



(51) МПК  
*C08F 2/46* (2006.01)  
*C08F 120/14* (2006.01)  
*C08F 120/10* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: **2012114712/04, 16.04.2012**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**16.04.2012**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **16.04.2012**

(43) Дата публикации заявки: **27.10.2013** Бюл. № 30

(45) Опубликовано: **10.03.2014** Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2367669 C1, 20.09.2009. SU 166494 A1, 19.11.1964. US 2010/0178431 A1, 15.07.2010. US 6339111 B1, 15.01.2002.**

Адрес для переписки:

**607188, Нижегородская обл., г. Саров, ш. Южное, 12, корп.15, Генеральному директору ЗАО "Взор", А.В. Малькову**

(72) Автор(ы):

**Афонин Александр Владимирович (RU),  
 Карюк Владимир Михайлович (RU),  
 Ковалева Людмила Николаевна (RU),  
 Мальков Андрей Викторович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Закрытое акционерное объединение "Взор" (ЗАО "Взор") (RU)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОВ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения полиэфиракрилатов. Описан способ получения полиэфиракрилатов путем полимеризации мономера эфиракрилата под воздействием физического фактора, отличающийся тем, что в качестве физического фактора используют УФ-облучение с длиной волны 190÷360 нм и электромагнитное поле напряженностью  $H > 1500$  эрстед, которыми

циклично воздействуют на мономер, помещенный в прозрачный сосуд, термоциклируют в диапазоне температур от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ , после чего дополимеризацию осуществляют при комнатной температуре. Технический результат - повышение качества полимеров, повышение оптической прозрачности, повышение термостабильности и уменьшение числа трудоемких операций. 1 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 2/46* (2006.01)  
*C08F 120/14* (2006.01)  
*C08F 120/10* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012114712/04, 16.04.2012**

(24) Effective date for property rights:  
**16.04.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **16.04.2012**

(43) Application published: **27.10.2013 Bull. 30**

(45) Date of publication: **10.03.2014 Bull. 7**

Mail address:

**607188, Nizhegorodskaja obl., g. Sarov, sh.  
Juzhnoe, 12, korp.15, General'nomu direktoru ZAO  
"Vzor", A.V. Mal'kovu**

(72) Inventor(s):

**Afonin Aleksandr Vladimirovich (RU),  
Karjuk Vladimir Mikhajlovich (RU),  
Kovaleva Ljudmila Nikolaevna (RU),  
Mal'kov Andrej Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoje ob"edinenie "Vzor" (ZAO  
"Vzor") (RU)**

**(54) METHOD OF PRODUCING POLYESTER ACRYLATES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a method of producing polyester acrylates by polymerising an ester acrylate monomer under the effect of a physical factor, characterised by that the physical factor used is UV radiation with wavelength of 190-360 nm and an electromagnetic field with strength  $H > 1500$  Oe, which cyclically acts on the monomer placed in a

transparent vessel; the monomer is subjected to thermal cycles in a temperature range of  $-50^{\circ}\text{C}$  to  $+50^{\circ}\text{C}$ , followed by further polymerisation at room temperature.

EFFECT: high quality of polymers, high optical transparency, high thermal stability and fewer labour-consuming operations.

1 tbl, 4 ex

RU 2 509 087 C2

RU 2 509 087 C2

Предполагаемое изобретение относится к химии полимеров, конкретно к способам получения блочных полиэфиракрилатов, и может быть использовано в качестве светопроводящих матриц в оптике, осветительной технике и медицине, конкретно для получения имплантатов.

Актуальность решаемой проблемы основано на потребности современных технологий оптических материалах с высокой плотностью и оптическими показателями.

Способность эфиракрилатов к образованию высокомолекулярных соединений связано с наличием в молекуле двух реакционных центров: двойной связи и активных атомов водорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях.

Традиционные способы получения полимеров заключаются в использовании химических инициаторов, таких как пероксиды, азо- и диазосоединения при нагревании, фотолизе, радиоллизе и т.д., негативно влияющих на свойство готового материала (гель-эффект), что характеризуется наличием пузырей в массе изделий (В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева, «Физика и химия полимеров», М., «Высшая школа», 1988, стр.20-25).

В предлагаемом авторами способе полимеризации данный недостаток устраняется.

Известен способ получения полиметилметакрилата блочной полимеризацией в присутствии инициаторов. В начале процесса полимеризации получают «сироп», образующийся форполимеризацией мономера в присутствии инициатора в количестве  $0,05 \div 0,1\%$  масс, при  $70 \div 80^\circ\text{C}$  в течение двух часов при слабом перемешивании. Полученный «сироп» заливают в формы из силикатного стекла и дополимеризовывают при постепенном повышении температуры от  $45^\circ\text{C}$  до  $120^\circ\text{C}$  в течение 24-28 часов («Технология пластических масс», под ред. В.В. Коршака, М., изд. Химия, 1985 г., стр.125-127. Ф. Бильмейер «Введение в химию и технологию полимеров», М., изд. Иностранная литература, 1958 г., стр.319).

Недостатками указанного способа являются длительность процесса полимеризации, заключающегося в получении форполимера и дополимеризацию при повышенном тепловом режиме. Кроме того, вследствие большой скорости реакции, низкой теплопроводности полимера, высокой вязкости реакционной среды, полный отвод реакции затруднен. Резкое повышение температуры внутри блока приводит к местным перегревам, которые вызывают возникновение пузырьков в изделиях.

В качестве наиболее близкого по технической сущности и результату к заявленному способу известен способ получения ориентированного органического стекла путем полимеризации мономера эфиракрилата под воздействием физического фактора. В качестве физического фактора используют низкочастотное с частотой не более 1 кГц магнитное поле малой индукции в локальной зоне не более 20 мТ, которым воздействуют на мономер, помещенный в дилатометр из оптически прозрачного стекла, который располагают вдоль продольной оси соленоида магнитной установки, при этом указанное воздействие осуществляют каскадом из не менее чем 3-х циклов по 10 минут каждый с интервалом между каждым циклом не менее 10 минут, а полимеризацию осуществляют без применения катализаторов, после чего дилатометр с образовавшимся полимером вынимают из соленоида и оставляют для деполимеризации на открытом воздухе при комнатной температуре (п. RU №2367669, опубл. 20.09.2009).

Недостатком указанного способа является неполное удаление остаточного мономера ( $\% \text{ММА} - 1,1 \div 0,8$ ), что негативно влияет на светопроводящую матрицу.

Задачей авторов является разработка способа полимеризации полиэфиракрилатов

за счет устранения химических инициаторов полимеризации, получение прозрачных бездефектных полиэфиракрилатов, снижение количества токсичного остаточного мономера, увеличения термостойкости и светопроводимости.

Новый технический результат, обеспечиваемый при использовании предлагаемого способа, заключаемого в повышении качества готовых полимеров за счет устранения брака его структуры, повышении оптической прозрачности, повышении термостабильности и уменьшении числа трудоемких операций.

Указанные задачи и новый технический результат обеспечиваются тем, что по сравнению с прототипом в качестве физических факторов используют УФ-облучение и электромагнитное поле, которыми циклично воздействуют на мономер, помещенный в прозрачный сосуд, термоциклируют в диапазоне температур от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ , после чего дополимеризацию осуществляют при комнатной температуре.

Предлагаемый способ поясняется следующим образом.

Первоначально выбирают мономеры из группы эфиракрилатов, характеризующихся наличием активных центров.

Предположительность эффектов действия электромагнитных полей и УФ-облучения основано на новых принципах управления молекулярными процессами и химическими реакциями и связаны с селективностью этих процессов к угловому моменту молекул и угловому моменту-спина электрона и ядер реагирующих частиц. Изменения углового момента индуцируются магнитными взаимодействиями и, следовательно, имеют спиновую природу. Скорости спин-селективных процессов зависят от внешних электромагнитных полей и УФ-облучения и обнаруживаются в процессах фотосинтеза, радикальных химических реакциях, в процессах с участием молекул кислорода и позволяют выпускать продукцию улучшенного качества с заранее заданными свойствами.

Эфиракрилат обрабатывают УФ-облучением ( $190\div 360$  нм), так как в указанном диапазоне наблюдается активация двойных связей, их разрыв и образование активных радикалов при нескольких длинах волн. Следующая обработка электромагнитными полями с напряженностью  $H > 1500$  эрстед приводит к полимеризации эфиракрилатов с образованием упорядоченной структуры и более плотной упаковке. При электромагнитном поле с напряженностью  $H < 1500$  эрстед этого не наблюдалось.

Диапазон температуры термоциклирования выбран в соответствии с тем, что при температуре выше  $+50^{\circ}\text{C}$  наблюдается резкое увеличение упругости пара ММА, мономер улетучивается, а при температуре ниже  $-50^{\circ}\text{C}$  образуются кристаллиты в объеме изделия, т.е. вместо полимеризации идет процесс кристаллизации.

Сущность предполагаемого изобретения заключается в следующем.

Промышленный мономер (метилметакрилат ММА) ТУ ВП-156-68 или «сироп», содержащий от 10 м.ч. до 40 м.ч. полимера на 100 м.ч. метилметакрилата, помещают в прозрачный сосуд, обрабатывают УФ-облучением, затем электромагнитным полем, проводят термоциклирование. Затем дополимеризовывают при комнатной температуре.

Содержание остаточного мономера определяли бромид-броматным методом (В.А. Баландина, Д.Б. Гурвич «Анализ полимеризационных пластмасс», М.-Л., Химия, 1965 г., стр.512).

Температуру плавления определяли с помощью лабораторного прибора ПТП-1. Ошибка определения составляла  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ .

Пример 1.

В лабораторных условиях осуществляем процесс получения полиэфиракрилата. На

предварительном этапе проведена подготовка пробы мономера по традиционной методике.

Для этого к 100 мг метилметакрилата (ТУ 8П-156-68) прибавляют 0,10 мг инициатора (пероксид бензоила (ПБ) ГОСТ 14888-78), заливают в дилатометр, 10-15 мин. продувают инертным газом, проводят полимеризацию в течение 6÷70 час. При полимеризации наблюдалось образование пузырьков в блоке. Физико-химические исследования показали следующее: % остаточного мономера - 2,3; % инициатора - 0,02;  $t_{пл.}$  - 251,7 С; светопропускание - 89-91;  $\rho$  - 1,206 г/см<sup>3</sup>

Сравнительные данные по физико-химическим испытаниям проведены на таблице 1. Пример 2.

ММА в количестве 8,5+9 г заливают в дилатометр, 10-15 мин. продувают инертным газом и помещают в низкочастотное магнитное поле малой интенсивности.

Полимеризация проходила без усадки и образования пузырьков в объеме. Обработку и все физико-химические исследования проведены аналогично примеру 1.

Физико-химические исследования показали следующее: % остаточного мономера - 0,8÷1,1;  $t_{пл.}$  - 252,5°С, светопропускание - 91÷92%,  $\rho$  - 1,222 г/см<sup>3</sup>. Сравнительные данные по физико-химическим испытаниям проведены на таблице 1.

Пример 3.

Метилметакрилат (ТУ 8П-156-68) в количестве 1,5÷2 мл заливают в прозрачный сосуд, продувают инертным газом, обрабатывают УФ-облучением (190÷360 нм), затем электромагнитным полем) напряженностью  $H > 1500$  эрстед, проводят термоциклирование в диапазоне температур от -50°С до +50°С. Затем дополимеризовывают при комнатной температуре. Получены следующие данные: % остаточного мономера - отсутствует,  $t_{пл.}$  - 253,5°С, светопропускание - 99,7÷99,9%,  $\rho$  - 1,249 г/см<sup>3</sup>. Сравнительные данные по физико-химическим испытаниям приведены в таблице 1.

Пример 4.

Этилметакрилат получают в лабораторных условиях реакцией этерификации метакриловой кислоты (ТУ 6-09-1708-19) и этилового спирта (Гост 18300-87), взятых в соотношении 1,65:1 мг. В качестве поглотителя выделяющейся воды использовалась H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ГОСТ 4204-77) с последующей отгонкой образовавшегося этилметакрилата (ЭМА).

Полученный ЭМА в количестве 1,5÷2,0 мл помещают в прозрачный сосуд, продувают инертным газом, обрабатывают УФ-облучением (190÷360 нм), электромагнитным полем с напряженностью  $H > 1500$  эрстед циклично не менее 3-х раз. Затем проводят термоциклирование в диапазоне температур от -50°С до +50°С. Дополимеризацию проводят при комнатной температуре. Получены следующие данные % остаточного мономера - отсутствует,  $t_{пл.}$  - 254°С, светопропускание - 98,5÷99,0%,  $\rho$  - 1,300 г/см<sup>3</sup>. Сравнительные данные по физико-химическим испытаниям приведены в таблице 1. Результаты экспериментальных испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1.							
№ п/п	Образец, способ полимеризации	Состояние полимера	Химическая характеристика		Физические характеристики		
			% ММА	Инициатор	$t_{пл.}$	Светопропускан., %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
1	ММА + 0,1% ПБ	Прозрачный, хрупкий, наблюдается гелевый эффект	2,3	0,02	251,7	88-91	1,206

2	ММА, низкочастотное магнитное поле малой интенсивности	Прозрачный, твердый, без пузырьков в объеме	1,1±0,8	-	252,5	91-92	1,222
3	ММА, воздействие УФ-облучением, внешним электромагнитным полем, термоциклированием	Прозрачный, твердый, без пузырьков в объеме	-	-	253,5	99,7-99,9	1,240
4	ПЭА, каскадное воздействие УФ-облучением, внешнее электромагнитное поле, термоциклирование	Прозрачный, твердый, без пузырьков в объеме	-	-	254	98,5-99,0	1,300

Таким образом, в предлагаемом способе полимеризации инициаторами свободнорадикальной полимеризации является УФ-облучение и электромагнитное поле.

Проведение термоциклирования в диапазоне  $t$  от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$  приводит к получению более прочной структуре полимера. При этом физико-химические характеристики улучшаются: увеличивается светопропускание на 8%, увеличивается термостойкость на 0,4%, плотность более 1%, остаточный мономер отсутствует. Кроме того, данный способ полимеризации способствует получению бездефектных изделий, обладающих хорошей светопропускаемостью. Способ реализован меньшим количеством операций, менее энергоемок.

#### Формула изобретения

Способ получения полиэфиракрилатов путем полимеризации мономера эфиракрилата под воздействием физического фактора, отличающийся тем, что в качестве физического фактора используют УФ-облучение с длиной волны  $190\div 360$  нм и электромагнитное поле напряженностью  $H > 1500$  Э, которыми циклично воздействуют на мономер, помещенный в прозрачный сосуд, термоциклируют в диапазоне температур от  $-50$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ , после чего дополимеризацию осуществляют при комнатной температуре.