

· 研究简报 ·

硅醚-有机铝体系引发氧化环己烯光开环聚合*

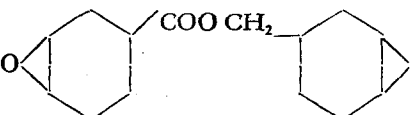
曹维孝 穆怀萍 张 骊 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

关键词 氧化环己烷、开环聚合、光分解

环氧化合物的光开环聚合一般采用正离子光引发剂, 常用的有重氮盐、硫鎓盐和碘鎓盐⁽¹⁾。它们在光照下产生 Lewis 酸引发环氧化物开环聚合, 由于 Lewis 酸对金属有强的腐蚀性, 从而限制了它们在光固化涂料的应用。

近年, Hayase 等报道了一种新型光引发剂, 是由硅醚和有机铝组成, 用它固化端基

为氧化环己烯型环氧树脂如  (celloside 2021) 的固

化, 具有速度快, 用量少, 腐蚀性小, 绝缘性好等优点^(2,3), 其腐蚀性还不到用一般强酸型引发剂的千分之一而绝缘性提高近 100 倍, 所以是很有应用前景的光引发体系。本文研究用此光引发体系进行氧化环己烯开环聚合。

本文用的硅醚是邻硝基苄基三苯基硅醚 (NBTE), 从邻硝基苄醇与三苯基氯硅烷合成⁽³⁾, 系无色结晶, m. p 121—131°C, 产率 50.4%。氧化环己烯从环己烯经邻氯环己醇再脱氯化氢制备⁽⁴⁾, B. P. 129—131°C, $n_D^{20} = 1.4519$, 产率 65%。三乙酰乙酸乙酯铝 (TAA) 根据文献 5 制备, 产率 70%, m. p 76°C。光聚合在硬质玻璃管中进行, 500W 高压汞灯为光源, 照距 32cm。聚合物分子量采用吡啶-醋酸酐方法测定。光分解用四氢呋喃作溶剂, 石英池中进行, 由紫外光谱仪监测光分解产物。

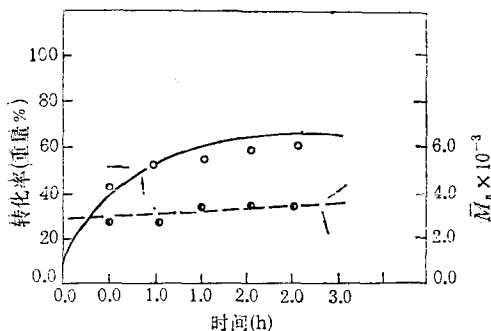


图1 NBTE/TAA 引发氧化环己烯光聚合的转化率, 分子量与时间关系 (本体, 室温)

[NBTE] = [TAA] = 0.15% m.cle (对氧化环己烯)

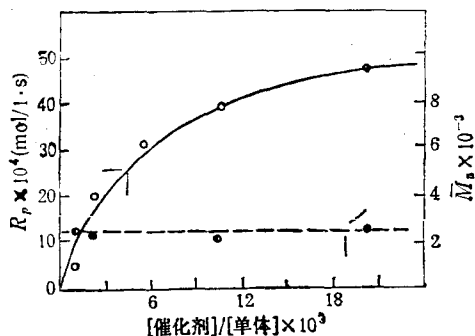


图2 光引发剂浓度对聚合速度与分子量影响 (本体, 室温)

[NBTE] = [TAA]

* 1987 年 9 月 4 日收到; 国家自然科学基金资助课题。

图 1 表示氧化环己烯聚合时的转化率与分子量。转化率开始时增加较快, 随后转慢, 分子量随时间变化不大。

图 2 表示引发剂浓度对聚合速度与分子量的影响。结果是引发剂量增加, 聚合速度增加, 分子量无明显变化。

引发剂中 NBTE 或 TAA 比例变化对聚合速度的影响列于表 1, 表明 NBTE 增加, R_p 增加, 而 TAA 增加时, R_p 反而下降。

表 1 NBTE/TAA 对氧化环己烯聚合速度影响

氧化环己烯 (g)	NBTE (mg)	TAA (mg)	NBTE/TAA (mol/mol)	$R_p \times 10^4 (\text{mol/l} \cdot \text{s})$
2	80	32	2/1	39.2
2	40	32	1/1	32.2
2	40	64	1/2	24.0

NBTE/TAA 的光引发活性与 NBTE 容易光解有关。光解很可能经 NBTE 单重激发态进行的, 因为二苯酮等三重态敏化剂不影响它的光分解速度。研究 NBTE 光照下紫外吸收光谱的变化, 可观察到 260nm 吸收峰随光照有明显变化 (图 3-a), 在约 285 和 320nm 处产生新吸收峰, 20 分钟之后, 此两峰不断下降, 表明光解产物亦是不稳定的。NBTE 光解中的一个产物证明是三苯基硅醇, 另一个产物尚不太清楚, 但似乎含有邻硝基苄基的结构, 因为 20 分钟后的光解图谱与邻硝基苄醇的光解图谱 (图 3-b) 相似。

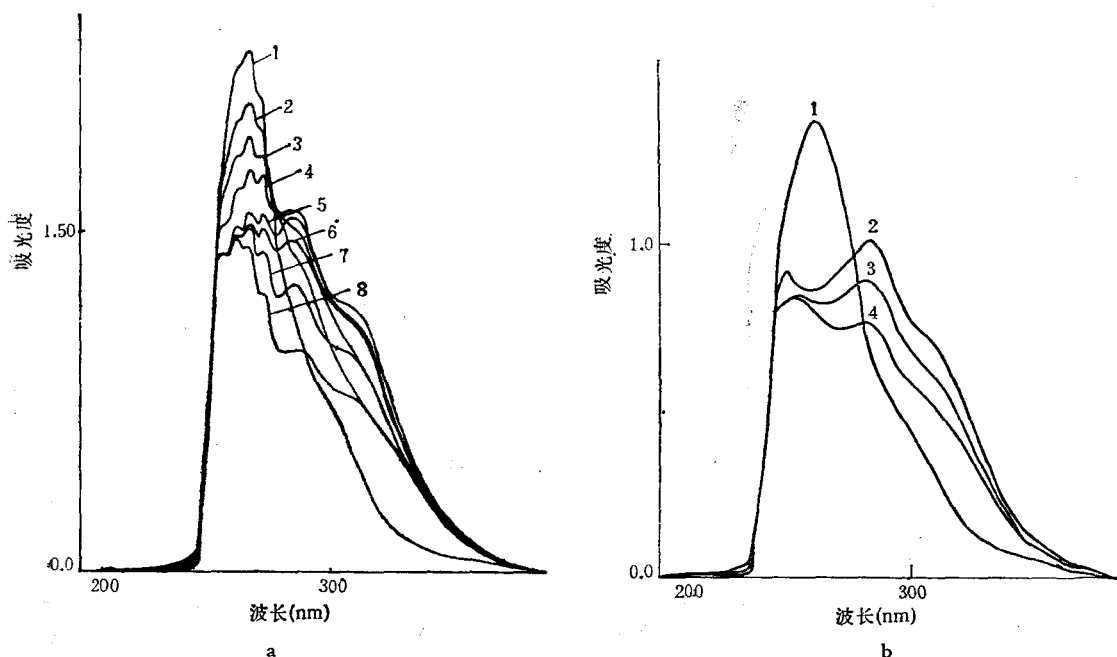
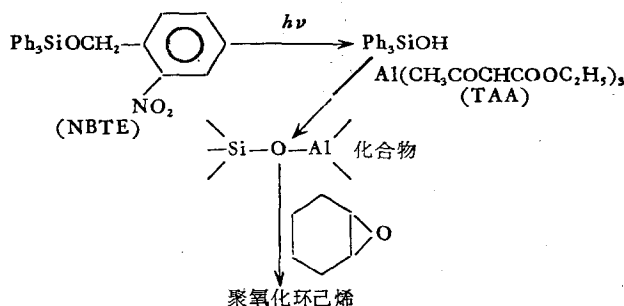


图 3 NBTE($2.52 \times 10^{-4} \text{M}$)、邻硝基苄醇 ($1.8 \times 10^{-4} \text{M}$) 光照下紫外吸收光谱的变化 (四氢呋喃为溶剂) 30W 高压汞灯, 照距 5cm

光照时间(分): a: 1, 0; 2, 3; 3, 6; 4, 10; 5, 20; 6, 30; 7, 40; 8, 50.

b: 1, 0; 2, 20; 3, 30; 4, 40

邻硝基苄醇以及它与 TAA 的组合都不引发氧化环己烯光聚合, 真正起引发作用的是三苯基硅醇。硅醇与有机铝化物组成正离子引发体系已有研究, 机理还不很清楚, 但认为与形成 —Si—O—Al— 键有关^[6], 从而 NBTE/TAA 引发氧化环己烯光开环聚合机理大致可表示为:



根据这一机理, NBTE/TAA 用作光引发剂时, 不像硫锡盐、碘锡盐产生 Lewis 酸, 从而其固化物对金属腐蚀性小, 同时亦改善了电绝缘性能。

参 考 文 献

- [1] Allen, R. S., *Developments in polymers, Photochemistry-2* Appl. Sci. Publisher LTD, 1981, p1-39.
- [2] Hayase, S., Onishi, Y., Suzuki, S., Wada, M.; *Eur. Pat. Appl. EP*. 91131, 1983.
- [3] 早濑修二, 大西廉伸, 铃木修一, 和田守一; *日本化学会志*, 1985(3), 328.
- [4] Venturello, C., Alner, A., Ricci, M., *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 3831; Gilman, H., Ed., *Organic Syntheses*, Collective 1, p 185.
- [5] Fenelius, Ed., *Inorganic Syntheses*, vol.2, p25; Gilman, H., Ed., *Organic Syntheses*, Collective 2, p599.
- [6] Saegusa, T., Ueshima, T., Kato, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1968, 41, 1694.

STUDY ON THE PHOTOPOLYMERIZATION OF CYCLOHEXENE OXIDE USED SILYL ETHER-ALUMINIUM COMPOUND AS CATALYST

CAO Weixiao, MU Huaiping, ZHANG Li and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The ring-opening photopolymerization of cyclohexene oxide using o-nitrobenzyltriphenylsilyl ether (NBTE)-Tris(acetylacetonato) aluminium (TAA) as catalyst has been studied. The conversion of polymerization and the molecular weight of polymer as well as the photolysis of NBTE were determined. The tentative mechanism of polymerization was preliminary proposed.

Key words Cyclohexene oxide, Ring-opening polymerization, Photolysis