



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 65/4018 (2019.08); C08G 75/20 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019119902, 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)

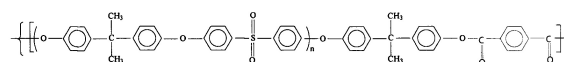
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2394848, C1, 20.07.2010. RU
2477292, C1, 10.03.2013. RU 2497841, C1,
10.11.2013. EP 2440597, B1, 16.10.2013.

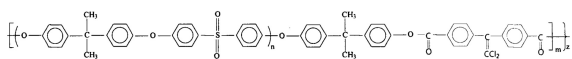
(54) Полиэферы для формирования препрегов и способ их получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к ароматическим полиэферам, в частности к ароматическим полиэфирсульфонарилам, а также к способу их получения. Полиэферы могут быть использованы в качестве полимерной матрицы препрегов, применяемых в авиационной, космической, автомобильной и других отраслях промышленности, а также в электронике и электротехнике. Полиэферы имеют нижеуказанную формулу, в которой $n=1-20$; $m=1-30$; $z=1-30$. Способ получения полиэфиров заключается в том, что проводят взаимодействие олигосульфонов на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана со степенями конденсации 1-20 с эквимольной смесью дихлорангидрида терефталевой кислоты и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена в течение 1 часа в среде

дихлорэтана при комнатной температуре. Затем раствор полимера разбавляют дихлорэтаном до концентрации раствора 5-10% и выдерживают в течение 1 часа без перемешивания. После расслоения из реактора выливают нижний слой в виде прозрачного раствора, который не содержит солянокислый триэтиламин. Полученный в верхнем слое солянокислый триэтиламин промывают дихлорэтаном и используют как самостоятельный продукт. Изобретение позволяет получить полиэферы с повышенными показателями огне-, тепло-, термостойкости, а также механических характеристик. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 4 пр.





.

R U 2 7 0 6 3 4 5 C 1

R U 2 7 0 6 3 4 5 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08G 65/4018 (2019.08); C08G 75/20 (2019.08)

(21)(22) Application: 2019119902, 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 byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
tekhnicheskij universitet imeni N.E. Bauman
(natsionalnyj issledovatel'skij universitet)"
(MGТУ im. N.E. Bauman) (RU)

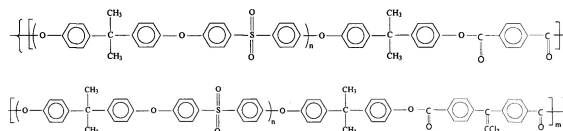
(54) POLYESTERS FOR FORMING PREPREGS AND METHOD OF PRODUCING SAME

(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 a polymer matrix of prepregs 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 reacting oligosulphones based on 4,4'-dihydroxy-2,2-diphenylpropane with condensation degrees of 1-20 with equimolar mixture of terephthaloyl chloride and 1,1-dichloro-2,2-di(4-carboxyphenyl)ethylene for 1 hour in dichloroethane medium at room temperature. Polymer solution is then diluted with dichloroethane to

a solution concentration of 5-10 % and held for 1 hour without stirring. After demixing, the bottom layer is poured from the reactor in the form of a transparent solution which does not contain hydrochloric triethylamine. Triethylamine hydrochloride produced in the upper layer is 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.

3 cl, 1 tbl, 4 ex

Изобретение относится к ароматическим полиэфирам, в частности, к ароматическим полиэфирсульфонарилатам, которые могут быть использованы в качестве полимерной матрицы препрегов 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., Микитаев А.К., Кунижев Б.И., и др. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфанарилатов на основе олигосульффонфенолфталеинов. ВМС, 1984, Б14, с. 271-274.

2. Микитаев А.К., Шустов Г.Б., Хараев А.М. и др. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфонарилатов. ВМС, 1984, А1, с. 75-78.

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

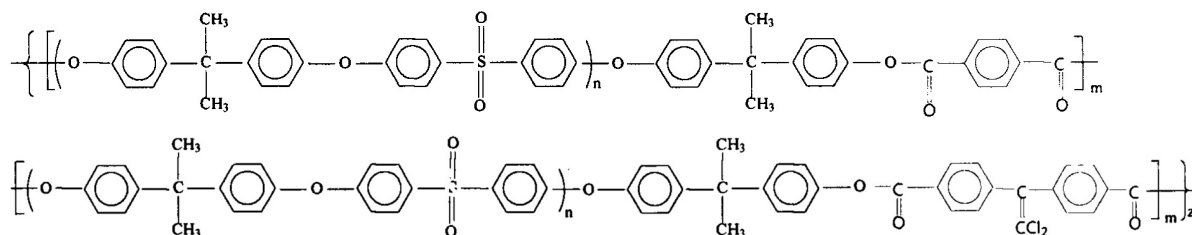
4. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Хараева Р.А. Ненасыщенные олиго- и блоксополимеры: синтез и свойства. Монография. Германия. Saarbrücken, 2012. - 160 p.

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. Оpubл. 20.07.2010. Бюл. №20.

Однако, данные полиэфиры обладают невысокими показателями эксплуатационных характеристик.

Задачей изобретения является создание полиэфиров с повышенными термическими и механическими характеристиками, стойкого к воздействиям различных внешних условий, а также с высокой адгезией к различным армирующим волокнам для формирования препрегов.

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 олигосульффонами на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана со степенями конденсации 1-20.

Сущность способа заключается в том, что синтез полиэфира проводят в органическом растворителе, растворяющем сам полиэфир, но не растворяющем низкомолекулярный продукт поликонденсации (солянокислый триэтиламин), что дает возможность сразу отделить раствор полимера от твердого низкомолекулярного продукта синтеза и тем самым упрощает способ получения полиэфиров за счет исключения стадии очистки.

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

Пример 1. В стеклянный реактор емкостью 25 л, снабженный механической мешалкой,

загружают 670,83156 г (1,0 моль) олигосульфона с $n=1$ (мол. масса = 670,83156) и 5 л дихлорэтана. При перемешивании приливают 282 мл (2,0 моль) триэтиламина. После полного растворения олигомера в реакционную колбу вносят эквимольную смесь дихлорангидрида терефталевой кислоты в количестве 106,6312 г (0,50 моль) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена в количестве 187,0261 г (0,50 моль). Реакцию проводят при комнатной температуре в течение 1 ч. Реакционную массу разбавляют 10 л дихлорэтана и выдерживают раствор полимера без перемешивания в течение 1 ч. После расслоения нижний прозрачный раствор, не содержащий солянокислого триэтиламина, сливают и используют как готовый лак - полиэфир для формирования препрегов, или полиэфир высаживают в изопропиловом спирте (изопропанол) и без дополнительной очистки (без промывания дистиллированной водой) отфильтровывают, сушат до постоянной массы и используют по назначению.

Полученный в верхнем слое солянокислый триэтиламин можно промыть дихлорэтаном и использовать как самостоятельный продукт.

Свойства полученного полиэфира даны в таблице.

Примеры 2-4. Синтезы проводят как в примере 1, только в качестве исходных олигомеров берут олигомеры с степенями конденсации $n=5$ (мол. масса = 2440,98), $n=10$ (мол. масса = 4653,67), $n=20$ (мол. масса = 9078,05).

Таблица. Свойства полиэфиров

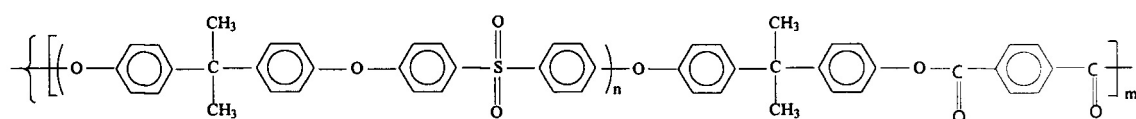
Пример №	$\eta_{пр}$, дл/г	$T_{ст}$ °C	ТГА, °C		КИ, %	$\sigma_{разр}$ МПа
			2%	50%		
1	0,84	208	398	587	40,5	79,6
2	0,80	196	398	599	38,8	82,1
3	0,66	190	409	603	38,1	82,9
4	0,63	188	411	605	38,0	83,2

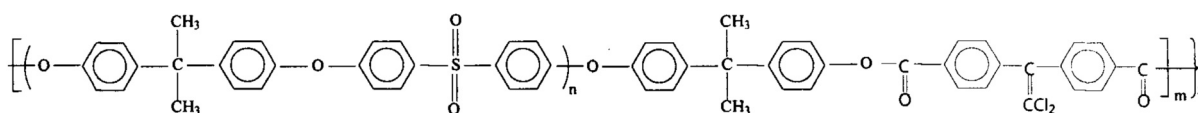
Ароматические полиэфиры устойчивы в разбавленных растворах минеральных кислот и щелочей. Строение ароматических полиэфиров подтверждено ИК-спектроскопией и турбидиметрическим титрованием. На ИК-спектрах имеются полосы поглощения для простой и сложноэфирной связей и отсутствуют полосы для ОН-групп, что 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 формирования препрегов 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 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана со степенями конденсации 1-20 с эквимольной смесью дихлорангидрида терефталевой кислоты и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена в течение 1 ч в среде дихлорэтана при комнатной температуре, отличающийся тем, что раствор полимера разбавляют дихлорэтаном до концентрации раствора 5-10%, выдерживают раствор в течение 1 ч без перемешивания и после расслоения из реактора выливают не содержащий солянокислого триэтиламина нижний прозрачный раствор полимерного лака - полиэфира, готового для применения - формирования препрегов, а полученный в верхнем слое солянокислый триэтиламин можно промыть дихлорэтаном и использовать как самостоятельный продукт.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что высаженный в изопропанол полиэфир для формирования препрегов без предварительного промывания дистиллированной водой сушат до постоянной массы и используют по назначению.