

ПО ПОВОДУ ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ «ОБРАЗОВАНИЕ КРУПНЫХ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ»

**И. Н. Вишневская, Д. Н. Борт, Ю. В. Овчинников,
Б. Ф. Теплов.**

Ранее [1] было опубликовано письмо в редакцию под названием «Образование крупных надмолекулярных структур в поливинилхлориде», где сообщалось о структурах полигонального и фибриллярного вида, наблюдавшихся в концентрированных растворах поливинилхлорида (ПВХ) в дибутиловом эфире фталевой кислоты.

Дальнейшее изучение этих структур методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии показало, что они не являются надмолекулярными структурами ПВХ, а образованы о-фталевой кислотой.

Известно [2], что при нагревании сложные эфиры дикарбоновых кислот, широко используемые в качестве пластификаторов для ПВХ, могут распадаться с образованием соответствующих кислот и олефинов. Выделяющийся при этом из полимера хлористый водород ускоряет термораспад пластификаторов. В нашей работе в условиях приготовления растворов (190°) имеет место такой термораспад дибутилового эфира фталевой кислоты, идущий по схеме:



и сопровождающийся образованием о-фталевой кислоты, способной кристаллизоваться в условиях старения растворов (30°) в виде вышеупомянутых структур.

Поступила в редакцию
25 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Вишневская, Д. Н. Борт, Ю. В. Овчинников, Б. Ф. Теплов, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., 8, 2035, 1966.
2. Е. Н. Зильberman, О. Д. Стрижаков, Е. М. Переплетчикова, Пласт. массы, 1965, № 12, 29.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАЗИДА ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Л. В. Мирошник

Ранее нами были исследованы некоторые свойства полимеров, содержащих в боковых цепях гидразидные группировки [1]. За последние годы в литературе появились новые данные о полигидразидах и металлических хелатах на их основе [2].

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию реакций гидразида полиметакриловой кислоты (ПГ) с ионами металлов.

Были синтезированы образцы ПГ, содержащие до 20% азота, что приближается к теоретически возможному содержанию азота на каждое звено ПГ (28,6%). Полу-

ченные образцы ПГ растворимы в воде и концентрированных растворах аммиака серной кислоты и гидразин-гидрата, но нерастворимы в ацетоне, бензole, хлороформе, серном эфире, четыреххлористом углероде. Эти образцы ПГ были подвергнуты тем же испытаниям, что и полученные нами ранее [1], и были получены аналогичные результаты.

В настоящей работе более подробно изучали продукты взаимодействия ПГ с соединениями металлов. Их получали следующим образом: примерно равные объемы 10%-ных водных растворов солей (CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 , CdSO_4 , ZnSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4) и 1%-ного водного раствора ПГ ($\text{pH} \sim 7$) смешивали и нагревали на кипящей водяной бане для улучшения коагуляции осадков. Полученные осадки отмывали от избытка ионов металла, хлорид-, сульфатионов и полигидразида, затем сушили в экскаваторе над концентрированной H_2SO_4 . Полученные вещества в воде и в органических растворителях не растворяются и практически не набухают. Растворимость их в других реагентах указана в таблице.

Результаты анализа и магнитных свойств полимерных веществ

Исследуемый образец	Найдено, %		Среднее мольное отношение Me : N	Растворимость	d	$\chi \cdot 10^6$ изм	$\mu_{\text{эфф}}$
	металл	азот					
ПГ	—	20	—	$\text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц); NH_4OH (конц) N_2H_4	1,12	-0,57	дия *
ПГ + CaCl_2	8,69	9,43	1 : 1,6	H_2SO_4 (конц); N_2H_4 (набухает)	1,36	-0,26	дия
ПГ + SrCl_2	10,20	3,14	1 : 1,0	То же	1,01	-0,15	дия
ПГ + BaCl_2	16,40	1,30	2 : 1,0	»	1,03	-0,06	дия
ПГ + ZnSO_4	5,68	3,40	1 : 1,4	H_2SO_4 (конц); NaOH (конц) NH_4OH (конц); N_2H_4 (набухает)	1,07	-0,35	дия
ПГ + CdSO_4	11,56	2,83	1 : 1,0	NH_4OH (конц); N_2H_4 (набухает)	1,37	-0,12	дия
ПГ + MnSO_4	5,86	3,17	1 : 1,0	То же	1,27	15,80	4,8
ПГ + CoSO_4	5,03	3,40	1 : 1,4	NH_4OH (конц)	1,04	9,20	5,6
ПГ + NiSO_4	5,35	4,10	1 : 1,6	H_2SO_4 (конц); NH_4OH (конц)	1,07	7,42	3,7

* Дия — диамагнетик

Количественный анализ полигидразинатов металлов проводили на содержание азота (по Дюма) и ионы металлов. Качественно определяли содержание хлорид- или сульфатионов. Эти ионы присутствуют во всех полученных веществах. Результаты анализа приведены в таблице. На основании этих данных были определены мольные соотношения Me : N .

Из таблицы видно, что наблюдаются различные мольные соотношения $\text{Me : N} = 1 : 1; 1 : 1,4$ и $1 : 1,6$. Для случая ПГ + BaCl_2 это отношение равно $2 : 1$. Таким образом, не во всех случаях получаются целочисленные значения. Это связано с тем, что в образовавшихся осадках нет определенного стехиометрического соотношения Me : N . Возможно, что при этом образуются координационные узлы разного состава и, следовательно, найденные величины представляют собой усредненные соотношения Me : N .

Проведенные ранее эксперименты по спектрам диффузного отражения [1], повторенные в настоящей работе с новыми образцами ПГ, свидетельствуют об участии гидразидных группировок в образовании координационных связей.

Для выяснения характера координационной связи в полигидразинатах металлов были измерены их магнитные восприимчивости по методу Гуи. Для этого мы использовали разработанную нами методику, описанную ранее [3]. Плотность измеряли пикнометрическим методом [4] в бензole. Полученные удельные магнитные восприимчивости для парамагнитных веществ пересчитывали на ионные восприимчивости с учетом поправки на диамагнетизм ($-0,57 \cdot 10^{-6}$) и на содержание металла. Затем по формуле $\mu_{\text{эфф}} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{ион}} \cdot T}$ рассчитывали эффективный магнитный момент. Результаты этих расчетов приведены в таблице.

Для сопоставления были вновь измерены магнитные восприимчивости твердых гидратированных солей металлов. Полученные значения $\mu_{\text{эфф}}$ не отличаются от найденных нами ранее [3, 5] и от литературных данных.

Как видно из таблицы, только для образцов, содержащих ионы Ni, Co, Mn, образуются парамагнитные осадки, в остальных случаях осадки диамагнитны. Величины магнитных эффективных моментов парамагнитных веществ лежат в пределах обычно наблюдавшихся для спин-свободных комплексов двухвалентных Mn, Si, Co. Это свидетельствует о том, что электронное состояние ионов металлов, координируемых на макромолекулах ПГ, практически не отличается от электронного состояния свободных ионов. Таким образом, исследованные полигидразинаты металлов могут быть отнесены к спин-свободным комплексам, в которых координационные связи носят ионный характер [6].

Выводы

1. Синтезированы продукты взаимодействия гидразида полиметакриловой кислоты с солями двухвалентных Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, Co и Si.
2. На основании данных анализа этих продуктов установлены средние мольные соотношения ион металла : азот, равные для указанных металлов, соответственно, 1 : 1,6; 1 : 1; 2 : 1; 1 : 1,4; 1 : 1; 1 : 1; 1 : 1,4; 1 : 1,6.
3. Эффективные магнитные моменты для веществ, содержащих ионы Mn, Co и Ni, соответственно равны 4,8; 5,6 и 3,7 магнетонов Бора, что характерно для спин-свободных комплексов указанных металлов.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
28 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Л. А. Гурская, Высокомолек. соед., 5, 512, 1963.
2. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1137, 1147, 1825, 1964.
3. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Н. С. Пивенко, Укр. химич. ж., 32, 334, 1966.
4. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
5. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Динь Суан Динь, Высокомолек. соед., Б9, 211, 1967.
6. Сб. Современная химия координационных соединений, под ред. Д. Льюиса и Р. Уилкинса, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 374.