**Cульфоксидный комплекс гидрохинона как фотоинициатор полимеризации метилметакрилата**

Муринов Ю.И., Батталов Э.М., Прочухан Ю.А., Афзалетдинова Н.Г.

Рассматривается поведение сульфоксидного комплекса гидрохинона в радикальной полимеризации метилметакрилата. Показано, что в отличии от гидрохинона такой комплекс участвует в фотоинициировании полимеризации. Приведен предполагаемый механизм инициирования полимеризации.

Известно [1, 2], что гидрохинон (ГХ) является ингибитором полимеризации метилметакрилата (ММА) и применяется при получении мономера в промышленности. Ингибирующая активность объясняется окислением гидрохинона в хинон кислородом среды.

Представляло интерес поведение сульфоксидного комплекса гидрохинона в радикальной полимеризации, ибо аналогичные комплексы (металлов, кислот и др.), как было показано ранее [3], могут быть использованы как полезные компоненты полиметилметакрилата.

**Экспериментальная часть**

ММА очищали по методике [3]. Динитрил азодиизомасляной кислоты (ДАК) имел Тпл=1030 С, с разложением. Комплекс гидрохинона (ГХ) с дигексилсульфоксидом (ДГСО) синтезирован в лаборатории координационной химии ИОХ УНЦ РАН. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим способом [5]. Источником УФ-облучения служила ртутная лампа среднего давления ПРК-400. Расстояние источника света до полимеризуемых образцов во всех опытах составляло 14 см.

**Результаты и их обсуждение**

Гидрохинон (п-HO-C6H4OH) как ингибитор полимеризации ММА действует только в присутствии кислорода, и его ингибирующая активность обусловлена окислением его в хинон кислородом полимеризационной среды [1].

Значительно в меньшей степени ингибирующее действие гидрохинона в комплексе с (ДГСО) дигексилсульфоксидом [ГХ 2ДГСО] проявляется при вещественном инициировании полимеризации ММА, а ДГСО, как было показано в [6], лишь в начальной стадии полимеризации ММА замедляет скорость реакции. Слабое ингибирующее влияние ГХ 2ДГСО, вероятно, объясняется достаточно сильным связыванием гидрохинона в комплекс и существенным уменьшением его концентрации в полимеризационной системе.

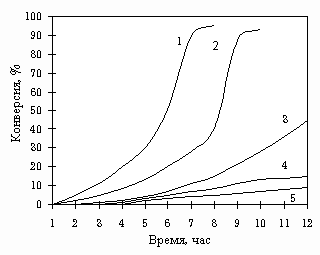
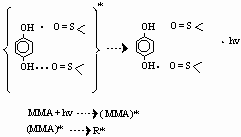


Рис. 1. Кинетика полимеризации ММА в присутствии комплекса гидрохинона (500 С): 1 - ММА+ГХ 2ДГСО (1 % м.)+ДАК (0,05 % м.) УФ-облучение; 2 - ММА+ГХ 2ДГСО (1 % м.) УФ-облучение; 3 - ММА+ГХ 2ДГСО (1 % м.)+ДАК (0,05 % м.); 4 - ММА+ГХ (1 % м.) УФ-облучение; 5 - ММА+ГХ (0,05 % м.)

Действительно, ГХ является ингибитором полимеризации ММА как при вещественном инициировании, так и при фотополимеризации (рис. 1). Добавление в систему инициатора (ДАК) приводит к возрастанию скорости полимеризации.

Совершенно иная картина наблюдается при проведении полимеризации ММА под УФ-облучением (рис. 1) в присутствии ГХ 2ДГСО. Видно, что скорость фотополимеризации ММА в присутствии комплекса гидрохинона сравнима со скоростью полимеризации, инициированной ДАК. Скорость фотополимеризации ММА при совместном инициировании с ГХ 2ДГСО и ДАК существенно выше, чем скорость фотополимеризации отдельно с ГХ 2ДГСО или с ДАК. Вероятно, это можно объяснить синергетическим действием инициаторов.

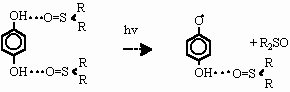
(1)



Механизм фотоинициирования, видимо, заключается в переходе комплекса ГХ 2ДГСО под воздействием УФ-облучения в триплетное состояние и в последующей передаче этой энергии в мономер (инициирование полимеризации) по выше приведенной схеме (1).

Возможности инициирования полимеризации ММА образующимися при фотолизе феноксильными радикалами по схеме (2)

(2)



не исключена, хотя малопредпочтительна.

Таким образом, комплекс гидрохинона с дигексилсульфоксидом является достаточно эффективным фотоинициатором полимеризации ММА. Скорость фотополимеризации ММА в присутствии ГХ·2ДГСО сопоставима со скоростью полимеризации ММА, фотоинициированной ДАК.

Увеличение скоростей полимеризации ММА, фотоинициированной сульфоксидными комплексами, учитывая [7] и приведенные значения для комплекса гидрохинона, можно расположить в следующий ряд:

UO2Cl2 2ДГСО > UO2(NO3)2 2ДАСО > BiCl3 3ДГСО > VCl3 3НСО > ГХ 2ДГСО > NiCl2 2ДАСО > НCl 2ДГСО > HFeCl44ДГСО·3Н2О,

где ДАСО - диамилсульфоксид, НСО - нефтяные сульфоксиды.

**Список литературы**

Georgieff K.K. // J. Appl. Polymer Sci. 9. 2009. 1965.

Акриловые полимеры. М.: Химия, 1966. С. 37.

Мономеры. М.: Иностранная литература, 1951-1953. Т. 1, 2.

А.с.668289 (СССР). Способ получения антистатического органического стекла /Никитин Ю.Е., Леплянин Г.В., Батталов Э.М. и др. 1979.

Коршак В.В. Методы высокомолекулярной органической химии. М.: АН СССР, 1953. Т. 1. С. 667.

Рафиков С.Р., Батталов Э.М., Леплянин Г.В. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 6. С. 1301.

Леплянин Г.В., Батталов Э.М., Муринов Ю.И. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1988. Т. ХХХ. № 3. С. 223.