

研 究 簡 報

丙烯腈在氯化鋅及金屬氧化物存在下的聚合*

呂繩青 張立康 唐明道

(中国科学院化学研究所) (中国科学院物理研究所)

近年来国际上对共轭高分子进行了大量的研究,对于在主鏈上含有碳氮共轭双鍵的聚腈文献上見到的尙属不多。已报导的有 Каргин 等^[1-3]以氯化鋅、四氯化鈦等将乙腈、苯甲腈进行聚合,田畑、祖父江等^[4,5]将丙烯腈在乙烯溶液中用 γ 射綫辐照聚合, Lunin^[6]将尿素、碳酸鋅、碳酸鈉等无机盐在氯化鋅、氯化鋁存在下縮合聚合都能得到聚腈。本文报导在氯化鋅及金屬氧化物(ZnO , CuO , Al_2O_3 , TiO_2 等)存在下从丙烯腈制得具有 -(C=N)- 共轭双鍵聚合物的初步研究結果。

将精制的丙烯腈分別与氯化鋅及氧化物(ZnO , CuO , Al_2O_3 , TiO_2 等)按1:1—4:1重量比在封管中于80—300°C保持5—250小时进行聚合。反应完毕后,将产物以沸蒸餾水洗滌(在氧化物存在下,聚合的产物不經過洗滌)至无氯离子(以硝酸銀檢驗)和鋅离子(以双硫脲檢驗)为止。所得聚合物为紅橙色至棕黑色带光泽的固体,其顏色随反应温度增高而变深。聚合物很难溶解,不溶于一般有机溶剂,仅稍溶于甲酸、乙酸、二甲基甲酰胺、苯酚、甲酚、硫酸、磷酸及饱和氯化鋅溶液中。用苯或甲苯可使聚合物自甲酚溶液中部分沉淀出来。

将在氯化鋅存在下聚合所得的聚丙烯腈与用一般氧化还原法制得的聚丙烯腈的紅外光譜进行比较(图1),可以看出 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基的2240厘米⁻¹吸收峯有显著削弱,而在1600厘米⁻¹附近出現了 -(C=N)- 共轭双鍵的寬吸收。在金屬氧化物存在下聚合的聚丙烯腈也有类似的共轭吸收带,不同在于 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基的2240厘米⁻¹吸收带不仅削弱而且几近消失(图2)。

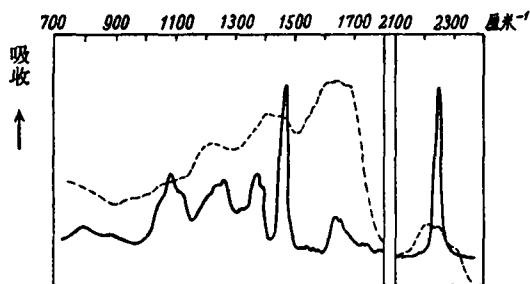


图1 聚丙烯腈紅外光譜的比較
..... 在氯化鋅存在下聚合的聚丙烯腈;
—— 氧化还原聚合的聚丙烯腈。

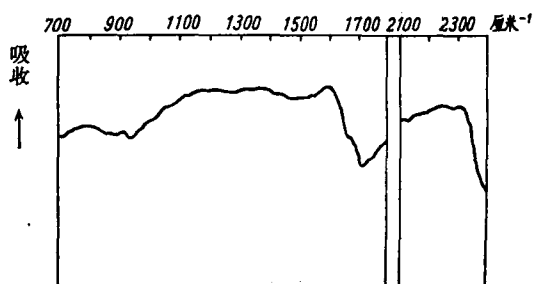


图2 在氧化鋅存在下聚合产物的紅外光譜
丙烯腈:氧化鋅=1:1(重量比)
150°反应11小时及250°反应24小时

* 1963年10月4日收到。刘同明、徐丽雯、潘元宗等同志分別协助了順磁共振測量、电阻率測量、及紅外光譜的工作,林美芳、張峯同志参加部分聚合工作,謹此致謝。

測定了在氯化鋅存在下聚合產物(鋅離子及氯離子已洗淨)的電阻率,樣品的電阻-溫度關係符合 Arrhenius 方程式,這些樣品都能給出電子順磁共振訊號,說明聚合物具有半導體性能。

在上述兩類化合物存在下,丙烯腈聚合的機理及產物的性能尚在繼續研究中。

參 考 文 獻

- [1] В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, ДАН СССР **139**, 605 (1961).
- [2] В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Ж. Всес. Хим. Общ. им. Менделеева **7**, 131 (1962).
- [3] В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. Соед., "Гетероцепные Высокомолекулярные Соединения", 1964, Стр. 147; J. Polymer Sci. C No. 4, 1009 (1963).
- [4] 田畑米穗,祖父江寛,原 稔,工業化學雜誌(日本) 735 (1962)。
- [5] 祖父江寛,田畑米穗,Хим. Техн. Полимеров № 1, 88 (1963)。
- [6] I. M. Paushin, A. F. Lunin, J. Polymer Sci. C No. 4, 1105 (1963).

POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF ZINC CHLORIDE AND METALLIC OXIDES

LU ZUNG-TSING

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

CHANG LI-KONG AND TANG MING-DAO

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Polymerization of acrylonitrile by using zinc chloride as catalyst and preparation of polynitriles in the presence of metallic oxides have not been reported. In the present work polymerization of acrylonitrile in the presence of zinc chloride and several metallic oxides (ZnO , Al_2O_3 , CuO , TiO_2 etc.) has been studied.

The infrared spectrum of the polymers showed a distinctive absorption of conjugated $-(\text{C}=\text{N})_n$ bond at 1600 cm^{-1} and the absorption of $-\text{C} \equiv \text{N}$ at 2240 cm^{-1} has almost disappeared.

The polymer is proved to be semiconductive.