

зависит от количества и длины ветвлений. Снижение вязкости разветвленных полимеров по сравнению с линейными той же ММ наблюдается тогда, когда количество и длина боковых ответвлений не превышает некоторого критического значения [11]. Для исследованных образцов ПЭТФ число ответвлений мало (до трех ответвлений на макромолекулу), а их длина достаточно велика, что позволяет боковым цепям быть кинетически независимыми от основной макромолекулы в процессе укладки при кристаллизации.

Это объясняет тот факт, что скорость кристаллизации разветвленного ПЭТФ возрастает, несмотря на то, что предэкспонента K , формально характеризующая количество первичных зародышей в единице объема, уменьшается. По-видимому, центры ветвлений выступают в роли структурных дефектов, препятствующих росту кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров/Пер. с англ. под ред. Френкеля С. Я. М.: Химия, 1966, с. 336.
2. Kobayashi S., Yoshihara N., Nanbu K., *oto Y. Pat.* 4215032 (USA).— Printed in Off. gaz, 1980, v. 996, № 5, p. 1802.
3. Bier P. *Angew. Makromolek Chemie*, 1977, В. 65, S. 1.
4. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976, с. 146.
5. Котельников Г. В., Сидорович А. В. *Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, № 12, с. 2622.
6. Бегисhev В. П., Кипин И. А., Малкин А. Я. *Высокомолек. соед. В*, 1982, т. 24, № 9, с. 656.
7. Malkin A. Ya., Beghishev V. P., Kipin I. A., Bolgov S. A. *Polymer Engng Sci.*, 1984, v. 24, № 6, p. 351.
8. Бегисhev В. П., Кипин И. А., Андрианова З. С., Малкин А. Я. *Высокомолек. соед. В*, 1983, т. 25, № 5, с. 343.
9. Андрианова З. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. 150 с.
10. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. 2-е изд. переработ. и доп. М.: Высш. шк., 1972, с. 320.
11. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 440.
12. Бучнева Т. М., Куличихин С. Г., Габриелян Г. А., Артемова М. Н., Ананьева Л. А., Малкин А. Я., Роговин З. А. *Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, № 4, с. 799.

Институт механики сплошных сред
УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
4.IX.1984

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

УДК 541.64.547.241

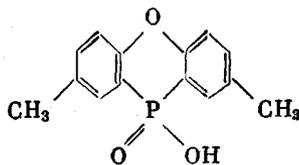
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФОСФИНАТОВ ГАФНИЯ

Рошка И.

В последнее время с целью получения новых термостойких материалов широко исследуются различные координационные полимеры на основе диорганофосфиновых кислот и различных катионов переходных металлов [1—11]. Особенно интересны полимеры диорганофосфиновой кислоты с различными катионами, полученные Коршаком с сотр. [5, 6]: эти полимеры различаются при температурах выше 350°.

В настоящем сообщении описаны синтез и некоторые свойства координационных полимеров гафния и дифенилфосфиновой и 2,8-диметилфеноксфосфиновой кислот.

Диметилфосфиновую кислоту $(C_6H_5)_2PO_2H$ получали описанным ранее методом [11]. После перекристаллизаций из этанола т.пл. 192—193° (по лит. данным, т.пл.



получали по методике [12]. После перекристаллизаций из этанола т. пл. 315–317° (по данным [13], т. пл. 300°).

Ацетилацетонат гафния $\text{Hf}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ получали по основной описанной ранее методике [9] из холодного раствора HfOCl_2 , ацетилацетона и раствора Na_2CO_3 (10%), а потом перекристаллизовывали из этанола при 40°.

Тщательно перемешанную смесь 0,02 моля дифенилфосфиновой кислоты и 0,01 моля ацетилацетона гафния нагревали в колбе, снабженной прямым холодильником, охлаждаемым приемником для удаления ацетилацетона и трубкой для ввода чистого азота.

При 180° смесь начинает плавиться. В течение 30 мин поднимают температуру от 180 до 190°, при этом происходит полное расплавление реакционной смеси и начинается выделение ацетилацетона. По мере отгонки ацетилацетона температуру постепенно повышают до 200° приблизительно в течение 1 ч, затем выдерживают при 200° до полного прекращения выделения ацетилацетона. Полученный полимер I охлаждают, тщательно измельчают и последовательно экстрагируют в аппарате Сокслета спиртом, бензолом и хлороформом. Растворимая часть полимера в этих органических растворителях составляет 15–20%. Аналогичным путем получен полидифенилфосфинат гафния (полимер II) из 0,04 моля дифенилфосфиновой кислоты и 0,01 моля ацетилацетоната гафния.

К 0,02 моля 2,8-диметилфеноксфосфиновой кислоты, растворенной в 350 мл бромбензола, добавляли при перемешивании 0,01 моля ацетилацетоната гафния в 80 мл бромбензола. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и экстрагировали в аппарате Сокслета этанолом. Очищенный таким образом продукт сушили в вакууме, получая полимер III. Этот же полимер синтезировали без растворителя из 0,02 моля 2,8-диметилфеноксфосфиновой кислоты и 0,01 моля ацетилацетоната гафния, которые тщательно измельчали и помещали в колбу, снабженную прямым холодильником и трубкой для ввода азота. В течение 1,5 ч температуру постепенно поднимали до 200–240° и реакционную смесь выдерживали при этой температуре 2 ч, затем смесь охлаждали, снова тщательно измельчали и грели в течение 4 ч, повышая температуру до 270°. Полученный полимер экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета. Аналогично получали и полимер IV из 0,04 моля 2,8-диметилфеноксфосфиновой кислоты и 0,01 моля ацетилацетоната гафния. Выход 85–90%.

Осадок нерастворимого полимера в бензоле, этаноле или ацетоне промывали несколько раз этанолом и сушили до постоянного веса при 105°. Растворенную фракцию полимера выделяли испарением растворителей и сушкой до постоянного веса. Синтезированные соединения – порошки белого цвета. Молекулярный вес растворимых фракций полимеров был определен эбуллиоскопическим методом в бензоле (табл. 1). Элементный состав полимеров (растворимых и нерастворимых) идентичен (табл. 1).

Динамический ТГА полимеров проведен на дериватографе при скорости нагревания 10 град/мин в интервале температур 20–700°.

На рис. 1 приведены кривые ДТА и ТГА синтезированных полимеров.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что элементный состав полимеров, полученных на основе дифенил- и 2,8-диметилфеноксфосфиновых кислот, хорошо согласуется с вычисленным.

Элементный состав и ММ растворимых фракций полимеров

Поли- мер	Hf	C	P	H	Hf	C	P	H	M
	вычислено, %				найдено, %				
I	22,02	50,33	7,64	4,20	22,34	50,40	7,30	4,41	7450
II	17,05	55,04	11,84	3,82	16,88	55,30	11,50	3,98	6500
III	19,95	50,97	6,93	4,24	19,78	51,10	6,75	4,41	8200
IV	14,69	55,35	10,20	3,85	14,32	55,43	10,01	4,16	7100

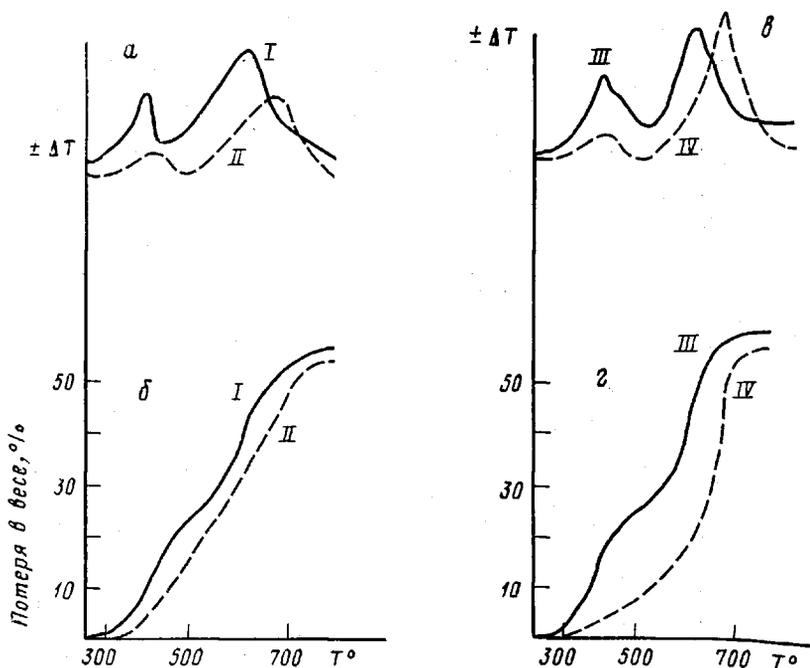


Рис. 1. Кривые ДТА (а, в) и ТГА (б, г) полимеров I-IV

При нагревании на воздухе координационные полимеры разлагаются в две стадии.

Термостойкость синтезированных полимеров приблизительно одинакова: они начинают интенсивно разлагаться около 300°, однако скорость разложения полимера IV на начальных этапах деструкции несколько ниже.

Разложение полимеров сопровождается энергичным выделением тепла (острые экзотермические пики на кривых ДТА).

Исследованные координационные полимеры обладают более высокой термостойкостью, чем соединения, из которых они были получены, и это подтверждает факт образования соединений мостикового типа с более устойчивыми хелатными циклами. На всех стадиях порядок реакции и энергию активаций разложения определяли по методу [14]; порядок реакции во всех случаях близок к единице (табл. 2).

Для более точной характеристики полученных полимеров были зарегистрированы ИК-спектры в области 400–4000 см⁻¹ (прибор типа «Уникам»).

Характерные полосы поглощения связи Р-С не изменяются в полимерах по сравнению с соответствующими дифенилфосфиновой и 2,8-диметил-

Таблица 2

Значение порядка реакции и энергии активаций термического разложения координационных полимеров

Полимер	Порядок реакции		Энергия активации, кДж/моль	
	стадия 1	стадия 2	стадия 1	стадия 2
I	0,82	0,88	148,4	168,8
II	0,85	—	158,2	—
III	0,80	0,90	135,3	159,8
IV	0,83	—	149,4	—

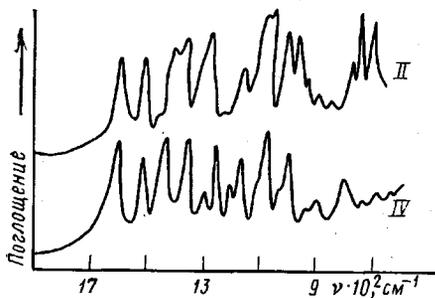


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры полимеров II и IV

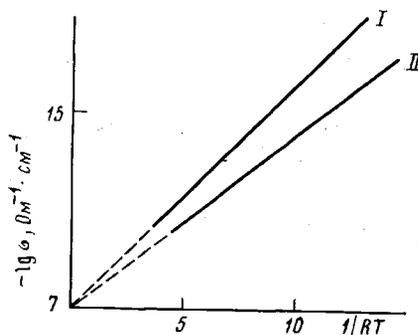
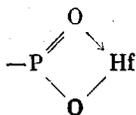


Рис. 3

Рис. 3. Изменение $\lg \sigma$ в зависимости от температуры для полимеров I и II

феноксфосфиновой кислотами, но изменяются полосы поглощения группировок PO_2 .

При образовании связей



полосы поглощения, соот-

ветствующие группе $\text{P}=\text{O}$, изменяются из-за удлинения связей $\text{P}=\text{O}$ (рис. 2).

Эти колебательные частоты у полимеров меньше частот для соответствующих свободных кислот. Группировка $\text{P}=\text{O}$ для всех использованных продуктов имеет характеристические полосы поглощения в области $1150\text{--}1180 \text{ см}^{-1}$.

Наиболее удобна для определения фосфиновых кислот область $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$. Полосы, лежащие в этом диапазоне, обусловлены неплоскими колебаниями ароматических групп CN фенильного ядра полимеров I и II и 1,2,4-тризамещенных бензольных ядер полимеров III и IV. Они узки, интенсивны и мало перекрываются.

Координационные полимеры I и II обладают свойствами полупроводников в области температур $20\text{--}200^\circ$. Изменения удельной электропроводности этих порошковых полимеров показали, что они существенно зависят от температуры, подчиняясь закону $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/RT)$ (рис. 3).

Полимеры I и II имеют энергию активаций проводимости $0,58$ и $0,79 \text{ эВ}$ соответственно и удельную электропроводность при 100° $2 \cdot 10^{-12}$ и $1 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответственно.

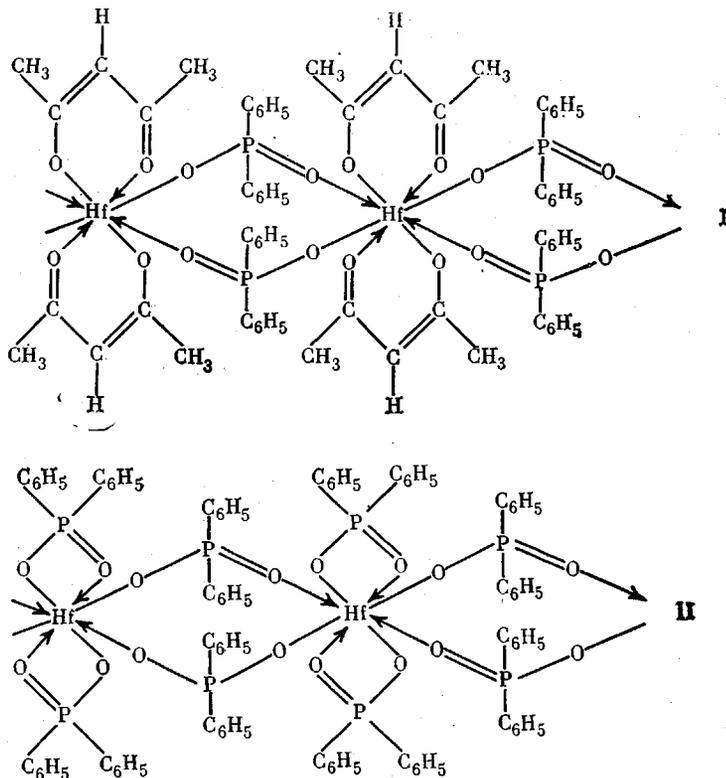
Наличие у гафния значительного числа свободных орбиталей $5d$ и $6p$ обуславливает акцепторный характер его как центрального атома. Благодаря этому гафний весьма склонен к образованию связей с кислородом и с другими донорами электронов.

В зависимости от использования для связывания тех или иных орбиталей ($5d, 6s, 6p$), которые в энергетическом отношении у гафния весьма близки, последний может выступать в качестве центрального атома с координационными числами 2, 4, 5, 6, 7, 8 и даже 9. Однако необходимо отметить определенную тенденцию гафния к повышенной координации, когда имеется избыток того или иного лиганда и отсутствуют стерические препятствия. Вследствие этой тенденции наиболее распространены координационные числа 6 и 8 [15].

Из экспериментальных результатов следует, что на каждый ион Hf^{4+} в полимерах I и III приходится две ацетилацетонатных группы и два остатка дифенилфосфиновой или 2,8-диметилфеноксфосфиновой кислот. На каждый ион Hf^{4+} приходится в полимерах II и IV четыре остатка диорганфосфиновых кислот. Так как эти радикалы играют роль бидентатных лигандов, ионы Hf^{4+} могут реализовать устойчивое координационное число 8.

В соответствии с теорией поля лигандов [16], образование координационных полимеров происходит при образовании молекулярных орбиталей между ионами Hf^{4+} и радикалами диорганофосфиновых кислот или ацетилацетона.

На основе литературных и экспериментальных данных, приведенных в этой работе, для полимеров I и II может быть предложено следующее строение:



ЛИТЕРАТУРА

1. Blok B. P., Simkin J. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 1749.
2. Blok B. P., Rose L., Schauman C. W., Roth E. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3200.
3. Crescenzi V., Giancotti V., Ripamonti A. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 391.
4. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1966, с. 59.
5. Коршак В. В., Круковский С. П., Ван Жунь-хан, Локшин Б. В. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 8, с. 628.
6. Коршак В. В., Круковский С. П., Ван Жунь-хан. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 8, с. 583.
7. Roşca I. Bul. Inst. polit. Iaşi, 1970, v. 16, p. 15.
8. Roşca I. Bul. Inst. polit. Iaşi, 1971, v. 17, p. 21.
9. Roşca I. Teză de doctorat. Inst. Polit. Iaşi, 1975.
10. Golgoşiu T., Roşca I. Makromolek. Chem., 1972, B. 59, S. 160.
11. Голгоцю Т., Рошка И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2086.
12. Kosolopoff G. M. J. Amer. Chem. Soc., 1942, v. 64, p. 2982.
13. Freedman L. D., Doak G. D., Edmisten J. R. J. Organ. Chem., 1961, v. 26, p. 284.
14. Freeman E. S., Carroll B. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 394.
15. Lewis J., Wilkins C. R. Modern coordination Chemistry. N. Y.: Intersci. Publ., 1964.
16. Orgel L. Introduction to Transition Metal Chemistry Ligand Field Theory. L.— N. Y.: Intersci. Publ., 1962.

Ясский политехнический институт,
Румыния

Поступила в редакцию
7.IX.1984