

紫外光固化聚多氟烷氧丙基甲基硅氧烷的研究*

卓仁禧 范昌烈 刘振华 娄 峽 傅 杰

(武汉大学化学系, 武汉)

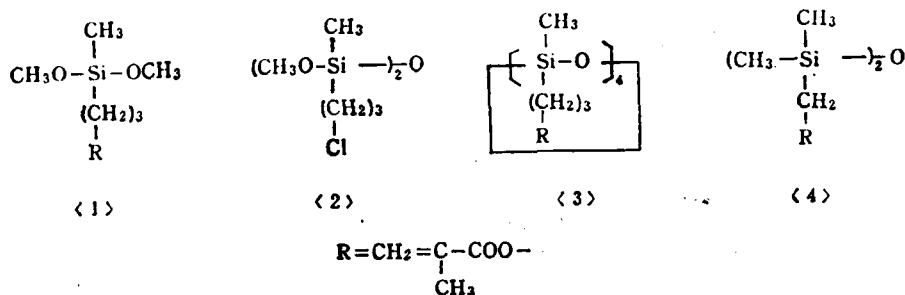
摘 要

本文报道几种紫外光敏有机硅单体: (γ -甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷, 1, 3, 5, 7-四(γ -甲基丙烯酰氧丙基)四甲基环四硅氧烷和 1, 3-双(甲基丙烯酰氧甲基)-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷的合成, 以及它们与 α H, α H, ω H-全氟烷氧丙基甲基环四硅氧烷的开环共聚反应, 制备了一系列新型光敏聚多氟烷氧丙基甲基硅氧烷。并初步研究了在紫外光辐照下, 这类光敏聚多氟烷氧丙基甲基硅氧烷的化学结构对固化速度的影响。

关键词 光敏聚硅氧烷、紫外光固化、氟烷基环硅氧烷、甲基丙烯酰氧丙基环硅氧烷、氟烷基聚硅氧烷

近十多年来, 紫外光固化聚有机硅氧烷的研究工作十分活跃^[1-3]。研究和应用较多的是游离基光交联型聚有机硅氧烷, 它通过分子中所带有的光敏基团如甲基丙烯酰氧基, 在光敏增感剂存在下, 经紫外光辐照, 发生游离基加成而交联固化^[4]。具有节省能源, 固化效果好, 对环境污染小等特点。

本文报道三种紫外光敏有机硅单体: (γ -甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷(1), 1, 3, 5, 7-四(γ -甲基丙烯酰氧丙基)四甲基环四硅氧烷(3)和 1, 3-双(甲基丙烯酰氧甲基)-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷(4)以及中间体 1, 3-双氟丙基-1, 3-二甲基-1, 3-二甲氧基二硅氧烷(2)的合成。

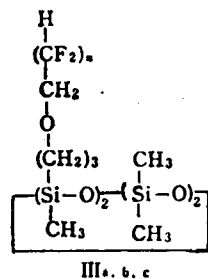
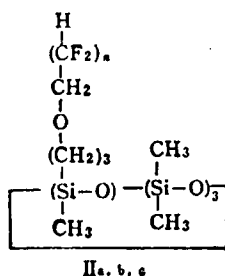
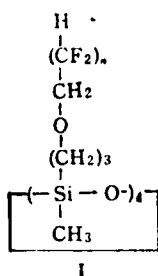


将单体(1)、(3)或(4)分别与四(α H, α H, ω H-全氟丙氧丙基)四甲基环四硅氧烷(I), α H, α H, ω H-全氟烷氧丙基七甲基环四硅氧烷(II₁₋₆)或二(α H, α H, ω H-全氟烷氧丙

* 1986 年 6 月 3 日收到。

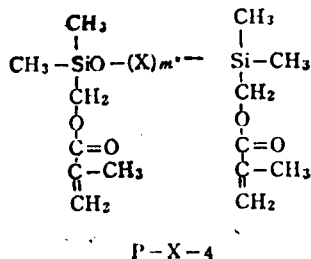
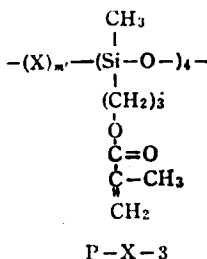
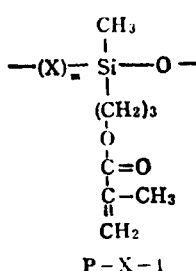
基)六甲基环四硅氧烷 (III_{a-c})^[5] 在浓硫酸催化下共聚, 合成了一系列含光敏基团 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-$ 的聚多氟烷氧丙基甲基硅氧烷。

1. 环体结构



a, n = 2; b, n = 4; c, n = 6

2. 光敏聚合物结构



X = I, II_{a-c}, III_{a-c}

聚合物用二苯甲酮光敏增感剂, 在紫外光照射下固化, 初步研究了光敏聚多氟烷氧丙基甲基硅氧烷的化学结构对固化速度的影响。

实 验 部 分

材料

七种 αH , αH , ωH -全氟烷氧丙基甲基环四硅氧烷 (I, II_{a-c}, III_{a-c}) 按文献[5]制备。 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷按文献[6]合成。

1,3-双氯甲基四甲基二硅氧烷按文献[7]合成; 甲基丙烯酸钾盐按文献[8]合成。

测试仪器

质子核磁共振谱用 Varian EM-360 型核磁共振仪测定, 紫外光谱用 UV-240 型紫外光谱仪测定, 红外光谱用 Nicolet 170 SX 型红外光谱仪测定, 所用质谱计为 MS (ZAB 3F) 型。

光敏有机硅单体的合成

(γ -甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷(1): 在装有搅拌器, 回流冷凝管, 氯化钙干燥管的 250ml 反应瓶中, 加入 27.5g (0.15mol) γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷, 18.6g (0.15mol) 甲基丙烯酸钾盐, 150ml DMF, 0.1g 二苯基十八冠-6, 2g 对苯二酚, 在 130—

140℃ 下搅拌 2.5 小时,冷却过滤,滤液减压蒸馏,得产物〈1〉14.4g (41.4%), 沸点 86—88℃/0.5mmHg.

分析 Si% 12.38(12.09);

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{HCCl}_3$) $\delta_{0.0}$ (3H, s SiCH_3), $\delta_{0.8}$ (2H m SiCH_2), $\delta_{1.36}$ (2H m

SiCH_2CH_2), $\delta_{1.85}$ (3H s $\text{C}=\text{C}-$), $\delta_{3.42}$ (3H s SiOCH_3), $\delta_{4.1}$ (2H t $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $\delta_{5.5}$ (1H s $\text{H}_\text{R}-\text{C}=\text{C}$), $\delta_{6.06}$ (1H s $\text{H}_\text{M}-\text{C}=\text{C}$).

UV λ_{max} (CHCl_3) 240nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 290nm ($n \rightarrow \pi^*$).

1,3-双氯丙基-1,3-二甲基-1,3-二甲氧基二硅氧烷(2): 在 250ml 反应瓶中,加入 45.5g (0.25mol) γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷,搅拌下滴加 2.24g (0.125mol) 蒸馏水,滴完后搅拌 10min,减压蒸馏,得 1,3-双氯丙基-1,3-二甲基-1,3-二甲氧基二硅氧烷〈2〉19g (47.8%), 沸点 128℃/0.07mmHg.

分析: Si% 18.06(17.59); Cl% 22.41(22.20).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{HCCl}_3$).

$\delta_{0.21}$ (6H s 2SiCH_3), $\delta_{0.87}$ (4H m 2SiCH_2), $\delta_{1.92}$ (4H m $2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$), $\delta_{3.6}$ (10H m $2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2SiOCH_3).

IR 1262 cm^{-1} , 768 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$); 1068—1096 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$); 1160—1182 cm^{-1} , 2837 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$); 2958 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$).

1,3,5,7-四(γ -甲基丙烯酰氧丙基)四甲基环四硅氧烷(3): 将 19g (0.06mol) 1,3-双氯丙基-1,3-二甲基-1,3-二甲氧基二硅氧烷(2)与 15g (0.12mol) 甲基丙烯酸钾盐在 150ml DMF 中反应,并加入 0.1g 二苯基十八冠-6 和 2g 对苯二酚,在 130—140℃ 反应 2.5 小时,反应完毕,冷却过滤,滤液减压蒸除 DMF 和低沸物,然后经柱层析,得 1,3,5,7-四(γ -甲基丙烯酰氧丙基)四甲基环四硅氧烷(3) 22.2g (80.2%).

MS EI Spectrum 70eV, $\text{M}^+ = 744(\text{M}745)$.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{HCCl}_3$) $\delta_{0.15}$ (12H s 4SiCH_3); $\delta_{0.62}$ (8H m 4SiCH_2); $\delta_{1.75}$ (8H m

$4\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); $\delta_{1.90}$ (12H s $4\text{C}=\text{C}-$); $\delta_{4.06}$ (8H t $4\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); $\delta_{5.5}$ (4H s $4\text{H}_\text{R}-\text{C}=\text{C}$); $\delta_{6.03}$ (4H s $4\text{H}_\text{M}-\text{C}=\text{C}$);

IR 1262 cm^{-1} , 758—801 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$); 1167 cm^{-1} , 2891 cm^{-1} , ($\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$); 1080 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$); 2958 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$); 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); 3105 cm^{-1} , 1511 cm^{-1} ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$).

UV (HCCl_3) λ_{max} : 247nm ($\pi \rightarrow \pi^*$); 286nm ($n \rightarrow \pi^*$).

1,3-双(甲基丙烯酰氧甲基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(4): 用 34g (0.15mol) 1,3-双氯甲基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和 37.2 (0.30mol) 甲基丙烯酸钾盐,在与(1)相同的条件下反应,制得 1,3-双(甲基丙烯酰氧甲基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(4) 36g (74%), 沸点 128—129℃/0.2mmHg (195℃/4.3mmHg^[9]).

分析 Si% 16.68(16.57).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{HCCl}_3$)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \delta_{0.0}(12\text{H s } 4 \text{ SiCH}_3); \delta_{1.76}(6\text{H s } 2\text{C}=\text{C}-); \delta_{5.3}(2\text{H s } 2\text{H}_{\text{H}}-\text{C}=\text{C}); \delta_{3.6}(4\text{H s } \\ -\text{CH}_2\text{SiOSiCH}_2); \delta_{5.85}(2\text{H s } 2\text{H}_{\text{H}}-\text{C}=\text{C}). \end{array}$

UV (HCCl_3) λ_{max} : 240nm($\pi \rightarrow \pi^*$), 290nm($n \rightarrow \pi^*$).**光敏聚多氟烷氧丙基甲基硅氧烷的制备**

将 αH 、 αH 、 ωH -全氟烷氧丙基甲基环四硅氧烷与光敏有机硅单体按表 1 中的配比加入反应瓶,并在每克环四硅氧烷中加入 1 滴浓硫酸作催化剂,室温下搅拌 2—2.5 小时,经洗涤干燥,减压蒸馏,除去溶剂和低沸物,制得光敏聚多氟烷氧丙基甲基硅氧烷 P-X-1、P-X-3 和 P-X-4 (见结构式)。用沸点升高法(丙酮溶剂)测得各聚合物的分子量($\bar{M}_n$) 在 1000—5000 之间。

光固化实验和光敏聚合物中光敏基团摩尔含量的测定

将光敏聚合物与约 3% (W/W) 的二苯甲酮混合均匀,在 $2.5 \times 7.5\text{cm}^2$ 的玻璃片一端约三分之一的表面上涂布,然后交错贴上另一块玻璃片,在 125W 紫外灯下 8—9cm 处照射使其固化,记下固化所需时间(见表 1)。

以 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷为标样,配制不同浓度的氯仿溶液,用 UV-240 型紫外光谱仪制定工作曲线,即光敏基团 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-$ 的摩尔-吸收曲线。然后,称取重量为 W 的光敏聚合物,用氯仿稀释同样的倍数,在紫外光谱仪上测出其

表 1a 紫外光敏型聚合物的投料比、产率、光敏基团含量及固化时间

聚 合 物 P-X-N	投料比(%)* $\frac{W_N}{W_X} \times 100$	产率(%)	光敏基团含量(%) $\frac{R}{W/M} \times 100$	固化时间
I 1	2	84.02	3.32	3'30''
3	2	68.45	9.80	3'10—15''
4	2	78.00	17.61	>30'
II _a 1	2	74.00	1.03	35''
1	3	73.50	1.79	25''
1	5	85.82	1.24	25—35''
3	2	81.85	1.92	25''
4	2	81.33	4.93	2'20''
II _b 1	2	76.00	1.02	1'25''
1	3	63.50	1.75	2'10—15''
1	5	69.00	4.51	50''
3	2	72.50	2.28	3'10—20''
4	2	77.75	7.17	3'30''
II _c 1	2	80.67	1.37	1'5—10'
1	5	95.25	5.01	40—45''
1	7	81.50	8.89	40''
3	2	75.05	5.74	1'10''
4	2	78.00	9.31	2'40''

表 1b 紫外光敏型聚合物的投料比、产率、光敏基团含量及固化时间

聚 合 物 P-X-N	投料比(%) [*] $\frac{W_N}{W_X} \times 100$	产率(%)	光敏基团含量(%) $\frac{R}{W/M} \times 100$	固化时间
III _a 1	2	85.00	5.47	50''
1	5	87.00	3.02	45—50''
1	7	90.35	7.63	35—40''
3	2	85.82	7.15	45—50''
4	2	88.00	16.85	2'
III _b 1	2	78.00	2.76	1'
1	3	68.50	3.24	45''
1	5	82.00	8.00	25''
1	7	86.07	11.37	23—25''
3	2	75.00	5.84	25''
4	2	83.50	7.36	1'30''
III _c 3	2	76.50	6.83	3'30''
4	2	66.00	8.69	2'50''

* W_N 为光敏有机硅单体的投量(g); W_X 为环体 X 的投料量(g)。

中所含 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-$ 的摩尔数,并按下式计算该光敏聚合物中光敏基团的摩尔含量,列于表 1。

$$\frac{R}{W/M} \times 100\%$$

R 为测得样品中光敏基团的摩尔数; W 为称取样品的重量(g); M 为样品中结构单元的摩尔重量(以参加聚合的环体 X 的分子量计)。

结 果 与 讨 论

本文报道了三种光敏有机硅单体〈1〉、〈3〉和〈4〉及中间体〈2〉的合成,并用核磁、红外和紫外光谱及元素分析鉴定了它们的化学结构。产物(4)曾有文献报道,产率为 50%^[9],我们改进反应条件,采用二苯基十八冠-6 作相转移催化剂,提高产率达 74%。在类似的反应条件下,光敏单体(3)的产率也较高(80.2%),而(1)的产率只有 41.4%,这是因为〈1〉具有两个 $\text{Si}-\text{OCH}_3$, 在高温下,易缩合成二聚或其它低聚体,使产率较低。而(3)和(4)的起始反应物为二聚体,本身结构又较〈1〉稳定(无进一步缩合的基团),因而产率较高。

我们原拟用 1,3-双氯丙基-1,3-二甲基-1,3-二甲氧基二硅氧烷〈2〉与甲基丙烯酸钾酯反应,制备与〈4〉的结构类似的光敏有机硅单体,但反应的主要产物(80.2%)经质谱及核磁共振谱鉴定,具有如(3)所示的化学结构,这可能是由于溶剂 DMF 中含的微量水及反应和蒸馏时较高的温度导致 $\text{Si}-\text{OCH}_3$ 水解缩合或热缩合,从而使反应主要得到 1,3,5,7-四(γ -甲基丙烯酰氧丙基)四甲基环四硅氧烷(3)。

将光敏有机硅单体〈1〉、〈3〉和〈4〉与多氟烷氧丙基甲基环四硅氧烷在硫酸催化下共聚,制备了一系列光敏聚多氟烷氧丙基甲基硅氧烷。图 1 和 2 分别是光敏聚合物的

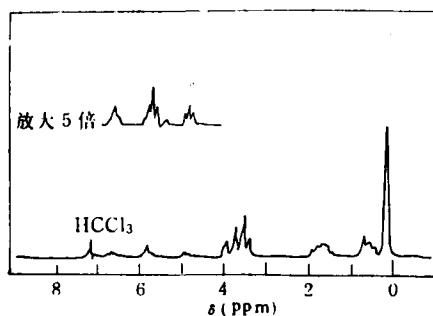


图 1 聚合物 P-I-1 的核磁共振谱

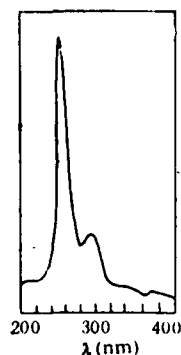


图 2 聚合物 P-I-2 的紫外光谱

$^1\text{H-NMR}$ 和 UV 谱图。与相应的光敏有机硅单体的光谱图比较, 聚合物中保留了光敏基团 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-$ 中质子的核磁共振峰和双键的紫外吸收峰。

表 1 中列出了所有光敏聚合物中, 光敏基团 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-$ 的摩尔含量及这些预聚物在紫外光照射下的固化时间。从表 1 中数据可以看到:

1. 用同一种环体与光敏单体 (1) 共聚, 共聚物中光敏基团含量越高, 则固化时间越短。

2. 当参加共聚的环体相同, 且聚合物中光敏基团含量相近时, P-X-1 和 P-X-3 的固化时间都比 P-X-4 短。这是由于单体(1)和(3)结构相似, 而(4)则是单官能团的封链剂, 共聚制得的聚合物分子量较低; 另一方面, (4)的光敏基团比较靠近硅氧主链, 受到一定的屏蔽作用, 因此, 导致固化时间延长。

3. 对于同一种光敏单体与不同含氟环体共聚所得的共聚物, 若甲基丙烯酰氧基团含量相近时, 多氟烷氧丙基甲基硅氧链节与二甲基硅氧链节之比越大, 则固化时间越长, 多氟烷基侧链较长的聚合物, 其固化时间也愈长。这表明, 加长侧链会阻碍光敏基团的相互碰撞, 不利于交联固化。

参 考 文 献

- [1] 金正中, 涂料工业, 1978, 2, 42.
- [2] Pelgrims, J., *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, 1978, 61, 114—118.
- [3] Saraya, S. and Hashimoto, K., *Modern. Paint and Coatings*, 1980, 9, 37.
- [4] 包启宇, 涂料工业, 1982, 3, 44.
- [5] 卓仁禧, 刘振华, 姜映, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 北京, 1985.
- [6] Ryan, J. W., Menie, G. K. and Speier, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 3601.
- [7] Krieble, R. H. and Elliott, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 1810.
- [8] Bondaryuk, F. N., Korshunov, M. A., Kolchina, K. N. and Mikhlin, V. S., *USSR*, 331, 057; *Chem. Absr.*, 77, 49099t.
- [9] Peppas, N. A., Yang, M. W. H. and Napp, S. J., *Polymer Preprints*, 1983, 24(1), 5.

STUDY ON UV-CURING POLY (α H, α H, ω H- PERFLUOROALKOXYPROPYLMETHYLSILOXANE)

ZHUO Renxi, FAN Changlie, LIU Zhenhua, LOU Xia and FU Jie

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

In this paper, we report the preparation of three UV-sensitive organosilicon monomers, (γ -methacryloxy) propylmethyldimethoxysilane, 1,3,5,7-tetra(γ -methacryloxypropyl) tetramethylcyclotetra-siloxane, and 1,3-di(methacryloyl netyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane. By the copolymerization of these monomers with α H, α H, ω H-perfluoroalkoxypropylmethylecyclotetra-siloxanes, we synthesized a series of new UV-sensitive α H, α H, ω H-perfluoroalkoxypropyl-siloxanes, and studied the influence of the chemical structure of these polyorganosiloxanes on curing speed under UV radiation.

Key words Photosensitive polysiloxane, UV-curing, Fluoroalkylcyclotetra-siloxane, Methacryloxypropylcyclotetra-siloxane, Fluoroalkylpolysiloxane