



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 790725

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 27.07.79. (21) 2804848/23-05

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

с присоединением заявки № -

C 08G 73/10

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.01.83. Бюллетень № 3

(53) УДК 678.  
.675(088.8)

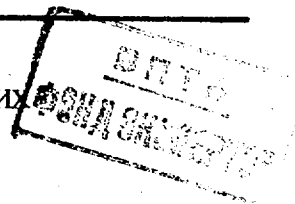
Дата опубликования описания 09.02.83

(72) Авторы  
изобретения

С.Г.Алексеева, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, В.Д.Воробьев,  
Р.Д.Кацарава, Е.И.Кисунько, В.В.Коршак, И.Я.Слоним,  
П.М.Танунина и Я.Г.Урман

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИИМИДОВ



1  
Изобретение относится к области синтеза полиимидов, а именно, к синтезу алкилароматических полиимидов. Эти полимеры перерабатываются прессованием, литьем под давлением и другими способами и дают прочные изделия, сохраняющие высокие механические и электрические характеристики в условиях высоких температур. Полимеры находят применение в электро- и радиотехнической промышленности.

Известен способ получения алкилароматических полиимидов [1] реакцией диангидридов 3,3', 4,4' - дифенилоксидтетракарбонной, 3,3', 4,4' - дифенилсульфонтетракарбонной, пиромеллитовой и других тетракарбонных кислот и диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин, декаметилендиамин, ксиллилендиамин, 9,9 бис-(4-аминофенил)-флуорен и других, одностадийной высокотемпературной поликонденсацией. Следует, однако, отметить, что при по-

2  
лучении полиимидов этим способом из-за происходящих при высоких температурах обменных реакций между аминогруппами и имидными циклами затруднено регулирование микроструктуры сополимеров, т. е. практически исключается создание блоксополиимидов.

Известен также способ получения алкилароматических полиимидов [2] на основе диангидридов тетракарбонных кислот и алифатических диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин и других, двухстадийной поликонденсацией через промежуточное образование полиамидокислоты с ее последующей термической или химической циклизацией. Недостатком этого способа является то, что полиимиды, полученные таким образом, имеют низкую молекулярную массу, что обусловлено побочной реакцией солеобразования между аминами и карбоксильными группами полиамидокислот. Из-за низкой молекулярной мас-

сы такие полиимиды характеризуются недостаточным уровнем прочности и термических свойств.

Целью данного изобретения является увеличение молекулярной массы полиимида 5 и регулирование микроструктуры конечного продукта.

Это достигается тем, что в реакции поликонденсации диангида тетракарбонной кислоты используется силилированный алифатический диамин при эквивалентном соотношении исходных веществ.

В качестве силилированных алифатических диаминов применяют  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-гексаметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-октаметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-декаметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-двенадцатьметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-тетрадециметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-гексадециметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-октадециметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-додециметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-тетрадециметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-гексадециметилендиамин,  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-октадециметилендиамин и др.

Гомо- и смешанные алкилароматические полиимиды получают в две стадии путем прибавления при температуре  $0-25^{\circ}\text{C}$  диангида тетракарбонной кислоты к раствору силилированного диамина и другого диамина в диметилформамиде, диметилацетамиде,  $N$ -метилпирролидоне, гексаметиленфосфортриамиде и других растворителях с циклизацией образовавшейся полиамидокислоты, без ее предварительного выделения, при температуре  $20-100^{\circ}\text{C}$  в растворе под действием смеси ангидридов или хлорангидридов карбоновых кислот и оснований, например, третичных аминов, формиатов или ацетатов щелочных металлов, а также силанов, смесей триалкилгалогеносиланов и третичных аминов.

Пример 1. К раствору  $1,59\text{ г}$  ( $0,005$  моля) этилового эфира  $N^{\alpha}, N^{\epsilon}$ -бис(триметилсилил)- $DS$ -лизина в гексаметиленфосфортриамиде при постоянном перемешивании добавляют  $1,09\text{ г}$  ( $0,005$  моля) пиромеллитового диангида в твердом виде. Перемешивание продолжают в течение  $6$  ч. К образовавшемуся густому раствору добавляют  $1,58\text{ г}$  ( $0,05$  моля) пиридина и  $2,04\text{ г}$  ( $0,02$  моля) уксусного ангидрида и нагревают при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение  $1$  ч. Реакционный раствор охлаждают до комнатной температуры и выливают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход  $94\%$   $\eta_{\text{пр}} = 0,67$  дл/г (в ГМФА,  $c=0,5$  г/дл,  $t = 25^{\circ}\text{C}$ ).

Пример 2. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приве-

денной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира  $N^{\alpha}, N^{\epsilon}$ -бис(триметилсилил)- $DS$ -лизина используют этиловый эфир  $N^{\alpha}, N^{\epsilon}$ -бис(триметилсилил)- $\alpha$ -лизина. Выход  $95\%$ .  $\eta_{\text{пр}} = 0,72$  дл/г в ГМФА,  $c=0,5$  г/дл,  $t = 25^{\circ}\text{C}$ .

Пример 3. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира  $N^{\alpha}, N^{\epsilon}$ -бис(триметилсилил)- $DS$ -лизина используют диэтиловый эфир  $N, N'$ -бис(триметилсилил)- $\alpha$ -цистина. Выход полимера  $95\%$ ,  $\eta_{\text{пр}} = 0,68$  дл/г в ГМФА,  $c=0,5$  г/дл,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Пример 4. При постоянном перемешивании в  $10,2\text{ г}$   $N$ -метилпирролидона растворяют  $0,87\text{ г}$  ( $0,0025$  моля)  $9,9$ -бис-(4-аминофенил)-флуорена и  $0,65\text{ г}$  ( $0,0025$  моля)  $N, N'$ -бис(триметилсилил)-гексаметилендиамина. В полученный раствор при  $t = +5^{\circ}\text{C}$  вводят  $1,55\text{ г}$  ( $0,005$  моля) диангида  $3,3', 4,4'$ -дифенилоксидтетракарбонной кислоты. При этой температуре перемешивают реакционную смесь до полного растворения диангида. Перемешивание продолжают  $5$  ч при комнатной температуре. К образовавшемуся густому раствору добавляют  $2,04\text{ г}$  уксусного ангидрида и  $1,36\text{ г}$  пиридина. Реакционный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение  $10$  ч и осаждают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход полимера количественный.  $\eta_{\text{лог}} = 0,62$  дл/г в тетрахлорэтане,  $c = 0,5$  г/дл,  $t = 25^{\circ}\text{C}$ . По данным ЯМР  $C^{13}$ -спектроскопии полученный сополимер имеет блочное строение.

Полученное изобретение позволяет путем использования силилированного алифатического диамина исключить побочную реакцию солеобразования, регулировать микроструктуру смешанных полиимидов, т. е. дает возможность получать блок-олиолимиды и соответствующие статистические сополиимиды, что позволяет целенаправленно регулировать их тепло- и термостойкость, а также растворимость полимеров и обеспечивает получение высокомолекулярных полиимидов -  $\eta_{\text{лог}} = 0,6-1,0$  дл/г (при  $t = 25^{\circ}\text{C}$  и  $c = 0,5$  г/дл), в то время как для полимеров, синтезированных с использованием несилилированных диаминов  $\eta_{\text{лог}}$  не превышает  $0,2-0,3$  дл/г.

## Ф о р м у л а  и з о б р е т е н и я

Способ получения алкилароматических полиимидов поликонденсацией диангида тетракарбоновой кислоты и алифатического 5-диамина, отличающийся тем, что, с целью увеличения молекулярной массы и регулирования микроструктуры конечного продукта, в качестве алифати-

ческого диамина используют силелированный алифатический диамин.

## Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 565045, кл. С 08 G 73/10, 1977.

2. Английский патент № 898651, кл. С 3R, опублик. 1962 (прототип).

Редактор Е. Зубиегова      Составитель Л. Платонова  
Техред Т. Магочка      Корректор У. Пономаренко

Заказ 10778/7

Тираж 492

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