

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 тиомочевины 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 тиомочевины 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 тиюреидотиазолы, 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 родамина 6Ж и

тиоуреидотиазолов в исходных мономерях. При этом массовое соотношение ММА:МАК во всех случаях было равно 90:10. В качестве инициатора реакции использовался динитрил азобисизомасляной кислоты (0.1 мас. %), который предварительно подвергался перекристаллизации. Концентрация родамина 6Ж в смеси ММА+МАК во всех случаях составляла 2×10^{-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 $t_{им}/t_{и}$ и $w_{м}/w$, где $t_{и}$ и $t_{им}$ - индукционный период сополимеризации соответственно в отсутствие и в присутствии модификатора, $w_{н}$ и $w_{нм}$ - 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 $t_{им}/t_{и}$ и снижению значений $w_{м}/w$, 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 тиюреидотиазолами, 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 тиюреидотиазолов в отношении находящегося в реакционной смеси родамина 6Ж. Он является следствием взаимодействия этих модификаторов с радикалами инициатора, что приводит к снижению степени дегградации 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.