

УДК 541.64+678.86

СВОЙСТВА АМИДОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

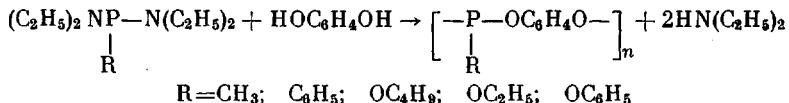
VII. НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ

*К. А. Петров, В. П. Евдаков, К. А. Билевич,
Ю. С. Косырев, В. П. Радченко*

Реакции амидов кислот трехвалентного фосфора с фенолами, спиртами, аминами и т. п. с успехом применяются для синтеза мономеров [1—6].

В настоящей работе мы использовали реакции этих амидов с гидрохиноном для получения фосфорсодержащих полиэфиров. Ранее такие полиэфиры синтезировали главным образом взаимодействием дигалоидан-гидридов кислот фосфора с двухатомными фенолами или полипереэтерификацией диариловых эфиров фосфиновых кислот фенолами [7, 8]. Оба способа имеют существенные недостатки. По первому выделяющийся хлористый водород вызывает деструкцию полимеров, второй требует длительного нагревания при высоких температурах.

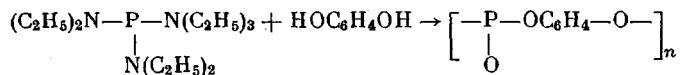
Взаимодействием тетраэтилдиамидов фосфористой и фосфинистых кислот с гидрохиноном образуются полиэфиры с трехвалентным атомом фосфора



Большая часть диэтиламина выделяется в первые 1—2 часа при нагревании реакционной массы при 120°; по мере повышения температуры до 220° (в вакууме) выделяется остаток диэтиламина. Весь процесс поликонденсации продолжается 4—5 час., причем выделяется диэтиламин в количестве, близком к теоретическому. Как и следовало ожидать, диамиды фосфинистой кислоты реагируют активнее диамидов фосфористой кислоты.

Полученные полиэфиры представляют собой или твердые (из диамидов фосфинистых кислот), или резиноподобные (на основе фосфористой кислоты; в этом случае, вероятно, образуется примесь спицкого полимера) прозрачные, слегка желтые вещества, обладающие хорошей адгезией к стеклу и не горящие при вынесении из пламени. Полиэфиры, полученные на основе метил- и фенилфосфинистой кислоты, способны вытягиваться в хрупкие нити.

Гексаэтилтриамидофосфит с гидрохиноном образует ломкий трехмерный полиэфир:



При взаимодействии гидрохинона с диамидаами фосфористой и фосфинистой кислот в присутствии небольшого количества (3—5%) триамида фосфористой кислоты образуется частично спицкий полиэфир.

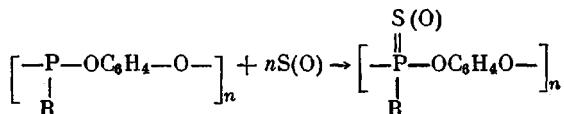
Условия поликонденсации амидов кислот трехвалентного фосфора с гидрохиноном и свойства полученных полиэфиров

Амид (молярное соотношение амид : гидрохинон)	Условия поликонденсации	Удельная вязкость 1,5%-ного раствора в ДМФА *	Т. разложения, °C	Т. размягчения, °C
$[(C_2H_5)_2N]_2POC_6H_5(1:1)$	1 час при 100°, 7 час. при 170°/7 мл	0,06	280—300	—
$[(C_2H_5)_2N]_2POC_6H_5(1:1)$	2 часа при 100°, 4 часа при 200°/2 мл	—	—	—
$[(C_2H_5)_2N]_2POC_6H_5(1:1)$	1 час при 100°, 4 часа при 200°/2 мл	0,04	430—440	—
$[(C_2H_5)_2N]_2PCH_3(1:1)$	2 часа при 100°, 3 часа при 200°/2 мл	0,14	350—360	130
$[(C_2H_5)_2N]_2PC_6H_5(1:1)$	2 часа при 110°, 2 часа при 150°/10 мл + 2 часа при 220°/2 мл	0,05 0,25	360—380	150
$[(C_2H_5)_2N]_2PC_6H_5 + 5\% [(C_2H_5)_2N]_2P(1:1)$	2 часа при 110°, 8 час. при 200°/2 мл	—	380—390	—
$[(C_2H_5)_2N]_2P(4/3:1)$	2 часа при 110°, 5 час. при 200°/2 мл	—	480—490	—

* ДМФА — диметилформамид.

Данные о свойствах полученных полиэфиров и условия поликонденсации показаны в таблице.

Указанные полиэфиры содержат координационно-ненасыщенный атом фосфора, что существенно сказывается на их свойствах. Они легко гидролизуются и способны вступать в другие реакции, присущие фосфитам и фосфонитам. Так, при обработке серой или кислородом они превращаются в полиэфиры, содержащие пятивалентный атом фосфора:



В ИК-спектре полученных полифосфатов и полифосфонатов наблюдается характерная полоса поглощения в области 1200 см^{-1} , которая несомненно вызвана валентными колебаниями фосфорильной связи.

В заключение необходимо отметить, что все рассмотренные полиэфиры как с трехвалентным, так и с пятивалентным атомом фосфора существенно отличаются от аналогичных полиэфиров, полученных поликонденсацией двухатомных фенолов с дигалоидангидридами кислот фосфора. Так, например, полиэфиры, полученные из тетраэтилдиамидов метил- и фенилфосфинистой кислот и гидрохинона, размягчаются на 70—80° выше соответствующих полиэфиров, полученных из дихлорангидридов [9, 10]. Полиэфир, полученный из фенилдихлорфосфина в отличие от полученного из диамида фенилфосфинистой кислоты является неплавким [9].

Экспериментальная часть

Окисление полиэфира, полученного из гидрохиона и тетраэтилдиамида фенилфосфинистой кислоты. 8 г полиэфира растворяют в 30 мл сухого диметилформамида, нагревают до 100° и при перемешивании пропускают кислород в течение 2 час.; охлаждают, растворитель отгоняют, остаток выдерживают 3 часа в вакууме (2 мм) при 200°. Получают 8,62 г полифосфата, удельная вязкость 1,5%-ного раствора в диметилформамиде $\eta = 0,07$, температура разложения 460—470°.

Политиофосфат. К 2,60 г полиэфира, полученного из диамида фенилфосфинистой кислоты в 30 мл диметилформамида прибавляют 0,4 г порошкообразной серы и нагревают 3 часа при 100—110°; охлаждают до —20°, фильтруют, растворитель отгоняют и остаток выдерживают 3 часа в вакууме (2 мм). Получают 3,0 г политиофосфата, удельная вязкость 1,5%-ного раствора в диметилформамиде $\eta = 0,06$.

Выводы

Разработан новый способ получения полифосфитов и полифосфонитов реакцией ди- и триамидов фосфористой и фосфинистой кислот с гидрохиноном.

Поступила в редакцию
16 IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Петров, В. П. Евдаков, К. А. Билевич, В. П. Радченко, Ж. общ. химии, 32, 920, 1962.
2. К. А. Петров, В. П. Евдаков, К. А. Билевич, Ю. С. Косарев, Ж. общ. химии, 37, 1974, 1962.
3. К. А. Петров, В. П. Евдаков, К. А. Билевич, В. И. Черных, Ж. общ. химии, 32, 3065, 1962.
4. К. А. Петров, В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, В. А. Ромадин, Ж. общ. химии, 32, 3062, 1962.
5. К. А. Петров, В. П. Евдаков, Г. И. Абрамцева, А. К. Стравутман, Ж. общ. химии, 32, 3070, 1962.
6. К. А. Петров, В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Ж. общ. химии, 33, 1246, 1963.
7. Н. Толкмит, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5270, 5273, 1953.
8. Н. В. Соувер, М. А. МакКалл, пат. США 2682522.
9. А. Д. Ф. Той, пат. США 2435252.
10. В. В. Коршак, И. Л. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 880.

PROPERTIES OF THE AMIDES OF PHOSPHORUS ACIDS.

VII. NEW METHOD OF SYNTHESIS OF PHOSPHORUS-CONTAINING POLYESTERS

*K. A. Petrov, V. P. Evdakov, K. A. Bilevich, Yu. S. Kosarev,
V. P. Radchenko*

S u m m a r y

The reaction described earlier by the authors, wherein amides of the acids of trivalent phosphorus react with phenols and alcohols to form the corresponding esters has been utilized to synthesize phosphorus-containing polyesters, previously obtained predominantly by reaction of phosphorus dihalides with dihydroxy compounds or by polytrans-esterification. The polycondensation is carried out by heating an equimolar mixture of amide and hydroquinone at 100 — 120° for 1 — 2 hrs. and then raising the temperature to 220° (in vacuum). The polyesters are solid, rubberlike substances, possessing good adhesion to glass and reduced inflammability.