



(51) МПК  
*C08F 2/01* (2006.01)  
*C08F 2/02* (2006.01)  
*C08G 59/00* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010129139/04, 13.07.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 13.07.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.07.2010

(45) Опубликовано: 10.03.2012 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **БРАЦЫХИН Е.А., ШУЛЬГИНА Э.С. ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС. УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ТЕХНИКУМОВ. - Л.: ХИМИЯ, 1982, с.288, 289. RU 2044746 С2, 27.09.1995. SU 642321 А, 18.01.1979. RU 2382126 С2, 20.02.2010. СА 2378031 А1, 25.01.2001. ЧЕРНОВ А.А., ГИВАРГИЗОВ Е.И., БАГДАСАРОВ Х.С. И ДР. СОВРЕМЕННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. Т.3. ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ. - М.: НАУКА, 1980, с.350.**

Адрес для переписки:

660036, г.Красноярск, 36, Академгородок, 50, стр.38, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

(72) Автор(ы):

**Шестаков Николай Петрович (RU),  
 Иваненко Александр Анатольевич (RU),  
 Шабанов Василий Филиппович (RU),  
 Наумкин Николай Сергеевич (RU),  
 Бурова Ольга Владимировна (RU),  
 Шестаков Александр Борисович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Учреждение Российской академии наук  
 Институт физики им. Л.В. Киренского  
 Сибирского отделения РАН (ИФ СО РАН)  
 (RU)**

**(54) УСТРОЙСТВО ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

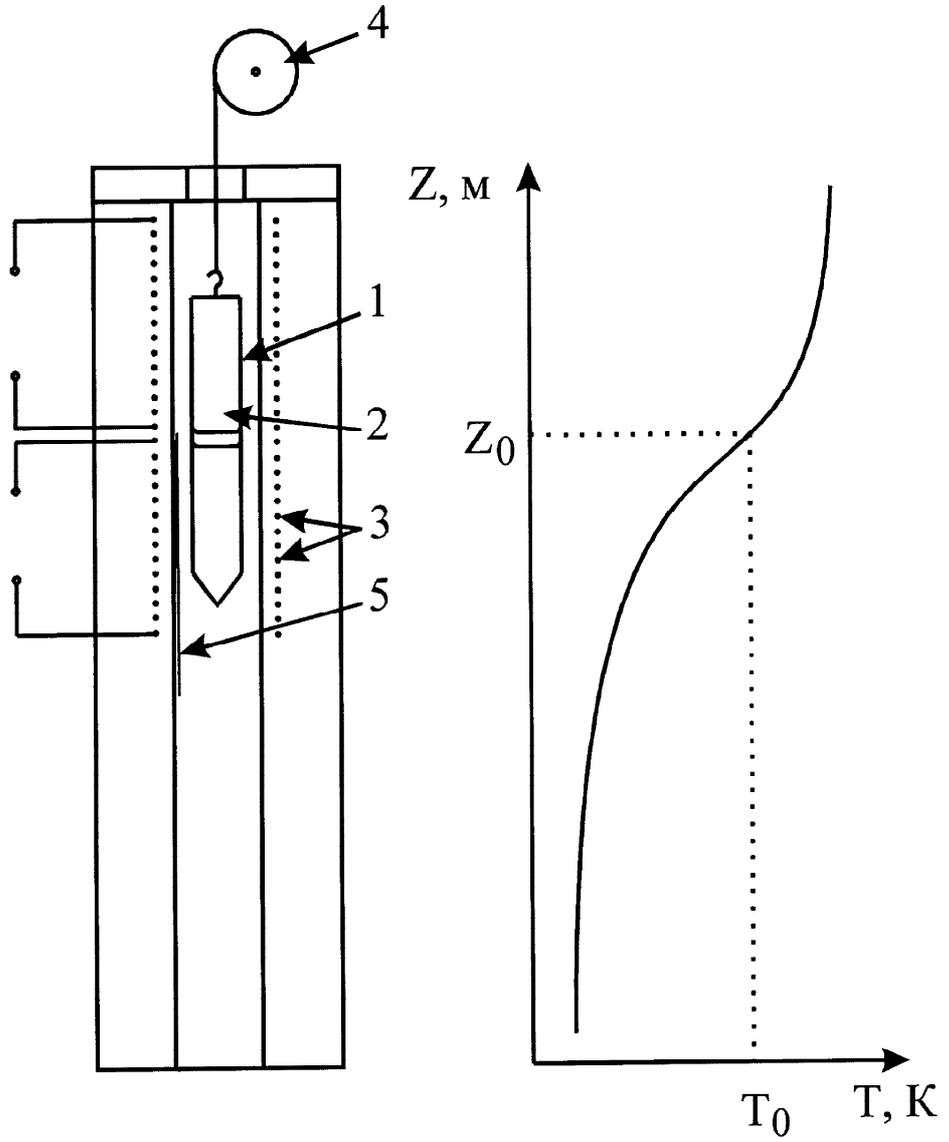
(57) Реферат:

Устройство относится к выращиванию мономолекулярных химически связанных полимеров из смеси исходных компонентов. Выращивание полимеров производится в результате направленной химической реакции в градиентном температурном поле на границе между жидкой смесью исходных компонентов и твердеющим полимером. Устройство содержит герметичный контейнер, внутри которого помещена смесь исходных компонентов, многосекционный нагреватель

для создания градиентного температурного поля, устройство для передвижения контейнера параллельно оси многосекционного нагревателя, термопару и терморегулятор. Технический результат - устройство позволяет получать полимеры, имеющие мономолекулярную структуру, в результате действия направленного механизма полимеризации улучшаются механическая прочность и термическая стойкость полимеров. 5 ил.

2010129139  
заявл 13.9.2011

# УСТРОЙСТВО ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ



Фиг. 1

8

RU 2444529 C1

RU 2444529 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 2/01* (2006.01)  
*C08F 2/02* (2006.01)  
*C08G 59/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2010129139/04, 13.07.2010

(24) Effective date for property rights:  
13.07.2010

Priority:

(22) Date of filing: 13.07.2010

(45) Date of publication: 10.03.2012 Bull. 7

Mail address:

660036, g.Krasnojarsk, 36, Akademgorodok, 50,  
str.38, Institut fiziki im. L.V. Kirenskogo SO RAN

(72) Inventor(s):

**Shestakov Nikolaj Petrovich (RU),  
Ivanenko Aleksandr Anatol'evich (RU),  
Shabanov Vasilij Filippovich (RU),  
Naumkin Nikolaj Sergeevich (RU),  
Burova Ol'ga Vladimirovna (RU),  
Shestakov Aleksandr Borisovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut  
fiziki im. L.V. Kirenskogo Sibirskogo otdelenija  
RAN (IF SO RAN) (RU)**

(54) **APPARATUS FOR VECTORIAL POLYMERISATION**

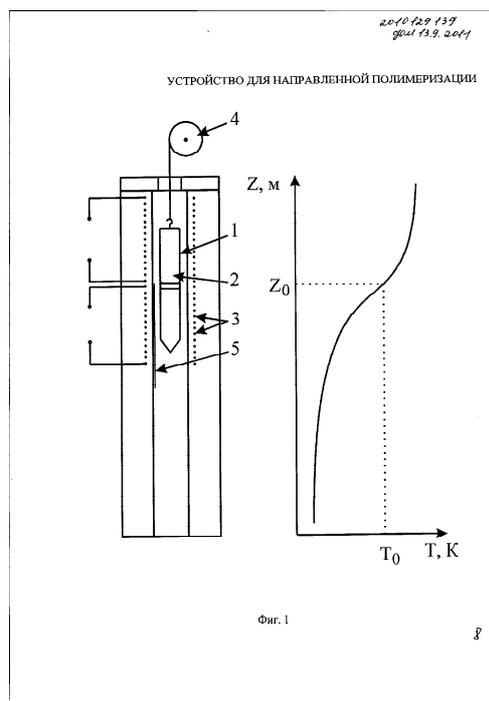
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: polymers are grown through a directed chemical reaction in a gradient temperature field on the boundary between a liquid mixture of initial components and a solid polymer. The apparatus has a sealed container with the mixture of initial components, a multi-section heater for creating a gradient temperature field, apparatus for moving the container parallel to the axis of the multi-section heater, a thermocouple and a temperature control device.

EFFECT: apparatus enables to obtain polymers having a monomolecular structure and the vectorial polymerisation mechanism improves mechanical strength and heat resistance of polymers.

1 cl, 5 dwg



Изобретение относится к направленному выращиванию полимеров и предназначено для выращивания мономолекулярных химически связанных полимеров. Имеется в виду, что внутренняя структура полимера не содержит химически не связанных надмолекулярных структур и дефектов в виде границ между слабо связанными блоками молекул (макромолекул).

Известно устройство для выращивания кристаллов из расплава по методу Бриджмена-Стокбаргера [А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров, В.А.Кузнецов, Л.Н.Демьянец, Л.Н.Лобачев. Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов. И.: Наука, Москва, 1980 г. Стр.350]. Данное устройство является наиболее близким аналогом, однако оно не используется для выращивания полимеров.

Известны устройства для изготовления полимерных изделий методом литья [Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: Учебное пособие для техникумов. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1982, с.288-289], в которых нагревание смеси осуществляют по ступенчатой схеме, продавливая ее через трубу, разделенную на сегменты, каждый из которых имеет определенную температуру, затем полимер впрыскивается в нагретую форму. В других устройствах смесь компонентов полимера ступенчато нагревается непосредственно в форме.

Однако они обладают следующими недостатками: в процессе отверждения полимерная смесь находится в изотропном температурном поле, поэтому отверждение начинается спонтанно из множества случайных центров, вследствие этого полученный в известных устройствах полимер обладает блочной надмолекулярной или макромолекулярной структурой. Иными словами, полимер состоит из множества макромолекул, которые слабо связаны между собой. Химические связи внутри макромолекул много сильнее связей между макромолекулами. По этой причине в структуре полимера имеются многочисленные границы раздела макромолекулярных блоков, которые могут быть заполнены химически не связанными молекулами. Механические нагрузки таких полимеров приводят к разрушению, которое происходит по границам раздела макромолекулярных блоков. Химически не связанные молекулы исходной реакционной смеси полимеров располагаются на границах макромолекулярных блоков, при повышении температуры они могут испытывать фазовые переходы, похожие на плавление. Свободные молекулы, расположенные на границах макромолекулярных блоков, находятся в ином локальном окружении, чем в чистых исходных компонентах. Температуры их размягчения могут не совпадать с температурами плавления чистых веществ, но, в любом случае, термическое размягчение химически не связанных молекул происходит при меньших температурах, чем при наличии химических связей. Таким образом, в результате действия спонтанного механизма полимеризации, механическая прочность и термическая стойкость химически сшитых полимеров ухудшаются.

Устройство для изготовления полимерных изделий методом литья [Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: Учебное пособие для техникумов. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1982, с.288-289].

Это устройство является прототипом изобретения.

Техническим результатом изобретения является выращивание мономолекулярных химически связанных полимеров.

Технический результат достигается тем, что устройство состоит из герметичного контейнера, внутри которого помещена смесь исходных компонентов, многосекционного нагревателя для создания градиентного температурного поля,

термопары, терморегулятора, отличается тем, что содержит устройство для передвижения контейнера через температурные зоны, параллельно оси многосекционного нагревателя, в результате направленной полимеризации, из смеси исходных компонентов выращивается полимер.

Изобретение поясняется чертежами.

Фиг.1. В левой части чертежа представлена схема устройства для направленного выращивания полимеров, здесь 1 - герметичный контейнер; 2 - жидкая смесь исходных компонентов полимера; 3 - многосекционный нагреватель; 4 - устройство для передвижения контейнера через температурные зоны, параллельно оси многосекционного нагревателя, вдоль оси Z; 5 - термопара. В правой части чертежа представлен график температурного поля, создаваемого многосекционным нагревателем.  $T_0$  - температура в центральной области границы между растущим полимером и жидкостью.  $Z_0$  - координата диффузной границы, разделяющей растущий полимер и жидкость.

Фиг.2. В левой части чертежа представлена схема устройства для направленного выращивания полимеров, которое было использовано в качестве примера реализации устройства. Здесь 1 - герметичный контейнер; 2 - жидкая смесь исходных компонентов полимера; 3 - нагреватель; 4 - устройство на основе часового механизма для передвижения контейнера через температурные зоны, параллельно оси многосекционного нагревателя, вдоль оси Z; 5 - термопара; 6 - плавная граница раздела жидкость - твердый полимер; 7 - растущий полимер. В правой части чертежа представлен примерный график температурного поля создаваемого нагревателем.  $T_0$  - температура в центральной области границы, между растущим полимером и жидкостью.

Фиг.3. Инфракрасный спектр нарушенного полного внутреннего отражения, полученный от образцов, выращенных методом направленной полимеризации в градиентном температурном поле.

Фиг.4. Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения образцов, полученных в изотропном температурном поле.

Фиг.5. Инфракрасный спектр нарушенного полного внутреннего отражения, полученный от пленки эпоксидного полимера с висячими (свободными) карбоксильными группами.

Устройство содержит герметичный контейнер, внутри которого помещена смесь исходных компонентов полимера, многосекционный нагреватель, устройство для передвижения контейнера через температурные зоны, параллельно оси многосекционного нагревателя, термопару, терморегулятор. Контейнер механически связан с устройством для его перемещения вдоль направления градиента температуры, который создается нагревателем и терморегулятором (на чертежах не показан). Температура твердения контролируется термопарой, спай которой размещен внутри нагревателя.

Устройство работает следующим образом. Контейнер, внутри которого помещена смесь исходных компонентов полимера, плавно перемещается через зоны нагрева и охлаждения с помощью устройства 4 (фиг.1). В условиях градиента температурного поля, представленного в правой части фиг.1, из компонент исходной смеси происходит направленная химическая реакция, в результате которой образуется полимер. Образование твердого полимера происходит не сразу во всем объеме, а постепенно. Рост полимера начинается на краю контейнера в тот момент, когда он перемещается в область с координатами ( $Z_0$ ,  $T_0$ ). В результате передвижения контейнера через

температурные зоны диффузная граница между твердым полимером и жидкостью перемещается в сторону жидкости. Рост полимера происходит на диффузной границе раздела. Вязкость исходной полимерной смеси при низких температурах не велика, поэтому молекулы могут свободно передвигаться таким образом, чтобы реакционно-способные группы могли сталкиваться друг с другом и образовывать химические связи в области диффузной границы раздела между твердое тело - жидкость и захватываться твердым телом. В любой момент времени, в контейнере, существует только одна граница раздела между твердой и жидкой фазами. По мере продвижения контейнера вдоль оси Z, она плавно передвигается в направлении от твердого полимера к жидкости. Постепенно весь образец твердеет. Полимеризация осуществляется направленно из единого центра полимеризации, поэтому в результате образуется моноблочный полимер.

Отличие известных устройств от предлагаемого решения заключается в том, что не только нагревание, но и охлаждение осуществляется направленно. Важным является то, что при охлаждении происходит направленное передвижение границы раздела фаз в контейнере или форме.

В известных устройствах охлаждение происходит в изотропном температурном поле, поэтому спонтанно образуется множество центров полимеризации. Например, в устройстве [Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: Учебное пособие для техникумов. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1982, с.288-289] нагревание происходит в условиях градиентного нагрева, в процессе подачи смеси через трубу, а охлаждение в форме. Температурное поле в форме является изотропным, поэтому полимеризация происходит спонтанно из множества хаотических центров. При отверждении масса макромолекул и вязкость смеси быстро возрастают, макромолекулы теряют свою подвижность, а их реакционно-способные группы не всегда могут оказаться на расстоянии, достаточном для образования химической связи. В результате образуется полимер, состоящий из множества макромолекулярных блоков, которые слабо связаны друг с другом. На границах между блоками могут находиться свободные молекулы исходной смеси, которые не имеют прочной химической связи с макромолекулами.

Экспериментальная проверка проводилась на устройстве, изображенном на фиг.2. В качестве составных элементов устройства используется: герметичный контейнер; жидкая смесь исходных компонентов полимера (эпоксидиановая смола ЭД-22, ГОСТ 10587-84; отвердитель - изометилтетрогидрофталевый ангидрид (Изо-МТГФА), ТУ 38.103149-85; ускоритель - УП-606/2); трубчатый керамический нагреватель, соединенный с терморегулятором; устройство на основе часового механизма для передвижения контейнера через температурные зоны, параллельно оси многосекционного нагревателя, вдоль оси Z; термопара, соединенная с цифровым термометрическим устройством; плавная граница раздела жидкость - твердый полимер; растущий полимер.

На правой части фиг.2 представлен график распределения температуры вдоль оси z нагревателя. Контейнер 1, содержащий эпоксидную смесь 2, плавно перемещался часовым механизмом 4 вдоль оси нагревателя. В начале в трубчатый керамический нагреватель 3 заходит узкий конец контейнера и осуществляется его плавный нагрев. В процессе опускания в осевом направлении нагревателя с помощью терморегулятора поддерживалось стационарное градиентное температурное поле, представленное в правой части фиг.2. Максимальная температура примерно соответствует центру печки, на краях комнатная температура. Твердение эпоксидной композиции, на

которой производилась экспериментальная проверка, происходит при температуре несколько меньше максимальной температуры в процессе охлаждения. Поэтому граница раздела: жидкость - твердое тело расположена ниже температурного максимума. Граница раздела является плавной, ее размер зависит от градиента температурного поля, в нашем эксперименте эта величина составляла 3-6 мм, резкого скачка оптических и механических свойств не наблюдается.

Полученные методом направленной полимеризации (в градиентном температурном поле) цилиндрические образцы сравнивались с такой же композицией, приготовленной в идентичном контейнере, но которые были получены в изотропном температурном поле (печь SPT-200). Время твердения каждого единичного объема образца в том и другом методе выбиралось равным. Образцы резались алмазной пилой на плоскопараллельные пластины и полировались.

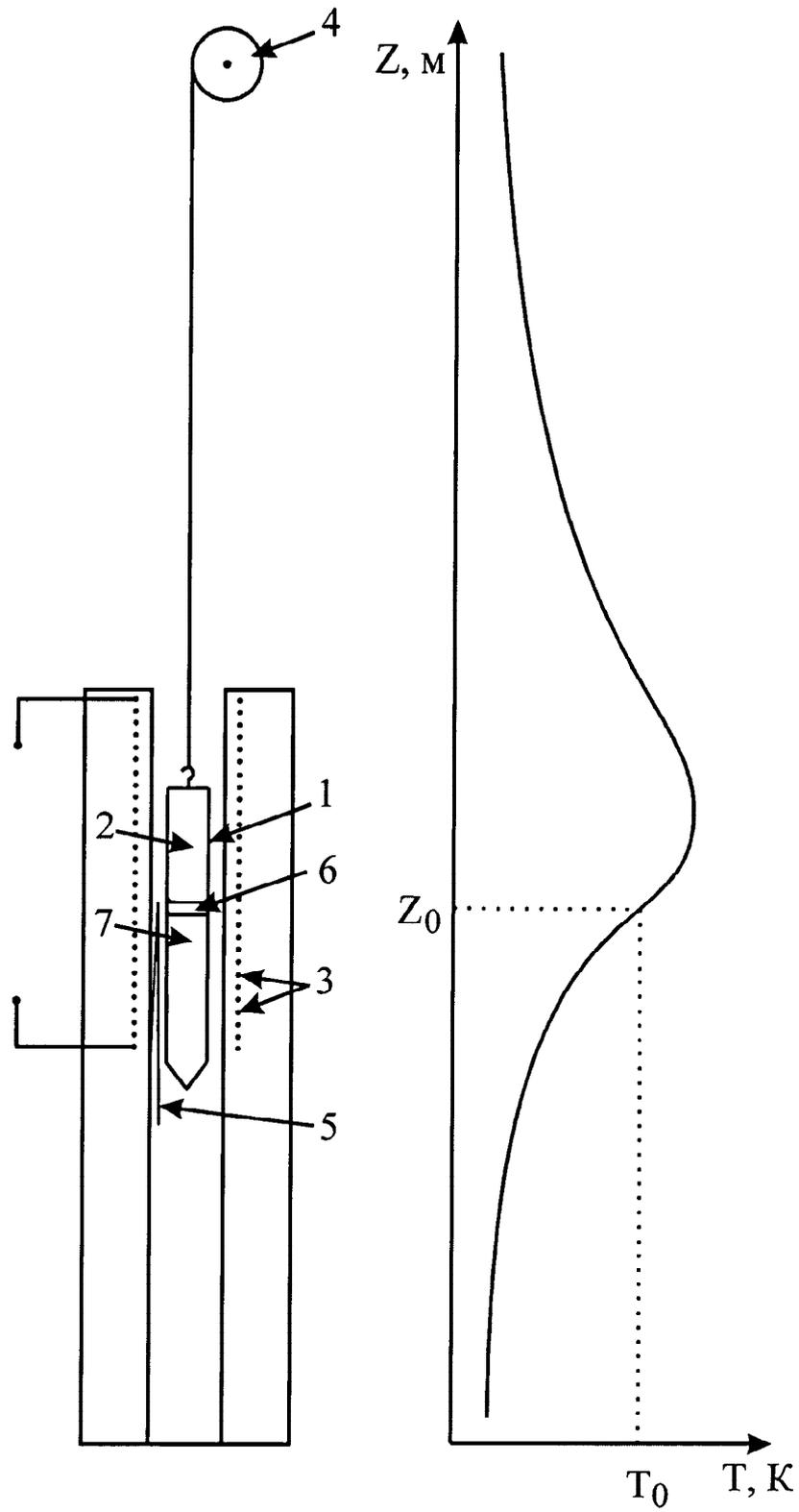
Структура полимеров исследована с помощью инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Образцы, выращенные методом направленной полимеризации в градиентном температурном поле, не содержат расщепления спектральной линии C-O колебания (см. фиг.3). Напротив, образцы, полученные в изотропном температурном поле, содержат расщепление указанной спектральной линии (см. фиг.4). Доказательством того, что расщепление C-O колебания связано с ненасыщенными химическими связями (на границах макромолекул) служит инфракрасный спектр нарушенного полного внутреннего отражения, полученный от специально приготовленной пленки эпоксидного полимера с висячими (свободными) карбоксильными группами (см. фиг.5). Таким образом, образцы, выращенные методом направленной полимеризации, имеют мономолекулярную структуру.

Устройство для направленной полимеризации может быть использовано для выращивания реактопластических и термопластических полимеров. Оно позволяет получать полимеры с более плотной упаковкой молекул и совершенной надмолекулярной структурой. В результате действия направленного механизма полимеризации увеличиваются механическая прочность и термическая стойкость полимеров.

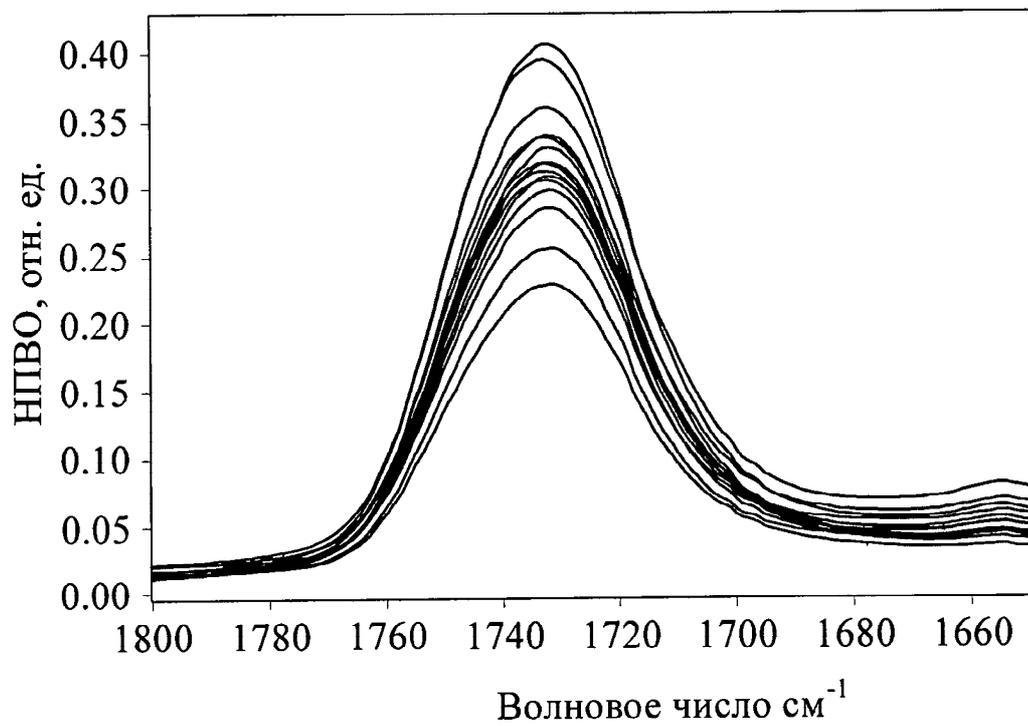
Работа выполнена по следующим проектам: Проект №27.1 Президиума РАН; Проект 9.1 ОФН РАН; №5 Интеграционный проект СО РАН.

#### Формула изобретения

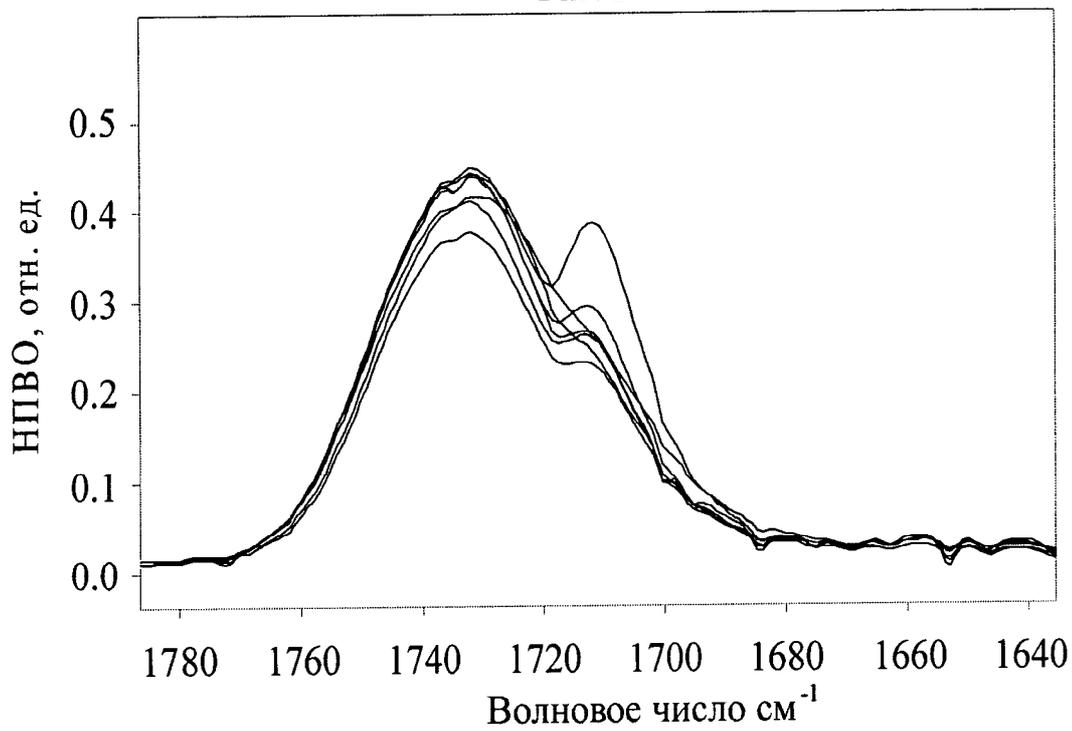
Устройство, содержащее герметичный контейнер, внутри которого помещена смесь исходных компонентов, многосекционный нагреватель для создания градиентного температурного поля, термоду, терморегулятор, отличающееся тем, что содержит устройство для передвижения контейнера через температурные зоны параллельно оси многосекционного нагревателя, в результате направленной полимеризации из смеси исходных компонентов выращивается полимер.



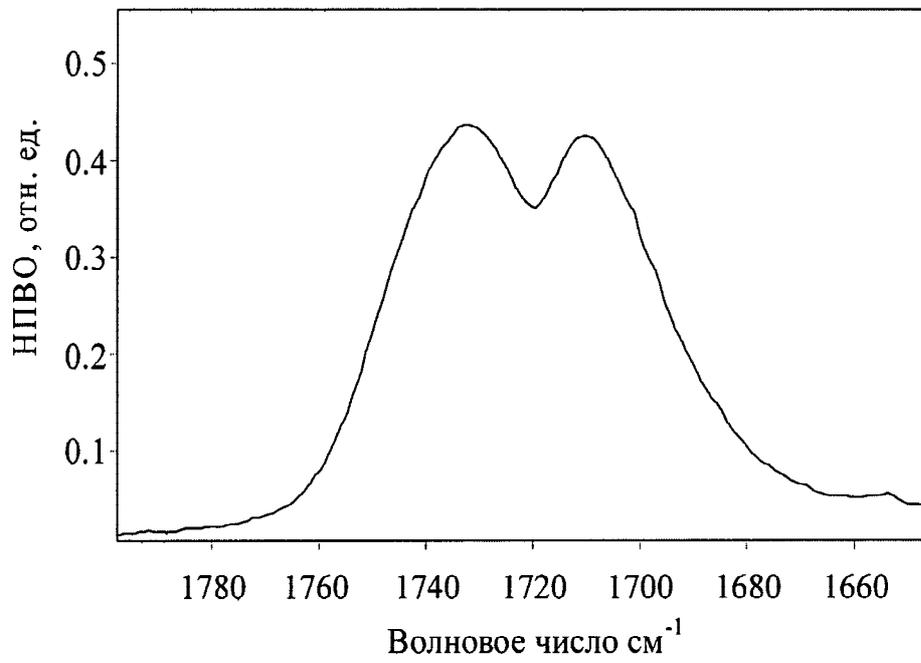
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5