

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'-циклопентаметиленитиомочевина. 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 тиюреидотиазолы, 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 азобисизомасляной 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 (nD) исходных мономерных смесей.

На рис. 1 представлены полученные концентрационные зависимости $nD = f(c)$ 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 nD . При этом наиболее резкий спад nD 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 - ММА-МАК+ДФТМ; 2 - ММА-МАК+ФМФТ; 3 - ММА-МАК+АМФТ

Кинетические кривые $nD = f(t)$ сополимеризации ММА с МАК до малых конверсий в отсутствие и в присутствии ДФТМ, ФМФТ и АМФТ приведены на рис. 2. По данным кинетическим кривым определены значения индукционного периода ($t_{ин}$) и скорости реакции (w) (при $t = 10$ мин). а б в Рис. 2 - Кинетические кривые сополимеризации ММА с МАК в присутствии ПТТ: а - ММА-МАК+ДФТМ; б - ММА-МАК+ФМФТ; в - ММА-МАК+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 $t_{ин}/t_{ин}^0$ и w/w^0 , где $t_{ин}$ и $t_{ин}^0$ индукционный период сополимеризации соответственно в отсутствие и в присутствии модификатора, w и w^0 - скорость сополимеризации соответственно в отсутствие и в присутствии модификатора. Найденные значения отношений $t_{ин}/t_{ин}^0$ и w/w^0 сведены в таблицу 1.

Модификатор	Концентрация модификатора, мол. %	$t_{ин}/t_{ин}^0$	w/w^0
ДФТМ	0.01	1.54	1.16
	0.02	2.14	0.81
	0.05	1.19	0.89
	0.10	1.42	1.61
	0.32	1.38	1.59
ФМФТ	0.01	8.00	1.17
	0.02	1.23	0.85
	0.05	0.90	0.92
	0.63	0.59	0.88
АМФТ	0.01	0.62	0.45
	0.02	0.36	0.08
	0.05	0.08	
	0.10		

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 ММА и МАК (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: 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.