



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К П А Т Е Н Т У

(11) 973028

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 23.02.77 (21) 2455514/05

(23) Приоритет — (32) 23.02.76

(31) 600715 (33) США

Опубликовано 07.11.82. Бюллетень № 41

Дата опубликования описания 07.11.82

(51) М. Кл.³

С 08 G 73/14

(53) УДК 678.675
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Роберт Густав Кески и Джеймс Реджис Стефенс
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Стандарт Ойл Компани"
(США)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

1

Изобретение относится к получению термостойких полимеров, в частности полиамидоимидов.

Известен способ получения полиамидоимидов, который состоит в реакции ароматического диамина и гемеллитовой кислоты или ее диангидрида в присутствии третичного амина и/или алифатического диамина. Реакцию осуществляют при нагревании до 650°С, в результате чего образуется твердый полимер, который может выпадать в осадок из водно-третично-аминной системы на субстрат в виде покрытия [1].

Однако все попытки выделения из реакционного раствора продукта реакции путем отгона воды и третичного амина приводят к получению неплавкого вещества, которое не может быть использовано для формования термостойких изделий методом литья. Для сольватации реагентов реакции можно использовать инертный растворитель, (N,N -диметилацетамид). В этом случае получают предполимер с низким молекулярным весом, который при нагревании переводят в высокомолекулярный продукт. Однако такой поли-

2

мер не обладает нужными физико-механическими свойствами.

Цель изобретения — улучшение физико-механических характеристик полимера, а также придание ему возможности к переработке путем литья.

Указанная цель достигается тем, что согласно способу получения полиамидоимидов реакцией ароматического диамина и гемеллитовой кислоты или ее диангидрида в присутствии третичного амина и/или алифатического диамина, реакцию осуществляют в среде алканола, имеющего 4-6 атомов углерода.

Кроме того, дополнительно вводят гликоль в количестве 8-12 вес.% от общей концентрации гликоля и алканола.

Кроме того, третичный амин и алканол используют в весовом отношении 1:19-1:1.

В отсутствие третичного амина гемеллитовая кислота и ароматический диамин не способны эффективно реагировать друг с другом, поскольку эти реагенты не образуют гомогенного раствора в спиртовом растворителе. Третичный амин образует прочную

соль со свободными карбоксильными группами, которая сольватирует ароматическую кислоту и начальные продукты реакции. Кроме того, конечный продукт реакции не содержит фрагментов одноатомного спирта или третичного амина, которые могли бы улучшить его свойства и свойства полученных на его основе формованных изделий. Способ состоит в реакции ароматического диамина и гемеллитовой кислоты или ее диангидрида в присутствии третичного амина в среде спиртового растворителя с образованием твердого полимера с низким молекулярным весом, который может быть превращен в полимер высокого молекулярного веса путем полимеризации в твердом состоянии.

Используемые ароматические диамины включают м-фенилендиамин, оксисибанилин, метиленбисанилин, 4,4'-диаминодифенилпропан, диаминодифенилсульфид, 4,4'-диаминодифенилсульфон, 4,4'-диаминобензофенон и т.д. Для получения оптимальных свойств предпочтительно использовать ароматические диамины, поскольку термостойкость формованных изделий понижается при использовании алифатических диаминов.

Подходящими третичными аминами являются триметиламин, триэтиламин, пиридин, триизопропиламин, трипропиламин и др. Триэтиламин является предпочтительным, поскольку его кислые соли обладают достаточно высокой температурой кипения, в результате чего они могут сохраняться в реакционной среде в ходе начальной стадии конденсации, тогда как свободный амин обладает достаточно низкой температурой кипения, в связи с чем он легко может быть удален после образования полиамидоимидного полимера с относительно низким молекулярным весом совместно со спиртовым растворителем.

Спиртовые растворители (алкано-лы) содержат 4-6 атомов углерода, например бутанол, втор.-бутанол, пентанол, гексанол. Среди них нормальные алкано-лы, содержащие 4-5 атомов углерода (бутанол или пентанол), являются предпочтительными, поскольку имеют достаточную высокую температуру кипения для того, чтобы не выводиться в ходе начальной реакции конденсации, но эти температуры кипения достаточно низки для того, чтобы эти спирты могли быть легко удалены после образования полиамидоимидного полимера с относительно низким молекулярным весом без этерификации свободных карбоксильных групп аминокислотного полимера. Если концевые группы амидоимидного полимера этерифицируются спиртовым рас-

творителем, значительно труднее поднять молекулярный вес полиамидоимидного полимера в ходе стадии полимеризации в твердом состоянии. Более высококипящие спиртовые растворители (гексанол и т.п.), должны быть быстро удалены из амидоимидного полимера с относительно низким молекулярным весом. Если более высококипящие спиртовые растворители удаляют в результате поддержания реакционной среды при температуре начала стекания флегмы в течение продолжительного периода времени, происходит интенсивная этерификация более высококипящего алканол-а. Такие трудности отпадают при использовании низкокипящего алканол-а, например бутанол-а или пентанол-а. Низкие алкано-лы не пригодны из-за низкой температуры кипения.

В качестве реакционноспособных растворителей используются также гликоли - этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль или 1,3-пропиленгликоль. В этом случае желательно также быстро удалить непрореагировавший спиртовой растворитель и гликоль из полиамидоимидного полимера с низким молекулярным весом. Реакция гликоля с карбоксильной группой амидоимидного полимера не обладает недостатком, присущим алканолу, поскольку гликоль не является обрывателем цепи в последующей стадии полимеризации в твердой фазе.

Молярное соотношение ароматического диамина к кислоте находится в интервале 1,2:1:1,2. Однако предпочтительно использование эквимольных концентраций.

Весовое соотношение третичного амина к алканолу лежит в интервале 1:19-1:1, в зависимости от молекулярного веса используемого третичного амина и алканол-а. В тех случаях, когда используется гликоль, последний присутствует в концентрации 8-12 вес.% от общей концентрации гликоля и алканол-а. Выше этой концентрации трудно удалить гликоль и полиамидоимид имеет тенденцию приобретать свойства амидоимидэфирного полимера. Кроме того, избыток гликоля приводит к нежелательному вспениванию при высокой температуре, необходимой для формования полимеров или газообразованию в ходе отжига.

Полиамидимид может быть получен в результате добавления всех реагентов (алканол-а, триалкиламина, ароматического диамина, гемеллитовой кислоты и любого гликоля) в реактор в любом порядке и нагревания смеси с обратным холодильником. Однако обычно предпочитают нагревать все реагенты за исключением гемеллито-

вой кислоты с образованием гомогенного раствора и затем быстро добавить гемеллитовую кислоту в реактор. Такая методика обычно приводит к получению одновременного продукта и предотвращает образование не-растворимых продуктов. В любом случае реагенты поддерживают при температуре стекания флегмы до отгона алканола, третичного амина и практически всего гликоля, если последний присутствует. Обычно приблизительно 50% алканола, третичного амина и гликоля удаляется за 30-60 мин при кипячении с обратным холодильником. Затем реакционную массу нагревают до 200-350°C. Образование имидов имеет место, когда реагенты нагревают до 100-180°C, тогда как образование амида имеет место при 200-300°C. Как правило, после завершения реакции все растворители удаляются дистилляцией и остается расплав полиамидоимида, имеющий внутреннюю вязкость 0,1-0,3 дл/г. После того, как полиамидоимид охлаждают, его размалывают и затем полимеризуют в твердой фазе при 190-350°C. Из-за сшивания в ходе полимеризации в твердой фазе точный молекулярный вес определить достаточно трудно. Получаемый в результате полиамидоимид может быть использован для высокотемпературного формования.

Пример 1. Содержимое трехлитровой колбы, снабженной механической мешалкой и дистилляционной насадкой с холодильником, состоящее из 74,6 г м-фенилендиамин, 326 г оксисбисанилина, 56 г этиленгликоля, 400 г бутанола и 140 г триэтиламина, перемешивают в течение 7 мин при нагревании колбы с донной половины с помощью сферической нагревательной сетки до 149°C. После растворения реагентов к перемешиваемому содержимому колбы добавляют 442,3 г гемеллитового ангидрида в течение 8 мин. Затем начинают барботировать азот и температуру нагревательной сетки повышают до 260°C. После нагревания в течение 45 мин собиралось 403 г дистиллата (гликоль, триэтиламин и бутанол). Верхнюю половину нагревательной рубашки затем располагают вокруг колбы и температуру ее повышают до 293°C. После нагревания вязкого полимера еще в течение 1,1 ч нагревательную рубашку отключают, полимер охлаждают и размалывают. Амидимидный полимер имеет внутреннюю вязкость порядка 0,22 дл/г (0,5 вес. %), объем в системе фенол: тетрахлорэтан в соотношении 60:40 при 25°C. Молекулярный вес амидимидного полимера повышают в результате полимеризации в твердой фазе путем помещения композиции

в циркуляционную воздушную печь на 16 ч при 204°C, на 3 ч при 260°C и 45 мин при 316°C. Амидимидный полимер в твердой фазе формуют в диски при 343°C. Растягиваемые бруски имеют прочность на растяжение 843,7 кг/см², и диски не обнаруживают газообразования или деформации после нагревания при 232°C в течение 24 ч с последующим нагреванием при 260°C в течение 24 ч. Следовательно, полученные формованные изделия обладают высокой прочностью на растяжение, не выделяют газа и не деформируются при нагревании или отжиге при высокой температуре.

Пример 2. Получение полностью ароматических амидимидных полимеров при использовании в качестве алканола 1 гексанола.

Проводят согласно примеру 1, используя начальную загрузку, состоящую из 396 г метиленисанилина, 35 г этиленгликоля, 400 г 1-гексанола, 140 г триэтиламина и 384 г гемеллитового ангидрида. Барботирование азота осуществляют со скоростью 250 см/мин в донную часть сферической нагревательной рубашки и температуру поддерживают равной 260°C. Через 15 мин после начала нагревания начинается дистилляция. Включают верхнюю половину нагревательной рубашки. Еще через 5 мин из прозрачной реакционной массы отбирают 100 мл гексанола в виде конденсата и температуру рубашки устанавливают равной 293°C. Через 20 мин собирают 449,3 г конденсата. 30 мин спустя отбирают 597,7 г конденсата и в системе создают вакуум (381 мм рт.ст.). Через 5 мин обогрева и вакуум отключают и полимеру дают остыть. Полученный в результате амидимидный полимер имеет внутреннюю вязкость 0,22 дл/г при концентрации 0,5 вес. %, объем в системе фенол: тетрахлорэтан в соотношении 60:40.

Пример 3. Использование пиридина в качестве третичного ароматического и алифатического диаминов.

Осуществляют аналогично примеру 1 при изменении начальной загрузки на 66,8 г гексаметилендиамин, 442,3 г гемеллитового ангидрида, 338,1 г метиленисанилина, 100 г пиридина, 300 г 1-бутанола и 2 г триснонилфенилфосфитного катализатора. Донную половину сферической нагревательной рубашки поддерживают при 327°C и начинают барботаж азота. Через 1 мин после начала нагревания включают верхнюю половину нагревательной рубашки. Дистилляцию растворителей останавливают через 50 мин с получением чрезвычайно вязкого полимера. Обогрев отключают, поли-

меру дают остыть и размалывают его. Полимер, имеющий внутреннюю вязкость 0,21 дл/г, полимеризуют в течение ночи в условиях полимеризации в твердой фазе при 232°C при высоком вакууме.

Пример 4. Использование вторичного бутанола в качестве алканолола, а также смеси ароматического и алифатического диаминов в отсутствие третичного амина.

Осуществляют аналогично примеру 1, изменяя начальную загрузку на 66,8 г гексаметилендиамина, 442,3 г гемеллитового ангидрида, 342 г метиленисанилина и 400 г вторичного бутилового спирта. Через несколько минут после установления температуры сферической нагревательной рубашки 277°C начинается экзотермическая реакция. Через 25 мин после начала нагревания собирают 300 мл конденсата. Еще через 5 мин добавляют 1,9 триснонилфенилфосфитного катализатора. Затем включают верхнюю половину нагревательной рубашки и начинают барботирование азота. Через 5 мин набирается 480 мл конденсата и температуру нагревательной рубашки устанавливают равной 327°C. Через 30 мин обогрев отключают, амидимидный полимер охлаждают и измельчают. Этот полимер, имеющий внутреннюю вязкость 0,29 дл/г, полимеризуют в течение ночи в твердой фазе при 232°C в высоком вакууме.

Пример 5. Использование смеси ароматического и алифатического диаминов при использовании 1-пентанола в качестве спирта и в отсутствие третичного амина.

Проводят аналогично примеру 1, используя начальную загрузку из 66,8 г гексаметилендиамина, 442,3 г гемеллитового ангидрида, 800 г 1-пентанола, 342 г метиленисанилина, 1,6 г 50%-ного водного раствора гидроокиси натрия и 2,64 г

50%-ного водного раствора гипофосфорной кислоты. Гидроокись натрия и гипофосфорная кислота составляют катализатор для реакции. Температуру донной половины нагревательной рубашки устанавливают равной 249°C и через 80 мин собирают теоретическое количество воды имидизации. Начинают барботаж азота и температуру (верх и дно) устанавливают равной 327°C. Еще через 80 мин отбирают 940 мл дистиллата с получением очень вязкого амидимидного полимера. В реакционном сосуде обогрев отключают и амидимидный полимер охлаждают и измельчают с образованием полимера, имеющего внутреннюю вязкость 0,22 дл/г. Этот полимер полимеризуют в твердой фазе в течение ночи при 232°C в высоком вакууме.

Формула изобретения

1. Способ получения полиамидоимидов реакцией ароматического диамина и гемеллитовой кислоты или ее диангидрида в присутствии третичного амина и/или алифатического диамина, отличающийся тем, что, с целью улучшения физико-механических свойств, реакцию проводят в среде алканолола, имеющего 4-6 атомов углерода.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в реакционную среду дополнительно вводят гликоль в количестве 8-12 вес.% от общей концентрации гликоля и алканолола.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что третичный амин и алканол используют в весовом отношении 1:19-1:1.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3440197, кл. С 08 g 20/32, 1969 (прототип).

Составитель Л. Платонова

Редактор Г. Безвершенко

Техред М. Гергель

Корректор С. Шекмар

Заказ 8553/51

Тираж 514

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