

Винахід відноситься до області здобування епоксидних полімерів, а точніше, до прискореного затвердіння епоксидних смол ангідридами.

В наш час відомо декілька отверджувачів епоксидних смол: аміни, ангідриди, кислотні отверджувачі та інші шживальні агенти. Полімери, що при цьому утворюються, істотно розрізняються за властивостями. Зокрема, полімери, що здобувають шляхом ангідридного затвердіння епоксидних смол, характеризуються підвищеною термостійкістю та кращими фізичними та електричними властивостями при температурах вищих, ніж температура розм'якшення, а також мають більш високу радіаційну стійкість [1], що обумовило їх широке застосування в опто- та радіоелектроніці, спеціальному машинобудуванні як клеї та заливальні компаунди.

Разом з тим, враховуючи низьку реакційну здатність ангідридних отверджувачів, актуальною залишається задача розробки композицій, що здатні стверджуватися при низьких температурах (60 - 100°C). Для досягнення цієї мети використовуються каталізатори, наприклад, N,N-диметиламінопіридин [2], а також кислоти Льюїса в комплексах з солями металів [3, 4]. Недоліком змінних прискорювачів є їх низька реакційна здатність, в особливості, значний час желатинізації композицій з їх використанням.

Найбільш близькими до заявлюваного винаходу є епоксидні композиції ангідридного затвердіння з використанням як прискорювача бортетрафторату цинку $Zn(BF_4)_2 \cdot 4H_2O$ [4], що знаходиться в суміші з рідкими поліфункціональними епоксидними сполуками, ангідридами карбонових кислот, сполуками, до складу яких входять гідроксильні групи (карбонові кислоти, поліефірполіолі, поліолі), тетрагідрофураном і водою, а також з наповнювачами, наприклад, силікатами. Затвердіння композицій відбувається при температурах 75 - 120°C.

Недоліками даних композицій є:

1) неможливість здобування порошкових композицій;

2) неможливість зміни активності каталізатора і, як наслідок, вузький температурний інтервал оптимальних температур затвердіння (80 - 100°C);

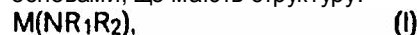
3) низька розчинність каталізатора в дигліцидилових ефірах бісфенолів та в ангідридах, що приводить до необхідності введення в композицію речовин, що сприяють його розчинності, зокрема, поліолів;

4) підвищений вміст іонних домішок (Zn^{2+}) в полімерах.

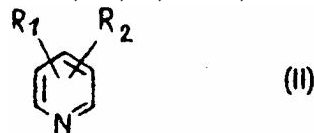
В основі винаходу стоїть задача створення удосконалених епоксидних композицій ангідридного затвердіння, що забезпечують проведення процесу в м'яких умовах (60 - 100°C), а також дозволяють широко варіювати оптимальні режими затвердіння шляхом підбору конкретного прискорювача. Даний винахід дозволяє одержувати рідкі та порошкові композиції, що не потребують введення додаткових компонентів для їх гомогенізації і мають час життя, достатній для промислового використання.

Поставлена задача вирішується таким чином, що в епоксидній композиції ангідридного затвердіння, яка складається з епоксидного мономеру або олігомеру, ангідриду карбонової кислоти, поліолу та прискорювача затвердіння,

згідно винаходу, як прискорювач використовують комплекси трифтористого бору з азотистими основами, що мають структуру:



де M - одно- або полівалентний аліфатичний, ароматичний або гетероциклічний радикал, R_1 та R_2 - H, Alk, Ar, COAlk, COAr, гетероцикл, та:



де R_1 та R_2 - H, Alk, Hal,

при таких співвідношеннях компонентів, мас. %:

Епоксидна сполука	42 - 84
Ангідрид карбонової кислоти	16 - 57
Поліол	0,01 - 12
Прискорювач затвердіння	0,1 - 5,5

Застосування сполук формул I та II для прискорення ангідридного затвердіння епоксидних композицій ілюструється такими прикладами. Спосіб виготовлення композицій відомий [4].

Приклад 1. 150мг порошкової композиції, яка складається з 22,3г дигліцидилового ефіру гідрохінону (ДГГ, т.пл. 113 - 115°C, е.ч. 38,5), фталевого ангідриду - 29,6г (ФА, чда) та 0,31г комплексу N,N-диметилбензиламіну з трифтористим бором (т.топл. 118 - 133°C), вміщують в запаяну з одного кінця скляну трубку діаметром 6 - 7мм, яку вставляють в нагрітий до 120°C мідний блок. Час желатинізації 13хв. В сухому повітрі суміш зберігається без зміни властивостей більш одного року. Час желатинізації в інших прикладах визначався аналогічно.

Приклад 2. Розчиняють при 80 - 90°C 2г комплексу бензиламіну з трифтористим бором в 98г дигліцидилового ефіру дифенілолпропану (ЕД-20, е.ч. 20,2). Після охолодження здобутий розчин змішують з 76г ізометилтетрагідрофталевого ангідриду (ІМТГФА). Час желатинізації здобутої композиції при 90°C складає 5хв. Час життя композиції при кімнатній температурі - не менше 1 доби. Виготовлення подібної композиції за участю $Zn(BF_4)_2 \cdot 4H_2O$ неможливо, враховуючи його нерозчинність в ЕД-20 та в ІМТГФА.

Приклад 3. Змішують при кімнатній температурі 41,7г 10% - ного розчину комплексу ацетаніліду з трифтористим бором в триетиленгліколі, 163г ЕД-20 та 127г ІМТГФА. Здобута композиція, що вміщує 1,2% каталізатора, має час желатинізації 1хв 15с при 70°C. Час життя при 15°C - 40хв. Аналогічна композиція з вмістом 3,4% $Zn(BF_4)_2 \cdot 4H_2O$ має час желатинізації 2хв 45с при 80°C.

Приклад 4. Порошкова композиція, що складається з 44г ДГГ, 56г дигліцидилового ефіру 3,3',5,5'-тетрабромдифенілолпропану (ФОУ-8, т.топл. 114 - 116°C, е.ч. 12,7), 93г метилтетрагідрофталевого ангідриду (МТГФА) та 0,75г комплексу бензиламіну з трифтористим бором, має час желатинізації 10хв при 85°C (концентрація каталізатора 0,39%). Застосування $Zn(BF_4)_2 \cdot 4H_2O$ в цих умовах не дозволяє здобувати гомогенний полімер внаслідок його низької розчинності. Аналогічна композиція з домішкою 2,14г (1,1%) 4-N,N-диметиламінопіридину має час желатинізації 40хв при 85°C.

Приклад 5. Розчиняють 2,05г комплексу бензиламіну з трифтористим бором в 1720г

олігомера дигліцидилового ефіру дифенілолпропану (ЕД-5, е.ч, 5,0) при 80 - 90°C. Після охолодження здобутий розчин змішують з 332г ІМТГФА. Час желатинізації композиції при 100°C - 7хв (концентрація каталізатора 0,1%).

Приклади 6 - 16 щодо використання сполук І та ІІ як прискорювачів затвердіння епоксидних смол наведені в табл.1, а властивості здобутих полімерів - в табл.2.

Для проведення іспитів фізико-механічних властивостей полімерів з виготовленої за точними наважками реагентів композиції, що складається з еквімолекулярних кількостей ЕД-20 та ІМТГФА з домішкою триетилелгліколю (ТЕГ) та прискорювача виробляли полімерну плівку товщиною 80 - 150мкм та проводили полімеризацію взірця між двома вкритими антиадгезійним шаром металевими пластинами. Визначення механічних характеристик проводили на динамометрі типу Полянї при довжині взірця 1см і сталій швидкості розтягування 1,70мм/с.

Наведені в табл.1 та 2 дані показують, що композиції, які запропоновані, мають менший час затвердіння при низьких температурах в порівнянні з прототипом і дозволяють широко варіювати час і температуру затвердіння за рахунок вибору структури каталізатора. Полімери, що здобуті з їх використанням, мають високі фізико-механічні властивості. Наведені інтервали концентрацій є оптимальними та обумовлені стехіометрією процесу затвердіння. Відхилення від наведених концентрацій не дає можливості здобувати полімери з задовільними фізико-механічними властивостями.

Каталітичні властивості сполук І і ІІ при ангідридному затвердінні

№ прикладу	Прискорювач	Концентрація прискорювача, %	[ТЕГ], %	t, °C	Час тин
Рідка композиція ^{а)}					
6	Діетиламін BF ₃	1,25	-	100	
7	Анілін BF ₃	0,92	3,7	60	
8	Анілін BF ₃	0,60	12,0	80	0
9	Zn(BF ₄) ₂ · 4H ₂ O	3,40	11,2	80	1
Порошкова композиція ^{б)}					
10	Бензиламін BF ₃	0,462	-	85	
11	Zn(BF ₄) ₂ · 4H ₂ O	0,593	-	85	
12	4-N,N-диметиламінопіридин	1,10	-	85	

Порошкова композиція ^{в)}						
13	Бензиламін BF ₃	0,346	–	120	3	
14	N,N-диметилбензиламін BF ₃	1,01	–	120	9	
15	3,5-дибромпіридин BF ₃	5,50	–	120	10	
16	Zn(BF ₄) ₂ · 4H ₂ O	0,586	–	120	3	Прототип: прискорювач розкладається до температури нагрівання

а) Епоксид і отверджувач з прикладу 2;

б) Епоксид і отверджувач з прикладу 4;

в) Епоксид і отверджувач з прикладу 1.

Т а б л и ц я 2

Фізико-механічні характеристики полімерів, що здобуті з використанням як прискорювачів затвердіння 4 - N,N-диметиламінопіридину, тетрафторборату цинку, комплексів аніліну і ацетаніліду з трифтористим бором

Прискорювач		ТЕГ, %	Характеристики		
Вид	%		Відносне подовження, %	Міцність на розрив, МПа	Модуль пружності, ГПа
Режим затвердіння: 20 хв при 80 °С + 1 ч при 100°С					
Zn(BF ₄) ₂ · 4H ₂ O	3,36	10,1	6,46	36,0	1,09
Анілін BF ₃	3,65	11,0	6,46	32,2	0,93
Ацетанілід BF ₃	2,50	7,5	9,12	28,4	0,77
Режим затвердіння: 20 хв при 80 °С + 2 ч при 100°С					
Диметиламінопіридин	2,76	0	2,28	33,8	1,42
Zn(BF ₄) ₂ · 4H ₂ O	3,36	10,1	6,59	40,5	0,99
Анілін BF ₃	3,65	11,0	4,75	50,3	1,45
Ацетанілід BF ₃	2,50	7,5	7,03	32,3	0,80