



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 65/40 (2018.08); C08G 75/23 (2018.08); C08G 81/00 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018141972, 28.11.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.11.2018

Дата регистрации:
27.03.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.11.2018

(45) Опубликовано: 27.03.2019 Бюл. № 9

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1,
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦИС, для
Бородулина (МИЦ КМ)

(72) Автор(ы):

Бородулин Алексей Сергеевич (RU),
Калинников Александр Николаевич (RU),
Хараев Арсен Мухамедович (RU),
Бажева Рима Чамаловна (RU),
Хараева Рузана Алексеевна (RU),
Бештоев Бетал Заурбекович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

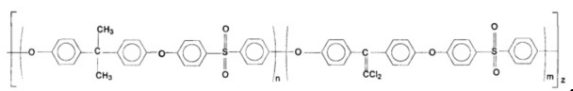
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
технический университет имени Н.Э.
Баумана (национальный исследовательский
университет)" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2394848 C1, 20.07.2010. RU
2629191 C1, 25.08.2017. RU 2621352 C2,
02.06.2017. US 4310654 A1, 12.01.1982. JP
3041120 A, 21.02.1991.

(54) Ароматические полиэферы

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к
ароматическим полиэферам. Описаны
ароматические полиэферы формулы:



где n=1-99, m=1-99, z=1-15. Технический
результат – получение ароматических
полиэфиров, характеризующихся повышенными
показателями огне-, термо-, теплостойкости, а
также механических характеристик. 10 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08G 65/40 (2018.08); C08G 75/23 (2018.08); C08G 81/00 (2018.08)

(21)(22) Application: 2018141972, 28.11.2018

(24) Effective date for property rights:
28.11.2018Registration date:
27.03.2019

Priority:

(22) Date of filing: 28.11.2018

(45) Date of publication: 27.03.2019 Bull. № 9

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,
MG TU im. N.E. Bauman, TSIS, dlya Borodulina
(MITS KM)

(72) Inventor(s):

Borodulin Aleksej Sergeevich (RU),
Kalinnikov Aleksandr Nikolaevich (RU),
Kharaev Arsen Mukhamedovich (RU),
Bazheva Rima Chamalovna (RU),
Kharaeva Ruzana Alekseevna (RU),
Beshtoev Betal Zaurbekovich (RU)

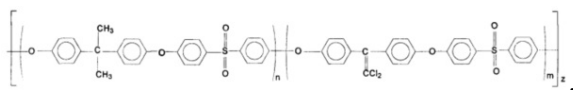
(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
tehnicheskij universitet imeni N.E. Bauman
(natsionalnyj issledovatel'skij universitet)"
(MG TU im. N.E. Bauman) (RU)

(54) AROMATIC POLYESTERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to aromatic
polyesters. Aromatic polyesters of the formula:

where n = 1–99, m = 1–99, z = 1–15 are described.

EFFECT: production of aromatic polyesters
characterized by high rates of fire, heat, heat resistance,
as well as mechanical characteristics.

1 cl, 10 ex

Изобретение относится к ароматическим полиэфирам, в частности, к ненасыщенным галогенсодержащим ароматическим полиэфирсульфонам, которые могут быть использованы в качестве конструкционных и пленочных материалов в электронике, электротехнике, авиационной, космической, автомобильной и других отраслях промышленности.

Известны ароматические полисульфоны, полиэфирсульфоны и сополимеры, блок-сополимеры на основе различных диоксисоединений и дигалогенароматических соединений. Для увеличения эксплуатационных характеристик полисульфонов используют сополимеризацию, где в качестве сомономеров используют как смеси различных бисфенолов, так и смеси различных дигалогенароматических соединений.

1. Болотина Л.М, Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов // Пласт. массы. - 2003, №11. - С. 3-7.

2. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. М.: Научные основы и технологии. 2011. - 416 с.

3. Kharaev A.M., Shaov A.Kh., Bazheva R.Ch. The synthesis and stabilization of polymers. Saarbrücken. 2013. - 300 p.

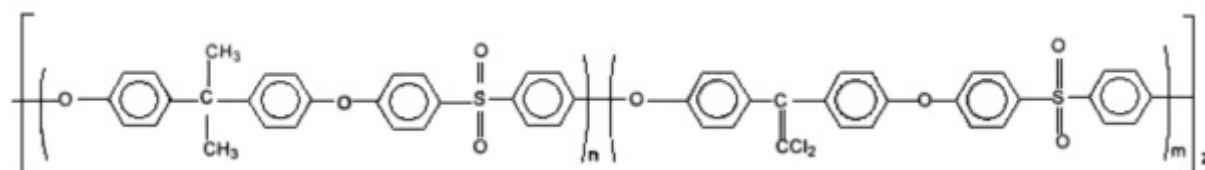
4. Патент РФ №2401826 «Мономер для поликонденсации». Авторы: Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Ольховая Г.Г. и др. Оpubл. 20.10. 2010. Бюл. №29.

По структуре и свойствам наиболее близкими к предлагаемым полиэфирам являются ароматические полиэфирсы на основе смеси дифенилолпропана и фенолфталеина с 4,4'-дихлордифенилсульфоном по патенту РФ 2394848 МПК C08G 65/40, C08G 75/20 [Патент РФ №2394848 «Способ получения ароматических полиэфиров» Авторы: Ловков С.С., Чеботарев В.П. Оpubл. 20.07.2010. Бюл. №20].

Однако, данные полиэфирсы обладают невысокими показателями эксплуатационных характеристик.

Задачей изобретения является создание полиэфиров с повышенными термическими и механическими характеристиками, а также огнестойкостью, стойкого к воздействиям различных внешних условий.

Задача решается получением новых галогенсодержащих ненасыщенных ароматических полиэфиров формулы:



взаимодействием смеси 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (при мольном соотношении бисфенолов от 99:1 до 1:99, где n=1-99, m=1-99, z=1-15) с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в среде апротонного растворителя диметилсульфоксида или N,N-диметилацетамида, при температуре 160-180°C в присутствии щелочного агента.

Предлагаемые полиэфирсы характеризуются повышенными показателями огне-, термо-, теплостойкости, а также механических характеристик.

Пример 1. Синтез полиэфиров в N,N-диметилацетамиде

В трехгорлую коническую колбу на 500 мл, снабженную механической мешалкой, ловушкой Дина-Старка, обратным холодильником, барботером для подачи газа и термометром, загружают 20,5461 г (0,09 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 2,8114 г (0,01 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, 250 мл N,N-диметилацетамида, 50 мл хлорбензола, 28,586 г (0,1 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона,

17,968 г K_2CO_3 . При перемешивании и пропускании инертного газа поднимают температуру реакционной массы до 150-160°C и отгоняют азеотропную смесь хлорбензол: вода. Реакцию проводят при 170-180°C в кипящем N,N-диметилацетамиде в течение 6 часов. Раствор полимера высаждают в горячую дистиллированную воду, подкисленную щавелевой кислотой (на 100 мл воды 1 г щавелевой кислоты), полимер отфильтровывают, многократно промывают водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Полимер сушат при 120°C под вакуумом в течение 24 часов.

Выход полиэфира составляет 96-98%. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 1,2-дихлорэтаноле равна 0,6 дл/г. Термоокислительная стойкость: 2% потери - 405-407°C. Прочность на разрыв - 76 МПа. Относительное удлинение - 55%. Огнестойкость: КИ = 28%. Температура стеклования - 192°C.

Пример 2. Синтез и выделение полимера ведут по примеру 1, только в качестве смеси бисфенолов берут 15,9803 г (0,07 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 8,4342 г (0,03 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена. Продолжительность синтеза - 5 часов.

Выход полиэфира составляет 96-98%. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 1,2-дихлорэтаноле равна 0,65 дл/г. Термоокислительная стойкость: 2% потери - 425-427°C. Прочность на разрыв - 82 МПа. Относительное удлинение - 40%. Огнестойкость: КИ = 35%. Температура стеклования - 207°C.

Пример 3. Синтез и выделение полимера ведут по примеру 1, только в качестве смеси бисфенолов берут 11,4145 г (0,05 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 14,057 г (0,05 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена. Продолжительность синтеза - 4 часа.

Выход полиэфира составляет 97-98%. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 1,2-дихлорэтаноле равна 0,69 дл/г. Термоокислительная стойкость: 2% потери - 435-437°C. Прочность на разрыв - 87 МПа. Относительное удлинение - 35%. Огнестойкость: КИ = 39%. Температура стеклования - 220°C.

Пример 4. Синтез и выделение полимера ведут по примеру 1, только в качестве смеси бисфенолов берут 6,8487 г (0,03 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 19,6798 г (0,07 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена. Продолжительность синтеза - 4 часа.

Выход полиэфира составляет 97-98%. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 1,2-дихлорэтаноле равна 0,7 дл/г. Термоокислительная стойкость: 2% потери - 455-460°C. Прочность на разрыв - 92 МПа. Относительное удлинение - 20%. Огнестойкость: КИ = 42%. Температура стеклования - 235°C.

Пример 5. Синтез и выделение полимера ведут по примеру 1, только в качестве смеси бисфенолов берут 2,2829 (0,01 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 25,3026 г (0,09 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена. Продолжительность синтеза - 3 часа.

Выход полиэфира составляет 96-98%. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в 1,2-дихлорэтаноле равна 0,7 дл/г. Термоокислительная стойкость: 2% потери - 460-465°C. Прочность на разрыв - 95 МПа. Относительное удлинение - 15%. Огнестойкость: КИ = 45%. Температура стеклования - 247°C.

Пример 6. Синтез сополиэфира в диметилсульфоксиде

В трехгорлую коническую колбу на 250 мл, снабженную механической мешалкой, ловушкой Дина-Старка, обратным холодильником, загружают 20,5461 г (0,09 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 2,8114 г (0,01 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, 250 мл диметилсульфоксида, 70 мл толуола и при перемешивании и пропускании

инертного газа поднимают температуру реакционной массы до 80°C. После полного растворения мономера добавляют 20,5 мл 9,77 н раствора NaOH, поднимают температуру до 140°C и отгоняют азеотропную смесь вода: толуол. Реакционную массу охлаждают до 80°C, добавляют 28,586 г (0,1 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона и реакцию проводят при 170°C в течение 6 часов. Раствор полимера высаждают в горячую дистиллированную воду, полимер отфильтровывают, многократно промывают водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Полимер сушат при температуре 120°C под вакуумом в течение 24 часов.

Пример 7. Синтез и выделение полимера ведут по примеру 1, только в качестве смеси бисфенолов берут 15,9803 г (0,07 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 8,4342 г (0,03 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил) этилена. Продолжительность синтеза - 6 часов.

Пример 8. Синтез и выделение полимера ведут по примеру 1, только в качестве смеси бисфенолов берут 11,4145 г (0,05 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 14,057 г (0,05 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил) этилена. Продолжительность синтеза - 5 часов.

Пример 9. Синтез и выделение полимера ведут по примеру 1, только в качестве смеси бисфенолов берут 6,8487 г (0,03 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 19,6798 г (0,07 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил) этилена. Продолжительность синтеза - 5 часов.

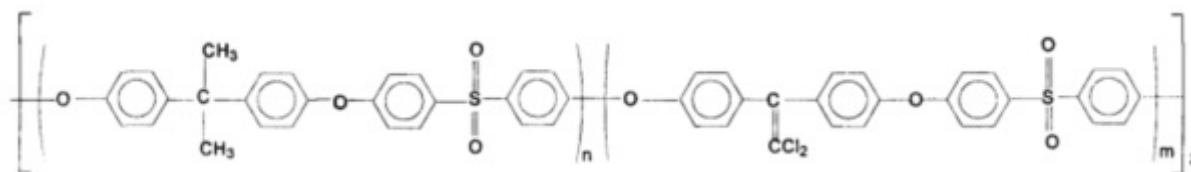
Пример 10. Синтез и выделение полимера ведут по примеру 1, только в качестве смеси бисфенолов берут 2,2829 (0,01 моль) 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 25,3026 г (0,09 моль) 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил) этилена. Продолжительность синтеза - 4 часа.

Приведенная вязкость полимеров, полученных по примерам 6-10 0,5%-ного раствора в 1,2-дихлорэтано равна 0,4-0,5 дл/г.

Технический результат изобретения состоит в расширении ассортимента огнестойких ароматических полиэфиров, обладающих повышенной тепло- и термостойкостью, а также высокими показателями механических характеристик.

(57) Формула изобретения

Ароматические полиэфиры формулы:



где n=1-99, m=1-99, z=1-15.