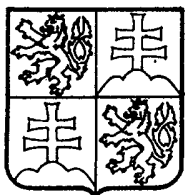


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 6448-88:M
(22) Přihlášeno 29 09 88

(40) Zveřejněno 14 11 89
(45) Vydáno 04 06 91

270 485

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 73/10
C 08 L 79/08

(75) Autor vynálezu PREISLER LADISLAV RNDr.,
ŠVEJDOVÁ EMILIE RNDr., BRNO

(54)

Způsob výroby práškového polyimidu

(57) Práškové polyimidy se získají polykondenzací diesterů či dianhydridů pyromelitové kyseliny s alifatickými ω , ω - diaminy probíhající v přítomnosti inertní práškové přísady s velikostí částic menší než 60 μ m a teplotě až 350 °C. Získá se prášek přímo použitelný pro lisování součástí odolávajících teplotě až 350 °C.

Vynález se týká přípravy polyimidu polykondenzací bez rozpouštědla, za přítomnosti inertní přísady.

Polyimidy jsou polymery užívané pro aplikace s vysokými nároky na tepelnou stabilitu, tvarovou stálost a nacházejí uplatnění v elektrotechnice, jsou využívány jako těsnění sklo-kov do 350 °C apod.

Chemické a fyzikální vlastnosti polyimidů jsou ovlivňovány výchozími surovinami, přidávkou kopolymeru, způsobem terminace, podmínkami syntézy apod.

Polyimidy lze připravit mimo jiné kondenzační reakcí derivátů polykarboxylových kyselin (esterkyselin, anhydridů) s diaminy, jestliže sterické poměry obou složek umožňují uzavření imidového kruhu. V první části syntézy vzniká z derivátu kyseliny a diaminu ester-alkylamoniová sůl nebo kyselina-amid (dle výchozích surovin a podmínek reakce), další část, polykondenzaci s vytvořením imidového kruhu lze provést za přítomnosti rozpouštědla nebo bez rozpouštědla.

Polyimidy z dianhydridu kyseliny pyromellitové a alifatického diaminu $C_5 - C_{10}$ se vyznačují vysokou tepelnou stabilitou, často však vznikají ve formě bloku, aglomerátů či lepivých produktů, které je nutno před dalším zpracováním upravovat.

Pro přípravu polymerů vhodných ke tváření je žádoucí, aby aminickou složkou byl lineární nevětvený amin s 9 nebo více uhlíky, případně amin větvený s alespoň 7 uhlíky v řetězci. Kratší řetězce skýtají tuhé a křehké polymery (Edwards, W. M., aj., U.S. 2, 710, 853).

Nyní bylo zjištěno, že syntéza za přítomnosti inertní přísady skýtá i s aminy $C_5 - C_8$ polymery snadno zpracovatelné lisováním.

Předmětem vynálezu je způsob výroby práškových polyimidů polykondenzací diesterů či dianhydridů pyromellitové kyseliny s alifatickými diaminy $H_2N(CH_2)_nNH_2$, kde $n = 5$ až 8, při kterém se ekvimolekulární množství diesterů či dianhydridů pyromellitové kyseliny a alifatických α, ω -diaminů smíchá s inertní práškovou přísadou s velikostí částic menší než 60 μm v množství 1 až 2 % hmotnostních (vztaheno na výsledný produkt) a podrobí se polykondenzaci při teplotě až 350 °C.

Použité způsoby přípravy polyimidů:

K polykondenzaci se použije dianhydrid kyseliny pyromellitové homogenizovaný s inertní přísadou a diamin. Při teplotě 140 °C dochází k tvorbě polyamid-kyseliny, dalším zahříváním (až do 350 °C) se postupně uzavírá imidový kruh za odštěpení vody.

K polykondenzaci se použije dialkylamoniová sůl diesteru kyseliny pyromellitové, připravená z dianhydridu kyseliny pyromellitové diesterifikací metanolem a následnou reakcí s diaminem. Výsledný meziprodukt je práškovitý a lze jej dokonale homogenizovat s inertní přísadou. Vlastní polykondenzace v přítomnosti této přísady probíhá opět ve dvou stupních v závislosti na teplotě a to přes polyamid-kyselinu k polyimidu.

Oba uvedené postupy skýtají polyimidy, které lze lisovat, obrábět a použít při teplotách 350 °C, avšak postup s esterifikací má oproti přímému postupu z dianhydridu několik výhod:

- 1) Navázání diaminu na diester kyseliny pyromellitové je v metanolicím roztoku kvantitativní, teplo vznikající při exotermní reakci lze účinně regulovat chlazením.
- 2) Bílý prášek alkylamoniové soli diesteru kyseliny pyromellitové, vzniklý po odpaření metanolu, lze dokonale homogenizovat s inertní přísadou. Homogenizovaný meziprodukt lze uchovat delší dobu. Inertní atmosféra bez přístupu vlhkosti není nutná.
- 3) Vzniklý polyimid je šedý prášek, při 320 °C na vzduchu netmavne.

Oproti předchozímu postupu je nutno homogenizaci výchozích surovin pro přípravu polyimidu přímo z dianhydridu, to je vmíchání směsi dianhydrid-grafit do diaminu, provádět bez přístupu vlhkosti, neboť hygroskopický diamin způsobuje vlhnutí směsi a vznik aglomerátů.

Při postupném zvyšování teploty polykondenzace je část diaminu vynesena unikající reakční vodou, čímž je molární poměr reaktantů porušen.

Vzniklý polyimid má šedobéžovou barvu a tmavne na vzduchu při 320 °C.

Výlisky lze obrábět, teplota tání produktu umožňuje použití výlisků v širším teplotním rozmezí. (U výlisků vytvarovaných jako těsnění křemenných kapilárních kolon v chromatografu byla ověřena možnost použití do 350 °C.)

Při použití přísady nedochází k tvorbě aglomerátů či lepivých produktů, polymer je práškovitý a z lisovací formy jej lze snadno vytlačit.

Z práškových přísad se jako nejvýhodnější jeví grafit. Nejlepší výsledky byly získány při použití nejjemnější grafitové frakce 1 až 60 µm. Již přídavek 1 % hmotnostního je dostatečný pro vznik polymeru ve formě prášku vhodného pro lisování. Vylisované válečky Ø 3,5 x 4 až 10 mm je možno obrábět do tvaru vhodného pro utěsnění skleněných eventuálně křemenných kapilárních kolon v plynovém chromatografu. Obdobné poznatky byly získány při použití přídávku 2 % hmotnostních grafitové frakce 1 až 60 µm. Při vyšších koncentracích grafitu vzniká polyimid ve formě granulek, z nichž připravené výlisky se při opracování drolily.

Výhodou způsobu výroby práškových polyimidů podle vynálezu je, že

- v přítomnosti přísady vzniká při syntéze jemně práškovitý produkt vhodný k přímému lisování v mnohonásobné formě a následnému obrábění,
- manipulace s práškovým polyimidem je snazší, neboť částice polymeru nejsou elektrostaticky nabité, jak tomu je u polymeru bez přísady,
- k syntéze lze jako aminové složky užít běžně dostupného a levného hexametyléndiaminu,
- zatím co polyimidy získané z diaminů s 9 a více uhlíky v molekule mají relativně nižší teplotu tání (polynonametylen-pyromellitimid cca 320 °C), použitím nižších diaminů vznikají produkty s vyšší teplotou tání a tedy použitelné při vyšších teplotách (např. polyimid připravený s hexametyléndiaminem postupem podle vynálezu - příklad 1 a 2 - taje za rozkladu při 360 °C).

Vynález osvětlí následující příklady. % v příkladech jsou hmotnostní.

Příklad 1

Navážka 10,9 g (0,05 M) dianhydridu kyseliny pyromellitové byla zhomogenizována s 0,16 g grafitu (přesátého přes síto s velikostí ok 0,06 mm) a přidána k 5,8 g (0,05 M) hexametyléndiaminu.

Směs byla míchána v atmosféře dusíku 1 h při 140 °C, teplota pak byla pozvolna zvyšována na 340 °C v lázni (Woodův kov) a udržována při této teplotě 2 hodiny.

Šedobéžový prášek s obsahem 1 % grafitu taje za rozkladu při 360 °C, avšak již při 320 °C na vzduchu tmavne. Produkt lze rovněž užít přímo k lisování.

Příklad 2

Do reakční nádoby je nadávkováno 10,9 g (0,05 M) dianhydridu kyseliny pyromellitové a 100 ml metanolu. Po mírném zahřátí se již čirému roztoku vzniklého diesteru kyseliny pyromellitové přidá 5,8 g (0,05 M) hexametyléndiaminu a nezreagovaný metanol se odtáhne. Resultující práškovitý meziprodukt (ester-alkylamoniová sůl) je homogenizován s 0,3 g grafitu (velikost částic menší 60 µm) a podroben polykondenzaci bez rozpouštědla.

Reakční nádoba je opatřena destilačním nástavcem a přívodem dusíku. Za stálého míchání je směs zahřívána na 140 °C v lázni s Woodovým kovem po dobu 2 hodin. Teplota je pak zvýšena na 340 °C v lázni a udržována další 2 hodiny.

Po ochlazení lze vzniklý šedý prášek obsahující asi 2 % grafitu přímo užít k lisování drobných výlisků v mnohonásobné formě. Výlisky nemění svůj tvar ani při 350 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby práškových polyimidů polykondenzací diesterů či dianhydridů pyromellitové kyseliny s alifatickými diaminy $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, kde n je 5 až 8, vyznačený tím, že se ekvimolární množství diesterů, či dianhydridů pyromellitové kyseliny a alifatických α, ω -diaminů smíchá s inertní práškovou přísadou s velikostí částic menší než $60 \mu m$ v množství 1 až 2 % hmotnostních, vztaženo na výsledný produkt, a podrobí se polykondenzaci při teplotě až $350^\circ C$.