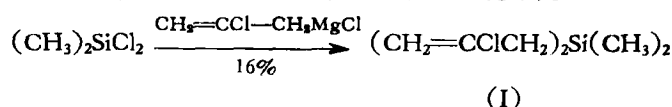


α, α' -二氯代二丙烯基二甲基硅烷的 合成及环化聚合*

張鴻志 馮漢保 馮新德

(北 京 大 学)

对非共轭双烯的环化聚合的研究已有不少报导^[1]。其中,二丙烯基硅烷的聚合引起人們的重視^[2-9],这是因为所得的聚合体在主鏈上具有含硅的六元环重复单元結構,是一类新型聚合体。但二丙烯基硅烷在自由基引发下只在較高温度下(120—150°C)^[4,6,7,9]或在高压下(3500大气压以上)^[7,8]才能聚合,所得聚合体聚合度也不大(4.4—9.5)^[4]。因此我們在二丙烯基硅烷双鍵的 α, α' 位上引入了氯原子,企图活化双鍵,提高其聚合能力。我們用以下反应合成了 α, α' -二氯代二丙烯基二甲基硅烷(I)。



这是一个新化合物,为无色液体,沸点 82—85°C/17 毫米, $D_{25} = 0.9128$, $n_D^{25} = 1.4180$ 。在偶氮二异丁腈(ABN)引发下,于 60°C 聚合 30 小时可得到不溶于单体的白色粉末状聚合体,熔点 80—100°C,在 120°C 时变黄。可溶于二氧六环或四氢呋喃中;而不溶于丙酮、乙醚、甲醇、苯等溶剂中。在二氧六环中于 25°C 测得 $[\eta] = 0.080$ 。聚合物的紅外光譜在 915, 993 厘米⁻¹呈现吸收峯,这說明聚合物結構中含有含硅的六元环^[12],同时由聚合物的可溶性可知系綫型結構,初步认为聚合主要是按环化聚合机理进行的。而在 1640 厘米⁻¹处的微弱吸收,則說明聚合体中尚有部分剩余双鍵殘留^[10]。此外,由于单体(I)可在 60°C 聚合而不需高温高压的条件,說明在二丙烯基硅单体双鍵的 α, α' 位置上引入氯原子是可以提高单体的聚合能力。虽然所得聚合体的聚合度还不够高。

用过氧化苯甲酰(BPO)(于 60°C)或第三丁基过氧化物(DTBP)(于 125°C)引发单体 I 聚合,都发生了分解現象,随聚合時間延长,顏色由棕黄变成深褐色,且分不出聚合体。在打开聚合管时有盐酸气放出,使石蕊試紙呈酸性反应。这一分解現象在作 α, α' -二氯代二丙烯基丙二酸二乙酯聚合时^[9,10]也曾发现。对单体 I,选用 ABN 为引发剂可以防止严重分解現象的发生。

α, α' -二氯代二丙烯基二甲基硅烷的合成

在带有汞封攪拌器的 1 升三口烧瓶中,加入 38.7 克(0.3 克分子)二甲基二氯硅烷(沸点 68—70°C)、鎂屑 15 克及 350 毫升无水四氢呋喃。以一薄鎂片夹住一小粒碘放入三口瓶中,用紅外灯加热 10—15 分钟,溶液由局部紅棕色变成无色或很浅的黄色。开始強烈攪拌,在迴餾情况下滴加由无水四氢呋喃(沸点 64—66°C)溶解 66.6 克(0.6 克分子)2,3-二氯丙烯(是按 Hurd 等人^[9]方法合成的,产率达 84%,沸点 93—96°C, $n_D^{25} = 1.4599$)配成的 150

* 1964 年 7 月 30 日收到。

毫升溶液,于9小时内加完。当滴加4小时后于三口瓶中补加鎂8克并按上述方法用碘活化反应,7小时后再补加鎂4.8克,亦用碘活化。滴加完毕,在強烈攪拌下迴餾4小时。将反应物清液傾泻抽滤,殘渣用乙醚抽提数次。蒸去溶剂后,減压蒸餾,收集83—88℃/17—18毫米的产物18克(产率16%),重蒸一次,沸点为82—85℃/17毫米, $n_D^{25}=1.4180$, $D_{25} = 0.9128$, $M_R = 57.76$ (計算值57.50);用冰点降低法(苯为溶剂)測得分子量为208, 201(理論值:209.1);溴价法測定双鍵值(以硫酸汞为催化剂,溴化時間以12小时为宜^[9]) 1.98, 2.00(理論值:2.00)

分析:	$C_8H_{14}Cl_2Si$
計算值%:	Cl, 33.96
实验值%:	Cl, 33.99, 34.11(斯切潘諾夫法 ^[11])

聚合 于0.5克单体I中加入7.9毫克(2%克分子)ABN,通氮气5分钟后封管,在60℃恆温槽中聚合30小时,聚合体沉在下部为浅黄色固体,上面为无色液体。开启聚合管时在管口用石蕊試紙試驗結果无酸性反应。将聚合体溶于1.5毫升二氧六环中,以20毫升甲醇沉淀,反复操作6次得白色粉末,于二氧六环中測得 $[\eta]_{25} = 0.080$;用毛细管法測得熔点为80—100℃,在120℃变黄。紅外光譜是由聚合物的四氫呋喃溶液在氯化鈉晶片上制成厚度約0.1毫米的薄膜,用UR10型紅外光譜仪(Karl Zeiss Jena)記錄的。

参 考 文 献

- [1] 麻生忠二,有机合成化学协会志(日本) **21**, 678(1963)。
- [2] Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Усп. Хим. **29**, 1474 (1960)。
- [3] C. S. Marvel, J. Polymer Sci. **48**, 101 (1961)。
- [4] D. Mikulasova, A. Hrivik, Chem. Zvesti **11**, 708 (1957)。
- [5] G. B. Butler, R. W. Stackman, J. Org. Chem. **25**, 1643 (1960)。
- [6] Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Г. И. Ермолаева, Высокомол. Соед. **1**, 1493 (1959)。
- [7] А. М. Поляков, В. В. Коршак, А. А. Сакарова, А. Д. Петров, В. Ф. Мирнов, Г. И. Никишин, Изд. А.Н. СССР, Отд. хим. наук 979 (1956)。
- [8] В. М. Мирнов, Д.А.Н. СССР **99**, 785 (1956)。
- [9] 馮新德、張鴻志、曹維孝、沈鵬、刁復、韓錦芝、紀雪桥,高分子通訊 **5**, 19(1963)。
- [10] С. Г. Макоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, А. В. Мушегян, Высокомол. Соед. **5**, 183(1963)。
- [11] 北京大学化学系有机分析讲义, 1962。
- [12] G. D. Oshesky, F. F. Bentley, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2057 (1957)。

SYNTHESIS AND CYCLOPOLYMERIZATION OF DI-(α -CHLOROALLYL)-DIMETHYLSILANE

CHANG HUNG-TZE, FONG HAN-PAO AND VOONG SING-TUH

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

Di-(α -chloroallyl)-dimethylsilane, a new silicon-containing α - ω -diene monomer, was synthesized through coupling of dimethylsilcondichloride with α -chloroallyl-magnesium chloride in tetrahydrofuran with 84% yield. It was then polymerized with ABN, but not with BPO, at rather low temperature (60°) to a white powder polymer with softening range of 80—100°. The structure of polymer was elucidated primarily through IR spectra to be the ladder type cyclo-polymer.