

研究简报

甲基苯基次膦酸与锌盐的水溶液配位 聚合及聚合物水溶液的电导行为*

刘汉范 郭传杰 李贞宜 刘淑芬

(中国科学院化学研究所)

次膦酸金属配位聚合物具有良好的耐高温性能。但象许多其它无机聚合物一样,某些次膦酸金属配位聚合物不耐水解^[1,2]。如有些聚合物与水长期接触后,即转化为粉末,不复溶于原有机溶剂中。Block 等曾简短报导过二甲基次膦酸锌的水溶液测不出特性粘度^[3]。所以,为制备这类聚合物,文献上都采用无水有机溶剂作为反应介质的合成方法,未见有水溶液聚合的介绍,关于它们的水解过程的本质认识,也未见诸报导。

我们研究了锌盐与甲基苯基次膦酸的水溶液聚合反应,取得下列结果:(1)在水溶液中可同时获得晶型和无定型两种产物;(2)通过对聚合物的水溶液当量电导的研究,进一步揭示其在水溶液中完全解离;(3)结合聚合物溶解实验的结果,判明这类无机聚合物与水的作用完全不同于一般的有机聚合物的水解过程。它实质上是,无定型的聚合物在水中溶解并重新以结晶的形态析出的过程。

实 验 部 分

反应试剂

甲基苯基次膦酸:根据 Арбызов^[4]的方法制备;熔点:134.0—135.0℃。测电导用水:离子交换水(电阻率:1.2—2.0兆欧)。

聚合反应

(1) 苯溶液中的聚合反应:同文献操作^[4]。

(2) 水溶液中的聚合反应:采用 ZnO 与 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{P}(\text{O})\text{OH}$ 反应。为控制单体等当比利用了 ZnO 在水中的难溶性。具体操作程序为:称取甲基苯基次膦酸 3.2 克、氧化锌 10 克(克分子比为 2:1.2),分别溶于 200 毫升和 1500 毫升重蒸馏水中(后者为悬浊液)。搅拌下将 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 溶液逐步加入 ZnO 液中,加热至沸约 10 分钟,冷却过滤,弃去未溶部分。蒸发滤液,待溶液饱和时,液面出现柔性薄膜,同时,溶液底部出现晶粒。继续挥发,膜可不断取出。将膜和晶粒分别置于 50℃/20 毫米汞柱和 120℃/1 大气压下干燥 5—7 小时,得膜 0.1 克,晶粒 3.4 克。产物元素分析结果:根据实验式 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P}_2\text{Zn}$ 的计算值: C, 44.77%; H, 4.29%。实测值:晶粒: C, 44.56%; H, 4.52%。膜: C, 44.78%; H, 4.42%。

* 1980 年 11 月 24 日收到。

溶解度测定

称试样若干(超过饱和溶液需要量)于 100 毫升容量瓶中,加重蒸馏水至刻度,置于 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温槽中,摇荡容量瓶,隔 24 小时取出溶液 5 毫升,用 EDTA 络合滴定法测定溶液浓度。待固-液间到达平衡后,计算其溶解度。

水溶液电导测定

测定在石英容器及 N_2 保护下, $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的高沸烷烃浴中,用雷磁-27 型电导仪进行。

结果与讨论

1. 两种产物的鉴定

使 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 和 ZnO 直接以水为介质反应,蒸发溶液时,可同时获得两种产物:液面为无色透明柔性薄膜(以下简称 β -ZMPP),溶液底部为白色立方晶粒(简称 α -ZMPP)。 β -态溶于有机溶剂, α -态则不溶;将 α -态加热熔融则转化为 β -态,易溶于苯。分别测定其相对粘度, α -态为 1.573, β -态为 1.303。(苯溶液中聚合产物 β -ZMPP(苯)为 1.546) α -态在 210°C 开始软化, 235°C 熔融, β -态则在 $130\text{--}140^\circ\text{C}$ 熔化。作 X-射线粉末衍射分析, α -态的衍射线清晰,而 β -态则与苯中聚合产物一样,衍射图形与 α -态的相同,但衍射线模糊。上述实验结果均证明 α -态系结晶产物, β -态为无定形。对比 α -ZMPP、 β -ZMPP 及 β -ZMPP(苯)的红外吸收光谱,除 3400 、 1650 、 1600 和 750 厘米^{-1} 等处(为水合或晶格水的吸收峰)^[5],可能因溶剂未完全除尽或在制样时引入使吸收峰稍有差异外,其余完全一致。差热分析曲线形状相似, α -态在 230°C 处多一不明显的拐点,反映它的熔融转化。 130°C 处的吸收峰为 α -态及 β -态所共有,反映试样的晶型转变或软化温度; 480°C 处试样分解,但 α -态失重较小。图 1 是几种产物在水中的溶解曲线。它定性地表明,在前述测试条件下,三种产物的溶解速度不同。曲线还表明, β -ZMPP 及 β -ZMPP(苯)的溶解曲线都有一最高点,达峰值一定时间后则析出结晶。到达平衡时,浓度均趋于一致,即溶解度都为 0.643% 。这说明 α -ZMPP 与 β -ZMPP 在一定条件下——通过溶液可以相互转化。至此,有机溶

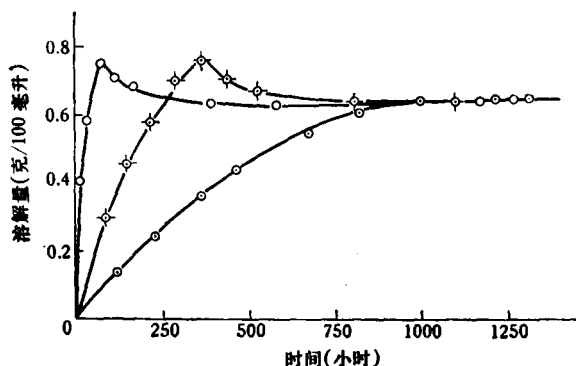


图 1 不同物态的 ZMPP 在水中的溶解曲线
 $\odot$ α -ZMPP $\circ$ β -ZMPP $\diamond$ β -ZMPP(苯)

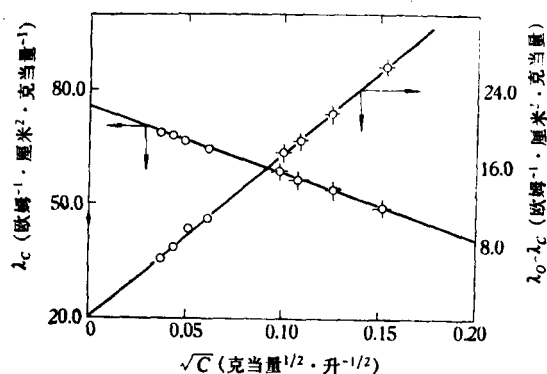
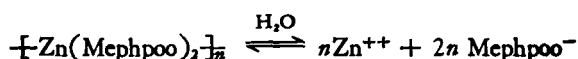


图 2 ZMPP 水溶液当量电导与浓度的关系。
 $\odot$ α -ZMPP $\diamond$ β -ZMPP

剂中的聚合产物与水接触后即成粉末,且不复溶于原有机溶剂的现象,也就不难解释了。

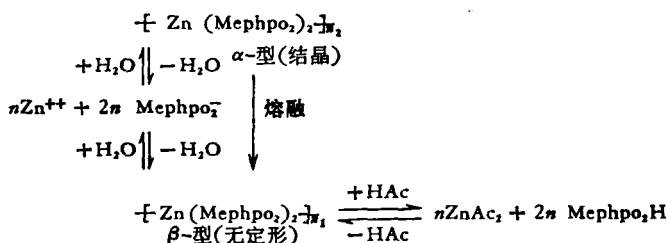
2. ZMPP 水溶液的电导

分别测定 α -ZMPP 及 β -ZMPP 水溶液的当量电导,用 Onsager 方程处理,获得当量电导 (λ_e) 与浓度 ($\sqrt{C}$) 的关系和 $\lambda_0 - \lambda_e$ 与 $\sqrt{C}$ 的关系 (图 2)。 α -ZMPP 与 β -ZMPP 的实验结果落在同一直线上。且 $\lambda_e - \sqrt{C}$ 线性良好,说明该聚合物在水中完全解离。根据图 2,并参照 Fetterm 等^[6]给出的不同价型无机盐水溶液的 Onsager 方程的 k 值,说明 ZMPP 水溶液的解离型式同 2:1 型强电解质,即



综上所述,可知甲基苯基次膦酸锌的所谓“水解过程”,与一般有机聚合物有本质的区别。这种无机聚合物与水作用的本质,同 PbCl_2 等难溶的无机盐倒有若干相似之处。

可以把不同型态的聚合物及其与溶液间的关系用下列平衡式表示:



致谢 本工作承林一教授指导并审阅修改文稿,谨致谢忱。另有机微量分析为我所陈慧娥、曲冠芝,差热分析为徐昌华,红外分析为七室红外分析小组所作,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Block, B. P., *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 115(1970).
- [2] Gerrard, W., *Plast. Inst. J. Trans.*, **35**(117), 509(1967).
- [3] Block, B. P., Rose, S. H., *J. Polym. Sci.*, A-1, **4**, 573(1966).
- [4] Kosolapov, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5508(1950).
- [5] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, A Wiley-Interscience Publ., New York (1978), p. 226.
- [6] Fetterm, R. D., Hayter, R. G., *J. Chem. Soc.*, 4587(1964).

POLYMERIZATION OF METHYLPHENYLPHOSPHINIC ACID WITH ZINC SALTS AND BEHAVIOR OF ZINC METHYL- PHENYLPHOSPHINATE IN AQUEOUS MEDIA

Liu Hanfan, Guo Chuanjie, Li Zhenyi and Liu Shufen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Polymerization of methylphenylphosphinic acid with zinc oxide has been investigated in aqueous media. Two species of polymer were obtained at the same time. One is crystalline, the other membranous (amorphous). They are allotropes. Using Onsager's equation, it has been shown that the soluble part of the polymer are in the form of ionic Zn^{++} , MePhPO_2^- in aqueous solution, and so hydrolysis of this kind of polymers seems to be the process of dissolution and recrystallization in aqua.