

NOTES

Untersuchung von Fotopolymeren. XII. Synthese von Fotopolymeren durch kationische Polymerisation von Vinyloxiäthylacrylat und Vinyloxiäthylsolvat in einigen Acrylestern

EINLEITUNG

Es ist bekannt¹ dass Vinyläther durch kationische und radikalische Katalysatoren polymerisiert werden, nicht aber durch anionische Katalysatoren; andererseits werden Acrylester durch anionische und radikalische Katalysatoren polymerisiert, nicht aber durch kationische Katalysatoren.

Die selektive Polymerisation der Monomeren mit beiden funktionellen Gruppen, d.h. Vinyläther und Acrylester, wurde beschrieben.^{2,3}

In vorausgegangenen Arbeiten beschrieben wir^{4,5} die Kinetik der kationischen Polymerisation von Vinyloxiäthylacrylat (VAA) in Toluol mittels $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und die Synthese von Fotopolymeren durch kationische Copolymerisation von VAA und Vinyloxiäthylcrotonat (VOAC) mit anderen Vinyläthern in Toluol.

Kürzlich sind foto-induziert gehärtete Beschichtungen beschrieben worden.⁶⁻⁹ Sie wurden im allgemeinen hergestellt durch Prozesse welche aus der Synthese von foto-crosslinking Polymeren, Isolierung und Reinigung der Polymeren und ihrer Auflösung in foto-polymerisierbaren Monomeren bestanden. Diese foto-crosslinking Polymere waren sehr instabil und ihre Handhabung war sehr schwierig.

Wir berichten in dieser Arbeit über eine neue präparative Methode die untersucht wurde durch selektive kationische Polymerisation von VAA, Vinyloxiäthylsolvat (VAS), und VOAC in einigen Acrylestern unter Verwendung von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

EXPERIMENTELLES

Substanzen

VAA (73–75°C/15 mm Hg), VAS (91–92°C/1 mm Hg) und VOAC (76–78°C/5 mm Hg) wurden durch Kondensationsreaktion von 2-Chlorethylvinyläther mit jeweils Kaliumacrylat, Kaliumsolvat und Kaliumcrotonat hergestellt nach der im vorausgegangenen Bericht⁵ beschriebenen Methode. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (67–68°C/41 mm Hg) wurde durch Destillation gereinigt. Weiterhin wurden Acrylester als Lösungsmittel für die kationische Polymerisation, Monomethoxyhydrochinon (MH) als Inhibitor für eine thermische Polymerisation sowie Benzoäthyläther (BAA) als Initiator für die Fotopolymerisation verwendet.

Kationische Polymerisation von VAA

Die kationische Polymerisation von VAA wurde in der folgenden Weise durchgeführt. Eine Katalysatorlösung wurde, zu einer Lösung des Monomeren bei konstanter Temperatur in einem Vierhalskolben versehen mit einem Thermometer unter Einleitung von trockenem Stickstoff zugefügt. Nach 30 min wurde die Polymerisation durch Zugabe einer kleinen Menge Äthanol gestoppt, welche ca. 0.1 g MH enthielt.

TABELLE I
 Polymerisationsbedingungen und Ergebnisse^a

No.	Monomer, g	Lsgm., g	BF ₃ ·(C ₂ H ₅ O) ₂ in Lösung, ml	Reakt. Temp., °C	\bar{M}_n	\bar{M}_w	M_w/M_n	Visk., pois/ 25°C	Härt. Zeit, Sekunde
1	VAA(60)	TMPT(40)	0.04(10)	15-35	6530	17000	2.6	13	1
2	VAA(70)	MMA(30)	0.04(5)	18-23	11160	89990	8.1	55	3
3	VAA(70)	MMA(30)	0.15(10)	15-25	1100	8960	8.5	17.2	3
4	VAA(60)	2-EHA(40)	0.02(10)	5-25	610	19620	32	2.0	7
5	VAA(35) IBVA(35)	MMA(30)	0.10(10)	15-25	1040	6100	5.9	9.2	3
6	VAA(30) IBVA(30)	MMA(40)	0.02(5)	17-23	5920	64000	7.8	7.1	3
7	VAA(10) IBVA(50)	MMA(40)	0.04(5)	17-23	5970	101200	17	21.3	10
8	VAS(60)	TMPT(40)	0.04(10)	15-35	5920	26500	4.5	17	1
9	VAS(70)	MMA(30)	0.04(5)	15-25	8080	59300	7.2	38	3
10	VAS(60)	2-EHA(40)	0.02(10)	15-35	790	16490	21	5.0	5
11	VAS(60)	OA(40)	0.02(5)	15-25	980	42400	43	7	7
12	VAS(60)	4G(40)	0.04(10)	15-25	550	13400	24	6	1
13	VAS(30) IBVA(30)	TMPT(40)	0.04(5)	20-50	790	6980	8.8	15	1
14	VAS(30) IVBA(30)	MMA(40)	0.04(5)	20-30	7620	68700	9.0	7.7	3
15	VAS(10) IVBA(50)	MMA(40)	0.04(5)	18-22	7790	114000	15	43	10
16	VOAC(60)	2-EHA(40)	0.04(5)	10-38	—	—	—	7.8	10

^a Reaktionszeit, 30 min; \bar{M}_n , Nummer-Durchschnitts Molekulargewicht; \bar{M}_w , Gewichtsdurchschnitts Molekulargewicht; TMPT, Trimethylolpropantriacrylat; MMA, Methylmetacrylat; 2-EHA, 2-Athylhexylacrylat; OA, *n*-Octylacrylat; 4G, Tetraäthylenglykoldiacrylat; IBVA, Isobutylvinyläther; Härt. Zeit, der Klebfreizeiten zu den Fingertasten.

Kationische Polymerisation von VAS und VOAC

Die kationische Polymerisation von VAS und VOAC wurde in der gleichen Weise wie die von VAA durchgeführt.

Bestimmung der Viskosität und des Molekulargewichts

Die Viskosität der Polymerlösungen wurde mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt (Tokyo I Keiki Co., Modell BL).

Das Molekulargewicht der Polymerlösungen, reduziert auf den Standard Poly(Styrol), wurde in Tetrahydrofuran durch Gelpermeationschromatografie gemessen (Shimazu, Modell GPC-1A).

Messung der Geschwindigkeiten des Foto-Crosslinkings und der Foto-Härtung

Die Geschwindigkeiten des Foto-Crosslinkings wurden wie folgt gemessen: Benzoeäthyläther (1 Gewichts %) wurde zur Polymerlösung zugefügt. Die Fotopolymeren wurden auf KRS-Platten aufgetragen und in einer sauerstofffreien Atmosphäre mit einer Hochdruck-Quecksilber Lampe bestrahlt (hergestellt von der Ushio Electric Co., Modell USH-500D) in einer Distanz von 30 cm. Die Abnahme in der Absorption der >C=C< Bindung bei 1640 cm⁻¹ wurde durch IR-Spektrofotometrie gemessen (Hitachi, Modell EP-1-G2). Der Grad an Umwandlung des Foto-Crosslinkings wurde von den erhaltenen IR-Spektren bestimmt.

Die Foto-Härtung wurde in der gleichen Weise auf den Glasplatten durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die kationische Polymerisation von VAA, VAS und VOAC wurde unter Verwendung von BF₃·Et₂O als Initiator durchgeführt. Die Bedingungen der Polymerisation und ihre Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Die Ergebnisse der Messungen der Gelpermeationschromatografie und der Viskosität zeigen dass die kationische Polymerisation der Vinyläther in Trimethylolpropantriacrylat, Methylmetacrylat und anderen Lösungsmitteln stattfindet. Die Molekulargewichtsverteilung (\bar{M}_w/\bar{M}_n)

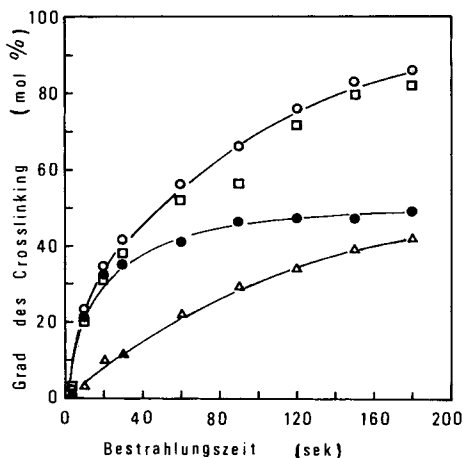


Fig. 1. Die Geschwindigkeit des Foto-Crosslinking der Polymerlösung. Lichtquelle, 500-W Hochdruck-Quecksilber Lampe; (○) Poly-VAA(60)/TMPT(40); (□) Poly-VAS(60)/TMPT(40); (●) Poly-VAA(60)/2-EHA(40); (△) Poly-VOAC(60)/2-EHA(40).

der erhaltenen Polymerlösungen ist breit. Bei Zugabe von viel $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ wurden Polymere mit einem niedrigeren Molekulargewicht als im Gewichts-Durchschnitt erhalten.

Die Geschwindigkeiten des Foto-Crosslinkings einiger Polymerlösungen wurde mit Hilfe der IR-Spektrofotometrie gemessen; die Messung der Foto-Härtung fand in gleicher Weise statt.

Die Geschwindigkeiten des Foto-Crosslinkings von Poly-VAA und Poly-VAS waren höher als die von Poly-VOAC und die Geschwindigkeiten des Foto-Crosslinkings von Trimethylolpropan-triacrylat waren höher als die von 2-Äthylhexylacrylat.

Von diesen Resultaten kann daher geschlossen werden dass Polyvinyläther mit anhängender Acrylestergruppe und Solvatestergruppe wünschenswerter sind als polymere mit Crotonestergruppe und dass polyfunktionale Monomere wünschenswerter sind als monofunktionale Monomere in diesen Foto-Härtungssystemen.

Herrn Prof. Dr. Makoto Okawara vom Tokyo Institute für Technology haben wir sehr für die stete Förderung und für Diskussion bei der Durchführung der Arbeit zu danken.

Literatur

1. C. E. Schildknecht, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 107 (1958).
2. H. C. Hass und M. S. Simon, *J. Polym. Sci.*, **17**, 421 (1955).
3. J. Lal, E. F. Devlin, und G. S. Trick, *ibid.*, **44**, 523 (1960).
4. T. Nishikubo, M. Kishida, T. Ichijyo, und T. Takaoka, *Makromol. Chem.*, **175**, 3357 (1974).
5. T. Nishikubo, M. Kishida, T. Ichijyo, und T. Takaoka, *Nippon Kagaku Kaishi* (Japan), 1974, 1581.
6. M. Kimura, *High Polymer, Japan*, **19**, 215 (1970).
7. A. Vrancken, *Chem. Peintures*, **36**, 41 (1973).
8. N. Kishi und J. Kobayashi, *High Polymer, Japan*, **23**, 130 (1974).
9. T. Nishikubo, M. Imaura, T. Mizuko, und T. Takaoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3445 (1974).

TADATOMI NISHIKUBO
TARO ICHIJYO
TSUNEO TAKAOKA

Seiwa Chemical Ltd.
Tsujido-Shinmachi, Fujisawa-Shi
Kanagawa-Ken, Japan 251

Received March 31, 1975
Revised July 22, 1975