



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C03C 25/25 (2023.02); C03C 25/16 (2023.02); B33Y 70/10 (2023.02); C08L 79/08 (2023.02); C08L 2203/30 (2023.02)

(21)(22) Заявка: 2022119161, 13.07.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
13.07.2022

Дата регистрации:

05.04.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.07.2022

(45) Опубликовано: 05.04.2023 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского,  
173, ФГБОУ ВО (КБГУ), ЦПТИ, Маржохова  
Марьяна Хажмусовна

(72) Автор(ы):

Беев Ауес Ахмедович (RU),  
Хаширова Светлана Юрьевна (RU),  
Беева Джульетта Анатольевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Кабардино-Балкарский  
государственный университет им. Х.М.  
Бербекова" (КБГУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2710559 C1, 27.12.2019. RU  
2272051 C2, 20.03.2006. EP 417897 A1, 20.03.1991.  
CA 2056876 A1, 22.06.1992. EP 3684615 A1,  
29.07.2020.

(54) Способ получения аппретированных стеклянных волокон и армированная ими полимерная композиция

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения аппретированных стеклянных волокон и армированных ими полимерных композиций, предназначенных для использования в качестве конструкционных полимерных материалов в аддитивных технологиях. Аппрет наносят на стеклянные волокна из раствора 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДАДФС) с массовой концентрацией 0,1-0,7 % в смеси органических растворителей: ацетона и изопропанола, и проводят ступенчатый подъём температуры в среде газообразного азота с одновременной отгонкой растворителя по режиму: 20°C – 25 мин, 30°C – 35 мин, 45°C – 20

мин, 55°C – 15 мин, 65°C – 30 мин, 85°C – 30 мин. Количество компонентов аппретированного волокна соответствует соотношению, мас.%: стекловолокно 96,5-99,5, ДАДФС 0,5-3,5. Полимерная композиция состоит из 80 мас.% полиэфиримида и 20 мас.% указанного аппретированного стекловолокна. Технический результат - улучшение прочности при сжатии полимерной композиции за счет введения аппретированного компонента, который повышает смачиваемость наполнителя и увеличивает межмолекулярные взаимодействия между стеклянным волокном и полиэфиримидной матрицей. 2 н.п. ф-лы, 1 табл., 7 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C03C 25/25 (2018.01)

C03C 25/16 (2006.01)

B33Y 70/10 (2020.01)

C08L 79/08 (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C03C 25/25 (2023.02); C03C 25/16 (2023.02); B33Y 70/10 (2023.02); C08L 79/08 (2023.02); C08L 2203/30 (2023.02)

(21)(22) Application: 2022119161, 13.07.2022

(24) Effective date for property rights:  
13.07.2022Registration date:  
05.04.2023

Priority:

(22) Date of filing: 13.07.2022

(45) Date of publication: 05.04.2023 Bull. № 10

Mail address:

360004, KBR, g. Nalchik, ul. Chernyshevskogo,  
173, FGBOU VO (KBGU), TSPTI, Marzhokhova  
Maryana Khazhmusovna

(72) Inventor(s):

Beev Aues Akhmedovich (RU),  
Khashirova Svetlana Iurevna (RU),  
Beeva Dzhuletta Anatolevna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia "Kabardino-Balkarskii  
gosudarstvennyi universitet im. Kh.M.  
Berbekova" (KBGU) (RU)

## (54) METHOD FOR OBTAINING TREATED GLASS FIBRES AND A POLYMER COMPOSITION REINFORCED BY THEM =

(57) Abstract:

FIELD: polymer compositions.

SUBSTANCE: method for producing treated glass fibres and polymer compositions reinforced with them. Invention is intended for use as structural polymeric materials in additive technologies. The treatment agent is applied to glass fibres in a solution of 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DADPS) with a mass concentration of 0.1-0.7% in a mixture of organic solvents: acetone and isopropanol, and step-by-step increase in temperature is carried out in a nitrogen gas medium with simultaneous distillation of the solvent under the following modes: 20°C - 25 min, 30°C - 35

min, 45°C - 20 min, 55°C - 15 min, 65°C - 30 min, 85°C - 30 min. The number of components of the treated fibre corresponds to the ratio, in % by weight: fiberglass 96.5-99.5, DADPS 0.5-3.5. The polymer composition consists of 80% by weight of polyesterimide and 20% by weight of the specified treated glass fibre.

EFFECT: improving the compression strength of the polymer composition due to the introduction of a treatment component, which increases the wettability of the filler and increases the intermolecular interactions between the glass fibre and the polyesterimide matrix.

2 cl, 1 tbl, 7 ex

Изобретение относится к способу получения аппретированных стеклянных волокон, и армированных ими полимерных композиций с улучшенными значениями прочности при сжатии с неорганическими, в частности, стеклянными волокнами в качестве наполнителей, и может быть использовано для производства конструкционных изделий специального назначения в аддитивных технологиях.

Одним из путей повышения эксплуатационных свойств полимерных композиций, содержащих армирующие стеклянные волокна (стекловолокно, СВ), является аппретирование поверхности стеклянного волокна, позволяющего модифицировать структуру межфазного слоя и увеличить межмолекулярные адгезионные взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель.

Известны различные виды аппретировующих добавок, используемых при создании полимерных композиционных материалов. Так, авторское свидетельство СССР на изобретение №345249 (опублик. 14.07. 1972, бюлл. №22) описывает способ аппретирования стекловолокна фосфоркремнийорганическими эфирами. Основным недостатком предлагаемого решения является использование высокотоксичного ксилола для нанесения на стеклянный холст смеси мономеров. Для удаления ксилола, приходится повышать температуру до 120 °С. Наличие в структуре аппрета алифатических группировок, будет ухудшать термостойкость и теплостойкость композита.

Известен состав для обработки стеклоткани - авторское свидетельство СССР №1669883, МПК С03С 25/02, 1991. Состав содержит эпоксипропоксипропилтриэтоксисилан,  $\gamma$ -аминопропил-триэтоксисилан, глицерин или этиленгликоль, уксусную кислоту и дистиллированную воду. Этот состав придает жесткость после аппретирования, что приводит к образованию на поверхности стеклоткани ворса из разрушенных филаментов. В процессе переработки стеклоткани методом пропитки эпоксидными, фенольными, меламиновыми связующими, на месте разрушенных филаментов на ткани образуются рельефные, неоднородные участки, которые трудно переработать методом прессования. Кроме этого, данный аппрет имеет недостаточно высокие скорости смачивания стеклоткани.

Известен состав для аппретирования стекловолокнистых материалов - патент Белоруссии №11045, 08.30.2008, МПК С03С 25/00. Состав содержит полифункциональный силан марки Z-6224 - 0,5-2,0 мас.%, уксусная или муравьиная кислота 0,5-2,0 мас.%, смачиватель сандоклин РСJ 0,1-0,7 мас.%, остальное - дистиллированная вода. Для высокотемпературных 3-D технологий состав непригоден, так-как содержит кислоты, которые приведут к накоплению ионов, результатом чего будет коррозия металлических поверхностей и ухудшение диэлектрических свойств композиционных материалов.

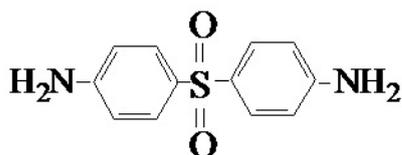
В следующей работе - по патенту РФ №2201423, получены полимерные композиции на основе полимерного связующего (аппрета) и стеклоткани или углеродного наполнителя. Предварительно получают связующее - олигомер путем взаимодействия тетранитрила ароматической тетракарбоновой кислоты и ароматического бис-о-цианамина при температуре 170-180°С. Связующее получают в порошкообразном виде. Основным недостатком приведенного решения является сложность процесса синтеза связующего. Неполная степень превращения мономеров во время синтеза может привести к выделению побочных низкомолекулярных продуктов реакции при совмещении связующего с наполнителем при повышенной температуре, а, следовательно, к образованию пустот в композиционном материале, что будет приводить к ухудшению прочностных характеристик материала. Кроме того, порошкообразные аппреты могут недостаточно равномерно покрывать поверхность

наполнителя.

Наиболее близким аналогом выступает патент РФ №2710559 «Способ получения аппретированных стеклянных волокон и композиционные материалы на их основе». В работе предложен способ получения аппретированных стеклянных волокон, который  
5 включает аппретирование стеклянного волокна путем нанесения аппретирующего материала из раствора с последующей сушкой. В качестве аппретирующего вещества используют термопластичный сополимер - сополигидроксиэфир на основе ди(4-оксифенил)-сульфона, ди(4-оксифенил)-пропана и 3-хлор-1,2-эпоксипропана. Из  
10 аппретированного таким образом стекловолокна получают композиционные материалы. Недостатком решения относительно невысокие значения прочности при сжатии полимерных композиций.

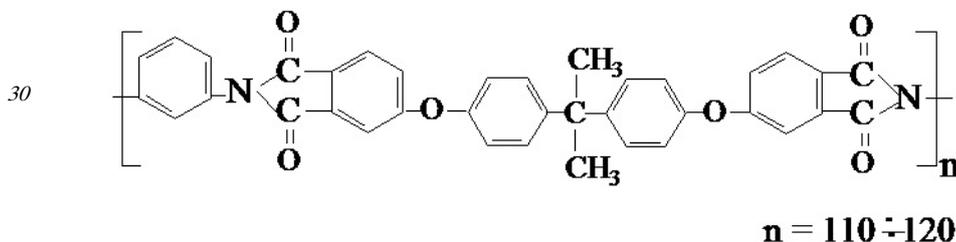
Задача настоящего изобретения заключается в разработке способа получения аппретированных стеклянных волокон, и армированных ими полимерных композиций, проявляющих улучшенные значения прочности при сжатии, на основе матричного  
15 полимера - полиэфиримида (ПЭИ), содержащего в качестве армирующего наполнителя, аппретированные стеклянные волокна (СВ).

Поставленная задача достигается тем, что полимерный композиционный материал на основе полиэфиримида, армированный стеклянным наполнителем, получается предварительной обработкой стеклянного волокна аппретирующим компонентом -  
20 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАДФС), формулы:



25

Матричный полимер - промышленный полиэфиримид (ПЭИ) марки ULTEM-1010, формулы:



30

является продуктом поликонденсации 1,3-диаминобензола и диангидрида 2,2'-бис[4(3,4-дикарбоксифеноксифенил)-пропана]. Приведенная вязкость равна 0,62 дл/г, измеренная для 0,5%-го раствора в хлороформе.

При этом берут следующие соотношения (масс.%) компонентов в наполнителе (ДАДФС+СВ):

40

ДАДФС	0,5±3,5
СВ	99,5±96,5

45

Количество аппретированного стеклянного волокна в полиэфиримидном композите составляет 20 масс.%. Обработка таким аппретирующим веществом повышает смачиваемость стеклянного волокна матричным полиэфиримидом, позволяет многократно проводить при необходимости термообработку получаемого изделия без изменения свойств аппретирующего состава.

Аппретированные волокна получают путем обработки стеклянного волокна аппретирующим веществом - раствором 4,4'-диаминодифенилсульфона в смеси

изопропанола и ацетона. Полимерные композиционные материалы по настоящему изобретению получают путем предварительного смешения полимерной матрицы и аппретированного стекловолокна с использованием высокоскоростного гомогенизатора Multi function disintegrator VLM-40B. Затем полимерная смесь подвергается экструзии с использованием лабораторного двухшнекового экструдера с тремя зонами нагрева при температурных режимах переработки 200 °С, 315 °С, 355 °С. Используются стеклянное волокно марки RK-306 (IFI Technical Production), ацетон и изопропанол, марки «ХЧ».

Ниже представленные примеры, иллюстрирующие способ получения аппретированных стеклянных волокон с использованием аппретирующего компонента.

**Пример 1.** Получение аппретированного СВ с 0,5 масс.% ДАДФС.

В трехгорловую реакционную колбу, снабженную мешалкой, системой подачи газообразного азота и прямым холодильником помещают 24,875 г (99,5 масс.%) СВ с длиной волокон 3 мм и приливают раствор, полученный растворением 0,125 г (0,5 масс.%) ДАДФС в 160 мл (по 50 масс.%) смеси ацетона и изопропанола (0,1%-й раствор). Включают мешалку, подачу азота, и выдерживают 25 минут при температуре 20°С. После этого, проводят нагревание содержимого колбы и отгонку ацетона и изопропанола по режиму: 30°С - 35 мин.; 45°С - 20 мин.; 55°С - 15 мин.; 65°С - 30 мин., 85°С - 30 мин.

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 87-88 °С 2 часа.

**Пример 2.** Получение аппретированного СВ с 1,0 масс.% ДАДФС.

В трехгорловую реакционную колбу, снабженную мешалкой, системой подачи газообразного азота и прямым холодильником помещают 24,75 г (99,0 масс.%) СВ с длиной волокон 3 мм и приливают раствор, полученный растворением 0,25 г (1,0 масс.%) ДАДФС в 160 мл (по 50 масс.%) смеси ацетона и изопропанола (0,2%-й раствор). Включают мешалку, подачу азота, и выдерживают 25 минут при температуре 20°С. После этого, проводят нагревание содержимого колбы и отгонку ацетона и изопропанола по режиму: 30°С - 35 мин.; 45°С - 20 мин.; 55°С - 15 мин.; 65°С - 30 мин., 85°С - 30 мин.

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 87-88 °С 2 часа.

**Пример 3.** Получение аппретированного СВ с 1,5 масс.% ДАДФС.

В трехгорловую реакционную колбу, снабженную мешалкой, системой подачи газообразного азота и прямым холодильником помещают 24,625 г (98,5 масс.%) СВ с длиной волокон 3 мм и приливают раствор, полученный растворением 0,375 г (1,5 масс.%) ДАДФС в 160 мл (по 50 масс.%) смеси ацетона и изопропанола (0,3%-й раствор). Включают мешалку, подачу азота, и выдерживают 25 минут при температуре 20°С. После этого, проводят нагревание содержимого колбы и отгонку ацетона и изопропанола по режиму: 30°С - 35 мин.; 45°С - 20 мин.; 55°С - 15 мин.; 65°С - 30 мин., 85°С - 30 мин.

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 87-88 °С 2 часа.

**Пример 4.** Получение аппретированного СВ с 2,0 масс.% ДАДФС.

В трехгорловую реакционную колбу, снабженную мешалкой, системой подачи газообразного азота и прямым холодильником помещают 24,5 г (98,0 масс.%) СВ с длиной волокон 3 мм и приливают раствор, полученный растворением 0,5 г (2,0 масс.%) ДАДФС в 160 мл (по 50 масс.%) смеси ацетона и изопропанола (0,4%-й раствор). Включают мешалку, подачу азота, и выдерживают 25 минут при температуре 20°С. После этого, проводят нагревание содержимого колбы и отгонку ацетона и изопропанола по

режиму: 30°C - 35 мин.; 45°C - 20 мин.; 55°C - 15 мин.; 65°C - 30 мин., 85°C - 30 мин.

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 87-88 °С 2 часа.

**Пример 5.** Получение аппретированного СВ с 2,5 масс.% ДАДФС.

5 В трехгорловую реакционную колбу, снабженную мешалкой, системой подачи газообразного азота и прямым холодильником помещают 24,375 г (97,5 масс.%) СВ с длиной волокон 3 мм и приливают раствор, полученный растворением 0,625 г (2,5 масс.%) ДАДФС в 160 мл (по 50 масс.%) смеси ацетона и изопропанола (0,5%-й раствор). Включают мешалку, подачу азота, и выдерживают 25 минут при температуре 20°C. После  
10 этого, проводят нагревание содержимого колбы и отгонку ацетона и изопропанола по режиму: 30°C - 35 мин.; 45°C - 20 мин.; 55°C - 15 мин.; 65°C - 30 мин., 85°C - 30 мин.

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 87-88 °С 2 часа.

**Пример 6.** Получение аппретированного СВ с 3,0 масс.% ДАДФС.

15 В трехгорловую реакционную колбу, снабженную мешалкой, системой подачи газообразного азота и прямым холодильником помещают 24,25 г (97,0 масс.%) СВ с длиной волокон 3 мм и приливают раствор, полученный растворением 0,75 г (3,0 масс.%) ДАДФС в 160 мл (по 50 масс.%) смеси ацетона и изопропанола (0,6%-й раствор). Включают мешалку, подачу азота, и выдерживают 25 минут при температуре 20°C. После  
20 этого, проводят нагревание содержимого колбы и отгонку ацетона и изопропанола по режиму: 30°C - 35 мин.; 45°C - 20 мин.; 55°C - 15 мин.; 65°C - 30 мин., 85°C - 30 мин.

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 87-88 °С 2 часа.

**Пример 7.** Получение аппретированного СВ с 3,5 масс.% ДАДФС.

25 В трехгорловую реакционную колбу, снабженную мешалкой, системой подачи газообразного азота и прямым холодильником помещают 24,125 г (96,5 масс.%) СВ с длиной волокон 3 мм и приливают раствор, полученный растворением 0,875 г (3,5 масс.%) ДАДФС в 160 мл (по 50 масс.%) смеси ацетона и изопропанола (0,7%-й раствор). Включают мешалку, подачу азота, и выдерживают 25 минут при температуре 20°C. После  
30 этого, проводят нагревание содержимого колбы и отгонку ацетона и изопропанола по режиму: 30°C - 35 мин.; 45°C - 20 мин.; 55°C - 15 мин.; 65°C - 30 мин., 85°C - 30 мин.

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 87-88 °С 2 часа.

Из аппретированных СВ и ПЭИ получены полимерные композиции, содержащие  
35 20 масс.% аппретированных 4,4'-диаминодифенилсульфоном стекловолокон.

В таблице 1 представлены составы и значения прочности при сжатии композиционных материалов по примерам 1-7, обработанных различными количествами аппретировающей добавки.

40

Таблица 1	
Состав (масс.%)	$\sigma_{\text{сжатие}}$ , МПа
ПЭИ+20% СВ неаппретированный	324
По примеру 1	328
По примеру 2	333
По примеру 3	337
По примеру 4	339
По примеру 5	346
По примеру 6	345
По примеру 7	345

45

где  $\sigma_{\text{сжатие}}$  - прочность при сжатии

Как видно из приведенных данных, полимерные композиции на основе полиэфиримида, армированные стеклянными волокнами, содержащие аппретированные СВ (№№1-7), проявляют более высокие прочности при сжатии по сравнению с композицией, содержащей неаппретированное стекловолокно.

Технический результат предлагаемого изобретения заключается в улучшении прочности при сжатии создаваемой полимерной композиции за счет введения аппретирующего соединения - 4,4'-диаминодифенилсульфона, который повышает смачиваемость наполнителя и увеличивает граничные взаимодействия между наполнителем и полиэфиримидной матрицей.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ получения аппретированных стеклянных волокон, предназначенных для производства изделий в аддитивных технологиях, основанный на аппретировании стеклянного волокна путем нанесения аппретирующего компонента из раствора с последующей сушкой в сушильном шкафу под вакуумом при 87-88°C, отличающийся тем, что аппрет наносят из раствора 4,4'-диаминодифенилсульфона с массовой концентрацией 0,1-0,7 % в смеси органических растворителей: по 50 мас.% ацетона и изопропанола, и проводят ступенчатый подъем температуры в среде газообразного азота с одновременной отгонкой растворителя по режиму: 20°C - 25 мин, 30°C - 35 мин, 45°C - 20 мин, 55°C - 15 мин, 65°C - 30 мин и 85°C - 30 мин, причем количество компонентов аппретированного волокна соответствует соотношению, мас. %: стекловолокно 96,5-99,5, 4,4'-диаминодифенилсульфон 0,5-3,5.

2. Полимерная композиция, используемая для производства конструкционных изделий в аддитивных технологиях, содержащая полимерную матрицу на основе полиэфиримида и аппретированное стеклянное волокно, отличающаяся тем, что используется аппретированное стеклянное волокно по п.1 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

30	Полиэфиримид	80
	Аппретированное стеклянное волокно	20

35

40

45