

УДК 678.84

ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Дзагахова А.В., Чигорина Т.М.

ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет

им. К. Л. Хетагурова»

Российская Федерация, 362025 Владикавказ, ул. Ватутина, 46

Факс: (8672) 544422. E-mail: tchigorina@mail.ru

Аннотация

Эпоксидные компаунды для герметизации оптоэлектронных приборов до настоящего времени не утратили актуальности и применяются на всех крупнейших предприятиях отрасли. В материалах статье приведена разработка состава оптически прозрачной композиции на основе эпоксидной смолы (диглицидиловый эфир D,L камфорной кислоты), содержащей новую добавку производного 2,6-диалкилфенола (4-(1,1,2-трициановинил)-2,6-ди-tert-бутилфенол). Исследованы физико-химические свойства полученных композиций. Установлено, что длительную жизнеспособность и отверждение оптических композиций – при температуре не выше 353°K обеспечивают отвердители, в состав которых входит диэтилен триамин, модифицированный бутилметакрилатом или диэтилен триамин. Для дальнейших исследований получен бесцветный отвердитель путем сополимеризации диглицидилового эфира и амина в эквимольном соотношении. При этом образуется аддукт, который при хранении переходит в твердый полимер сетчатой структуры. Для выбора режима отверждения состав исследовался на полноту отверждения при 80°С по методу измерения диэлектрической проницаемости образцов компаунда. Замечено, чем более "жестким" является режим отверждения, тем выше оптическая плотность среды (выше интенсивность окраски). Поэтому предпочтительнее использовать ступенчатый режим отверждения. Результаты проведенных исследований, представляют кривую, описывающую процесс стабилизации диэлектрической проницаемости. Стабилизация диэлектрической проницаемости для разрабатываемой композиции наступает через 5-6 часов после начала полимеризации. Это время было выбрано для полного отверждения композиции. Таким образом, режим отверждения композиции составляет 20°С - 24 часа "+" 80°С - 6 часов. С точки зрения процессов происходящих в компаунде и воздействия на него различных сред, проведена работа по определению влагостойкости компаунда, а также изучалось изменение физического состояния при повышенной температуре методами термического анализа. Установлено, что окраска разрабатываемых материалов обусловлена наличием в композициях феноксильных радикалов, для которых полимер служит матрицей. Образование радикалов происходит на молекулярном уровне и приводит к хорошей совместимости с матрицей полимера. Полученные нами композиции имеют спектральную характеристику отрезающего типа: непрозрачны в видимой области спектра, но пропускают излучение в ближней ИК области. Показатель преломления полученных композиций $n_D = 1,68$.

Abstract

Epoxy compounds for sealing optoelectronic devices to date have not lost their relevance and are used in all major enterprises of the industry. The article presents the development of the composition of an optically transparent composition based on epoxy resin (diglycidyl ether D, L camphor acid) containing a new additive derived from 2,6-dialkylphenol (4-(1,1,2-tricyanovinyl)-2,6-di-tert-butylphenol). The physicochemical properties of the compositions obtained were investigated. It has been established that long-term viability and curing of optical compositions - at a temperature not higher than 353°K provide curing agents, which include diethylenetriamine, modified butyl methacrylate or diethylene triamine. For further research, a colorless hardener was obtained by copolymerizing diglycidyl ether and amine in an equimolar ratio. This forms an adduct, which during storage becomes a solid polymer network structure. To select the curing mode, the composition was tested for completeness of curing at 80 ° C using the method of measuring the dielectric constant of the compound samples. It is noted that the more "hard" the curing mode is, the higher the optical density of the medium (the higher the color intensity). Therefore, it is preferable to use a stepped curing mode. The results of the research represent a curve describing the process of stabilization of the dielectric constant. Stabilization of the dielectric constant for the developed composition occurs 5-6 hours after the start of polymerization. This time was chosen to completely cure the composition. Thus, the curing mode of the composition is 20°С - 24 hours "+" 80°С - 6 hours. From the point of view of the processes occurring in the compound and the impact on it of various environments, work was carried out to determine the moisture resistance of the compound, and the change in physical state at elevated temperature was studied by thermal analysis methods. It was established that the

color of the materials being developed is due to the presence in the composites of phenoxyl radicals, for which the polymer serves as a matrix. The formation of radicals occurs at the molecular level and leads to good compatibility with the polymer matrix. The compositions obtained by us have a spectral characteristic of a cutting type: they are opaque in the visible region of the spectrum, but transmit radiation in the near IR region. The refractive index of the compositions obtained is $n_D = 1.68$.

Ключевые слова: оптически прозрачные эпоксидные композиции, цианвинильные производные 2,6-диалкилфенолов, аминные отвердители, пластификаторы.

Keywords: optically transparent epoxy compositions, cyanvinyl derivatives of 2,6-dialkylphenols, amine hardeners, plasticizers.

В разработке современных полупроводниковых и оптоэлектронных изделий, важно подбирать полимерные материалы не только выполняющих функции защиты конструкции в эксплуатационных условиях, но и обеспечивающих функционирование приборов. Для разработки полимерных материалов (композиций) требуется исследование свойств компонентов и составов на их основе, определение параметров, которые обеспечивают необходимые свойства в процессе переработки и эксплуатации. Несмотря на прогресс в синтезе эпоксидных смол, отвердителей, катализаторов и других добавок, используемых в производстве герметизирующих материалов для интегральных микросхем - исследований и разработок в области создания композиций с заданным комплексом свойств весьма малочисленно. Работы, направленные на поиск и создание новых полимерных материалов с заданными свойствами, в настоящее время актуальны и перспективны. Системы, включающие мономерные продукты полезны и интересны как модельные системы, позволяющие установить закономерности реакций отверждения, (очень сложно идентифицируемых при применении промышленных смол), и как самостоятельные композиции, значительно превосходящие по своим свойствам составы, полученные из серийных продуктов.

Создание эффективных веществ для модификации и защиты современных оптоволоконных материалов, для создания композиционных материалов специального назначения - является актуальной задачей химии и полимерного материаловедения. Актуальность исследований в области соединений, содержащих фрагменты пространственно-затрудненных (экранированных) фенолов, обусловлена как особенностями их строения и поведения в химических превращениях, так и широким диапазоном их применения в ряде отраслей промышленности, особенно, при создании полимерных композиций с заданным комплексом оптических и физико-механических свойств.

Постановка задач настоящего исследования обусловлена стремлением к созданию системного подхода в области поиска перспективных промышленных материалов нового поколения на основе экранированных фенолов, способных повысить надежность и конкурентоспособность отечественных изделий электронной техники.

Эпоксидные компаунды для герметизации оптоэлектронных приборов до настоящего времени не утратили актуальности и применяются на всех крупнейших предприятиях отрасли: ЗАО "Светлана-Оптоэлектроника" (г. Санкт-Петербург), ОАО "ПРОТОН" (г. Орел), ООО НПЦ ОЭП "ОПТЭЛ" (г. Москва), ЗАО "ПЛАНЕТА-СИД" (г. Великий Новгород), ОАО "НИИПП" (г. Томск) и т.д. [1, 2].

В данной работе проведены исследования по созданию оптически прозрачные композиций на основе эпоксидной смолы (диглицидиловый эфир D,L-камфорной кислоты; ДГКК), имеющих следующий состав:

Эпоксидная смола марки ДГКК - 80 весовых частей.

Отвердитель диэтилентриамин (ДЭТА) - 14 весовых частей.

Пластификатор дибutilфталат(ДФФ) - 6 весовых частей.

Циановинилпроизводное 2,6-диалкилфенола [4-(1,1,2-трициановинил)-2,6-ди-трет-бутилфенол] – от 0,1 до 1 весовых частей.

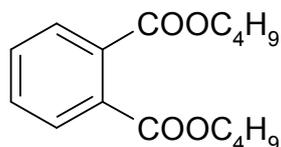
Предлагаемые нами материалы могут найти применение в оптоэлектронике для герметизации отдельных светодиодов либо кластеров светодиодов, работающих в условиях температурных перепадов и с различной степенью диффузности излучения. Также нами предполагается, что разработанные материалы могут применяться в качестве материалов для квантовой электроники и оптики, предназначаться для изготовления полимерных активных элементов (ПАЭ) лазеров, пассивных оптических элементов (линз, дисперсионных фильтров, планарных волноводов) и клеев.

Нами проведены исследования по определению режимов отверждения, оптических характеристик разработанных материалов на основе эпоксидных смол. С точки зрения процессов происходящих в компаунде и воздействия на него различных сред, проведена работа по определению влагостойкости компаунда, а также изучалось изменение физического состояния при повышенной температуре методами термического анализа [3, 4].

Эпоксидные составы на основе ДГКК, не влияют на органолептические свойства жидкостей. Миграция эпихлоргидрина колеблется от практического отсутствия до нескольких мг/л. Возможна миграция отвердителя. Выделение дибutilфталата и ацетона не выявлено.

Известно, что в качестве пластификатора эпоксидных смол применяется дибutilфталат ДБФ (нейтральный пластификатор, не участвует в процессе полимеризации) - прозрачная светлая маслянистая жидкость со слабым запахом. Количество добавляемого пластификатора - 10-20% от объёма композиции в зависимости от требований пластичности отверждённой смолы.

Разбавитель, пластификатор дибутилфталат (ДБФ) оказывает некоторое пластифицирующее действие благодаря боковым цепям, которые несколько понижают плотность поперечных связей.



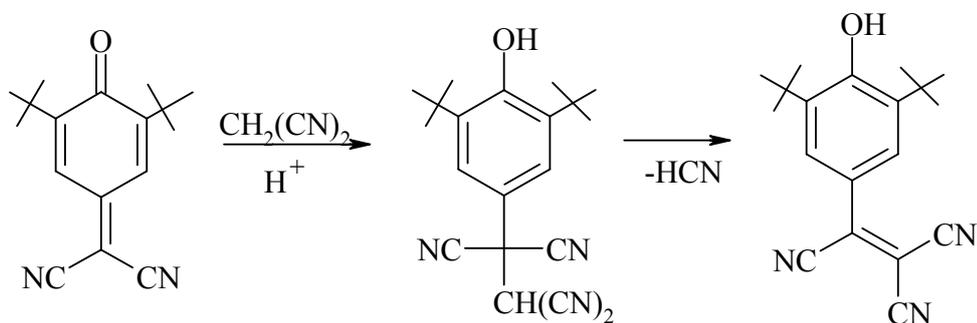
Это улучшает стойкость к термоудару и адгезию материала. При старении систем на основе эпоксидных смол, пластификатор (ДБФ) не обнаруживает тенденции к миграции.

4-(1,1,2-трициановинил)-2,6-ди-трет-бутилфенол содержит в *para*-положении сильные электроотрицательные группы. При взаимодействии даже со слабыми нуклеофилами происходит образование свободных феноксильных радикалов. Это свойство было использовано для получения окрашенных оптически прозрачных эпоксидных композиций, отверждаемых в присутствии полиаминов.

Циановинильные производные предполагается получать по следующим схемам:

Схема 1

4-(1,1,2-трициановинил)-2,6-ди-трет-бутилфенол



Образующееся на первой стадии тетрацианоэтиленовое производное легко в процессе реакции теряет HCN, давая трициановинилфенол.

ЭПР спектр 4-(1,1,2-трициановинил)-2,6-ди-трет-бутилфеноксильного радикала свидетельствует о делокализации неспаренного электрона, как по фенольному фрагменту, так и по трициановинильной группе в *para*-положении.

Из данных спектроскопии ЭПР можно определить и обосновать механизм окисления экранированных фенолов: $-e$, $-H^+$ (схема 2), включающую образование катион-радикала и феноксильного радикала.

Схема 2

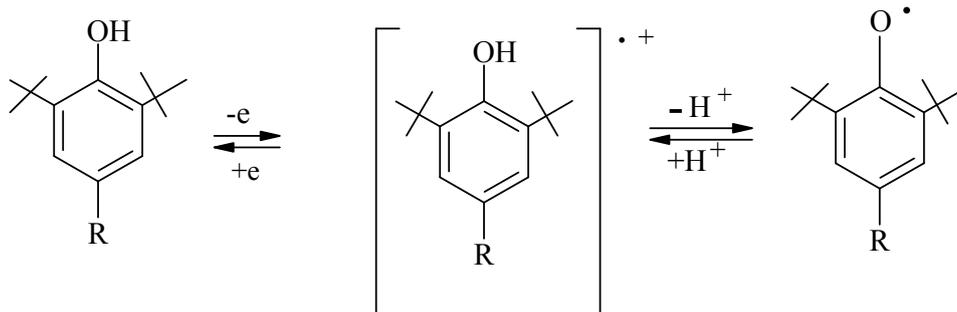
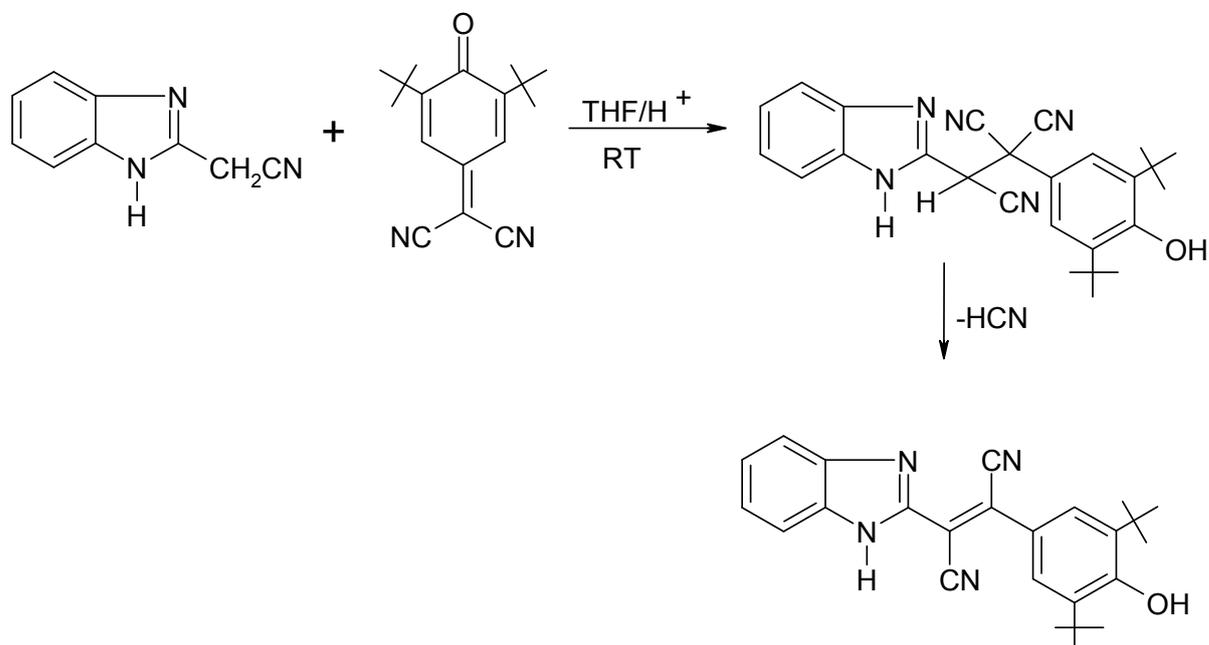
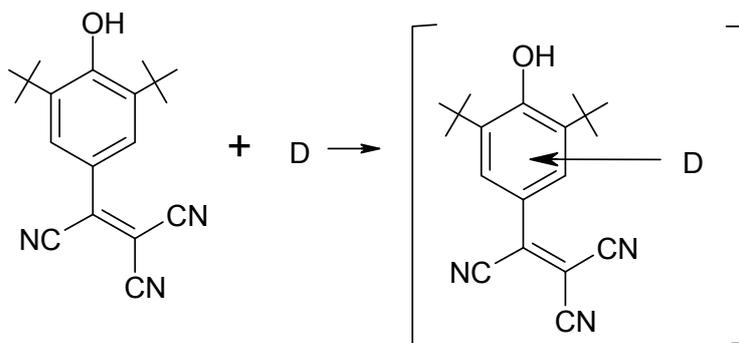


Схема 3

4-(2-бензимидазол-ил-1,1-дициановинил)-2,6-ди-трет.-бутилфенол



Трициановинилфенол – сильный акцептор, амины – доноры электронов. Образование такого комплекса с переносом заряда и обуславливает окраску в матрице полимера из эпоксидных смол, отверждаемых аминами.



Синтезированные нами циановинильные производные 4,6-ди-трет.-бутил-фенолов хорошо совмещаются с компонентами эпоксидных композиций, не обесцвечиваются.

Из обзора имеющихся данных в области химии пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ) пришли к заключению, что окраска материалов обусловлена наличием в композитах феноксильных радикалов, для которых полимер служит матрицей. Образование радикалов происходит на молекулярном уровне и приводит к хорошей совместимости с матрицей полимера [3, 5, 6]. Полученные нами материалы можно также рекомендовать как высокотемпературные оптические эпоксидные компаунды и клеи для оптико-электронного приборостроения. Отличительной особенностью композиций является высокая стойкость к воздействию температуры вплоть до 200⁰С и выше, поэтому они могут быть рекомендованы для герметизации мощных светоизлучающих диодов и волоконно-оптических жгутов спецтехники.

Проведена работа по выбору режима отверждения разрабатываемых композиций на основе диглицидилового эфира D,L-камфорной кислоты.

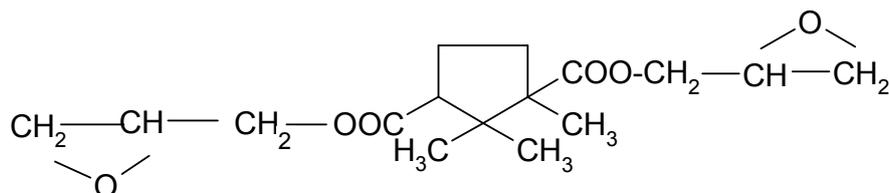
Диэтилентриамин (ДЭТА) - низкотемпературный отвердитель позволяющий проводить отверждение эпоксидных смол при температуре 20-80⁰С

Выбран ступенчатый режим отверждения: первоначальная выдержка при 20⁰С в течение 24 часов. Для полного отверждения, обычно системы с аналогичным отвердителем дополнительно прогревают при 80⁰С.

Для выбора режима отверждения состав исследовался на полноту отверждения при 80⁰С по методу измерения диэлектрической проницаемости образцов компаунда.

Результаты проведенных исследований, представляют кривую, описывающую процесс стабилизации диэлектрической проницаемости. Стабилизация диэлектрической проницаемости для разрабатываемой композиции наступает через 5-6 часов после начала полимеризации. Это время было выбрано для полного отверждения композиции. Таким образом, режим отверждения композиции составляет 20⁰С - 24 часа "+" 80⁰С - 6 часов.

Для исследования и разработки, эпоксидных оптически прозрачных композиций в качестве основы был выбран диглицидиловый эфир D,L-камфорной кислоты:



Более сложной задачей является поиск отвердителей в виде оптически прозрачных бесцветных, негигроскопичных продуктов с низкой летучестью и активностью. Оптические

клеи с введенным отвердителем должны длительно храниться при комнатной температуре и быстро отверждаться при температурах не выше 353⁰К, при этом вводимый отвердитель не должен быть токсичным и не ухудшать прозрачность композиции в процессе полимеризации и при дальнейшей эксплуатации. Такие отвердители могут быть получены модификацией алифатических полиаминов, например выпускаемого в виде низковязкой жидкости диэтилентриамин (ДЭТА):



ДЭТА, также как и диглицидиловые эфиры, является индивидуальным мономером, что позволяет осуществлять легко контролируемый синтез продуктов с заданной структурой. Например, водород первичной аминогруппы ДЭТА достаточно легко вступает в реакцию с эпоксидными и непредельными соединениями. Для дальнейших исследований получен бесцветный отвердитель путем сополимеризации диглицидилового эфира и амина в эквимолярном соотношении. При этом образуется аддукт, который при хранении переходит в твердый полимер сетчатой структуры.

Процесс получения бесцветных эпоксиполимерных материалов зависит от многих факторов: режима отверждения (температуры, времени), типа отверждающей системы, катализатора и т.д. Замечено, чем более "жестким" является режим отверждения, тем выше оптическая плотность среды (выше интенсивность окраски). Поэтому предпочтительнее использовать ступенчатый режим отверждения: предварительную ступень проводить при меньшей температуре, а доотверждение - при большей температуре.

Разрабатываемые и предлагаемые нами материалы на основе эпоксидных смол с добавками циановинильных производных 2,6-ди-трет.-бутилфенола могут найти применение при изготовлении клеевых и заливочных композиций в электротехнике, как связующее для производства стеклопластиковых изделий. Смолы в отверждённом состоянии имеют повышенную хрупкость, поэтому для увеличения эластичности (морозостойкости) и снижения хрупкости отверждённой композиции необходимо вводить пластификаторы (дибутилфталат, полиэферы) или алифатические эпоксидные смолы (ДЭГ-1). Время (продолжительность) желатинизации эпоксидных материалов - это параметр (его называют также время (точка) гелеобразования, Gel Initial cure), который определяет стадию перехода смеси эпоксидной смолы с отвердителем из жидкого состояния в студнеобразное (желеобразное). В результате в объеме жидкости возникает пространственная структурная сетка. Не менее важный параметр, определяющий рабочий цикл использования эпоксидной

композиции, - ее жизнеспособность (продолжительность времени нахождения смеси в жидком состоянии, Liquid Open time).

В заключении можно сказать, что в ходе проведенного исследования:

- разработан новый оптически прозрачный эпоксидный композит ($n_D=1,68$);
- установлено, что длительную жизнеспособность и отверждение оптических композиций – при температуре не выше 353^0K обеспечивают отвердители, в состав которых входит диэтилентриамин, модифицированный бутилметакрилатом или диэтилентриамин;
- рассмотрены и предлагаются рецептуры эпоксидной композиции, низкотемпературного отверждения на основе диглицидилового эфира D,L - камфорной кислоты, содержащие в своем составе производные 2,6- диалкилфенолов, а именно, 4-(1,1,2-трициановинил)-2,6-дигрет-бутилфенол.

Список литературы

1. Зубкова З.А., Стецюк М.Ф., Георгица Т.А. Модифицированные аминные отвердители эпоксидных смол и материалы на их основе. // Клеи. Герметики, технологии. - №12. -2009. – С. 12-17.
2. Тодосийчук Т.Т., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я., Косянчук Л.Ф. Особенности формирования оптически-прозрачного фотоотверждаемого клея-компаунда с высоким показателем преломления. // Клеи. Герметики, технологии. - №10. -2009. – С. 2-8.
3. Горбунов А.И., Чигорина Т.М. Синтез радикальных красителей ряда пространственно-затрудненных фенолов //Материалы тезисов докладов XVII Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург. –2007. – С. 267.
4. Чигорина Т.М. Фенилтриорганосиланы в качестве модифицирующих добавок для кремнийорганических композиций. // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. - 2017.- № 12-1. - С. 5-7.
5. Чигорина Т.М. Сшивающие агенты для герметиков на основе кремнийорганических каучуков. // В сборнике: Современные проблемы гуманитарных и естественных наук. - Материалы XXIX международной научно-практической конференции. - Научно-информационный издательский центр "Институт стратегических исследований". - 2016. - С. 18-21.
6. Каболова Е.Г., Чигорина Т.М. Фотохимическая модификация полимерных композиций пространственно-затрудненными перимидинами. // В книге: Успехи синтеза и комплексообразования. - Тезисы докладов I Всероссийской молодежной школы-конференции. - Российский университет дружбы народов. - 2016. - С. 120.