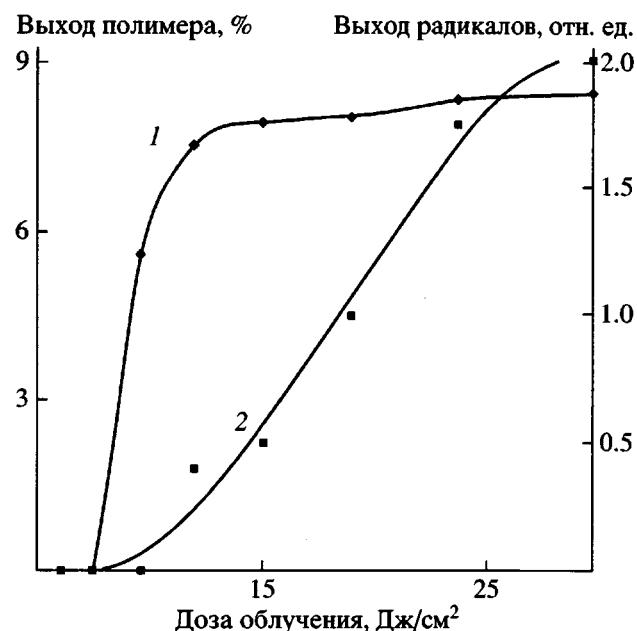


Рис. 2. Зависимости выхода полимера от дозы облучения для системы стирол–ДАК–ТЕМПО ([ТЕМПО] : [ДАК] = 1) (1). Кривая 2 – зависимость выхода аддуктов фенильных радикалов с 2-метил-2-нитрозопропаном от дозы облучения для *n*-нитроанилина в бензole ( $1.0 \times 10^{-5}$  моль/л), облученного микроволновым излучением.

2-метил-2-нитрозопропана с фенильными радикалами [5]. Из рисунков следует, что для инициирования полимеризации необходимо наличие двух полей: электромагнитного с частотой 9.45 ГГц и постоянного магнитного, направленного перпендикулярно электромагнитному. Примечательно, что образование полимера происходит при интенсивностях микроволнового излучения, больших некоторого критического значения (рис. 2), т.е. зависимость выхода полимера от дозы облучения имеет ступенчатый вид. Ниже критического значения интенсивности микроволнового излучения полимеризация не инициируется, и образование радикальных продуктов методом спиновых ловушек не фиксируется. Наибольшие значения выходов полимера и радикальных продуктов наблюдаются при  $H = 0.25\text{--}0.30$  и  $0.65\text{--}0.70$  Тл. Заметим, что именно при этих значениях поля происходят зеемановские переходы.

Последнее позволяет считать, что в основе наблюдавших явлений лежат спиновые эффекты [6]. В системе, которая содержит лабильные связи аддукта, конечное, хотя и крайне незначительное количество радикальных пар существует из-

начально. Возможно, микроволновое излучение способствует возникновению радикальных пар. Действие магнитного поля приводит к увеличению вероятности синглет-триплетных переходов в радикальных парах. Образование радикальной пары в триплетном состоянии дает необходимые для инициирования полимеризации радикальные центры, т.е. активные и неактивные радикалы, первые из которых могут инициировать полимеризацию.

В случае системы II радикальные пары в синглетном состоянии образуются из *n*-нитроанилина, молекулы которого легко поляризуются. Их образование, вероятно, связано с переносом заряда в нитроанилине с наведенными под действием микроволнового излучения диполями. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты экспериментов, в которых нами обнаружено образование радикалов при действии микроволнового излучения на сульфониевые соли  $[\text{Ph}_2\text{S}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^+\text{Ph}_2][\text{PF}_6^-]^2$ . Для этих соединений характерно то, что разделение зарядов в них присутствует изначально и, следовательно, перенос протона значительно облегчен.

Характерной чертой описанного процесса является ярко выраженный постэффект. Так, в системе II после облучения микроволновым излучением в течение 300 с наблюдалась полимеризация с постоянной скоростью в течение 300 ч при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ . После этого процесс был прерван и выделено 42.5% полимера с  $M_\eta = 8.3 \times 10^5$ . Радикальный характер процесса доказан регистрацией макрорадикалов роста MMA методом спиновых ловушек. В другом случае систему стирол–ДАК–ТЕМПО после нагревания при  $70^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, приведшего к исчезновению сигнала ЭПР, облучали в течение 1200 с, что привело к появлению ЭПР-сигнала ТЕМПО, который регистрировался в течение 5 суток, а затем исчез. К этому времени мономер полностью потерял текучесть.

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о том, что в основе инициирования радикальной полимеризации под действием микроволнового излучения малой интенсивности в присутствии перпендикулярно направленного постоянного магнитного поля лежит нетепловое действие микроволнового излучения. Сделано предположение, что под действием микроволново-

вого излучения возрастает вероятность образования радикальных пар в облученных реакционных системах. Наличие магнитного поля приводит к увеличению вероятности перехода их из синглетного состояния в триплетное.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Correa R., Gonzales G., Dougar V. // Polymer. 1998. V. 39. № 6–7. P. 1471.
2. Зеленцова Н.В., Зеленцов С.В., Кузнецов М.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 9. С. 1595.
3. Зеленцова Н.В., Семчиков Ю.Д., Копылова Н.А., Кузнецов М.В., Зеленцов С.В., Конев А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 3. С. 511.
4. Бокун В.Ч., Пономарев А.Н., Тальрозе В.Л. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 6. С. 1378.
5. Белевский В.Н. // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. № 1. С. 3.
6. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 12. С. 1139.

### Response of the Reaction System in Free-Radical Polymerization to Low-Intensity Microwave Radiation

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

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

**Abstract**—Relationships between the yields of polymers and free radicals and the strength of the constant magnetic field ( $H$ ) and the dose of irradiation were obtained for the polymerization of MMA–AIBN–TEMPO, styrene–AIBN–TEMPO, and MMA–*p*-nitroaniline systems initiated by microwave radiation with a microwave power flux of no more than 0.1 W/cm<sup>2</sup>, a frequency of 9.45 GHz, and a constant magnetic field directed perpendicularly to the microwave beam. The maximum yields of the polymers were achieved at  $H = 0.25$ –0.30 and 0.65–0.70 T. It was shown that the polymerization initiation is based on the nonthermal constituent of microwave radiation. It was assumed that this effect enhances the probability of a singlet–triplet transition in radical pairs.