

EWA KICKO-WALCZAK, PIOTR JANKOWSKI

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
e-mail: ewa.kicko-walczak@ichp.pl

Wpływ bezhalogenowej modyfikacji żywic epoksydowych na poziom ich uniepalnienia

Streszczenie — Opracowano uniepalnione kompozycje epoksydowe modyfikowane bezhalogenowymi antypirenami płomienia (FR), głównie fosforowo-azotowymi. Określono wpływ takiej modyfikacji na palność kompozycji i laminatów epoksydowo-szklanych. Wykonano podstawowe badania właściwości fizykochemicznych wytypowanych kompozycji przed ich utwardzeniem, czasu utwardzania oraz właściwości mechanicznych po utwardzeniu. Nie stwierdzono negatywnego wpływu modyfikatorów FR na te właściwości.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, antypireny fosforowo-azotowe, uniepalnione kompozycje epoksydowe, uniepalnione laminaty epoksydowo-szklane.

EFFECT OF HALOGEN FREE MODIFICATION OF EPOXY RESINS ON THEIR FIRE RETARDANCY LEVELS

Summary — Fire retardant epoxy compositions modified with halogen free flame retardants (FR) were elaborated. As FR mainly phosphorus-nitrogen compounds such as ammonium polyphosphates or melamine polyphosphates, allowing to utilize the synergy of phosphorus-nitrogen action, were used. The effects of FR type and content (both crystalline and liquid ones) on flammability of the compositions and epoxy-glass laminates were investigated. The following methods have been used: oxygen index (Tables 1—4), cone calorimeter (Fig. 1) and thermogravimetry (Fig. 2). Most effective flame retardant systems were selected and basic tests of their physicochemical properties before curing as well as curing time (Table 5) and mechanical properties after curing (Table 6) were done. No negative effects of FR used on the compositions properties were found.

Key words: epoxy resins, phosphorus-nitrogen additives, flame retardant epoxy compositions, flame glass reinforced epoxy laminates.

PROBLEMY UNIEPALNIANIA ŻYVIC EPOKSYDOWYCH — OBECNY STAN WIEDZY

Żywice epoksydowe dzięki korzystnemu zespołowi właściwości i łatwej modyfikacji znalazły wiele zastosowań, m.in. jako kleje, kity i szpachlówki, lakiery, kompozycje do zalewania i impregnacji, do hermetyzacji elementów układów scalonych, jako wlewki pasadzkowe oraz laminaty epoksydowo-szklane [1—4]. Obecność w łańcuchu epoksydowym fragmentów pochodzących z epichlorohydryny decyduje o tym, że żywice epoksydowe charakteryzują się pewnym zmniejszeniem palności w porównaniu z innymi bezhalogenowymi materiałami polimerowymi. Niestety taki poziom uniepalnienia jest niewystarczający w praktyce przemysłowej i żywice te nie spełniają zastrzegających się przepisów dotyczących bezpieczeństwa (zarówno zdrowia i życia ludzi, jak i ochrony środowiska) związanych ze stosowaniem materiałów polimerowych.

Znanych jest wiele metod wytwarzania trudnopalnych żywic epoksydowych, mianowicie: wbudowywa-

nie chlorowców w łańcuch polimeru, zastosowanie monomerów halogenowych lub wprowadzenie antypirenów zawierających chlorowec.

Jednym z najczęściej stosowanych sposobów uniepalnienia żywic pozostaje nadal modyfikacja związkami halogenowymi, głównie bromowanymi. Tak są otrzymywane bromowane produkty epoksydowe firmy CIBA (USA) [5]. Firma Shell (USA, Europa) produkuje uniepalnione żywice epoksydowe zawierające bromowane oligomery. Są to żywice typu „Epikot” lub „Epon”; „Epon 1163-T-60” jest stosowany między innymi w elektronice oraz w produkcji laminatów epoksydowo-szklanych [6]. Producentem szerokiej gamy uniepalnionych żywic epoksydowych pod nazwą „Epolam” jest Axson (Francja); „Epolam 2500” — żywica samogasnąca o dobrych właściwościach mechanicznych może być stosowana w produkcji niepalnych laminatów [7].

Modyfikacja epoksydów związkami halogenowymi, głównie bromowymi, jest nadal przedmiotem badań wielu ośrodków naukowych na świecie [8, 9]. Niestety podczas spalania tego typu produktów wydzielają się

do środowiska trujące gazy, często stanowiące większe zagrożenie niż sam ogień [10]. Dlatego ten kierunek modyfikacji podlega ostrej krytyce i coraz częściej pojawiają się opracowania i raporty dotyczące ograniczenia produkcji i zużycia bromopochodnych środków uniepalniających oraz korzyści z zastąpienia ich bezhalogenowymi antypirenami [11], głównie związkami tlenków i wodorotlenków metali. Dainipon Ink & Chemicals (Japonia) jest producentem całej palety żywic epoksydowych typu „Epiclon”, z których „Epiclon EXA-9710” należy do uniepalnionych żywic epoksydowych przeznaczonych do produkcji „bezhalogenowych” laminatów [12].

Interesujące jest zastosowanie związków silikonowych jako uniepalniaczy żywic epoksydowych [13].

Ważną i efektywną grupę antypirenów, w tym również w odniesieniu do żywic epoksydowych, stanowią związki fosforu. Znane są wysoce skondensowane, liniowe polifosforany amonu oraz orto-, piro- i metafosforany melaminy, które znajdują zastosowanie jako składniki powłok ochronnych „pęczniejących” na powierzchni stali, drewna, materiałów drewnopodobnych, a także jako napelniacze opóźniające palenie w tworzywach chemoutwardzalnych.

Proces spalania żywic epoksydowych i efektywność dodanych antypirenów zawierających silikony, związki fosforowe i melaminę badano metodą analizy TGA [14]. Stwierdzono, że obecność związków fosforowych w kompozycji epoksydowej powoduje obniżenie początkowej temperatury rozkładu. Nie uzyskano takiego efektu w przypadku zastosowania melaminy lub silikonu. Stwierdzono też korzystne działanie mieszaniny dodatków zawierających silikony i związki fosforowe.

Autorzy pracy [15] badali rozkład termiczny żywicy epoksydowej zawierającej w łańcuchu głównym nie tylko ugrupowanie sulfonowe ($\text{RSO}_2\text{R}'$), wprowadzone za pomocą bisfenolu S, ale również liniowe fenylofosfoniany lub rozgałęzione fosforany. Produkty rozkładu termicznego tego typu związków zostały zbadane spektrometrycznie podczas bezpośredniej pirolizy próbki. Wykazano, że degradacja tych polimerów rozpoczyna się od alifatycznych segmentów diglicydo-eterowych. W wyniku tego procesu uwalniają się z głównego łańcucha fragmenty fenolowe i ich pochodne. Grupy organiczne zawierające fosfor muszą najpierw w procesie spalania w temperaturze ok. 450 °C zostać przekształcone w pochodne nieorganiczne, zanim zaczną działać jako warstwa ekranująca strefę spalania. Wykazano również, że fosforany mają korzystniejsze właściwości termiczne w porównaniu z kopolimerami fenylofosfonianów.

Bezhalogenowe antypireny w uniepalnianiu żywic epoksydowych zastosowali autorzy pracy [16], którzy użyli związku fosforoorganicznego jako jednego z substratów do syntezy żywicy epoksydowej razem z eterem diglicydylowym i bisfenolem A. Żywica zawierała do 2 % mas. fosforu. Jako utwardzacze zastosowano fenolomelaminę, nowolak i dicyjanodiamid. Uzyskano w ten

sposób termoutwardzalną uniepalnioną kompozycję epoksydową. Badania właściwości termicznych i procesu degradacji kompozycji metodą DSC oraz analizy TG wykazały, że żywice do utwardzania których wykorzystano nowolaki mają wyższą temperaturę rozkładu niż pozostałe badane kompozycje. Uwidacznia się tu synergiczny efekt żywicy epoksydowej zawierającej fosfor i dodatku (utwardzacza), w skład którego wchodzi azot.

W literaturze z ostatnich lat jest wiele informacji nt. stosowania fosforanów fenylu jako monomerów uniepalniających, włączonych w łańcuch żywicy epoksydowej. Autorzy kolejnej pracy [17] użyli w tym celu reaktywnego antypirenu, zawierającego dwie grupy hydroksylowe. Wraz z eterem diglicydylowym i bisfenolem A tworzy on uniepalnioną żywicę epoksydową. Badania właściwości termicznych wykazały, że ta żywica epoksydowa zawierająca fosfor wykazuje lepsze parametry uniepalnienia i wyższą odporność termiczną nie tylko od żywicy tradycyjnej, ale również od żywicy epoksydowej bromowanej. Podczas analizy TGA zwrócono uwagę na dwustopniowy rozkład modyfikowanych epoksydów; dopiero drugi etap odzwierciedla korzystne właściwości termiczne produktu. Badania wskaźnika tlenowego (*OI*) wykazały wysoki poziom uniepalnienia epoksydów modyfikowanych związkami fosforowymi. Wnioski te zostały potwierdzone w kolejnych publikacjach [18, 19], w których wskazano na wyższość tej metody uniepalniania epoksydów w porównaniu z dotychczas wykorzystywanymi związkami halogenowymi, głównie bromowanymi.

Fosfor można również wprowadzać do żywicy epoksydowej stosując nowolak zawierający pochodną fosforową. Autorzy pracy [20] potwierdzili chemiczną strukturę związku otrzymanego w wyniku reakcji addycji tlenku 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfofenantrenu (DOP) z 4-hydroksybenzaldehydem. Tego typu nowolak został użyty jako związek wielofunkcyjny do utwardzenia kompozycji epoksydowej. Zbadano właściwości termiczne otrzymanego produktu metodą TG i stwierdzono jego wysoką odporność termiczną. Korzystny, wynoszący 26 % wskaźnik tlenowy w wypadku kompozycji zawierającej 2 % mas. fosforu dodatkowo potwierdził dobre właściwości uniepalnionej żywicy epoksydowej. Skuteczność uniepalniania żywic epoksydowych za pomocą układu utwardzającego zawierającego fosfor potwierdzają autorzy prac [21]. Użyto do tego celu rozgałęzionego fosforanu 3-hydroksyfenylu. Wyniki badań utwardzonych żywic metodami TG, wskaźnika tlenowego i kalorymetru stożkowego wykazały korzystne właściwości uniepalnienia w stosunku do tradycyjnie utwardzanych wyrobów epoksydowych.

Kolejne doniesienia literaturowe dotyczą zastosowania różnego typu związków fosforowych, na podstawie których otrzymano utwardzacze wykorzystane do sieciowania żywic epoksydowych. W pracach tych zwrócono uwagę na bardzo korzystne właściwości tego typu produktów, dotyczące zarówno poziomu uniepalnienia,

jak i ograniczenia ilości wydzielających się dymów w procesie pirolizy [22—29]. Podkreślono synergiczny efekt fosfor—azot, występujący w wypadku zastosowania związków zawierających te pierwiastki jako antypireny płomienia.

Często związki fosforu stosuje się wspólnie z azotowymi środkami uniepalniającymi. Inhibowanie spalania polimerów przez układ azot/fosfor jest zjawiskiem złożonym, ale bardzo efektywnym. Zależy od rodzaju związku azotowego i towarzyszącego mu związku fosforowego, budowy chemicznej i struktury fizycznej tworzywa oraz stężenia inhibitorów. Przykładem jest kwas fosforowy, który w połączeniu z zasadami azotowymi (guanidyna, mocznik i in.), ze względu na zjawisko synergizmu, jest uznawany za skuteczny inhibitor spalania materiałów celulozowych (np. bawełny, włókna wiskozowego). Dodatkowo, azot zapobiega wyflukowaniu środka fosforowego z włókna. Efekt synergiczny zależy od rodzaju grupy zawierającej wiązanie N-H. Wydajność inhibitowania przez różne związki z grupami aminowymi jest więc znacznie zróżnicowana.

Oprócz wyżej wymienionych sposobów bezhalogenowego uniepalniania żywic epoksydowych stosuje się nadal dodatki krystaliczne, np. wodorotlenek glinu [29]. Aby efekt uniepalnienia był wystarczający, konieczna jest określona budowa samej żywicy i relatywnie duża ilość dodatku uniepalniającego.

Zmniejszenie palności można też osiągnąć bez użycia typowego antypirenu w wyniku nagromadzenia dużej liczby pierścieni aromatycznych w żywicy epoksydowej, np. stosując bisfenol A (2,2-bis(*p*-hydroksyfenylo)propan, fenoloftaleinę i hydroksyfenylofluorenon [30]. Po usieciowaniu trimetyloboroksyną otrzymuje się tworzywo o wskaźniku tlenowym 24 % [31].

Po analizie literatury dotyczącej metod uniepalniania żywic epoksydowych oraz na podstawie wyników prac własnych w omawianej pracy podjęto badania mające na celu sprawdzenie efektywności metody fizycznej modyfikacji żywic epoksydowych i epoksy-nowolakowych związkami fosforowo-azotowymi.

Ze względów technologiczno-przemysłowych zdecydowano się wprowadzać wytypowane modyfikatory po zakończeniu procesu syntezy żywic epoksydowych lub epoksy-nowolakowych. Taka koncepcja uniepalnienia pozwala na zastosowanie zaproponowanej modyfikacji wybranych typów żywic epoksydowych zarówno przez producenta, jak i przez przetwórców żywic.

Przedmiotem prezentowanej pracy jest fizyczna modyfikacja związków epoksydowych dodatkami, głównie w postaci polifosforanów amonowych lub fosforanów melaminy, z wykorzystaniem synergizmu działania P-N [32]. W pracy przedstawiono rezultaty tej modyfikacji w odniesieniu do szeregu dotychczas stosowanych antypirenów płomienia i dymu oraz jej wpływ na podstawowe właściwości produktu przed i po jego utwardzeniu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Żywice epoksydowe: „Epidian 6”, „Epidian 012” — dianowo-epichlorohydrynowe żywice o różnym ciężarze cząsteczkowym (400—1500 g/mol); „Epidian 11” — żywica otrzymana z zastosowaniem dianu i tetrabromodianu; „Epoksynowolak” — produkt reakcji nowolaku z epichlorohydryną (produkty Zakładów Chemicznych Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie).

— Żywica nowolakowa „Nowolak S-73” (producent jw.).

— Utwardzacze: „Z-1” — trietylenotetraamina, dicyjanodiamid (producent jw.).

— Rozpuszczalnik: keton metylowoetylowy (firma Merck).

— Antypireny: „Exolit AP-740”, „Exolit AP-422” (firma Clarian GmbH) — polifosforany amonowe, „Melapur 200” (firma CIBA) — polifosforan melaminy, „Ukanol DOPO” (firma Schill & Seilacher GmbH & Co) — tlenek 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfofenantrenu, „TCEP” (firma Courtaulds Chemicals) — fosforan trichloroetylu, fosforan trietylowy (firma Aldrich), „Flamtard Z-10” (produkcji Alcan Inc.) — boran cynku $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$, „Storflam ZHS” (produkcji Joseph Storey & Co. Ltd.) — $ZnSn(OH)_6$, „Martinal ON-021” (produkcji Martinswerk GmbH) — wodorotlenek glinu, „Exolit RP-6500” (produkcji Clarian GmbH) — koncentrat czerwonego fosforu w żywicy epoksydowej, „Exolit OP-550” (produkcji Clarian GmbH) — polimeryczny ester glikolu etylenowego i kwasu fosforowego, „Exolit OP-910” (produkcja Clarian GmbH) — mieszanina di- oraz tri- fosforanów cyklicznych związków organicznych o zawartości fosforu co najmniej 20 % mas.

— Mata szklana: gramatura 450 g/m² (producent KHS „Krosno” S.A.).

Wprowadzanie antypirenów do żywicy

Wszystkie antypireny wprowadzano do żywicy epoksydowej przed dodaniem układu utwardzającego. Mieszanie dodatków z żywicą wykonywano w mieszalniku za pomocą mieszadła mechanicznego (szybkość obrotowa ≥ 100 /min.). Gwarantowało to uzyskanie homogenicznej kompozycji żywicy z antypirenem.

W przypadku kompozycji, w której zastosowano stałe Epidiany, epoksynowolaki i nowolaki, używano rozpuszczalnika organicznego (ketonu metylowoetylowego). Kompozycje te sporządzano przed wprowadzeniem dodatków uniepalniających.

Sposób wykonania i utwardzania odlewów

Kompozycje otrzymane w wyniku mechanicznego zmieszania składników, w tym utwardzacza „Z-1” w ilości 12 g „Z-1” na 100 g żywicy, wlewano do formy

stalowej, utwardzono w temperaturze pokojowej przez 24 h i dotwardzono w ciągu 16 h w temperaturze 40 °C.

Sposób wykonania i utwardzania laminatów

Laminaty sporządzano metodą kontaktową przesycając matę szklaną wytypowaną kompozycją epoksydową. Stosowano 30 g maty na 70 g kompozycji. Całość utwardzono i dotwardzono w opisany uprzednio sposób.

Sporządzano także laminaty utwardzane w podwyższonej temperaturze. Stosowany do przesycaenia włókna szklanego preimpregnat otrzymywano rozpuszczając żywicę i utwardzacz w odpowiednim rozpuszczalniku. Jako utwardzacz stosowano dicyjanodiamid (uaktywnia się w temp. 140—150 °C). Laminaty były utwardzane pod zmniejszonym ciśnieniem (50 hPa) w temperaturze podwyższonej stopniowo do 140 °C.

Metodyka badań

— Pomiar wskaźnika tlenowego (*OI*), czyli procentowego stężenia tlenu w mieszaninie azotowo-tlenowej powodującego występowanie równowagi warunków palenia, wykonywano zgodnie z normą ASTM D 2863-97, z zastosowaniem aparatu FTA II produkcji Rheometric Scientific Ltd.

— Badania czasu utwardzania prowadzono w reometrze „Bohlin CVO 100”, zgodnie z normą ASTM D4473-01 (Dynamic Mechanical Properties: Cure Behavior) w temperaturze 25 °C ($\pm 0,1$ °C) z zastosowaniem układu pomiarowego równoległych płytek średnicy 20 mm pracujących w oscylacyjnym trybie pomiarowym. W pomiarach zastosowano szczelinę pomiarową o szerokości 2 mm, częstotliwość pomiarową 1 Hz oraz naprężenie 40 Pa. Rejestrowano ok. 50 punktów pomiarowych, odstęp między kolejnymi punktami pomiarowymi wynosiły 270 s, zaś czas zbierania danych 20 s.

— Badania metodą kalorymetru stożkowego wykonywano z zastosowaniem urządzenia „Cone 2” produkcji firmy ATLAS Electric Devices Company. Badaniom poddano próbki laminatów epoksydowo-szklanych o wymiarach 100 × 100 × 10 mm. Próbki klimatyzowano w temperaturze 23±2 °C i w atmosferze wilgotności względnej 50±5 % do stałej masy ($\pm 0,1$ %). Przed przystąpieniem do badań owijano je w folię aluminiową i osłaniano ceramicznym kocem, a następnie umieszczano w odpowiednim uchwycie w komorze kalorymetru. Próbki, w pozycji poziomej, były wystawiane na działanie promieniowania cieplnego o mocy 35 kW/m². Do zapalania gazów używano zapalnika iskrowego.

— Badania termogravimetryczne wykonywano przy użyciu aparatu firmy Mettler Toledo „TGA/SDTA851^{er}”. Próbki w ilościach 10±2 mg umieszczano w tyglach platynowych pojemności 150 ml. Pomiar wykonywano w atmosferze powietrza. Ogrzewanie przebiegało w określonych cyklach, mianowicie: w

zakresie 25—100 °C szybkość ogrzewania 10 °C/min, w przedziale 100—400 °C szybkość ogrzewania 5 °C/min, w przedziale 400—800 °C szybkość ogrzewania 10 °C/min.

— Badania mechanicznych właściwości wytrzymałościowych wykonywano aparatem firmy „INSTRON 4505”, zgodnie z obowiązującymi normami.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Poziom uniepalnienia metodą wskaźnika tlenowego

Założono, że uzyskanie wartości wskaźnika tlenowego *OI* > 24 % pozwala na zakwalifikowanie kompozycji epoksydowej jako trudnopalnej. Zbadano *OI* wielu kompozycji epoksydowych z różnymi antypirenami (tab. 1).

T a b e l a 1. Wskaźniki tlenowe odlewów otrzymanych z kompozycji z udziałem „Epidianu 6” i krystalicznych dodatków uniepalniających

T a b l e 1. Oxygen indices of castings made of composition containing „Epidian 6” epoxy resin and crystalline flame retardants

Nr kompozycji	Rodzaj i ilość antypirenu cz. mas./100 cz. mas. żywicy	Wskaźnik tlenowy (<i>OI</i>), %
1	—	20,5
2	„Exolit AP-740”, (5)	23,5
3	„Ukanol DOP”, (5)	20,9
4	„Melapur M 200”, (5)	23,5
5	„Exolit AP-740”, (10)	25,8
6	„Exolit AP-422”, (10)	28,4
7	„Storflam ZHS”, (10)	22,7
8	„Flamtard Z-10”, (10)	23,2
9	„Exolit AP-740” + 15, „Martinal-ON 921”, (5)	25,1
10	„Ukanol DOP”, (20)	21,5
11	„Martinal-ON 921”, (30)	25,2

Wyniki badań potwierdziły wysoką efektywność polifosforanu amonowego, który użyty nawet w niewielkich ilościach (10 % mas.) zapewnia uniepalnienie końcowego produktu (*OI* > 25 %, kompozycja nr 5, 6). Wyniki badań potwierdziły występowanie synergizmu działania fosfor-azot w przypadku użycia antypirenów zawierających te pierwiastki nawet, gdy zastosowano związki o odmiennych właściwościach fizycznych. Stwierdzono, że użycie dodatku uniepalniającego w postaci stałej ma wpływ na właściwości fizyczne finalnej kompozycji, powodując np. niekorzystne zwiększenie lepkości. Dlatego zdecydowano się na zbadanie ciekłych związków fosforu lub past o różnej lepkości. Wśród ciekłych dodatków zastosowanych do uniepalnienia dianowych żywic epoksydowych najbardziej efektywny okazał się „Exolit RP-6500” (tab. 2). Niewielkie ilości tego modyfikatora pozwoliły na uzyskanie wskaźnika tlenowego w granicach 24 % (kompozycja nr 14). Pewną wadą tej kompozycji jest brak przezroczystości. Zjawis-

ko to nie występuje w wypadku stosowania innych ciekłych antypirenow („Exolit OP-550” lub „Exolit OP-910”). Niestety uzyskanie zadowalających wyników uniepalnienia wymagało zastosowania nieco większych ilości tych związków.

T a b e l a 2. Wskaźniki tlenowe odlewów otrzymanych z kompozycji z udziałem „Epidianu 6” i ciekłych dodatków uniepalniających

T a b l e 2. Oxygen indices of castings made of composition containing „Epidian 6” epoxy resin and liquid flame retardants

Nr kompozycji	Rodzaj i ilość antypirenu cz. mas./100 cz. mas. żywicy	Wskaźnik tlenowy (OI), %
12	„TCEP”, (5)	23,3
13	Fosforan trietylowy, (5)	22,1
14	„Exolit RP-6500”, (5)	23,9
15	„Exolit RP-6500”, (10)	24,5
16	„Exolit OP-550”, (10)	24,4
17	„Exolit OP-910”, (10)	22,7
18	„Exolit OP-550”, (15)	25,6

T a b e l a 3. Wskaźniki tlenowe odlewów otrzymanych z kompozycji z udziałem „Epidianu 6” oraz mieszaniny antypirenow ciekłych i krystalicznych

T a b l e 3. Oxygen indices of castings made of composition containing „Epidian 6” epoxy resin and mixture of crystalline and liquid flame retardants

Nr kompozycji	Rodzaj i ilość antypirenu cz. mas./100 cz. mas. żywicy	Wskaźnik tlenowy (OI), %
19	„Exolit AP-740”, (5) „Exolit OP-550”, (5)	24,7
20	„Exolit AP-740”, (5) „Exolit OP-910”, (5)	23,7
21	„Exolit AP-740”, (5) „Exolit RP-6500”, (5)	24,6
22	„Exolit AP-422”, (8) „Exolit OP-550”, (2)	25,6
23	„Exolit AP-422”, (4) „Exolit OP-550”, (6)	23,8
24	„Exolit AP-740”, (10) „Exolit OP-550”, (3)	26,4
25	„Exolit OP-550”, (7) „Exolit RP-6500”, (5) „Exolit AP-422”, (3)	26,4
26	„Exolit AP-422”, (16) „Exolit OP-550”, (4)	33,0
27	„Exolit AP-422”, (8) „Exolit OP-550”, (12)	29,0
28	„Exolit AP-740”, (20) „Exolit RP-6500”, (10)	33,6
29	„Exolit AP-422”, (20) „Exolit RP-6500” (10)	34,4
30	„Exolit AP-740”, (10) „Exolit OP-550”, (20)	28,2
31	„Exolit AP-740”, (20) „Exolit OP-550”, (10)	29,6
32	„Exolit AP-422”, (20) „Exolit OP-550”, (10)	29,5

Interesujące są wartości wskaźnika tlenowego kompozycji, w których wykorzystano jednocześnie uniepalniacze ciekłe i krystaliczne. Łączny dodatek antypirenow w ilości 10 cz. mas. pozwolił na uzyskanie OI kompozycji powyżej 25 % (kompozycja nr 22). Nastąpiła też poprawa podstawowych właściwości fizycznych, m.in. lepkości, co nie jest bez znaczenia podczas dalszego przetwarzania tego typu wyrobów.

Porównując przedstawione wyniki (tab. 1, 2, 3), a w szczególności zależności pomiędzy wskaźnikiem tlenowym, ilością zastosowanego dodatku (jego efektywność)

cią) oraz właściwościami fizycznymi kompozycji epoksydowej należy zwrócić uwagę na fakt, że ilości potrzebne do korzystnego uniepalnienia dianowej żywicy epoksydowej związków zawierających np. wodorotlenek glinu — „Martinal” (kompozycje nr 9, 11) są znacznie większe niż ilości innych badanych przez nas dodatków.

W celu otrzymania produktów o istotnie podwyższonej stabilności termicznej do wykonania laminatów epoksydowo-szkłanych zastosowano kompozycje z udziałem epoksynowolaków, nowolaków oraz epoksydów o większym ciężarze cząsteczkowym, np. „Epidian 11” lub „Epidian 012”. Próba dodatkowego uniepalnienia tego typu produktów ciekłymi antypirenami zawierającymi fosfor przyniosła bardzo duże zwiększenie wskaźnika tlenowego, nawet do 40 % (kompozycja nr 39). Takie wartości OI uzyskano w kompozycjach, w skład których oprócz bezhalogenowego antypirenu wchodził również bromowany epoksyd.

T a b e l a 4. Wskaźniki tlenowe laminatów epoksydowo-szkłanych otrzymanych z kompozycji z udziałem epoksynowolaków, nowolaków oraz żywicy epoksydowych o ciężarze cząsteczkowym 1400—1500 g/mol

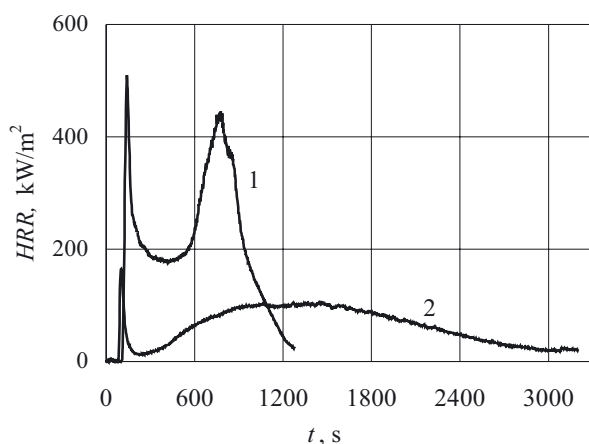
T a b l e 4. Oxygen indices of epoxy-glass laminates made of composition containing epoxy novolacs, novolacs and epoxy resins characterized with molecular weight 1400—1500

Nr kompozycji	Rodzaj żywicy epoksydowej w kompozycji oraz rodzaj i ilość antypirenu cz. mas./100 cz. mas. kompozycji	Wskaźniki tlenowe (OI), %
33	„Epidian 11”	28,5
34	„Epidian 11” „Exolit RP-6500”, (5)	32,7
35	„Epidian 11” „Exolit RP-6500”, (10)	33,1
36	„Epidian 11” „Exolit OP-550”, (5)	30,7
37	„Epidian 11” „Exolit OP-550”, (10)	30,9
38	„Epidian 11” „Exolit OP-910”, (5)	36,7
39	„Epidian 11” „Exolit OP-910”, (10)	40,1
40	„Epidian 012” „Exolit AP-422”, (7)	25,3

W przypadku zastosowania w kompozycjach epoksydu niebromowanego i prób ich uniepalnienia antypirenem krystalicznym otrzymano wartości wskaźnika tlenowego laminatów w granicach 25 % (kompozycja nr 40).

Palność metodą kalorymetru stożkowego

Korzystny wpływ modyfikacji polifosforanem amonowym („Exolit AP-422”) na parametry palności produktu widoczny jest z porównania krzywych HRR (rys. 1) kompozycji nr 6 i krzywej HRR epoksydu bez dodatku antypirenu. Krzywa HRR przedstawia przebieg zmian ilości wydzielonego ciepła na jednostkę powierzchni w funkcji czasu spalania. Z porównania przebiegu krzywych wyraźnie widać istotną różnicę w ilości uwal-



Rys. 1. Przebieg zmian ilości wydzielanego ciepła na jednostkę powierzchni (HRR) w funkcji czasu spalania: 1 — żywica epoksydowa, 2 — żywica epoksydowa modyfikowana polifosforanem amonowym „Exolit AP-422”

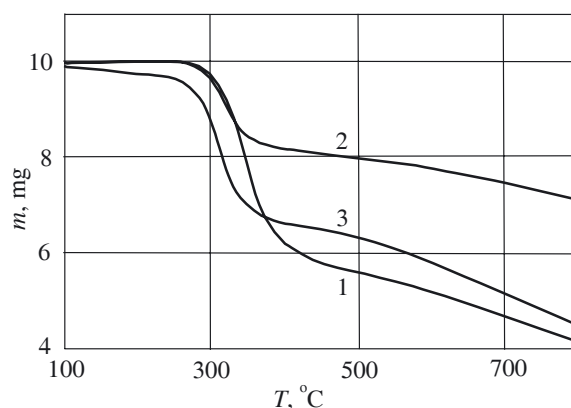
Fig. 1. Course of heat release rate (HRR) changes versus combustion time: 1 — epoxy resin, 2 — epoxy resin modified with ammonium polyphosphate „Exolit AP-422”

nianego ciepła z kompozycji epoksydowej modyfikowanej polifosforanem amonowym w zestawieniu z analogiczną krzywą dotyczącą żywicy epoksydowej bez antypirenu. Początkowe odcinki krzywych odpowiadają okresowi ogrzewania kompozycji, odparowania części lotnych i wydobywania się gazów palnych. Następnie wydzielające się gazy ulegają zapaleniu. Wkrótce po punkcie zapłonu obserwujemy na krzywej HRR pik wynikający ze spalania produktów pirolizy i wywiązywania się dużej ilości ciepła. Należy zauważyć, że w wypadku kompozycji modyfikowanej nie występuje drugi pik, a ilość wydzielanego ciepła wyraźnie maleje. Jest to spowodowane — jak należy sądzić — izolującym działaniem warstwy zwęglonej, utworzonej za sprawą antypirenu, w wyniku czego wydzielanie ciepła z żywicy modyfikowanej wyraźnie stabilizuje się.

Odporność cieplna

Badaniom termogravimetrycznym poddawano sproszkowane próbki otrzymane z odlewów utwardzonej żywicy epoksydowej „Epidian 6” bez dodatków uniepalniających, kompozycji zawierającej: „Epidian 6” z 4 cz. mas. „Exolitu AP-422” i 6 cz. mas. „Exolitu OP-550” (kompozycja nr 23) oraz kompozycji: „Epidianu 6” z 10 cz. mas. „Exolitu AP-422” (kompozycja nr 6). Otrzymano trzy krzywe termogravimetryczne (rys. 2), dotyczące kompozycji epoksydowej kontrolnej (krzywa 1) oraz wybranych kompozycji modyfikowanych — 10 cz. mas. stałego polifosforanu amonu (krzywa 2) oraz 4 cz. mas. stałego i 6 cz. mas. ciekłego antypirenu fosforowego (krzywa 3).

Wyniki badań termogravimetrycznych potwierdziły, że początek rozkładu próbki zawierającej mieszaninę dodatków uniepalniających (rys. 2, krzywa 3) rozpo-



Rys. 2. Krzywe termogravimetryczne: 1 — „Epidian 6”, 2 — „Epidian 6” + 10 cz. mas. „Exolitu AP-422” (kompozycja nr 6), 3 — „Epidian 6” + 4 cz. mas. „Exolitu AP-422” + 6 cz. mas. „Exolitu OP-550” (kompozycja nr 23)

Fig. 2. Thermogravimetric curves: 1 — “Epidian 6”, 2 — “Epidian 6” + 10 phr of “Exolit AP-422” (composition No 6), 3 — “Epidian 6” + 4 phr of “Exolit AP-422” + 6 phr of “Exolit OP-550” (composition No 23)

czynający się w temperaturze ok. 244 °C następuje wcześniej niż początek rozkładu kontrolnej kompozycji epoksydowej bez dodatku (rys. 2, krzywa 1), co następuje w temperaturze ok. 264 °C. Zjawisko to wynika z dekompozycji samego dodatku fosforowego. Po zakończeniu okresu szybkiego rozkładu, który w przypadku próbki kontrolnej kończy się większym ubytkiem masy, następują istotne różnice przebiegu krzywych TGA. Spadek masy, w tej samej temperaturze, próbki z dodatkiem jest mniejszy niż próbki kontrolnej. Wynika z tego, iż zakładając jednakowy ubytek masy każdej z próbek, w wypadku próbki z dodatkiem osiągnano go w znacznie wyższej temperaturze, niż w wypadku próbki kontrolnej; np. ubytek 4 mg próbki kontrolnej (masa 6 mg) następuje w temperaturze ok. 425 °C, a próbki z dodatkiem dopiero w temperaturze >580 °C. Widoczny jest tu efekt działania antypirenu. W wypadku zastosowania jedynie antypirenu krystalicznego opisywane wnioski potwierdzają się, a nawet są jeszcze bardziej wyraźne. Efekt ubytku masy w danej temperaturze po etapie szybkiego rozkładu jest jeszcze mniejszy (rys. 2, krzywa 2).

Czas utwardzania

T a b e l a 5. Wyniki badań wpływu ilości antypirenu na czas utwardzania kompozycji z udziałem „Epidianu 6”

T a b l e 5. Results of investigations of the effect of fire retardant amount on curing time of the compositions containing “Epidian 6”

Zawartość antypirenu cz. mas./100 cz. mas. żywicy	Czas utwardzania, min
—	215
„Exolit AP-422”, (5)	230
„Exolit AP-422”, (15)	225
„Exolit AP-422”, (30)	214

Wyznaczono czasy utwardzania kompozycji (tab. 5). Stwierdzono, że wprowadzenie do kompozycji epoksydowej dodatku uniepalniającego „Exolit AP-422” nie wpływa znacząco na czas jej utwardzania. Zauważone zmiany mieszczą się w granicach błędu pomiaru. Zastosowana metoda rejestruje czas do pełnego utwardzenia kompozycji, stąd też wartości podane w tabeli 5 odbiegają od tradycyjnie określanego czasu utwardzania.

Właściwości mechaniczne utwardzonych kompozycji

Na podstawie wyników badań palności wytypowano kompozycje epoksydowe i po utwardzeniu badano ich wybrane właściwości mechaniczne.

sedymentacji oraz korzystnym technologicznie czasem utwardzania. Właściwości mechaniczne utwardzonych uniepalnionych produktów na ogół nie odbiegają od odpowiednich właściwości mechanicznych produktów niemodyfikowanych, a nawet w niektórych wypadkach je przewyższają.

Przedstawione tu wyniki badań umożliwiają doboru składów kompozycji, w zależności od wymagań dotyczących palności oraz właściwości mechanicznych, uwzględniających różny kierunek ich aplikacji.

Opracowano też kompozycje z udziałem żywic epoksydowych o większym ciężarze cząsteczkowym (ciała stałe), epoksynowolaków i nowolaków, które uniepalniono ciekłymi i krystalicznymi antypirenami. Wykonane z nich laminaty epoksydowo-szklane charakteryzują

T a b e l a 6. Właściwości mechaniczne wybranych kompozycji epoksydowych zawierających „Epidian 6”
T a b l e 6. Mechanical properties of selected epoxy compositions containing “Epidian 6”

Nr kompozycji wg tab. 1—3	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Naprężenie przy zerwaniu MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Twardość metodą wciskania kulki HK, MPa	Udarność bez karbu kJ/m ²	Wytrzymałość na ściskanie MPa	HDT °C
	PN-EN ISO 527	PN-EN ISO 527	PN-EN ISO 527-2	PN-EN ISO 2039-1	PN-EN ISO 179	ISO 604	PN-EN ISO 75-2
1	17,9	17,9	2,0	136	4,9	104,2	59,2
24	29,2	29,2	1,2	130	4,0	109,6	59,3
22	29,6	29,6	1,4	119,6	4,5	105,3	63,5
23	28,1	28,1	1,1	135,0	4,3	106,9	60,7
26	30,5	30,5	1,4	137,0	5,1	107,1	—

Wyniki tych badań przedstawiono w tab. 6. Stwierdzono, że dodanie środków uniepalniających do żywicy epoksydowej nie miało negatywnego wpływu na właściwości wytrzymałościowe produktów. Kompozycje po modyfikacji charakteryzowały się niewielkim zwiększeniem wytrzymałości na rozciąganie, naprężenia przy zerwaniu oraz odporności termicznej (określonej metodą oznaczania wartości HDT). Na ogół nie odnotowano zmian w wypadku twardości (metodą wciskania kulki), udarności i ściskania, natomiast zmniejszyło się wydłużenie względne przy zerwaniu.

PODSUMOWANIE

Opracowano uniepalnione kompozycje epoksydowe zawierające małowcząsteczkowe dianowe żywice epoksydowe i bezhalogenowe fosforowo-azotowe antypireny płomienia, charakteryzujące się korzystnymi parametrami palności potwierdzonymi wynikami oznaczeń wskaźnika tlenowego, przebiegiem procesu spalania badanego za pomocą kalorymetru stożkowego i przebiegiem rozkładu termicznego rejestrowanego metodą analizy termogravimetrycznej.

Otrzymane kompozycje epoksydowe charakteryzują się również dobrymi właściwościami fizykochemicznymi przed utwardzeniem, mianowicie: dogodną z punktu widzenia dalszego przetwórstwa lepkością, brakiem

się dużymi wartościami wskaźnika tlenowego i dobrą stabilnością termiczną.

LITERATURA

1. Pokropski T., Balas A.: *Polimery* 2003, **48**, 417.
2. Król P., Król B., Dziwiński E.: *Polimery* 2003, **48**, 549.
3. Mazela W., Czuba P., Pielichowski J.: *Polimery* 2004, **49**, 233.
4. Hałasa E.: *Polimery* 2004, **49**, 595.
5. Materiały reklamowe firmy CIBA.
6. Materiały reklamowe firmy Shell (USA, Europa).
7. Materiały reklamowe firmy Axson (Francja).
8. Stoliarov S., Williams Q. i inni: Materiały Konferencyjne „The Fifteenth Annual BCC Conference on Flame Retardancy”, Stamford, USA, maj 2004, str. 8.
9. Doering M., Kollann C., Ahlmann M.: *ibid.*, str. 11
10. Garbarski J., Fabijański M.: *Polimery* 2004, **49**, 283.
11. Raport z 1999 roku Danish Environmental Protection Agency „Brominated Flame Retardants”, www.mst.dk/udgiv/Publications.
12. Materiały reklamowe firmy Dainipon Ink & Chemicals.
13. Hsiue G. H., Wei H. F. i inni: *Polym. Deg. Stab.* 2001, **73**, 309.
14. Wu C. S., Liu Y. L., Chiu Y. C., Chiu Y. S.: *Polym. Deg. Stab.* 2002, **78**, 41.

15. Lin J., Ho C., Huang S.: *Polym. Seg. Stab.* 2000, **67**, 137.
16. Wang X., Zhang Q.: *Eur. Polym.* 2004, **40**, 385.
17. Wang C., Shieh J.: *Eur. Polym.* 1999, **36**, 443.
18. Wang C., Shieh J.: *Polymer* 1998, **39**, 5819.
19. Wang C., Lee M.: *Polymer* 2000, **41**, 3631.
20. Liu Y. L.: *Polymer* 2001, **42**, 3445.
21. Deng J., Shi W.: *Eur. Polym.* 2004, **40**, 1137.
22. Li X., Ou Y., Shi Y.: *Polym. Deg. Stab.* 2002, **77**, 383.
23. Wu C. S., Liu Y. L., Chiu Y. S.: *Polymer* 2002, **43**, 4277.
24. Levchik S. V., Camino G., Luda M. P. i inni: *Polym. Deg. Stab.* 1998, **60**, 169.
25. Jain P., Choudhary V., Varma I. K.: *Eur. Polym.* 2003, **39**, 181.
26. Maurer O.: Materiały Konferencyjne 9th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials, Lille, Francja, 17—19.09.2003, str. 36.
27. Doering M., Kollann C. i inni: *ibid*, str. 89.
28. Levchik S., Piotrowski A., i inni: *ibid*, str. 39.
29. Kiuchi Y., Masatoshi IJT.: *NEC Res. & Develop.* 2003, **44**(3), 256.
30. Pearce E. M., Lin S. C.: *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 1979, **17**, 3095.
31. Van Krevelen D. W.: *Polymer* 1975, **16**, 615.
32. *Pol. Zgł. Pat.* P-366 649 (2004).

Otrzymano 16 XI 2004 r.