

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

VII. О СМЕШАННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДАХ

Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, В. В. Курашев

Ранее нами были получены однородные фосфорсодержащие полиамиды на основе окиси бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина, окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина и некоторых алифатических и ароматических диаминов [1, 2]. Цель настоящей работы — получение и изучение смешанных фосфорсодержащих полиамидов. Это исследование было проведено на примере бинарных и тройных систем, полученных поликонденсацией солей дикарбоновых кислот с гексаметилендиамином. Полученные нами смешанные полиамиды представляют собой светло-желтые прозрачные продукты, причем с уменьшением содержания остатков соли фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты в полиамидах (до 0,2—0,3 моля) прозрачность исчезает. Они хорошо растворимы в полярных растворителях, таких как крезол, муравьиная и уксусная кислоты. В отличие от однородных полиамидов из фосфорсодержащих дикарбоновых кислот и диаминов [1, 2], смешанные полиамиды растворимы в метиловом и этиловом спиртах.

Изменение свойств фосфорсодержащих смешанных полиамидов подчиняется общим закономерностям, ранее наблюдавшимся двумя из нас [3, 4]. С изменением молярного соотношения исходных веществ изменяются и свойства смешанных полиамидов (растворимость, температура размягчения, температура плавления). Кроме того было интересно рассмотреть, какова зависимость температуры плавления тройных систем, включающих в свой состав фосфорсодержащий компонент, от соотношения исходных веществ.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены изменения температур плавления смешанных полиамидов, полученных поликонденсацией соли РфГ с солями АГ, АзГ, СГ, РмГ и Кл*, в зависимости от их состава. Интересной особенностью всех исследованных нами бинарных систем является то, что они имеют общий минимум температуры плавления (для систем АГ, АзГ, СГ с РфГ), приходящийся на состав 0,4 моля РфГ и 0,6 моля АГ, АзГ или СГ и соответствующий температуре 125—130°. Изменение температур плавления до минимального значения с изменением состава от 1 до 0,4 моля соли РфГ в полиамидах в этом случае происходит почти одинаково у всех систем и приближается к линейной зависимости. В случае же системы РфГ — Кл наблюдается смещение минимальной температуры плавления смешанных полиамидов в сторону большего содержания в нем ε-капролактама и минимум в этом случае соответствует составу 0,2 моля РфГ и 0,8 моля Кл.

* В статье приняты следующие сокращения: А — адипиновая, Аз — азелиновая, С — себациновая кислота, Кл — ε-капролактам, Г — гексаметилендиамин, Рф — окись бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина, Рм — окись бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина.

Таблица 1

Температура плавления и размягчения смешанных полиамидов в °С

Молярное соотношение исходных веществ *	Наименование исходных веществ					РФГ/РмГ		
	РФГ/АГ	РФГ/АЗГ	РФГ/СГ	РФГ/Кл				
	Т. пл.	Т. пл.	Т. пл.	Т. пл.	Т. пл.			
1,0/0,0	190	230—231	190	230—231	190	230—231	190	230—231
0,8/0,2	153	199—201	152	191—193	160	193—195	183	220—223
0,6/0,4	128	149—150	128	156—158	132	154—156	170	207—210
0,5/0,5	108	135—138	98	132—134	103	132—134	—	180—205
0,4/0,6	93	125—128	94	128—130	92	125—127	115	171—174
0,3/0,7	122	195—197	116	159—162	134	165—167	110	145—147
0,2/0,8	176	220—222	134	168—170	142	178—180	94	125—127
0,1/0,9	—	—	—	—	—	98	185—187	—
0,0/1,0		183	202—205	185	210—212	—	184	210—213

* В числителе и знаменателе указаны те же соли, которые указаны в числителе и знаменателе соответственно в графе «наименование исходных веществ».

Как видно из табл. 2 и на рис. 1, б, изменение температуры плавления смешанных полиамидов, полученных из РмГ — АГ, РмГ — АзГ, РмГ — СГ, РмГ — Кл, находится в такой же зависимости, как и в бинарных системах, приведенных в табл. 1 и на рис. 1, а. Однако минимум температуры плавления смешанных полиамидов, полученных на основе соли окиси

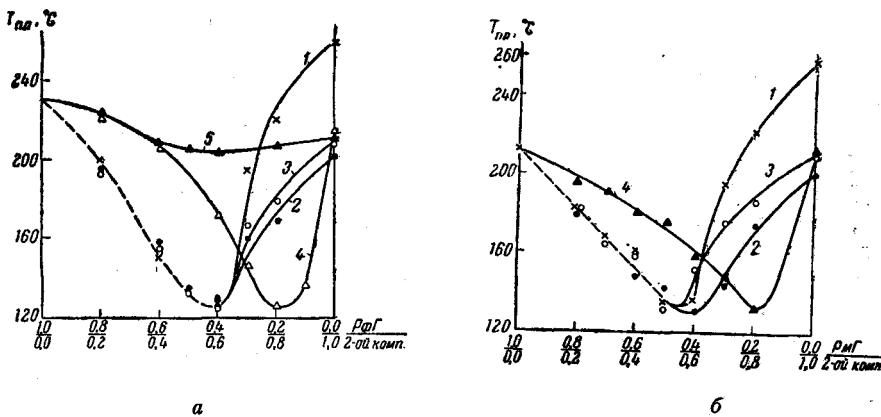


Рис. 1. Изменение температур плавления смешанных полиамидов в зависимости от соотношения исходных компонентов (в мол. долях):

а: 1 — РфГ — АГ; 2 — РфГ — АзГ; 3 — РфГ — СГ; 4 — РфГ — Кл; 5 — РфГ — РмГ;
б: 1 — РмГ — АГ; 2 — РмГ — АзГ; 3 — РмГ — СГ; 4 — РмГ — Кл

бис-(*n*-карбоксифенил) метилфосфина с гексаметилендиамином, несколько выше, чем у смешанных полиамидов, полученных с солью окиси бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина и гексаметилендиамина, что, вероятно, можно объяснить различием радикалов в фосфорсодержащих кислотах. При рассмотрении изменения температуры плавления полиамидов бинарной системы РфГ — РмГ от их состава (рис. 1, а) видно наличие минимума температуры плавления смешанного полиамида, который соответствует составу 0,4 моля РфГ и 0,6 моля РмГ, хотя мы ожидали образования изоморфных смешанных полиамидов из-за близкого сходства в их строении. Отсутствие изоморфизма, очевидно, можно объяснить различными заместителями при атоме фосфора в дикарбоновых кислотах.

Таблица 2

Температура плавления и размягчения смешанных полиамидов в °С

Молярное соотношение исходных веществ *	Наименование исходных веществ							
	РмГ/АГ		РмГ/АЗГ		РмГ/СГ		РмГ/Кл	
	Температура начала размягчения	Т. пл.						
1,0/0,0	184	210—213	184	210—213	184	210—213	184	210—213
0,8/0,2	150	180—187	135	179—181	150	182—185	158	197—198
0,7/0,3	135	168—170	—	—	128	164—166	160	192—194
0,6/0,4	122	161—163	125	148—150	115	158—166	140	182—183
0,5/0,5	105	135—137	105	142—144	95	130—133	144	176—178
0,4/0,6	98	136—138	93	130—132	98	152—155	120	158—161
0,3/0,7	155	195—197	103	144—146	125	175—180	115	149—151
0,2/0,8	172	223—225	120	175—178	145	186—188	90	133—135
0,0/1,0	—	183	202—205	185	210—212			

* См. примечание к табл. 1.

Таблица 3

Температура плавления и размягчения смешанных полиамидов в °С

Соотношение * исходных веществ, вес. %	Наименование исходных веществ			
	РмГ — АГ — АзГ		РмГ — АГ — Кл	
	Температура начала размягчения	Т. пл.	Температура начала размягчения	Т. пл.
80—10—10	146	170—172	156	204—206
70—20—10	124	155—158	145	195—197
70—10—20	122	153—155	140	190—192
60—30—10	102	140—142	120	176—178
60—20—20	110	133—135	118	163—165
60—10—30	108	138—140	130	167—170
40—50—10	120	160—162	132	172—175
40—30—30	87	125—128	95	145—148
40—10—50	95	112—113	105	150—152
20—60—20	168	210—212	145	182—187
20—40—40	115	155—157	115	166—168
20—20—60	115	151—153	108	145—147

* Весовые отношения веществ взяты в том же порядке, как указано в графе «Наименование исходных веществ».

Температуры плавления смешанных полиамидов, расположенных на сторонах треугольника, см. в табл. 2.

Смешанные полиамиды тройных систем (РмГ — АГ — АзГ, РмГ — АГ — Кл) представляют собой, как и смешанные полиамиды бинарных систем, прозрачные светло-желтые продукты, растворимые в тех же растворителях. Результаты поликонденсации тройных систем приведены в табл. 3 и на рис. 2, а, б. Из рассмотрения диаграмм тройных систем легко заметить, что полиамиды с наименьшей температурой плавления лежат ближе к середине треугольника; у смешанных полиамидов, в которых преобладает один из трех компонентов, температуры плавления выше и сдвинуты от середины треугольника в сторону большего содержания одного из компонентов. Изотермы сополимеров с одинаковой температурой плавления сдвинуты к стороне треугольника, представляющей систему с наименьшей температурой плавления. В случае тройной системы

РмГ — АГ — АзГ изотермы сдвинуты в сторону азелайновой кислоты, а в случае системы РмГ — АГ — Кл — в сторону капролактама.

Полученные данные хорошо согласуются с ранее наблюдавшимися закономерностями в тройных системах, полученных двумя из нас [5].

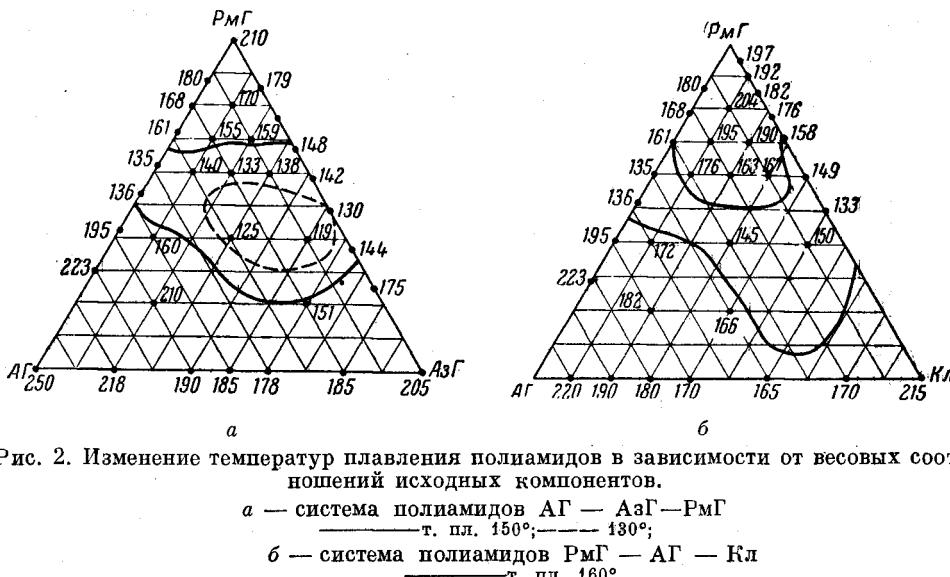


Рис. 2. Изменение температур плавления полиамидов в зависимости от весовых соотношений исходных компонентов.

a — система полиамидов АГ — АзГ — РмГ

— т. пл. 150°; — 130°;

b — система полиамидов РмГ — АГ — Кл

— т. пл. 160°

В тройной системе (РмГ — АГ — АзГ), в отличие от бинарных систем из тех же исходных веществ, минимальная температура плавления ниже, чем у последних.

Экспериментальная часть

Условия эксперимента. Поликонденсацию проводили 8 часов в токе азота, свободного от кислорода. В случае двойных систем РфГ — АГ, РфГ — АзГ, РфГ — СГ, РфГ — Кл реакцию вели при 220—260°, а в остальных случаях — при 260—290°, что вызвано высокой температурой плавления соли гексаметилендиамина с окисью бис-(*n*-карбоксифенил)метилfosфина (285°). Для систем, содержащих *ε*-капролактам, первые два часа поликонденсацию проводили в запаянных ампулах.

Исходные вещества. Соли для поликонденсации брали тщательно перекристаллизованные и высушенные. Температуры плавления солей АГ [6], АзГ [4], СГ [6] и *ε*-капролактама [7] соответствовали литературным данным.

Соль РмГ имела т. пл. 284—285°.

Найдено %: С 59,75; 59,81; Н 6,85; 6,86; Р 7,26; 7,36; N 6,55; 6,75.
 $C_{21}H_{29}N_2O_5P$. Вычислено %: С 59,99; Н 6,96; Р 7,36; N 6,66.

Соль РфГ имела т. пл. 212—214°.

Найдено %: С 61,76; 62,19; Н 6,93; 6,92; Р 5,65; 5,71; N 5,76; 5,61.
 $C_{26}H_{31}N_2O_5P \cdot H_2O$. Вычислено %: С 62,36; Н 6,64; Р 6,11; N 5,59.

Выводы

1. Получен ряд фосфорсодержащих смешанных полиамидов и исследовано изменение их температуры плавления в зависимости от изменения соотношения исходных веществ.

2. Минимальной температурой плавления у бинарных смешанных полиамидов обладают полиамиды, содержащие 0,4 моля соли фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты с гексаметилендиамином.

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. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Высокомол. соед., 1, 670, 1959.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 103, 623, 1955.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 372.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 558.
6. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Ж. общ. химии, 14, 974, 1944.
7. O. Wallach, Ann., 313, 345, 1900.

ORGANOPHOSPHORUS POLYMERS. XII. MIXED PHOSPHORUS-CONTAINING POLYAMIDES

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

S u m m a r y

Binary and ternary systems of phosphorus-containing polyamides have been obtained from salts of *bis-(p-carboxyphenyl)* phenylphosphine oxide and of *bis-(p-carboxyphenyl)* methylphosphine oxide with hexamethylenediamine and salts of the dicarboxylic acids) adipic, azelaic and sebacic, with the same diamine and also with ϵ -caprolactam.

Changes in the properties of the mixed phosphorus-containing polyamides obey the rules common to property changes in mixed polyamides. Varying the molar ratio of the reagents changes the solubility and softening and melting temperatures of the mixed phosphorus-containing polyamides. Of the binary systems (of mixed phosphorated polyamides) minimum melting temperature is possessed by polymers containing 40 mole % of the residues of the salts of phosphorated dicarboxylic acids and hexamethylenediamine.

With ternary systems of mixed phosphorus-containing]polyamides] the region of polymers with lower melting temperatures is at about the center of the composition-properties triangle, shifted in the direction representing the system with minimum melting temperature.