

· 研究简报 ·

脂环族环氧树脂和螺环原碳酸酯的光引发
正离子共聚合*

马满珍 遠藤剛**

(西北工业大学 405 教研室, 西安, 邮政编码: 710072)

关键词 脂环族环氧树脂、螺环原碳酸酯、光引发、正离子共聚合

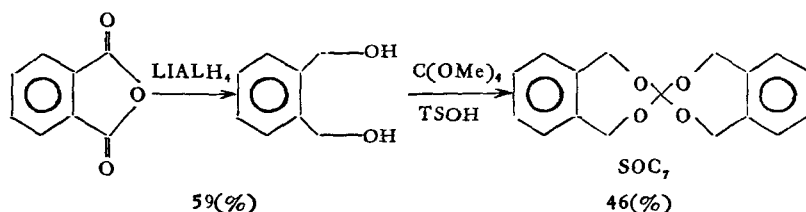
无收缩单体-1,6,8, 13-四氧螺[7,7]十三碳烷 (SOC_7) 和 3,4-环氧基环己烷甲酸 3',4'-环氧基环己烷甲酯 (ERL-4221) 的光引发正离子共聚合的研究结果表明, 少量 SOC_7 加到 ERL-4221 体系中可抑制固化收缩没有明显降低热性能。ERL-4221 对 SOC_7 的合适克分子比为 4 比 1, 由此得到 T_g 为 203°C 而聚合时体积收缩为 4.4% 的交联共聚物。

$^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR 谱、 T_g 和 T_d 分别以 JASCO FT/IR-3、JEOL PMX-60Si 波谱仪和 SEIKO DSC-41 M 测定的。

1. 1,6,8, 13-四氧螺[7,7]十三碳烷 (SOC_7) 的合成

SOC_7 是参照文献[2], 并且有较大改进合成的。其合成步骤和分析数据列于简图 1 和表 1。

简图 1

**表 1** SOC_7 的分析数据

分子式 mp*($^\circ\text{C}$)	FT-IR ^b (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}(\delta^c)$
$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4(264)$	3067, 3028, 2976, 2932, 2881, 1498, 1446, 1211, 1161, 1141, 1120, 1103, 997, 972, 784.	4.93(S, 8H, OCH_2) 7.16(S, 8H, Ar)

(a) 文献值 $261-263^\circ\text{C}$ 。(b) KBr , (c) d_6 -二甲基亚砜作溶剂。S. singlet.

* 1990 年 5 月 14 日收到。

** 日本东京工业大学资源化学研究所。

2. SOC₇ 和 ERL-4221 的光共聚合

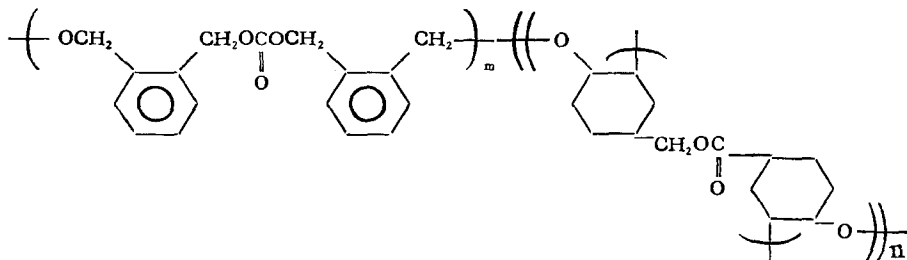
二[4-(苯基烷代苯基)硫]苯基硫化物-双-六氟锑酸盐 (SP-170) 光引发剂和 ERL-4221 是由日本 ADEKA OPTOMER 化学工业公司提供的。含有一定量光引发剂的 SOC₇ 和 ERL-4221 的本体光聚合是在以通常反复冷却、抽空脱氧和充氮密封的 50 毫升派热克斯管中进行的, 光照射装置是 400 W 高压水银灯。配方、光聚合条件和分析数据列于表 2。

表 2 SOC₇ 和 ERL-4221 的光聚合条件和分析数据

序号	毫克分子比			光聚合条件	凝胶含量* (%)	T _g (°C)	T _d (°C)
	ERL-4221	SOC ₇	光引发剂				
1	0.4	0.1	SP-170(g) 0.02	高压汞灯 (400W, >300 nm) 照射时间 (h) 4	100	203	326
2	0.4	0.2	0.02	5	100	151	368
3	0.4	0.2	0.02	6	100	156	390
4	0.4	0.3	0.02	5	100	127	280

注: 用索氏提取器提取 8 小时后的丙酮不溶物 (W%);

结构式如下:



由元素分析结果算得组成为:

No1 $m = 78, n = 22$;

No2 $m = 85, n = 15$;

No3 $m = 85, n = 15$;

No4 $m = 90, n = 10$.

3. SOC₇ 和 ERL-4221 的光共聚合行为

以文献[1]和实验为依据, 我们想提出 SOC₇ 和 ERL-4221 的光引发正离子共聚合的机理示于简图 2。如图 1 所示, SOC₇/ERL-4221/SP-170 体系在波长 300 nm 光照下, 表示环氧基、酯基和羰基的特征吸收峰 (916 cm^{-1} , 1174 cm^{-1} 及 1743 cm^{-1}) 处随照射时间增加而逐渐减弱, 这与图 2 $^1\text{H-NMR}$ 谱图结果一致。用几种光聚合条件 (见表 2) 得到高收率呈白色共聚物固体, 而 ERL-4221 的均聚物是无色透明体, 这也足以证明是共聚。

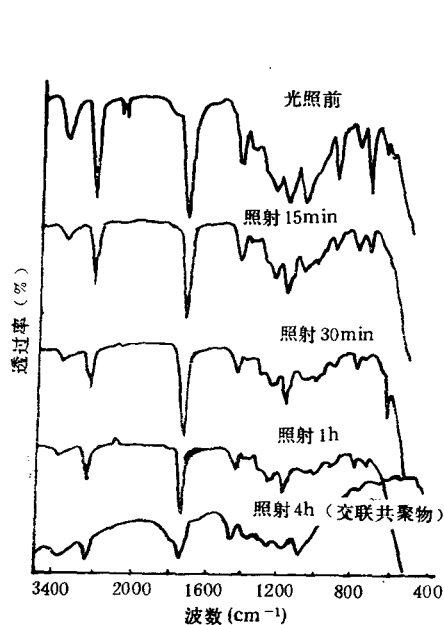


图1 SOC₇/ERL-4221/SP-170 体系在光照前和分别光照 15 min、30 min、1 h 和 4 h 后的 FT-IR 谱图

ERL-4221 0.4 m(mol)

SOC₇ 0.1 m(mol)

SP-170 0.02 g 结构式如前所示。

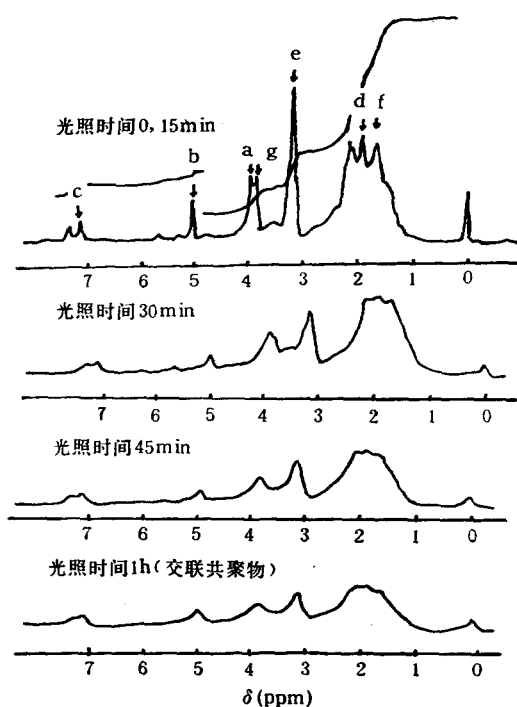
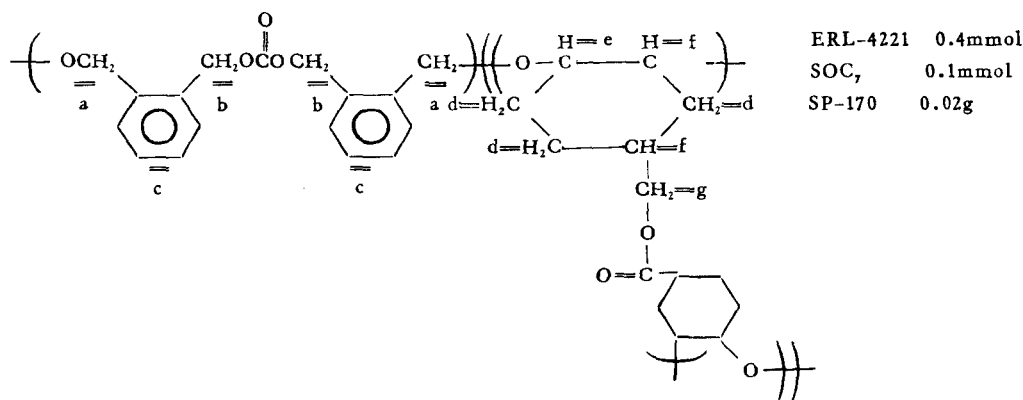


图2 SOC₇/ERL-4221/SP-170 体系光照前后的 ¹H-NMR 谱图

光照条件: 氙水银灯, 300 nm; 溶剂: CDCl₃。

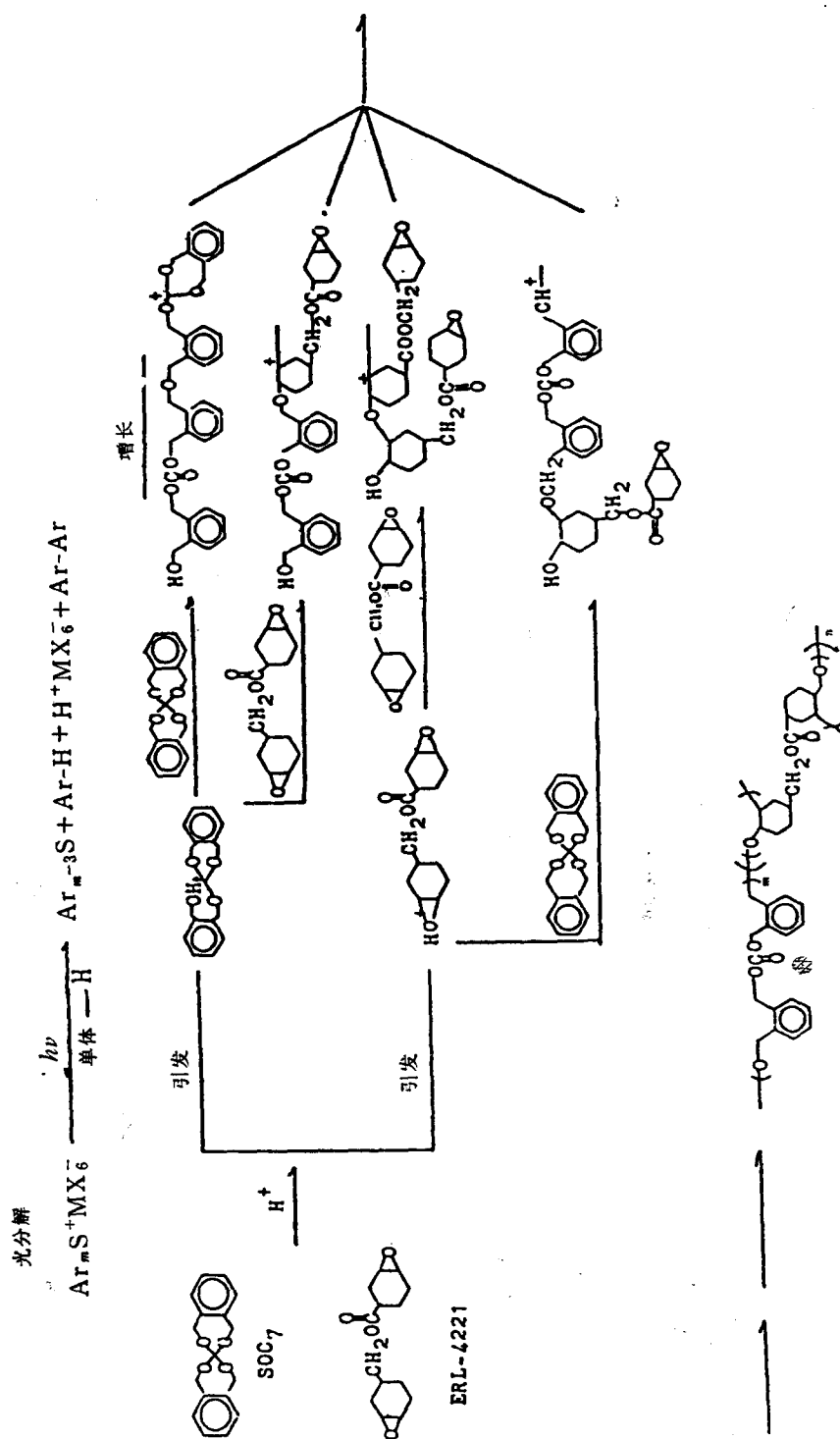


4. SOC₇ 含量对 T_g 和聚合时体积收缩的影响

由于 ERL-4221 和 SOC₇ 的化学结构不同,前者环氧基直接连接在脂环上,固化后将得到含脂环紧密刚性高分子结构,耐热性较好但固化时体积收缩较大。而后者开环后,

在分子链 中不存在内旋转很困难的键,刚性较小,而且

SOC₇ 在聚合时会发生体积膨胀。因此,两者共聚时, SOC₇ 的含量对共聚树脂性能的影响



响是多方面的。SOC₇ 含量对 T_g 和聚合时体积收缩的影响如图 3 和图 4 所示。

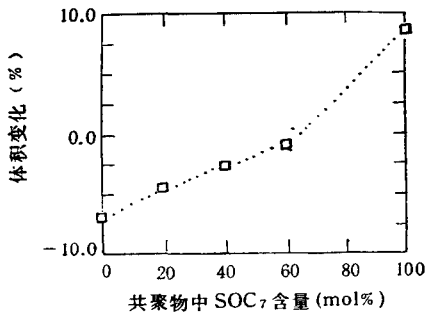


图 3 SOC₇ 含量对光聚合体积收缩的影响

实验方法: 参考文献[4]; 实验条件: 氙水银灯照射 6 小时。

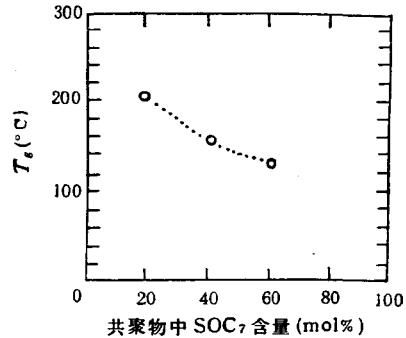


图 4 交联共聚物的玻璃化温度和 SOC₇ 含量的关系

图 3 结果表明, 无收缩单体 SOC₇ 可抑制 ERL-4221 的体积收缩, 但如图 4 所示, SOC₇ 用量要合适, 否则会导致共聚物的 T_g 很快移向较低温度, 致使耐热性下降, 这可能由于 SOC₇ 的开环和交联密度的降低。实验结果表明 ERL-4221 对 SOC₇ 的合适克分子比为 4 比 1。由此可得到 T_g 为 203°C 而体积收缩为 4.4% 的共聚物。

参 考 文 献

- [1] Criveilio, J. V. and Lam, J. H. W., *Macromolecules*, **1977**, 10, 1307; idem: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1979**, 17, 977.
- [2] Takata, T. and Endo, T., *Macromolecules*, **1988**, 21, 900.
- [3] Nakanishi, F., Yamada, K. and Nakanishi, H., *J. Polym. Sci.*, **1988**, 26, 330.
- [4] Takara, T. and Endo T., *Polymer preprint Jpn.*, **1988**, 37, 1559.
- [5] Watt, W. R., Hoffman, H. T. and Yang, L. S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 1789.

PHOTOINITIATED CATIONIC COPOLYMERIZATION OF AN ALICYCLIC EPOXY COMPOUND AND A SPIROORTHOCARBONATE

MA Manzhen and Takeshi ENDO

(Northwestern Polytechnical University, Xian, Post code: 730072)

ABSTRACT

This article describes the photoinitiated cationic copolymerization of 1,6,8,13-tetraoxaspiro [7,7] tridecanes (SOC_7), unconstrictive monomer, and 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexane carboxylate (ERL-4221). The test results show that the addition of a small amount of SOC_7 to ERL-4221 system results in suppressing shrinkage without significantly degrading the thermal properties. The proper mol ratio of ERL-4221 to SOC_7 is 4:1. A crosslinked copolymer having T_g 230°C and volume shrinkage below 4.4% on photocopolymerization is obtained.

The elemental analysis, FT-IR and ^1H -NMR spectra were shown respectively for characterization of the photocopolymer.

Key words Alicyclic epoxy resin, Spiroorthocarbonate, Photoinitiation, Cationic copolymerization