



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 919 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 73/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 G / 338 846 0	(22)	19.03.90	(44)	14.08.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE

(72) Leibnitz, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.; Schulz, Burkhard, Dr. Dipl.-Chem.; Dahlmann, Jürgen, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Seyferth, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.; Wiesener, Ernst, Dr. Dipl.-Chem.; Taeger, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.; Ewers, Frank, Dipl.-Chem., DE

(73) Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“ der Akademie der Wissenschaften, O - 1530 Teltow; VEB Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“, O - 6822 Rudolstadt, DE

(74) Akademie der Wissenschaften, Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“, Kantstraße 55, O - 1530 Teltow-Seehof, DE

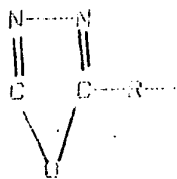
(54) Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyoxadiazolen

(55) Polyoxadiazole; Polykondensation; Hydrazinsulfatüberschuß; rauchende Schwefelsäure (Oleum);
hochtemperaturbeständige Fäden; Verstärkungsmaterial

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen 1,3,4-Polyoxadiazolen durch Polykondensation einer Mischung von Hydrazinsulfat und aromatischer Dicarbonsäure in rauchender Schwefelsäure (Oleum), wobei erfindungsgemäß Mischungen der Monomere mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 70 µm bei einem Hydrazinsulfatüberschuß von 0,001 bis 0,02 Mol je Mol Dicarbonsäure und einem Masseanteil von freiem SO₃ in der Schwefelsäure von 18 bis 28% während einer Reaktionszeit von 0,5 bis 2 h und bei Temperaturen von 343 bis 383 K polykondensiert werden. Dabei beträgt der Anteil an Hydrazin zu dem überschüssigen SO₃ 1:5 bis 1:10. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Nebenreaktionen des Hydrazins weitestgehend vermieden und das Verfahren kann bei verbesserter Verfahrensökonomie mit hoher Reproduzierbarkeit durchgeführt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Poly-1,3,4-oxadiazolen der allgemeinen Formel



wobei R ein bifunktionelles aromatisches Radikal ist, durch Polykondensation einer Mischung aus Hydrazinsulfat und aromatischer Dicarbonsäure, bzw. einem Dicarbonsäuregemisch in rauchender Schwefelsäure (Oleum), **gekennzeichnet dadurch**, daß die Mischung der Monomere bei einem Hydrazinsulfatüberschuß von 0,001 bis 0,02 Mol je Mol Dicarbonsäure, bzw. deren Gemisch, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 70 µm in rauchender Schwefelsäure mit einem Masseanteil von freiem SO₃ von 18 bis 28% und einem Verhältnis von Hydrazin zu überschüssigem SO₃ von 1:5 bis 1:10 während einer Reaktionszeit von 0,5 bis 2 h und bei Temperaturen von 343 bis 383 K polykondensiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die rauchende Schwefelsäure 20 bis 24% Masseanteile freies SO₃ enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Teilchengröße der Mischung der Monomere 20 bis 40 µm beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Hydrazinsulfat in einem Überschuß von 0,005 bis 0,01 Mol je Mol Dicarbonsäure bzw. einem Gemisch verschiedener Dicarbonsäuren eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polykondensation bei Temperaturen von 353 bis 363 K erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis von Hydrazin zu SO₃-Überschuß 1:6 bis 1:9 beträgt.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyoxadiazolen, die zu hochtemperaturbeständigen Fäden verarbeitet werden können. Derartige Fäden werden z. B. zur Heißgasfiltration, als Ersatz für Asbest in Arbeitsschutzbekleidung, in Reib- und Bremsbelägen oder als Verstärkungsmaterial in Thermoplast- und Elastomerverbunden angewendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß man aromatische Poly-1,3,4-Oxadiazole durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren Derivaten mit Hydrazinsulfat in einem molaren Verhältnis von 1:1,05 bis 1:1,2 bei 383 bis 433 K in rauchender Schwefelsäure (Oleum), Polyphosphorsäure, Chlorsulfonsäure oder deren Gemischen herstellen kann (vgl. DE-OS 2439948, US-PS 4154633, GB-PS 1417568, SU-US 1016318).

Besonders vorteilhaft soll nach Iwakura (J. Polymer. Sci. A3 [1965], S. 45ff.) die Reaktion von Dicarbonsäuren mit Hydrazinsulfat in Oleum bei 413 K sein, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit und die erzielbare Molmasse der Produkte, ausgedrückt durch die inhärente Viskosität, mit steigendem Hydrazinsulfatüberschuß und mit steigendem SO₃-Gehalt des Oleums zunehmen sollen. Die optimalen Bedingungen werden mit 4 Stunden bei 413 K angegeben.

Im allgemeinen wird so verfahren, daß die aromatische Dicarbonsäure bei Temperaturen um 360 K im Oleum oder einem anderen der oben genannten Kondensations- und Lösungsmittel gelöst wird. Danach wird das Hydrazinsulfat zugefügt und die Temperatur auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhöht.

Diese Verfahrensweise hat verschiedene Nachteile:

- auch bei höherer Temperatur sind aromatische Dicarbonsäuren in Oleum, unabhängig von seinem SO₃-Anteil nur schwer löslich. Es sind Lösezeiten von mehreren Stunden erforderlich,
 - Nebenreaktionen, insbesondere des Hydrazins mit SO₃, deren Umfang und Geschwindigkeit mit steigender Temperatur zunehmen, führen zu einer unkontrollierbaren Beeinflussung der Gleichgewichte im Reaktionssystem,
 - die rasche Erhöhung der Viskosität der Reaktionsmasse durch die nach Zugabe des Hydrazinsulfats zur warmen Lösung der Dicarbonsäure in Oleum sofort einsetzende Polykondensationsreaktion führt häufig zum Einschluß von Agglomeraten des Hydrazinsulfats, die sich oft bis zum Reaktionsende nicht mehr auflösen. Sie enthalten zum Teil noch trockenes Hydrazinsulfat.
- Da Reaktionsgeschwindigkeit und erreichbare Molmasse der Polymere stark vom molaren Verhältnis der Reaktanten abhängig sind, führt dieser jeweils unterschiedlich unvollständige Umsatz zu Polymeren mit von Ansatz zu Ansatz unterschiedlicher

Molmasse. Dies wirkt sich sowohl auf die Verarbeitbarkeit der Lösungen bei festgelegter Technologie als auch auf die Materialkennwerte von Verarbeitungsprodukten aus. Bedingt durch die Schwerlöslichkeit der Monomere sind Zeit- und Energieaufwand dieser Verfahren beträchtlich.

Es ist weiterhin bekannt, daß man bei Verwendung von Polyphosphorsäure als Kondensations- und Lösungsmittel eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit erreicht, wenn die Reaktionspartner vor der Zugabe zur Polyphosphorsäure gemischt werden (DD-PS 118106). Nachteil dieser Verfahrensweise ist, daß trotz des hohen Hydrazinüberschusses wegen der hohen Eigenviskosität der Polyphosphorsäure nur Polymere mit relativ niedrigen Molmassen, entsprechend inhärenten Viskositäten zwischen 1,6 und 2,0, erhalten werden können. Derartige Polymere sind nur zu Produkten mit sehr niedrigen mechanischen Materialkennwerten verarbeitbar.

Ziel der Erfindung

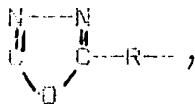
Ziel der Erfindung ist es, das Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen aromatischen Polyoxadiazolen so zu verbessern, daß der Zeit- und Energieaufwand wesentlich verringert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein gut reproduzierbares Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen aromatischen Polyoxadiazolen mit einer inhärenten Viskosität $\geq 2,5$ zu entwickeln, mit dem der notwendige Hydrazinüberschuß minimiert wird und bei niedriger Reaktionstemperatur und stark verringerter Reaktionszeit polykondensiert werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem eine Mischung, die aus Hydrazinsulfat und aromatischer Dicarbonsäure bzw. einem Gemisch unterschiedlicher Dicarbonsäuren besteht, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 70 μm , vorzugsweise 20 bis 40 μm , in rauchender Schwefelsäure (Oleum) mit einem Masseanteil an freiem SO_3 zwischen 18 und 28, vorzugsweise 20 bis 24%, polykondensiert wird. Der Masseanteil an SO_3 wird dabei so gewählt, daß das molare Verhältnis von Hydrazin zu SO_3 zwischen 1:5 und 1:10 liegt. Überraschend wurde festgestellt, daß durch dieses Verhältnis und die Einstellung der Teilchengröße auf den erfindungsgemäßen Bereich das Hydrazinsulfat in einem wesentlich geringeren Überschuß von 0,001 bis 0,02 vorzugsweise 0,005 bis 0,01 Mol/Mol Dicarbonsäure bzw. deren Gemischen eingesetzt werden kann. Dabei können deutlich niedrigere Reaktionstemperaturen zwischen 343 und 383, vorzugsweise 353 bis 363 K, bei kurzen Reaktionszeiten eingestellt werden.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise entsteht eine homogene Lösung eines hochmolekularen Poly-1,3,4-oxadiazols, der allgemeinen Formel



wobei R ein bifunktionelles aromatisches Radikal ist, für das der Bezugspunkt die erreichbare inhärente Viskosität des Polymers ist, wobei Nebenreaktionen des Hydrazins weitgehend ausgeschlossen werden und bei kurzen Reaktionszeiten von 0,5 bis 2 h, insbesondere durch den geringen molaren Hydrazinüberschuß und die gezielte Einstellung des molaren Verhältnisses von Hydrazin zu freiem SO_3 im Oleum auf den Bereich von 1:5 bis 1:10, eine hohe Reproduzierbarkeit des Verfahrens gewährleistet ist.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt entsprechend den eingestellten Reaktionsbedingungen immer ein reaktionsfähiges Gemisch der Reaktionspartner an der Phasengrenze Lösungsmittel/Feststoffpartikel vor. Mit der sofort einsetzenden Polykondensationsreaktion bei Zugabe des Monomergemisches erfolgt eine rasche Auflösung desselben. Die erforderliche Lösezeit für die Monomere kann so auf etwa ein Zehntel gegenüber der Verfahrensweise mit getrennter Zugabe der Reaktionspartner gesenkt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Reaktionskolben wird zu 200 ml (387 g) Oleum mit einem Masseanteil von 28% an freiem SO_3 bei Raumtemperatur unter Rühren eine Mischung von 24,9 g (0,15 Mol) Terephthalsäure mit 19,9 g (0,153 Mol) Hydrazinsulfat eingetragen. Die Mischung wird durch gemeinsames Vermahlen der bei 353 K im Vakuum getrockneten Monomere in einer Kugelmühle (30 min, 15 min^{-1}) hergestellt. Die mittlere Teilchengröße der Mischung beträgt 30 μm . Das molare Verhältnis von überschüssigem SO_3 zu Hydrazinsulfat beträgt 9:1. Durch die sofort einsetzende Reaktion erwärmt sich die Mischung auf ca. 345 K. Nach etwa 10 min Rühren sind die Monomere nahezu vollständig gelöst. Das Reaktionsgefäß wird dann in ein bereits auf 353 K vorgewärmtes Heizmedium gebracht. Unter Rühren wird die Reaktionsmasse 1,5 h bei dieser Temperatur gehalten. Es wird eine hochviskose Lösung mit einem Polymergehalt von 5% Masseanteil erhalten. Das Polymer hat eine inhärente Viskosität (0,5 g/dl, 96%ige H_2SO_4 , 293 + - 0,01 K) von 4,6.

Beispiel 2

Eine Mischung von 49,8 g (0,3 Mol) Terephthalsäure mit 39,8 g (0,308 Mol) Hydrazinsulfat (Molverh. 1:1,02) wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 200 ml (387 g) Oleum (28% SO_3) polykondensiert. Das molare Verhältnis von SO_3 zu Hydrazinsulfat liegt hier nur bei 3,5:1. Die Reaktionsmasse erhält nach beendeter Polykondensation 10% Masseanteil Polymer mit einer inhärenten Viskosität von nur 1,9.

Beispiel 3

Eine Mischung von 24,9 g Terephthalsäure mit 19,9 g Hydrazinsulfat (Molverh. 1:1,02) wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, in 200 ml (387 g) Oleum mit einem Masseanteil von 20 % freiem SO_3 bei 363 K polykondensiert. Das molare Verhältnis SO_3 -Überschuß zu Hydrazinsulfat beträgt hier 6,3:1. Nach 2 h Rühren bei 363 K wird ein Polymer mit einer inhärenten Viskosität von 4,1 erhalten. Die Reaktionsmasse enthält einen Polymeranteil von 5 %.

Beispiel 4

In 200 ml (387 g) Oleum mit einem Masseanteil von 28 % an freiem SO_3 werden bei einer Temperatur von ca. 360 K 24,9 g Terephthalsäure (mittlere Teilchengröße 0,1 mm) im Verlauf von 90 min gelöst. Zu der auf 330 K abgekühlten Lösung werden 19,9 g Hydrazinsulfat (Teilchengröße zwischen 0,1 und 2 mm) gegeben und die Temperatur auf 350 K erhöht. Nach 4 h Rührzeit war das Hydrazinsulfat noch nicht vollständig gelöst. Die Temperatur wurde auf 393 K erhöht und die Mischung weitere 4 h gerührt. Die Mischung enthielt noch einige Feststoffpartikel. Die inhärente Viskosität des erhaltenen Produktes betrug 0,6.

Beispiel 5

Eine Mischung von 24,9 g (0,15 Mol) Terephthalsäure mit 19,9 g (0,153 Mol) Hydrazinsulfat (Molverh. 1:1,02) mit einer mittleren Teilchengröße von $30\text{ }\mu\text{m}$ wird in 200 ml (387 g) Oleum mit einem Masseanteil von 25 % freiem SO_3 – wie in Beispiel 1 beschrieben – bei 363 K polykondensiert. Das molare Verhältnis von SO_3 -Überschuß zu Hydrazinsulfat beträgt 5:1. Nach 2 h wird ein Polymer mit einer inhärenten Viskosität von 3,8 erhalten.

Beispiel 6

Eine Mischung von 14,94 g (0,09 Mol) Terephthalsäure mit 11,9 g (0,0918 Mol) Hydrazinsulfat (Molverhältnis 1:1,02) mit einer mittleren Teilchengröße von $70\text{ }\mu\text{m}$ wird in 200 ml (387 g) Oleum mit einem Masseanteil von 23 % freiem SO_3 , entsprechend einem molaren Verhältnis von SO_3 -Überschuß zu Hydrazin von 9:1, wie vorstehend beschrieben, bei 363 K polykondensiert. Das nach einer Reaktionszeit von 2 h erhaltene Polymer hat eine inhärente Viskosität von 4,1.

Beispiel 7

Eine Mischung von 19,92 g (0,12 Mol) Terephthalsäure mit 17,16 g (0,132 Mol) Hydrazinsulfat (Molverh. 1:1,1) mit einer mittleren Teilchengröße von $20\text{ }\mu\text{m}$ wird in 200 ml (387 g) Oleum mit einem Masseanteil von 32 % freiem SO_3 , entsprechend einem molaren Verhältnis von SO_3 -Überschuß zu Hydrazin von 9:1, wie beschrieben, bei 393 K polykondensiert. Die Reaktionsmasse ist 20 min nach dem Einsetzen des Gefäßes in das Heizmedium ein festes Gel und nicht mehr durchmischbar. Das Produkt hat eine inhärente Viskosität von 5,3.

Beispiel 8

Eine Mischung von 14,94 g (0,09 Mol) Terephthalsäure mit 11,76 g (0,0905 Mol) Hydrazinsulfat (Molverh. 1:1,005) mit einer mittleren Teilchengröße von $30\text{ }\mu\text{m}$ wird wie beschrieben bei 363 K in 200 ml (387 g) Oleum mit einem Masseanteil von 24,5 % freiem SO_3 , entsprechend einem molaren Verhältnis von überschüssigem SO_3 zu Hydrazin von 10:1, polykondensiert. Die inhärente Viskosität des nach 2 h isolierten Polymers betrug 3,4.

Beispiel 9

Eine Mischung von 24,9 g (0,15 Mol) Terephthalsäure mit 19,6 g (0,15075 Mol) Hydrazinsulfat (Molverh. 1:1,005) mit einer mittleren Teilchengröße von $20\text{ }\mu\text{m}$ wird wie beschrieben bei 363 K in 200 ml (387 g) Oleum mit einem Masseanteil von 25 % freiem SO_3 , entsprechend einem molaren Verhältnis von überschüssigem SO_3 zu Hydrazin von 5:1, 2 h polykondensiert. Die inhärente Viskosität des isolierten Polymers betrug 2,9.

Formel

