



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 75/23 (2019.05); C08G 65/4056 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2019119903, 26.06.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
26.06.2019

Дата регистрации:  
21.10.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.06.2019

(45) Опубликовано: 21.10.2019 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Нелюб Владимир Александрович (RU),  
Бородулин Алексей Сергеевич (RU),  
Калинников Александр Николаевич (RU),  
Хараев Арсен Мухамедович (RU),  
Бажева Рима Чамаловна (RU),  
Хараева Рузана Алексеевна (RU),  
Бештоев Бетал Заурбекович (RU),  
Щербин Сергей Николаевич (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: Kharaev A.M., Bazheva R. Ch.,  
Begieva M.B., Nelyub V.A., Borodulin A.S.  
Polyethersulfones with improved thermophysical  
properties. Polymer Science, 2019, v. 12, N1, p.  
24-28. RU 2556228, C2, 10.07.2015. RU 2629191,  
C1, 25.08.2017. US 4,116,940, A1, 26.09.1978.

(54) Ароматические полиэферы конструкционного назначения и способ их получения

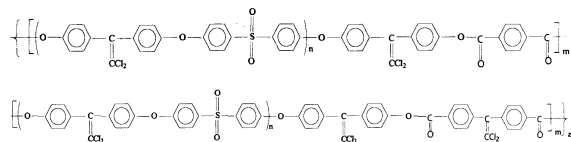
(57) Реферат:

Изобретение относится к ароматическим полиэферам, в частности к ароматическим полиэфирсульфонарилатам, которые могут быть использованы в качестве конструкционных материалов в авиационной, космической, автомобильной и других отраслях промышленности, а также в электронике и электротехнике. Ароматические полиэферы имеют нижеуказанную формулу, в которой  $n=1-20$ ;  $m=1-30$ ;  $z=1-30$ . Ароматические полиэферы получают в две стадии. На первой стадии синтеза проводят акцепторно-каталитическую поликонденсацию олигоэфирсульфона на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена со

степенью конденсации 1-20 с эквимольной смесью дихлорангидрида терефталевой кислоты и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена в высококипящем растворителе дитоллилметане или дифенилоксиде при температуре 25-180°C в течение 0,5 ч. На второй стадии проводят высокотемпературную поликонденсацию в присутствии солянокислого триэтиламина в течение 3 ч при температуре 180°C. Далее раствор полимера разбавляют горячим тетрагидрофураном и высаживают в изопропанол. Полученный полимер не содержит следов солянокислого триэтиламина. Возогнаный солянокислый триэтиламин собирают с внутренней поверхности

крышки реактора, промывают дихлорэтаном и используют как самостоятельный продукт. Изобретение позволяет получить ароматические полиэферы с высокими показателями огне-, тепло- и термостойкости и высокими механическими характеристиками. 2 н.п. ф-лы, 1

табл., 3 пр.



R U 2 7 0 3 5 5 5 C 1

R U 2 7 0 3 5 5 5 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08G 75/23 (2019.05); C08G 65/4056 (2019.05)

(21)(22) Application: 2019119903, 26.06.2019

(24) Effective date for property rights:  
26.06.2019Registration date:  
21.10.2019

Priority:

(22) Date of filing: 26.06.2019

(45) Date of publication: 21.10.2019 Bull. № 30

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj  
tekhnicheskij universitet imeni N.E. Bauman  
(natsionalnyj issledovatel'skij universitet)"  
(MGТУ im. N.E. Bauman) (RU)

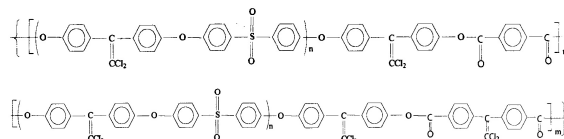
## (54) STRUCTURAL AROMATIC POLYESTERS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to aromatic polyesters, in particular to aromatic polyether sulphonylates, which can be used as structural materials in aircraft, space, automotive and other industries, as well as in electronics and electrical engineering. Aromatic polyesters have the following formula, in which  $n=1-20$ ;  $m=1-30$ ;  $z=1-30$ . Aromatic polyesters are obtained in two steps. At the first stage of synthesis, method includes accepting-catalytic polycondensation of oligoester sulphone based on 1,1-dichloro-2,2-di(n-oxyphenyl)ethylene with condensation degree of 1-20 with an equimolar mixture of terephthalic acid diacetyl chlorides and 1,1-dichloro-2,2-di(4-carboxyphenyl)ethylene in a high-boiling solvent ditolyl methane or diphenyl oxide at temperature of 25-180 °C for 0.5 h. At the second step, high-temperature polycondensation

is carried out in the presence of triethylamine hydrochloride for 3 hours at 180 °C the polymer solution is then diluted with hot tetrachloroethane and precipitated into isopropanol. Obtained polymer does not contain traces of hydrochloric triethylamine. Conjured hydrochloric triethylamine is collected from the inner surface of the reactor cover, washed with dichloroethane and used as an independent product.



EFFECT: invention enables to obtain aromatic polyesters with high fire-, heat- and heat-resistance and high mechanical characteristics.

2 cl, 1 tbl, 3 ex

Изобретение относится к ароматическим полиэфирам, в частности, к ароматическим полиэфирсульфонарилатам, которые могут быть использованы в качестве полимерных матриц различных конструкционных материалов для применения в авиационной, космической, автомобильной и других отраслях промышленности, а также в электронике и электротехнике.

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

1. Borodulin, A.S., Kalinnikov, A.N., Bazheva, R.C. at all. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters // (2018) International Journal of Mechanical Engineering and Technology, 9 (13), pp. 1117-1127.

2. Borodulin, A.S., Kalinnikov, A.N., Bazheva, R.C. at all Synthesis and properties of aromatic polyethersulfones // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET) Volume 9, Issue 13, December 2018, pp. 1109-1116.

3. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Kharaev A.M. at all. New Polymeric Binders for the Production of Composit // International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2018. International Journal of Materials today: proceedings. Volume 11. Issue P1. 2019. pp. 3107-3111.

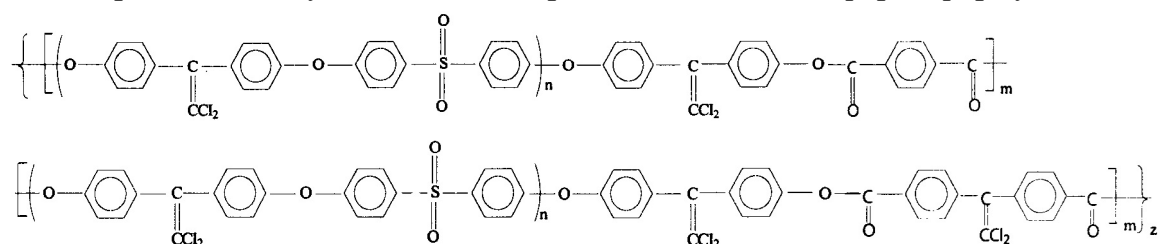
По структуре и свойствам наиболее близкими к предлагаемым полиэфирам являются ароматические полиэфиры на основе олигоэфиров с дихлорэтиленовой группой с 4,4'-дихлордифенилсульфоном по статье Kharaev A.M., Bazheva, R.C, Begieva M.B. at all.

Polyethersulfones with Improved Thermophysical Properties // Polymer Sciences, Series D, 2019, Vol. 12, No. 1, pp. 24-28.

Однако, данные полиэфиры обладают невысокими показателями эксплуатационных характеристик.

Задачей изобретения является создание ароматических полиэфиров с высокими механическими характеристиками, стойких к воздействиям различных внешних условий, а также разработка эффективного способа их получения.

Задача решается получением новых ароматических полиэфиров формулы:



где  $n=1-20$ ;  $m=1-30$ ;  $z=1-30$ .

посредством взаимодействия эквимольной смеси дихлорангидрида терефталевой кислоты и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена с олигоэфирсульфонами на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена со степенями конденсации 1-20 по патенту РФ №2318804 НЕНАСЫЩЕННЫЕ ОЛИГОЭФИРСУЛЬФОНЫ ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ. Автор(ы): Хараев Арсен Мухамедович (RU), Бажева Рима Чамаловна (RU), Барокова Елена Беталовна (RU), Бегиева Мадина Биляловна (RU). Опубликовано: 10.03.2008 Бюл. №7.

Сущность способа заключается в том, что синтез полиэфира проводится сочетанием акцепторно-каталитической (на начальной стадии) и высокотемпературной

поликонденсации в высококипящем органическом растворителе (дитолилметане или дифенилоксиде) при температурах от 25°C до 180°C в течение 0,5 ч и далее при 180°C еще 3 ч, используя 5-10% триэтиламина по отношению к диоксисоединениям, что дает возможность отделить раствор полимера от твердого побочного низкомолекулярного

продукта синтеза за счет возгонки образовавшегося солянокислого триэтиламина, тем самым исключая стадию очистки конечного продукта.

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

Пример 1. В реактор емкостью 25 л, снабженный механической мешалкой, системой подачи азота, загружают 3401,16 г (4,38 моль) олигоэфирсульфона с  $n=1$  (мол. масса = 776,52) и 5 л дифенилоксида (или дитолилметана). При перемешивании приливают 0,1225 л (0,084 моль) триэтиламина. После полного растворения олигомера в реакционную колбу вносят эквимольную смесь дихлорангидрида терефталевой кислоты в количестве 444,675 г (2,19 моль) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена в количестве 819,269 г (2,19 моль). При перемешивании температуру поднимают в течение 0,5 ч до 180°C и реакцию проводят в течение 3 ч при интенсивном пропускании азота над реакционной массой. Раствор полимера разбавляют, выливая в смеситель с перемешиваемым подогретым тетрачлорэтаном. Полимер высаживают в изопропанол. Полимер дважды промывают тем же спиртом от следов высококипящего растворителя и сушат до постоянной массы при 150°C. Полимер не содержит следов низкомолекулярного продукта поликонденсации (солянокислый триэтиламин). Возогнанный солянокислый триэтиламин оседает на поверхности крышки реактора и может быть применен как самостоятельный продукт по своему назначению.

Свойства полученного полиэфира даны в таблице.

Примеры 2, 3. Синтезы проводят как в примере 1, только в качестве исходных олигомеров берутся олигомеры со степенями конденсации (для примера 2:  $n=10$  (мол. масса = 5234,90), для примера 3:  $n=20$  (мол. масса = 10188,79)).

**Таблица. Свойства полиэфиров**

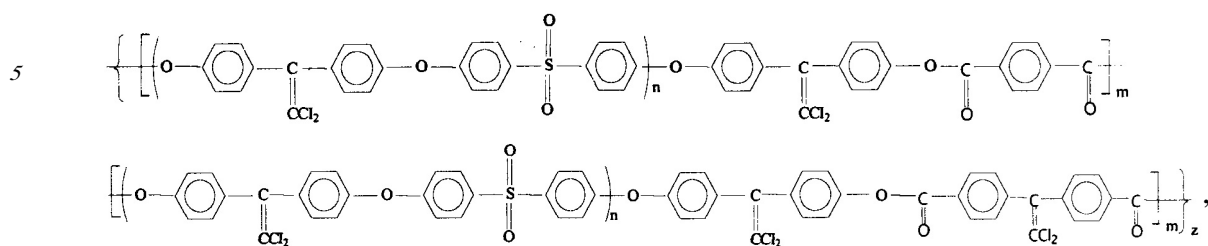
Пример №	$\eta_{пр}$ , дл/г	$T_{ст}$ °C	ТГА, °C		КИ, %	$\sigma_{разр}$ МПа
			2%	10%		
1	0,97	223	370	456	43,0	86,8
2	0,90	219	389	468	41,0	88,2
3	0,79	210	398	481	30,5	88,3

Ароматические полиэферы устойчивы в разбавленных растворах минеральных кислот и щелочей. Строение ароматических полиэфиров подтверждено ИК-спектроскопией и турбидиметрическим титрованием. На ИК-спектрах имеются полосы поглощения для простых и сложноэфирных связей и отсутствуют полосы для ОН-групп, что подтверждает полноту прохождения поликонденсационного процесса. На кривых турбидиметрического титрования имеются только по одному максимуму, что подтверждает образование статистического сополимера, а не смеси полимеров.

Технический результат изобретения состоит в расширении ассортимента ароматических полиэфиров, обладающих высокой тепло- и термостойкостью, повышенными значениями кислородного индекса, высокими механическими характеристиками, а также в упрощении способа получения полиэфиров за счет исключения стадии очистки.

(57) Формула изобретения

1. Ароматические полиэфиры конструкционного назначения формулы:



где  $n=1-20$ ;  $m=1-30$ ;  $z=1-30$ .

2. Способ получения полиэфиров по п. 1, заключающийся в том, что проводят взаимодействие олигоэфирсульфонов на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена со степенью конденсации 1-20 с эквимольной смесью дихлорангидрида терефталевой кислоты и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена в течение 3,5 ч, отличающийся тем, что на первой стадии синтеза акцепторно-каталитическую поликонденсацию проводят в высококипящем растворителе (ди-толилметане или дифенилоксиде) при температуре 25-180°C в течение 0,5 ч; для ускорения на второй стадии в течение 3 ч при температуре 180°C синтез проводят высокотемпературной поликонденсацией в присутствии солянокислого триэтиламина; далее раствор полимера разбавляют горячим тетрагидрофураном, при этом высаженный в изопропанол ароматический полиэфир конструкционного назначения уже не содержит следов солянокислого триэтиламина, а сам возогнанный солянокислый триэтиламин можно собрать с внутренней поверхности крышки реактора, промыть дихлорэтаном и использовать как самостоятельный продукт.