

Мономеры с высоким показателем преломления на основе акрилоильных производных спироциклических тиаоацеталей 4-пиперидона

© В.С. Басистый^{1,2}, А.Д. Бухтоярова¹, Е.В. Васильев¹, В.В. Шелковников¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

e-mail: vev@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.12.2017 г.

В окончательной редакции 20.03.2018 г.

Конденсацией дитиолов с 4-пиперидоном в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса получены дитиаазоспирогетероциклические производные. Реакцией с хлористым акрилоилом получены акрилоильные дитиаазоспирогетероциклические производные. В результате полимеризации мономеров были получены прозрачные полимерные пленки оптического качества. Измерены показатели преломления для синтезированных мономеров и полимеров, которые находятся в области $n = 1.59-1.64$.

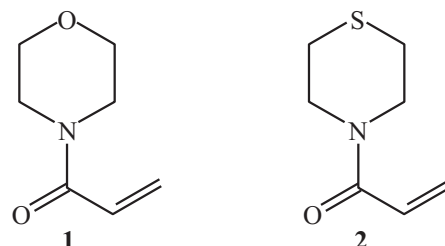
DOI: 10.21883/OS.2018.07.46270.285-17

Введение

Целенаправленный синтез полимеров, обладающих высоким показателем преломления и в то же время являющихся прозрачными в видимом спектральном диапазоне, является актуальной задачей. Полимеры с высоким показателем преломления находят свое применение в оптоэлектронных изделиях, таких как подложки для дисплеев [1], оптические герметики для OLED [2,3], просветляющие покрытия для оптических компонентов [4], в качестве материала для линз [5], в том числе офтальмологических [6,7], для фоторезистов 193-нм литографии [8] и микролинз в устройствах с зарядовой связью (CCD) или металлоксидных полупроводниковых (CMOS) датчиков изображения (CIS) [9]. Для получения полимеров необходимы мономеры, обладающие высоким показателем преломления. Акрильные мономеры широко используются в реакции свободно-радикальной полимеризации и позволяют формировать полимерные пленки как при термическом, так и при фотохимическом инициировании при действии УФ света.

Известно, что серосодержащие соединения применяются в оптике, требующей высоких показателей преломления [10,11]. Показатель преломления контролируется содержанием серы в материале. Например, мономер N-акрилоилморфолин (1) имеет показатель преломления 1.508, в то время как его серосодержащий аналог — N-акрилоилтиоморфолин (2) имеет показатель преломления 1.5602 [12]. Показатель преломления также тесно связан с плотностью материала. Введение двух и более атомов серы приводит к существенному увеличению молекулярной рефракции [13] и, как следствие, к

увеличению коэффициента преломления.



Соединения серы с алкильными связями стабильны, оптически прозрачны и могут быть использованы для линз, призм, оптических волноводов и в голографических фотополимерных материалах [14–22]. 1,3-дитиоциклические молекулы (S,S-ацетали) образуют важный класс защиты карбонильной функции в химических процессах. В общем случае S,S-ацетали получают конденсацией карбонильных соединений с тиолами или дитиолами, катализируемой протонными кислотами Льюиса. Синтез акриламидных производных, содержащих дитиоспироциклический фрагмент, не описан и оптические свойства таких соединений не исследованы.

Целью работы являлся синтез акриламидных мономеров на основе спироциклических тиаоацеталей пиперидона, исследование показателей преломления ряда мономеров, а также полимеров, полученных в результате полимеризации этих мономеров.

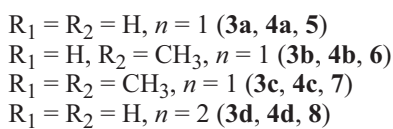
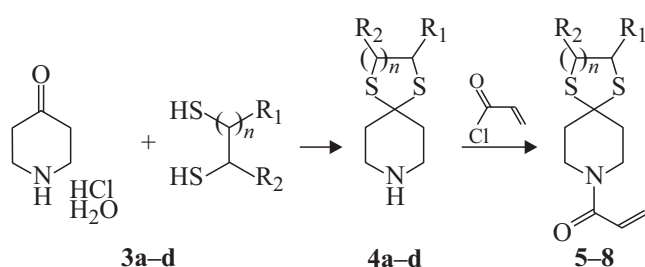
Экспериментальная часть

Получение дитиаазаспироалканов

Известно, что 1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан (4a) получают взаимодействием гидрохлорида 4,4-дигидрокси-

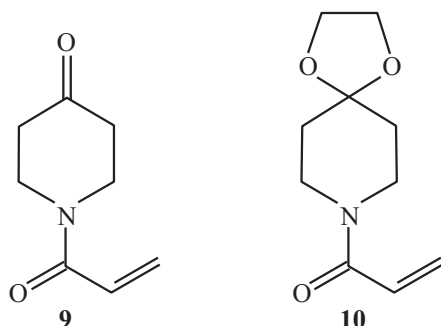
пиперидина (моногидрат гидрохлорида 4-пиперидона) с 1,2-этандитиолом в толуоле, в качестве катализатора Льюиса используют *n*-толуолсульфокислоту [23,24]. Для синтеза 1,5-дитиа-9-азаспиро[5.5]-ундекана используют в качестве катализатора полифосфорную кислоту [25].

С целью получения серосодержащих акрилатов нами было проведено взаимодействие моногидрата гидрохлорида 4-пиперидона с 1,2-дитиолами (**3a–c**) и 1,3-дитиолом (**3d**) в кипящем толуоле, содержащем *n*-толуолсульфокислоту (*p*-TsOH). В этих условиях получали 1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан (**4a–c**) с выходом 50–77%, а с 1,3-пропандитиолом (**3d**) получается 1,5-дитиа-9-азаспиро[5.5]-ундекан (**4d**) с выходом 98% (75% в [25]).



Акрильные производные **5–8** получены взаимодействием соединений **4a–d** с хлористым акрилоилом в хлористом метиле с высоким выходом (70–91%). Строение соединений доказано методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрологии высокого разрешения, ИК спектроскопии.

N-акрилоилморфолин (**1**) и N-акрилоилтиоморфолин (**2**) синтезированы по [26], 1-акрилоилпиперидин-4-он (**9**) по [27], 1-(1,4-диокси-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он (**10**) по [28]. Для сравнительного анализа влияния структуры мономера на некоторые его свойства использовались соединения **9** и **10**. Данные соединения имеют структуры, подобные исследуемым соединениям **5–8**.



Общая методика получения 1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]деканов (**4a–c**) и 1,5-дитиа-9-азаспиро[5.5]ундекана (**4d**). 0.01 mol 1,2-дитиолов **3a–c** и 1,3-дитиола **3d**

добавляли к смеси 0.01 mol моногидрата гидрохлорида 4-пиперидона и 0.03 g *p*-толуолсульфокислоты в 60 mL толуола. Реакционную смесь кипятили с насадкой Дина–Старка до прекращения отгонки воды. Смесь охлаждали до комнатной температуры, отгоняли в вакууме ротационного испарителя. Добавляли хлороформ и промывали насыщенным раствором карбоната калия. Водный слой экстрагировали хлороформом. Объединенные хлороформные вытяжки сушили над хлористым кальцием, отгоняли в вакууме ротационного испарителя.

1,4-Дитиа-8-азаспиро[4.5]декан (**4a**). Выход 77%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.01 (т, 4H, 2CH₂, *J* = 5.1), 2.90 (т, 4H, 2CH₂, *J* = 5.1) 3.22 (с, 4H, 2CH₂), 4.30 (уш.с, 1H).

2-Метил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан (**4b**). Выход 53%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.33 (д, 3H, CH₃, *J* = 6.6), 1.62 (уш.с, 1H, NH), 1.93 (т, 2H, CH₂, *J* = 5.3), 1.98 (т, 2H, CH₂, *J* = 5.3), 2.74–2.86 (м, 4H), 2.88 (дд, 1H, *J*₁ = 11.8, *J*₂ = 8.2), 3.20 (дд, 1H, *J*₁ = 11.7, *J*₂ = 4.6), 3.77 (м, 1H).

2,3-Диметил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан (**4c**). Выход 50%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.27 (м, 6H), 1.62 (уш.с, 1H), 1.99 (м, 4H), 2.81 (м, 2H), 2.88 (м, 2H), 3.35 (м, 2H).

1,5-Дитиа-9-азаспиро[5.5]ундекан (**4d**). Выход 98%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.96 (м, 2H), 2.29 (м, 4H), 2.55 (м, 1H), 2.77 (м, 4H), 3.32 (м, 4H).

Соединения **4a–d** были использованы для следующей стадии без дальнейшей очистки.

Общая методика синтеза акрилоильных дитиаспироазаспиро производных (**5–8**), 1-акрилоилпиперидин-4-она (**9**). В трехгорлую колбу емкостью 500 mL, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением, помещали хлористый метилен (200 mL), 0.08 mol триэтиламина, 0.076 mol 1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]деканов **4a–c** или 1,5-дитиа-9-азаспиро[5.5]ундекана **4d** и охлаждали до 0°C. При перемешивании и охлаждении добавляли по каплям раствор 0.076 mol акрилоилхлорида в 50 mL хлористого метилена в течение 0.5 h при температуре 0–2°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 h при комнатной температуре, промывали водой до нейтральной реакции среды, органический слой сушили хлористым кальцием, растворитель отгоняли в вакууме ротационного испарителя. Остаток хроматографировали на силикагеле. Элюент CCl₄:CHCl₃ (градиент от 0 до 100%). Элюенты отгоняли в вакууме ротационного испарителя.

1-(1,4-Дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он (**5**). Выход 70%. Т.пл. 84–85°C, ИК спектр (KBr): 1643 (C=O), 1604 (C=C). Найдено: 229.0589 [M⁺]. C₁₀H₁₅ONS₂. Вычислено: 229.0590. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.05 (м, 4H), 3.30 (с, 4H), 3.66 (м, 4H), 5.64 (дд, 1H, CH=CH₂, *J*₁ = 10.0, *J*₂ = 2.0), 6.22 (дд, 1H, CH=CH₂, *J*₁ = 17.0, *J*₂ = 2.0), 6.52 (дд, 1H, CH=CH₂, *J*₁ = 17.0, *J*₂ = 10.0).

1-(2-Метил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он (6). Выход 74%. Т.пл. 53–54°C. ИК спектр (KBr): 1647 (C=O), 1612 (C=C). Найдено: 243.0749. [M⁺]. C₁₁H₁₇ONS₂. Вычислено: 243.0746. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.41 (д, 3H, J₁ = 6.6), 2.04 (дд, 2H, J₁ = 6.7, J₂ = 4.2), 2.09 (т, 2H, J = 5.6), 2.99 (м, 1H), 3.30 (дд, 1H, J₁ = 11.8, J₂ = 4.3), 3.5–3.8 (м, 4H), 3.89 (м, 1H), 5.65 (дд, 1H, CH=CH₂, J₁ = 10.7, J₂ = 1.9), 6.22 (дд, 1H, CH=CH₂, J₁ = 16.8, J₂ = 1.9), 6.52 (дд, 1H, CH=CH₂, J₁ = 16.8, J₂ = 10.7).

1-(2,3-диметил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он (7). Выход 82%. ИК спектр (KBr): 1645 (C=O), 1610 (C=C). Найдено: 257.0898. [M⁺]. C₁₂H₁₉ONS₂C. Вычислено: 257.0903. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.28 (м, 6H), 2.02 (т, 4H, J₁ = 5.3), 3.35 (м, 1H), 3.45–3.78 (м, 5H), 5.61 (дд, 1H, CH=CH₂, J₁ = 10.0, J₂ = 2.0), 6.18 (дд, 1H, CH=CH₂, J₁ = 17.0, J₂ = 2.0), 6.49 (дд, 1H, CH=CH₂, J₁ = 17.0, J₂ = 10.0).

1-(1,5-дитиа-9-азаспиро[5.5]ундекана-9-ил)проп-2-ен-1-он (8). Выход 91%. Т.пл. 74–75°C. ИК спектр (KBr): 1645 (C=O), 1610 (C=C). Найдено: 243.0750. [M⁺]. C₁₁H₁₇ONS₂. Вычислено: 243.0746. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.95 (м, 2H), 2.0 (м, 4H), 2.77 (дд, 4H, J₁ = 11.5, J₂ = 5.0), 3.58 (т, 2H, J₁ = 5.5), 3.71 (т, 2H, J = 5.5), 5.61 (дд, 1H, CH=CH₂, J₁ = 10.0, J₂ = 2.0), 6.18 (дд, 1H, CH=CH₂, J₁ = 17.0, J₂ = 2.0), 6.50 (дд, 1H, CH=CH₂, J₁ = 17.0, J₂ = 10.0).

Инфракрасные спектры полученных соединений записаны на приборе Vector 22 в таблетках KBr, спектры ЯМР записаны для растворов веществ в CDCl₃ на приборах Bruker AV-300 [частота 300.13 (¹H) и AV-400 (¹H) (300.13 MHz)]. Химические сдвиги приведены в m.d., сигнал растворителя (сигнал остаточных протонов (δ_H 7.24 m.d.) использовали в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры записаны на приборах DFS и Finnigan MAT-8200 (молекулярную массу и состав соединений определяли по точному значению массового числа молекулярного иона).

Методика приготовления полимерных слоев

Для приготовления полимерных слоев использовался метод получения пленок из расплава [29]. Данный метод позволил относительно легко получить из синтезированных мономеров полимерные слои толщиной 500–800 μm, необходимые для измерения показателей преломления. Мономеры нагревались до температуры плавления 85–87°C на предметном стекле с последующим растеканием расплава по поверхности стекла. Далее образцы подвергались медленному охлаждению, сопряженному с непрерывным воздействием УФ излучения. Таким образом, в результате полимеризации дитиаазоспироакрилатных мономеров были получены прозрачные полимерные пленки оптического качества. В качестве источника УФ излучения использовалась

лампа ПРК-2М. Для нагрева предметных стекол применялась нагревательная плита Heater производства MPT Corporation.

Методика измерения коэффициентов преломления

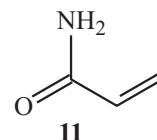
Для измерения коэффициентов преломления мономеров и полимеров использовался рефрактометр ИРФ-454 БМ. Рефрактометр способен обеспечить погрешность измерения коэффициента преломления до $5 \cdot 10^{-5}$.

Коэффициенты преломления твердых полимерных пленок измерялись с использованием поляризатора и иммерсионной жидкости (α-бромнафталин, CAS: 90-11-9, $n_D^{25} = 1.6570$). Коэффициенты преломления жидких (вязких) мономеров (соединения 1, 2, 7) измерялись напрямую согласно методике измерений для ИРФ-454 БМ. Коэффициенты преломления твердых мономеров (соединения 5, 6, 8–11) измеряли в растворе хлороформа согласно методике, описанной в [30]. Для верификации результатов измерения в качестве реперного соединения использовали раствор мономера акриламида (11) (CAS: 79-06-1) в воде.

Экспериментальные результаты

Одним из ключевых параметров, определяющих практическую применимость полимерных материалов, является их прозрачность. На рис. 1 приведены спектральные кривые коэффициента экстинкции синтезированных мономеров в ближнем УФ и видимом диапазонах спектра. На рис. 2 представлен спектр поглощения полимерной пленки, полученной из мономера 7. Спектры поглощения полимерных пленок, полученных из мономеров 5, 6 и 8 (рис. 1), практически идентичны спектру поглощения, приведенному на рис. 2. Из спектров поглощения синтезированных мономеров и полученных полимеров можно видеть, что во всем видимом диапазоне спектра 400–800 nm соединения обладают высокой прозрачностью.

Для сравнительного анализа влияния структуры мономера, а также для верификации методики измерения коэффициента преломления сыпучих мономеров использовали известный мономер акриламид (11).



Важным параметром, определяющим применимость соединения в оптике, является его показатель преломления. Были измерены коэффициенты преломления мономеров 1, 2, 5–11, а также коэффициенты преломления полимерных пленок, полученных из соединений 5–8.

Таблица 1. Значения показателей преломления исследованных соединений

Шифр	Название	n_D^{25}		
		мономер измеренный	полимер измеренный	мономер
1	N-акрилоилморфолин	1.5086 ± 0.0006	—	1.508 [12] 1.512 [32]
2	N-акрилоилтиоморфолин	1.5608 ± 0.0002	—	1.5602 [12]
5	1-(1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он	1.637 ± 0.004	1.6396 ± 0.0008	—
6	1-(2-метил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он	1.611 ± 0.007	1.619 ± 0.002	—
7	1-(2,3-диметил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он	1.594 ± 0.008	1.5901 ± 0.0014	—
8	1-(1,5-дитиа-9-азаспиро[5.5]ундекана-9-ил)проп-2-ен-1-он	1.640 ± 0.005	1.6380 ± 0.0002	—
9	1-акрилоилпиперидин-4-он	1.5249 ± 0.0002	—	—
10	1-(1,4-диокси-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он	1.5125 ± 0.0001	—	—
11	Акриламид	1.498 ± 0.003	—	1.46 [31]

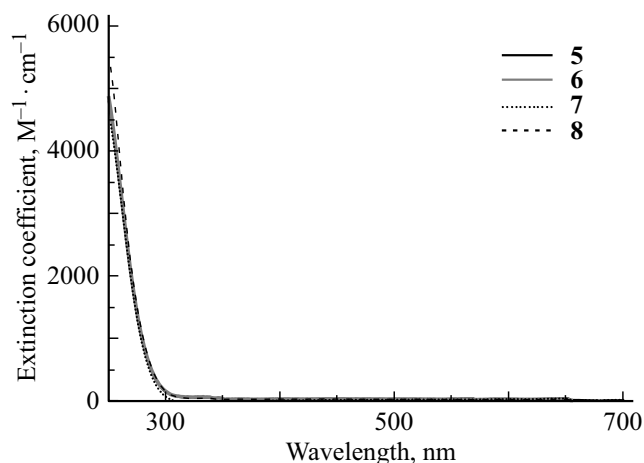


Рис. 1. Спектральные кривые коэффициента экстинкции растворов синтезированных мономеров в хлороформе.

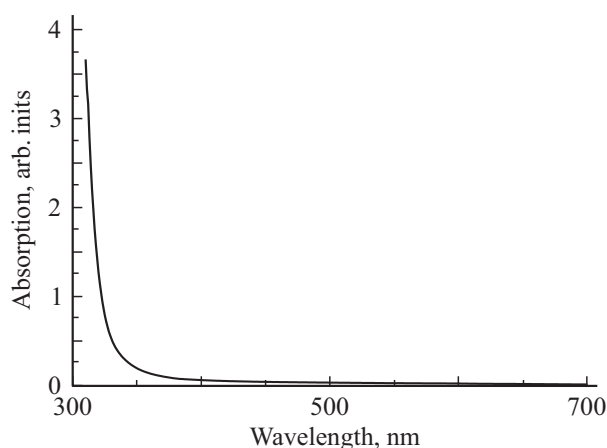


Рис. 2. Спектр поглощения полимерной пленки, полученной из мономера 7 на стеклянной подложке.

Значения показателей преломления, измеренные экспериментально и известные из литературных данных, приведены в табл. 1.

Таблица 2. Значения атомных рефракций по Эйнзенлору и Фогелю

Атомы и особенности структуры	$R_M, \text{cm}^3/\text{mol}$
H	1.1 [33]
C	2.418 [33]
Двойная связь (C=C)	1.733 [33]
O (в карбонильной группе)	1.7956 [34]
O (в эфирной группе)	1.764 [33]
N (в первичных амидах)	2.65 [35]
N (в третичных амидах)	2.71 [35]
S (в тиолах)	7.69 [33]

Как известно, коэффициенты преломления соединений связаны с плотностью вещества и его молярной рефракцией уравнением Лорентц–Лоренца [30]

$$\frac{R_M \rho}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (1)$$

где R_M — молекулярная рефракция, ρ — плотность вещества, M — молекулярная масса, n — коэффициент преломления вещества. С целью определения влияния структуры молекулы на коэффициент преломления мономеров был проведен его расчет на основании значений атомных рефракций по Эйнзенлору и Фогелю, приведенных в табл. 2.

На примере акриламида (11), исходя из его структуры и плотности $\rho_{\text{лит}} = 1.12 \text{ g/cm}^3$ [31], можно оценить значение коэффициента преломления как $n_{\text{расч}} = 1.509$, что близко к измеренному значению $n = 1.498$. Аналогичным образом, используя литературные данные о плотности N-акрилоилморфолина (1) $\rho_{\text{лит}} = 1.122 \text{ g/cm}^3$ [12,32], можно оценить значение коэффициента преломления как $n_{\text{расч}} = 1.5004$, что близко к измеренному значению $n = 1.5086$. Кроме того, были измерены значения плотности мономеров N-акрилоилтиоморфолина (2) и 1-(2,3-диметил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-она (7), которые

Таблица 3. Значения показателей преломления оптических полимеров

Полимер	n
Полиметилметакрилат (ПММА)	1.49 [36]
Бисфенола А поликарбонат (BPA-PC)	1.58–1.59 [37]
Полистирол (PS)	1.59 [37]
Сополимер метилметакрилата и стирола (MS)	1.52–1.54 [37]
Сополимер стирола и акрилонитрила (SAN)	1.57 [38]
Поли(4-метилпентен-1) (TPX)	1.46 [39]
Полициклоолефин (COP)	1.5–1.54 [40]
Полиуретан (PTU)	1.52–1.57 [41]

соответственно составили $\rho_{(2)} = 1.166 \pm 0.004 \text{ g/cm}^3$ ($\rho_{\text{лит}(2)} = 1.165 \text{ g/cm}^3$ [12]) и $\rho_{(7)} = 1.242 \pm 0.004 \text{ g/cm}^3$. Соответственно для этих соединений расчетные значения коэффициентов преломления составили $n_{\text{расч}(2)} = 1.5499$ и $n_{\text{расч}(7)} = 1.6064$, а измеренные $n_{(2)} = 1.5608$ и $n_{(7)} = 1.594$, что также показывает хорошее совпадение расчетных и измеренных данных.

Учитывая, что для соединений **5, 6, 8–10** затруднительно измерить точные значения плотностей ввиду их порошкообразного состояния, с помощью формулы (1) были рассчитаны их плотности: $\rho_{\text{расч}(5)} = 1.322 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{расч}(6)} = 1.262 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{расч}(8)} = 1.31 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{расч}(9)} = 1.189 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{расч}(10)} = 1.174 \text{ g/cm}^3$.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о кратном увеличении показателя преломления при замещении кислорода серой на ~ 0.05 для пары **1** \rightarrow **2** и на ~ 0.12 для пары **10** \rightarrow **5**. Изменение структуры молекулы в результате введения в циклическую ее часть атомов углерода, не образующих π -сопряженную структуру, существенно не увеличивает показатель преломления. Это видно при сравнении акриламида (**11**) с N-акрилоилморфолином (**1**) ($\rho \approx 1.12 \text{ g/cm}^3$, $n \approx 1.5$) или соединения **5** с соединением **8** ($\rho \approx 1.3 \text{ g/cm}^3$, $n \approx 1.64$).

Вместе с тем существенное влияние на показатель преломления оказывает плотность вещества. Так, введение внешних метильных групп в соединение **5** (одна группа — соединение **6**, две группы — соединение **7**) приводит к постепенному падению плотности вещества $\rho_{\text{расч}(5)} = 1.322 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{расч}(6)} = 1.262 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{расч}(7)} = 1.2417 \text{ g/cm}^3$) и соответственно уменьшению показателя преломления: $n_{(5)} = 1.637$, $n_{(6)} = 1.6105$ и $n_{(7)} = 1.5936$. Очевидно, что внешние метильные группы препятствуют более плотной упаковке вещества, что в итоге сказывается на значении показателя преломления.

Таким образом, как результаты расчета, так и измеренные значения показателя преломления мономеров позволяют считать, что введение двух атомов серы в циклическую структуру молекулы позволяет увеличить показатель преломления вещества по сравнению с кислородным аналогом с 1.51 (**10**) до 1.64 (**8**).

Значения коэффициентов преломления полимеров, полученных из соединений **5–8**, близки к таковым для исходных мономеров и находятся в диапазоне 1.59–1.64. Это заметно больше показателей преломления известных полимеров, используемых при разработке оптических устройств и покрытий. Для сравнения показатели преломления ряда полимеров, применяемых в оптике, приведены в табл. 3.

Заключение

Впервые синтезирован ряд дитиаазаспироакрилатных мономеров, содержащих в циклической структуре атомы серы и обладающих высокими значениями показателей преломления (до 1.64). Синтезированные мономеры полимеризованы с образованием прозрачных пленок при действии УФ света. Измеренные значения показателей преломления дитиаазаспироакрилатных мономеров, а также полученных из них полимерных пленок находятся в диапазоне 1.594–1.64, что является перспективным для использования этих соединений в элементах полимерной оптики.

Авторы выражают благодарность Химическому следователскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Список литературы

- [1] Nakamura T., Fujii H., Juni N., Tsutsumi N. // Opt. Rev. 2006. N 13. P. 104.
- [2] Mosley D.W., Auld K., Conner D., Gregory J., Liu X.Q., Pedicini A., Thorsen D., Wills M., Khanarian G., Simon E.S. // Proc. SPIE. 2008. V. 6910. P. 691017.
- [3] Yen Hung-Ju, Liou Guey-Sheng // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 4080.
- [4] Krogman K.C., Druffel T., Sunkara M.K. // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 338.
- [5] Matsuda T., Funae Y., Yoshida M., Yamamoto T., Takaya T. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. P. 50.
- [6] Mentak K. US Patent 7354980 B1, 2008.
- [7] Гилберт Ф. // Современная оптометрия. 2015. № 1(81). С. 20.
- [8] Allen R.D., Wallraff G.M., Hofer D.C., Kunz R.R. // IBM Res. Develop. 1997. V. 41. P. 95.
- [9] Regolini J.L., Benoit D., Morin P. // Microelectron. Reliab. 2007. V. 47. P. 739.
- [10] Liub Jin-Gang, Ueda Mitsuru // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 8907.
- [11] Macdonald E.K., Shaver M.P. // Polym. Int. 2014. doi 10.1002/pi.4821
- [12] Parrod J., Elles J. // J. Polymer Science. 1958. V. 29. P. 411.
- [13] Ye Ji-Myoung, Maheswara Muchchintala, Do Jung-Yun // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. N 8. P. 2494.
- [14] You N.H., Higashihara T., Suzuki Y., Ando S., Ueda M. // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 480.
- [15] Liu J.G., Ueda M. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 8907.

- [16] Liu L., Zheng Z., Wang X.L. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. P. 1978.
- [17] Liu S.J., Tian L.Y., Zheng Z., Wang X.L. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 113. P. 3498.
- [18] Nemoto T., Konishi G., Funaoka M. // Polym. J. 2010. V. 42. P. 896.
- [19] Okutsu R., Suzuki Y., Ando S., Ueda M. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 6165.
- [20] Seto R., Kojima T., Hosokawa K., Koyama Y., Konishi G., Takata T. // Polymer. 2010. V. 51. P. 4744.
- [21] Gao C., Yang B., Shen J. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. P. 1474.
- [22] Zhang S.J., Li Y.F., Ma T., Zhao J.J., Xu X.Y., Yang F.C., Xiang X.Y. // Polym. Chem. 2010. N 1. P. 485.
- [23] Zenitz B.L. Patent US 4308382 A1, 1981.
- [24] Gao Chao, Ye Ting-Hong, Wang Ning-Yu, Zeng Xiu-Xiu, Zhang Li-Dan, Xiong Ying, You Xin-Yu, Xia Yong, Xu Ying, Peng Cui-Ting, Zuo Wei-Qiong, Wei Yuquan, Yu Luo-Ting // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2013. V.23. N17. P.4919.
- [25] Wang J. // JACS. 2009. V. 131. P. 8066.
- [26] Taillades J., Garrel L., Lagriffoul P.H., Commeyras A. // Bull. Soc. Chim. France. 1992. N 2. P. 191.
- [27] Mann S., Carillon S., Breyne O., Marquet A. // Chemistry. 2002. V. 8. N 2. P. 439.
- [28] Sola R., Brugidou J., Taillades J., Commeyras A., Previero A. // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. N 14. P. 1501.
- [29] Григорьев Г.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Часть 2. М.: Высшая школа, 1977. 264 с.
- [30] Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. 352 с.
- [31] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/acrylamide#section=Vapor-Density>
- [32] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/448273?lang=en®ion=RU>
- [33] Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1966. 1072 с.
- [34] Padron J.A., Carrasco R., Pellon R.F. // J. Pharm. Pharmac. Sci. 2002. V. 5. N 3. P. 258.
- [35] Dean J.A. In: Lange's Handbook of Chemistry. NY: McGraw-Hill, 1999. P. 1265.
- [36] Серова В.Н. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. N 7.
- [37] Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. 288 с.
- [38] Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2011. 384 с.
- [39] Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.mitsuichemicals.com/tpx_cha.htm
- [40] Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.zeon.co.jp/business_e/enterprise/speplast/speplast1.html#h2-3
- [41] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.tpu.covestro.com/en/Technologies/Properties/Optical-Properties>