

ции $r = 0,992$, среднеквадратичные ошибки соответственно равны: $s_0 = 0,020$; $s_r = 0,014$.

Положительное значение параметра ρ указывает на электрофильный характер данных соединений в исследуемой реакции.

Значение ρ для указанной выше зависимости близко к соответствующему значению (0,145) для полимеризации *пара*-замещенных стильтбена со стиролом [2]. Это означает, что степень передачи полярных влияний в реакции сополимеризации производных стильтбена с полистирольным и полиаценафтиленовым радикалами, имеющими практически одинаковые значения e (-0,8), совпадает.

Украинский заочный политехнический
институт

Поступила в редакцию
10 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, А. И. Шепелева, Л. И. Дмитриевская, Высокомолек. соед., B11, 212, 1969.
2. В. Д. Безуглый, А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, Л. Я. Малкес, А. И. Назаренко, Высокомолек. соед., A11, 1578, 1969.
3. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншайдт, Г. А. Петров, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
4. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
5. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 1802, 1967.

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

B. B. Коршак, C. B. Виноградова, O. B. Виноградова

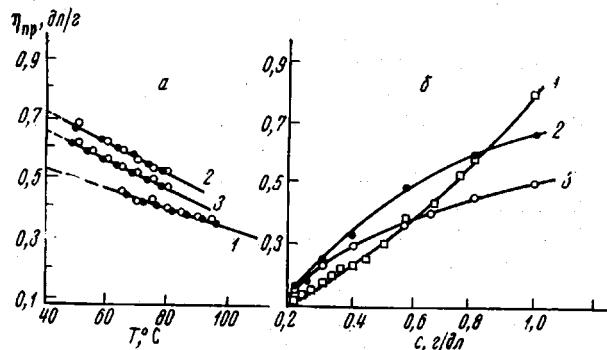
Ранее было показано, что реакция поликоординации дигидрофосфиновой кислоты с ацетатом марганца представляет собой равновесный поликонденсационный процесс. Приведенная вязкость образующихся полимеров определяется условиями проведения поликоординации и может варьироваться в определенных пределах в соответствии с закономерностями поликонденсационных процессов [1].

Представляло интерес проследить свойства полидиалкилфосфинатов в зависимости от природы металла, входящего в координационный центр, и природы лиганда, образующего полимерную цепь. С этой целью были синтезированы и исследованы полифосфинаты марганца и цинка на основе ди-*n*-алкилфосфиновых кислот (таблица). Их состав хорошо согласуется с вычисленным для полимеров предполагаемого строения.

Рассматриваемые фосфинаты металлов проявляют свойства, характерные для полимеров. Они переходят в раствор через стадию набухания, имеют характерные для полимеров значения приведенной вязкости, образуют при определенных концентрациях вязкие растворы, студни; из их растворов могут быть вытянуты волокна и отлиты пленки. Однако необычно поведение полифосфинатов металлов в растворе: с ростом концентрации резко возрастают значения приведенной вязкости и молекулярного веса. Объяснение этого агрегацией макромолекул координационного полимера за счет водородных связей [2], по-видимому, не может быть состоятельным в свете данных Кюхена и Хертела [3], так как определение концентрационной зависимости молекулярного веса диэтилтиофосфината кобальта при 37, 45 и 60° показало полное совпадение полученных данных. Это свидетельст-

вует о том, что сила связей в ассоциатах значительно больше, чем для водородных мостиков.

Нами были исследованы растворы полиди-*n*-бутил-, полиди-*n*-гептил- и полиди-*n*-октилфосфинатов марганца и цинка в толуоле и бензole. Оказалось, что они стабильны при одной и той же концентрации раствора во вре-



Зависимость η_{sp} 1%-ных растворов в бензole полифосфинатов марганца $\{Mn[OP(R)_2O]_2\}_n$ от температуры (а) и концентрации (б) при $R=C_4H_9$ (1); C_7H_{15} (2) и C_8H_{17} (3). Светлые точки — повышение, темные — понижение температуры

мени; температурные изменения вязкости растворов совпадают при повышении и при понижении температуры для соответствующих ее значений (рисунок, а).

Однако приведенная вязкость исследованных растворов полифосфинатов резко падает с уменьшением концентрации раствора. При концентрировании же раствора вязкость обратимо возрастает (рисунок, б).

Некоторые свойства полифосфинатов марганца и цинка

Полифосфинат	Растворители полифосфинатов	η_{sp} 1%-ного раствора в бензоле *	Термогравиметрический анализ на воздухе **		
			температура начала разложения, °C	температура 10%-ной потери веса, °C	остаток после нагревания до 600°, %
Полидибутилфосфинат Mn	Толуол, бензол, 70°	0,87	230	320	33
Полидигентилфосфинат Mn	Толуол, бензол, 50°	0,80	225	330	33
Полидиоктилфосфинат Mn	Бензол, толуол, хлороформ, 45°	0,60	200	320	31
Полидинонилфосфинат Mn	Бензол, толуол, хлороформ, CCl_4 , 40°	0,45	170	240	26
Полидиундецилфосфинат Mn	Бензол, толуол, хлороформ, CCl_4 , 30°	0,13	170	245	24
Полидибутилфосфинат Zn	Этанол, хлороформ, бензол, 20°	5,45	200	315	48
Полидигентилфосфинат Zn	Бензол, толуол, хлороформ, 20°	18,5	170	310	35
Полидиоктилфосфинат Zn	Бензол, толуол, хлороформ, CCl_4 , 20°	5,22	170	320	31
Полидинонилфосфинат Zn	Бензол, толуол, хлороформ, CCl_4 , 20°	0,25	170	295	28
Полидиундецилфосфинат Zn	Бензол, толуол, хлороформ, CCl_4 , 20°	0,15	170	245	23

* Определение приведенной вязкости полимеров проводили при 70° для полидибутилфосфината Mn, при 50° для остальных полифосфинатов Mn, при 25° — для полифосфинатов Zn.

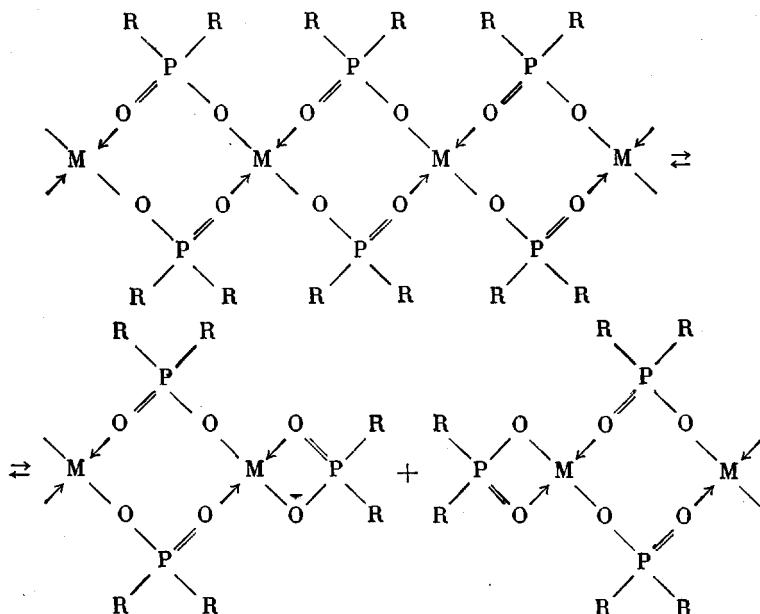
** Скорость подъема температуры 4,5 град/мин.

Определение молекулярного веса полифосфинатов металлов при различных концентрациях растворов (эбулиоскопия и седиментация) свидетельствует о протекании процессов, связанных с уменьшением молекулярного веса при разбавлении растворов полифосфинатов металлов.

Ранее на примере хелатных полимеров бериллия и бис- β -дикетонов [4] было установлено, что в разбавленных растворах эти полимеры деструктируют с образованием циклических олигомеров. Характерная особенность этого деструктивного процесса — его обратимость. Однако для протекания обратной полимеризации необходимы определенные условия, а именно, прогревание в концентрированном растворе или прогревание в расплаве циклического продукта.

В растворах полифосфинатов обратимые деструктивные процессы протекают практически мгновенно и уже при комнатной температуре. Об этом свидетельствуют кривые зависимости приведенной вязкости и молекулярного веса от концентрации, а также то, что прогревание полимеров в разбавленных растворах различной концентрации с последующим удалением растворителя при комнатной температуре не привело к изменению значения исходной приведенной вязкости полимеров.

Таким образом, наблюдаемые изменения в мостиковых полимерах в растворе связаны, по-видимому, с очень быстро протекающими процессами диссоциации и ассоциации с разрывом координационной связи металла — кислород в полимерных цепях, причем в разбавленных растворах степень диссоциации увеличивается за счет возрастания роли энтропийного фактора системы.



Очевидно, не может быть полностью исключена и возможность образования циклических олигомеров в разбавленных растворах полифосфинатов металлов по аналогии с поведением хелатных полимеров обычных органических лигандов.

Экспериментальная часть

Дибутилфосфоновую кислоту перекристаллизовывали из *n*-гептана, т. пл. 68–69° (лит. данные — 70–71° [5]); дигептилфосфоновую — из бензола, т. пл. 77,5–79° (лит. данные — 77–79° [6]); диоктилфосфоновую — из *n*-гексана (лит. данные — 85° [7]); динонилфосфоновую — из абсолютного этанола, т. пл. 84–85° (лит. данные — 84–85° [6]); динадецилфосфоновую — из этанола, т. пл. 93–94° (лит. данные — 93,8–94,8° [6]).

Диацетат марганца, диацетат цинка и использованные растворители очищали и высушивали по известным методикам.

Полидигидилфосфинат марганца. К 1,5737 г дигидилфосфиновой кислоты, тщательно перемешанной и растертой при комнатной температуре с 0,7352 г ацетата марганца в агатовой ступке, приливали 30 мл абсолютного этанола. Через 1 час полимер отфильтровывали, промывали абсолютным этанолом, сушили в вакууме и переосаждали из кипящего бензола в абсолютный этанол. Выход полимера 88% от теоретич., $\eta_{sp} = 0,80 \text{ дL/g}$.

Найдено, %: C 58,29; H 10,33; P 10,82; Mn 9,59. $C_{28}H_{40}O_4P_2Mn$. Вычислено, %: C 58,2; H 10,41; P 10,71; Mn 9,52.

Остальные полифосфаты металлов получали по аналогичным методикам или по методике [1].

Выражаем благодарность С. А. Павловой и Г. И. Тимофеевой за определение молекулярных весов полифосфатов металлов и за обсуждение некоторых аспектов данной работы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, О. В. Виноградова, А. М. Полякова, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Высокомолек. соед., A15, 516, 1973.
2. V. Crescenzi, V. Giancotti, A. Ripamonti, J. Amer. Chem. Soc., 87, 391, 1965.
3. W. Kuchen, H. Hertel, Chem. Ber., 101, 1991, 1968.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомолек. соед., 6, 1987, 1964.
5. G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5508, 1950.
6. R. H. Williams, L. A. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3411, 1955.
7. R. H. Williams, L. A. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5418, 1952.

УДК 541.64:536.7:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПРОДУКТОВ ЕГО АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

В. М. Андреева, А. А. Аникеева, А. А. Тагер,
Л. П. Косарева

По вопросу растворимости поливинилового спирта (ПВС) в воде существуют противоречивые данные [1–10]: имеются указания, что растворимость ПВС с повышением температуры улучшается и ухудшается. Одной из возможных причин такого расхождения во взглядах может быть то, что авторы исследовали различным способом полученные образцы, содержащие разные количества ацетатных групп.

В этой связи нам представлялось интересным провести систематическое исследование фазового равновесия водных растворов образцов с закономерно изменяющимся содержанием ацетатных групп в широком диапазоне температур и составов.

Экспериментальная часть

Исходным полимером служил ПВС с содержанием ацетатных групп 0,32%. Ацетилирование проводили, используя 10 г ПВС, который заливали 50 мл воды в колбе и грели при 90° до полного растворения полимера. Не прекращая нагревания, к образовавшемуся раствору добавляли 30 мл уксусного ангидрида, 10 г ацетата натрия и вели реакцию при непрерывном перемешивании, продувая всю смесь