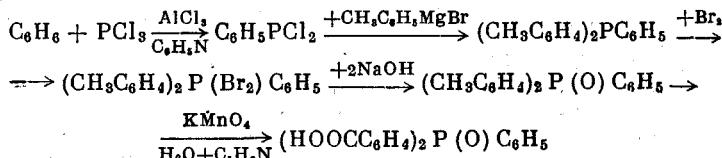


ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

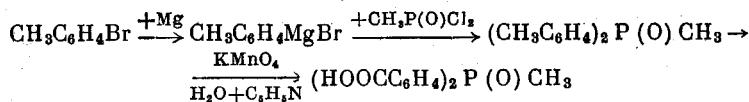
VI. О ПОЛИАМИДАХ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

T. M. Фрунзе, B. B. Коршак, B. B. Курашев

Ранее нами были описаны полиамиды из окиси бис-(*n*-карбоксифенил) фенилфосфина и некоторых диаминов [1]. В настоящей работе, для выяснения влияния строения фосфорсодержащих кислот на свойства полимеров, мы получили и исследовали полиамиды из нескольких фосфорсодержащих дикарбоновых кислот и ряда алифатических и ароматических диаминов. Схемы синтеза фосфорсодержащих дикарбоновых кислот приведены ниже. Окись бис-(*n*-карбоксифенил) фенилфосфина синтезировали следующим образом



Синтез окиси бис-(*n*-карбоксифенил) метилфосфина и ее *m*- и *o*-изомеров проводили по схеме:



Свойства полученных соединений приведены в экспериментальной части.

Из алифатических диаминов с фосфорсодержащими дикарбоновыми кислотами были получены соли, которые представляют собой светло-желтые порошки, растворимые в воде, метиловом и этиловом спиртах и нерастворимые в серном эфире, ацетоне и бензole.

Поликонденсацию осуществляли, как и в случае получения обычных полиамидов, в конденсационных пробирках в токе азота, очищенного от кислорода, при постепенном повышении температуры от 220 до 260° в течение 8 часов [2]. При поликонденсации с ароматическими диаминами и фосфорсодержащими дикарбоновыми кислотами, а также в случае поликонденсации ангидрида окиси бис(*o*-карбоксифенил) метилфосфина с ароматическими и алифатическими диаминами в реакцию брали отдельно навески кислоты и диамина с небольшим избытком последнего (~5%). При этом необходимо особенно тщательно удалять следы воздуха из реакционной среды. Чтобы предотвратить улетучивание диамина, реакцию сначала в течение двух часов проводили в запаянных ампулах. Свойства полиамидов, образовавшихся в результате поликонденсации фосфорсодержащих дикарбоновых кислот с алифатическими диаминами, приведены в табл. 1. Свойства полиамидов, полученных из этих кислот с ароматическими диаминами, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Свойства полиамидов, полученных из фосфорсодержащих дикарбоновых кислот и алифатических диаминов

Исходные компоненты					
кислота	диамин	Т-ра нача-ла размяг-чения*, °C	Т-ра ни-теобразо-вания*, °C	Приведенная вязкость $[\eta_{ud}/c]_c = 0,5$ при 20°C	
$C_6H_5P(O)(n-C_6H_4COOH)_2$	$NH_2(CH_2)_4NH_2$	195	228—230	0,18	
То же	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	190	230—234	0,42	
» »	$NH_2(CH_2)_8NH_2$	175	199—202	0,38	
» »	$NH_2(CH_2)_9NH_2$	149	173—175	0,34	
» »	$NN_2(CH_2)_{10}NH_2$	150	190—192	0,38	
$CH_3P(O)(n-C_6H_4COOH)_2$	$NH_2(CH_2)_4NH_2$	184	206—208	0,12	
То же	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	182	202—205	0,32	
» »	$NH_2(CH_2)_8NH_2$	142	170—172	0,29	
» »	$NH_2(CH_2)_9NH_2$	140	165—167	0,32	
» »	$NH_2(CH_2)_{10}NH_2$	140	185—186	0,50	
$CH_3P(O)(m-C_6H_5COOH)_2$	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	134	170—172	0,36	
То же	$NH_2(CH_2)_8NH_2$	133	156—158	0,30	
» »	$NH_2(CH_2)_9NH_2$	124	139—141	0,34	
» »	$NH_2(CH_2)_{10}NH_2$	128	153—155	0,42	
$CH_3P(O)(o-C_6H_4CO)_2O$	$NH_2(CH_2)_4NH_2$	128	153—155	0,12	
То же	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	122	142—144	0,18	
» »	$NH_2(CH_2)_8NH_2$	120	141—143	0,20	
» »	$NH_2(CH_2)_9NH_2$	93	109—112	0,23	
» »	$NH_2(CH_2)_{10}NH_2$	85	104—106	0,24	

* Температуры начала размягчения и нитеобразования определяли под слоем парафина. Температуры размягчения, найденные для некоторых образцов из термомеханических кривых, хорошо совпадают с приведенными.

Таблица 2

Свойства полиамидов, полученных из фосфорсодержащих дикарбоновых кислот и ароматических диаминов

Исходные компоненты					
кислота	диамин	Т-ра нача-ла размяг-чения*, °C	Т-ра ни-теобразо-вания*, °C	Приведенная вязкость $[\eta_{ud}/c]_c = 0,5$ при 20°C	
$C_6H_5P(O)(n-C_6H_4COOH)_2$	$n-NH_2C_6H_4NH_2$	260	Разлагается около 340°	0,24	
То же	$m-NH_2C_6H_4NH_2$	249	—	0,20	
» »	$o-NH_2C_6H_4NH_2$	168	205—207	0,08	
» »	$CH_3C_6H_3(NH_2)_2$	239	278—280	0,18	
$CH_3P(O)(n-C_6H_4COOH)_2$	$n-NH_2C_6H_4NH_2$	271	Размягчается около 340°	0,20	
То же	$m-NH_2C_6H_4NH_2$	240	282—284	0,16	
» »	$o-NH_2C_6H_4NH_2$	170	192—193	0,10	
» »	$CH_3C_6H_3(NH_2)_2$	230	250—252	0,10	
$CH_3P(O)(m-C_6H_4COOH)_2$	$n-NH_2C_6H_4NH_2$	224	262—264	0,12	
То же	$m-NH_2C_6H_4NH_2$	222	258—260	0,12	
» »	$o-NH_2C_6H_4NH_2$	164	179—181	0,08	
» »	$CH_3C_6H_3(NH_2)_2$	220	242—244	0,16	
$CH_3P(O)(o-C_6H_4CO)_2O$	$n-NH_2C_6H_4NH_2$	162	195—197	0,10	
То же	$m-NH_2C_6H_4NH_2$	150	172—174	0,10	
» »	$o-NH_2C_6H_4NH_2$	—	—	—	
» »	$CH_3C_6H_3(NH_2)_2$	145	160—162	0,08	

* См. табл. 1.

Полиамиды представляют собой слабоокрашенные негорючие продукты, растворимые в крезоле, муравьиной и уксусной кислотах. Из данных табл. 1 видно, что во всех случаях с увеличением длины углеродной цепи диамина температуры размягчения и нитеобразования полиамидов снижаются. Полиамиды, содержащие нечетные звенья нонаметилендиамина, имеют более низкие температуры нитеобразования, чем полиамиды, обладающие четными звеньями декаметилендиамина, хотя последние длиннее. Это объясняется обычным влиянием четности и нечетности углеродной цепи.

При сопоставлении полиамидов, отличающихся радикалами (C_6H_5- и CH_3-) при атоме фосфора в кислоте, вследствие большего размера фенильной группы по сравнению с метильной, можно было ожидать в этом случае более «рыхлой» упаковки макромолекул и, следовательно, более низкой температуры плавления. Однако температуры размягчения и нитеобразования у всех полиамидов, полученных из кислоты с фенильным заместителем, выше, чем у полиамидов из кислот с метильным заместителем. Очевидно, здесь решающим фактором является не объем заместителя, а его полярность. Поэтому макромолекулы, построенные из остатков кислоты с фенильным заместителем, обладают большей молекулярной когезией и, следовательно, более высокими температурами размягчения и нитеобразования, чем полимеры, образованные на основе кислоты с метильным заместителем при атоме фосфора.

Полиамиды, содержащие остатки изомерных кислотных звеньев, имеют различные температуры размягчения и нитеобразования. При этом указанные температуры наиболее высоки у полиамидов, включающих кислотные звенья с функциональными группами, находящимися в *n*-положении, и ниже — у полиамидов, имеющих кислотные звенья с *m*- и *o*-расположением функциональных групп. Это явление объясняется возможностью лучшей «упаковки» макромолекул в случае *n*-соединений, чем в случае *m*- и *o*-кислот [4]. Сравнение данных табл. 1 и 2 обнаруживает, что фосфорсодержащие полиамиды, в состав которых входят остатки ароматических диаминов, обладают более высокими температурами плавления, чем полиамиды из алифатических диаминов. Это можно объяснить, очевидно, более жесткой структурой макромолекул. В остальном, как видно из табл. 2, здесь соблюдаются те же закономерности, что и в случае полиамидов, полученных из алифатических диаминов (табл. 1). Так, полимеры из *n*-кислот имеют более высокие температуры плавления, чем полиамиды из *o*-кислот. Полиамиды из фенилизамещенной кислоты плавятся выше, чем полиамиды из кислоты с метильным заместителем при фосфоре. Влияние изомерии остатка ароматического диамина аналогично влиянию изомерии кислотного остатка, о которой говорили выше. Введение в ядро *m*-диамина заместителя (2,4-толуилендиамин) во всех случаях приводит к снижению температуры размягчения и нитеобразования полиамидов по сравнению с соответствующими незамещенными продуктами, синтезированными из *m*-фенилендиамина.

Интересно было сравнить полученные нами фосфорсодержащие полиамиды с полиамидами, синтезированными на основе тех же диаминов и дикарбоновых кислот сходного строения, но не содержащих фосфора в цепи. Такие полиамиды были получены на основе *n,n'*-дифенилметандикарбоновой кислоты, *m,m'*-дифенилметандикарбоновой кислоты (табл. 3) и *n,n'*-дифенилкетодикарбоновой кислоты.

Дифенилкетодикарбоновая кислота дает при поликонденсации с диаминами трехмерные продукты и поэтому сравнивать влияние $=CO-$ и $=P(O)R-$ групп невозможно. Сравнение же данных табл. 1 и 3 показывает, что замена в остатке кислоты метиленовой группы на $=P(O)R-$ группу ведет к значительному повышению температур размягчения и плавления полиамидов; это можно объяснить значительно большей полярностью этой группы.

Таблица 3

Свойства полиамидов, полученных из дифенилметандикарбоновых кислот и дифенилкетодикарбоновой кислоты

Исходные компоненты		Т-ра нача- ла размяг- чения, °C	Т-ра нитеобраз- ования, °C
кислота	диамин		
<i>n,n'</i> -HOOCC ₆ H ₄ CH ₂ · ·C ₆ H ₄ COOH	NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂	107	130—132
То же	NH ₂ (CH ₂) ₁₀ NH ₂	93	98—100
<i>m,m'</i> -HOOCC ₆ H ₄ CH ₂ · ·C ₆ H ₄ COOH	NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂	—	83—85
То же	NH ₂ (CH ₂) ₁₀ NH ₂	—	63—65
<i>n,n'</i> -HOOCC ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ · ·COOH	NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂	—	Разлагается около 350°

Экспериментальная часть

Окись бис-(*n*-толил) метилфосфина. К магнийорганическому соединению, полученному из 365,4 г *n*-бромтолуола, растворенного в 250 мл абсолютного эфира, и 51,6 г магния по каплям прибавляют, при энергичном перемешивании, 142,0 г дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты, растворенного в 250 мл абсолютного эфира. После гидролиза 10%-ным раствором серной кислоты образуется три слоя: нижний — водный, затем густое желтое масло и верхний — эфирный раствор. Водный слой отделяют и несколько раз экстрагируют эфиrom. Эфирные вытяжки, объединенные с маслом и эфирным раствором, промывают 10%-ным раствором бикарбоната натрия. После отгонки эфира образуется твердая желтоватая масса, которую промывают водой и перекристаллизовывают из бензола. Получают 190,5 г окиси бис-(*n*-толил)метилфосфина, что составляет ~73% от теоретического выхода в расчете на *n*-бромтолуол. Продукт представляет собой белые кристаллы с температурой плавления 143—144°. По литературным данным [5] температура плавления 144°.

Найдено %: С 73,38, 73,44; Н 6,88; 6,90; Р 12,92, 12,46;
C₁₅H₁₇OP. Вычислено %: С 73,76; Н 7,03; Р 12,66

Окись бис-(*o*-толил)метилфосфина получают аналогично окиси бис-(*n*-толил)метилфосфина. В реакцию было взято 182,7 г *o*-бромтолуола, растворенного в 125 мл эфира, 25,8 г магния и 71 г дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты (растворенного в 200 мл эфира). После отгонки эфира отгоняют не вступившие в реакцию вещества (до 200°). Остаток растворяют в бензоле и высаживают петролейным эфиrom. После повторного переосаждения из ацетона продукт представляет собой белые кристаллы, плавящиеся при 120—121°. Выход 110 г, что составляет 85% от теоретического в расчете на *o*-бромтолуол.

Найдено %: С 73,88; 73,18; Н 7,00; 7,05; Р 12,12; 12,27
C₁₅H₁₇OP. Вычислено %: С 73,76; Н 7,03; Р 12,66

Окись бис-(*m*-толил)метилфосфина получают аналогично окиси бис-(*n*-толил)метилфосфина. В реакцию было взято 135 г *m*-бромтолуола (в 100 мл эфира), 19,1 г магния и 52,5 г дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты (в 100 мл эфира). Выход окиси бис-(*m*-толил)метилфосфина 60,8 г, или 64% от теоретического. Окись бис-(*m*-толил)метилфосфина, перекристаллизованная из метилового спирта, плавится при 77—

Таблица 4

Свойства фосфорсодержащих дикарбоновых кислот

Формула	Т. пл., °C	Кислотное число, мг КОН		Анализ, %					
				С		Н		Р	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$C_6H_5P(O)(n-C_6H_4COOH)_2$	340—342	294	306	65,22 66,0	65,49 4,38	4,26 4,31	4,11 9,92	8,37 8,04	8,45
$CH_3P(O)(n-C_6H_4COOH)_2$	285—287	336	368	58,5 59,31	59,20 4,94	4,94 4,70	4,31 10,09	9,92 10,09	0,15
$CH_3P(O)(m-C_6H_4COOH)_2$	282—283	332	368	59,19 59,45	59,20 4,51	4,51 4,31	4,31 10,20	10,20 10,17	10,15
$CH_3P(O)(o-C_6H_4CO)_2O$	163—164	372	392	63,04 62,88	62,95 3,97	4,09 3,97	3,87 10,79	10,79 10,73	10,82

Таблица 5

Соли алифатических диаминов с фосфорсодержащими дикарбоновыми кислотами

Соли	Т. пл., °C	Анализ солей, %							
		С		Н		Р		N	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Соли окиси бис-(<i>n</i>-карбоксифенил)фосфина с диаминами:									
тетраметилендиамином	239—240	59,41		6,33		5,99		7,05	
гексаметилендиамином	212—214	59,59 61,76	61,02 62,38	6,24 6,93	6,18	6,31 5,65	6,55 6,11	7,28 5,61	5,97 5,59
октаметилендиамином	238—240	65,03	65,88	6,91	6,64	5,71	5,04	5,82	
нонаметилендиамином	201—204	65,76		6,89	6,91	6,26	6,06	6,02	5,48
декаметилендиамином	216—218	65,19 64,12	64,19 64,73	7,17 7,48	7,25 7,42	5,63 5,33	5,71 5,56	4,95 5,54	5,16 5,50
Соли окиси бис-(<i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина с диаминами:				7,26					
тетраметилендиамином	252—253	54,69 54,49	55,60	6,64 6,50	6,63 7,41	7,33 7,14	7,52 7,06	7,11 7,31	6,83 6,67
гексаметилендиамином	284—285	58,63 58,89	59,98	6,79 6,83	6,95	7,13 7,33	7,36 7,47	7,31 7,47	
октаметилендиамином	199—201	58,82 58,87	59,20	7,08 7,49	7,56	6,25 6,15	6,64 5,75	5,75 5,69	6,60
нонаметилендиамином	210—212	60,91 60,72	60,00	7,54 7,53	7,76	5,90 5,82	6,44 6,26	5,58 5,51	5,67
декаметилендиамином	236—238	61,07 61,29	60,71	7,59 7,87	7,94	6,60 6,25	6,26 6,00	6,21 6,00	5,67
Соли окиси бис-(<i>m</i> -карбоксифенил)метилфосфина с диаминами:									
гексаметилендиамином	150—152	57,11 57,28	57,62	7,29 7,11	7,14	6,33 6,53		6,01 6,18	
октаметилендиамином	139—141	60,40 60,45		7,70 7,88		6,92 7,56		5,37 5,05	
нонаметилендиамином	135—138	61,03 60,95	59,20 60,60	7,69 7,84	7,76	6,74 6,08	6,64 6,44	5,60 5,65	5,83
декаметилендиамином	144—146	61,30 61,55	60,71	8,09 8,09	7,95	6,38 6,18	6,27 6,27	5,58 5,47	5,67

78°. Продукт представляет собой белые кристаллы, растворимые в бензоле, этиловом и метиловом спиртах.

Найдено %: С 74,13; 74,26; Н 7,06; 7,12; Р 12,76; 12,92.
 $C_{15}H_{17}OP$. Вычислено %: С 73,76; Н 7,03; Р 12,66

Окись бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина получали окислением окиси бис-(*n*-толил)метилфосфина перманганатом калия в водно-пиридиновой среде по методике, описанной Морганом и Херром [5]. В реакцию было взято 186,3 г окиси бис-(*n*-толил)метилфосфина, 877 г перманганата калия и 950 мл пиридина. Полученная кислота плавится при 285—287°. Выход 156,7 г, или 68% от теоретического. Анализ соединения приведен в табл. 4.

Окись бис-(*m*-карбоксифенил)метилфосфина получали по методике, описанной Морганом и Херром [5]. В реакцию было взято 63,6 г окиси бис-(*m*-толил)метилфосфина, 300 г перманганата калия и 320 мл пиридина. В результате реакции и подкисления смеси соляной кислотой выпадает белое масло, которое при кипячении с водой затвердевает. Перекристаллизовывают из метилового спирта. Выход 21,6 г (25% от теоретического), т. пл. 282—283°. Анализ приведен в табл. 4. Кислота растворима в метиловом и этиловом спиртах, нерастворима в серном и петролейном эфирах и в ацетоне.

Ангидрид окиси бис-(*o*-карбоксифенил)метилфосфина получали окислением окиси бис-(*o*-толил)метилфосфина, аналогично предыдущему. В реакцию было взято 71 г окиси бис-(*o*-толил)метилфосфина, 335 г перманганата калия и 350 мл пиридина. После перекристаллизации из метанола получено 17,1 г ангидрида (выход 20% от теоретического), т. пл. 163—164°. Анализ приведен в табл. 4.

Приготовление солей. При небольшом нагревании растворяют в 15 мл этилового спирта 0,095 моля кислоты и 0,099 моля диамина (избыток 5%). Полученный светло-желтый вязкий раствор фильтруют, промывают бензолом, отделяют нижний слой и высушивают в вакууме при 50°. Соли хорошо растворимы в воде, метиловом и этиловом спиртах и нерастворимы в серном и петролейном эфирах, ацетоне и бензоле. Температуры плавления и данные анализа солей приведены в табл. 5.

Выводы

1. Получены полиамиды из фосфорсодержащих дикарбоновых кислот и некоторых алифатических и ароматических диаминов.

2. Полиамиды, синтезированные из ароматических диаминов, отличаются более высокими температурами плавления, чем полиамиды из алифатических диаминов. При этом сохраняется зависимость влияния четности в ряду алифатических диаминов и изомерии расположения функциональных групп в ряду ароматических диаминов.

3. Температуры размягчения и нитеобразования у полиамидов, полученных из кислот с фенильным заместителем при атоме фосфора, выше, чем у полиамидов с метильным заместителем.

4. Наибольшее межцепное взаимодействие в полиамидах, выражющееся в величине температуры плавления, наблюдается в случае *n*-расположения функциональных групп во всех исследованных фосфорсодержащих кислотах.

5. Замена CH_2 -группы в кислоте на $=P(O)R$ -группу приводит к значительному повышению температур плавления полиамидов, что можно объяснить большей полярностью $=P(O)R$ -групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 783.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 551.
4. Т. М. Фрунзе, Диссертация, ИОХ АН СССР, 1952, стр. 23.
5. P. Morgan, B. Negg, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4528, 1952.

ORGANOPHOSPHORUS POLYMERS. VI. POLYAMIDES OF SOME PHOSPHORUS-CONTAINING DICARBOXYLIC ACIDS

T. M. Frunze, V. V. Korshak, V. V. Kurashev

S u m m a r y

Polyamides have been obtained from phosphorus-containing dicarboxylic acids of the type RP(O)(C₆H₄COOH)₂, R being C₆H₅ or CH₃, and a number of aliphatic and aromatic diamines. It was found that substitution of the methylene by the P(O)R group in the dicarboxylic acid considerably raises the melting temperature of the polyamides.

Polyamides from diacids with *p*-position of the functional groups possess higher melting temperatures and poorer solubilities than polyamides of acids with *m*- and *o*-positions. Substitution of the CH₃ group by C₆H₅ at the phosphorus atom of the acid is accompanied by a rise in the melting temperature of the polyamides.

Polyamides obtained from aromatic diamines have been shown to possess higher melting temperatures than those from the aliphatic compounds. The usual effect on the polyamides of the odd and even number of carbon atoms in the case of the aliphatic diamines as well as of the position of isomerism of the functional groups in the case of the aromatic diamines also hold for this case.