

ml. kpt. mgr inż. Sebastian Staszko^{1)*}

ORCID: 0000-0001-9757-7030

st. bryg. prof. dr hab. Marzena Półka¹⁾

ORCID: 0000-0002-2280-8137

Wpływ wodorotlenku glinu (III) i wodorotlenku magnezu (II) oraz związków fosforoorganicznych na palność materiałów epoksydowych

Influence of aluminum (III) hydroxide, magnesium (II) hydroxide and organophosphorus compounds on the flammability of epoxy materials

DOI: 10.15199/33.2022.10.19

Streszczenie. W artykule zaprezentowano wpływ $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ oraz Roflamu F5 i Roflamu B7 na właściwości palne utwardzonej żywicy epoksydowej Epidian 5. Po analizie szybkości wydzielania ciepła w kalorymetrze stożkowym oraz analizie termogravimetrycznej stwierdzono, że wprowadzone dodatki są skutecznymi antypirenami testowanych materiałów epoksydowych. Najmniejszą wartość maksymalnej szybkości wydzielania ciepła zanotowano dla próbki składającej się z Epidianu 5 oraz 10% wag. Roflamu F5 oraz 5% wag. $Al(OH)_3$.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe; modyfikacje uniepalniające; właściwości przeciwpożarowe.

Abstract. The article presents the effect of $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, Roflam F5 and Roflam B7 on the flammability properties of the hardened epoxy resin Epidian 5. After analyzing the heat release rate in the cone calorimeter and thermogravimetric analysis, it was found that the introduced additives are effective antirenes of the tested epoxy materials. The lowest value of the maximum heat release rate was recorded for the sample consisting of Epidian 5 and 10 wt.% of Roflam F5 and 5 wt. $Al(OH)_3$.

Keywords: epoxy resins; fire-retardant modification; fire properties.

Od czasu wynalezienia żywicy epoksydowej w latach trzydziestych XX wieku osiągnięto znaczny postęp w jej wykorzystaniu, m.in. w materiałach kompozytowych, wylewanych podłogach, odlewach, klejach itp. Materiały powstałe z utwardzonych żywic epoksydowych są jednak łatwo zapalne i jako np. materiały konstrukcyjne czy wchodzące w skład wykończenia i wyposażenia wnętrz na drogach ewakuacyjnych powinny być modyfikowane ogniochronnie [1]. Podczas spalania żywicy epoksydowych wydziela się duża ilość ciepła i dymu w jednostce czasu, co może znacznie skrócić okres ewakuacji osób przebywających w budynku w warunkach pożarowych. W związku z tym modyfikacja żywicy epoksydowych ograniczająca ich palenie bez pogorszenia właściwości użytkowych i negatywnego wpływu na środowisko naturalne [2] jest istotna z punktu widzenia

bezpieczeństwa pożarowego obiektów. Ze względu na ochronę środowiska uwagę skupia się przede wszystkim na wprowadzeniu do żywic epoksydowych środków zmniejszających palność, które w warunkach pożarowych zmniejszają ilość wydzielonego ciepła i dymu oraz toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania.

Początkowo, sposobem modyfikacji ogniochronnej materiałów epoksydowych było wprowadzenie związków halogenowych podczas syntezy żywic lub do gotowej masy polimerowej. Obecnie stosowanie halogenowych antypirenów jest ograniczone lub zabronione w związku z uwalnianiem dużych ilości drażniących i toksycznych gazów, m.in. bromowodoru, chlorowodoru, dibenzodioskyn i dibenzofuranów [3], działających szkodliwie na człowieka oraz środowisko [4]. W wyniku tych ograniczeń nastąpił intensywny wzrost zainteresowania bezhalogenowymi inhibitorami reakcji spalania materiałów polimerowych, które zmniejszają szybkość wydzielania ciepła z modyfikowanych materiałów oraz zazwyczaj ograniczają

emisję toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania [5]. W ostatnich latach niehalogenowe antypireny na bazie fosforu [6, 7], krzemu [8, 9], boru [10 ÷ 12] i nanododatków [13] są coraz częściej wykorzystywane do modyfikacji żywicy epoksydowych. Spośród nich szczególną rolę odegrał antypiren 10-tlenek-9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfenantrenu (DOPO z ang. *9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide*) i jego pochodne, który wykazuje dużą reaktywność z żywicami, dosyć dużą stabilność termiczną oraz skuteczność w ograniczaniu palenia [14]. Natomiast modyfikacje żywicy epoksydowych związkami na bazie fosforu wykazywały znaczny spadek ich termostabilności, ale w przypadku tworzenia trwałych warstw zwęglonych na powierzchni materiału polimerowego ograniczały jego palność. Ponadto, skuteczność ogniochronna antypirenów w procesie palności żywicy epoksydowych była uzależniona od stężenia wprowadzanego antypirenu [15]. Obecnie istnieje tendencja do opracowywania bardziej złożonych żywic epoksydowych składają-

¹⁾ Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa i Ochrony Ludności

* Adres do korespondencji: sstaszko@sgsp.edu.pl

cych się z kilku komponentów uniepalniających. Wiele modyfikacji zmniejszających palność polimerów zawierających np. fosfafenantren i inne grupy funkcyjne zawarte m.in. w maleimidzie [16, 17], fosfazenie [18], triazynie [19], triazynotriemie [20] i silseskwioxianie [21] powodują zmniejszenie palności również żywic epoksydowych. Ponadto, zaobserwowano efekt synergiczny, gdy wprowadzono różne grupy antypirenów do jednej matrycy polimerowej, np. fosfazen i fosfafenantren [22]. Środki zmniejszające palność zawierające atom fosforu mogą działać w fazie skondensowanej (stałej, polimerowej), gazowej lub jednocześnie w obu tych fazach. Niektóre związki fosforu, np. tlenek fosfiny, rozkładają się w fazie skondensowanej, tworząc kwas fosforowy lub polifosforowy. Mogą one działać jako katalizatory w reakcjach dehydratacji, reagując np. z celulozą oraz w przypadku sztywnych poliuretanów. Kwas polifosforowy może również tworzyć lepką, stopioną warstwę na powierzchni polimeru, która może osłaniać polimerową bazę przed płomieniem (ciepłem) i tlenem z powietrza. Skutkiem tworzenia warstw pęczniejących z udziałem np. kwasu fosforowego jest powstanie warstw zwęglin na powierzchni polimeru, co chroni polimer przed ciepłem i utlenianiem. Z tego powodu w artykule zaprezentowano próbę skutecznej modyfikacji ogniochronnej tych polimerów i dokonano analizy ich palności z wyjaśnieniem mechanizmu działania użytych środków ogniochronnych.

Opis próbek do badań

Modyfikacja ogniochronna materiałów utworzonych z żywicy epoksydowej o nazwie handlowej Epidian 5 polegała na dodaniu wytypowanych antypirenów do bazy polimerowej w odpowiednim stężeniu ustalonym drogą eksperymentalną. Do Epidianu 5 dodawano, cały czas mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego (z prędkością $V = 300$ rpm) dostępne w handlu domieszki bezhalogenowe: Roflam B7 (fosforan tert-butylofenylo-fenyloowy) lub Roflam F5 (fosforan fenylo-izopropylfenyloowy) w ilości $5 \div 10\%$ wag., a także nanonapełniacze $Mg(OH)_2$ lub $Al(OH)_3$ w tej samej ilości. Po wprowadzeniu

wszystkich składników, antypireny mieszano z polimerem jeszcze przez 20 min, a następnie umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 1 h przy ciągłym mieszaniu. Następnie mieszaninę polimerową odgazowano pompą mechaniczną. Niemodyfikowaną i modyfikowaną żywicę epoksydową utwardzono dodatkami utwardzaczami Z-1 w ilości 12 części wag. na 100 części wag. żywicy. Proces utwardzania prowadzono w temperaturze pokojowej, a czas żelowania wynosił ok. 15 min. Wstępne utwardzenie uzyskano po ok. 3 h, przy czym po upływie 24 h stopień utwardzenia wynosił $80 \div 90\%$. Z tego powodu utwardzone próbki dotwardzono przez umieszczenie w suszarce na kolejnych 2 h w temperaturze $120^\circ C$. Skład i oznaczenie wytworzonych próbek przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Skład i oznaczenie analizowanych próbek

Table 1. Composition and characterisation of the samples analysed

Lp.	Nazwa próbki	Skład próbki
1.	Ep5	Epidian 5
2.	5B	Epidian 5+5% wag. Roflam B7
3.	5A	Epidian 5+5% wag. $Al(OH)_3$
4.	5M	Epidian 5+5% wag. $Mg(OH)_2$
5.	5F	Epidian 5+5% wag. Roflam F5
6.	10F+5M	Epidian 5+10% wag. Roflam F5+5% wag. $Mg(OH)_2$
7.	10F+5A	Epidian 5+10% wag. Roflam F5+5% wag. $Al(OH)_3$
8.	10B+5M	Epidian 5+10% wag. Roflam B7+5% wag. $Mg(OH)_2$
9.	10B+5A	Epidian 5+10% wag. Roflam B7+5% wag. $Al(OH)_3$
10.	5F+10M	Epidian 5+5% wag. Roflam F5+10% wag. $Mg(OH)_2$
11.	5F+10A	Epidian 5+5% wag. Roflam F5+10% wag. $Al(OH)_3$
12.	5B+10M	Epidian 5+5% wag. Roflam B7+10% wag. $Mg(OH)_2$
13.	5B+10A	Epidian 5+5% wag. Roflam B7+10% wag. $Al(OH)_3$

Charakterystyka metod badawczych

Metoda kalorymetru stożkowego. Określenia cech pożarowych analizowanej utwardzonej żywicy epoksydowej dokonano metodą kalorymetru stożkowego zgodnie z normą [23]. Metoda ta pozwala na jednoczesne określenie szybkości wydzielenia ciepła (HRR z ang. *Heat Release Rate*) i dymu w cza-

sie spalania materiałów, które zostały poddane działaniu kontrolowanego strumienia promieniowania cieplnego o mocy 50 kW/m². Zastosowana moc promieniowania cieplnego symulowała I fazę pożaru wg standardowej krzywej „temperatura pożaru – czas spalania”. Metoda kalorymetru stożkowego wykorzystuje kalorymetrię zużycia tlenu do spalania w celu określenia szybkości wydzielenia ciepła z badanych materiałów. W przypadku większości materiałów palnych przyjmuje się, że w czasie spalania materiału na kilogram zużytego tlenu uwalniane jest $13,1$ MJ ciepła. Odchylenie od tej wartości średniej wynosi $\pm 5\%$ w zależności od materiału.

Metoda termograwimetryczna.

Analiza termiczna utwardzonej żywicy epoksydowej, niemodyfikowanej i modyfikowanej, została wykonana techniką dynamiczną wg normy [24]. Metoda ta polegała na rejestrowaniu zmiany masy badanej próbki ulegającej rozkładowi w funkcji temperatury z zaprogramowaną szybkością ogrzewania. Do badań wykorzystano analizator termograwimetryczny TA Instruments Q500. Podczas badania rejestrowano zmianę masy badanych materiałów w temperaturze $20 \div 900^\circ C$, przy szybkości ogrzewania $2,5^\circ C/min$. Badanie przeprowadzono w atmosferze powietrza (pod ciśnieniem atmosferycznym) uzyskanej przez stały przepływ powietrza 90 ml/min oraz azotu (jako nośnika produktów spalania) – 10 ml/min. Metoda termograwimetryczna umożliwia analizę rozkładu termicznego polimerów.

Wyniki badań

Analiza wyników szybkości wydzielenia ciepła. Zestawienie wybranych parametrów pożarowych materiałów epoksydowych (średnie arytmetyczne z pięciu pomiarów) powstałych z utwardzonego Epidianu 5 z wprowadzonymi antypirenami przedstawiono w tabeli 2. Krzywe szybkości wydzielenia ciepła badanych materiałów epoksydowych przy ekspozycji cieplnej 50 kW/m² przedstawiono na rysunku 1. We wstępnej fazie badania próbek utwardzonego Epidianu 5 można wydzielić przedział czasu $0 \div 16$ s. W tym czasie ciepło emitowane z promiennika i absorbowane

Tabela 2. Właściwości termokinetyczne i termofizyczne utwardzonej żywicy epoksydowej Epidian 5 modyfikowanej i niemodyfikowanej $Al(OH)_3$ lub $Mg(OH)_2$ oraz fosforoorganicznymi antypirenami w warunkach zapłonu przy zewnętrznej gęstości strumienia ciepła 50 kW/m^2

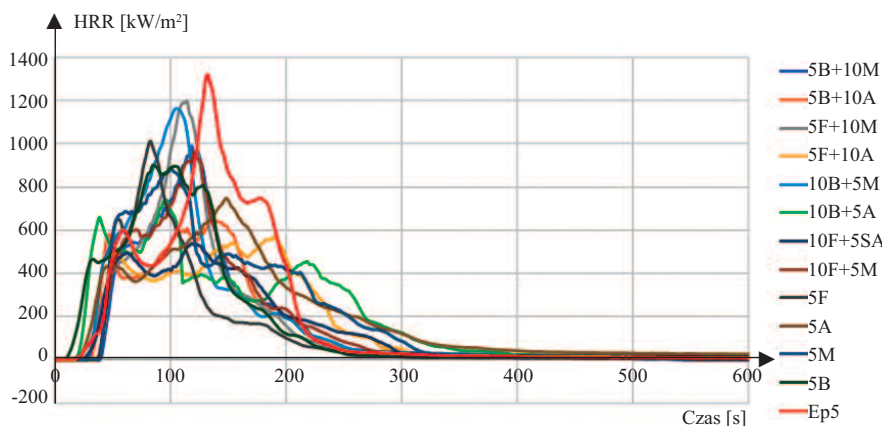
Table 2. Thermokinetic and thermophysical properties of cured epoxy resin Epidian 5 modified and unmodified with $Al(OH)_3$ or $Mg(OH)_2$ and organophosphate flame retardants under ignition conditions at an external heat flux density of 50 kW/m^2

Lp.	Nazwa próbki	HRR _{max} [kW/m ²]	HRR _{sr} [kW/m ²]	THR* [MJ/m ²]	SEA _{sr} [m ² /kg]	TSP** [m ³]	Czas do		Pozostałość próbki [% wag.]	Emisja właściwa	
							zapłonu [s]	osiągnięcia HRR _{max} [s]		CO [kg/kg]	CO ₂ [kg/kg]
1.	Ep5	1318	603	130	849	40,7	16	132	1,85	2,1	11,3
2.	5B	900	595	114	316	21,3	10	84	3,87	2,2	10,4
3.	5A	748	435	136	197	17,0	16	148	5,64	1,9	10,5
4.	5M	892	364	117	158	15,6	36	100	3,25	2,0	10,6
5.	5F	1011	446	77	655	33,6	38	82	5,74	2,9	10,6
6.	10F+5M	962	475	101	701	35,3	34	120	7,60	2,4	10,4
7.	10F+5A	539	353	84	693	35,0	16	118	16,47	2,3	10,1
8.	10B+5M	1162	584	121	476	27,1	30	104	5,57	2,2	11,6
9.	10B+5A	740	310	105	327	21,7	10	96	10,22	2,3	10,5
10.	5F+10M	1199	530	107	278	19,9	10	114	6,97	2,2	11,6
11.	5F+10A	570	369	104	926	43,5	36	190	9,28	2,1	10,0
12.	5B+10M	988	470	96	754	37,2	38	118	11,01	2,4	11,9
13.	5B+10A	693	405	87	547	29,7	30	136	9,80	2,7	11,3

* THR (z. ang. Total Heat Release) – całkowite uwolnione ciepło, ** TSP (z ang. Total Smoke Production) – całkowita ilość wydzielonego dymu

bardziej obniżył wartość HRR_{max} badanych żywic. Efekt ten był spowodowany wydzieleniem się pary wodnej i tworzeniem szklistej powłoki w procesie spalania, chroniąc materiał przed ciepłem i dostępem tlenu. Największą wartość HRR_{sr} wynoszącą 603 kW/m^2 osiągnął utwardzony, niemodyfikowany Epidian 5. Wartość ta została obniżona do najniższego poziomu 310 kW/m^2 po zastosowaniu 10% wag. Roflamu B7 i 5% wag. $Al(OH)_3$. W przypadku jednoskładnikowych dodatków wartość HRR_{sr} najskuteczniej została obniżona przez $Mg(OH)_2$, uzyskując wartość HRR_{sr} = 364 kW/m^2 .

Analizując wartość SEA_{sr} (średni współczynnik powierzchni ekstynkcji właściwej) zaobserwowano, że wprowadzenie dodatków ogniochronnych powoduje spadek wartości tego parametru. Wśród mieszanin z jednym antypirenem najmniejszą wartość równą $158 \text{ m}^2/\text{kg}$ zanotowano w przypadku próbki 5M. Wartość ta była mniejsza o 81% w porównaniu z próbką Epidianu 5, ale jednocześnie wprowadzenie 5% wag. Roflamu F5 i 10% wag. $Al(OH)_3$ spowodowało wzrost ilości wydzielonego dymu oraz wartości SEA_{sr}. Roflam F5 przyspiesza rozkład polimeru, tworząc wraz z wodorotlenkiem glinu (III) produkty rozkładu i zwiększa powierzchnię tłumienia światła przez cząstki dymu. Biorąc pod uwagę %wag. pozostałości próbki po spalaniu, stwierdzono, że działanie dodatków ogniochronnych na bazie fosforu w procesie spalania utwardzonej modyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5, jest związane przede wszystkim z fazą gazową. W analizowanej ekspozycji cieplnej wprowadzenie do Roflamu B7 dodatkowo wodorotlenków zwiększyło czas do zapłonu próbki oraz do osiągnięcia HRR_{max} np. w przypadku próbki 5F+10A odpowiednio o 20 s i 58 s w stosunku do Epidianu 5. Ponadto zaobserwowano, że modyfikowane antypirenami materiały wydzielają zazwyczaj porównywalną ilość CO na średnim poziomie 2,3 kg/kg w porównaniu z niemodyfikowanym utwardzonym Epidianem 5. Próbki materiałów epoksydowych modyfikowane jedynie wodorotlenkami wytwarzały mniejsze ilości CO z 1 kg z Epidianu 5.



Rys. 1. Kinetyka wydzielania ciepła przez materiał epoksydowy niemodyfikowany i modyfikowany w strumieniu ciepła 50 kW/m^2 w warunkach zapłonu fazy gazowej

Fig. 1. Heat release kinetics of unmodified and modified epoxy material at a heat flux of 50 kW/m^2 in gas phase ignition conditions

przez próbki powoduje ich rozkład termiczny, ale wartości HRR są niewielkie. Następnie w przypadku próbek 5B i 10B+5A obserwuje się znaczny skokowy wzrost wartości HRR (po 10 s), spowodowany obecnością antypirenów fosforanowych, które obniżają termostabilność materiału polimerowego, tworząc warstwę zwęgliny i skutecznie działają ogniochronnie w fazie stałej. Z kolei jednorodna modyfikacja Epidianu 5 Roflamem F5 o stężeniu 5% wag. lub mieszana modyfikacja Roflamem B7 o stę-

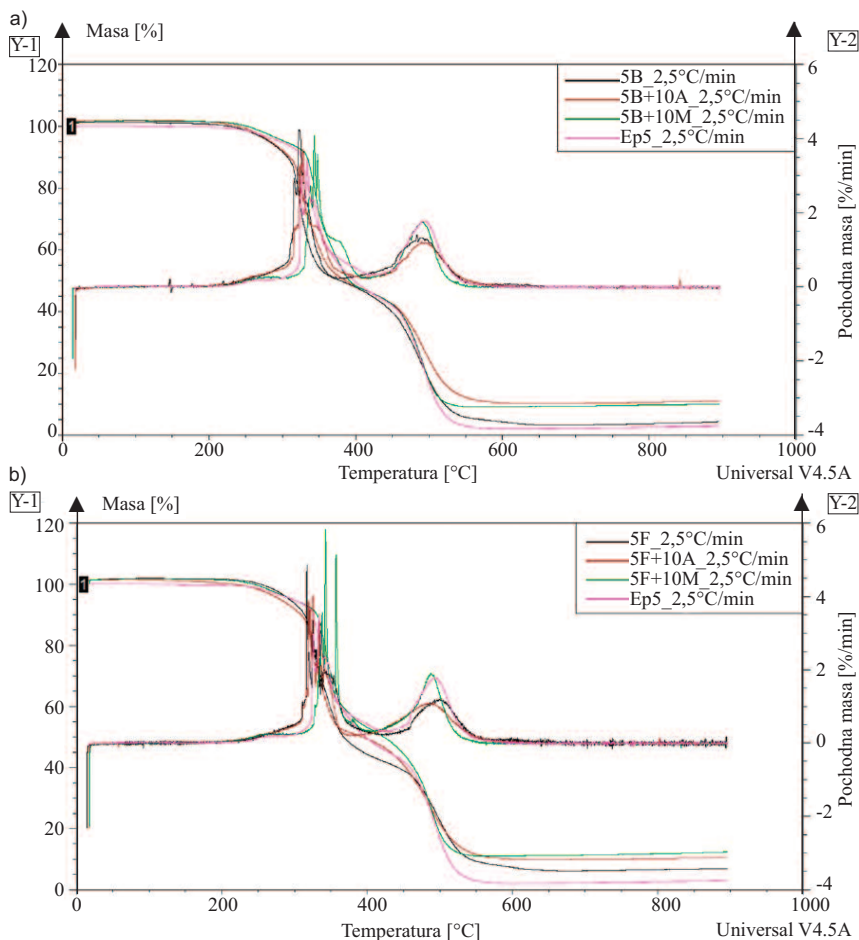
żeniu 5% wag. oraz $Mg(OH)_2$ o stężeniu 10% wag. skutkowałą największym czasem do zapłonu próbki wynoszącym 38 s.

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że wprowadzone do Epidianu 5 dodatki ogniochronne znacznie zmniejszają HRR_{max} (o $9 \div 59\%$) i HRR_{sr} (o $1 \div 49\%$), a więc są skutecznymi antypirenami. Największą wartość HRR_{max} = 1318 kW/m^2 zanotowano w przypadku Epidianu 5. Wśród jednoskładnikowych dodatków, $Al(OH)_3$ naj-

Analizując wydzielanie CO_2 z 1 kg materiału, można zauważyć, że próbka 5F+10A osiąga najniższą wartość emisji właściwej CO_2 wynoszącą 10,0 kg/kg, tj. o ponad 12% mniej w porównaniu z Epidianem 5. Mechanizm działania antypirenow mieszanych polegał na efekcie synergii. Związki fosforu pełniły rolę eliminatorów rodników, działając w fazie gazowej wymiatały wolne rodniki w podwyższonej temperaturze w procesie spalania, a związki nieorganiczne, tj. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lub $\text{Al}(\text{OH})_3$, powodowały wydzielanie się pary wodnej i skutecznie obniżały wartość HRR_{max} .

Analiza termogravimetryczna. Na podstawie krzywych termogravimetrycznych TG i DTG badanych materiałów epoksydowych odczytano wartości wybranych parametrów opisujących proces ich rozkładu termicznego i zestawiono w tabeli 3.

Na rysunku 2a-b przedstawiono wybrane krzywe TG utwardzonych modyfikowanych i niemodyfikowanych ogniochronnie próbek żywicy epoksydowej na bazie Epidianu 5 przy szybkości ogrzewania $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Na podstawie rysunku 2 stwierdzono, że wszystkie modyfikacje ogniochronne Epidianu 5 charakteryzowały się większą procentową pozostałością po rozkładzie termicznym w porównaniu z utwar-



Rys. 2. Przykładowe krzywe TG i DTG uzyskane podczas rozkładu termicznego niemodyfikowanego i modyfikowanego Epidianu 5 przy szybkości ogrzewania $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$: a) Roflamem B7 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lub $\text{Al}(\text{OH})_3$; b) Roflamem F5 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lub $\text{Al}(\text{OH})_3$
 Fig. 2. Illustrative TG and DTG curves obtained during thermal decomposition of unmodified and modified Epidian 5 at a heating rate of $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ a) with Roflam B7 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ or $\text{Al}(\text{OH})_3$; b) with Roflam F5 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ or $\text{Al}(\text{OH})_3$

Tabela 3. Wyniki badań termogravimetrycznych utwardzonej modyfikowanej i niemodyfikowanej żywicy epoksydowej

Table 3. Thermogravimetric test results of cured modified and unmodified epoxy resin

Lp.	Nazwa próbki	Szybkość ogrzania próbek $[\text{C}/\text{min}]$	Temperatura			Temperatura			Masa próbki po rozkładzie termicznym $[\text{mg}; \%]$
			początku rozkładu termicznego I fazy przemiany $[\text{C}]$	maksymalnej szybkości ubytku masy próbki w I fazie przemiany $[\text{C}]$	Maksymalna szybkość ubytku masy w I fazie przemiany $[\%/ \text{min}]$	50% ubytku masy próbki $[\text{C}]$	maksymalnej szybkości ubytku masy próbki w II fazie przemiany $[\text{C}]$	Maksymalna szybkość ubytku masy w II fazie przemiany $[\%/ \text{min}]$	
1.	Ep5	2,5	318	334	3,45	398	496	1,78	0,11; 2,96
2.	5B	2,5	311	323	4,25	379	483	1,40	0,15; 4,28
3.	5A	2,5	318	329	3,99	420	493	1,80	0,21; 6,52
4.	5M	2,5	319	350	2,88	383	462	3,41	0,27; 8,12
5.	5F	2,5	304	317	4,87	368	502	1,20	0,24; 6,88
6.	10F+5M	2,5	305	333	4,47	408	490	1,50	0,27; 8,69
7.	10F+5A	2,5	300	319	3,38	365	499	1,09	0,32; 8,52
8.	10B+5M	2,5	309	336	3,49	395	500	1,46	0,28; 7,99
9.	10B+5A	2,5	302	318	3,44	366	504	1,23	0,29; 8,69
10.	5F+10M	2,5	326	342	5,83	423	488	1,90	0,44; 12,30
11.	5F+10A	2,5	308	325	4,05	393	490	1,09	0,40; 10,50
12.	5B+10M	2,5	336	344	4,08	392	491	1,75	0,34; 9,98
13.	5B+10A	2,5	309	328	3,72	386	495	1,21	0,35; 10,90

dzoną, niemodyfikowaną żywicą epoksydową, np. wśród jednoskładnikowych dodatków największą pozostałość po rozkładzie termicznym i spalaniu zanotowano w przypadku próbki 5M, a wśród dodatków dwuskładnikowych 5F+10M. Wartości te były odpowiednio prawie trzykrotnie oraz ponad czterokrotnie większe w porównaniu z Epidianem 5. Wartości temperatury początkowej rozkładu termicznego I fazy utwardzonych, modyfikowanych $\text{Mg}(\text{OH})_2$ próbek żywicy epoksydowej (próbki 5M) lub 5% wag. związku fosforoorganicznego oraz 10% wag. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (próbki 5B+10M i 5F+10M) były większe w porównaniu z utwardzoną, niemodyfikowaną żywicą epoksydową, np. o 1°C – 5M, o 18°C – 5B+10M, o 8°C – 5F+10M. Temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy próbki w I fazie przemiany była najwyższa w przypadku próbki 5M. Różnica wy-

nosiła 16°C w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową Epidian 5.

Wnioski

Na podstawie wyników badań właściwości palnych i szybkości wydzielania ciepła i dymu badanych modyfikacji Epidianu 5, a także zwiększenia wpływu środków modyfikujących na polepszenie właściwości ogniowych materiałów epoksydowych stwierdzono, że:

- dodatki ogniochronne zastosowane do żywicy epoksydowej Epidian 5 zmniejszyły szybkość wydzielania ciepła w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym ogniochronnie, co oznacza, że w pożarach rzeczywistych zmniejszą moc pożaru, gdyż wartości HRR_{max} i HRR_{sr} wszystkich modyfikacji ogniochronnych są mniejsze w stosunku do odpowiednich wartości HRR niemodyfikowanego materiału Epidianu 5 w analizowanych ekspozycjach cieplnych (HRR_{max} mniejsze o 9 ÷ 59%, HRR_{sr} mniejsze o 1 ÷ 49%);

- uzyskane modyfikacje utwardzonej żywicy epoksydowej, tworząc warstwy zwęglin, potwierdzają inhibicyjne działanie zastosowanych antypirenow oraz ich mieszanin w fazie stałej;

- w przypadku próbek 5F i 5B+10M uzyskano największe wartości czasu do zapłonu fazy gazowej (38 s) przy gęstości zewnętrznego strumienia ciepła 50 kW/m². Główne działanie dodatków odbywało się w fazie stałej. Świadczą o tym również większe wartości pozostałości po rozkładzie termicznym i spalaniu (o 76 ÷ 790%) w porównaniu z próbką niemodyfikowaną;

- mechanizm działania zastosowanych dodatków jest różny. Dodatek 5% wag. Al(OH)₃ do utwardzonego Epidianu 5 ma działanie w fazie gazowej. Świadczą o tym niewielkie pozostałości warstwy zwęgliny po spalaniu (5,64% wag.);

- kompozycje mieszane charakteryzują się niższą temperaturą początku rozkładu termicznego I fazy w stosunku do Epidianu 5;

- próbka 5M wykazuje najmniejszą ilość całkowitego wydzielonego dymu spośród badanych materiałów i jeśli tego typu żywica zostanie zastosowana ja-

ko materiał do wykończenia i wyposażenia wnętrz, to należy się spodziewać, że będzie wydzielala mniej dymu w warunkach pożaru niż Epidian 5, co wpłynie na zwiększenie widzialności i bardziej bezpieczną ewakuację.

Literatura

- [1] Wang P, Xia L, Jian R, Ai Y, Zheng X, Chen G, Wang J. Flame-Retarding Epoxy Resin with an Efficient P/N/S-Containing Flame Retardant: Preparation, Thermal Stability, and Flame Retardance. *Polymer Degradation and Stability*. 2018; doi: 10.1016/j.polymdegradstab. 2018.01.026.
- [2] Zhuang RC, Yang J, Wang DY, Huang YX. Simultaneously Enhancing the Flame Retardancy and Toughness of Epoxy by Lamellar Dodecyl Ammonium Dihydrogen Phosphate. *RSC Adv*. 2015, doi:10.1039/C5RA18358H.
- [3] Luda MP, Balabanovich AI, Zanetti M. Pyrolysis of Fire Retardant Anhydride Cured Epoxy Resins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010, doi:10.1016/j.jaap.2010.02.008.
- [4] Han X, Chen R, Yang M, Sun C, Wang K, Wang Y. Transparent Low-Flammability Epoxy Resins Using a Benzoguanamine-Based DOPO Derivative. *High Performance Polymers*. 2022, doi:10.1177/09540083211049966.
- [5] Półka M, Łukaszek-Chmielewska A, Małozieć D. Nowe ekologiczne modyfikacje ogniochronne materiałów epoksydowych utworzone z Epidianu 5. *Przemysł Chemiczny*. 2012; T. 91, nr 2: 163 – 166.
- [6] Liu H, Xu K, Ai H, Zhang L, Chen M. Preparation and Characterization of Phosphorus – Containing Mannich – Type Bases as Curing Agents for Epoxy Resin. *Polymers for Advanced Technologies*. 2009, doi:10.1002/pat.1319.
- [7] Xu M, Zhao W, Li B. Synthesis of a Novel Curing Agent Containing Organophosphorus and Its Application in Flame-Retarded Epoxy Resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014, doi:10.1002/app.41159.
- [8] Kumar SA, Denchev Z. Development and Characterization of Phosphorus-Containing Siliconized Epoxy Resin Coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2009, doi:10.1016/j.porgcoat. 2009.04.004.
- [9] Cheng X, Shi W. Synthesis and Thermal Properties of Silicon Containing Epoxy Resin Used for UV-Curable Flame-Retardant Coatings. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010, doi:10.1007/s10973-010-1053-9.
- [10] Unlu SM, Dogan SD, Dogan M. Comparative Study of Boron Compounds and Aluminum Trihydroxide as Flame Retardant Additives in Epoxy Resin. *Polymers for Advanced Technologies*. 2014, doi: 10.1002/pat.3274.
- [11] Yang H, Wang X, Yu B, Song L, Hu Y, Yuen RKK. Effect of Borates on Thermal Degradation and Flame Retardancy of Epoxy Resins Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as a Curing Agent. *Thermochimica Acta*. 2012, doi:10.1016/j.tca.2012.02.021.
- [12] Dogan M, Unlu SM. Flame Retardant Effect of Boron Compounds on Red Phosphorus Containing Epoxy Resins. *Polymer Degradation*

and Stability. 2014, doi: 10.1016/j. polymdegradstab. 2013.12.017.

- [13] Staszko S, Półka M, Kozikowski P. Analysis of the Influence of Organophosphorus Compounds and of Aluminium and Magnesium Hydroxides on Combustion Properties of Epoxy Materials. *Energies*. 2022, doi: 10.3390/en15186696.

- [14] Qian X, Song L, Jiang S, Tang G, Xing W, Wang B, Hu Y, Yuen RKK. Novel Flame Retardants Containing 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oxide and Unsaturated Bonds: Synthesis, Characterization, and Application in the Flame Retardancy of Epoxy Acrylates. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2013, doi: 10.1021/ie400872q.

- [15] Wang X, Zhang Q. Synthesis, Characterization, and Cure Properties of Phosphorus-Containing Epoxy Resins for Flame Retardance. *European Polymer Journal*. 2004, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2003.09.023.

- [16] Chen X, Gu A, Liang G, Yuan L, Zhuo D, Hu J. Novel Low Phosphorus-Content Bismaleimide Resin System with Outstanding Flame Retardancy and Low Dielectric Loss. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.02.013.

- [17] Yang S, Wang J, Huo S, Cheng L, Wang M. The Synergistic Effect of Maleimide and Phosphaphenanthrene Groups on a Reactive Flame-Retarded Epoxy Resin System. *Polymer Degradation and Stability*. 2015, Complete, 63–69, doi: 10.1016/j. polymdegradstab. 2015.02.016.

- [18] Qian LJ, Ye LJ, Xu GZ, Liu J, Guo J.-Q. The Non-Halogen Flame Retardant Epoxy Resin Based on a Novel Compound with Phosphaphenanthrene and Cyclotriphosphazene Double Functional Groups. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.001.

- [19] Wang Y, Zhao J, Yuan Y, Liu S, Feng Z, Zhao Y. Synthesis of Maleimido-Substituted Aromatic s-Triazine and Its Application in Flame-Retarded Epoxy Resins. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.015.

- [20] Qian L, Qiu Y, Sun N, Xu M, Xu G, Xin F, Chen Y. Pyrolysis Route of a Novel Flame Retardant Constructed by Phosphaphenanthrene and Triazine-Trione Groups and Its Flame-Retardant Effect on Epoxy Resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.007.

- [21] Zhang W, Li X, Yang R. Study on Flame Retardancy of TGDDM Epoxy Resins Loaded with DOPO-POSS Compound and OPS/DOPO Mixture. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab. 2013.11.015.

- [22] Qian L, Ye L, Qiu Y, Qu S. Thermal Degradation Behavior of the Compound Containing Phosphaphenanthrene and Phosphazene Groups and Its Flame Retardant Mechanism on Epoxy Resin. *Polymer*. 2011, doi: 10.1016/j.polymer. 2011.09.053.

- [23] ISO 5660-1:2015 Reaction-to-Fire Tests – Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate – Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method) and Smoke Production Rate (Dynamic Measurement).

- [24] PN-EN ISO 11358:2014 Plastics – Thermogravimetry (TG) of Polymers – Part 1: General Principles.

Przyjęto do druku: 02.09.2022 r.