Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 1003760

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 12.07.77 (21) 2502701/05

(23) Приоритет - (32) 21.07.76

(31) 25548 A/76 (33) Италия

Опубликовано 07.03.83. Бюллетень № 9

Дата опубликования описания 07.03.83

(51) М. Кл.³ C 08 G 69/44

(53) УДК 678.675 (088.8)

(72) Авторы изобретения

Иностранцы
Джорджо Делла Фортуна и Лучано Зоттери
(Италия)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Аник СпА"
(Италия)

Всесоюзная патентно-техническая библиотека

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИЭФИРАМИДА

1

Изобретение относится к производству термопластичных эластомеров, основой которых служат сополиэфирамиды и которые состоят из статистически распределенных областей мягких и жестких молекулярных цепей, связанных между собой эфирными связями. Эти термопластичные эластомеры обладают улучшенной стойкостью к нагреву и углеводородным жидкостям, таким как топливо, смазочные материалы и др.

Известен ряд сополимеров, получаемых поликонденсацией сложных диэфиров с гликолем низкого молекулярного веса и полигликолем, как правило, полиоксиалкиленгликолем, молекулярный вес которого находится в интервале между 1000 и 3000.

Эти материалы обладают совершенно особой морфологией, так как они образуются из твердых кристаллических зон (твердые сегменты), утопленных в аморфных областях, имеющих эластомерный характер (мягкие сегменты). Такие твердо-мягкие структуры являются причиной того, что эти полимеры классифицируются, как упругопластичные материалы, т.е. материалы, которые могут быть превращены в готовые товары, обладающие упругими свойствами и имеющие преимущества по сравнению с обычными пластическими материалами, так они могут быть без больших затрат и быстро подвергнуты превращениям, таким как переработка методом литья под давлением, экструзия (непрерывное выдавливание), компрессионное прессование, ротационное прессование, выдувание и т.д.

2

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому является способ получения сополиэфирамидов реакцией диэфирамида диола и полиоксиалкиленгликоля при нагревании в инертной атмосфере [1].

Полимер, получаемый по известному способу, является термореактивным, что ограничивает возможность его использования.

Цель изобретения - придание полимерам термоэластичных свойств.

Указанная цель достигается тем, что в способе получения полиэфирамидов реакцией диэфирамида, диола и полиоксиалкиленгликоля, в качестве диэфирамида используют N,N'-ди-

карбметоксибензоилгексаметилендиамин.

В качестве полиоксиалкиленгликоля используют политетраметиленэфиргликоль.

В качестве диола используют 1,6-гексадиол.

Для предлагаемых сополимеров могут быть представлены два типа молекулярных звеньев:

$$а)\ \left[O-PAG-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C} \right]_n,$$

$$б)\ \left[O-A-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C} \right]_n,$$

в которых символ PAG представляет собой двухвалентный радикал, источником которого являются полиоксиалкиленгликоли, молекулярный вес которых находится в интервале между 400 и 3500, символ A представляет собой двухвалентный радикал альфа, омега-диоксиалкана, молекулярный вес которого составляет менее 250, символ R представляет собой двухвалентный радикал диэфирамида.

Звенья типа а) образуются при реакции диэфирамида с полиоксиалкиленгликолями, молекулярный вес которых составляет свыше 250 и, предпочтительно, находится в интервале между 400 и 3500. Характерными примерами таких полиоксиалкиленгликолей являются следующие:

поли-(1,2-пропиленокси)-гликоль;
поли-(1,3-пропиленокси)-гликоль;
поли-(тетраметиленокси)-гликоль;

сополимеры с концевыми гидроксильными группами, либо статистического, либо блочного типа окиси этилена и 1,2-пропилена и сополигликоли тетрагидрофурана и метилтетрагидрофурана.

К числу диодов низкого молекулярного веса, которые при реакции с диэфирамидом образуют короткие макромолекулярные сегменты, относятся алициклические, линейные и ароматические гликоли.

Рекомендуемые диолы, являющиеся производными двухвалентных углеводородных радикалов, содержащих от 2 до 14 углеродных атомов, являются такими, как этилен, пропилен, тетраметилен, гексаметилен, додекаметилен, циклогексил, 2,2-диметилтриметилен, циклогександиметилен. Особенно пригодным является 1,6-гександиол.

Аналогично этому продукты, обладающие хорошими технологическими характеристиками, получаются при одновременной реакции двух различных типов диэфирамида полиоксиалкиленгликоля с двумя гликолями низкого молекулярного веса.

Сополиэфирамидом, наиболее пригодным для предлагаемого способа, является получаемый из N,N'-дикарбметоксибензоилгексаметилендиамина (6NT),1,6-гександиола и политетраметиленэфиргликоля с молекулярным весом, находящимся в интервале между 600 и 2000.

Данные полимеры получают правильным образом в соответствии с известными способами трансэтерификации и поликонденсации. Такой способ осуществляется путем нагревания смеси, образуемой диэфирамидом и полиоксиалкиленгликолем с избыточным количеством 1,6-гександиола в присутствии катализатора, при температуре, находящейся в интервале между 220 и 240°С: на этой стадии производится отгонка метанола, образовавшегося во время реакции трансэтерификации. Реакцию ведут в инертной среде при энергичном перемешивании и продолжают до тех пор, пока не будет собрано теоретическое количество метанола. Этот период времени является функцией температуры, типа используемого катализатора и выбранного избытка гликоля.

На этой стадии процесса образуется фор-полимер низкого молекулярного веса, который превращают в полимер нужного молекулярного веса путем дистилляции при высоких температурах (250-270°С), при перемешивании и при остаточном давлении ниже 1 тор (1 мм рт. ст.) с удалением избытка гликоля низкого молекулярного веса и гликоля, образовавшегося во время реакции поликонденсации, причем отгонка сопровождается перегруппировкой сополиэфирных звеньев и эта перегруппировка ведет к статистическому распределению этих звеньев в макромолекулярной области.

Продолжительность реакции поликонденсации является функцией выбранных рабочих условий и обычно находится в интервале между 1 и 4 ч.

Несмотря на то, что можно пользоваться самыми различными типами катализаторов, особенно пригодными оказались алкоголяты титана, в особенности, тетраизопропилат титана, который вводят, для большого удобства дозирования, разбавленным в изопропаноле.

Обе стадии процесса - трансэтерификация и поликонденсация - обычно осуществляют в отсутствии растворителей, так как материалы находятся в расплавленном состоянии.

Хотя предлагаемые сополимеры обычно являются стабильными, все же рекомендуется вводить в них, в особенности в случае некоторых композиций, стабилизаторы, обеспечивающие стойкость к действию нагрева и ультра-фиолетового излучения.

Механические характеристики таких сополиэфирамидов могут быть модифицированы путем прибавления некоторых неорганических добавок, таких как угольчая сажа, силикагель, окись алюминия, стекловолокно, для того, чтобы был улучшен модуль упругости материала.

Предлагаемые сополиэфирамиды, в связи с тем, что они содержат в своей молекуле предварительно сформированные амидо-группы, являющиеся источником водородных связей, обладают улучшенными механическими характеристиками по сравнению с обычными сходными термоэластомерными материалами, содержащими исключительно полиэфирную матрицу, так как присутствие связей такого типа между цепями действительно благоприятствует разделению кристаллической и аморфной фаз, наличие чего является специфической характеристикой термоэластомеров.

В приведенных ниже примерах "проценты" представляют собой весовые проценты, характеристическая вязкость (I.V.) выражается в дл/г и измеряется для раствора в феноле-тетрахлорэтане 50:50 по весу, при 25°С при 0,5%-ной концентрации.

Температуру плавления определяют методом дифференциального термического анализа и считают, что температура, соответствующая минимум эндотермической кривой, получается при скорости нагревания, равной 10°С в минуту.

Для определения технологических характеристик образцов полимера, приведенных в некоторых примерах, пользовались следующими методами:

Предельная нагрузка: DIN 5 3504/53;

Сопротивление растяжению: DIN 5 3504/53;

Постоянная усадка при 10%-ном удлинении: DIN 5 3504/53;

Модуль кручения по Клашу Бергу: A S TMD 418/DIN III;

Постоянная усадка при сжатии, %: A S TMD 395/Метод B;

Ударная вязкость по Изоду: AS TMD 256/56;

Твердость по Шору: AS TMD 2240;

Набухание в масле: AS TM тип 3: AS TMD 471;

Набухание в топливе A B: AS TMD 471;

Набухание в топливе C: AS TMD 471.

Приведенные выше стандарты изменялись следующим образом:

при определении усадки при сжатии упругое восстановление образца после его деформирования осуществлялось при той температуре, при которой производилось испытание, а не при комнатной температуре;

опыты по набуханию производились с образцами размером 1x4x12 мм;

опыты по определению сопротивления растяжению производились при скорости растяжения, равной 50 мм в минуту. Образцы готовили методом компрессионного прессования при температуре, превышавшей на 20-30°С температуру плавления данного полимера; последний предварительно высушивали при 100°С в течение 5 ч в вакууме.

Примеры 1-3. В трехгорлую колбу объемом 500 мл, оборудованную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа и холодильником для отгонки метанола и гександиола, загружают 100 г мономерного 6 NT, 56,8 г 1,6-гександиола, 0,05 ммоль тетраизопропилата титана и различные количества полиоксиэтиленгликоля (со средним молекулярным весом 1500) для получения начальной реакционной смеси с концентрацией, соответствующей 5, 10 и 15 мол. %, соответственно (из расчета на мономерный 6 NT) полиоксиэтиленгликоля. Колбу повторно эвакуируют и каждый раз заполняют азотом. После этого ее помещают в баню из псевдоожиженного слоя песка, предварительно нагретого до 240°С, и когда масса расплавится, начинают перемешивание. По прошествии 40 мин реакция трансэтерификации заканчивается и начинается реакция поликонденсации, которую ведут при 270°С, при остаточном давлении около 0,5 тор (0,5 мм рт. ст.). Как только масса полимера достигнет желательной вязкости, давление в колбе доводят до окружающего давления при помощи инертного газа и колбу быстро переносят в охлаждающую баню с водой. После охлаждения полимер имеет вид белой массы, которую подвергают дроблению во вращающейся лопастной мельнице. Технологические и физико-химические характеристики ряда образцов приведены в табл. 1.

Пример 4. При применении методики, описанной в предыдущих примерах, 100 г 6 NT вводят в реакцию с 56,8 г 1,6-гександиола и 45,4 г полиоксиэтиленгликоля со средним молекулярным весом, равным 1000. Прибавляют 0,05 моль тетраизопропилата титана и 187 мг N, N'-бис-(β-нафтил)-парафенилендиамина в качестве теплового стабилизатора.

По прошествии 135 мин реакции получают полимер, вязкость которого (I.V.) составляет 1,35, а температура плавления равна 248°С. Технологические характеристики полимера следующие:

Твердость по Шору, шкала D	59
Предельная нагрузка, МПа	26

Сопротивление растяжению, МПа	31
Предельное относительное удлинение, %	300
Усадка при сжатии (25°С), %	36
Усадка при сжатии (100°С), %	58

Примеры 5 и 6. При применении той же методики, которая употреблялась в примерах 1-3, 100 г 6 NT вводят в реакцию с 36 г 1,6-гександиола и с различными количествами политетраметиленэфиргликоля со средним молекулярным весом, равным 2000. Прибавляют 0,05 ммоль тетраизопропилата титана в качестве катализатора вместе со 184 мг 4,4'-бис-(α-α-диметилбензил)-дифениламина в качестве теплового стабилизатора для полимера.

Физико-химические характеристики и технологические свойства полимеров приведены в табл. 2, в которой указан также состав полимера в весовых процентах макромолекулярных сегментов, содержащих твердую фазу (FH) - диол низкого молекулярного веса.

Примеры 7-10. При использовании аппаратуры, описанной в предшествующих примерах, и при применении тех же способов получают сополиэфирамиды различного состава, которые образуются при реакции между 6 NT, 1,6-гександиола (молярное соотношение между 6 NT и 1,6-гександиолом равняется 1:2,1) с различными количествами полиокситетраметиленгликоля со средним молекулярным весом 1000.

В качестве катализатора употребляют тетраизопропилат титана в количестве 0,022 мол. % по отношению к 6 NT и выводят в качестве теплового стабилизатора 4,4'-бис-(α-α-диметилбензил)-дифениламин в количестве, составляющем 0,14% из расчета на вес конечного полимера. В табл. 3 приведены технологические и физико-химические характеристики образцов.

Пример 11. Для оценки технологических характеристик образцов сополиэфирамидов пользуются образцами, полученными компрессионным прессованием, охлаждавшимися в прессе при помощи проточной воды. Характеристики полукристаллических материалов являются функцией количества кристаллической фазы. Уровень кристалличности в образцах является функцией скорости охлаждения и скорости кристаллизации при различных температурах.

Для того, чтобы продемонстрировать высокую скорость кристаллизации предлагаемых сополимеров, причем указанная высокая скорость является основанием возможности применения стандартных методов прессования, определяют степень кристалличности только что отпрессованных образцов, а также после отпуска при температурах, лежащих на 40° С ниже температуры плавления (температура при максимальной скорости кристаллизации) для интервалов времени, находящихся в интервале между 10 и 30 мин. Процент кристалличности определяют путем дифференциальных калориметрических измерений. В табл. 4 приведены полученные результаты.

Процент кристалличности по существу не подвергается влиянию типа отпуска. Как видно из табл. 4 при применении данных полимеров и простых способов, без специфических способов охлаждения или отпуска, можно получить высокое процентное содержание твердой кристаллизованной фазы.

Пример 12. Для эластопластических материалов ключевыми элементами их рабочих характеристик являются однородность модуля при различных температурах и ширина температурного интервала, в пределах которого сам модуль сохраняет значения, представляющие интерес для практических применений.

Для сополиэфирамидов различного состава были определены величины модуля Е при различных температурах и полученные значения были сравнены с сополиэфиром (без водородных связей) аналогичного состава с точки зрения содержания твердых и мягких сегментов.

Величины модуля, приведенные в табл. 5, были измерены при помощи динамического вискоэластомера "реовиброн", с использованием кольцеобразных образцов, с применением специально модифицированных зажимов и без введения поправки на длину образцов.

Полученные данные показывают, что изменение модулей, как функции температуры, происходит в более узком интервале для сополимеров, содержащих амидные группы, которые обладают способностью образовывать водородные связи.

Пример 13(A, B, C). В трехгорлую колбу объемом 500 мл, оборудованную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа и холодильником (удлиненной трубкой) для отгонки метанола и гександиола, загружают 100 г мономерного 6 NT, 56,8 г гександиола, 0,05 ммоль тетраизопропилата титана, 45,4 г полиоксиэтиленгликоля (PEG) со средним молекулярным весом 1000, эквивалентного 20 мол. % по отношению к 6 NT и 1,135 мг "вангарда 445". Колбу повторно эвакуируют и каждый раз заполняют азотом. После этого колбу по-

мещают на песчаную баню, относящуюся к типу с псевдоожиженным слоем, который предварительно подогревают до 240°С и как только происходит расплавление массы, начинают вести перемешивание. Реакция начинается мгновенно, протекает с выделением метанола и проводится при окружающем давлении, в атмосфере инертного газа.

По прошествии 40 мин реакция трансэтерификации по существу завершается и начинается реакция поликонденсации, которая протекает при 270°С, при остаточном давлении около 0,5 тор (0,5 мм рт. ст.). Как только вязкость полимерной массы достигнет ожидаемого значения, давление в колбе доводят до атмосферного при помощи инертного газа и колбу быстро переносят в баню с охлаждающей водой. Полимер после охлаждения представляет собой белую массу, которую подвергают дроблению в ротационной лопастной мельнице. При применении одного и того же способа и варьировании количеств реагентов получают ряд сополимеров, имеющих различный состав; технологические и физико-химические характеристики этих полимеров приведены в табл. 6 и 7.

Пример 14 (D, E, F). При применении способа, описанного в предшествующих примерах, и при употреблении различных количеств 6 NT, полиоксиэтиленгликоля со средним молекулярным весом 1500, гександиола (ED) (среднее соотношение между гександиолом и 6 NT/X = 2,1) проводится реакция и получаются сополимеры различного состава, с различными характеристиками, как приведено в табл. 8 и 9. При всех опытах в качестве антиокислителя употребляют рыночный продукт "вангард 445" в количестве, равном 2,5% по весу из расчета на вес полиоксиэтиленгликоля, вводившегося в реакцию.

Пример 15 (G, H, I). При применении описанной выше аппаратуры и тех же способов, которые были описаны в предшествующих примерах, получают сополиэфирамиды с низким и переменным содержанием твердой фазы путем осуществления реакции между 6 NT, 1,6-гександиолом (молярное соотношение между 1,6-гександиолом и 6 NT = 2,1) и различными количествами полиокситетраметиленгликолем (PTMEG) со средним молекулярным весом 1000. В качестве катализатора употребляют тетраизопропилат титана в количестве 0,022 мол. % из расчета на 6 NT и, в качестве теплового стабилизатора - 4,4'-бис-(α, α-диметилбензил)-дифениламин ("вангард 445"), в количестве, равном 0,95% по весу из расчета на вес PTMEG при опытах G и H и в количестве, равном 3,3% по весу из расчета на вес PTMEG при опыте I.

В табл. 10 и 11 приведены технологические и физико-химические характеристики соединений.

Таблица 1

Пример	Мол.%	Продолжительность поликонденсации, мин	Относительная вязкость (1%, 25°С)	Температура плавления, °С	Предельная нагрузка, МПа	Сопротивление растяжению, МПа	Предельное относительное удлинение, %	Усадка при сжатии (25°С), %	Усадка при сжатии (100°С), %
1	5	70	2,81	259	30	42	400	31,2	5,5
2	10	77	3,01	253	28,5	38	530	28	49,5
3	15	110	3,03	250	21,5	29	600	35,1	56,9

Таблица 2

Пример	Продолжительность поликонденсации, мин	Характеристическая вязкость	Температура плавления, °С	FH, %	Предельная нагрузка	Сопротивление растяжению	Предельное относительное удлинение, %
5	58	1,19	260	61,8	27,0	33	400
6	95	1,48	255	38,5	15,0	45	700

Таблица 3

Пример	Продолжительность полимеризации, мин	Характеристическая вязкость (I.V.)	Температура плавления, °С (DSC)	FH, % (нанесено)	Твердость по Шору (D)	Предельная нагрузка, МПа	Сопротивление растяжению, МПа	Предельное относительное удлинение, %	Усадка при 25%-ном удлинении	Усадка при 100%-ном удлинении	Усадка при сжатии, при 25°С, %	Усадка при сжатии при 100°С, %	ΔV, % в масле при 100°С после 7 дней	ΔV, % в топливе после 70 ч при комнатной температуре	ΔV, % в топливе после 70 ч при комнатной температуре	Модуль кручения, при 25°С, МПа	Ударная вязкость по Изоду при 25°С	Ударная вязкость по Изоду при -40°С
7	63	1,30	256	77	76	47,8	38,4	53	12,5	-	46	55	3	4	4	578	-	-
8	75	1,48	251	64,7	70	31,6	34	750	7	71	34	50	6	10	12	195	-	-
9	81	1,55	246	51,2	65	23,5	38,8	530	5	57	35	50	8	12	14	87	В	В
10	85	1,70	238	35,8	56	18	45,4	660	4	46	35	50	12	17	19	63	В	В

Примечание. NB – отсутствие разрыва

Таблица 4

Пример	Характеристическая вязкость	FH, %	Температура плавления, °C	Кристалличность, %	Кристаллизовавшиеся твердые сегменты, %
7	1,30	77	256	40	50
8	1,48	64,7	251	37	55
9	1,55	51,2	246	33	59
10	1,70	35,8	238	24	59

Таблица 5

Образец	FH, %	E(25°C)x10², МПа	E(100°C)x10², МПа	E(150°C)x10², МПа	E(200°C)x10², МПа
1	77	8	3,6	2,5	1,8
Контрольный A	80,5	5	1,4	0,85	Не определяется
2	51,2	3,6	2,2	1,6	1,0
Контрольный B	61,4	7,5	2,6	1,6	0,7

Таблица 6

Опыт	PEG, мол.%	Продолжительность поликонденсации, мин	(η) 25°C, дл/г	Температура плавления, °C	Твердость сегментов по весу, %	Предельная нагрузка	Сопротивление растяжению, МПа	Предельное относительное удлинение, %
A	20	210	1,36	242	58,9	24,4	42,6	445
B	30	295	1,25	227	45,5	18,8	35,6	550
C	50	275	1,21	207	26,4	11,0	22,9	525

Таблица 7

Опыт	Твердость, шкала D	Усадка при 25%-ном удлинении	Усадка при 100%-ном удлинении
A	66	10	60
B	59	8	52
C	50	8	44

Таблица 8

Опыт	PEG, мол.%	Продолжительность поликонденсации, мин	(η) 25°С, дл/г	Температура плавления, °С	Твердость сегментов по весу, %	Предельная нагрузка, МПа
D	21,7	195	1,43	243	50,4	18,7
E	32,6	300	1,39	219	36,7	11,3
F	43,4	290	1,32	210	26,9	8,3

Таблица 9

Опыт	Сопротивление растяжению, МПа	Относительное предельное удлинение, %	Усадка при 25%-ном удлинении	Усадка при 100%-ном удлинении	Твердость по Шору, шкала D
D	32,3	525	9	51	57
E	27,4	635	8	38	49
F	23,4	735	7	34	44

Таблица 10

Опыт	PTMEG, мол. %	Продолжительность поликонденсации, мин	(η) 25°С, дл/г	Температура плавления, °С (DSC)	Твердость сегментов по весу, %	Твердость по Шору, шкала D
G	60	120	1,79	210	19,3	48
H	80	145	1,53	189	8,3	45
I	90	240	1,62	177	3,8	44

Таблица 11

Опыт	Предельная нагрузка, МПа	Сопротивление растяжению, МПа	Предельное относительное удлинение, %	Усадка при 25%-ном удлинении	Усадка при при 100%-ном удлинении
G	13,0	41,0	820	6	39
H	11,1	22,7	690	4	42
I	11,2	25,4	865	8	46

Формула изобретения

Способ получения сополиэфирамида реакцией диэфирамида, диола и полиоксиалкиленгликоля в инертной атмосфере при нагревании, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью придания полимерам термопластичных свойств, в качестве диэфирамида используют N,N'-дикарбметоксибензилгексаметилендиамин, а в качестве диола - 1,6-гександиол.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Великобритании № 1251762, кл. С 08 G 20/30, опублик, 1970 (прототип).

ВНИИПИ Тираж 1610/50 Тираж 492 Подписное

Филиал ППП "Патент",г.Ужгород,ул.Проектная,4