

Изобретение относится к области получения новых термоотверждающихся композиционных материалов с повышенной теплостойкостью, применяемых для изделий радиоэлектроники и приборостроения, работающих в условиях глубокого вакуума и большого перепада температур.

Известно, что для придания полимерам теплостойких свойств используют диамино-*s*-триазиновые соединения полиакрилонитрила и его сополимеров с бутадиеном и стиролом (Кобунси Кагаку, 1973, 30, №340, 451 - 455). Однако указанные полимеры не применяют в качестве отвердителей эпоксидных смол из-за их плохой совместимости с последними.

Наиболее близким по техническому решению к предлагаемому является 2,4-диамино-6-винил-*s*-триазин формулы:

который используется для отверждения эпоксидных смол в интервале температур 90 - 180°C при соотношении диэпоксид-отвердитель (20 - 5) : 1 (В.з. Японии №60 - 84323, кл. C08G59/50, C09D3/58, 1985). Данное соединение выбрано нами в качестве прототипа.

Недостатками прототипа как отвердителя являются: 1) склонность к самополимеризации при хранении за счет наличия в составе молекулы двойной связи, что ухудшает его растворимость в эпоксидных смолах; 2) наличие летучих веществ при повышенных температурах (180°C) в отвержденных композициях за счет испарения непрореагировавшего мономера, что ухудшает физико-механические показатели полимеров и является неприемлемым при создании некоторых спецматериалов с пониженным газовыделением в вакууме; 3) низкая эластичность и низкая стойкость к перепаду температур полученных полимеров.

Задачей изобретения является получение отвердителя диамино-*s*-триазинового карбоксилсодержащего бутадиен нитрильного каучука для теплостойкой эпоксидной композиции, характеризующейся пониженным газовыделением в вакууме, повышенной эластичностью и повышенной стойкостью к термоударам.

Решение поставленной задачи достигается использованием в качестве отвердителя заявляемого диамино-*s*-триазинового карбоксилсодержащего бутадиеннитрильного каучука формулы I:

где $m = 45 - 54$; $n = 5 - 6$; $x = (0,2 - 0,8)n$

Отвердитель формулы I получают путем взаимодействия дициандиамида с низкомолекулярным сополимером бутадиена с нитрилом акриловой кислоты, содержащим концевые карбоксильные группы. Реакцию проводят в смеси растворителей - диметилсульфоксид/метилцеллозольв (3 : 1) в присутствии щелочи при 100°C. Соотношение молярных концентраций нитрильных групп каучука, дициандиамида и гидроксида калия - 1 : (0,4 - 2) : 1.

Получаемый отвердитель 1 представляет собой темно-коричневую вязкую массу, растворимую в большинстве органических растворителей (ацетон, бензол, диоксан), ограниченно растворимую в воде. Молекулярная масса 3260 (определена эбулиоскопическим методом). ИК-спектр (КВг, см⁻¹): $\nu_{NH} = 3350 - 3200$; $\nu_{CH} = 3000 - 2840$; $\nu_{C=N} = 2230$; $\nu_{C=N} = 1560$ УФ-спектр (этанол, λ_{max} , нм): 252, 267, 280. Отношение 2,4-диамино-*s*-триазиновых фрагментов и нитрильных групп по данным ИК-спектров 4 : 1.

Заявляемый объект хорошо совмещается с эпоксидными смолами и отверждает их при более низкой в сравнении с прототипом температуре 90 - 120°C, что обусловлено полифункциональным характером отвердителя 1, поскольку в реакцию с эпоксидными соединениями вступают как концевые карбоксильные, так и аминогруппы, связанные с триазиновым кольцом. Последнее следует из анализа ИК-спектров образцов эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденных данным соединением.

Таким образом, заявляемый полимерный отвердитель включает в себя два фрагмента, один из которых (карбоксил содержащий полибутиленовый) ответственен за совмещение с эпоксидными смолами, а второй (аминотриазиновый) - за отверждение. Это приводит к улучшению физико-химических характеристик эпоксидных композиций (см. таблицу), отвержденных соединением I по сравнению с прототипом, что соответствует критерию "новизна" для заявляемого объекта.

Сопоставление представленных в таблице характеристик композиций на основе смолы ЭД-20, отвержденных отвердителем 1 и прототипом, показывает, что использование заявляемого отвердителя 1 приводит к:

повышению эластичности композиции (относительное удлинение при разрыве увеличивается в 10 - 90 раз);

повышению в 3 - 7 раз ее стойкости к термоударам, т.е. полимеры на его основе могут работать в условиях значительного перепада температур (-193°C - +200°C);

снижению газовыделения в вакууме (количество летучих веществ уменьшается в 8 раз).

Критерию "существенные отличия" для данного технического решения соответствует:

а) полимерная структура отвердителя 1, что приводит к снижению газовыделения в вакууме;

б) сочетание диамино-*s*-триазинового фрагмента с каучуковой природой отвердителя 1, приводящее к повышению эластичности и стойкости к термоударам.

Перечисленные преимущества заявляемого отвердителя по сравнению с известным - прототипом обусловлены полифункциональным характером 1, что обеспечивается его структурой.

Технический эффект от использования изобретения усматривается в создании на основе отвердителя 1 полимеров с повышенной эластичностью, стойких к термоударам и обладающих пониженным газовыделением в вакууме.

Ниже приведены примеры конкретного осуществления изобретения.

Для приготовления композиций была использована выпускаемая в промышленности по ГОСТ 10587 - 76 смола ЭД-20. Отвердитель, взятый в качестве прототипа - 2,4-диамино-6-винил-s-триазин, был наработан по известной методике (В.з. 60 - 181076, Япония, кл. C07D251/18, C07D403/06, 1985).

Пример 1. К 10г каучука СКН-10-КТР с молекулярной массой 2920 и мольной долей связанного нитрила акриловой кислоты 9,2% приливают 60мл смеси диметилсульфоксида и метилцеллозоля (3 : 1 по объему), добавляют 1,45г дициандиамида и 0,97г гидроксида калия (соотношение реагентов 1 : 1 : 1). Смесь нагревают при 100°C в течение 4 часов при интенсивном перемешивании. К охлажденной до комнатной температуры массе добавляют 5% раствор соляной кислоты до нейтральной среды. Продукт отделяют и промывают 3-мя порциями дистиллированной воды по 50мл. Полимер высушивают при 100°C в течение 24 часов, Выход 6,6г (57%).

Пример 2. К 100г эпоксидной диановой смолы ЭД-20 добавляют 100г полученного отвердителя 1. Смесь перемешивают при 70°C и отверждают при 120°C в течение 4 часов. Характеристики полимера приведены в таблице.

Пример 3. К 100г эпоксидной диановой смолы ЭД-20 добавляют 20г 2,4-диамино-6-винилтриазина. Смесь перемешивают при 70°C и отверждают аналогично примеру 2. Характеристики полимера приведены в таблице.