

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том XLII

№ 9

1971

УДК 678.675 : 547.241

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ СМЕШАННЫЕ ПОЛИАМИДЫ НА  
ОСНОВЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ

И. М. Магдеев, И. М. Шермергорн, В. А. Быльев,  
В. И. Коваленко, М. Ш. Ягфаров, Т. А. Ягфарова

К настоящему времени накоплен большой материал по фосфорсодержащим полиамидам [1—4], причем наибольший интерес представляют полиамиды на основе производных фосфинов, фосфиноксидов, фосфинсульфидов в связи с реализацией гидролитически прочной Р—С-связи, хорошей адгезии к металлам, повышенной растворимости в органических растворителях по сравнению с обычными полиамидами [5]. Достаточно подробно изучены физико-механические свойства некоторых фосфорсодержащих полиамидов [6]. Однако исследования термической стабильности сводились лишь к констатации фактов и сравнению с термической устойчивостью нефосфорных аналогов. Имеющиеся данные не позволяют сделать надежных обобщений и выводов, поскольку исследования проводились разными авторами в различных условиях и неодинаковыми методами.

В связи с этим представляло интерес изучить на примере ряда смешанных фосфорсодержащих полиамидов (СФП) влияние на комплекс физико-химических свойств, в частности и на термическую стабильность ближайшего окружения центральной фосфорной группировки в полиамиде. Для этой цели нами синтезированы фосфорсодержащие дифункциональные соединения с гетероатомом X в *α*-положении к атому фосфора и полимеры на их основе  $(HOOCCH_2XCH_2)_2P(O)OH$ , где  $X = -O-$  и  $-N-C_4H_9$ .

Изменения X в фосфорном компоненте и сохраняя элементарное звено полимера неизменным, можно оценить вклад, вносимый группировкой Р—С—Х в физико-химические свойства СФП.

В данной работе приводим результаты синтеза и исследований СФП различного состава на основе бис-(карбоксиметоксиметил)фосфиновой кислоты (КМФК), ее этилового эфира (ЭКМФК) и бис-(карбоксиметил-N-бутиламинометил)фосфиновой кислоты (КАФК). В качестве сомономеров использовали гексаметилендиамин (ГМДА) и адициновую кислоту (АК), что позволяет при сравнительном изучении свойств СФП шире использовать литературные данные, так как нефосфорный аналог СФП — полигексамиленадипинамид (ПГМАА) — является наиболее изученным из полиамидов.

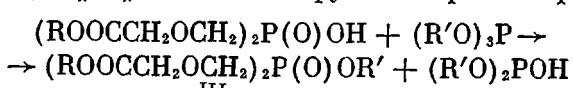
КМФК и ЭКМФК получены по разработанному нами методу [7]. Процесс проводили в три стадии:

1) конденсация бис-(оксиметил)фосфиновой кислоты с хлоруксусной кислотой в присутствии щелочи в водной среде  $(HOCH_2)_2POOH + HCl \rightarrow (HOOCCH_2OCH_2)_2POOH + NaCl + H_2O$ ;

2) этерификация карбоксильных групп I спиртом в бензоле

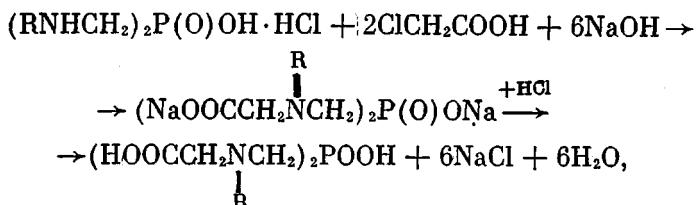
$(HOOCCH_2OCH_2)_2POOH + 2ROH \rightarrow (ROOCCH_2OCH_2)_2POOH + H_2O$ ;

3) этерификация фосфинокислой группы II триалкилфосфитами



В случае, когда  $B' = -CH_2 - CH = CH_2$ , III способен вступать в сополимеризацию с мономерами, имеющими кратную связь. В частности, получен сополимер с метилметакрилатом, температура размягчения которого несколько ниже, чем у полиметилметакрилата.

КАФК синтезирована нами конденсациейmonoхлоргидрата бис-(N-бутиламинометил)фосфиновой кислоты с хлоруксусной кислотой в водной среде в присутствии щелочи.



где  $R = -C_4H_9$ .

Реакция протекает в мягких условиях не выше 70° с хорошим выходом (около 80%), несмотря на конкурирующую реакцию гидролиза хлоруксусной кислоты. Так как щелочная среда ускоряет гидролиз, в реакции использовали отдельно приготовленные натриевые соли исходных кислот, а щелочь, необходимую для связывания выделяющегося хлористого водорода, медленно при капывали в реакционную смесь, сохраняя pH среды равным 10–11. В случае, когда R = —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, основным направлением реакции, приводящим к конечному продукту, является гидролиз хлоруксусной кислоты, что, по-видимому, связано с меньшей нуклеофильностью группы —N—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> по сравнению с группой —N—C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Поскольку КАФК — плохо кристаллизующаяся сиропообразная масса, выделение ее из реакционной смеси и доведение до мономерной степени чистоты производили в виде солянокислой соли с последующей обработкой титрованной щелочью и переосаждением из абсолютного спирта в апетон.

СФП различного состава получены равновесной поликонденсацией в расплаве: на основе ЭКМФК — реакцией полипереамидирования, на основе КМФК и КАФК — прямым полиамидированием из средних солей диамина и дикарбоновой кислоты (АГ).

## **Экспериментальная часть**

Исходные вещества. ГМДА и диэтиловый эфир адициновой кислоты (ЭАК), очищенные двукратной перегонкой в вакууме, имели константы, соответствующие литературным данным [8, 9]. АГ с 2%-ным избытком диамина получали по методике [10].

*Бис-(карбоксиметоксиметил)фосфиновая кислота и ее этиловый эфир.* 100 г бис-(оксиметил)фосфиновой кислоты и 190 г едкого натра растворяли в 250 мл воды. К полученному раствору добавляли 187,4 г хлоруксусной кислоты и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до нейтральной реакции (10 час.). Затем смесь подкисляли избытком конц. HCl. Раствор упаривали в вакууме. По мере упаривания выпадающий NaCl отфильтровывали. В остатке получали 182 г (94,7%) плохо кристаллизующейся КМФК. Кислотное число 436 (вычислено 462). Сырую КМФК кристаллизовали из системы ацетон — вода после переосаждения из спирта в эфир.

83 г ЭМФК и 43,7 г этианола в 500 мл бензола нагревали 30 час. в присутствии *n*-толуолсульфокислоты при 75–80° с насадкой Дина-Старка. После отгонки бензола получали 98 г (96%) II в виде желтой сиропообразной массы. 74,5 г II и 83 г три-этилфосфита нагревали при 130–135° до нейтральной реакции (10 час.). Затем в вакууме отгоняли диэтилfosфористую кислоту и непрореагировавший триэтилфосфит. Выход сырого продукта — 98%. После очистки на установке для пленочной перегонки в вакууме 1·10<sup>-3</sup> мм при температуре спирали 200° и в результате последующих разгонок из колбы Арбузова выделили 40,4 г (50%) ЭКМФК со следующими показателями: т. кип. 168° / 10<sup>-3</sup> мм,  $n_{D}^{20}$  1,4543,  $d_{4}^{20}$  1,1931,  $MR = 74,10$  (вычислено 73,96).

Найдено, %: P 9,57, C 44,12, H 7,47. C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>P. Вычислено, %: P 9,57, C 44,12, H 7,40.

**Бис - (карбоксиметил - N - бутиламинометил) фосфиновая кислота.** К раствору 76,0 гmonoхлоргидрата бис-(N-бутиламинометил)фосфиновой кислоты, полученной по методике [11], и 22,1 г едкого натра в 500 мл воды прилили раствор 80,4 г хлоруксусной кислоты и 27,6 г едкого натра в 400 мл воды. К реакционной смеси при перемешивании и нагревании до 65–70° прикалали раствор 22,1 г едкого натра в 200 мл воды при pH = 10–11 по универсальной индикаторной бумаге; нагревание продолжали 9 час. Далее, реакционную смесь подкислили избыtkом конц. HCl и упарили в вакууме до сухого остатка. По мере упаривания отфильтровывали выпадающий в осадок NaCl. Осадок отфильтровывали и еще раз растворяли в этаноле. После многократной перекристаллизации из смеси этанола – ацетон выделили 85 г (79,5%) солянокислой КАФК с т. пл. 130–132°. Найдено, %: С 43,44, Н 7,71, Р 8,39. C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>PN<sub>2</sub>ClO<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 43,20, Н 7,72, Р 7,97. К водному раствору 20 г monoхлоргидрата КАФК прилили 58,40 мл 0,9 н. NaOH. Раствор упарили в вакууме досуха. Остаток растворили в абсолютном этаноле и отфильтровали NaCl. После осаждения спиртового раствора в ацетон выделили 17,6 г (97%) КАФК. Кислотное число 476,2 (вычислено 477).

**Фосфоросодержащие смешанные полiamиды.** Поликонденсацию СФП осуществляли двухстадийно в пробирке, снабженной двумя отводами для отгонки низкомолекулярных продуктов реакции и для подачи азота, очищенного от кислорода. ГМДА и ЭАК нагревали 1,5 часа при 155° и перемешивании. Затем к олигомерной массе добавляли ЭКМФК и продолжали нагревание 4–4,5 часа, повышая температуру от 155 до 220°. Нагревание завершали в вакууме (1 мм) в течение 1 часа. В аналогичных условиях получен ПГМАА.

АГ и эквимолярную смесь ГМДА и КАФК помещали в ампулу и после трехчетырехкратного откачивания воздуха в вакууме 10<sup>-3</sup> мм нагревали при 200–205° в течение 2 час. Эту стадию поликонденсации проводили с целью получения низкомолекулярного полиамида в условиях, предотвращающих потерю летучего диамина. Охлажденную ампулу вскрывали и напаивали насадку с двумя отводами. Далее, поликонденсацию продолжали в токе азота при перемешивании и нагревании при 215° до момента прекращения нарастания вязкости (3,5–4,0 часа). Реакцию завершали в вакууме (1 мм) в течение 1 часа.

Полученные полимеры переосаждали из спирта в ацетон; ПГМАА и СФП с мольной долей фосфорного компонента 0,2 переосаждали из *m*-крезола в эфир, отфильтровывали и высушивали в вакууме до постоянного веса. Полиамиды, осажденные в крезол, экстрагировали эфиром в течение 5 дней.

Приведенную вязкость определяли с помощью вискозиметра с диаметром капилляра 0,73 мм при 20° в муравьиной кислоте (1%-ный раствор). ИК-спектры были сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле и во фторированном вазелине. Термостабильность изучали на дериватографе при скорости продувки аргона 250 мл/мин; навески образцов 30–40 мг нагревали в платиновой чашке со скоростью 5 град/мин. Термомеханические исследования проводили на автоматической регистрирующей установке при нагрузке 3,2 кГ/см<sup>2</sup>. Теплоемкости определены методом теплового моста на установке [12].

## Результаты и их обсуждение

Полученные полиамиды после переосаждения представляли собой порошкообразные вещества, растворимые в *m*-крезоле и муравьиной кислоте; СФП с содержанием фосфорного компонента 0,4–1,0 мол. долей растворимы в спирте в отличие от ПГМАА.

Состав и строение СФП подтверждаются данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии. В спектрах присутствуют полосы поглощения амид-I – 1660, амид-II – 1550, амид-V – 690 см<sup>-1</sup> [13] и полосы поглощения валентных колебаний (Р – О) 1170 см<sup>-1</sup> [14]. Наличие в спектрах полос поглощения деформационных и валентных колебаний NH-группы позволяет сделать вывод, что при синтезе СФП с метоксигруппой в фосфорном фрагменте по реакции полипереамидирования не происходит ощущимого N-алкилирования, приводящего к образованию полиамида с третичной аминогруппой. Фосфинатная группа в полимере, по-видимому, не претерпевает изменений, о чем свидетельствует полоса поглощения валентных колебаний в области 1050 см<sup>-1</sup>.

Интересно проследить изменение ν (NH), связанных водородной связью в СФП с аминобутильной группой в фосфорном фрагменте, в зависимости от состава СФП. Для ПГМАА ν (NH) = 3300 см<sup>-1</sup>. По мере возрастания в СФП мольной доли фосфорного компонента в спектрах наблюдается возрастание интенсивности ν (NH) и смещение ее максимума в область 3255 см<sup>-1</sup> (рис. 1). По-видимому, это связано с появлением дополнительных водородных связей.

тельного водородного связывания  $\text{P} = \text{O} \dots \text{HN}$  наряду с водородной связью  $\text{C} = \text{O} \dots \text{HN}$ , типичной для полиамидов.

В таблице приведены свойства СФП различного строения и состава. Приведенная вязкость и температура текучести СФП любого состава уменьшаются с возрастанием процентного содержания фосфора в полимере. Такая зависимость не противоречит сложившимся представлениям о том, что для подавляющего большинства полимеров характерны невысокий молекулярный вес и соответственно низкие температуры размягчения [2, 4]. Теплоемкость ПГМАА во всем исследованном интервале температур меньше теплоемкости СФП с метоксигруппой в фосфорном фрагменте (рис. 2). По мере уменьшения содержания фосфорного компонента в полиамиде значения теплоемкости поникаются. Поскольку теплоемкость определяется возможной степенью свободы движения молекул, полученные результаты свидетельствуют об увеличении общей подвижности макромолекул с возрастанием в полимере количества ЭКМФК, содержащего гибкую группировку  $\text{P} - \text{C} - \text{O} - \text{C}$ . Этим во многом обуславливается лучшая растворимость СФП по сравнению с ПГМАА.

**Состав и свойства фосфорсодержащих полиамидов на основе карбоксильных производных  $(\text{ZOOCH}_2\text{XCH}_2)_2\text{P}(\text{OY})_2$  фосфиновой кислоты, гексаметилендиамина и адипиновой кислоты**

Фосфорный компонент в исходной смеси, мол. доли	Z	X	Y	Элементарный анализ, %				Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр.}}$ , дЛ/г	Температура текучести, °С (из термомеханических кривых)	Temperatury razlozheniya, °С (iz derivatogramm)				
				P		N					$T_1 - T_2$ ( $T_{\text{макс}}^*$ )	$T_3 - T_4$ ( $T_{\text{макс}}$ )			
				найдено	вычислено	найдено	вычислено								
0,2	$-\text{C}_2\text{H}_5$			2,52	2,46	10,41	10,42	87	0,27	128 (335)	270—371 (335) (360)	380—418 (360)			
0,4				4,33	4,49	9,36	9,33	86,5	0,18	109 (315)	252—328 (315) (364)	334—402 (364)			
0,6		$-\text{O}-$		6,14	6,17	9,08	9,09	81	0,12	52 (298)	248—328 (298) (360)	334—402 (360)			
0,8			$-\text{C}_2\text{H}_5$	6,95	7,61	9,01	8,68	76	0,09	19 (312)	246—328 (312) (365)	330—412 (365)			
1,0				8,02	8,84	7,53	8,08	73	0,08	-18 (302)	232—316 (302)	-			
0,2	$-\text{H}$			2,18	2,18	11,87	12,40	89	0,33	-	240—335 (307)	340—386 (361)			
0,4		$-\text{N}-$		3,51	3,47	11,91	11,85	87	0,21	-	228—308 (295)	328—379 (345)			
0,6		$-\text{C}_2\text{H}_9$		5,31	5,36	12,89	13,30	84	0,16	-	242—307 (287)	310—354 (317)			
0,8			$-\text{H}$	5,70	5,80	12,86	12,32	80	0,12	-	244—320 (295)	312—355 (325)			
1,0				6,54	7,16	12,80	12,96	74	0,12	-	244—320 (284)	-			
0,2	$-\text{H}$			2,80	2,88	11,32	11,39	92	0,35	130 (347)	286—382 (347)	394—426 (363)			
0,4		$-\text{O}-$		4,99	5,11	10,28	20,21	88	0,23	111 (321)	266—378 (321) (370)	386—416 (370)			
0,6			$-\text{H}$	6,98	6,92	9,77	9,73	83	0,19	49 (316)	251—376 (316)	388—420 (365)			
0,8				7,96	8,40	8,96	9,29	79	0,14	-	-	-			

\*  $T_{\text{макс}}$  — температура, при которой разложение протекает с максимальной скоростью в указанном интервале температур.

Анализ дериватограмм показал, что разложение полимеров протекает двухстадийно и характеризуется двумя температурными интервалами  $T_1 - T_2$  и  $T_3 - T_4$ . Как видно из рис. 3, термораспад ПГМАА в интервале  $T_1 - T_2$  не имеет места, что позволяет отнести первую стадию термического распада СФП к разложению по фосфорному фрагменту. Необходимо отметить, что первая стадия разложения протекает примерно в одном и том же интервале независимо от состава СФП. Очевидно, это связано с тем, что термораспад, протекающий по фосфорному фрагменту полиамида, сопровождается развитием спиральной структуры, в результате чего переход процесса

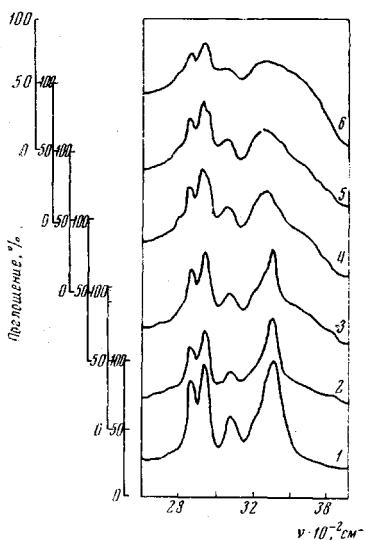


Рис. 1. ИК-спектры:  
1 — ПГМАА, 2—6 — полиамиды с мольной долей КАФК 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 соответственно

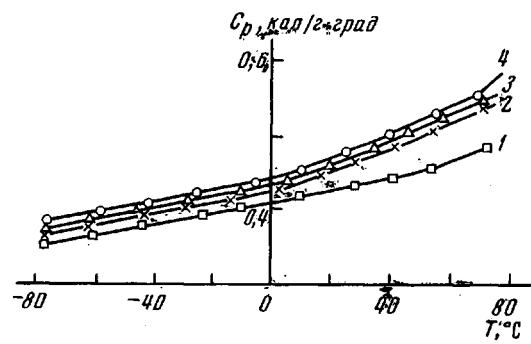


Рис. 2. Зависимость теплоемкости  $C_p$  от температуры:  
1 — ПГМАА, 2—4 — полиамиды с мольной долей ЭКМФК 0,2; 0,4 и 0,6 соответственно

разложения в диффузионную область нивелирует различия в характере газовыделения летучих продуктов деструкции. Вторая стадия разложения  $T_3 - T_4$ , по-видимому, отвечает термораспаду нейлонового фрагмента СФП по амидным связям.

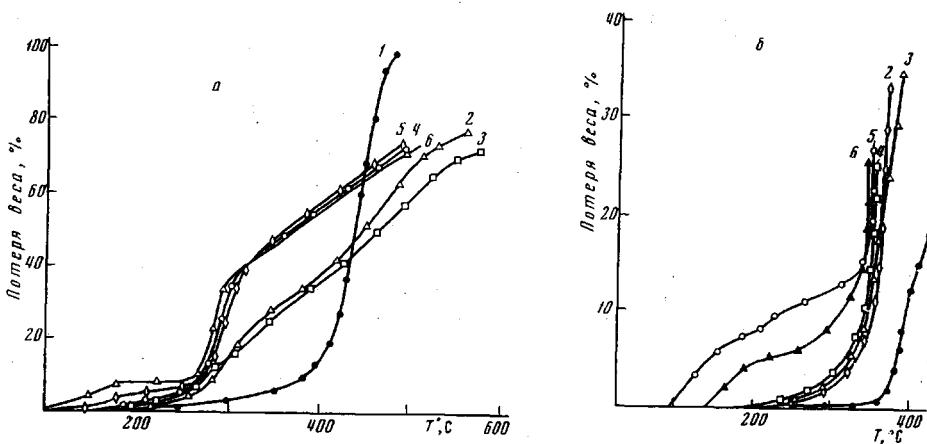
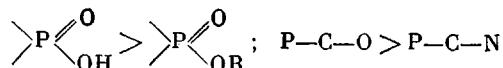


Рис. 3. Кривые ТГА ПГМАА (1) и полиамида с мольной долей КАФК (а) и ЭКМФК (б), равной 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 соответственно

Кривые потери веса показывают, что термостабильность СФП любого состава и строения понижена по сравнению с ПГМАА. Весовые потери при  $350^\circ$  в зависимости от состава СФП, где в качестве гетероатома в  $\alpha$ -положении к атому фосфора находится аминобутильная группа, составляют

20—40% (рис. 3, а), тогда как для СФП с фосфинатной группой, где гетероатом — кислород, потери веса 10—20% (рис. 3, б).

Термическая устойчивость СФП определяется фосфорным фрагментом, и в зависимости от природы центральной фосфорной группы и ее ближайшего окружения соблюдается следующий порядок термостабильности при динамическом нагревании со скоростью 5 град/мин в инертной среде:



## Выводы

1. Синтезированы *bis*-(карбоксиметоксиметил)фосфиновая кислота, ее этиловый эфир, *bis*-(карбоксиметил-N-бутиламинометил)фосфиновая кислота и на их основе фосфорсодержащие смешанные полиамиды различного состава.

2. Исследованы некоторые физико-химические свойства полученных полиамидов и показано, что термостабильность полиамидов с третичной аминогруппой в фосфорном фрагменте ниже, чем у полиамидов с метоксигруппой. Фосфинокислая группа в полиамиде термически более устойчива, чем фосфинатная.

Институт органической и физической  
химии им. А. Е. Арбузова

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1968, стр. 325.
2. A. E. Shields, H. Coats, *Kunststoffe*, 54, 501, 1964.
3. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, изд-во «Наука», 1966, стр. 151.
4. M. Sander, E. Steininger, *J. Macromolec. Sci.*, C1, 147, 1967.
5. Г. М. Винокурова, Б. Я. Тейтельбаум, И. А. Александрова. Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 362, 596.
6. J. Peillon, W. G. Carpenter, *J. Polymer Sci.*, A1, 863, 3561, 1963.
7. И. М. Магдеев, И. М. Шермергорн, Авт. свид. 225185, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 27, 17.
8. Справочник химика, т. 2, изд-во «Химия», 1964, стр. 582.
9. Синтезы органических препаратов, сб. № 2, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 578.
10. W. R. Sorenson, T. W. Coprall. *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, New York — London, 1961.
11. М. К. Ильина, И. М. Шермергорн, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 261.
12. М. Ш. Ягфаров. Докл. АН СССР, 179, 581, 1968.
13. D. O. Hummel. *Infrared Spectra of Polymers*, N. Y., 1961, p. 63.
14. L. Thomas, R. A. Chittenden, *Spectrochim. acta*, 20, 489, 1964.

## PHOSPHORUS-CONTAINING MIXED POLYAMIDES BASED ON CARBOXY DERIVATIVES OF PHOSPHINIC ACID

I. M. Magdeev, I. M. Shermegorn, V. A. Bylyev,  
V. I. Kovalenko, M. Sh. Yagfarov, T. A. Yagfarova

### Summary

*Bis*-(carboxymethoxymethyl)phosphinic acid, its ethyl ester and *bis*-(carboxymethyl-N-butylaminomethyl)phosphinic acid have been synthesized. By their reaction with hexamethylenediamine and adipic acid, mixed phosphorus-containing polyamides (MPA) of various compositions have been prepared. The structure of the polymers has been confirmed by the IR-spectroscopy data. Some physico-chemical properties of MPA have been investigated as well as their thermal stability depending on the structure of the phosphorus fragment of polyamide. The thermal stability of MPA containing a tertiary amino group is lower than for MPA with a methoxy group in the phosphorus fragment.