



(51) МПК
C08F 2/60 (2006.01)
C08G 73/00 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08F 2/60 (2022.08); *C08G 73/00* (2022.08); *C08K 5/3415* (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022117663, 29.06.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.06.2022

Дата регистрации:
29.05.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.06.2022

(45) Опубликовано: 29.05.2023 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

**105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1,
 МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦИС для Амелиной
 К.Е.**

(72) Автор(ы):

Захарова Дарья Всеволодовна (RU),
 Локьяева Залина Артуровна (RU),
 Платонова Елена Олеговна (RU),
 Бородулин Алексей Сергеевич (RU),
 Нелюб Владимир Александрович (RU),
 Полежаев Александр Владимирович (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: D.V. Zakharova, A.A. Pavlov, A.V.
 Polezhaev "Synthesis of self-healing polymers
 precursors from available bio-renewable raw
 materials", IOP Conf. Series: Materials Science
 and Engineering 683 (2019) 012002, DOI: 10.1088/
 1757-899X/683/1/012002. Zhang MingQui and
 Rong MingZhi "Design and synthesis of self-
 healing polymers", SCI China Chem May (см.
 прод.)

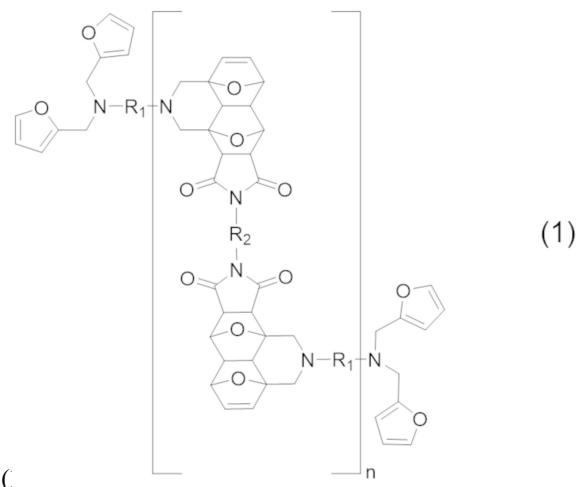
(54) САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОВЫШЕННОЙ
 ТЕПЛОСТОЙКОСТИ НА ОСНОВЕ ТАНДЕМНОЙ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к
 самовосстанавливающимся полимерным
 материалам для конструкционных полимерных
 композиционных материалов для
 авиакосмической отрасли. Данные
 самовосстанавливающиеся полимерные
 материалы повышенной теплостойкости на
 основе tandemной реакции Дильса-Альдера
 характеризуются общей структурной формулой

R U 2 7 9 6 9 3 1 C 1

R U 2 7 9 6 9 3 1 C 1



где фрагментами R₁ и R₂ являются различные алифатические заместители C₂-C₁₈; в структуре полученных полимерных материалов концевыми

группами являются фурановые группы с количеством звеньев в полимерной цепи (n=30-35) согласно данным ¹Н-ЯМР спектроскопии. Повышенная теплостойкость рассматриваемых полимерных материалов обусловлена тем, что максимум скорости обратной реакции Дильса-Альдера для тандемных аддуктов наблюдаются в диапазоне 200-250°C согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии. Деградация рассматриваемых полимерных материалов при этих температурах не происходит согласно данным термогравиметрического анализа. Технический результат – разработка самовосстанавливающихся полимерных соединений на основе тандемной реакции Дильса-Альдера с существенно более высокой теплостойкостью и расширенным температурным диапазоном эксплуатации. 1 пр.

(56) (продолжение):

(2012), Vol. 55, N.5, p. 648-676, DOI: 10.1007/s11426-012-4511-3. Oana Ursache et al. "Studies on Diels-Alder thermoresponsive networks based on ether-urethane bismaleimide functionalized poly(vinyl alcohol)", J Therm Anal Calorim (2014) 118: 1471-1481, DOI: 10.1007/s10973-014-4041-7. CN 106010416 A, 12.10.2016. KR 101940506 B1, 21.01.2019.



(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C08F 2/60 (2022.08); *C08G 73/00* (2022.08); *C08K 5/3415* (2022.08)

(21)(22) Application: 2022117663, 29.06.2022

(24) Effective date for property rights:
29.06.2022

Registration date:
29.05.2023

Priority:

(22) Date of filing: 29.06.2022

(45) Date of publication: 29.05.2023 Bull. № 16

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,
MGTU im. N.E. Baumana, TSIS dlya Amelinoj
K.E.

(72) Inventor(s):

Zakharova Daria Vsevolodovna (RU),
Lokiaeva Zalina Arturovna (RU),
Platonova Elena Olegovna (RU),
Borodulin Aleksei Sergeevich (RU),
Neliub Vladimir Aleksandrovich (RU),
Polezhaev Aleksandr Vladimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe biudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Moskovskii gosudarstvennyi
tekhnicheskii universitet imeni N.E.Baumana
(natsionalnyi issledovatelskii
universitet)»;(MGTU im. N.E.Baumana) (RU)

(54) SELF-HEALING POLYMER MATERIALS OF INCREASED THERMAL RESISTANCE BASED ON THE TANDEM DIELS-ALDER REACTION

(57) Abstract:

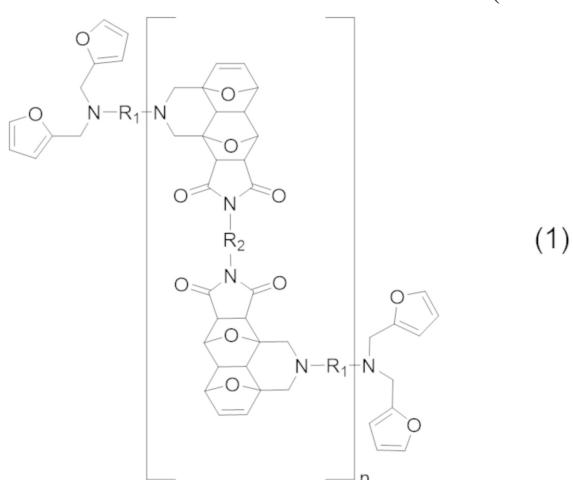
FIELD: polymer production.

SUBSTANCE: self-healing polymer materials for structural polymer composite materials for the aerospace industry. These self-healing polymer materials of increased heat resistance based on the tandem Diels-Alder reaction are characterized by the general structural

where the fragments of R₁ and R₂ are various aliphatic substituents C₂-C₁₈; in the structure of the obtained polymer materials, the end groups are furan groups with the number of units in the polymer chain (n=30-35) according to ¹H-NMR spectroscopy data. The increased heat resistance of the considered polymer materials is due to the fact that the maximum rate of the reverse Diels-Alder reaction for tandem adducts is observed in the range of 200-250°C according to differential scanning calorimetry. The degradation of the considered polymer materials at these temperatures does not occur according to the data of thermogravimetric analysis.

EFFECT: development of self-healing polymer compounds based on the tandem Diels-Alder reaction with significantly higher heat resistance and extended operating temperature range.

1 cl, 1 ex



Область техники.

Изобретение относится к области химии высокомолекулярных соединений, а также к области органической химии и зеленой химии, а именно самовосстанавливающихся (СВ) полимерных материалов для конструкционных полимерных композиционных

5 материалов (ПКМ) для авиакосмической отрасли.

Уровень техники.

Конструкционные ПКМ благодаря своей высокой прочности, разнообразию термомеханических свойств, широкому набору способов изготовления изделий в сочетании с малым весом являются превосходной заменой металлам во многих отраслях.

10 Конструкционные ПКМ состоят из прочного наполнителя, например, угле- или стекловолокна и полимерной матрицы, прочность которой на порядки ниже, чем прочность волокна. В задачу матрицы входит фиксация взаиморасположения наполнителя, на который приходится основная нагрузка. Ключевой проблемой для конструкционных ПКМ является непредсказуемость разрушения, вызываемого

15 механическими повреждениями, которое возникает и развивается из микродефектов матрицы. В связи с этим СВ полимерные материалы (способные «заличивать» микродефекты) являются объектом повышенного научного интереса уже на протяжении нескольких десятилетий. Самовосстановление – это процесс, в результате которого восстанавливается целостность полимерного материала и его физико-механические

20 свойства, нарушенные в результате повреждения.

Процесс самовосстановления основан на введении в структуру материала функциональных групп, способных к обратимым ковалентным взаимодействиям.

Например, в роли таких структурных фрагментов могут выступать аддукты (продукты) реакции Дильса-Альдера (Д-А) (циклоприсоединения по Дильсу-Альдеру). В таком 25 случае самовосстановление достигается благодаря последовательному проведению обратной и прямой реакции Д-А в области материала, подвергшейся повреждению. Такой метод теоретически способен обеспечить многократное восстановление.

Самовосстановление должно быть инициировано внешним воздействием (подача тепла или света). Процедура, при которой достигается эффект самовосстановления материала, называется термоциклированием.

Обратимая реакция Д-А между парой фуран-малеимид (в качестве терминов-аналогов «пары фуран-малеимид» также используются словосочетания: фурфурильный остаток, фурановое производное, фурановый фрагмент, а также остаток малеимида, малеимидное производное) - наиболее перспективная система для создания СВ полимеров, а 35 обратимый характер реакции обеспечивает свойство самовосстановления [Guo Y. et al. Thermo-reversible MWCNTs/epoxy polymer for use in self-healing and recyclable epoxy adhesive //Chinese Journal of Polymer Science. – 2017. – Vol. 35. – N. 6. – P. 728-738].

Первые исследования в области СВ полимеров были проведены еще в конце 60-х годов прошлого века [James M. Craven, "Cross-linked thermally reversible polymers produced 40 from condensation polymers with pendant furan groups cross-linked with maleimides", US3435003, 25 Mar. 1969]. С тех пор по настоящее время было опубликовано около ста российских и иностранных патентов, посвященных теме применения самовосстанавливающихся полимерных материалов. Самыми близкими аналогами являются СВ сшитые или линейные полимерные материалы на основе классической реакции Д-А. Для сравнения 45 СВ полимеров-аналогов с предлагаемыми материалами было предложено сопоставлять между собой температуру, при которой наиболее эффективно протекает процесс самовосстановления. Впервые аналоги предлагаемых полимерных материалов были описаны в патенте US3435003: сшитые полимерные материалы на основе полиэфиров,

полиуретанов, поликарбамидов, полииimidов, полиамидов. Для получения описанных материалов предварительно были синтезированы линейные полимерные материалы с внедренными в основную цепь фурановыми остатками, а в качестве спивающего реагента были использованы различные бисмалеимиды. Именно сшивки на основе

- 5 термообратимой классической реакции Д-А придают материалу свойство самовосстановления. Автором изобретения в указанном патенте было отмечено, что обратная реакция Д-А эффективно протекает в температурном диапазоне 120-140°C. Подобный подход был также описан в ряде работ [Tian Q. et al. A thermally remendable epoxy resin //Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19. – N. 9. – P. 1289-1296; Bai N.,
 10 Simon G. P., Saito K. Investigation of the thermal self-healing mechanism in a cross-linked epoxy system //RSC advances. – 2013. – V. 3. – №. 43. – P. 20699-20707; K. Yang, B. R. Lund, R. Smaldone, & W. Voit, "Melt-processable thermoset polymers, method of synthesis thereof and use in fused filament fabrication printing", US2018051113A1, 22 Feb., 2018]. В качестве вариации описанного подхода было представлено получение сшитого полимерного
 15 СВ материала, где предварительно получали два вида линейных полимерных материалов: модифицированные фурановыми группами и модифицированные малеимидными группами. Затем полученные линейные модифицированные полимерные материалы вводили в реакцию Д-А [Canary S. A., Stevens M. P. Thermally reversible crosslinking of polystyrene via the furan–maleimide Diels–Alder reaction //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1992. – V. 30. – №. 8. – P. 1755-1760]. Однако,
 20 предложенный подход не привел значительному изменению термохимических свойств ($T_{(Vmax)}=140^{\circ}\text{C}$ согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)), а кроме того, повысились время- и трудозатраты на синтез целевого материала.

25 В патентной заявке US2004014933A1, 22 Jan., 2004 впервые был продемонстрирован новый подход к самовосстанавливающимся полимерным материалам. Была показана принципиальная возможность сшитого полимерного материала, созданного исключительно на основе классической реакции Д-А. Было показано, что материал способен выдерживать до четырех циклов самовосстановления включительно. Однако при температуре 150°C наблюдалась расшивка лишь 30% аддуктов реакции Д-А.

- 30 Проблеме увеличения эффективности самовосстановления и расширению эксплуатационного диапазона был посвящен ряд работ [Yoshie N., Saito S., Oya N. A thermally-stable self-mending polymer networked by Diels–Alder cycloaddition //Polymer. – 2011. – Vol. 52. – N. 26. – P. 6074-6079; Ursache O. et al. Studies on Diels–Alder thermoresponsive networks based on ether–urethane bismaleimide functionalized poly (vinyl
 35 alcohol) //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 118. – N. 3. – P. 1471-1481; Kuang X. et al. Functional polyester with widely tunable mechanical properties: The role of reversible cross-linking and crystallization //Polymer. – 2015. – Vol. 65. – P. 202-209; Yasuda K., Sugane K., Shibata M. Self-healing high-performance thermosets utilizing the furan/maleimide Diels–Alder and amine/maleimide Michael reactions //Journal of Polymer Research. – 2020. – Vol. 27. – N. 1. – P. 18].

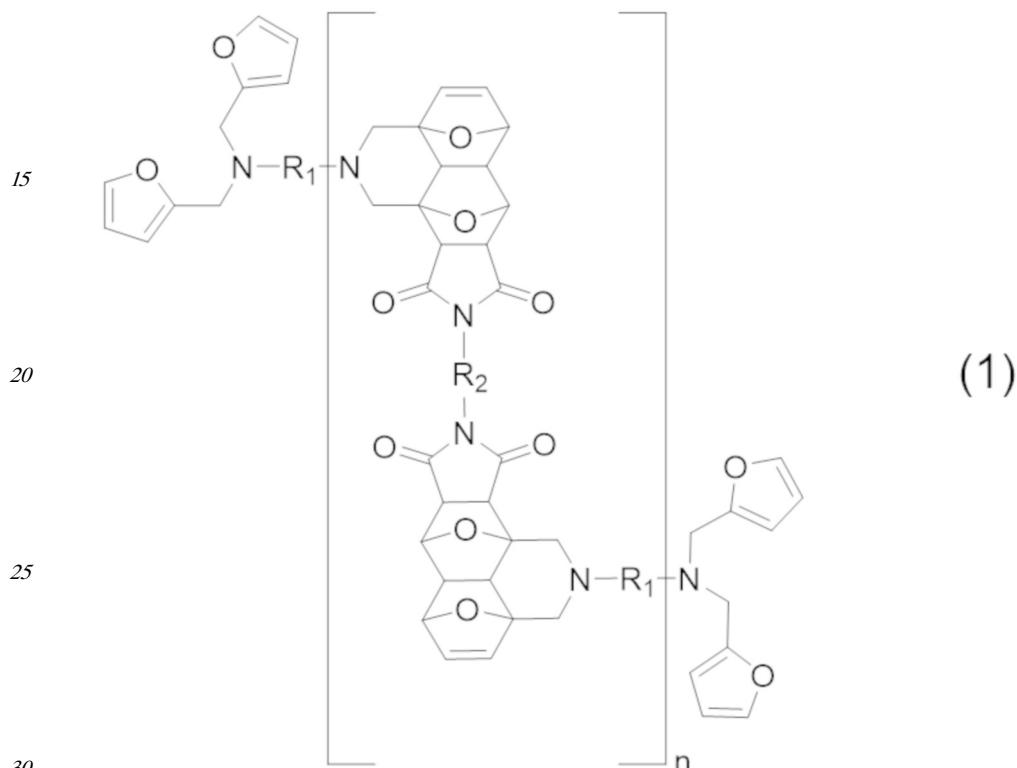
40 Однако, широкое структурное разнообразие самовосстанавливающихся систем, представленное в работах, перечисленных выше, тем не менее, не обеспечивает существенной разницы в температурных параметрах прямой и обратной реакции Д-А. Большая часть СВ полимерных материалов функционирует при 20-80°C для прямой реакции и 80-150°C для обратной. Причины такого узкого температурного диапазона для прямой и обратной реакции Д-А можно объяснить с точки зрения термодинамики и кинетики процесса. Реакция Д-А контролируется энтропийным фактором, а падение энтропии, ассоциирующееся с полимеризацией, приводит к невысоким значениям

конверсии. Стандартный способ увеличения скорости реакции путем увеличения температуры не может быть использован, в связи с тем, что при повышенных температурах обратная реакция Д-А превалирует над прямой.

Раскрытие изобретения

5 Техническая задача и технический результат изобретения состоит в разработке СВ полимерных соединений на основе тандемной реакции Д-А с существенно более высокой теплостойкостью и расширенным температурным диапазоном эксплуатации.

10 Технический результат представлен СВ полимерными материалами повышенной теплостойкости на основе тандемной реакции Д-А, характеризующиеся общей структурной формулой (1):



где фрагментами R₁ и R₂ являются различные алифатические заместители C₂-C₁₈.

В структуре полученных полимерных материалов концевыми группами являются фурановые группы с количеством звеньев в полимерной цепи n≈30 согласно данным ¹Н-ЯМР спектроскопии.

35 Повышенная теплостойкость рассматриваемых полимерных материалов обусловлена тем, что максимум скорости обратной реакции Д-А для тандемных аддуктов наблюдаются в диапазоне 200-250°C согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а деградация рассматриваемых полимерных материалов при этих температурах практически не происходит согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА).

40 При этом использована тандемная реакция Д-А для получения самовосстанавливающихся полимерных материалов. То есть продукт присоединения одного эквивалента фуранового фрагмента к одному эквиваленту малеимида далее вступает во внутримолекулярную реакцию Д-А со вторым фурфурильным остатком с образованием бис-аддукта.

45 Заявленное изобретение, соответствующее общей формуле (1), отличается от известных аналогов тем, что представляет собой полимерные соединения, полученные исключительно на основе тандемной реакции Д-А, при этом участие внутримолекулярной реакции в процессе получения таких соединений приводит к

повышению температуры обратной реакции Д-А, а, соответственно, и к расширению температурного эксплуатационного диапазона (теплостойкости) материала. Это обусловлено введением в полимерную цепь фрагментов, созданных на основе тандемной реакции Д-А, а именно, участию внутримолекулярной реакции в данном процессе.

⁵ Осуществление изобретения.

Предлагается применение целевых соединений под общей формулой (1) в качестве СВ полимерных связующих для ПКМ, а также в качестве самостоятельных индивидуальных полимерных материалов. Особенностью СВ материалов является их способность к самовосстановлению структуры и физико-механических свойств.

¹⁰ Материалы под общей формулой (1) анализировали с помощью ¹Н-ЯМР-

спектроскопии. Характеристической областью в ¹Н-ЯМР спектрах для изомеров (ехо-ехо-, ехо-ендо-, ендо-ендо-, ендо-ехо-) тандемных аддуктов реакции Д-А является диапазон

¹⁵ 4.55-4.95 м.д. Тогда как характеристической областью в ¹Н-ЯМР спектрах для изомеров (ехо- и ендо- изомеров) классических аддуктов реакции Д-А является диапазон 5.00-5.30

м.д. Исходя из этого, спектроскопия ¹Н-ЯМР является удобным методом мониторинга, исследования и сравнения классической и тандемной реакции Д-А, а также методом анализа образцов полимерных материалов. Анализ спектров ¹Н-ЯМР всех полученных

²⁰ образцов полимерных материалов показал, что, во-первых, концевые группы представляют собой остатки тетрафурфурильного фрагмента, во-вторых, продукты не содержат остатков исходных реагентов, в-третьих, образцы полимерных материалов не содержат структурных фрагментов классической реакции Д-А. Кроме того, анализ

²⁵ спектров ¹Н-ЯМР позволил оценить количество звеньев в полимерной цепи полученных образцов ($n = 30 - 35$). Так, полимерная цепь состоит из 30, 33, 35 звеньев для соединений 1-2-2 ($R_1 = C_2$ и $R_2 = C_2$), 1-6-6 ($R_1 = C_6$ и $R_2 = C_6$), 1-18-18 ($R_1 = C_{18}$ и $R_2 = C_{18}$),

соответственно. Такой степени полимеризации удается достичь только при проведении реакции полимеризации в узком температурном диапазоне 130-140°C. Показано, что при температурах меньше 130°C и выше 140°C образуются олигомерные продукты.

³⁰ Температура, при которой происходит потеря массы испытуемого образца в 5% ($T_{5\%}$), является характеристической при исследовании полимеров. С помощью ТГА показано, что разложение образцов полученных полимерных материалов начинается

при 270, 277, 280°C ($T_{5\%}$) для соединений 1-2-2, 1-6-6, 1-18-18, соответственно. Также

³⁵ были определены температуры, при которых достигается максимальная скорость разложения (T_{max}). Для соединений 1-2-2, 1-6-6, 1-18-18 максимальная скорость разложения достигается при 436, 447, 448°C, соответственно. При этом зольный остаток составил 32, 31, 30% для соединений 1-2-2, 1-6-6, 1-18-18, соответственно.

При этом, согласно ДСК-анализу, комплексный пик, соответствующий обратной ⁴⁰ реакции Д-А, находится в области 200-250°C для всех полученных образцов, а температура максимума пика соответствует 225°C.

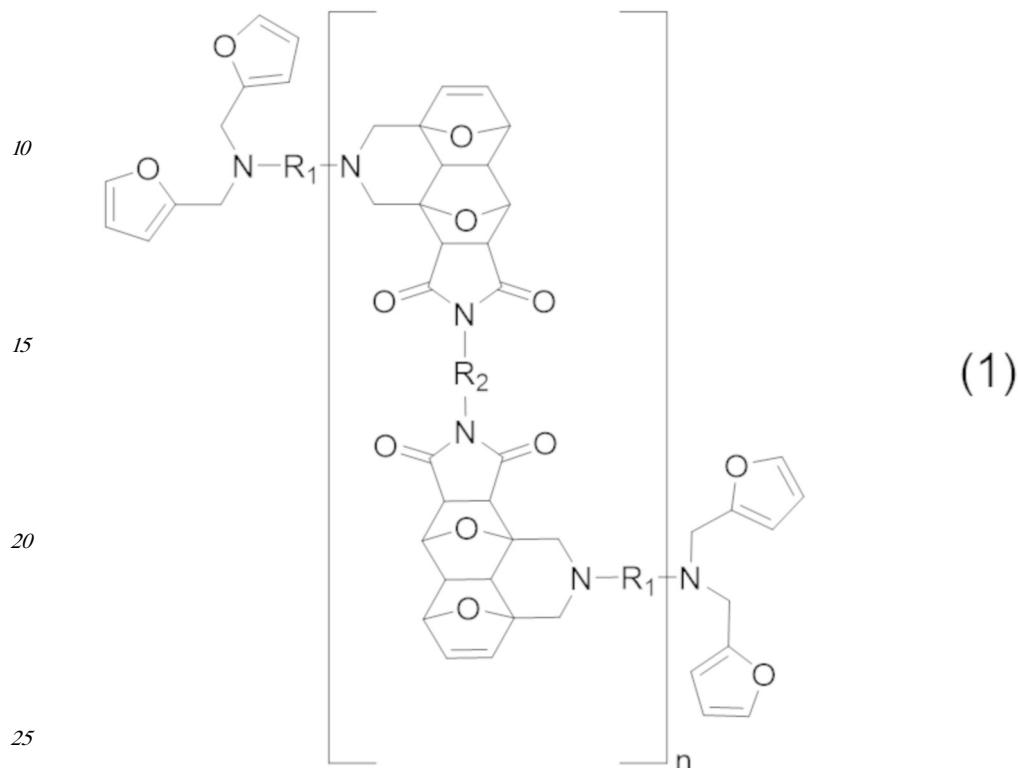
На основании результатов термохимических методов анализа (ДСК, ТГА) для ⁴⁵ образцов полученных СВ полимерных материалов можно сделать заключение о том, что оптимальным режимом для проведения процедуры термоциклирования является последовательный нагрев материала до 225°C и выдерживание в течение 1 часа, а затем охлаждение до 140°C и выдерживание в течение 48 часов.

Таким образом, введение в структуру полимерного материала фрагментов тандемной реакции Д-А позволяет повысить теплостойкость и температурный эксплуатационный

диапазон материала.

(57) Формула изобретения

Самовосстанавливающиеся полимерные материалы повышенной теплостойкости на основе tandemной реакции Дильса-Альдера, характеризующиеся общей структурной формулой (1)



где фрагментами R₁ и R₂ являются различные алифатические заместители C₂-C₁₈; в структуре полученных полимерных материалов концевыми группами являются фурановые группы с количеством звеньев в полимерной цепи (n=30-35) согласно данным ¹H-ЯМР спектроскопии; повышенная теплостойкость рассматриваемых полимерных материалов обусловлена тем, что максимум скорости обратной реакции Дильса-Альдера для tandemных аддуктов наблюдают в диапазоне 200-250°C согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а деградация рассматриваемых полимерных материалов при этих температурах не происходит согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА).

40

45