

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

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ N,N'-ДИФЕНИЛТИОМОЧЕВИНЫ И ТИОУРЕИДОТИАЗОЛОВ

Ключевые слова: метилметакрилат, метакриловая кислота, N,N'-дифенилтиомочевина, тиоуреидотиазолы, сополимеризация, кинетические кривые, период индукции, скорость реакции, коэффициент преломления.

Изучено влияние N,N'-дифенилтиомочевина (ДФТМ), 2-(3-фенилтиоуреидо)-4-метоксикарбонил-5-фенилтиазола (ФМФТ) и 2-аллиламино-4-метоксикарбонил-5-фенилтиазола (АМФТ) на кинетику блочной радикальной сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой. Определены значения индукционного периода и начальной скорости реакции. Установлено, что названные соединения являются ингибиторами сополимеризации. При этом ингибирующее влияние данных соединений при их максимальном значении (0.1 мол.%) возрастает в ряду: ДФТМ < ФМФТ < АМФТ.

Keywords: methylmethacrylate, methacrylic acid, N,N'-diphenylthiourea, thioureidothiazoles, copolymerization, kinetic curves, induction period, reaction rate, refractive index.

Effect of N,N'-diphenylthiourea (DPTU), 2-(3-phenylthiourea)-4-methoxy-carbonyl-5-phenylthiazole (PMPT) and 2-allylamine-4-methoxycarbonyl-5-phenylthiazole (AMPT) on the kinetics of copolymerization of methacrylate with methacrylic acid was studied. The values of induction period and initial speed of reaction was defined. It has been established that the said compounds are inhibitors of the copolymerization. However the inhibitory effect of these compounds at their maximum value (0.1 mol.%) increases in the series DPTU < PMPT < AMPT.

Оптически прозрачные полимеры и в первую очередь органические стекла на основе метакрилатов являются перспективными в качестве матриц для создания нового класса твердотельных лазерно-активных сред [1-3]. Однако, для расширения областей практического применения лазерных устройств с полимерными лазерно-активными средами необходимо улучшение их эксплуатационных свойств, что можно достигнуть путем фото- и термостабилизации полимерных матриц. При этом важно учитывать влияние используемых стабилизаторов на кинетические параметры процесса синтеза. Кроме того, названные кинетические исследования могут помочь в понимании механизма стабилизирующего действия применяемых соединений.

Ранее [4-6] была показана возможность применения для фото- и термостабилизации сополиметакрилатов производных тиомочевина и тиазола (ПТТ). Данные же о влиянии подобных соединений на кинетику (со)полимеризации метакрилатов в литературе отсутствуют за исключением работ [7, 8], где были использованы N,N'-дифенилтиомочевина (ДФТМ) и N-бензоил-N'-циклопентаметилентиомочевина. В этой связи, цель данной работы - изучение влияния ПТТ на кинетику блочной радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК). В качестве ПТТ в работе наряду с ДФТМ, взятой для сравнения, были использованы тиоуреидотиазолы, а именно: 2-(3-фенилтиоуреидо)-4-метоксикарбонил-5-фенилтиазол (ФМФТ) и 2-аллиламино-4-метоксикарбонил-5-фенилтиазол (АМФТ), близкий по строению ФМФТ, но способный к сополимеризации с метакрилатами благодаря наличию в его составе аллильной группы.

Экспериментальная часть

В работе использовались очищенные вакуумной перегонкой мономеры: 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 были синтезированы в ИОФХ КНЦ РАН взаимодействием 2-аминотиазолов с фенилизотиоцианатом.

Блочная радикальная сополимеризация осуществлялась после предварительного растворения ПТТ в исходных мономерах. При этом массовое соотношение ММА:МАК было равно 90:10. В качестве инициатора реакции использовался динитрил азобисизомаляной кислоты (0.1 мас. %), предварительно подвергнутый перекристаллизации. Содержание ПТТ в смеси ММА+МАК во всех случаях варьировалось в пределах 0.01–0.10 мол. %.

Кинетику сополимеризации исследовали до малых конверсий методом рефрактометрии при использовании рефрактометра ИРФ 2 в соответствии с методикой, описанной в работе [9]. Реакция проводилась при температуре 80 °С.

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

Ввиду того, что кинетика сополимеризации изучалась методом рефрактометрии, представляло интерес проследить влияние выбранных ПТТ на показатель преломления (n_D) исходных мономерных смесей. На рис. 1 представлены полученные концентрационные зависимости $n_D = f(c)$ для мономерной системы ММА-МАК с введенными в нее ПТТ. Как видно, во всех случаях при введении в

исходную мономерную систему ПТТ наблюдается уменьшение значения n_D . При этом наиболее резкий спад n_D происходит при использовании добавки ДФТМ (даже при ее незначительных концентрациях) с дальнейшим выходом на плато. В случае же применения ФМФТ и АМФТ наблюдается более плавное понижение данного показателя.

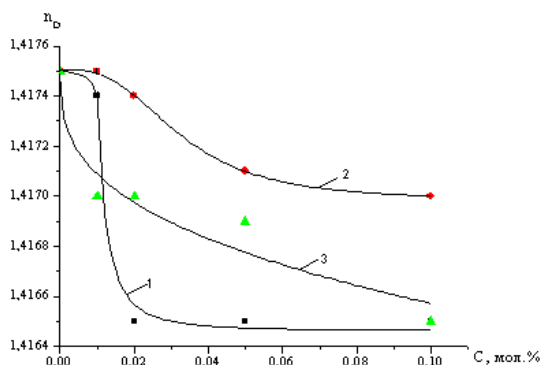


Рис. 1 – Концентрационная зависимость значений показателя преломления исходных мономерных систем: 1 – MMA-MAK+ДФТМ; 2 – MMA-MAK+ФМФТ; 3 – MMA-MAK+АМФТ

Кинетические кривые $n_D = f(t)$ сополимеризации MMA с MAK до малых конверсий в отсутствие и в присутствии ДФТМ, ФМФТ и АМФТ приведены на рис. 2. По данным кинетическим кривым определены значения индукционного периода (τ_{in}) и скорости реакции (w) (при $t = 10$ мин).

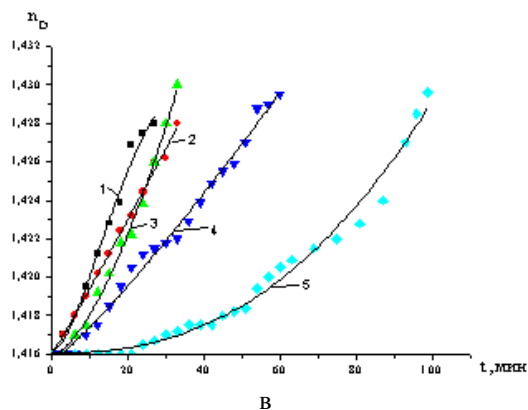
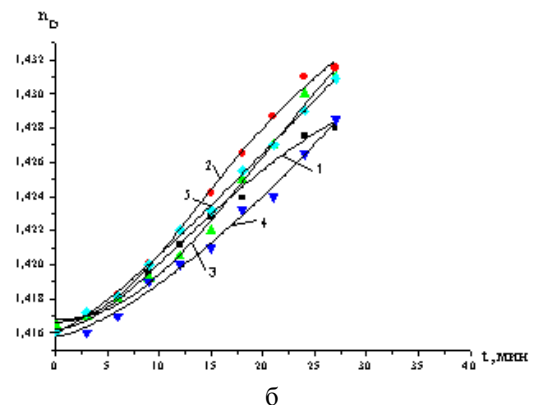
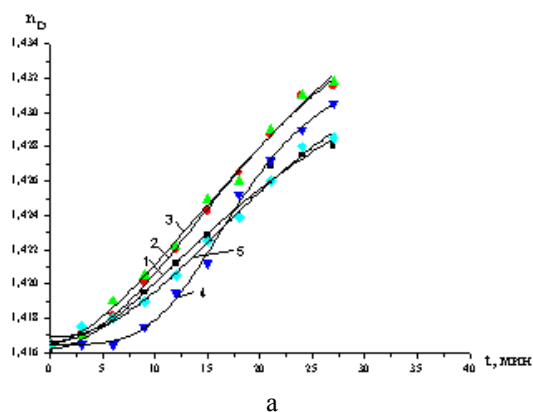


Рис. 2 – Кинетические кривые сополимеризации MMA с MAK в присутствии ПТТ: а - MMA-MAK+ДФТМ; б - MMA-MAK+ФМФТ; в - MMA-MAK+АМФТ. Концентрация ПТТ, мол.%: 1 - 0; 2 - 0.01; 3 - 0.02; 4 - 0.05; 5 - 0.10

Для анализа влияния введенных в мономерную систему ПТТ на названные кинетические параметры были рассчитаны значения отношений τ_{in}^M/τ_{in} и w^M/w , где τ_{in} и τ_{in}^M - индукционный период сополимеризации соответственно в отсутствие и в присутствии модификатора, w и w^M - скорость сополимеризации соответственно в отсутствие и в присутствии модификатора. Найденные значения отношений τ_{in}^M/τ_{in} и w^M/w сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Значения τ_{in}^M/τ_{in} и w^M/w , найденные по кинетическим кривым сополимеризации системы MMA-MAK

Модификатор	Концентрация модификатора, мол. %	τ_{in}^M/τ_{in}	w^M/w
ДФТМ	0.01	1.54	1.17
	0.02	1.16	1.23
	0.05	2.14	0.85
	0.10	0.81	0.90
ФМФТ	0.01	1.19	0.92
	0.02	0.89	0.63
	0.05	1.42	0.59
	0.10	1.61	0.88
АМФТ	0.01	0.32	0.62
	0.02	1.38	0.45
	0.05	1.59	0.36
	0.10	8.00	0.08

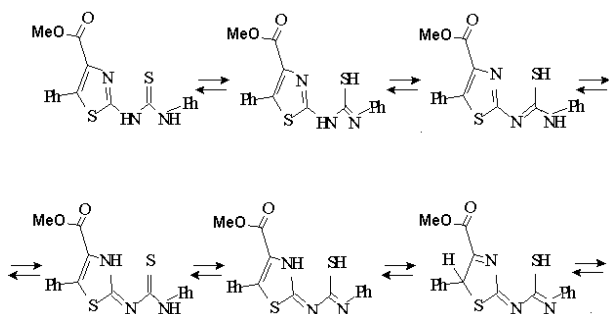
Анализ экспериментальных данных свидетельствует об ингибирующем влиянии ПТТ на сополимеризационный процесс, которое заметно зависит от концентрации введенных соединений. При максимальном значении (0.1 мол.%) ингибирующее влияние данных соединений возрастает в ряду: ДФТМ < ФМФТ < АМФТ.

Следует отметить, что наиболее существенное ингибирование реакции проявляется в случае введения в мономерную смесь 0.10 мол.% АМФТ, который вступает в сополимеризацию с MMA и MAK (что подтверждено данными ИК-спектроскопии) и, следовательно, является внутренним стабилизатором образующегося

сополимера (химически связанным с его макромолекулами).

Обнаруженный ингибирующий эффект может быть вызван взаимодействием молекул АМФТ с активными радикалами, образующимися при распаде инициатора, тогда как в случае использования ДФТМ и МФТМ можно предположить об их взаимодействии с растущими макрорадикалами.

Исходя из этих результатов, механизм фото- и термостабилизирующего влияния выбранных ПТТ в отношении сополимера ММА с МАК можно объяснить их способностью ингибировать цепные свободно-радикальные процессы. Эта способность объясняется преимущественным существованием производных тиомочевины в тиольной форме, когда возможна передача протона меркаптогруппы алкильным и пероксидным радикалам, которые возникают в сополимере при его облучении источниками света и высоких температурах в присутствии кислорода воздуха. Это было отмечено ранее в работе [10] на примере ДФТМ. В отличие от ДФТМ для использованных в данной работе ФМФТ и АМФТ теоретически возможно гораздо большее число (не менее шести) таутомерных структур, например:



© Р. А. Идрисов – аспирант каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов, КНИТУ, rav1409@mail.ru; В. Н. Серова – д-р хим. наук, профессор; каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов, КНИТУ; Н. А. Жукова – канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории химии гетероциклических соединений, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

© R. A. Idrisov – master of engineering and technology; the department of printing processes and cinema-photomaterials technology, KNRTU, rav1409@mail.ru; V. N. Serova – doctor of chemical Sciences; Professor of the department of printing processes and cinema-photomaterials technology, KNRTU; N. A. Zhukova – candidate of chemical Sciences; researcher of laboratory of chemistry of heterocyclic compounds, Institute of organic and physical chemistry named A.E. Arbuzov, Kazan scientific center of RAS.

Таким образом, обнаружено ингибирующее влияние ДФТМ, ФМФТ и АМФТ на реакцию сополимеризации ММА с МАК. Полученные данные являются важными для выбора оптимальных условий синтеза при разработке новых оптических материалов.

Литература

1. Sunita Singh, V.R. Kanetkarb, G. Sridhara, V. Muthuswamyb, K. Raja, *Journal of Luminescence*, 101, 285-291 (2003)
2. F.J. Duarte, *Tunable Laser Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2009. 445 p.
3. В.Н.Серова, *Полимерные оптические материалы*, Научные основы и технологии, Санкт-Петербург, 2011. 382 с.
4. В.Н. Серова, Н.А. Жукова, В.А. Мамедов, Р.А. Идрисов, *Вестник Казан. технол. ун-та.*, **13**, 10, 191-194 (2010)
5. В.Н. Серова, Н.А. Жукова, *Вестник Казан. технол. ун-та.*, **13**, 9, 246-250 (2010)
6. В.Н. Серова, Н.А. Жукова, В.А. Мамедов, В.И. Морозов, *Пластические массы*, 5, 25-27 (2011)
7. В.Н. Серова, А.А. Васильев, Л.Н. Шмотова, Н.А. Николаева, В.П. Архиреев, А.К. Наумов, В.В. Семашко, *Оптика атмосферы и океана*, **9**, 2, 186-191 (1996)
8. В.Н. Серова, Н.А. Жукова, А.Я. Самуилов, *Вестник Казан. технол. ун-та.*, **13**, 9, 231-236 (2010)
9. В.Ф. Куренков, Л.А. Бударина, А.Е. Заикин, *Практикум по химии полимеров: учеб. пособие*, КолосС, Москва, 2008. 395 с.
10. В.Н. Серова, О.А. Черкасова, Е.Н. Черезова, Н.А. Мукменева, В.П. Архиреев, *Журнал прикладной химии.*, **72**, 11, 1883-1888 (1999)