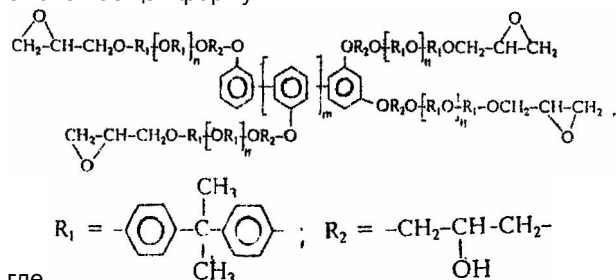


Изобретение относится к химии высокомолекулярных соединений, в частности, к способам получения сополимеров ароматически сопряженного гидроксифенилена эпоксидиановой смолы общей формулы



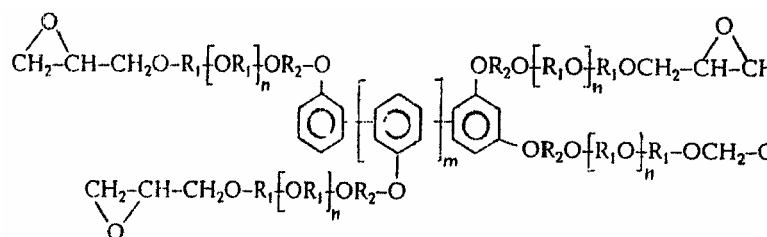
где

$$m = 0 - 2; n = 0,1 - 0,15$$

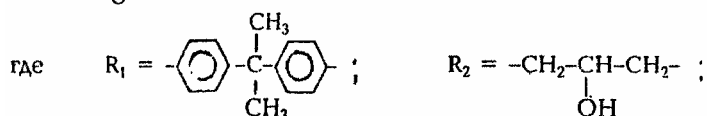
предназначенных для использования в качестве связующего для производства слоистых пластиков, клеев, покрытий и иных изделий электроизоляционного назначения. Известен способ получения сополимера 1,4-нафтохинона с эпоксидиановой смолой путем взаимодействия 1,4-нафтохинона с эпоксидиановой смолой при 70°C в течение 2ч в присутствии калиевой соли олигооксифинолина, взятой в количестве 3,62 ... 10,1% от реакционной массы. Однако полученные этим способом сополимеры имеют недостаточную реакционную способность, что требует относительно жестких режимов отверждения компаундов на их основе (до 200°C), а это ограничивает их применение в изделиях, содержащих медные проводники, так как последние в условиях отверждения компаундов окисляются, ухудшая качество изделий. Кроме того, жесткость и высокая твердость отвержденных продуктов ведет к растрескиванию краев (поверхностей) отверстий при сверлении отверстий (например, печатных плат...) и плохому травлению стенок отверстий. Все это снижает качество изделий и технологичность их изготовления.

Задача изобретения - создание способа получения сополимеров ароматически сопряженного гидроксифенилена с эпоксидиановой смолой с получением сополимера заданной общей формулы, обладающего пониженной температурой стеклования (90 - 120°C вместо 150 - 200°C в известных способах), улучшенной механообрабатываемостью (при сверлении...), способностью к травлению серной кислотой, что обеспечивает повышенное качество изделий с применением получаемых сополимеров и расширение областей применения.

Поставленная задача решается тем, что проводят взаимодействие ароматически сопряженного гидроксифенилена со степенью конденсации $m = 0 - 2$ с эпоксидиановой смолой со степенью конденсации $n = 0,1 - 0,15$ при 110 - 120°C в присутствии аминсоединения (трисдиметиламинотетраметилфенола, триэтанолamina, комплекса трехфтористого бора с моноэтанолamiном), взятого в количестве 0,03 - 0,05% от массы эпоксидиановой смолы, с получением сополимера общей формулы



где



Предложенный способ получения сополимера ароматически сопряженного гидроксифенилена с эпоксидиановой смолой обеспечивает изготовление сополимера описанной структуры, характеризующегося температурой стеклования 90 - 120°C, что значительно ниже температуры стеклования известных сополимеров, улучшенной механообрабатываемостью (при сверлении отверстий дефекты не образуются), способностью травления поверхности отверстий в изделиях, например, серной кислотой, т.е. получение материала с улучшенными свойствами, что подтверждено примерами осуществления способа.

Достижение вышеупомянутых технических характеристик получаемого сополимера обеспечивается применением указанного выше гидроксифенилена со степенью конденсации $m = 0 - 2$ и эпоксидиановой смолы со степенью конденсации $n = 0,1 - 0,15$, а также осуществлением их взаимодействия в предложенных условиях, что фактически подтверждено приведенными ниже примерами осуществления предложенного способа.

Одним из условий осуществления предложенного способа является применение в качестве исходного реагента ароматически сопряженного гидроксифенилена со степенью конденсации $m = 0 - 2$.

Использование ароматически сопряженных гидроксифениленов со степенью конденсации m более 2 нецелесообразно, так как имеет место существенное повышение вязкости и увеличение гелевых (частично сшитых) примесей.

Для осуществления предложенного способа используют эпоксидиановые смолы со степенью конденсации 0,1 - 0,15. Нижний предел степени конденсации обусловлен тем, что эпоксидиановые смолы со степенью конденсации менее 0,1 промышленностью не выпускаются. Использование эпоксидиановых смол со степенью конденсации более 0,15 приводит к получению сополимера с содержанием эпоксидиановых групп менее 10%, т.е. к резкому снижению реакционной способности и повышению молекулярной массы сополимера, что нецелесообразно технологически.

В качестве катализатора конденсации предложено использовать трисдиметиламинотетраметилфенол, производимый промышленностью в соответствии с ТУ №6 - 09 - 4136 - 75. Другим реагентом, используемым в качестве катализатора является широкоизвестный триэтаноламин. В качестве катализатора может быть использован и комплекс трехфтористого бора с моноэтанолamiном. Этот комплекс получают путем взаимодействия моноэтанолamina с бортрифторэфиром при температуре 25 - 30°C.

Предложенный способ может быть проиллюстрирован нижеследующими примерами его осуществления.

Пример 1. 100г эпоксидиановой смолы со степенью конденсации $n = 0,1$ и молекулярной массой 369 смешивали в реакторе, снабженном с рубашкой, мешалкой, обратным холодильником и термометром, с 20г ароматически сопряженного гидроксифенилена со степенью конденсации $m = 0$ и молекулярной массой 110. К полученной смеси добавили 0,03г три-(диметиламино)метилфенола (0,03% от массы эпоксидной смолы). Реакционную смесь при перемешивании нагрели до 110°C и при этой температуре выдерживали 4ч. Получено 112,03г сополимера, представляющего собой прозрачную жидкость темно-коричневого цвета. Содержание эпоксидных групп составило 10,3%. Выход составил 93,35%.

Пример 2. В условиях примера 1 использовали эпоксидиановую смолу со степенью конденсации $n = 0,15$ (мол. масса 383,2) и ароматически сопряженный гидроксифенилен со степенью конденсации $m = 1$ (мол. масса 202). В качестве катализатора ввели триэтанолламин. Полученную смесь нагревали до 120°C и при перемешивании выдерживали 3ч.

Получено 112,03г сополимера - прозрачную жидкость темно-коричневого цвета содержанием эпоксидных групп 10,2%. Выход 93,35%.

Пример 3. В условиях примера 2 использовали ароматически сопряженный гидроксифенилен со степенью конденсации $n = 2$ (мол. масса 294) и 0,05г комплекса трехфтористого бора с моноэтанолламином (0,05% от массы эпоксистмолы). Получено 120,05г сополимера с содержанием эпоксидных групп 10,0%.

Пример 4. В условиях примера 1 в смесь вводили 0,03г триэтанолламина. Получено 120,03г сополимера с содержанием эпоксидных групп 10,1%.

Пример 5. В условиях примера 1 в смесь вводили 0,01г комплекса трехфтористого бора с моноэтанолламином. Получено 120,01г сополимера с содержанием эпоксидных групп 10,6%.

Пример 6. В условиях примера 2 в смесь вводили 0,03г три-(диметиламино)метилфенола. Получено 120,03г сополимера с содержанием эпоксидных групп 10,2%.

Пример 7. В условиях примера 2 в смесь вводили 0,06г комплекса трехфтористого бора и моноэтанолламина. Получено 120,06г сополимера с содержанием эпоксидных групп 9,9%.

Пример 8. В условиях примера 3 в смесь вводили 0,07г три-(диметиламино)метилфенола. Получено 120,07г сополимера с содержанием эпоксидных групп 10,1%.

Пример 9. В условиях примера 3 в смесь вводили 0,04г триэтанолламина. Получено 120,04г сополимера с содержанием эпоксидных групп 10,8%.

Полученные сополимеры ароматически сопряженных гидроксифениленов с эпоксидными смолами представляют собой продукты, растворимые в целлозольвах, ацетоне.

При 150 - 170°C сополимеры превращаются в неплавкий, нерастворимый продукт.

Химический анализ показывает, что в составе сополимеров содержатся эпоксидные и фенольные группы. В ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения гидроксильных групп, ароматических колец.

Для отверждения предложенных сополимеров могут быть рекомендованы аминные и ангидридные отвердители.

Свойства отверждаемых продуктов на основе

предложенных сополимеров приведены в таблице.

Наименование показателей	Ед. изм.	Количественное значение п				
		на основе сополиме				
		1	2	3	4	5
А.Диэлектрич. 60 Гц при 25°C	-	4,1	3,8	3,6	4,0	4,2
Тангенс угла диэл. потерь (60 Гц) при 25°C	-	0,006	0,005	0,003	0,006	0,006
Электрич. прочность	кв/мм	17	19	21	18	19
Б.Предел прочности при сжатии	кг/см ²	1300	1260	1250	1320	1280
при изгибе	кгс/см ²	650	700	910	670	715
при растяж.	кгс/см ²	360	400	460	320	380
Относительное удлинение	%	1,7	1,9	3,9	1,5	1,4
Режим отверждения:		90°C/1ч;		100°C/2ч;		