

Пропонований винахід відноситься до полімерних композицій холодною затвердження, міцним, і підвищеною адгезією до металів, гуми, полімерних матеріалів, стійким до термоцикування, термостаріння, ударотривким, водо- та хімістійким.

Композиція призначається для виготовлення і ремонту елементів радіотехніки та електроніки, в тому числі і в разі механічного нанесення в дозаторах нового тину.

Еластичні (ϵ_r до 40%) епоксидні клеї марок УП-5-171, УП-5-172 та інші, які містять епоксидподіанову смолу, олії олігоефірепоксидний блоколігомер, амінін затверджувачі, добре склеюють металеві та склопластикові субстрати, але низькоміцні і нестійкі до термоциклічних і ударних навантажень. Високоміцні композиції марок УП-5-230 та інші, які включають продукти реакції етерифікації епоксиднодіанового або епоксирезорцинового олігомера з карбоксильованим каучуком, спеціальні добавки та аміни, вирізняються підвищеною адгезією до металів і склопластиків, ударотривкістю, хімі- і водостійкістю, але погано склеюють полімерні матеріали (гуми, поліуретани та ін.) [Каталог. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе. Черкасы. 1989, с. 30 - 36].

Пластичні (ϵ_r 60%) ком позиції типу [А. с. СССР № 475383, кл. C08 J 3/16. оп. 30.06.75], що містять діанову смолу, пластифікатор і ароматичні аміни - низькоміцні; [А. с. СССР № 1413113, кл. C09 J 3/16, приор. 20.10.86], на основі епоксиднодіанової смоли, диетилентриамінометилфенолу і діепоксиду на основі діаніліду N,N-ді(β-карбоксиетил)аніліну [А. с. СРСР № 1394680. кл. C09 J 63/00, 1988] - стійкі до термоцикування, але жорсткі (ϵ_r - 10-15%). Композиція [А.С. СССР № 1702688, "ДСП"] аналогічного складу з попередньою, з модифікатором N-гліцидил-бензанілідом позбавлена цього недоліку, однак не має адгезії до полімерних матеріалів.

Полімерна композиція [А. с. СССР № 467925, кл. C09 K 3/10. оп. 25.04.75. Б. И. № 15], що містить олігоефірепоксидний блоколігомер, епоксидподіанову смолу, каучук і амінофенол, вирізняється підвищеними еластичністю (ϵ_r до 38%), адгезією до металевих і полімерних субстратів, але низькоміцна і нестійка до термічних та ударних навантажень.

Найбільш близькою до композиції, яку заявляють, за складом і комплексом властивостей є клейова композиція [А. С. СССР № 1446903, кл. C08 L 63/00, C09 J3/16, приор. 01.12.86], що містить епоксиднодіанову смолу, модифікатор (олігоефірепоксидний блоколігомер), карбоксильований сополімер бутадієну з акрилонітрилом (вміст карбоксильних груп 2,84-2,97мас.%), розріджувач, амінін затверджувач і спеціальний додаток (аддукт триетаноламіну з епіхлоргідринном) при наступному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

Епоксиднодіанова смола	6-12
Модифікатор	18-38
Карбоксильований сополімер акрилонітрилу з бутадієном	7-9
Розріджувач	14-24
Амінін затверджувач	9-12
Спеціальний додаток	2-5
Наповнювач	решта

Прототип має прекрасну адгезію до металічних і полімерних субстратів, підвищені ударну (A_p до 6,2кДж/м²) і деформаційну (σ_p до 15,1Мпа, ϵ_p - 69%) міцності. Недоліком відомої композиції є низька стійкість до термоцикування, термостаріння.

Метою пропонованого винаходу є збільшення стійкості до термоцикування, термостаріння, хімістійкості при збереженні підвищених адгезійних, ударних і когезійних характеристик.

Мета досягається використанням у складі відомої композиції, яка містить епоксидно-діанову смолу, карбоксильований сополімер акрилонітрилу з бутадієном (вміст карбоксильних груп 2,84-2,97мас.%), розріджувач, амінін затверджувач, спеціального додатку - титанвміщуючого амонійфосфату, який представляє собою продукт конденсації трис-(β-аміноетокси)-бутоксититану з трибутил-, трифеніл- і трикрезилфосфатами при мольному співвідношенні 0,4:0,5, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

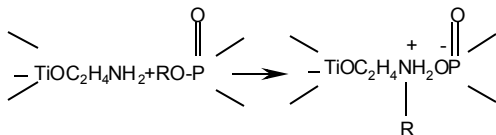
Епоксиднодіанова смола	28-36
Карбоксильований сополімер	7-9
Розріджувач	2-9
Амінін затверджувач	12-25
Спеціальний додаток	1-3
Наповнювач	решта

Причому в якості епоксиднодіанової смоли може використовуватися смола ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), розріджувача - вінілокс (ТУ 6-0911-1439-86) або змочувач ДБ (ТУ 6-02-530-86), амінін затверджувача - імідазоліні УП-0649 (ТУ 6-05-241-364-87), І-6-М (ТУ 301-10-1438-79), диетилентриамінометилфенол УП-583Д (ТУ 6-05-241-331-82), діціанетилдіетилентриамін УП-0633 (ТУ 6-05-1863-78), смола поліамідна ПО-300 (ТУ 6-101108-76) або їх суміші; наповнювача - двоокис титану (ГОСТ 9808-84), оксид хрому (ГОСТ 2912-79Е); карбоксильованого сополімера бутадієну з акрилонітрилом - каучук СКН-30КТР"А" (ТУ 38-103-327-76).

Спеціальний додаток синтезований вперше способом, описаним в [Общая органическая химия/Под ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса Т. 5. Соединения фосфора и серы/Под ред. И.О.Сазерленда и Д.Н.Джонса - М.: Химия, 1983. - 720 с.], методика його одержання описана в прикладах 1-3.

Таким чином, композиція, що заявляється, відрізняється від відомої кількісним співвідношенням компонентів і містить у своєму складі нову сполуку в якості спеціального додатка, що дає можливість вирішити поставлену мету винаходу.

Титанвміщуючі амонійфосфати одержують конденсацією титанвміщуючих амінів з ефірами кислот п'ятивалентного фосфору. Сутність процесу синтезу титанвміщуючих амонійфосфатів полягає в алкілюванні (арилуванні) трис-(β-аміноетокси)-бутоксититану ефірами орто-фосфорної кислоти і відображається слідуною принциповою схемою:



де R - алкіл, арил

Спосіб синтезу титанвміщуючих амонійфосфатів ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Суміш 120,4г (0,4 моля) трис-(β-аміноетокси)-бутоксититану, синтезованого алкохолізом тетрабутоксититану моноетаноламіном, і 133,0г (0,5 моля) трибутилфосфату витримують при перемішуванні в наступних умовах (°C/год): 80÷90/5+100÷130/5÷10 (до відсутності аміногруп). Одержаний титанвміщуючий амонійфосфат представляє собою в'язку рідину коричневого кольору з наступними показниками: % N 6,53; % P 5,88; % Ti 7,41.

Вихід кількісний.

Приклад 2. З 120,4г трис-(β-аміноетокси)-бутоксититану і 163,2г (0,5 моля) трифенілфосфату в умовах прикладу 1 одержують 280г (кількісний вихід) в'язкого титанвміщуючого амонійфосфату коричневого кольору із наступними аналітичними показниками: % N 5,77; % P 4,20; % Ti 6,60.

Приклад 3. З 120,4г трис-(β-аміноетокси)-бутоксититану і 184г (0,5 моля) трифенілфосфату в умовах прикладу 1 одержують 304г (кількісний вихід) в'язкого титанвміщуючого амонійфосфату коричневого кольору із наступними аналітичними показниками: % N 5,37; % P 4,03; % Ti 6,11.

Композиції за прикладами №№ 4-10 готують у відповідності з рецептурами (табл. 1). Властивості композицій, що заявляються, і прототипу приведені в табл. 2. Режим затвердження композицій: (20±5) °C/72 год.

Результати випробувань, приведені в табл. 2, свідчать про те, що композиція, яка заявляється, значно (в 2 і більше разів) перевершує відому по стійкості до термічних навантажень і не поступається по величині когезійних характеристик (σ_p, ε_p) адгезії до гуми і пластмас, ударній міцності.

Композиція, що заявляється, рекомендована до використання на підприємствах електронної та радіотехнічної промисловості. Вибраний рецептурний склад композиції забезпечує дозування смоляної частини з затверджувачем у вдалому співвідношенні 1:1, що дозволяє використовувати її в дозаторах нового типу.

Таблиця 1

Рецептури композицій

Найменування компонентів	Кількість компонентів в композиціях за прикладами, №№						
	4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Смола ЕД-20	28	36	28	28	32	36	36
2. Каучук СКН-30КТР"А"	7	9	7	7	8	9	9
3. Затверджувачі марок							
УП-0649	23	-	23	23	-	-	-
УП-583Д	-	3	-	2	5	3	-
ПО-300	-	20	-	-	-	-	-
И-6-М	-	-	-	-	-	20	22
УП-0633	-	-	-	-	7	-	-
4. Розріджувачі марок:							
вінілокс	9	-	7	6	3	-	-
змочувач ДБ	-	2	-	-	-	3	3
5. Наповнювачі:							
оксид хрому	6	5	15	15	5	5	6
двоокис титану	26	23	17	17	38	22	22
6. Титанвміщуючий амонійфосфат за прикладами, №№							
1	1	2	3	-	-	2	2
2	-	-	-	2	-	-	-
3	-	-	-	-	2	-	-

Таблиця 2

Властивості композицій

Найменування показників	Величина показників							
	Прототипу	композицій за прикладами, №№						
		4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Міцність при зсуві, τ _{зсв} , МПа, клейових з'єднань сталі ст3/ст3 ви значена при (ГОСТ 14759-69)								

1.1) при $t, ^\circ\text{C}$								
20 (вихідний)	16,8-17,4	21,4	21,8	19,8	21,0	19,6	19,5	22,0
60	1,1	4,9	5,0	3,8	3,9	3,2	3,0	5,4
125	0	2,0	2,6	1,2	1,5	1,6	1,9	2,8
-60	17,2	24,6	29,3	25,3	22,8	24,0	22,0	24,6
1.2) після впливу термоциклів, $^\circ\text{C}$								
-60 ÷ +65	12,5	26,6	25,9	22,4	22,0	20,0	20,5	23,0
-60 ÷ +125	10,8	29,8	28,8	25,0	25,6	22,4	24,0	24,5
1.3) після впливу термостаріння (2000 год.) при 65°C , на протязі, діб								
10	12,0	28,3	29,6	26,5	27,2	28,0	29,5	24,0
30	12,1	32,4	32,1	29,8	28,6	29,2	34,0	29,8
60	12,5	35,6	34,0	32,4	33,0	34,8	34,5	32,3
84	12,0	36,3	34,5	34,0	33,8	35,8	35,1	33,0
1.4) після впливу термостаріння (2000 год.) при 125°C на протязі, діб								
10	11,5	34,2	31,7	32,0	35,0	31,2	33,0	31,0
30	12,0	35,0	34,9	34,0	36,1	33,0	35,0	32,5
60	12,0	36,3	36,5	34,8	36,3	33,8	36,1	34,8
84	11,8	36,3	36,1	36,0	36,8	34,5	36,5	37,0
1.5) вологої камери ($95\pm 3\%$) при $t=(40\pm 2)^\circ\text{C}$, на протязі, діб								
10	12,0	25,2	22,0	24,5	22,1	24,0	22,8	24,0
30	10,0	19,0	17,4	19,1	17,8	20,0	19,0	24,1
56	10,5	15,5	14,0	15,8	14,3	19,8	19,0	22,0
1.6) після експозиції на протязі, діб, у середовищі спирту								
3	18,0	20,0	21,0	20,8	22,5	19,9	20,5	21,5
7	18,2	22,0	23,0	23,0	23,1	22,1	22,4	23,0
30	17,8	21,0	23,5	24,1	25,2	23,0	22,0	23,4
ацетону								
3	13,5	19,8	21,2	19,9	20,1	19,0	20,5	22,0
7	13,0	24,0	23,5	20,5	20,8	21,0	21,0	23,1
30	12,9	24,0	24,0	22,0	24,1	21,2	21,8	19,9
2. $T_{зсв}$ МПа, клейових з'єднань гума/гума	5,9-6,4	6,5	6,0	6,3	7,1	6,0	5,9	6,0
ПВХ/ПВХ	3,1-3,5	3,8	4,0	4,1	3,1	3,2	3,5	3,5
3. Міцність на розтягування, $\sigma_p, ^{xx)}$ МПа, при $t, ^\circ\text{C}$								
20	12,9-15,2	18,2	24,0	22,8	19,8	21,8	23,0	24,5
-20	35,9-39,0	36,0	42,0	40,0	35,8	38,0	42,0	44,0
4. Видовження при розриві, $\epsilon_p, ^{xx)}$ %, при $t, ^\circ\text{C}$								
20	65-69	75	70	65	66	70	72	66
-20	7,3-9,9	12	13	10	9	10	11	7
5. Міцність при рівномірному відриві, $\sigma_{рв},$ МПа (ГОСТ 14760-60)	18,2-19,1	22,0	20,0	24,2	19,8	22,1	19,5	20,0
6. Робота руйнування, $A_p, ^{xx)}$ кДж/м ² , при $t, ^\circ\text{C}$								
20	5,6-6,4	7,1	6,2	5,8	6,0	7,2	7,0	6,5
-20	1,7-2,6	1,8	2,5	2,7	2,0	2,2	1,7	1,9

Примітка до таблиці 2: ^{xx)} в плівкових зразках на динамометрі типу Полянi;
^{xx)} як площа під кривою σ - ϵ