



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 973576

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 04.05.81 (21) 3285962/23-05

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № -

С 08 L 63/04

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.11.82. Бюллетень № 42

(53) УДК 678.686
(088.8)

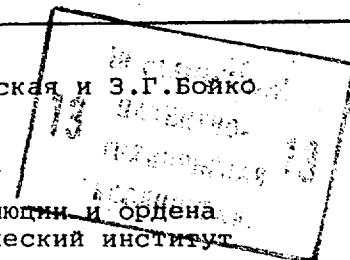
Дата опубликования описания 15.11.82

(72) Авторы
изобретения

А.Ф. Николаев, В.Г. Каркозов, К.А. Машляковская и З.Г. Бойко

(71) Заявитель

Ленинградский ордена Октябрьской Революции и ордена
Трудового Красного Знамени технологический институт
им. Ленсовета



(54) ЭПОКСИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

Изобретение относится к получению эластичных композиций на основе эпоксидно-уретановых смол, которые могут быть использованы в качестве электроизоляционных заливочных составов для герметизации электро- и радиотехнических изделий.

Известен ряд композиций на основе олигодиеуретандиэпоксида, эпоксидной диановой смолы [1].

Однако эти герметизирующие композиции обладают малой жизнеспособностью при комнатной температуре (несколько часов), невысокой эластичностью, малой прочностью и термостойкостью (не выше +100°C).

Известно, что для повышения термостойкости (до 150°C) в композиции на основе эпоксидного и олигодиеуретандиэпоксидного олигомеров вводят титанкремнийорганический олигомер [2].

Однако такие композиции обладают очень низкой прочностью (сопротивление разрыву 1,99 МПа), а также малой жизнеспособностью.

Наиболее близкой по технической сущности к предлагаемой является композиция, включающая, мас. %:

Эпоксидную диановую смолу 10-20

	Олигоэфирэпоксидный блок-олигомер	40-65
5	Олигоэфируретандиэпоксид	6-12
	Аминофенольный отвердитель	7-8
	Наполнитель	Остальное [3].
10	В качестве олигоэфирэпоксидного блок-олигомера берут продукт конденсации олигодиеэтиленгликольсебацината и дианового эпоксиолигомера с содержанием эпоксидных групп 7,3%. Композиция обладает высокой адгезией к стеклопластику и удовлетворительными физико-механическими свойствами [3].	
15	Недостатками ее являются низкая жизнеспособность (при комнатной температуре составляет несколько часов), невысокая термостойкость - не выше 100°C, недостаточная эластичная прочность ($\sigma_p = 12$ МПа, при $\epsilon = 38\%$).	
20	Цель изобретения - повышение жизнеспособности смолы, ее термостойкости, разрушающего напряжения при растяжении и эластичности.	
25	Поставленная цель достигается тем, что композиция, включающая эпоксид-	
30		

ную диановую смолу, блок-олигоэфир-эпоксид- и олигоэфируретандиэпоксид, в качестве блок-олигоэфирэпоксида содержит эпоксидно-новолачный блок-сополимер с содержанием эпоксидных групп 6-8,0%, гидроксильных групп 11-12% при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Эпоксидная диановая смола	10-20
Олигоэфируретандиэпоксид	50-55
Эпоксидно-новолачный блок-сополимер	30-35

В качестве олигоэфируретандиэпоксида применяют ППГ-ЗАК (ТУ 3840391-73) с эпоксидным числом 6-8. Это вязкая прозрачная жидкость светло-желтого цвета, мол. вес - 2000. Хорошо растворима в ацетоне, бутилацетате, амилацетате, этилцеллозольве, ксилоле, толуоле и др.

В качестве эпоксидно-новолачного блок-сополимера берут ЭНБС марки 6Э18Н40-0,5, представляющий собой продукт взаимодействия эпоксидно-диановой и новолачной фенолформальдегидной смолы. В неотвержденном состоянии ЭНБС представляет собой твердый, хрупкий, плавкий продукт, растворимый в ацетоне, диоксане, этилцеллозольве, бутилацетате, этилацетате и др. органических растворителях, содержащий 6-8,0% эпоксидных групп и 11-12% гидроксильных групп.

Композиция может содержать наполнитель (например, эвкрепид, кварцевая мука и т.д.) в количестве 10-30 мас. %.

Введение в композицию СаО, являющегося щелочным окислом, обеспечивает связь на "кислых" фенольных гидроксилы в процессе отверждения ЭФБО.

Введение в композицию СаО ниже указанного предела не обеспечивает получения материалов с высокой теплостойкостью и физико-механическими свойствами. Увеличение содержания СаО выше 10 мас.ч. не приводит к существенному изменению основных физико-механических показателей. Количество вводимого в композицию В₂О₃ определено теми же причинами.

Использование СаО в качестве самостоятельного отверждающего агента для эпоксидно-фосфазеновых блок-олигомеров нецелесообразно, так как не приводит к получению материалов с повышенной тепловой термостойкостью и не улучшает основных физико-механических показателей.

Таким образом, лишь совместное использование борного ангидрида и окиси кальция в указанных соотношениях приводит к получению материалов с высокими физико-механическими свой-

ствами и теплостойкостью. Композиция может содержать также волокнистый наполнитель (асбест, углен-9) в количестве 70-100 мас.ч.

- О термической устойчивости предлагаемого состава судят по изменению массы образца как в изотермических так и в динамических условиях. Так, композицию, состоящую из (мас.ч. 100 эпоксидно-фосфазенового блок-олигомера, 5 В₂О₃ и 10 СаО, отвержденную по ступенчатому режиму 180°C - 5 ч и 200°C - 5 ч, подвергают динамическому нагреву до 500°C со скоростью 10 град/мин, при этом вес образца изменяется. Изменения содержания эпоксидных групп и вязкости практически не наблюдается. Результаты химического анализа подтверждаются методом ИК-спектроскопии.
- Интенсивность полосы поглощения 910 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям эпоксидных групп для ЭНБС и ППГ-ЗАК после нагревания их при 100°C не изменяется, в то время как для совмещенной композиции наблюдается резкое снижение интенсивности полосы поглощения 910 см⁻¹ при тех же условиях.

- При совмещении ЭД-16, ЭНБС и ППГ-ЗАК в расплаве в определенном соотношении происходит химическое взаимодействие исходных компонентов с образованием более высокомолекулярного сополимера жизнеспособного при комнатной температуре более 1 г и обладающего высокими физико-механическими свойствами.

- Композицию, используемую в качестве герметика, готовят следующим образом.

- Загружают расчетное количество предварительно измельченного эпоксидно-новолачного блок-сополимера, плавят при 120°C, затем добавляют расчетное количество эпоксидной смолы, снижают температуру до 100°C и загружают ППГ-ЗАК. Совмещение проводят при 100°C до полной гомогенизации в течение 20-30 мин. Расплавленную композицию заливают в специальные формы, вакуумируют при 100°C - 30 мин, и отверждают при 140-160°C в течение 10-12 ч.

- Композиция обладает длительной жизнеспособностью на холоду (не менее 1 г). В отвержденном состоянии композиция обладает высокой термостойкостью. Так, по данным ИТГА (изотермического термогравиметрического анализа) потери массы олигоуретандиэпоксида ППГ-ЗАК при 160°C за 15 ч. составляют 10%, в то время как при тех же условиях (160°C - 15 ч) потери массы предлагаемой композиции УДЭН не превышают 1,5%. Методами ДТГА (динамического термогравиметрического анализа) и ДТА (дифференциального

термического анализа) подтверждено, что процесс разложения каучука ППГ-ЗАК начинается при 110-120°C, при этом наблюдаются ощутимые потери массы, сопровождающиеся экзотермической реакцией, которая резко возрастает при 150-160°C. Процесс разложения предлагаемой композиции УДЭН начинается при 170-180°C и сопровождается небольшим тепловым эффектом, лишь при 280-290°C резко возрастает экзотермическая реакция.

Прочность при растяжении и относительное удлинение композиции УДЭН после выдержки ее при 160°C - 50 ч практически не изменяется.

Пример 1. Измельченный эпоксидно-новолачный блок-сополимер марки 6Э18Н40 - 0,5 в количестве 35 мас. % расплавляют при 120°C в течение 30 мин., добавляют 10 мас. % ЭД-16, снижают температуру до 100°C и вводят 55 мас. % олигоуретандиэпоксида марки ППГ-ЗАК с молек. массой 2000. Совмещение проводят при 100°C 20-30 мин. Расплавленную композицию заливают в специальные формы, вакуумируют при 120°C - 0,5 ч и отверждают при 140°C - 12 ч.

Отвержденная композиция имеет свойства:

Разрушающее напряжение при растяжении	
(σ_p), МПа	24
Относительное удлинение, %	105
Разрушающее напряжение при сдвиге к стали ($\sigma_{сдв}$), МПа	22
Удельное объемное сопротивление, (ρ_v), ом·см	$9,6 \cdot 10^{14}$
ϵ при 20°C на частоте 10^6 Гц.	3,2
t_{90} при 20°C	0,0033
Термостойкость, °C	+160
Жизнеспособность при комнатной температуре	Не менее 1 г

Пример 2. Аналогично примеру 1 получена композиция при соотношении компонентов, мас. %:

Эпоксидно-диановая смола ЭД-16	15
Эпоксидно-новолачный блок-сополимер марки 6Э18Н40-0,5	33
Олигоэфируретандиэпоксид марки ППГ-ЗАК	52
Ее свойства:	
Разрушающее напряжение при растяжении	
(σ_p), МПа	23,8
Относительное удлинение (ϵ), %	110

Разрушающее напряжение при сдвиге к стали ($\sigma_{сдв}$), МПа

	21
Удельное объемное сопротивление (ρ_v) ом·см	$9,4 \cdot 10^{14}$
ϵ при 10°C на частоте 10^6 Гц.	3,6
t_{90} при 20°C	0,0035
Термостойкость, °C	+160
Жизнеспособность при комнатной температуре	Не менее 1 г
Пример 3.	
Эпоксидная смола ЭД-16	20
Эпоксидно-новолачный блок-сополимер марки Э18Н-40-0,5	30
Олигоэфируретандиэпоксид марки ППГ-ЗАК	50
Свойства композиции:	
Разрушающее напряжение при растяжении, (σ_p), МПа	23,5
Относительное удлинение (ϵ), %	100
Разрушающее напряжение при сдвиге к стали ($\sigma_{сдв}$), МПа	21,5
Удельное объемное сопротивление, (ρ_v), ом·см	$9,5 \cdot 10^{14}$
ϵ при 20°C на частоте 10^6 Гц	3,9
t_{90} при 20°C	0,0034
Термостойкость, °C	+160
Жизнеспособность при комнатной температуре	Не менее 1 г
Пример 4.	
Эпоксидная смола ЭД-16	10
Эпоксидно-новолачный блок-сополимер марки 6Э18Н40-0,5	30
Олигоэфируретандиэпоксид марки ППГ-ЗАК	50
Наполнитель- β -эвкрепитид	10
Свойства композиции:	
Разрушающее напряжение при растяжении, σ_p , МПа	29
Относительное удлинение, %	95
Разрушающее напряжение при сдвиге к стали ($\sigma_{сдв}$), МПа	24
Удельное объемное сопротивление, (ρ_v), ом·см	$9,5 \cdot 10^{14}$
ϵ при 20°C на частоте 10^6 Гц	3,1
t_{90} при 20°C	0,0036

Термостойкость, °С +160°С
 Жизнеспособность при комнатной температуре Не менее 1 г

Из таблицы сравнительных свойств видно, что предлагаемые композиции обладают прочностью более чем в 2 раза выше известных (относительное удлинение 105%, разрушающее напряжение при растяжении 24 МПа (без наполнителя) и 29 МПа (с наполнителем), у известных композиций - соответственно 38% и 12 МПа). Термостойкость предлагаемой композиции в 1,5 раза

превосходит термостойкость известной. Причем предлагаемая композиция более технологична в применении. Известные композиции - двухкомпонентные, т.е. требуют введения отвердителя непосредственно перед применением, жизнеспособность композиций с введенным отвердителем составляет 5-6 ч.

Предлагаемая композиция проста в изготовлении и в применении. Она не требует введения отвердителей, жизнеспособность готовой к применению композиции - не менее 1 г.

Сравнительные свойства предлагаемых и известных составов

Составы композиций	Свойства композиция					
	Относительное удлинение, %	Разруш. напряж.		Электрич. свойства	Термостойкость, °С	Жизнеспособность при 18-23°С
		при растяжении МПа	при сдвиге к стали МПа			
Известные						
Диановый эпоксиолигомер, мас. %	10-20					
Олигоэфирэпоксидный блок-олигомер, мас. %	40-65					
Олигоэфируретанди-эпоксид, мас. %	6-12	38	12	20,9	-	100
Аминофенольный отвердитель, мас. %	7-8					Несколько часов
Наполнитель, мас. %	Остальное					
Предлагаемые						
Эпоксидная смола ЭП-16, мас. %	10					
ЭНЭС марки 6Э18Н-40-0,5, мас. %	35	105	24	22	$9,6 \cdot 10^{14}$	3,2 0,0033 160
Олигоэфируретанди-эпоксид ППГ-ЗАК-55, мас. %						
№2. Эпоксидная смола ЭД-16, мас. %	15					
ЭНЭС марки 6Э18-40-0,5 мас. %	33	110	23,5	21	$9,2 \cdot 10^{14}$	3,6 0,0035 160
Олигоэфируретанди-эпоксид ППГ-ЗАК-52, мас. %						
№3. Эпоксидная смола ЭД-16, мас. %	20					
ЭНЭС марки 6Э18Н-40-0,5, мас. %	30					
Олигоэфируретанди-эпоксид ППГ-ЗАК, мас. %	50	100	23,8	21,5	$9,4 \cdot 10^{14}$	3,3 0,0034 160
№4. Эпоксидная смола ЭД-16, мас. %	10					
ЭНЭС марки 6Э18Н-40-0,5 мас. %	30					
Олигоэфируретанди-эпоксид ППГ-ЗАК-45, мас. %		95	29	24	$9,2 \cdot 10^{14}$	3,1 0,0036 160

Формула изобретения

Эпоксидная композиция, включающая эпоксидную диановую смолу, блок-олигоэфирэпоксид и олигоэфируретан-диэпоксид, отличающаяся тем, что, с целью повышения жизнеспособности смолы, ее термостойкости, разрушающего напряжения при растяжении и эластичности, в качестве блок-олигоэфирэпоксидной композиции содержит эпоксидно-новолачный блок-сополимер с содержанием эпоксидных групп 6-8%, гидроксильных групп 11-12% при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Эпоксидная диановая смола	10-20
---------------------------	-------

Олигоэфируретан-диэпоксид	50-55
Эпоксидно-новолачный блок-сополимер	30-35

5

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. К.И. Черняк. Неметаллические материалы в судовой и радиотехнической аппаратуре, Л., "Судострое-ние", 1970, с.50.
2. Авторское свидетельство СССР № 547463, кл. С 08 L 63/02, 1975.
3. Авторское свидетельство СССР № 467925, кл. С 08 I 3/16, 1975.

Составитель Н.Космачева
 Редактор И.Касарда Техред И.Гайду Корректор О.Билак

Заказ 8611/27 Тираж 514 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4