На правах рукописи

ПЛАКУНОВА ЕЛЕНА ВЕНИАМИНОВНА

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ**

Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Саратов - 2005

ОБЩАЯ ХАРАТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Автомобильная, электротехническая и другие области промышленности предъявляют высокие требования к полимерным композиционным материалам.

Эпоксидные композиции, применяемые в качестве пропиточных и заливочных компаундов должны обладать невысокой вязкостью, эластичностью, а также заданным уровнем физико-механических, теплофизических и электрических свойств. Поэтому особую значимость и актуальность представляет выбор модификаторов полифункционального действия, а также наполнителей для направленного регулирования свойств эпоксидных материалов в том числе пониженной горючести.

Целью работы: разработка составов, технологии и свойств эпоксидных композиций пониженной горючести, в том числе с использованием техногенных отходов различных производств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

* анализ свойств применяемых компонентов;
* изучение взаимодействия компонентов в составе композиции;
* исследование влияния компонентов на кинетику отверждения эпоксидного олигомера;
* определение влияния исследуемых компонентов на реологические свойства эпоксидного олигомера;
* изучение физико-механических свойств разработанных составов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

* установлено наличие химического взаимодействия компонентов композиции, подтвержденное методами инфракрасной спектроскопии и термогравиметрического анализа;
* установлена взаимосвязь свойств применяемых замедлителей горения с процессами структурообразования эпоксидных полимеров;
* доказано влияние замедлителей горения на процессы пиролиза и горение эпоксидного олигомера и определен механизм огнезащиты;
* изучено влияние наполнителей на формирование структуры эпоксидного олигомера;
* определено влияние замедлителей горения и наполнителей на комплекс эксплуатационных свойств эпоксидных компаундов.

Практическая значимость работы заключается в разработке составов эпоксидных композиций пониженной горючести, с требуемыми диэлектрическими и физико-механическими свойствами.

На защиту выносятся следующие основные положения:

* комплексные исследования по оценке свойств замедлителей горения, взаимосвязь химического состава применяемых замедлителей горения с формированием структуры эпоксидного олигомера, процессами при пиролизе и горении и комплексом свойств эпоксидных композитов;
* особенности формирования структуры и свойств в наполненных эпоксидных материалах.

Достоверность и обоснованность результатов исследования подтверждается комплексом независимых и взаимодополняющих методов исследования: термогравиметрического анализа (ТГА), инфракрасной спектроскопии (ИКС), дифференциально-интегрально-сканирующей калориметрии (ДИСК) и стандартных методов испытаний технологических, физико-механических, теплофизических и электрических свойств.

Апробация результатов работы. Результаты работы доложены на 4 Международных и Всероссийских конференциях: III Международной конференции «Композит-2004» (Саратов, 2004), 2-ой Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2004), 3-ей Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2005), 2-ой Всероссийской конференции молодых научных «Актуальные проблемы электрохимических технологий» (Саратов, 2005)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 2 статьи в центральных изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка использованной литературы.

**СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Введение содержит обоснование актуальности темы, цели и задачи исследований, научную новизну и практическую значимость работы.

**Глава 1. Литературный обзор**

Проведен анализ литературы по современному состоянию проблемы создания эпоксидных полимеров пониженной горючести. Анализом и обобщением литературных данных установлено, что большинство используемых модификаторов не обеспечивает заданного комплекса свойств, предъявляемых к пропиточным и заливочным компаундам, применяемым во многих отраслях промышленности.

**Глава 2. Объекты, методики и методы исследования**

В работе использовали: эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отвержденный полиэтиленполиамином (ПЭПА) (ТУ6-02-594-85). В качестве модификаторов применялись: фосфорсодержащий диметилакрилат – ФОМ-2 (ТУ 6-02-3-338-88), фосполиол – ФП (ТУ 2226-115-00210045-2000), фостетрол – ФТ (ТУ 6-02—1022-80), фосдиол – ФД (ТУ 6-02-1329-86). В качестве наполнителей использовались: кубовый остаток – отход производства поликапроамида, гальваношлам – отход гальванических ванн производства свечей зажигания и тальк.

**Глава 3. Эпоксидные компаунды пониженной горючести, модифицированные фосфорсодержащими замедлителями горения**

В качестве замедлителей горения (ЗГ) для коксующихся полимеров, к которым относятся эпоксидные связующие, эффективнее использовать фосфорсодержащие ЗГ. В связи с этим, в исследованиях применялись фосфорсодержащие соединения: фосдиол А (ФД), фостетрол I (ФТ), фосполиол II (ФП) и фосфорсодержащий диметилакрилат (ФОМ).

В связи с тем, что данные соединения выпускаются на опытном заводе по ТУ, и для оценки их дальнейшего взаимодействия с эпоксидным олигомером проведено исследование их химического состава методом ИКС.

В спектрах ФП, ФТ, и ФД отмечено наличие полос поглощения ОН, СН3 групп, групп ≡Р=О, –Р-О-С, что полностью подтверждает химический состав.

ИК-спектр фосфорсодержащего диметилакрилата (ФОМ) показал наличие также полос поглощения групп: карбоксильной, С=О (1720 см-1), двойной связи –С=С- (1636 см-1). Кроме того, обнаружен пик поглощения (3484см-1) групп ОН, отсутствующих у ФОМа, что связано с содержанием в ФОМе гидрохинона, являющегося ингибитором полимеризации ФОМа, рис 2.

Для практического использования эпоксидных композиций большое значение имеют их реологические свойства, в частности, вязкость, которая определяет ряд технологических параметров: текучесть состава, возможность образования равномерного слоя при формировании покрытий и пропитки, например, витков катушек и т.д.

Диановые ЭС характеризуются невысокой начальной вязкостью, составляющей 28 Па⋅с.

Экспериментально (вискозиметрически) и расчетами доказано, что применение модификаторов снижает вязкость исходного олигомера с 28 до 6-19 Па·с за счет увеличения молекулярной подвижности системы, табл.1.

Таблица 1

Влияние состава композиции на вязкость и степень превращения эпоксидных композиций, отвержденных ПЭПА 15 (масс.ч.)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Состав материала, масс. ч., на 100 масс. ч. ЭД-20 | Вязкость,η, Па⋅с | Степень превращения, Х, % |
| Т=250С,τ=24 ч. | Т=900С,τ=1 ч. | Т=900С,τ=3 ч. |
| ЭД-20 | 28\* | 88 | 94 | 99 |
| Фосполиол | 9\* | - | - | - |
| ЭД-20+40ФП | 16,5 | 81 | 86 | 90 |
| Фостетрол | 3,9\* | - | - | - |
| ЭД-20+40ФТ | 10,5/6,5\* | - | 87 | 92 |
| Фосдиол | 0,8\* | - | - | - |
| ЭД-20+40ФД | 5,9/2,8\* | 85 | 87 | 92 |
| ФОМ | 6,3\* | - | - | - |
| ЭД-20+20ФОМ | 19,5/12\* | 99,5 | 99,7 | - |
| ЭД-20+20ФД+20ФОМ | 9,4 | 87 | 95,9 | - |

Примечание: \* - определены вискозиметрически

Введение в эпоксидный олигомер ФОМа повышает температуру отверждения до 1400С, а время гелеобразования сокращается до 16 мин. Аналогичное влияние ФОМа проявляется в эпоксидной композиции, модифицированной ФД, что связано с образованием химических связей между функциональными группами ФОМа и эпоксидного олигомера.

Исследование степени отверждения показало, что максимально возможная степень отверждения достигается при наличии ФОМа при «холодном» отверждении, в присутствии других соединений – только при термообработке, табл.1.

В эпоксидных композициях, содержащих ФД и ФТ отмечены пики валентных колебаний групп ОН, Р=О, Р-О-С-, имеющихся у ЗГ, а также обнаружено образование полосы поглощения при 1183 см-1, соответствующей валентным колебаниям группы –СО- простой эфирной связи –СН2-О-СН2, отсутствующей у ЗГ и ЭД-20, рис.3. Образование этих групп, подтверждает химическое взаимодействие между эпоксидным олигомером и данными ЗГ. Наличие химического взаимодействия ФД и ФТ с эпоксидным олигомером подтверждается также высокими значениями энергии активации деструкции, табл.3.

В эпоксидной композиции, содержащей ФОМ, обнаружено отсутствие пика валентных колебаний –С=С- (1636 см-1), принадлежащего ФОМу. Появление новых пиков (1150-1070 см-1) группы С-О-С алифатического эфира свидетельствует о том, что ФОМ взаимодействует с эпоксидным олигомером по гидроксильным группам с раскрытием двойной связи.

Методом ДИСК определено наличие высокого значения интегрального теплового эффекта в композиции ФД+ПЭПА. Поэтому, вероятнее всего, в композиции ФД взаимодействует не только с эпоксидным олигомером, но и с ПЭПА, а ФОМ – только с эпоксидным олигомером, табл.2.

### Таблица 2

Интегральный тепловой эффект образования эпоксидных композиций

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ЭД-20 | Площадь теплового эффекта, S, град⋅с/г | Интегральный тепловой эффект, Qр, Дж/г | Объемное электрическое сопротивление, ρv, Ом | Поверхностное электрическое сопротивление, ρs, Ом⋅м |
| ЭД-20+15ПЭПА | 33456,0 | 906,7 | 2,16·1012 | 8,16·1011 |
| ФД+ПЭПА | 23609,0 | 639,8 | - | - |
| ФОМ+ПЭПА | 6952,6 | 188,4 | - | - |
| ЭД-20+40ФД+15ПЭПА | 5826,9 | 157,9 | 1,57·1011 | 1,48·1011 |
| ЭД-20+20ФОМ+15ПЭПА | 17261 | 368,5 | 1,49·109 | 1,5·1012 |
| ЭД-20+20ФД+20ФОМ+15ПЭПА | 22711,0 | 615,5 | 1,2·1012 | 9,6·1013 |

Влияние ЗГ на процессы пиролиза и горения эпоксидного полимера определяли методом ТГА. Применяемые ЗГ ФП, ФТ и ФД относятся к достаточно термостойким соединениям и разлагаются в температурном интервале, близком к температуре разложения эпоксидной смолы. Это может обеспечивать эффективное влияние данных ЗГ на процессы горения эпоксидной смолы, табл.3.

Влияние исследуемых ЗГ на поведение эпоксидной смолы при пиролизе проявляется в следующем:

* повышается термоустойчивость материала, что подтверждается возрастанием температуры начала деструкции;
* увеличивается выход карбонизованного остатка по окончании основной стадии деструкции, соответственно, снижается количество летучих продуктов, табл.;
* значительно увеличивается энергия активации процесса деструкции;
* снижаются скорости потерь массы.

Таблица 3

Данные ТГА и горючести эпоксидных компаундов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ЭД-20 | Тнач.,оС | КО, % | Δm, % | Еа, кДж/моль |
| ЭД-20+15ПЭПА | 200 | 53(390оС) | 78 | 95 |
| Фосполиол | 230 | 34(350оС) | - | 148 |
| ЭД-20+40ФП+15ПЭПА | 215 | 58(360оС) | 0,9 | 69 |
| Фостетрол | 260 | 35(350оС) | - | 81 |
| ЭД-20+40ФТ+15ПЭПА | 220 | 57(355оС) | 1,4 | 158 |
| Фосдиол | 260 | 26(350оС) | - | 102 |
| ЭД-20+40ФД+15ПЭПА | 275 | 54(345оС) | 0,8 | 823 |
| ФОМ | 180 | 28(380оС) | - | 297 |
| ЭД-20+20ФОМ+15ПЭПА | 230 | 49(365оС) | 4,0 | 85 |

Выявленное влияние ФП, ФТ и ФД на термолиз эпоксидной смолы проявляется и в поведении материала при горении.

Образцы испытаны при горении на воздухе с применением методов «огневой трубы» и «керамической трубы». Результаты испытаний, полученных обоими методами, коррелируют, табл.3, 4. Образцы, содержащие ЗГ, не поддерживают горение на воздухе, а большие потери массы (0,6-4%) связаны с некоторой деструкцией полимера. Следовательно, все разработанные составы относятся к классу трудногорючих, так как в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 к этому классу относятся материалы, для которых Δt<60оC и Δm<60%.

# Таблица 4

## Показатели горючести эпоксидных композиций

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Состав материала, масс. ч., на 100 масс. ч. ЭД-20 | Приращение температуры, ΔТ, оС | Потери массы, Δm, % |
| ЭД-20+15ПЭПА | +650 | 80 |
| ЭД-20+40ФД+15ПЭПА | -20 | 0,15 |
| ЭД-20+40ФОМ+15ПЭПА | -10 | 0,21 |
| ЭД-20+20ФД+20ФОМ+15ПЭПА | -30 | 0,31 |
| ЭД-20+40ФД+20ФОМ+15ПЭПА | -40 | 0,35 |

Так как модификаторы влияют на процессы структурообразования эпоксидных композиций, следовательно, возможно изменение их физико-механических свойств.

Введение 40 масс.ч. ФД приводит к увеличению разрушающего напряжения при изгибе в 3 раза, и к удару – в 2 раза, табл.5.

Композиции, содержащие как ФОМ, так и одновременно ФОМ и ФД, обладают более высокой устойчивостью к ударным нагрузкам. При испытаниях на изгиб образцы не разрушаются при прогибе на 1,5 толщины, и напряжение при изгибе составляет 92 и 62 МПа соответственно, табл.5.

Таблица 5

Физико-механические свойства эпоксидных композиций

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Состав материала, масс. ч., на 100 масс. ч. ЭД-20 | σи, МПа | ауд, кДж/м2 | ТВ, оС |
| ЭД-20+15 ПЭПА | 17 | 5 | 115 |
| ЭД-20+40 ФП+15 ПЭПА | 58 | 3 | >200 |
| ЭД-20+40 ФТ+15 ПЭПА | 16 | 2 | >200 |
| ЭД-20+40 ФД+15 ПЭПА | 69,6 | 12,6 | >200 |
| ЭД-20+20 ФОМ+15 ПЭПА | 91,8\* | 15,2 | >200 |
| ЭД-20+40 ФД+20 ФОМ+15 ПЭПА | 71,1 | 14,3 | >200 |
| ЭД-20+20 ФД+20 ФОМ+15 ПЭПА | 62,4\* | 12,95 | >200 |

Примечание: \* - прогиб на 1,5 толщины.

Анализ физико-химических, физико-механических свойств, а также поведение материалов при пиролизе и горении показал, сто разработанные составы могут применяться в качестве пропиточных и заливочных компаундов пониженной горючести.

**Глава 4. Наполненные эпоксидные композиции с пониженной горючестью**

В качестве дисперсных наполнителей в работе использовались: кубовый остаток, гальванический шлам и тальк. Использование отходов целесообразно экономически и решает экологические проблемы.

Для оценки возможности использования данных отходов в качестве наполнителя для полимерных композиционных материалов определен ряд их свойств: гранулометрический состав, насыпная и истинная плотности, поведение при воздействии повышенных температур.

Кубовый остаток и шлам полидисперсны. В качестве наполнителя для эпоксидных смол рекомендуется использовать фракцию с размером частиц ≤140 мкм, так как она характеризуются большей удельной поверхностью, табл.6, обеспечивающей лучшее взаимодействие наполнителя и связующего.

Таблица 6

Свойства наполнителей

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наполнитель | Плотность, ρ, кг/м3 | Насыпная плотность,ρнас., кг/м3 | Удельная поверх-ность,S, м2/кг | Потери при сушке или термообработке, % |
| Шлам высушенный | 5100 | 1111 | 679,4 | 85,2 |
| Фракции с dч≤140 мкм | 5100 | 1000 | 712,3 | - |
| Шлам с dч≤140 мкм термообработанный при 200оС 120 мин | 5100 | 870 | 882,6 |  25 |
| КО с dч≤140 мкм | 1050 | 526 | 1150,2 |  3,6 |
| Тальк | 1800 | 800 | - |  0,8 |

Методом ИКС проведен анализ исследуемых соединений, рис.4.

Кубовый остаток многокомпонентен и состоит из олигомеров капролактама, значительную часть которых составляют линейные и циклически димеры и тримеры. В ИК-спектрах кубового остатка отмечены пики валентных колебаний групп СН2, NH, NH-С=О, что полностью подтверждает его химический состав.

Данные ИКС талька также полностью подтверждают его состав.

В составе высушенного шлама имеются гидроксильные группы (3408, 73 см-1), что свидетельствует о присутствии в составе шлама гидроксидов металлов, а также группы NO3-2 (1401 см-1), CO3-2 (1488,49 см-1), Al-O-Al (Si-O-Si) (1042,53 см-1), Cu-O-Cu (1088 см-1), значительное количество небольших пиков при длинах волн 500-700 см-1 - неидентифицированно, рис.4.

Методом оптической микроскопии определено наличие в составе высушенного шлама частиц различного цвета: белого, желтого и красного. В связи с этим проведен спектральный анализ данных частичек. Установлено, идентичность пиков всех частиц при длинах волн 1500-3400 см-1 и существенные различия при длинах волн 400 - 1500 см-1. Так, в спектрах частиц белого цвета длины волн 1042,48 см-1 могут соответствовать колебаниям Al-O-Al, Si-O-Si групп, а в спектрах частиц красного цвета пик при 1088 см-1, может быть вызван колебаниями Cu-O-Cu, а желтого - Cr.

Эмиссионным спектральным анализом установлено наличие в составе шлама кроме указанных элементов также Fe, Zn, Cr, Ni, Al, Cu, Mg, Na,Ca, Si.

Элементным анализом определено количество основных элементов в шламе составе шлама, табл.7.

Таблица 7

Химический состав исходного шлама

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Химический состав шлама | Cr(OH)3 | Ni(OH)2 | Zn(OH)2 | Fe(OH)3 | Влажность | Примеси |
| Содержание элементов, % масс | 6,7 | 6,0 | 13,4 | 61,8 | 85,2 | сульфаты, хлориды, аммоний |

Поведение применяемых наполнителей при воздействии повышенных температур исследовалось методом ТГА, табл.8.

###### Таблица 8

Данные ТГА наполнителей

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вещество | Основные стадии термолиза | Потери массы массы, % при температурах ,оС |
| Тн-Тк , оС Тн | mн - mк , % mн | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
| Шлам исходный (сухой) | 80-280140 | 9-2218 | 3 | 13 | 19 | 24 | 26 | 27 |
| Шлам, обрабтанный при 200оС | 80-280120 | 7-1916 | 3 | 11,5 | 16 | 20 | 21 | 21 |
| Шлам, обработанный при 250оС | 80-280220 | 3-85 | 0 | 2,5 | 5 | 8,5 | 10 | 10,5 |
| Кубовый остаток |  |  | 4 | 16 | 42 | 64 | - | - |

Для повышения термостойкости шламов проводили их термообработку при температурах 200оС в течение 120 минут и 250оС в течение 60 минут. Для высушенного шлама и шламов, обработанных при температуре 200 и 250оС характерны одинаковые температуры начала деструкции, и только температура термообработки 250оС обеспечивает значительное уменьшение ~ в 4 раза потерь массы, табл.7.

Кубовый остаток является термостойким наполнителем (Тн=260оС), видимо за счет наличия в его составе циклических структур, табл.7.

Введение кубового остатка и талька способствует повышению вязкости исходного эпоксидного олигомера. Влияние гальваношлама на вязкость композиций проявляется в меньшей степени, табл.9.

Применение модификаторов, хорошо совместимых с олигомером оказывает пластифицирующее действие на наполненные эпоксидные композиции, так как видимо наряду с пластификацией, уменьшается адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз. Снижение вязкости улучшает условия контакта связующего с наполнителем и технологичность переработки состава.

Действие наполнителей на процессы структурообразования эпоксидных композиций весьма неоднозначно, что обусловлено в значительной степени различной активностью наполнителей.

Таблица 9

Влияние наполнителей на вязкость и степень отверждения эпоксидных композиций

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Состав | Вязкость, Па·с | Степень превращения, % |
| Т=250С,τ=24 ч. | Т=900С,τ=1 ч. | Т=900С,τ=3 ч. |
| ЭД-20 | 28 | 88 | 94 | 99 |
| ЭД-20+20КО | 62/53,2\* | 80 | 87 | 90 |
| ЭД-20+20КО+40ФТ | 5 | - | 79 | 83 |
| ЭД-20+20КО+40ФД | 5 | 80 | 89 | 91 |
| ЭД-20+20 тальк | 87 | 94 | 99 | - |
| ЭД-20+20 тальк +20ФД | 31 | 92 | 96 | 98 |
| ЭД-20+20 тальк +20ФОМ | 44 | 93 | 94 | 99 |
| ЭД-20+20 тальк+20ФД+20ФОМ | 20 | 87 | 98 | - |
| ЭД-20+20Шл\* | 58 | 85 | 98 | - |
| ЭД-20+20Шл\*+20ФД | 22 | 71 | 77 | 99 |
| ЭД-20+20Шл\*+40ФД | 9 | 82 |  | 97 |
| ЭД-20+20Шл\*+20ФОМ | 34 | 93 | 96 | - |
| ЭД-20+20Шл\*+20ФД+20ФОМ | 16 | 92 | 99 | - |

Изучение кинетики отверждения показало, что введение кубового остатка в ЭД-20 ускоряет процесс отверждения, что проявляется в некотором уменьшении времени гелеобразования (с 60 до 50 мин), и снижении максимальной температуры реакции отверждения со 119оС до 92оС.

Тальк аналогично КО ускоряет процесс структурообразования, уменьшая время гелеобразования до 40 мин., при увеличении максимальной температуры отверждения до 150оС.

Исходный шлам существенно снижает (до 48-60 0С) температуру отверждения эпоксидного олигомера, за счет более высокой теплопроводности частиц наполнителя. Однако совсем иное влияние на процесс отверждения оказывает термообработанный шлам. В этом случае максимальная температура отверждения увеличивается до 130оС. Это, видимо, связано с переходом гидроксидов металлов в оксиды при термообработке. Следует отметить, что тепловыделение при отверждении мало зависит от содержания термообработанного шлама, но его количество значительно влияет на жизнеспособность композиции. Время гелеобразования уменьшается с увеличением содержания шлама, что может быть связано с избирательной сорбцией. В данном случае наполнителем сорбируется эпоксидный олигомер. Молекулы олигомера, находящиеся в адсорбированном слое не участвуют в реакции отверждения, и смола в объеме обогащается избыточным количеством отвердителя (ПЭПА), что приводит к ускорению процесса отверждения.

Модификация составов, содержащих все исследуемые наполнители, введением ФП, ФТ, ФД и ФОМа, не влияет на кинетику отверждения и процесс формирования структуры протекает аналогично ненаполненной системе.

Исследованиями по определению устойчивости ненаполненных композиций к изгибающим нагрузкам, являющейся определяющей характеристикой для компаундов, установлено, что для наполнения наиболее подходят композиции, содержащие ФД и ФОМ одновременно, табл.10.

Таблица 10

Физико-механические свойства наполненных эпоксидных композиций

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Состав материала, масс. ч., на 100 масс. ч. ЭД-20 | σи, МПа | ауд, кДж/м2 |
| ЭД\_20+15ПЭПА | 17 | 5 |
| ЭД-20+20ФД+20ФОМ+15ПЭПА | 62\* | 13 |
| ЭД-20+20КО+20ФД+20ФОМ+15ПЭПА | 43 | 5 |
| ЭД-20+20 тальк+20ФД+20ФОМ+15ПЭПА | 60 | 7 |
| ЭД-20+20 талька+40ФД+40ФОМ+15ПЭПА | 47\* | 7 |
| ЭД-20+20Шл\*+20ФД+20ФОМ+15ПЭПА | 54 | 6 |
| ЭД-20+20Шл\*+40ФД+40ФОМ+15ПЭПА | 40 | 7 |

Анализ физико-механических свойств наполненных композиций показал, что при использовании в качестве наполнителя кубового остатка и гальваношлама комплекс свойств в значительной степени превосходит немодифицированный эпоксидный олигомер и находится на уровне свойств эпоксидных полимеров, содержащих тальк, широко применяемый для наполнения эпоксидных смол.

Кроме того, применение низкомолекулярных соединений (ФОМа и ФД) и наполнителей не ухудшает диэлектрические свойства материала, табл.11.

Таблица 11

Электрические свойства

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Состав материала, масс. ч., на 100 масс. ч. ЭД-20 | ρv, Ом | ρs, Ом·м |
| ЭД-20+20Тальк+15ПЭПА | 6,92·1010 | 2,72·1010 |
| ЭД-20+20Тальк+40ФД+20ФОМ+15ПЭПА | 1,28·1012 | 3,27·1010 |

Определение горючести эпоксидных композиций методом «керамической трубы», показало, что разработанные материалы относятся к классу трудногорючих, табл.12.

Таблица 12

Показатели горючести наполненных эпоксидных композиций

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Состав материала, масс. ч., на 100 масс. ч. ЭД-20 | Приращение температуры, Δt, оС | Потери массы, Δm, % |
| ЭД20+20КО+40ФД+20ФОМ+15ПЭПА | -20 | 1,29 |
| ЭД20+20Тальк+40ФД+20ФОМ+15ПЭПА | -20 | 0 |
| ЭД20+20шлам+40ФД+20ФОМ+15ПЭПА | -20 | 0 |

На основании проведенных исследований выбраны композиции с оптимальным сочетанием свойств: эластичностью, хорошими диэлектрическими и пониженной горючестью.

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

* Разработаны составы эпоксидных композиций пониженной горючести, с требуемыми диэлектрическими и физико-механическими свойствами;
* Доказана возможность направленного регулирования структуры и свойств эпоксидных компаундов с применением модифицирующих фосфорсодержащих замедлителей горения и наполнителей. При этом установлено: наличие химического взаимодействия между замедлителями горения и эпоксидным олигомером и влияние замедлителей горения на процессы структурообразования, обеспечивающие формирование структуры эпоксидного олигомера с повышенной эластичностью;
* Установлено влияние ЗГ влияние замедлителей горения на физико-химические процессы при пиролизе и горении эпоксидных композиций, проявляющиеся в повышении термоустойчивости материала, что подтверждается возрастанием температуры начала деструкции; увеличивается выход карбонизованного остатка по окончании основной стадии деструкции, соответственно, снижается количество летучих продуктов; значительно увеличивается энергия активации процесса деструкции; снижаются скорости потерь массы.
* Изучены свойства применяемых наполнителей, определяющие структурообразование эпоксидного олигомера (удельная поверхность, насыпная и истинная плотности и т.п.). Для наполнения рекомендуется использовать частицы с размером 140 мкм, так как они характеризуются большей удельной поверхностью, обеспечивающей лучшее взаимодействие наполнителя и связующего;
* Исследовано поведение наполнителей при воздействии повышенных температур и их влияние на процессы при пиролизе и горении эпоксидных композитов – разработанные материалы относятся к классу трудногорючих;
* Установлено, что введение наполнителя талька и шлама , и ЗГ приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе в 3 раза и устойчивости к удару в 2 раза.

**Основыне положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1. Плакунова Е.В. Модифицированные эпоксидные композиции / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пластические массы.-2003.-№2.-С.39-40;

2. Плакунова Е.В. Наполнение эпоксидных смол отходами производства поликапроамида / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Экологические проблемы промышленных городов: Сб. науч. тр., Саратов, 2004 г. - Саратов, 2004. – С.148-150;

3. Плакунова Е.В. Исследование возможности использования шламов гальванических производств в качестве наполнителя полимерных композиций / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // «Композит-2004»: Докл. Междунар. конф., Саратов, 6 – 9 июля 2004 г. – Саратов, 2004.- С.217-221;

4. Плакунова Е.В. Исследование свойств гальваношламов / Е.В.Плакунова, Е.А.Татаринцева, Л.Г.Панова // Экология и промышленность России.-2005.-№3.-С.38-39;

5. Плакунова Е.В. Техногенные отходы как перспективные наполнители / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева // Экологические проблемы промышленных городов: Сб. науч. тр., Саратов, 2005 г. - Саратов, 2004. – С.61-64;

6. Плакунова Е.В. Модификация как способ создания новых композиционных материалов / Е.В.Плакунова, Е.А.Татаринцева, Л.Г.Панова // Актуальные проблемы электрохимической технологии: Сб. статей / Сарат. гос. техн. ун-т. – Саратов, 2000. – С.133-138.