

Р. А. Идрисов, В. Н. Серова, Н. А. Жукова

ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ И ТИАЗОЛА НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ОКРАШЕННОЙ РОДАМИНОМ 6Ж СИСТЕМЫ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Ключевые слова: метилметакрилат, метакриловая кислота, родамин 6Ж, N,N'-дифенилтиомочевина тиоуреидотиазолы, сополимеризация, индукционный период, скорость реакции, спектр поглощения.

Изучено влияние N,N'-дифенилтиомочевина, 2-(3-фенилтиоуреидо)-4-метокси-карбонил-5-фенилтиазола и 2-аллиламино-4-метоксикарбонил-5-фенилтиазола на кинетику сополимеризации окрашенной родамином 6Ж системы метилметакрилат-метакриловая кислота. Исследованы спектры поглощения полученных сополимеров. Обнаружен ингибирующий эффект названных тиоуреидотиазолов на реакцию, который «компенсируется» их стабилизирующим влиянием в отношении красителя в реакционной системе. Характер влияния N,N'-дифенилтиомочевина на реакцию и стабильность родамин 6Ж в ходе сополимеризации определяется ее концентрацией в системе.

Keywords: methylmethacrylate, methacrylic acid, Rhodamine 6G, N,N'-diphenylthiourea, thioureidothiazoles, copolymerization, induction period, the reaction rate, the absorption spectrum.

Effect of N,N'-diphenylthiooxamide, 2-(3-phenylthiourea)-4-methoxy-carbonyl-5-phenylthiazole and 2 allylamine-4-ethoxycarbonyl-5-phenylthiazole on the kinetics of copolymerization of methacrylate-methacrylic acid system painted with Rhodamine 6G was studied. Absorption spectra of the resulting copolymers were investigated. The inhibiting effect of these theoretical on the reaction was discovered that is «compensate» their stabilizing influence in respect of the dye in the reaction system. The impact of N,N'-diphenylthiooxamide on the reaction and stability of Rhodamine 6G in the course of copolymerization determined by its concentration in the system.

Развитие современных лазерных технологий (зондирования атмосферы и моря, дистанционной диагностики различных сред) диктует необходимость разработки новых оптических материалов и, в частности, активных сред для органических лазеров, которые обладают уникальной возможностью перестройки частоты излучения [1]. В этом отношении наиболее привлекательны полимерные материалы как матрицы для введения в них генерирующих красителей, свойства которых можно целенаправленно варьировать в достаточно широких пределах. С технологической и эксплуатационной точки зрения особенно большой практический интерес представляют органические стекла с введенными в них генерирующими (лазерными) красителями как новый класс твердотельных лазерно-активных сред взамен жидких растворов красителей [2, 3].

Синтез полимерных лазерно-активных сред чаще всего осуществляют методом блочной радикальной сополимеризации метакрилатов в присутствии родаминов и других красителей. При этом весьма актуальным является поиск новых высокоэффективных стабилизаторов, обеспечивающих стабильность молекул красителя, как в сополимеризующейся системе, так и в соответствующих полимерных матрицах. Современная же тенденция в области стабилизации полимеров состоит в использовании так называемых внутренних (химически связанных) стабилизаторов, которые входят в состав макромолекулярных цепей, что позволяет исключить их потерю из полимерного материала за счет улетучивания при переработке или диффузии в процессе эксплуатации.

Ранее в работах [4-8] была показана возможность применения функционализированных

производных тиомочевина и тиазола для фото- и термостабилизации сополиметакрилатов, активированных лазерным красителем родамином 6Ж, также было изучено влияние красителей из класса родаминов и кумаринов на сополимеризацию метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) [9, 10].

Цель данной работы – изучить влияние производных тиомочевина и тиазола на кинетику сополимеризации окрашенной родамином 6Ж системы ММА-МАК и молекулярную стабильность названного красителя в сополимеризующейся системе.

В качестве стабилизирующих соединений нами использовались N,N'-дифенилтиомочевина (ДФТМ) и тиоуреидотиазолы, а именно: 2-(3-фенилтиоуреидо)-4-метоксикарбонил-5-фенилтиазол (ФМФТ) и 2-аллиламино-4-метоксикарбонил-5-фенилтиазол (АМФТ), близкий по строению АМФТ, но благодаря наличию в его составе аллильной группы способный к сополимеризации с ММА и МАК.

Экспериментальная часть

В работе использовались очищенные вакуумной перегонкой ММА с показателем преломления 1.4130 и плотностью 0.943 г·см⁻³ и МАК с показателем преломления 1.4314 и плотностью 1.0153 г·см⁻³.

ФМФТ и АМФТ синтезированы в ИОФХ КНЦ РАН по реакциям взаимодействия 2-аминотиазолов с фенилизотиоцианатом.

Блочная радикальная сополимеризация осуществлялась после предварительного растворения родамин 6Ж и тиоуреидотиазолов в исходных мономерах. При этом массовое соотношение

ММА:МАК во всех случаях было равно 90:10. В качестве инициатора реакции использовался динитрил азобисизомаляной кислоты (0.1 мас. %), который предварительно подвергался перекристаллизации. Концентрация родамина 6Ж в смеси ММА+МАК во всех случаях составляла $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, а содержание модификаторов варьировалось в пределах 0.01–0.10 мол. %.

Кинетику сополимеризации ММА с МАК исследовали до малых конверсий методом рефрактометрии при использовании рефрактометра ИРФ 2 в соответствии с методикой, описанной в работе [11]. Реакция проводилась при температуре 80°C.

Для получения образцов вязкая реакционная масса заливалась в плоскопараллельные прямоугольные формы из силикатного стекла, которые помещались в термощкаф, где выдерживались при температуре 45°C до полного затвердевания реакционной массы. После этого температуру постепенно повышали в течение 8 часов до 80°C. Дополимеризация осуществлялась при температуре 110°C в течение 3 часов. Затем формы охлаждались до комнатной температуры, и из них извлекались готовые образцы в виде окрашенных органических стекол толщиной 0.5 мм.

Регистрация спектров поглощения образцов производилась на двухлучевом сканирующем спектрофотометре «Lambda 35» (Perkin-Elmer, США).

ИК спектры пленок, полученных из растворов переосажденных сополимерных образцов в ДМФА, регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Cary 660 FT-IR (Agilent, США).

Результаты и их обсуждение

Получены кинетические кривые сополимеризации (до малых конверсий) окрашенной родамином 6Ж системы ММА-МАК в отсутствие и в присутствии небольших количеств ДФТМ, ФМФТ и АМФТ. Определены соответствующие значения индукционного периода и начальной скорости реакции. Для анализа влияния названных модифицирующих соединений на кинетические параметры сополимеризации были найдены значения отношений τ_n^m/τ_n и w^m/w , где τ_n и τ_n^m - индукционный период сополимеризации соответственно в отсутствие и в присутствии модификатора, w_n и w_n^m - начальная скорость сополимеризации соответственно в отсутствие и в присутствии модификатора. Эти значения приведены в таблице.

Анализ кинетических экспериментальных данных показывает, что введение в сополимеризующуюся систему ММА-МАК 0.01 и 0.02 мол.% ДФТМ повышает индукционный период и снижает начальную скорость сополимеризации. Однако дальнейшее увеличение ДФТМ в системе приводит к противоположным эффектам.

Судя же по увеличению значений τ_n^m/τ_n и снижению значений w^m/w , зафиксированным с ростом в реакционной системе концентрации тиоуреидотиазолов, наблюдается ингибирующее влияние этих соединений на сополимеризационный процесс. Наиболее заметное ингибирование реакции

проявляется в случае введения в мономерную смесь ММА с МАК 0.05-0.10 мол.% АМФТ, который вступает в сополимеризацию с ММА и МАК, что подтверждено ИК-спектроскопическим исследованием пленок, полученных из растворов переосажденных образцов контрольного и модифицированного сополимера.

Обнаруженный в случае применения ФМФТ и АМФТ ингибирующий эффект может быть вызван взаимодействием их молекул с активными радикалами, образующимися при распаде инициатора. Однако последние способны разрушать находящиеся в реакционной системе молекулы красителя.

Для оценки влияния модификаторов на стабильность молекул родамина 6Ж в сополимеризующейся системе из спектров поглощения сополимеров были найдены значения отношения D^m/D , где D и D^m - оптическая плотность в максимуме поглощения окрашенных образцов (на длине волны $\lambda = 532.6$ нм) соответственно контрольного и модифицированного. Они также приведены в таблице.

Как видно по значениям D^m/D , добавки ДФТМ либо практически не влияют, либо несколько снижают интенсивность поглощения, соответствующее длинноволновому максимуму в соответствующих спектрах поглощения окрашенных сополимерных образцов.

В случае же сополимерных образцов, модифицированных тиоуреидотиазолами, картина иная: интенсивность их поглощения превышает таковую контрольного сополимера. При этом с увеличением концентраций ФМФТ и АМФТ значения отношения D^m/D возрастают, но в разной степени в зависимости от химической структуры модификаторов. Так, этот эффект наиболее заметен в случае применения ФМФТ, химически не связываемого с ММА и МАК.

Наблюдаемое увеличение значений D^m/D с увеличением концентрации ФМФТ и АМФТ в мономерной системе может свидетельствовать о стабилизирующем влиянии данных тиоуреидотиазолов в отношении находящегося в реакционной смеси родамина 6Ж. Он является следствием взаимодействия этих модификаторов с радикалами инициатора, что приводит к снижению степени деградации родамина 6Ж в ходе сополимеризационного процесса.

Таким образом, обнаружено ингибирующее влияние ФМФТ и АМФТ на реакцию сополимеризации окрашенной родамином 6Ж мономерной системы ММА-МАК, которое частично «компенсируется» их стабилизирующим влиянием в отношении красителя, находящегося в данной сополимеризующейся системе. Полученные данные являются важными для выбора оптимальных условий синтеза при разработке новых оптических материалов на основе активированных лазерным красителем сополиметакрилатов.

Литература

1. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы: монография. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 382 с.
2. АС 1141968, МКИ Н 01 S 3/17. Лазерное вещество / Л.К. Денисов, С.А. Цогоева, Н.А. Козлов и др.; приоритет от 24. 03. 1983. - Б. И. № 6. 1989.
3. АС 1316530, МКИ Н 01 S 3/17. Лазерное вещество / Л.К. Денисов, Н.В. Краснов, С.А. Цогоева и др.; приоритет от 17.06. 1985. - Б.И. № 10. 1988.
4. Серова, В.Н. Особенности фотостарения сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, допированного лазерными красителями и дифенилтиомочевинной / В.Н. Серова, В.В. Чирков, В.И. Морозов и др. // Высокомолек. соед. Сер. А - 1999. - Т.41. - №9. - С.1409-1415.
5. Serova, V.N. Photo-Stabilization of Colorless and Colored Copolymer of Methylmethacrylate with Methacrylic Acid by (Thio)urea Derivatives / V.N. Serova, O.A. Cherkasova, E.N. Cherezova, N.A. Mukmeneva // Russian Polymer News. - 2001. - V. 6, № 3. - P. 1-6.
6. Серова, В.Н. Влияние ряда производных (тио)мочевины на термомеханические и термические свойства сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой / В.Н. Серова, Н.А. Жукова // Вестник Казан. гос. технол. ун-та. - 2010. - № 9. - С. 246-250.
7. Серова, В.Н. Модификация сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой добавками тиоуреидотиазолов / В.Н. Серова, Н.А. Жукова, В.А. Мамедов, В.И. Морозов // Пластич. массы. - 2011. - № 5. - С. 25-27.
8. Серова, В.Н. Влияние функционализированных производных тиомочевины и тиазола на спектральный коэффициент пропускания полиметилметакрилата и сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой / В.Н. Серова, Р.А. Идрисов // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2011. - № 13. - С. 112-115.
9. Серова, В.Н. Влияние родамина 6Ж на сополимеризацию метилметакрилата с метакриловой кислотой / В.Н. Серова, А.А. Васильев, Л.Н. Шмотова, В.П. Кулешов // Журн. прикл. химии. - 1993. - Т. 66. - Вып. 10. - С. 2371-2375.
10. Серова В.Н. Закономерности синтеза и свойства окрашенного кумарином 7 сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой / В.Н. Серова, Л.Н. Шмотова, В.В. Чирков, В.П. Архиреев // Журн. прикл. химии. – 1999. - Т. 72. – Вып. 8. – С. 1363-1368.
11. Куренков, В.Ф. Практикум по химии полимеров: учеб. Пособие / В.Ф. Куренков, Л.А. Бударина, А.Е. Заикин. – М.: КолосС, 2008. – 395 с.

© Р. А. Идрисов - асп. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, gav1409@mail.ru;
В. Н. Серова – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; Н. А. Жукова – канд. хим. наук, науч. сотр. лаб. химии гетероциклических соединений ИОФХ КазНЦ РАН.