

П.А. Білим, П.М. Фірсов, А.С. Рогозін, Д.Г. Петренко

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ГАЛОГЕНОВМІСНИХ АНТИПІРЕНІВ НА ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ КОМПОЗИТНОЇ АРМАТУРИ

У статті розглядаються питання зниження горючості склокомпозитної арматури на основі епоксидно-ангідридного сполучного. За результатами встановлено здатність галогеновмісних антипіренів не надавати спрямовану дію на зниження горючості композитної арматури, отриманої при короткостроковому режимі формування. Визначено, що компонування епоксидно-ангідридного сполучного має важливе значення при урахуванні співвідношення епоксидних та ангідридних груп у реакційній системі.

Ключові слова: склокомпозитна арматура, горючість, кисневий індекс, галогеновмісний антипірен.

Постановка проблеми

Склопластикова арматура – це композитний матеріал, який виготовляється зі скловолокна і термоактивних смол, що виступають у ролі зв'язуючого [1, 2]. Основною перевагою такої арматури є її мала вага та відносно висока міцність. Незначна вага арматуральних стрижнів полегшує виконання будь-яких видів будівельних робіт. Вони безпечні для житлового будівництва, оскільки не виділяють шкідливих та токсичних речовин. Крім того, склопластикова арматура займає дедалі міцніші позиції у сегменті сучасного дорожнього будівництва. Це обумовлено, з одного боку, її високою питомою міцністю (відношенням міцності до питомої маси), з іншого – високою корозійною та морозостійкістю, а також низькою теплопровідністю [3, 4].

На сьогодні, зважаючи на високу вартість металу, обмеженість запасу руд та дефіцитних легуючих добавок, композитна арматура розглядається як альтернативний композиційний матеріал. Проте основний стримуючий фактор її широкого застосування – горючість композитного матеріалу. Незважаючи на наведені багатьма дослідниками аргументи про найнижчу групу горючості (аналог групи G_1 відповідно до вітчизняних нормативних документів), що дозволяє віднести склопластикову арматуру до самогасних матеріалів за умови самостійного горіння [5], в умовах пожежі матеріал здатний підтримувати горіння. Природно така властивість композитного матеріалу може проявлятися тільки в умовах його транспортування або тимчасового зберігання на будівельному майданчику перед бетонуванням будівельних конструкцій. Крім цього, використання композитної арматури в бетонних конструкціях вимагає вирішення проблеми збереження цілісності конструкцій при пожежі. У разі дії відкритого полум'я не виключено можливості пошкодження та часткового руй-

нування будівельної конструкції. Внаслідок цього можливе «оголення» арматури та її загоряння, що, по суті, додатково інтенсифікує розвиток пожежі на будівельному об'єкті [6].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Відомо, що хімічні способи впливу на процес горіння полімерних матеріалів є найбільш ефективними. Так, змінюючи молекулярну структуру та будову полімерного матеріалу, варіюючи склад та співвідношення компонентів, можна знизити швидкість хімічних реакцій термічного розкладання полімерних матеріалів, а отже, інгібувати процеси їх займання і стаціонарного горіння в умовах пожежі.

Застосування антипіренів є найпоширенішим методом зниження горючості полімерних матеріалів. Зазвичай до антипіренів відносять неорганічні та органічні речовини, які містять фосфор, галогени, азот, бор, метали, комбінації з різним поєднанням вказаних елементів [7].

Нині у загальному обсязі споживання антипіренів частка інертних добавок доволі значна і досягає 80–85 %. Проте станом на теперішній час спостерігаються тенденції до зниження обсягу споживання інертних антипіренів через ряд недоліків, які властиві речовинам такого типу. Це насамперед їх сильний вплив на фізико-механічні та фізико-хімічні властивості композиційних полімерних матеріалів: схильність низькомолекулярних антипіренів до міграції на поверхню, а також здатність екстрагування матеріалу з водою, оліями, миючими засобами. Тому все більша увага приділяється антипіренам реакційно-здатного типу, які завдяки наявності функціональних груп у молекулярній структурі з'єднань вступають у різні реакції з мономерами при синтезі полімерів (або з макромолекулами останніх).

Попередній досвід показує, що значного ефекту у зниженні горючості полімерних матеріалів

можна досягти, застосовуючи антипірени різних класів, таким способом впливаючи на посилення тих чи інших процесів під час хвили горіння. Так, для отримання негорючих матеріалів на основі епоксидних смол достатньо ввести антипірен, що містить фосфор, у кількості 5–6 % у розрахунку на фосфор [8]. Такий ефект може бути досягнутий при введенні до 30 % хлору або ~15 % бром у композиційний матеріал [9].

До найпоширеніших видів антипіренів цього типу відносяться галогеновані епоксидні смоли (наприклад, марки УП-631 на основі тетрабром-бісфенолу А, аналоги якого широко використовуються в різних країнах), хлоровмісна смола ЕХД (*N,N*-тетрагліцидил-3,3'-дихлор-4,4'-діамінодіфенілметан), комбіновані бромовмісні багатофункціональні склади та активні розріджувачі (наприклад, марок BREN-S, BREN-105, BROС та інших типів бромфенолів від компанії Nippon Kayaku, Японія).

Галогеновані сполучення діють за наступним механізмом: вони пригнічують реакції, що відбуваються в газовій фазі в полум'ї, у такий спосіб знижуючи тепловиділення та ефективність горіння матеріалу [10, 11].

Відповідно до вищенаведених фактів і з урахуванням того, що вихідні бромовані та хлоровані сполучення та методи їх синтезу можуть мати значний токсикологічний ефект [12, 13], застосування антипіренів на їх основі останніми роками було сильно обмежено. Проте тепер ведуться активні наукові роботи для аргументації, що ціла низка сучасних бромовмісних сполучень не є небезпечними і знаходяться у зв'язаному вигляді при застосуванні разом з епоксидними смолами.

При виборі антипіренів виходять із вимог, які пред'являються до матеріалу конкретного призначення. Водночас повинні бути враховані не лише вимоги до експлуатаційних характеристик матеріалу, а й технологічні параметри його отримання та переробки.

Мета статті

Метою роботи є дослідження відносної горючості композитної арматури та передбачуваної зміни її властивостей міцності за рахунок модифікації сполучника реакційноздатними антипіренами.

Досягнення поставленої мети передбачає використання галогеновмісних епоксидних олігомерів як реакційноздатних антипіренів для зниження показників горючості матеріалу при збереженні умов технології отримання та допустимих експлуатаційних показників композитної арматури.

Виклад основного матеріалу

Запропоновані зразки композитної арматури були виготовлені за технологією підтрузії. Склані волокна були рівномірно розподілені в каналах і

просочувалися полімерним сполучним на основі епоксидної смоли при наступному співвідношенні компонентів:

- епоксидний олігомер ЕД-20 – 100 мас. ч.;
- затверджувач – ізометилтетрагідрофталевий ангідрид – 80 мас. ч.;
- прискорювач – (три)диметиламінометилфенол (УП-606/2) – 1,5 мас. ч.

Після проходження ділянки обмотки пучок просочених та підігрітих волокон проходив ділянку затвердіння. Ця ділянка являла собою п'ять камер з ТЕНами, встановленими один за одним без розривів. Температурний режим в камерах нагріву виставлявся в межах від +180 °С до +230 °С з діапазоном 10 °С між кожною наступною камерою. Кожен стрижень проходив ділянку затвердіння приблизно за 2 хв.

Як антипіренові компоненти було використано галогеновані епоксидні смоли марки УП-631 на основі тетрабром-бісфенолу А [14] та хлоровмісної смоли ЕХД (*N,N*-тетрагліцидил-3,3'-дихлор-4,4'-діамінодіфенілметан).

Для підтримки необхідного еквімолекулярного співвідношення реакційноздатних компонентів епоксидної системи кількість затверджувача була збільшена, тобто загальна кількість (вміст) ізометилтетрагідрофталевого ангідриду була підвищена від 80 до 85 мас. ч. Ступінь перетворення (проходження реакції поліприсаднання) епоксидних систем, схильних до теплового впливу за умовами технології, оцінювали методом золь-гель аналізу. Екстракція блочних зразків була проведена киплячим ацетоном в апараті Сокслета протягом 24 год. Для встановлення відносної горючості був застосований метод кисневого індексу згідно з ДСТУ EN 61144:2022 (рис. 1).



Рис. 1. Прилад для визначення кисневого індексу склопластикових зразків

Дозування газів (азот, кисень) та їх реакційний обсяг регулювався за допомогою капілярних реометрів. Запалення зразків здійснювали від електричної

спіралі шляхом торкання склопластику протягом 30 с. Модуль пружності композитної арматури та блочних зразків поліангідридних сполучників оцінювався за величиною динамічного модуля зсуву в режимі вимушених резонансних коливань на зворотному крутильному маятнику консольно закріпленого зразка на частотах 20–200 Гц при кімнатній температурі.

Результати експериментальних даних (рис. 2) показують, що введення модифікаторів антипіренового типу призводить до неоднозначної зміни показника кисневого індексу. Можна помітити, що позитивний вплив зниження горючості надає тільки олігомер ЕХД. Водночас у цьому випадку його кількість в сполучному склопластику не повинна перевищувати 5 мас. ч. При подальшому збільшенні кількості хлоровмісного епоксидного олігомера показник кисневого індексу різко знижується до значень, які не перевищують 24–25 %. Тоді як бромовмісний модифікатор (смола УП-631) взагалі не впливає позитивно на зниження горючості матеріалу.

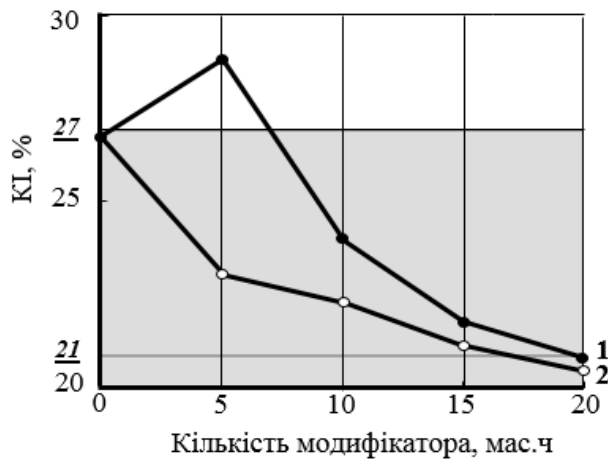


Рис. 2. Залежність зміни показника кисневого індексу від кількості модифікатора (антипірену).

Тип модифікатора у досліджуваному зразку:

1 – олігомер ЕХД; 2 – смола УП-631

При кількостях цього модифікатора від 5 до 20 мас. ч. показник кисневого індексу знаходиться у межах від 23 до 20,5 %. Згідно зі стандартною шкалою, полімери вважаються важкогорючими матеріалами і є самогасними при виносі їх з вогню, якщо $KI > 27$ %. Цьому значенню відповідає композитний матеріал, що містить 5 мас. ч. хлоровмісного олігомера ЕХД.

Як видно з даних, представлених на рис. 3, вихід гель-фракції досліджуваних блочних зразків та, відповідно, ступінь затвердіння суттєво знижуються. Дані залежності корелюють з показниками кисневого індексу (рис. 2), що є безперечним фактором проходження неповного затвердіння сполучних композитів.



Рис. 3. Залежність виходу гель-фракції для епоксидного сполучника від кількості модифікатора: 1 – олігомер ЕХД; 2 – смола УП-631

Розглядаючи загальний механізм взаємодії (затвердіння) епоксидних олігомерів з ангідридами, необхідно також виділити головну особливість проходження таких реакцій. Використовуючи формальний підхід, можна відзначити, що інтенсивність початкової стадії затвердіння визначається присутністю гідроксильних груп реакційної системи, тобто наявністю гідроксильних груп у вихідному епоксидному олігомері. Якщо розглядати епоксидний олігомер ЕД-20, то співвідношення гідроксилів до епоксидних груп знаходиться в межах $\sim 0,08$. Водночас у модифікаторах, що вводяться, гідроксидні групи взагалі відсутні і для проходження затвердіння такої системи необхідно, щоб гідроксильні групи безперервно регенерувалися в процесі більш швидкої вторинної реакції між карбоксильними і епоксидними групами вихідного олігомера ЕД-20. Але для проходження такого процесу потрібен більш тривалий період затвердіння (більше ніж 2 хв), що завчасно регламентується технологією отримання композитної арматури.

Що стосується негативної дії модифікатора УП-631, то варто зазначити, що вихідний стан – це тверда речовина і для його суміщення з епоксидіановим олігомером як розчинник був використаний ацетон. Логічно припустити, що залишки розчинника можуть залишатися в реакційній системі і призводити до додаткового уповільнення процесу затвердіння сполучника композиту.

У результаті проведених фізико-механічних випробувань було встановлено, що модифікуючі добавки не призводять до підвищення модуля пружності склопластикової арматури (рис. 4).

На погляд авторів, дію зазначених модифікуючих добавок можна розцінювати як пластифікуючу дію на полімерну матрицю, що призводить до зміни цього показника.

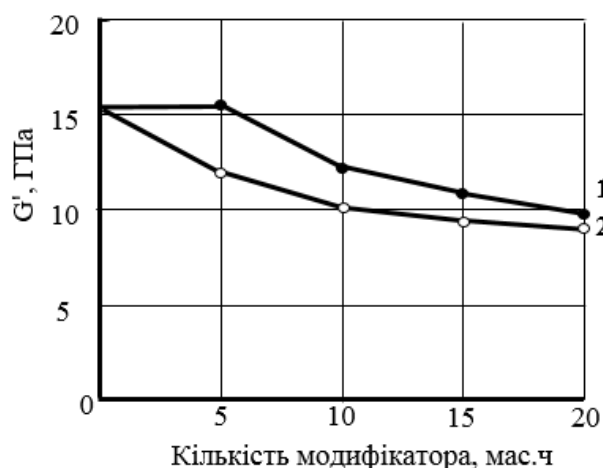


Рис. 4. Залежність зміни динамічного модуля пружності композитної арматури від кількості модифікатора. Тип галогеновмісного модифікатора в досліджуваному зразку: 1 – олігомер ЕХД; 2 – смола УП-631

Якщо розглядати процес засклення склонаповненого густосітчастого епоксидного полімеру, що містить різну кількість пластифікуючої добавки, то власне пластифікацію можна розглядати як міжструктурну. В цьому разі ефект пластифікації можна розцінювати, з одного боку, як зниження міцності, а з іншого – як підвищення еластичності, а також як ступінь зміни інших фізичних властивостей полімеру під дією еквімолекулярних часток введеного пластифікатора. Дія ж модифікуючої добавки переважно повинна відображатись на модулі пружності не тільки полімерної матриці, але й загалом на його показниках, характерних для композитного матеріалу. У цьому разі роль пластифікаторів зводиться здебільшого до зниження стеричних перешкод обертання функціональних груп у макромолекулярних ланцюгах, і будова пластифікаторів значною мірою визначає їхню ефективність [15].

Серед розглянутих сполук (модифікаторів) саме бромовмісна епоксидна смола УП-631 на основі тетрабром-бісфенолу А надає підвищений пластифікуючий ефект. Тому композиції в присутності цього модифікатора мають знижений показник модуля пружності у всьому інтервалі наведених концентрацій (рис. 4). Хлоровмісна смола ЕХД (*N,N*-тетрагліцидил-3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметан) містить у молекулі об'ємні тетрагліцидилові фрагменти (рис. 5).

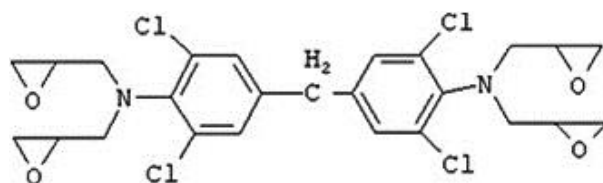


Рис. 5. Структурна формула олігомера ЕХД
Для смоли ЕХД число можливих конформацій

значно менше, ніж сумісність з полімером і менший пластифікуючий ефект. Крім того, з урахуванням підвищеної функціональності цього модифікатора при його малих концентраціях (до 5 мас. ч.) та в умовах короткочасного режиму затвердіння він здатний вступати в хімічну взаємодію та вбудовуватися в структуру матричного зв'язуючого. У цьому окремому випадку спостерігається характерний ефект антипластифікуючої дії, що призводить до збереження модуля пружності композитного матеріалу і зниження горючості композиту. Тому, очевидно, що при введенні запропонованих уповільнювачів горіння в епокси-ангідридний полімер (при його короткостроковому режимі формування) відбувається збільшення відстані між вузлами сітки затверділої композиції, що призводить до зниження модуля пружності.

Унаслідок пластифікуючого впливу на надмолекулярному рівні міжвузлові структурні елементи полімеру виявляються оточеними молекулами пластифікаторів. Це призводить не тільки до зниження взаємодії між макромолекулами епоксидного полімеру, але й до підвищення дифузійних характеристик усієї системи, що може негативно позначитися на корозійній стійкості склопластикової арматури.

Висновки

1. У результаті проведених досліджень встановлена здатність галогеновмісних антипіренів не надавати спрямовану дію на зниження горючості композитної арматури, яку отримують при короткостроковому режимі формування. За цих умов важливе значення має компонування епокси-ангідридного сполучного з урахуванням співвідношення епоксидних та ангідридних груп у реакційній системі.

2. Визначено, що для досягнення підвищеного показника кисневого індексу i , відповідно, відносного зниження горючості композитної арматури в умовах короткострокового режиму затвердіння необхідне незначне додавання антипірену, який містить хлор – олігомер ЕХД.

3. Встановлено, що при додаванні вказаного антипірену зберігається основний показник жорсткості матеріалу – модуль пружності, який є одним з найважливіших критеріїв використання склопластикової композитної арматури для будівельних конструкцій різного призначення.

Література

1. FRP reinforcement for concrete structures: state-of-the-art review of application and design / E. Gudonis, E. Timinskas, V. Gribniak, G. Kaklauskas, A. K. Arnautov, V. Tamulėnas // *Engineering Structures and Technologies*. – 2013. – Vol. 5, No. 4. – P. 147–158. – DOI: [10.3846/2029882X.2014.889274](https://doi.org/10.3846/2029882X.2014.889274).
2. El-Hassan H. Microstructure Characteristics of GFRP Reinforcing Bars in Harsh Environment / H. El-Hassan, T. El Maaddawy // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 2019. – Article 8053843. – DOI: [10.1155/2019/8053843](https://doi.org/10.1155/2019/8053843).

3. Білим П. А. Підвищення корозійної стійкості склопластикової арматури шляхом модифікації полімерного сполучного / П. А. Білим, П. М. Фірсов, С. О. Надточій // *Комунальне господарство міст : наук.-техн. зб. / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова*. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. – № 1 (175). – С. 47–51. – (Серія: Технічні науки та архітектура). – DOI: [10.33042/2522-1809-2023-1-175-47-51](https://doi.org/10.33042/2522-1809-2023-1-175-47-51).

4. Фірсов П. М. Розробка епоксиполімерних матриць для композитної арматури з підвищеним модулем пружності / П. М. Фірсов, П. А. Білим, Б. А. Каафарані // *Комунальне господарство міст : наук.-техн. зб. / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова*. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. – № 4 (171). – С. 53–57. – (Серія: Технічні науки та архітектура). – DOI: [10.33042/2522-1809-2022-4-171-53-57](https://doi.org/10.33042/2522-1809-2022-4-171-53-57).

5. Chapple S. Flammability of Natural Fiber-reinforced Composites and Strategies for Fire Retardancy: A Review / S. Chapple, R. Anandjiwala // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2010. – Vol. 23, Issue 6. – P. 871–893. – DOI: [10.1177/0892705709356338](https://doi.org/10.1177/0892705709356338).

6. Kodur V. K. R. High temperature properties of fiber reinforced polymers and fire insulation for fire resistance modeling of strengthened concrete structures / V. K. R. Kodur, P. P. Bhatt, M. Z. Naser // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Vol. 175. – Article 107104. – DOI: [10.1016/j.compositesb.2019.107104](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107104).

7. An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants / K. A. Salmeia, J. Fage, S. Liang, S. Gaan // *Polymers*. – 2015. – Vol. 7, Issue 3. – P. 504–526. – DOI: [10.3390/polym7030504](https://doi.org/10.3390/polym7030504).

8. Flame Retardant Epoxy Composites on the Road of Innovation: An Analysis with Flame Retardancy Index for Future Development / E. Movahedifar, H. Vahabi, M. R. Saeb, S. Thomas // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, Issue 21. – Article 3964. – DOI: [10.3390/molecules24213964](https://doi.org/10.3390/molecules24213964).

9. A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives / M. Zhi, X. Yang, R. Fan, S. Yue, L. Zheng, Q. Liu, Y. He // *Polymer Degradation and Stability*. – 2022. – Vol. 201. – Article 109976. – DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2022.109976](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109976).

10. Assessing genuine flammability hazard of halogenated species for their safe processing and use: Case studies / B. Tribouilloy, G. Binotto, F. Flécheux, A. Vignes, G. Marlair // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2023. – Vol. 174. – P. 818–827. – DOI: [10.1016/j.psep.2023.04.046](https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.04.046).

11. The Flame-Retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering / J. Shen, J. Liang, X. Lin, H. Lin, J. Yu, S. Wang // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, Issue 1. – Article 82. – DOI: [10.3390/polym14010082](https://doi.org/10.3390/polym14010082).

12. Colnot T. Mammalian toxicology and human exposures to the flame retardant 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropylidenediphenol (TBBPA): implications for risk assessment / T. Colnot, S. Kacew, W. Dekant // *Archives of Toxicology*. – 2014. – Vol. 88. – P. 553–573. – DOI: [10.1007/s00204-013-1180-8](https://doi.org/10.1007/s00204-013-1180-8).

13. Characterization of brominated flame retardants in construction and demolition waste components: HBCD and PBDEs / H. Duan, D. Yu, J. Zuo, B. Yang, Y. Zhang, Y. Niu // *Science of The Total Environment*. – 2016. – Vol. 572. – P. 77–85. – DOI: [10.1016/j.scitotenv.2016.07.165](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.165).

14. Oxidation of Flame Retardant Tetrabromobisphenol A by Singlet Oxygen / S.-K. Han, P. Bilski, B. Karriker, R. H. Sik, C. F. Chignell // *Environmental Science and Technology*. – 2008. – Vol. 42, Issue 1. – P. 166–172. – DOI: [10.1021/es071800d](https://doi.org/10.1021/es071800d).

15. Enhancement in Elastic Modulus of GFRP Bars by Material Hybridization / D.-W. Seo, K.-T. Park, Y.-J. You, H.-Y. Kim // *Engineering*. – 2013. – Vol. 5, No. 11. – P. 865–869. – DOI: [10.4236/eng.2013.511105](https://doi.org/10.4236/eng.2013.511105).

References

- Gudonis, E., Timinskas, E., Gribniak, V., Kaklauskas, G., Arnautov, A. K., & Tamulėnas, V. (2013). FRP reinforcement for concrete structures: state-of-the-art review of application and design. *Engineering Structures and Technologies*, 5(4), 147–158. <https://doi.org/10.3846/2029882X.2014.889274>
- El-Hassan, H., & El Maaddawy, T. (2019). Microstructure Characteristics of GFRP Reinforcing Bars in Harsh Environment. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 8053843. <https://doi.org/10.1155/2019/8053843>
- Bilym, P. A., Firsov, P. M., & Nadtochii, S. O. (2023). Increasing of the corrosion resistance of fiberglass plastic reinforcement through modification of the polymer binder. *Municipal Economy of Cities. Series: Engineering science and architecture*, 1(175), 47–51. <https://doi.org/10.33042/2522-1809-2023-1-175-47-51> [in Ukrainian]
- Firsov, P. M., Bilym, P. A., & Kaafarani, B. A. (2022). Development of epoxy polymer matrices for composite reinforcement with increased modulus of elasticity. *Municipal Economy of Cities. Series: Engineering science and architecture*, 4(171), 53–57. <https://doi.org/10.33042/2522-1809-2022-4-171-53-57> [in Ukrainian]
- Chapple, S., & Anandjiwala, R. (2010). Flammability of Natural Fiber-reinforced Composites and Strategies for Fire Retardancy: A Review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23(6), 871–893. <https://doi.org/10.1177/0892705709356338>
- Kodur, V. K. R., Bhatt, P. P., & Naser, M. Z. (2019). High temperature properties of fiber reinforced polymers and fire insulation for fire resistance modeling of strengthened concrete structures. *Composites Part B: Engineering*, 175, 107104. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107104>
- Salmeia, K. A., Fage, J., Liang, S., & Gaan, S. (2015). An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants. *Polymers*, 7(3), 504–526. <https://doi.org/10.3390/polym7030504>
- Movahedifar, E., Vahabi, H., Saeb, M. R., & Thomas, S. (2019). Flame Retardant Epoxy Composites on the Road of Innovation: An Analysis with Flame Retardancy Index for Future Development. *Molecules*, 24(21), 3964. <https://doi.org/10.3390/molecules24213964>
- Zhi, M., Yang, X., Fan, R., Yue, S., Zheng, L., Liu, Q., & He, Y. (2022). A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives. *Polymer Degradation and Stability*, 201, 109976. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109976>
- Tribouilloy, B., Binotto, G., Flécheux, F., Vignes, A., & Marlair, G. (2023). Assessing genuine flammability hazard of halogenated species for their safe processing and use: Case studies. *Process Safety and Environmental Protection*, 174, 818–827. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.04.046>
- Shen, J., Liang, J., Lin, X., Lin, H., Yu, J., & Wang, S. (2022). The Flame-Retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering. *Polymers*, 14(1), 82. <https://doi.org/10.3390/polym14010082>
- Colnot, T., Kacew, S., & Dekant, W. (2014). Mammalian toxicology and human exposures to the flame retardant 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropylidenediphenol (TBBPA): implications for risk assessment. *Archives of Toxicology*, 88, 553–573. <https://doi.org/10.1007/s00204-013-1180-8>
- Duan, H., Yu, D., Zuo, J., Yang, B., Zhang, Y., & Niu, Y. (2016). Characterization of brominated flame retardants in construction and demolition waste components: HBCD and PBDEs. *Science of The Total Environment*, 572, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.165>
- Han, S.-K., Bilski, P., Karriker, B., Sik, R. H., & Chignell, C. F. (2008). Oxidation of Flame Retardant Tetrabromobisphenol A

by Singlet Oxygen. *Environmental Science and Technology*, 42(1), 166–172. <https://doi.org/10.1021/es071800d>
15. Seo, D.-W., Park, K.-T., You, Y.-J., & Kim, H.-Y. (2013). Enhancement in Elastic Modulus of GFRP Bars by Material Hybridization. *Engineering*, 5(11), 865–869. <https://doi.org/10.4236/eng.2013.511105>

Рецензент: д-р техн. наук, проф. О.В. Кондращенко, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна.

Автор: БІЛИМ Павло Анатолійович
кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри охорони праці та безпеки життєдіяльності Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – pashha56@ukr.net
ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9473-4280>

Автор: ФІРСОВ Павло Михайлович
кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри будівельних конструкцій Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – pavelfirsov1991@gmail.com
ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9119-3968>

Автор: РОГОЗІН Анатолій Сергійович
кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри охорони праці та безпеки життєдіяльності Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – darbar1112@gmail.com
ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4604-3351>

Автор: ПЕТРЕНКО Дмитро Григорович
кандидат технічних наук, старший викладач кафедри будівельних конструкцій Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – petrenko_dmytro@ukr.net
ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8168-7224>

STUDY OF THE EFFECT OF HALOGENATED FIRE RETARDANTS ON REDUCING THE FLAMMABILITY OF COMPOSITE REINFORCEMENT

P. Bilym, P. Firsov, A. Rohozin, D. Petrenko

O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

The article is devoted to the issue of reducing the flammability of fiberglass composite reinforcement, which is obtained based on an epoxy anhydride binder by the needle extrusion method. The authors applied halogenated epoxy resins based on tetrabromobisphenol A and chlorine-containing resin EHD (N,N-tetraglycidyl-3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane) as flame retardant components (modifiers). We controlled the degree of transformation (passage of the polyaddition reaction) of epoxy systems exposed to heat under the technology conditions by the method of sol-gel analysis. The conducted research established the ability of halogenated flame retardants not to exert a directed effect on reducing the flammability of composite reinforcement obtained in the short-term mode of formation. Under these conditions, the composition of the epoxy anhydride binder is of great importance, considering the ratio of epoxy and anhydride groups in the reaction system. We determined that to achieve an increased oxygen index and a relative decrease in the flammability of composite reinforcement in the conditions of a short-term hardening regime, a small addition of flame retardant, which contains only chlorine-containing oligomer EHD, is necessary. In this particular case, we observed a characteristic anti-plasticising effect, which leads to the preservation of the modulus of elasticity of the composite material and a decrease in the flammability of the composite. With a further increase in the amount of the antipyretic modifier, structural transformations occur at the supramolecular level, which possibly prolongs the distance between the mesh nodes of the hardened matrix of the composite and contributes to a decrease in its modulus of elasticity and loss of its ability to inhibit the spontaneous combustion reaction. As a result of the plasticising effect at the supramolecular level, molecules surround the internodal structural elements of the polymer. It leads not only to a decrease in the interaction between the macromolecules of the epoxy polymer but also to an increase in the diffusion characteristics of the entire system.

Keywords: fiberglass composite reinforcement, flammability, oxygen index, halogenated fire retardant.