



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 765413

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 05.09.75 (21) 2184315/05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.11.82. Бюллетень № 43

Дата опубликования описания 25.11.82

(51) М. Кл.³

D 01 F 6/74
C 08 G 73/10

(53) УДК 677.494
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

М.М. Котон, Ф.С. Флоринский, С.Я. Френкель, Л.Н. Коржавин,
Т.П. Пушкина и Н.Р. Прокопчук

(71) Заявитель

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ВОЛОКОН

1

Изобретение относится к получению высокомолекулярных полиимидных волокон.

Известен способ получения волокон из полиимидов формованием раствора полиамидокислоты на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и диаминов разного химического строения, таких как м-фенилендиамин; 4,4'-диаминодифенилметан, диаминодифенилсульфид, диаминодифенилоксид - в осадительную ванну из воднодиметилформамидных растворов солей с последующей дегидроциклизацией [1] и [2].

Известен способ получения волокон из полиамидокислоты, полученной из пиромеллитового диангидрида и бис-(4-аминофениленового эфира) - гидрохинона [3].

Однако прочность волокон, полученных из указанных полиаримидов, не превышает 37-100 Гс/текс, а величина модуля упругости 500-3800 кг/мм². В то же время при 400°C модуль упругости

2

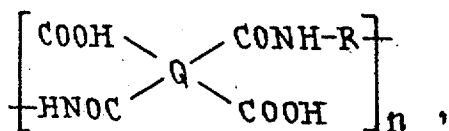
у известного полиимидного волокна уменьшается до 100-700 кг/мм², а прочность в 2,5-3 раза.

Известен способ получения полиимидных волокон формованием раствора полиамидокислоты на основе диангидрида и диамина в органическом растворителе в осадительную ванну из одно-, двух- или трехатомного спирта или воднодиметилацетамидного раствора, вытяжкой и дегидроциклизацией [4].

Однако и этот способ также не обеспечивает значительного модуля упругости, прочности волокна и работоспособности в широком интервале температур.

Цель изобретения - повышение модуля упругости и прочности волокон и обеспечение их работоспособности от 20 до 450°C.

Это достигается тем, что формуют раствор полиамидокислоты общей формулы



где $n = 80-300$;

Q - остаток диангидрида кислоты, выбранной из группы: пиромеллитовая; 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксид; 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновая; бис-(3,4-дикарбоксифениловый эфир - гидрохинон; бис-(3,4-дикарбоксифениловый эфир)-резорцин; п-фенилен-бис-тримеллит; 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновая;

R - остаток, выбранный из группы: 2,7-диаминофлуорен; п-фенилендиамин; бензидин; 2,7-диаминофлуоренон; 4,4'-диаминопаратерфенил; 2,8-диаминофеноксатеин

и вытяжку проводят или до дегидроциклизации - пластификационную в 1,5-4,0 раза при 20-50°C, или после дегидроциклизации - ориентационную при температуре на 5-100°C выше температуры стеклования полиамидокислоты или полиимида соответственно.

Сочетания указанных диаминов и диангидридов в повторяющемся звене полимеров обеспечивают высокую жесткость полимерной цепи и ее незначительные изгибные нарушения. Это, в свою очередь, при проведении ориентационных вытяжек в процессе формования волокон способствует образованию высокоориентированных упорядоченных структур, обеспечивает получение полиимидных волокон с прочностью 80-140 Гс/текс и величиной модуля упругости 10000-20000 кг/мм². Данные по термостойкости и термостабильности полиимидных волокон приведены в табл. 1 и 2.

Пример 1. 13,7%-ный раствор полиамидокислоты на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 2,7-диаминофлуорена (ПМ-фл) в диметилацетамиде продавливают через фильеру (одно отверстие, диаметр отверстия 0,54 мм) в осадительную ванну из этиленгликоля при 20°C. Сформованное волокно подвергают пластификационной вытяжке в 2,5 раза в воде при 20°C. После отмывки и сушки волокно подвергают термической обработке в среде азота при 440°C.

Готовое волокно имеет прочность 110 Гс/текс, удлинение 1,6%, модуль упругости 13000 кг/мм².

Пример 2. 17%-ный раствор полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и парафенилендиамина (ДФО-ПФ) в диметилацетамиде продавливают через фильеру (40 отверстий, диаметр каждого отверстия 0,1 мм) в осадительную ванну из 91%-ного этанола при 20°C. Сформованное волокно подвергают пластификационной вытяжке в 1,5 раза в воде при 50°C. После отмывки и сушки волокно подвергают термической обработке в среде азота при 410°C.

Готовое волокно имеет прочность 140 Гс/текс, удлинение 1,6%, модуль упругости 18800 кг/мм².

Пример 3. Раствор формуют в условиях примера 2, полученную нить вытягивают, отмывают, как в примере 2, изменив компоненты осадительной ванны: 87% пропилового спирта и 13% воды.

Готовое волокно имеет прочность 91 Гс/текс, удлинение 2%, модуль упругости 9500 кг/мм².

Пример 4. Раствор формуют в условиях примера 2, полученную нить вытягивают, отмывают, как в примере 2, изменив компоненты осадительной ванны: 50% диметилацетамида и 50% воды.

Готовое волокно имеет прочность 60 Гс/текс, удлинение 2,2%, модуль упругости 8000 кг/мм².

Пример 5. 20,5%-ный раствор полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и бензидина (ДФО-Б) в диметилацетамиде продавливают через фильеру (одно отверстие, диаметр отверстия 0,54 мм) в осадительную ванну из этиленгликоля при 20°C. Сформованное волокно подвергают пластификационной вытяжке в 4 раза в водной ванне при 50°C. После отмывки и сушки волокно подвергают термической обработке в среде азота при 420°C.

Готовое волокно имеет прочность 125 Гс/текс, удлинение 1,4%, модуль упругости 17600 кг/мм².

Пример 6. 22%-ный раствор полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и бензидина (ДФТ-Б) в диметилацетамиде продавливают через фильеру (одно отверстие, диаметр отверстия 0,54 мм) в осадительную ванну из этиленгликоля при 20°C. Сформованное волокно подвергают пластификационной

вытяжке в 1,5 раза в водной ванне при 50°C. После отмывки и сушки волокно подвергают термической обработке в среде азота при 470°C.

Готовое волокно имеет прочность 92 Гс/текс, удлинение 1,7%, модуль упругости 8000 кг/мм².

П р и м е р 7. 14,5 вес.-%-ный раствор полиамидокислоты на основе диангида бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)-гидрохинона и 2,7-диаминофлуоренона формуют в условиях примера 2. После отмывки и сушки волокно подвергают термической обработке в среде азота при 395°C. Затем волокно подвергают термической вытяжке на "утюжке" при 480°C на воздухе в 1,5 раза.

Полученное волокно имеет прочность 120 Гс/текс, удлинение при разрыве 1,8% и модуль упругости 7800 кг/мм².

П р и м е р 8. 16,3%-ный раствор полиамидокислоты на основе диангидри-

да бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)-резорцина и 4,4-диаминопаратерфенола формуют в условиях примера 5.

После отмывки и сушки полиамидокислотное волокно подвергают термической вытяжке в 2,5 раза на "утюжке" на воздухе при 420°C.

Готовое волокно имеет прочность 102 Гс/текс, удлинение при разрыве 1,5% и модуль упругости 12300 мг/мм².

П р и м е р 9. 16,7%-ный раствор полиамидокислоты на основе пара-п-фенилен-бис-тримеллита и 2,8-диаминофеноксатеина формуют в условиях примера 5. После отмывки и сушки волокно подвергают термической обработке в среде азота при 395°C. Затем при этой же температуре проводят термическую вытяжку на "утюжке" в 1,2 раза.

Готовое волокно имеет прочность 150 Гс/текс, удлинение при разрыве 2% и модуль упругости 7800 кг/мм².

Таблица 1

Теплостойкость полиимидных волокон

Волокно	Повторяющееся звено	Условное обозначение	Характеристики									
			$\sigma_{20^\circ\text{C}}$ Гс/текст	$E_{20^\circ\text{C}}$ кг/мм ²	$\sigma_{400^\circ\text{C}}$ Гс/текст	$E_{400^\circ\text{C}}$ кг/мм ²	$\sigma_{450^\circ\text{C}}$ Гс/текст	$E_{450^\circ\text{C}}$ кг/мм ²				
Известное		ПМ	46	10	1,290	11	7,5	390	8	3,0	415	
		ПФ	60	5,2	2,300	14	4,0	680	16	3,0	620	
		ПМС	22	36	412	4	30	92	4	6	140	
		ПМ-Фл	110	1,6	13,000	40	0,9	7,100	30	0,7	6,200	
Предлагаемое		ДФФ-ПФ	140	1,6	18,800	67	0,9	7,200	38	0,7	4,800	
		ДФФ-Б	125	1,4	17,600	66	1,2	9,100	40	1,0	7,400	
		ДФФ-Фл	72	1,7	8,700	37	1,3	4,000	24	1,1	3,200	
		БФТ-ПФ	82	2,2	7,100	34	3,5	3,300	22	4,1	2,900	
		БФТ-Б	73	1,3	11,000	41	1,3	6,200	36	1,2	5,100	
		ДФТ-Б	92	1,7	8,000	38	1,4	3,600	30	1,25	3,100	

Примечание. Условные обозначения: прочность - σ , модуль упругости - E , удлинение при разрыве - ϵ , $n = 80-300$.

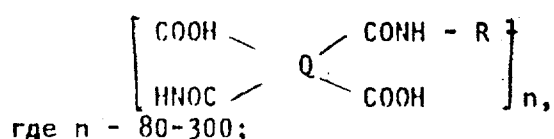
Т а б л и ц а 2

Термостабильность полиимидных волокон
(среда - воздух, температура 300°C)

Волокно	Время прогрева, ч	Свойства		
		прочность, Гс/текс	удлинение, %	модуль упругости, кг/мм ²
ПМ термо-стабилизированное	0	36	8,0	600
	24	31	7,2	515
	48	30	7,0	530
	72	29	6,6	520
	96	28	6,3	500
	120	26	6,2	490
ДФО-ПФ, полифиламент (пример 3), не термо-стабилизированное	0	91	2,0	9500
	24	82	1,45	9700
	48	53	1,0	8200
	72	45	0,9	7840
	96	40	0,85	7500
	120	35	0,8	7500

Формула изобретения

Способ получения полиимидных волокон формированием раствора полиамидокислоты на основе диангирида и диамина в органическом растворителе в осадительную ванну из одно-, двух- или трехатомного спирта или воднодиметилацетамидного раствора, вытяжкой, дегидроциклизацией, отличающийся тем, что, с целью повышения модуля упругости и прочности волокон и обеспечения их работоспособности от 20 до 450°C, формуют раствор полиамидокислоты общей формулы



Q - остаток диангирида кислоты, выбранной из группы: пиромеллитовая; 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксид; 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновая; бис-(3,4-дикарбоксифениловый эфир)-гидрохинон; бис-(3,4-дикарбоксифениловый эфир)-резорцин; п-фенилен-бис-тримеллит; 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновая;

R - остаток, выбранный из группы: 2,7-диаминофлуорен; п-фенилендиамин, бензидин, 2,7-диаминофлуоренон, 4,4'-диаминопаратерфенил, 2,8-диаминофеноксатеин и вытяжку проводят или до дегидроциклизации - пластификационную в 1,5-4,0 раза при 20-50°C, или после дегидроциклизации - ориентационную при температуре на 5-100°C выше температуры стеклования полиамидокислоты или полиимида соответственно.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3179634,
кл. 260-30.2, опублик. 1965.
2. Патент США № 3179614,
кл. 260-30.2, опублик. 1965.

3. Патент Великобритании № 1183306,
кл. В 5 В, опублик. 1970.

4. Авторское свидетельство СССР
№ 215399, кл. D 01 F 6/74, 1966
(прототип).

Составитель И. Девнина

Редактор П. Горькова

Техред М. Надь

Корректор М. Шароши

Заказ 8856/30

Тираж 465

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

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