



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 65/405 (2019.08); C08G 75/20 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019119901, 26.06.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.06.2019

Дата регистрации:
18.11.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.06.2019

(45) Опубликовано: 18.11.2019 Бюл. № 32

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: RU 2394848 C1, 20.07.2010. RU
2496802 C2, 27.10.2013. RU 2466152 C1,
10.11.2012. US 4116940 A, 26.09.1978.

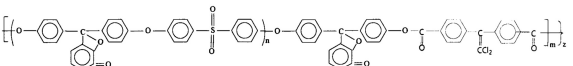
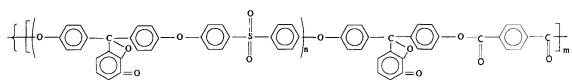
(54) Полиэфир для композиционных материалов и способ их получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к ароматическим полиэфирам, в частности к ароматическим полиэфирсульфонарилатам, а также к способу их получения. Полиэфиры могут быть использованы в качестве полимерной матрицы различных композиционных материалов, применяемых в авиационной, космической, автомобильной и других отраслях промышленности, а также в электронике и электротехнике. Полиэфиры имеют нижеуказанную формулу, в которой $n=1-20$; $m=1-30$; $z=1-30$. Способ получения полиэфиров заключается в том, что на первой стадии синтеза проводят акцепторно-каталитическую поликонденсацию олигосульфona на основе фенолфталеина со степенью конденсации 1-20 с эквимольной смесью дихлорангидрида терефталевой кислоты и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-

карбоксифенил)этилена. Поликонденсацию проводят в высококипящем растворителе дитоллилметане или дифенилоксиде при температуре 25-60°C в течение 1 ч. На второй стадии синтеза проводят высокотемпературную поликонденсацию в течение 1 ч при температуре 200-220°C в присутствии солянокислого триэтиламина. Затем раствор полимера выливают в горячий тетрахлорэтан. После этого полиэфир высаживают в изопропанол. Высаженный полиэфир не содержит следов солянокислого триэтиламина. Возогнанный солянокислый триэтиламин собирают с внутренней поверхности крышки реактора, промывают дихлорэтаном и используют в качестве самостоятельного продукта. Изобретение позволяет получить полиэфиры с повышенными показателями огне-,

тепло-, термостойкости, а также механических характеристик. 2 н.п. ф-лы, 1 табл., 3 пр.



RU 2706343 C1

RU 2706343 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08G 65/405 (2019.08); C08G 75/20 (2019.08)

(21)(22) Application: 2019119901, 26.06.2019

(24) Effective date for property rights:
26.06.2019Registration date:
18.11.2019

Priority:

(22) Date of filing: 26.06.2019

(45) Date of publication: 18.11.2019 Bull. № 32

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

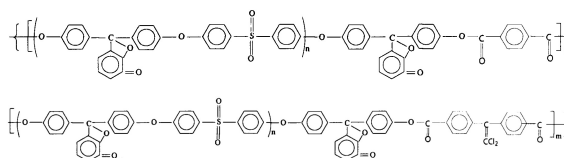
(54) POLYESTERS FOR COMPOSITE MATERIALS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to aromatic polyesters, in particular to aromatic polyethersulfonarylates, as well as to a method for production thereof. Polyesters can be used as polymer matrix of various composite materials used in aviation, space, automotive and other industries, as well as in electronics and electrical engineering. Polyesters have the following formula, in which $n=1-20$; $m=1-30$; $z=1-30$. Method of producing polyesters involves accepting at the first stage of synthesis an acceptor-catalytic polycondensation of oligosulfone based on phenolphthalein with a condensation degree of 1–20 with an equimolar mixture of terephthaloyl chloride and 1,1-dichloro-2,2-di(4-carboxyphenyl)ethylene. Polycondensation is carried out in high-boiling solvent ditolilmetane or diphenyl oxide at temperature of 25–60 °C for 1 hour. At the second synthesis step, high-

temperature polycondensation is carried out for 1 hour at temperature of 200–220 °C in the presence of triethylamine hydrochloride. Then, polymer solution is poured into hot tetrachloroethane. Polyester is then planted in isopropanol. Upset polyester does not contain trace 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 polyesters with high fire-, heat- and thermo-resistance, as well as 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 композиционных материалов для применения в авиационной, космической, автомобильной и других отраслях промышленности, а также в электронике и электротехнике.

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 диоксисоединений, так и смеси различных дигалогенароматических соединений.

1. Хараев А.М., Хасбулатова З.С., Бажева Р.Ч. и др. Синтез и свойства термостойких ароматических блок-сополиэфиров. Известия Высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Хараев А.М., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч.: Естественные науки. 2007. №3 (139). С. 50-52.

2. Хараев А.М., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч. и др. Модифицированные ароматические сополиэфиры. Пластические массы. 2008. №12. С. 17-20.

3. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А. и др. Ароматические блок-сополимеры в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов. Пластические массы. 2013. №9. С. 22-26.

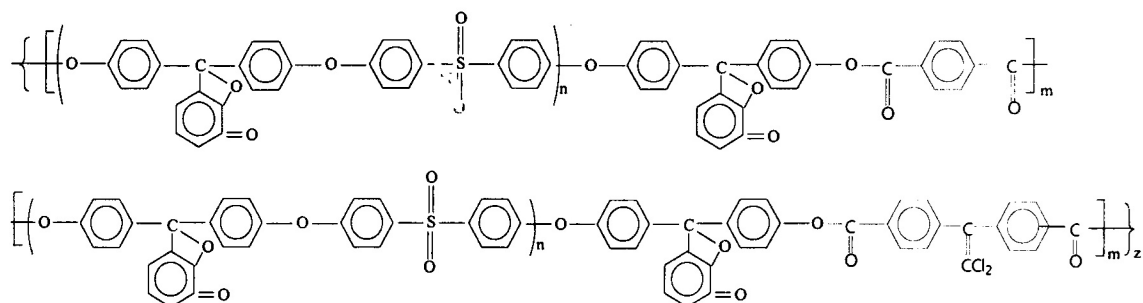
4. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Kharaev A.M. at all. New Polymeric Binders for the Production of Composit // International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2018. International Journal of Materials Today: proceedings. Volume 11. Issue P1. 2019. pp. 3107-3111.

По структуре и свойствам наиболее близкими к предлагаемым полиэфирам являются ароматические полиэфиры на основе смеси дифенилолпропана и фенолфталеина с 4,4'-дихлордифенилсульфоном по патенту РФ №2394848 «Способ получения ароматических полиэфиров» Авторы: Ловков С.С., Чеботарев В.П. Опубл. 20.07.2010. Бюл. №20.

Однако, данные полиэфиры обладают невысокими показателями эксплуатационных характеристик.

Задачей изобретения является создание полиэфиров с повышенными термическими и механическими характеристиками, стойких к воздействиям различных внешних условий, а также с высокой адгезией к различным армирующим наполнителям для формирования композиционных материалов.

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 олигосульфонами на основе фенолфталеина со степенями конденсации 1-20.

Сущность способа заключается в том, что синтез полиэфира проводят в

высококипящем органическом растворителе (дитолилметане или дифенилоксиде) при температурах ниже температуры кипения триэтиламина (20-60°C, 1 ч), поднимают температуру до 200-220°C и проводят синтез еще 1 ч, что дает возможность отделить раствор полимера от твердого побочного низкомолекулярного продукта синтеза -

5 солянокислого триэтиламина за счет его возгонки.

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

Пример 1. В реактор емкостью 25 л, снабженный механической мешалкой, загружают 3727,7 г (4,38 моль) олигосульфона с $n=1$ (мол. масса = 850,90878) и 5 л дитолилметана (или дифенилоксида). При перемешивании приливают 1,225 л (8,74 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 до 60°C и реакцию проводят в течение 1 ч. Далее температуру поднимают до 200-220°C и реакцию продолжают еще в течение 1 ч. Раствор полимера выливают в смеситель с перемешиваемым подогретым тетрахлорэтаном. Полимер высаживают в изопропанол. Дважды промывают тем же спиртом от следов высококипящего растворителя и сушат до постоянной массы при 150°C. Полимер не содержит следов низкомолекулярного продукта поликонденсации - солянокислого триэтиламина, а сам возогнанный солянокислый триэтиламин оседает на поверхности крышки реактора и может быть собран для применения в качестве самостоятельного продукта.

Примеры 2, 3. Синтезы проводят как по примеру 1, только в качестве исходных олигомеров берутся олигомеры со степенями конденсации (для примера 2: $n=10$ (мол. масса = 5644,09818), (для примера 3: $n=20$ (мол. масса = 10969,8641)).

Свойства полученного полиэфира для композиционных материалов даны в таблице.

Таблица. Свойства полиэфиров

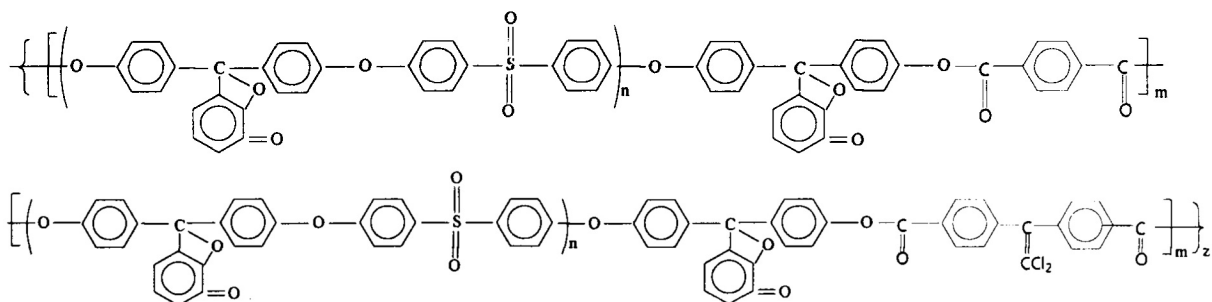
Пример №	$\eta_{пр}$, дл/г	$T_{ст}$ °C	ТГА, °C		КИ, %	$\sigma_{разр}$ МПа
			2%	10%		
1	0,63	264	377	414	41,0	73,7
2	0,56	253	381	420	38,0	78,0
3	0,52	241	382	437	37,5	80,3

Ароматические полиэфиры устойчивы в разбавленных растворах минеральных кислот и щелочей. Строение ароматических полиэфиров подтверждено ИК-спектроскопией и турбидиметрическим титрованием. На ИК-спектрах имеются полосы поглощения для простой и сложноэфирной 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 свойствами, а также в упрощении способа получения полиэфиров за счет исключения стадии очистки.

(57) Формула изобретения

1. Полиэфиры для композиционных материалов формулы



где $n=1-20$; $m=1-30$; $z=1-30$.

2. Способ получения полиэфиров по п. 1, заключающийся в том, что проводят взаимодействие олигосульфонов на основе фенолфталеина со степенью конденсации 1-20 с эквимольной смесью дихлорангидрида терефталевой кислоты и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена в течение 1 часа, отличающийся тем, что на первой стадии синтеза акцепторно-каталитическую поликонденсацию проводят в высококипящем растворителе (дитолилметане или дифенилоксиде) при 25-60°C в течение 1 ч; на второй стадии синтез в течение 1 ч при температуре 200-220°C проводят высокотемпературной поликонденсацией в присутствии солянокислого триэтиламина; раствор полимера выливают в горячий тетрахлорэтан, при этом высаженный в изопропанол полиэфир не содержит следов солянокислого триэтиламина, а сам возогнанный солянокислый триэтиламин можно собрать с внутренней поверхности крышки реактора, промыть дихлорэтаном и использовать в качестве самостоятельного продукта.