

# 新型三官能团脂环族环氧化合物的合成、表征及其阳离子引发光固化活性研究

张志森, 张小华, 徐伟箭, 熊远钦, 张正华, 夏新年  
(湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)

**摘要** 以双环戊二烯等为原料合成一种新型三官能团液体脂环族环氧树脂. 通过红外光谱、核磁共振氢谱及质谱等对其中间体及环氧树脂的结构进行了表征. 所得脂环族环氧树脂采用阳离子引发剂二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐引发进行紫外光固化, 对其光固化活性进行了研究, 同时讨论了氧化剂过氧化苯甲酰对该光固化体系的增感作用. 研究表明, 新合成的脂环族环氧树脂采用二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐引发可以进行光固化, 过氧化苯甲酰明显地加快了其光固化速度, 固化膜具有较好的热稳定性.

**关键词** 脂环族环氧树脂; 双环戊二烯; 阳离子光固化; 热稳定性

**中图分类号** O631      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2006)07-1380-05

环氧树脂因具有优良的电绝缘性、耐热性、耐水性、粘接性、耐化学药品性和机械性能, 加固化剂后又有较好的加工性和可操作性, 广泛应用于塑料工业、涂料工业、机械、化工、国防等许多领域<sup>[1,2]</sup>. 脂环族环氧树脂是环氧树脂的一个分支, 通常以带烯键的脂环族化合物为原料经环氧化反应制得, 一般含有两个或两个以上的脂环环氧基, 具有粘度低、耐热性高、抗紫外辐射、电绝缘性能优异等显著的优点<sup>[3,4]</sup>. 但在脂环族环氧树脂的合成过程中, 普遍存在原料贵、合成条件苛刻、合成工艺复杂等缺点, 从而减缓了脂环族环氧树脂工业化生产和普遍应用的进程<sup>[5,6]</sup>.

石油裂解产物中含有大量的双环戊二烯, 是脂环族化合物的重要且廉价的来源<sup>[7]</sup>. 目前双环戊二烯一般用于合成气干性不饱和和聚酯, 在环氧树脂中的应用较少. 现有的工业品种仅有二氧化双环戊二烯、二氧化双环戊基醚及双环戊二烯酚型环氧树脂.

本文利用轻油裂解的副产物双环戊二烯为原料, 先与乙二醇在三氟化硼乙醚催化下进行加成反应, 得到乙二醇单双环戊二烯基醚; 再与三氯氧磷反应得到脂环族烯基磷酸酯, 经间氯过氧苯甲酸氧化得到一种新型含磷的三官能团脂环族环氧树脂. 同时采用阳离子引发剂二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐引发脂环族环氧树脂进行紫外光固化, 对其光固化活性进行研究, 并讨论了氧化剂过氧化苯甲酰对该光固化体系的增感作用.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

双环戊二烯为工业品(纯度 > 98%), 杭州杨利石化有限公司; 乙二醇(CP), 分析纯; 甲苯, 分析纯, 使用前经分子筛除水; 三氟化硼乙醚( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ), 化学纯; 三乙胺, 分析纯; 三氯氧磷( $\text{POCl}_3$ ), 分析纯; 间氯过氧苯甲酸, 常州市宝康医药化工有限公司, 质量分数  $\geq 86\%$ ; 二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐 $[(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-]$ , IHT-PI820, 工业级, 清华紫光英力有限公司; 过氧化苯甲酰(BPO), 分析纯, 使用前经重结晶; ERL-4221, 工业级, 天津合成材料工业研究所.

WQF-410型傅里叶变换红外光谱仪; Varian-INOVA-400型核磁共振仪( $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR),  $\text{CDCl}_3$ 为溶剂, 室温测定; Finnigan LCQ-Advantage质谱(MS)分析仪; 热重分析-示差扫描量热分析仪

收稿日期: 2005-09-01.

基金项目: 湖南省自然科学基金(批准号: 05JJ30146)资助.

联系人简介: 徐伟箭(1959年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子合成与应用研究. E-mail: weijxu\_59@sohu.com

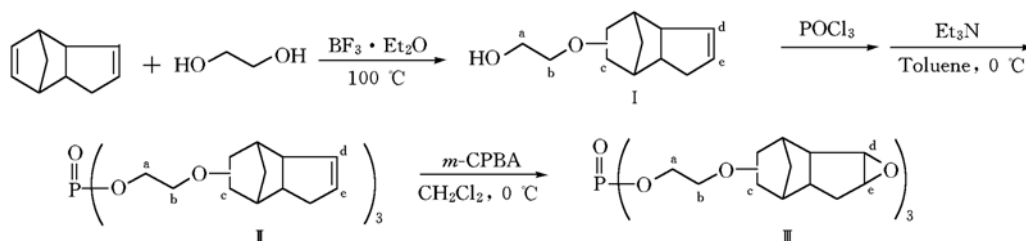
(TGA-DSC), NETZSCH STA 449C 同步热分析仪, N<sub>2</sub>气气氛, 升温速度 10 °C/min.

## 1.2 凝胶率的测定

凝胶率法是一种以质量法测定固化产物含量的方法, 即固化产物与固化前光敏体系的质量比: 凝胶率 =  $[(G_2 - G_3)/(G_1 - G_3)] \times 100\%$  ( $G_1$  为固化前总质量;  $G_2$  为固化后膜和玻璃板的质量;  $G_3$  为玻璃板质量). 固化膜用丙酮萃取 3 h, 称量萃取前后的质量, 计算光固化后的凝胶率.

## 1.3 合成原理

反应式见 Scheme 1.



Scheme 1 The synthetic routes to trifunctional cycloaliphatic epoxide

## 1.4 合成方法

1.4.1 乙二醇单双环戊二烯基醚 (I) 的合成 向装有温度计、恒压滴液漏斗和冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中加入双环戊二烯 52.8 g (0.4 mol)、乙二醇 37.2 g (0.6 mol). 室温下磁力搅拌, 缓慢滴加 2.5 mL BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (占双环戊二烯摩尔量的 5%). 滴加完毕后, 缓慢升温至 100 °C, 继续反应 5 h, 待反应混合物冷却后, 将其倒入质量分数为 10% 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液, 用甲苯萃取, 有机层用去离子水洗至中性, 用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 过滤, 减压分馏, 收集沸程为 140 ~ 145 °C (9.31 × 10<sup>2</sup> Pa) 的馏分, 得到浅黄色透明液体, 即为乙二醇单双环戊二烯基醚, 产率为 71.1%.

1.4.2 乙二醇单双环戊二烯基醚磷酸三酯 (II) 的合成 向装有温度计、恒压滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶中加入 14.55 g (0.075 mol) 的乙二醇单双环戊二烯基醚、20 mL 用分子筛除过水的甲苯和 11 mL 三乙胺 (0.08 mol). 磁力搅拌同时冰盐浴降温至 -4 °C, 开始滴加 2.3 mL (0.025 mol) POCl<sub>3</sub>, 控制滴加速度, 使反应体系温度不高于 5 °C. 滴加完毕后, 继续在此温度下反应 2 h, 再缓慢升温至室温反应约 12 h. 分别用去离子水 (加少量的盐酸去除过量的三乙胺)、质量分数为 2% 的 NaOH 溶液洗涤, 再用去离子水洗至中性, 有机相用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥. 最后减压脱去溶剂, 得到浅黄色稍粘稠的液体, 即为乙二醇单双环戊二烯基醚磷酸三酯, 产率为 85%.

1.4.3 环氧化乙二醇单双环戊二烯基醚磷酸三酯 (III) 的合成 与化合物 II 的合成装置相同. 于三口烧瓶中加入 60 mL 二氯甲烷和 6.90 g 间氯过氧苯甲酸 (0.04 mol), 磁力搅拌同时用冰盐浴降温至 -4 °C, 缓慢滴加 6.26 g 磷酸酯 (II) (0.01 mol, 用 10 mL 二氯甲烷稀释), 控制反应体系温度不高于 5 °C, 反应 20 h. 反应结束后经过滤除去白色固体, 所得清液在剧烈搅拌下用质量分数为 10% 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液洗涤, 至淀粉碘化钾试纸不显蓝色, 然后用质量分数为 2% 的 NaOH 溶液洗涤至不显酸性, 再用去离子水洗涤 2 次, 最后经无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 过滤, 减压脱去溶剂, 得到浅黄色粘稠状液体, 即为环氧化乙二醇单双环戊二烯基醚磷酸三酯, 产率为 80%.

## 1.5 环氧化物的阳离子引发光固化

称取一定量新合成的脂环族环氧化合物, 添加质量分数为 4% 的阳离子引发剂 IHT-PI820, 稍微加热使其完全溶解并混合均匀后用涂布器涂布在干燥光洁的玻璃板上, 置于紫外光固化仪 (500 W) 中距光源 15 cm 处曝光, 得到不同光照时间的固化薄膜.

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙二醇单双环戊二烯基醚

双环戊二烯分子结构中降冰片烯与环戊烯的反应活性存在较大的差异, 与醇加成时反应主要发生在降冰片烯环上, 而环戊烯极少参与反应<sup>[8]</sup>. 因此, 在该研究中双环戊二烯与醇将按照 Scheme 1 中 I

的合成路线进行反应. 醇与双环戊二烯之间的加成反应必须用强酸作为催化剂<sup>[9]</sup>. 强酸作为质子供体, 双环戊二烯质子化得到双环戊二烯碳鎓离子, 同时乙二醇中氧上孤对电子进攻碳鎓离子得到乙二醇单双环戊二烯基醚. 常用的强酸有硫酸、对甲苯磺酸、磷钨酸等, 也可用  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ <sup>[10]</sup>. 实验中用硫酸或对甲苯磺酸等作催化剂时, 要求反应温度较高, 双环戊二烯易自聚, 醚的产率很低. 本文以路易斯酸  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  作为加成反应的催化剂, 反应温度可控制在  $90 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 同时在反应体系中加入少量的阻聚剂, 可以基本上抑制双环戊二烯的自聚. 催化剂的添加量影响产物的收率(图 1). 当  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  用量较小时, 有一部分双环戊二烯未参与反应, 蒸馏时在管路中凝固而堵塞管路. 通过优化实验确定  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  的摩尔添加量为双环戊二烯量的 5%. 另外, 为了增加收率, 可使乙二醇过量, 减少副产物乙二醇双环戊二烯基双醚.

乙二醇单双环戊二烯基醚的化学结构采用红外光谱(图 2 谱线 *a*)和核磁共振谱(图 3 谱线 *a*)表征. 图 2 谱线 *a* 中,  $3\ 413$  和  $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$  处分别有羟基和醚键的强吸收峰,  $3\ 047$  ( $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ) 和  $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) 代表脂环双键的特征吸收峰;  $^1\text{H}$  NMR 分析结果(图 3),  $\delta$ :  $5.68$  ( $1\text{H}_d$ ),  $5.44$  ( $1\text{H}_e$ ),  $3.68 \sim 3.71$  ( $2\text{H}_a$ ),  $3.45 \sim 3.54$  ( $3\text{H}_{b,c}$ ),  $1.22 \sim 2.58$  ( $11\text{H}_{\text{others}}$ ). 由此可以确定所合成的产物为乙二醇单双环戊二烯基醚.

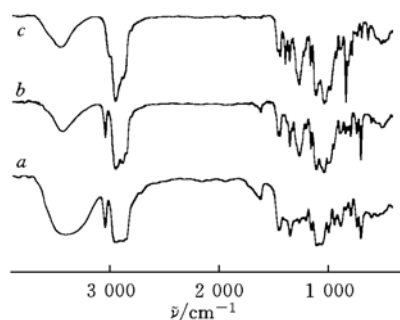


Fig. 2 IR spectra of epoxide(*c*) and its precursors(*a* and *b*)

## 2.2 乙二醇单双环戊二烯基醚磷酸三酯

乙二醇单双环戊二烯基醚与三氯氧磷的反应过程中产生大量氯化氢, 本文选用三乙胺作为缚酸剂除去生成的氯化氢, 以使反应更加完全<sup>[11]</sup>.  $\text{POCl}_3$  与醇的反应较为激烈, 属于放热反应, 因此缓慢滴加  $\text{POCl}_3$ , 且在滴加过程中要求将反应温度控制在  $5\text{ }^\circ\text{C}$  以下, 反应温度过高时, 产品颜色变深. 滴加完毕后, 仍需低温反应一段时间. 通过红外、核磁共振谱、质谱等方法对所合成的磷酸三酯进行表征.

红外光谱(图 2 谱线 *b*)中,  $3\ 413\ \text{cm}^{-1}$  处强而宽的羟基吸收峰被一个尖而较弱的吸收峰取代,  $1\ 263$  和  $1\ 039\ \text{cm}^{-1}$  处分别为磷氧双键( $\text{P}=\text{O}$ )与磷氧键( $\text{P}-\text{O}$ )的强吸收峰, 以上都是磷酸酯化合物的红外特征峰, 图 2 谱线 *b* 中仍有  $3\ 045$  ( $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ) 和  $1\ 618$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ )  $\text{cm}^{-1}$  的处脂环双键及  $1\ 109\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) 处醚键的特征吸收峰.

化合物 II 的  $^1\text{H}$  NMR 分析结果(图 3 谱线 *b*),  $\delta$ :  $5.68$  ( $1\text{H}_d$ ),  $5.44$  ( $1\text{H}_e$ ),  $4.15$  ( $2\text{H}_a$ ),  $3.44 \sim 3.71$  ( $3\text{H}_{b,c}$ ),  $1.22 \sim 2.58$  ( $10\text{H}_{\text{others}}$ ). 可以发现, 由于  $\text{P}=\text{O}$  的斥电子作用,  $\text{H}_a$  和  $\text{H}_{b,c}$  处的  $\delta$  值变大, 说明三氯氧磷与乙二醇单双环戊二烯基醚发生了酯化反应. 同时由质谱分析得到  $627.2$  ( $\text{M} + \text{H}$ , base) (分子量计算值:  $626.76$ ) 的离子峰. 表明所合成的产物为乙二醇单双环戊二烯基醚磷酸三酯.

## 2.3 环氧化乙二醇单双环戊二烯基醚磷酸三酯

脂环烯烃的环氧化一般选用过氧苯甲酸、间氯过氧苯甲酸、间硝基过氧苯甲酸等过氧有机酸作为氧化剂<sup>[12]</sup>. 本文选用间氯过氧苯甲酸, 为使反应彻底, 间氯过氧苯甲酸宜稍过量. 反应温度控制在

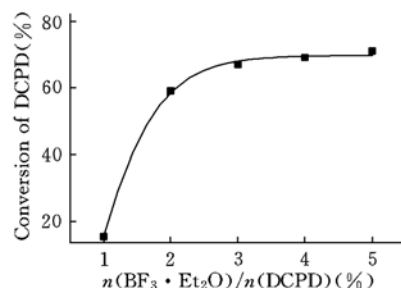


Fig. 1 Effect of the amount of  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  on the transforming ratio of DCPD

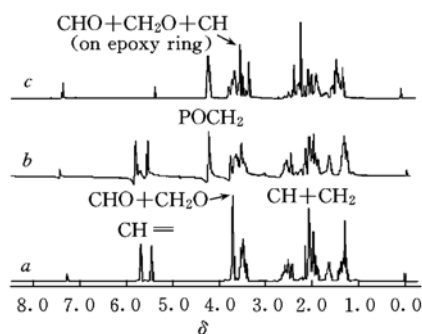
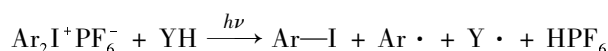


Fig. 3  $^1\text{H}$  NMR spectra of epoxide(*c*) and its precursors(*a* and *b*)

0 °C, 反应温度太高, 产率降低. 合成的脂环族环氧化合物的 IR 和  $^1\text{H}$  NMR 分别见图 2 谱线 c 和图 3 谱线 c. 由图 2 谱线 c 可见, 在  $837\text{ cm}^{-1}$  处明显有环氧基的特征峰, 且在  $3045$  和  $1618\text{ cm}^{-1}$  处脂环上双键的特征吸收峰消失, 表明脂环烯烃被环氧化成为环氧化合物. 从  $^1\text{H}$  NMR 分析结果[图 3 谱线 c,  $\delta$ :  $4.15(2\text{H}_a)$ ,  $3.25 \sim 3.63(5\text{H}_{b,c,d,e})$ ,  $1.25 \sim 2.31(10\text{H}_{\text{others}})$ ] 可以发现,  $\delta$  在  $5.68(1\text{H}_d)$  和  $5.44(1\text{H}_e)$  处双键上氢的化学位移峰完全消失, 而  $\delta$  在  $3.25 \sim 3.63$  处的峰面积变大, 即与氧相连的碳上氢的数目增加. 原因是双键基团经间氯过氧苯甲酸反应后变成环氧基团, 双键上氢 ( $\text{H}_{d,e}$ ) 转化为与氧相连的碳上氢,  $\delta$  在  $3 \sim 4$  之间. 从质谱分析得到  $675.3(\text{M} + \text{H}, \text{base})$  的离子峰(分子量计算值为  $674.76$ ). 确定所合成的产物为含磷的三官能团脂环族环氧化合物. 采用溴化氢-冰乙酸非水滴定法<sup>[13]</sup> 测得其环氧值为  $2.83 \sim 2.89$ , 与理论值(3.0)接近, 进一步证明所得产物为三官能团脂环族环氧化合物.

## 2.4 环氧化物的阳离子引发光固化活性

2.4.1 阳离子光固化机理 二芳基碘鎓六氟磷酸盐在吸收一定波长的紫外光后按下式分解<sup>[14]</sup>:



式中, YH 为固化体系中含活泼氢的化合物. 光解生成的 Bronsted 酸  $\text{HPF}_6$  可在室温下引发多官能脂环族环氧化合物进行阳离子开环聚合, 使其最终交联成高聚物.

2.4.2 环氧化物的阳离子引发光固化活性及 BPO 的增感作用 称量一定量的树脂, 加入质量分数为 4% IHT-PI820 或 4% IHT-PI820 和 4% BPO 的混合物, 分别溶解、混合均匀后进行光固化. 图 4 是未加 BPO 和加有 BPO 的两个引发体系经过不同光照时间后凝胶率的变化曲线(感光特性曲线).

图 4 表明, 新合成脂环族环氧化合物采用 IHT-PI820 引发可以进行紫外光固化, 但固化速度很缓慢, 存在引发诱导期, BPO 对该光固化体系有明显的增感作用: 有 BPO 的光固化体系曝光 3 min, 凝胶转化率达到 90.6%, 相比较没有加 BPO 的光固化体系需要曝光较长时间(15 min). 由文献<sup>[15]</sup> 得知, 二甲苯基碘鎓盐引发脂环族环氧树脂时, 其主要吸收带  $\lambda_{\text{max}}$  在 240 nm 左右. 而常规紫外光源(高压汞灯)的波长范围并不在远紫外区, 由此 IHT-PI820 对该环氧化合物的引发活性较低, BPO 的加入可以提高引发活性, 适应于长波紫外光固化.

2.4.3 固化物热性能测试 对脂环族环氧化合物 III 的光固化膜进行示差扫描量热分析和热重分析(图 5). 为了对比, 将 ERL-4221 在同样条件下固化后进行测试.

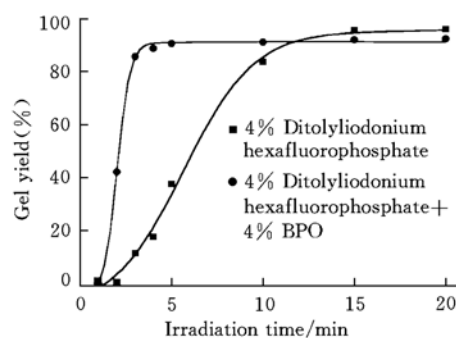


Fig. 4 Photoinitiated polymerization of epoxide of Tri-(dicyclopentadiene-oxylethyl)-phosphate (III) in the presence of IHT-PI820 and BPO

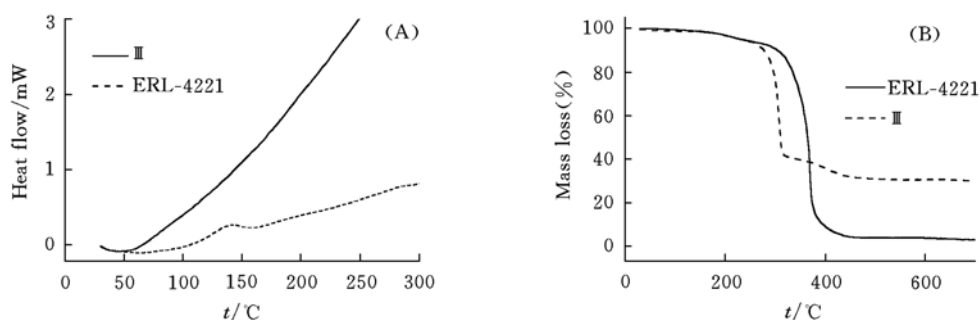


Fig. 5 DSC (A) and TGA (B) curves of the cured polymer (10 °C/min,  $\text{N}_2$  gas)

由 DSC 分析测得 ERL-4221 固化物的玻璃化转变温度为  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 而化合物 III 的 DSC 曲线中没有观察到明显的玻璃化转变, 化合物 III 固化后聚合物的起始分解温度低于 ERL-4221, 由于化合物 III 的分子结构中 P—O 键的键能为  $624.3\text{ kJ/mol}$ , 而 ERL-4221 中 C—O 键的键能为  $1076.8\text{ kJ/mol}$ <sup>[16]</sup>, 从而使得化合物 III 的光固化膜的起始分解温度相对较低, 但其最快分解温度在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上(最快分解温度为

308.8 °C), 同时在 700 °C 时其最终残留物高达 29.92%。表明其热稳定性较好。含磷的化合物或是高聚物具有一定的阻燃作用, 广泛用作阻燃添加剂或是阻燃材料, 相对较低的起始分解温度对含磷化合物的阻燃有利<sup>[17,18]</sup>。以上的数据分析表明, 化合物 III 的光固化膜热稳定性较好, 预期具有一定的阻燃性, 其阻燃效果有待进一步研究。

### 3 结 论

利用廉价的双环戊二烯为原料合成了一种新型液体三官能团脂环族环氧化合物, 并对其结构以及分子量进行了表征和测定; 新合成的脂环族环氧树脂在二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐引发条件下具有一定的光固化活性, 过氧化苯甲酰明显地加快了其光固化速度, 而且固化膜具有较好的热稳定性。该研究扩展了双环戊二烯的应用, 且该脂环族环氧化合物的合成工艺简单、条件易控制、合成的产物及中间体产率较高, 为脂环族环氧化合物的合成与应用探索了一条新的途径。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Lubin G. Edt. . Handbook of Composites[M], New York: Van Nostrand Reinhold, 1982
- [ 2 ] Yang Thomas C. K. , Tsai Stanley H. Y. , Wang Sea-Fue *et al.* . Composites Science and Technology[J], 2002, **62**(5): 655—661
- [ 3 ] YANG Fan-Wen(阳范文), ZHAO Yao-Ming(赵耀明). Electronic Industry Technology(电子工业技术)[J], 2001, **11**: 238—242
- [ 4 ] Wang Zhong-gang, Xie Mei-ran, Zhao Yun-feng *et al.* . Polymer[J], 2003, **44**(4): 923—929
- [ 5 ] James V. Crivello, Ki Yong Song, Ramakrishna Ghoshal. Chem. Mater. [J], 2001, **13**(5): 1932—1942
- [ 6 ] Masamitsu Shirai, Akiya Kawaue, Haruyuki Okamura *et al.* . Polymer[J], **45**(22): 7519—7527
- [ 7 ] Palmová I. , Kosek J. , Schöngut J. *et al.* . Chemical Engineering Science[J], 2001, **56**(3): 927—935
- [ 8 ] James V. Crivello, Song Soyoun. Chemistry of Materials[J], 2000, **12**(12): 3674—3680
- [ 9 ] Basudeb Saha. Reactive and Functional Polymers[J], 1999, **40**(1): 51—60
- [ 10 ] Herman Alexander Bruson, Thomas W. Riener. Journal of the American Chemical Society[J], 1946, **68**(1): 8—10
- [ 11 ] Christopher M. T. , Bird Michael, Broderick John F. *et al.* . Journal of Fluorine Chemistry[J], 2000, **104**(2): 215—223
- [ 12 ] Herbert O. House. Modern Synthetic Reactions, Second Edition[M], Melo Park: Benjamin/Cummings Publishing Company, 1972: 446
- [ 13 ] Lee H. , Neville K. . Handbook of Epoxy Resins[M], New York: McGraw Hill, 1967
- [ 14 ] James V. , Crivello J. H. W. . Lam. Macromolecules[J], 1977, **10**(6): 1307—1315
- [ 15 ] WANG Tao(王 涛), HUANG Yu-Li(黄毓礼), SHI Shu-Jian(师树简). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(4): 735—738
- [ 16 ] Shao Chih-Hao, Huang Jen-Jun, Chen Guan-Nan *et al.* . Polymer Degradation Stability[J], 1999, **65**(3): 359—371
- [ 17 ] Dieterich D. . Progress in Organic Coatings[J], 1981, **9**: 281
- [ 18 ] Hilado C. J. . Flammability Handbook for Plastics, Fourth Edition[M], Lancaster: Technomic Publishing Co. , 1990: 167

## Synthesis and Characterization of a Novel Trifunctional Cycloaliphatic Epoxide Resin and Its Photosensitivity of Cationic Photopolymerization

ZHANG Zhi-Sen, ZHANG Xiao-Hua, XU Wei-Jian<sup>\*</sup>, XIONG Yuan-Qin,  
ZHANG Zheng-Hua, XIA Xin-Nian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract** Started from dicyclopentadiene, a novel, liquid, trifunctional cycloaliphatic epoxide resin was synthesized and characterized. The photosensitivity of cationic photopolymerization of the resulting epoxide initiated by photoinitiator  $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$  was studied. Meanwhile, the promotion of organic peroxide on photopolymerization of the epoxide was discussed. The results show that BPO could promote the initiation of  $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$  significantly. The cured film of the synthesized epoxide has an excellent heat stability.

**Keywords** Cycloaliphatic epoxide resin; Dicyclopentadiene; Cationic photopolymerization; Heat stability

(Ed.: W, Z)