

УДК 541.64

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СКОРОСТЬЮ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ХИМИЧЕСКИМ СДВИГОМ УГЛЕРОДА КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ α,α -ДИАЛКОКСИАЦЕТОФЕНОНОВ В СПЕКТРАХ ЯМР ^{13}C

© 1994 г. В. В. Шибанов, В. Л. Мизюк, И. И. Маршалок

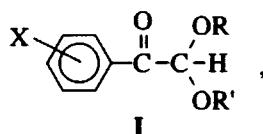
Украинский полиграфический институт им. И. Федорова
290020 Львов, ул. Подголоско, 19

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

Показано, что скорость фотоинициированной 2,2-диалкокси-1-арилэтанонами полимеризации метилметакрилата и их фотоинициирующая активность коррелируют с химическим сдвигом атома углерода карбонильной группы в спектрах ЯМР ^{13}C .

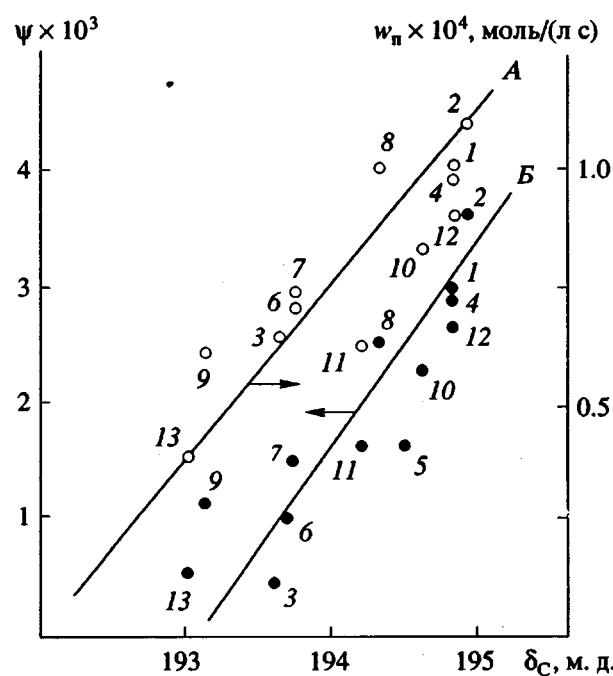
В настоящей работе нами впервые установлена корреляционная зависимость между скоростью фотоинициированной 2,2-диалкокси-1-арилэтанонами полимеризации метилметакрилата, а также их фотоинициирующей активностью и хим. сдвигом атома углерода карбонильной группы в спектрах ЯМР ^{13}C .

Исследовали производные ацетофенона общей формулы



где X = H, алкил, Hal, NO₂, Ph; R – алкил, замещенный алкил; R' – H, алкил, замещенный алкил; эти соединения синтезировали стандартным методом ацетализации альдегидов спиртами. Определены физико-химические свойства и спектральные характеристики (ЯМР ^1H и ^{13}C , УФ, ИК) указанных соединений. Полимеризацию метилметакрилата исследовали дилатометрическим методом на приборе и по методике [1]. Концентрация фотоинициаторов в метилметакрилате во всех случаях составляла 1×10^{-3} моль/л. Облучение ячейки дилатометра проводили полным светом ртутной лампы высокого давления ДРТ-400; интенсивность излучения (при 339 нм) равна 3×10^{-5} Эйнштейн/см², толщина поглощающего слоя 1.5 мм. Эффективность фотоинициирования радикальной полимеризации ψ определяли как произведение квантового выхода фотолиза инициатора ϕ на эффективность инициирования f по методике [2]. Погрешность в определении хим. сдвига в спектрах ЯМР ^{13}C ("Bruker", рабочие частоты 50 и 100 МГц) оценены нами в ± 0.15 м. д.; эффективности фотоинициирования $\pm 1 \times 10^{-4}$; скорости полимеризации $\pm 5 \times 10^{-2}$ моль/(л с).

Корреляционная зависимость между скоростью фотополимеризации w_n -метилметакрилата, инициированной соединениями I, эффективностью фотоинициирования ψ и хим. сдвигом δ



Зависимости скорости фотоинициированной полимеризации метилметакрилата (A) и эффективности фотоинициирования (B) от хим. сдвига углерода карбонильной группы в спектрах ЯМР ^{13}C 2,2-диалкокси-1-арилэтанонов. Значения радикалов в формуле I: R = R' = изо- C_3H_7 (1-9, 13), втор- C_4H_9 (10), н- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (11); R = н- C_7H_{15} , R' = OH (12); X = H (1, 10-12), 4-CH₃ (2), 4-OCH₃ (3), 4-изо- C_3H_7 (4), 4-Ph (5), 4-OPh (6), 4-Cl (7), 4-Br (8), 4-NO₂ (9), 3-Br (13).

сигналов их карбонильных групп показаны на рисунке. Обе зависимости линейны с коэффициентами корреляции 0.89 и 0.91 соответственно.

Установленные зависимости могут иметь важное значение для прогнозирования фотоинициирующей активности инициаторов в зависимости от их химического строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка, 1985.
- Шибанов В.В., Базылюк К.Ф., Маршалок И.И., Воронов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 115.

Correlation between Rate of Photoinitiated Polymerization and Chemical Shift of Carbonyl Carbon of α,α -dialkoxyacetophenones in ^{13}C NMR Spectra

V. V. Shibanov, V. L. Mizyuk, and I. I. Marshalok

Fedorov Printing Institute, Ukraine, ul. Podgolosko 19, L'vov, 290020 Ukraine

Abstract – It was shown that the rate of methyl methacrylate polymerization, photoinitIALIZED by 2,2-dialkoxy-1-arylethanones, and their photoinitilizing activity, correlate with chemical shift of carbonyl carbon in ^{13}C NMR spectra.