

Эпоксиднотитансодержащие полимерные материалы

А. Л. Суворов,
заведующий лабораторией,
К.Х.Н.

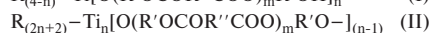
Л. Д. Дульцева,
С.Н.С., К.Х.Н.

Н. Ю. Останина,
Н.С., К.Х.Н.

Исследованы свойства композиций и полимеров на основе эпоксидных смол и полифункциональных титанорганических олигомерных соединений различного строения. Установлены закономерности изменения технологических свойств композиций и ряда эксплуатационных характеристик полимеров в зависимости от химического строения исходных олигомеров, состава композиций, их термической предыстории, условий отверждения. Разработаны новые полимерные материалы (клеи, связующие, компаунды), работающие в условиях повышенных механических нагрузок, перепада температур, повышенной влажности, гидростатического давления, вибраций, высокого вакуума.

The properties of compositions and polymers on the basis of epoxy resins and multifunctional organotitanium oligomeric compounds of a various structure are investigated. The laws of change of technological properties of compositions and of the operational characteristics of polymers are established depending on a chemical structure initial oligomers, structure of compositions, their thermal background, conditions cure. The series of new materials (adhesives, binding, compounds) are worked out efficient in conditions, increased mechanical loadings, difference of temperatures, increased humidity, hydrostatic pressure, vibrations, high vacuum.

Разработаны полимерные материалы различного назначения на основе композиций, состоящих из эпоксидной смолы и полифункциональных титанорганических простых и сложных олигоэфиров различного строения, таких как гидроксиолигоэфиртитанаты (I), алкоксититансодержащие олигоэфиры (II), гидроксиолигоалкиленгликольтитанаты (III), ацилоксипроизводные титана (IV) и др.



где: R — алкоксигруппа C₂ — C₄, хелатный лиганд;

R' — алкилен C₂ — C₄;

R'' — алкилен, циклоалкилен или арилен C₂ — C₈.

Композиции не содержат высокотоксичных компонентов, имеют длительную жизнеспособность (от 1 мес. до 1 года). При отверждении их при температуре 150–200°C в области содержания отвердителя от 8 до 60 масс % образуются пространственно сшитые полимеры, обладающие высокой механической прочностью, эластичностью, теплостойкостью, хорошими диэлектрическими и адгезионными свойствами [1–4].

Свойства эпоксиднотитансодержащих полимеров

Прочность при сжатии,
МПа. 100–180

Разрушающее напряжение, МПа:
при растяжении (σ_p) 70–95
при изгибе ($\sigma_{из}$) 90–150
Относительное удлинение
при разрыве, % 10–15
Удельная ударная вязкость,
кДж/м² (а) 20–50
Температура размягчения по Вика
при нагрузке 1 кгс, °C 250–300
Тангенс угла диэлектрических
потерь при 20°C и частоте:
10⁶ Гц 0,02
50 Гц 0,004–0,01
Диэлектрическая проницаемость
при 20°C и частоте:
10⁶ Гц 2,0–3,0
50 Гц 3,6–4,7
Удельное объемное электрическое
сопротивление
при 20°C, Ом·см 1·10¹⁵ — 1·10¹⁶

Для целенаправленного изменения свойств композиций с целью получения материалов с заданными параметрами большое значение имеют установленные закономерности процесса образования сетчатого эпоксиднотитансодержащего полимера, роль различных структурных группировок и функциональных групп титанорганического олигомера и закономерности изменения физико-механических характеристик полимера.

Изучение свойств эпоксиднотитансодержащих композиций и полученных на их основе полимеров, в зависимости от химического строения исходных олигомеров, их мольного

соотношения показало, что характер зависимости физико-механических, термомеханических, диэлектрических свойств полимеров от состава экстремальный [5–12]. Максимальные значения разных параметров соответствуют интервалу 8–20 моль смолы на 1 моль отвердителя. Результаты исследования [5, 13] позволяют считать, что олигоэфирные фрагменты титанорганического отвердителя играют роль внутренних пластификаторов полученного полимера.

В результате исследования эпоксиднотитанполиэфирных композиций на основе гидроксиолигоэфиртитанатов и изучения взаимодействия в бинарных и тройных системах, моделирующих функциональный состав этих композиций, показано [14], что в процессе сеткообразования имеет место одновременное, ускоренное титаном взаимодействие эпоксидных групп с гидроксильными и сложнотитановыми, титанокарбоксановыми группами, а также полимеризация эпоксидной смолы. Оценен возможный вклад каждой из реакций в процессе сеткообразования в зависимости от соотношения компонентов исходной системы [14, 15].

Выявлена существенная зависимость свойств полимеров от термической предыстории композиций [5, 15]. Показано, что при малых содержаниях отвердителя уровень свойств полимеров, полученных отверждением длительно выдержанных при комнатной температуре композиций, приближается к характеристикам полимеров с более высоким содержанием отвердителя (больше 15 мас. %), т.е. наиболее густые сетки могут быть получены как за счет увеличения содержания отвердителя, так и путем длительной выдержки композиций при комнатной температуре [15, 16]. Наблюдаемые явления могут быть объяснены с позиций представлений о наличии в растворах и расплавах олигомеров, в том числе и эпоксидных, упорядоченных образований (ассоциатов, комплексов, лабильных «заготовок») [17]. Реологические исследования композиций разного состава после выдержки их в различных условиях подтверждают образование в процессе хранения при комнатной температуре достаточно прочных структур [18].

На процесс формирования и свойства эпоксиднотитансодержащих полимеров могут оказывать влияние возможные химические превращения титансодержащих олигомеров. Это влияние существенно зависит от строения олигоэфира. Например, протекающие при длительном хранении и нагревании процессы дальнейшей конденсации и диспропорционирования

гидроксиолигоэфиртитаната (I, $n=4$) практически не сказываются на свойствах полимера. Эти же процессы в алкил-гидроксиолигоэфиртитанатах (I, $n=2, 3$) приводят к снижению реакционной способности отвердителя и некоторому уменьшению прочности полимера, что особенно проявляется для олигоэфиров с большим количеством алкоксигрупп и при малом содержании отвердителя в композиции [19].

Таким образом, изменение количественного и качественного состава эпоксидтитансодержащих композиций, условий выдержки их перед отверждением позволяют регулировать свойства получаемых на их основе полимеров и создавать материалы с заданными свойствами.

Для обеспечения необходимых при изготовлении конкретных материалов технологических свойств композиций возможна их модификация путем введения дополнительных компонентов. Одни из них позволяют снизить температуру и сократить время отверждения, другие — изменить вязкость, которая является важной характеристикой связующего.

Принимая во внимание амфотерность титана, входящего в состав отвердителя, в качестве катализаторов отверждения эпоксидтитансодержащих композиций изучен широкий круг соединений различной химической природы: основного (органические амины) и кислого (фенолы, ароматические кислоты) характера [20, 21], неорганические соли, комплексные соединения [22–24]. Предложен ряд катализаторов, которые позволяют снизить максимальную температуру до 150–120°C и в 2–3 раза сократить время отверждения, а также обеспечивают сохранение достаточно высокой жизнеспособности композиции (в ряде случаев они могут быть использованы по назначению в течение 1–1,5 мес.) и высокий уровень свойств получаемых полимеров.

Наиболее эффективно применение реакционно-способных разбавителей, которые не только снижают вязкость композиций, но, встраиваясь в полимерную сетку, дают дополнительные возможности модификации свойств полимеров. В качестве таковых были использованы бутилглицидиловый эфир (БГЭ), а также простой полиэфир на основе окиси пропилена марки 503 (Л-503) [11, 12, 25]. В широкой области соотношения компонентов (эпоксидная смола — отвердитель — разбавитель) изучена вязкость систем в процессе их хранения [11, 12].

Для обеспечения низкой вязкости композиций можно использовать также низковязкие исходные эпокси- или титансодержащие компоненты.

Это показано на системах, состоящих из диглицидилфталата и гидроксиолигоалкиленгликольтитанатов (III) [26], которые по сравнению с эпоксидтитанполиэфирными имеют в 100–200 раз более низкую, длительно не изменяющуюся вязкость. Свойства полимеров, полученных в результате их отверждения, находятся на уровне, а порой даже превосходят свойства эпоксидтитанполиэфирных полимеров.

Повышение вязкости композиций может быть достигнуто как длительной выдержкой их при комнатной или повышенной температурах, так и дополнительным использованием наполнителей.

Для целенаправленного изменения свойств наполненных эпоксидтитансодержащих композиций и материалов на их основе проведено изучение вязкости в зависимости от ряда факторов: состава композиций, степени дисперсности наполнителя, температуры, условий хранения, приложенного напряжения [18].

Закономерности, полученные в результате систематических исследований технологических и эксплуатационных свойств немодифицированных и модифицированных эпоксидтитансодержащих композиций и полимеров, использованы авторами при создании ряда конкретных материалов — клеев, связующих, компаундов.

Высокопрочные клеи разработаны для изготовления феррит-ферритовых и феррит-ситалловых стержней, используемых в конструкциях приборов специального назначения. Клеи содержат эпоксидную смолу, титанорганический сложный олигоэфир (I) и в качестве наполнителя пылевидный кварц [27]. Клеи обеспечивают высокую прочность при статическом консольном изгибе (не ниже 750 кгс/см²) феррит-ситалловых или феррит-ферритовых стержней, хорошие диэлектрические свойства в нормальных условиях и стабильность показателей свойств после воздействия климатических, температурных факторов, механических нагрузок и условий длительного (до 12 лет) хранения изделий.

Разработан вакуумплотный клей для изготовления металлокерамических корпусов гибридных интегральных схем, который сочетает наиболее существенные достоинства применяемых для этих целей припоев и стеклокристаллических материалов. Одноупаковочный клей содержит эпоксидную диановую смолу, титанорганический сложный полиэфир (I), модификатор и тальк в качестве наполнителя [28]. Клей имеет длительную жизнеспособность, обеспечивает высокую прочность склеивания, малые диффузионные утечки (не более $5 \cdot 10^{-5}$ л·мкм рт. ст./с), стой-

кость изделий к воздействию механических, климатических и технологических факторов. Клей нетоксичен, не выделяет химически активных веществ, наносится на керамические подложки методом трафаретной печати, обеспечивая хорошее качество отпечатка, его малую растекаемость (не более 15%).

Вакуумплотный клей для различных электровакуумных и приборов квантовой электроники [29] в качестве отвердителя эпоксидных смол содержит гидроксиолигоэфиртитанат (I), в качестве ускорителя — 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол. Для снижения усадки и придания клею пастообразной консистенции в композицию вводят до 40 мас. % нитрида бора. Клей обладает повышенной термостабильностью (интервал рабочих температур –60... +200°C), низкой газопроницаемостью ($0,1 \div 3,0 \cdot 10^{-8}$ л·мкм рт. ст.) и высокой прочностью соединения разнородных материалов, что обеспечивает долговечность приборов.

Разработан клей для изготовления шипов противоскольжения новой конструкции с клееными твердосплавными элементами [30]. Применение клеев упрощает технологию производства и обеспечивает высокую прочность, надежность, работоспособность шипов.

Разработан компаунд для герметизации элементов волоконно-оптических линий передач. Разработана конструкция узла, предназначенного для продольной герметизации оптических кабелей, проходящих через герметичные стенки, в котором компаунд одновременно выполняет роль и герметизирующего материала, и оболочки [31]. После отверждения компаунд обладает повышенной эластичностью, ударопрочностью, обеспечивает высокие и стабильные эксплуатационные характеристики изделий (механическая прочность, оптические свойства, герметичность при гидростатическом давлении до 80 атм.) в условиях значительных нагрузок, вибраций, контакта с влажной средой. Компаунд может использоваться также при изготовлении вилкоптического соединителя. Узел продольной герметизации и соединители могут применяться в судостроении, подводных линиях связи, аппаратуре высокого давления.

На основе композиций, состоящих из эпоксидной диановой смолы, гидроксиолигоэфиртитаната (I) и активного разбавителя, разработано новое связующее для изготовления шлифовального и полировального инструмента [11, 12]. Связующее не содержит растворителя, длительно (от 1 до 13 мес.) сохраняет необходимый уровень вязкости (не более 30 Па·с), что позво-

ляет автоматизировать изготовление шлифовальных кругов большого диаметра. Изготовленные на его основе автоматическим способом круги с наружным диаметром 400 мм обладают высокой механической прочностью, полирующей способностью, производительностью при обработке образцов из ситалла, мрамора, гранита, нержавеющей стали.

Эпоксиднотитансодержащие связующие могут быть использованы при изготовлении высоконаполненных (до 95 мас. %) материалов на основе поликристаллических порошков различных неорганических соединений (карбидов, нитридов, карбонитридов титана, ванадиевых, вольфрамовых бронз) [14, 33, 34]. В отвержденном состоянии образцы материалов обладают механической прочностью, монолитностью, химической стойкостью в агрессивных средах, сохраняют специфические свойства наполнителя и перспективны в качестве абразивных, электродных и других материалов.

Разработанные материалы производятся на основе недорогого и доступного сырья по простой технологии.

Литература

1. А. с. 523913; Оpubл. в Б.И., 1976. № 29. С. 69.
2. А. Л. Суворов и др. // Пласт. массы. 1977. № 7. С. 65.
3. А. И. Суворова и др. // Там же. 1977. С. 65.
4. А. Л. Суворов и др. // Сб.: Технология. Сер. Конструкции из композиционных материалов. М.: ВИМИ, 1996. Вып. 3–4. С. 28.
5. А. Л. Суворов и др. // Высокомолекулярные соединения. 1978. Т. 20 А. № 11. С. 2592.
6. А. И. Суворова и др. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Алма-Ата. 1979. С. 98.
7. А. И. Суворова и др. // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. 21 А. № 10. С. 2342.
8. А. Л. Суворов и др. // Пласт. массы. 1989. №4. С. 94.
9. А. Л. Суворов и др. // Там же. № 3. С. 95.
10. А. с. 1024476; Оpubл. в Б.И., 1983. № 23. С. 82.
11. А. Е. Горбунов и др. // Сб. науч. тр. Перспективные направления применения алмазного инструмента в машиностроении. М., ВНИИалмаз — ВНИИТЭМР, 1991. С. 38.
12. А. Е. Горбунов и др. // Там же. С. 30.
13. Л. Д. Дульцева и др. // Сб.: Химическая промышленность. Сер. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХИМ, 1989. Вып. 1. С. 1.
14. А. Л. Суворов и др. // Там же. 1990. Вып. 3. С. 21.
15. Л. Д. Дульцева и др. // Сб.: Абразивные инструменты с полимерными и керамическими связующими: процессы получения и применение. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. С. 73.
16. Н. Ю. Ежова: канд. дисс. «Процесс образования и свойства эпоксиднотитанполиэфирных полимеров»: Автореф. дисс. канд.хим.наук/ Институт химии Башкирского филиала АН СССР. Уфа, 1985.
17. В. И. Иржаск, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан. Сетчатые полимеры. М., Наука, 1979. 248 с.
18. Л. Д. Дульцева и др. // Сб.: Технология. Сер. Конструкции из композиционных материалов. М.: ВИМИ, 1995. Вып. 2. С. 49.
19. А. Л. Суворов и др. // Пласт. массы. 1991. № 9. С. 28.
20. Л. Д. Дульцева и др. // Там же. 1981. № 6. С. 12.
21. Ю. Г. Ятлук и др. // Пласт. массы. 1988. №1. С. 29.
22. А. с. 763402; Оpubл. в Б.И., 1980. № 34. С. 134.
23. А. с. 753869; Оpubл. в Б.И., 1980. № 29. С. 116.
24. А. с. 1076428; Оpubл. в Б.И., 1984. № 8. С. 76.
25. Н. Ю. Ежова и др. // Сб.: Технология. Сер. Конструкции из композиционных материалов. М.: ВИМИ, 1994. Вып. 3. С. 40.
26. Н. Ю. Ежова и др. // Там же. 1994. Вып. 4. С. 42.
27. А. с. 812817; Оpubл. в Б.И., 1981. № 10. С. 101.
28. Л. Д. Дульцева и др. // Сб.: Технология. Сер. Конструкции из композиционных материалов. М.: ВИМИ, 1995. Вып. 2. С. 67.
29. А. с. 730780; Оpubл. в Б.И., 1980. № 16. С. 104.
30. А. с. 1507592; Оpubл. в Б.И., 1989. № 34. С. 81.
31. Патент 2091828. Россия. G 02 В 6/24, 6/44. Узел продольной герметизации оптических кабелей; Бюл., 1997. № 27. С. 403.
32. А. с. 1712373; Оpubл. в Б.И., 1992. № 6. С. 105.
33. Э. Е. Гофман и др. // Тез. докл. IV Всесоюзного совещания «Химия, технол. и применение ванадиевых соедин.», Нижний Тагил. — Свердловск, 1982. Ч. 2. С. 88.
34. А. с. 1807375; Оpubл. в Б.И., 1993. № 13. С. 133.

ВЫСТАВКИ, КОНФЕРЕНЦИИ, СЕМИНАРЫ

Неделя высоких технологий в Санкт-Петербурге 9-12 июня 2003 г.

Организаторы:

Министерство промышленности, науки и технологий Российской Федерации; Министерство образования Российской Федерации; Российский союз промышленников и предпринимателей; Администрация Санкт-Петербурга; Союз промышленников и предпринимателей Санкт-Петербурга; ООО «Выставки — Семинары — Бизнес»; Выставочное объединение «Рестэк».

При поддержке:

Российского фонда технологического развития; Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере; Корпорации «Аэрокосмическое оборудование»; Государственной инвестиционной корпорации; ГУ «Санкт-Петербургский Центр международного сотрудничества».

В мероприятиях выставки-конгресса ежегодно принимают участие более 250 организаций и предприятий — государственные научные центры, институты РАН, научно-производственные предприятия, технопарки, вузы, инновационно-технологические центры, малые инновационные фирмы из России, Республики Беларусь, Украины, Корейской Республики, США, Германии, Литвы, Латвии, Дании, Бельгии, Японии.

Участие в мероприятиях такого уровня, кроме достижения практических результатов в вопросах продвижения разработок на российский и зарубежный рынки, по мнению участников, позволяет поддерживать престиж организации как стабильного делового партнера, способного решать перспективные задачи в научной, производственной и предпринимательской сферах.