



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 763375

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 28.03.78 - (21) 2596440/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.09.80 Бюллетень № 34

Дата опубликования описания 15.09.80

(51) М. Кл.³

С 08 G 73/06

(53) УДК 678.675
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Н.С. Забельников, О.А. Агапов и В.Д. Воробьев

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИХИНОКСАЛИНОВ

Изобретение относится к области синтеза термостойких полимеров, находящих применение при изготовлении разнообразных композиционных и антифрикционных материалов, адгезивов и пресс-порошков, и предназначено для повышения термостойкости полихиноксалинов.

Известен способ повышения структурированных полихиноксалинов повышенной термостойкости реакцией взаимодействия ароматических о-диаминов и бис-(о-диаминов) с поли-(1,4-фенилендикарбонил) формулы $-(C_6H_4CO)_n$ [1]. Однако полученные полимеры обладают низкой термостойкостью. Они начинают разлагаться согласно данным ТГА при 260-300°C, в то время как линейные полихиноксалины аналогичного строения имеют термостойкость 450-500°C [2] и [3].

Способ получения полихиноксалинов [4], предусматривают синтез сшитых полимеров поликонденсацией ароматических тетрааминов и трис-(α -дикетон)ов: 4,4',4''-трис-(фенилглиоксалил)-трифенилфосфиноксида или бис-(п-фе-

нилглиоксалилдифениленоксил)глиоксалия. Полученные по этому способу сшитые полихиноксалины отличаются высокой термостойкостью при полном сохранении термостойкости, характерной для линейных полихиноксалинов.

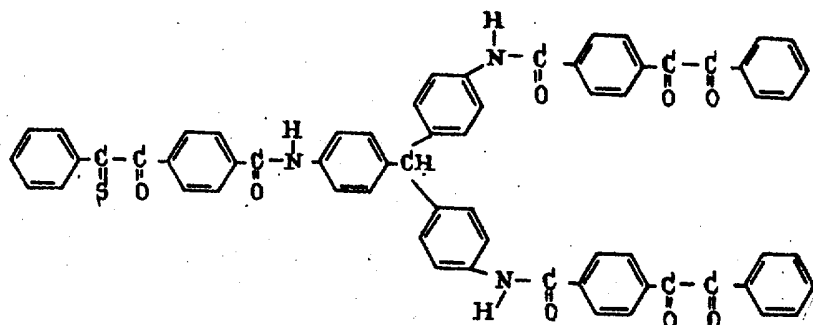
Однако материалы на основе полихиноксалинов, синтезированных с использованием указанных трис-(α -дикетон)ов обладают при повышенных температурах (340-410°C) остаточной термопластичностью, что не позволяет их использовать в качестве конструкционных материалов в этих условиях [5].

Кроме того, указанные трис-(α -дикетон)ы являются малодоступными мономерами из-за сложности, многостадийности их синтеза и низкого выхода (до 35%).

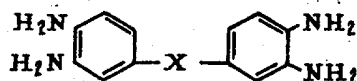
Целью изобретения является устранение остаточной термопластичности сшитых полихиноксалинов.

Поставленная цель достигается использованием в реакции в качестве трис-(α -дикетона) 4,4',4''-трис(п-фе-

нилглиоксалилбензамино) трифенилметан формулы



В качестве бис(о-диаминов) используют соединения общей формулы



15

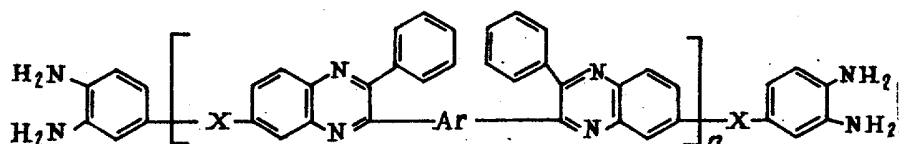
где $X = -O-, -CH_2-, >C=O, >SO_2,$

Использование предлагаемого трис-(α -дикетона) приводит к получению сшитых полимеров, отличающихся повышенными деформационными характеристиками и стойкостью к действию растворителей. Эти полимеры после их переработки в изделия не размягчаются до температуры их разложения и не раст-

20

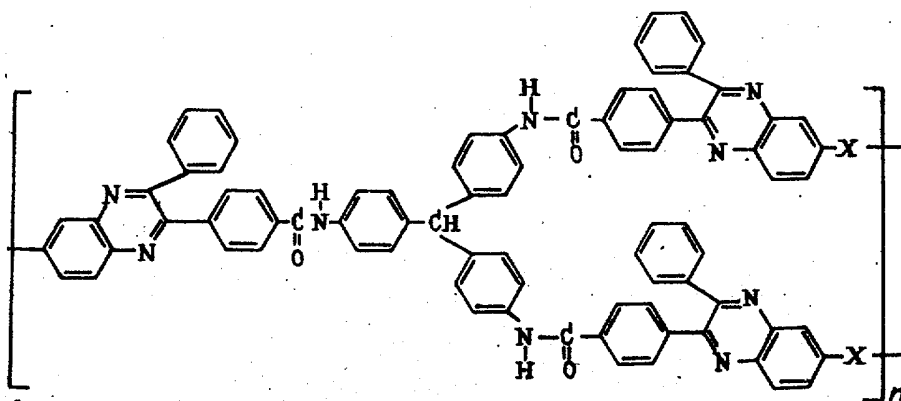
25

воряются в известных органических растворителях и в концентрированной серной кислоте. Синтез этих полимеров осуществляют сплавлением реагентов или в растворе, причем в качестве бис(о-диаминов), кроме указанных, могут быть использованы хиноксалиновые олигомеры с концевыми о-диаминными группами общей формулы



где Ar - м- или п-фенилен- или $-C_6H_4-X-C_6H_4-$.

X - имеет указанные значения, n - 1-20.



где $X = -, -O-, -CH_2-, >C=O, >SO_2,$

В качестве растворителей используют растворители амидного типа (N-метилпирролидон, диметилформамид), хлорированные углеводороды, фенолы или смеси хлорированных углеводородов со спиртами, органическими кислотами, фенолами.

Наличие подвижного атома водорода у центрального атома углерода замещенного трифенилметана приводит к образованию дополнительных ошибок в процессе переработки полимера в из-

55

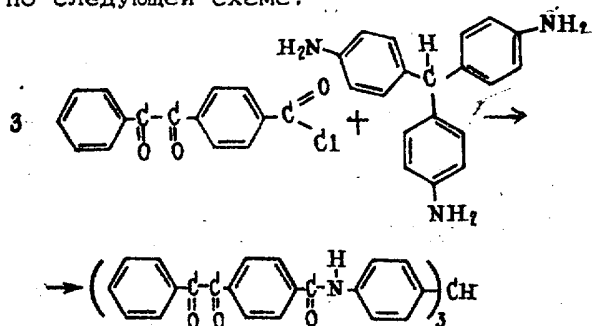
60

65

делия, что и обеспечивает устранение остаточной термопластичности, проявляющейся во время эксплуатации изделий конструкционного назначения при повышенных температурах.

4,4',4''-трис-(п-фенилглиоксалилбензамино)трифенилметан является более дешевым и доступным мономером по сравнению с известными трис-(α -дикетонами), так как его синтезируют в одну стадию с 98-99%-ным выходом, исходя из доступного сырья. Синтез 4,4',4''-трис-(п-фенилглиоксалилбенза-

мино)-трифенилметана осуществляют по следующей схеме.



Пример 1. В колбу емкостью 1 л, снабженную вводом для подачи аргона и механической мешалкой, загружают 500 мл хлороформа, 50 мл этилового спирта и, непрерывно пропуская инертный газ, при перемешивании добавляют 32,14 г (0,15 моль) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида. Отвешивают 99,80 г (0,10 моль) 4,4',4''-трис(п-фенилглиоксалилбензаминотрифенилметана и порциями по 3-5 г прибавляют в течение 1 ч 65% взятого трис-(α -дикетона). Перемешивание продолжают 2 ч и затем сразу добавив оставшееся количество трис-(α -дикетона), реакционный раствор перемешивают 3 мин и выливают его в 1,5 л этанола. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 200 мл этанола и сушат при пониженном давлении. Полученный полимер прессуют при удельном давлении 600 кг/см² постепенно, в течение 2 ч, поднимая температуру до 350°C и выдерживают при этой температуре 4 ч.

По данным термомеханических испытаний полимер не проявляет термопластичности до 450°C и не растворяется во всех апробированных растворителях, включая концентрированную серную кислоту.

Пример 2. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и вводом для подачи аргона, загружают 30 мл N-метилпирролидона и продувают колбу аргоном в течение 10 мин. Затем загружают в один прием 3,42 г (0,01 моль), 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола и 4,6 г (0,02 моль) 3,3',4'-тетрааминодифенилоксида. Реакционную смесь перемешивают в инертной атмосфере в течение 0,5 ч при комнатной температуре, а затем 2 ч при 80°C. Образовавшийся олигомер с концевыми о-диаминными группами высаждают в воду, промывают этанолом и сушат при пониженном давлении. 1,1 г полученного олигомера тщательно смешивают

с 0,9 г 4,4',4''-трис(п-фенилглиоксалилбензаминотрифенилметана и прессуют при удельном давлении 600 кг/см², постепенно поднимая температуру до 350°C в течение 2 ч и выдерживая при этой температуре 4 ч.

По данным термомеханических испытаний полимер не проявляет термопластичности до 400°C.

Пример 3. Раствором 34,5 г 3,3',4'-тетрааминодифенилоксида и 99 г 4,4',4''-трис(п-фенилглиоксалилбензаминотрифенилметана в 320 мл диметилформамида пропитывают стеклоткань и сушат ее в течение 1 ч при 80°C в вакууме. Всушенный препрег собирают в пакет и прессуют при удельном давлении 20 кг/см² при 180°C в течение 0,5 ч., после чего нагревают в термостате при 280°C в течение 4 ч и 350°C в течение 4 ч. Полученный стеклопластик имеет прочность на изгиб при 20°C 6240 кг/см².

Таким образом, предлагаемый способ приводит к получению на основе доступного сырья шитых полихиноксалинов, изделия из которых не размягчаются до температуры их разложения и не обнаруживают остаточной термопластичности до 450°C, проявляющейся у известных аналогов при 340-410°C.

Формула изобретения

Способ получения полихиноксалинов взаимодействием ароматического бис о-диамина и трис(α -дикетона), отличающийся тем, что, с целью устранения остаточной термопластичности шитых полимеров, в качестве трис(α -дикетона) используют 4,4',4''-трис(п-фенилглиоксалилбензаминотрифенилметан.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3509097, кл. 260-65, опублик. 28.04.70.

2. Still J.K. Arnold F.E. Polyguinoxalines journal of the polymer Science, 1966, v 4A, p.551.

3. Hergueroth P. Levine U. Phenyl - Substituted Polyguinoxalines journal of the Polymer Science 1967, v. 5, A-1, p. 1453.

4. Авторское свидетельство СССР № 535321, кл. C 08 G 73/06, 16.05.75 (прототип).

5. Rafter R, Harrison F. Tris-beusil-crosslinked polyguinoxalines Polymer Engineering and Science 1976, v. 16, p. 318.