

PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI<sup>1)\*)</sup>, GRAŻYNA JANOWSKA<sup>2)</sup>

## Wpływ antypirenów na stabilność termiczną i palność usieciowanych kauczuków nitrylowych

**Streszczenie** — Metodą analizy termicznej zbadano palność nadtlenkowych wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego NBR 18, zawierających dodatek rozmaitych antypirenów. Stwierdzono wyraźną zależność między szybkością rozkładu usieciowanego elastomeru, a jego palnością określoną wartością wskaźnika tlenowego *OI* oraz czasem spalania w powietrzu. Omówiono wpływ poszczególnych uniepalniaczy na powstawanie warstwy granicznej między płomieniem a próbką oraz na reakcje zachodzące w fazie gazowej spalania. Tworzące się ciekłe produkty rozkładu termicznego usieciowanych elastomerów z udziałem fosforoorganicznych Disflamolli ułatwiają spalanie w powietrzu tych wulkanizatów. Najefektywniejszymi związkami uniepalniającymi okazały się pentabromotoluen i mieszaniny tlenku antymonu z chloroparafina.

**Słowa kluczowe:** kauczuk, palność, stabilność termiczna, antypireny.

### EFFECT OF FLAME RETARDANTS ON THERMAL STABILITY AND FLAMMABILITY OF CURED NITRILE RUBBER

**Summary** — Flammability of peroxide vulcanizates of acrylonitrile-butadiene rubber NBR 18, containing various flame retardants has been determined by thermal analysis (Table 1, Fig. 1—5). A clear relation between thermal decomposition rate of cured elastomer and its flammability, determined as oxygen index *OI* and combustion time in an air, was found (Table 2—7). The effects of particular flame retardants on the formation of a boundary layer (between a flame and a sample) and on the reactions in gas phase during combustion were discussed. The formation of liquid products of thermal decomposition during combustion of cured elastomer containing phosphoro-organic Disflamoll is the reason of easy combustion of these vulcanizates in an air. The most effective flame retardants appeared to be pentabromotoluene and mixtures of antimony oxide with chloroparaffin.

**Key words:** rubber, flammability, thermal stability, flame retardants.

Większość powszechnie produkowanych na skalę przemysłową polimerów to materiały łatwo palne. Niektóre z nich, np. poliolefiny lub celuloza ulegają spalaniu nawet w środowisku uboższym w tlen niż powietrze atmosferyczne, a tylko nieliczne, należące do grupy materiałów przeznaczonych do zastosowań specjalnych, dzięki swojemu składowi chemicznemu i budowie makrocząsteczek, można określić jako trudno palne bądź niepalne.

Radykalną poprawę odporności polimerów na działanie ognia uzyskuje się przede wszystkim w wyniku łączenia ich ze związkami zmniejszającymi palność w kompozycje, których właściwości stanowią wypadkową pozytywnych cech tworzących je składników. Tylko w wyjątkowych przypadkach kompozycje takie otrzymuje się przy użyciu drogich, trudno palnych lub nie-

palnych polimerów specjalnych, na ogół zaś wykorzystuje się polimery ogólnego zastosowania a także, w różny sposób zmodyfikowane surowce, bądź powierzchniowo modyfikowane gotowe wyroby [1—5].

Dodawane do polimerów związki zmniejszające palność, nazywane antypirenami, powinny spełniać określone wymagania. Najważniejsze z nich to kompatybilność z uniepalnianym polimerem oraz brak wpływu na parametry przetwórstwa polimeru i korozję urządzeń. Antypireny muszą również wykazywać dobrą odporność na działanie promieniowania UV, tlenu oraz na podwyższoną temperaturę, a ich produkty rozkładu termicznego nie mogą być toksyczne, jest korzystnie natomiast, gdy spełniają rolę inhibitorów termooksydacyjnego rozkładu polimeru. Oznacza to, że temperatura rozkładu termicznego antypirenu powinna być zbliżona do temperatury rozkładu polimeru.

W niniejszej pracy przedstawiliśmy wyniki badań wpływu dodatku różnych antypirenów na właściwości termiczne i palność powszechnie stosowanego w przemyśle gumowym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego usieciowanego nadtlenkiem dikumylu.

<sup>1)</sup> Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach, Samodzielny Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce.

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: przemek100@ujk.kielce.pl

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## Materiały

Obiektem naszych badań był usieciowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy Perbunan NT 1845 (NBR 18) firmy Bayer, zawierający 18 % mas. związanego akrylonitrylu.

Usieciowany za pomocą nadtlenu dikumylu (prod. Merck-Schuhardt) elastomer (wulkanizat nadtlenny) oznaczyliśmy symbolem 18N.

Stosowaliśmy następujące antypireny: cyjanuran melaminy (POCh), pentabromotoluen (POCh), mieszaniny tritlenku antymonu (POCh) i chloroparafiny zawierającej 70,4 % chloru (Chlorez, USA), wodorotlenek glinu (Martinswerk, GmbH) oraz związki fosforoorganiczne (Bayer) o nazwie handlowej Disflamolle takie jak:

- fosforan difenylokrezylowy (DPK),
- fosforan difenylooktylowy (DPO),
- fosforan trikresylowy (TKP),
- fosforan tri(2-etyloheksylowy) (TOF),
- fosforan trifenylowy (TP).

## Przygotowanie próbek do badań

Antypireny dodawaliśmy do elastomerów w ilościach 10—50 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku. Wprowadzenie do matrycy polimerowej Disflamolli, nawet w większych, wynoszących 40 cz. mas. ilościach, nie narządzało trudności jedynie w przypadku stałego TP. Pozostałe Disflamolle występujące w postaci olejistej cieczy łączono z mieszaniną elastomerową metodą kropelkową.

T a b e l a 1. Symbole i składy próbek wulkanizatów nadtlennych 18N<sup>a)</sup>

T a b l e 1. Symbols and compositions of 18N peroxide vulcanizate samples

Symbol próbki	Dodany antypiren	
	rodzaj	udział, cz. mas.
18N	—	—
18NTA40	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
18NM11	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + chloroparafina (1:1)	40
18NM12	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + chloroparafina (1:2)	40
18NM21	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + chloroparafina (2:1)	40
18NCM40	cyjanuran melaminy	40
18NPB40	pentabromotoluen	40
18NA150	Al(OH) <sub>3</sub>	50
18DPK10	Disflamoll DPK	10
18NDPO10	Disflamoll DPO	10
18NTKP10	Disflamoll TKP	10
18NTOF10	Disflamoll TOF	10
18NTP10	Disflamoll TP	10
18NTP20	Disflamoll TP	20
18NTP30	Disflamoll TP	30
18NTP40	Disflamoll TP	40

<sup>a)</sup> Gęstość usieciowania kauczuku NBR 18:  $v_0 = 0,57 \cdot 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>.

Zespół sieciujący wprowadzaliśmy do mieszanki elastomerowej w temperaturze pokojowej za pomocą walcarki laboratoryjnej. Optymalny czas wulkanizacji ( $\tau = 0,9$  w temp. 160 °C) określiliśmy za pomocą wulkanometru WG-2.

Symbole i składy próbek wulkanizatów nadtlennych 18N przedstawia tabela 1.

## Metody badań

— Analizę termiczną w atmosferze powietrza wykonaliśmy za pomocą derywatografu (systemu Paulik, Paulik, Erdey) stosując Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jako substancję odniesienia, w zakresie temp. 25—800 °C. Naważki wynosiły 90 mg, szybkość ogrzewania 7,9 °C/min, czułości krzywych termicznych: TG = 100, DTA = 1/5, DTG = 1/20.

— Palność elastomerów oznaczaliśmy metodą wskaźnika tlenowego, przy użyciu aparatu własnej konstrukcji, wg PN-EN ISO 4589-2:2006 [6]. Próbkom poddawaliśmy kształtki typu I (materiały formowane) o wymiarach 100 × 10 × 4 mm z oznakowaną długością odcinka spalania próbki — 50 mm od zapalnego wierzchołka. W warunkach stałej szybkości przepływu azotu równej 400 l/h, dobieraliśmy szybkość przepływu tlenu tak, aby próbka spalała się w czasie  $t = 180$  s. Wierzchołek kształtki zapalaliśmy w ciągu 15 s za pomocą palnika gazowego zasilanego mieszaniną propan/butan [7—9].

Wartość wskaźnika tlenowego (*OI*) wyraziliśmy jako % obj. mieszaniny tlenu z azotem.

— Oznaczenia palności w powietrzu wykonaliśmy stosując takie same próbki jak w metodzie wskaźnika tlenowego. Usytuowaną pionowo kształtkę zapalaliśmy za pomocą wspomnianego palnika gazowego również w ciągu 15 s, a następnie mierzyliśmy bądź czas jej spalania bądź czas, po którym próbka gasła a także, często, długość niespalonej próbki [7—9].

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

## Antypireny niezawierające fosforu

Przeprowadziliśmy analizę termiczną próbek zarówno czystych antypirenów, jak również zawierających je wulkanizatów.

Z analizy derywatograficznej badanych antypirenów wynika, że najmniejsze wartości wskaźników stabilności termicznej, tj. temperatury, w której następuje 5 % ( $T_5$ ) lub 50 % ( $T_{50}$ ) ubytek masy próbki wykazuje pentabromotoluen, którego 50-proc. ubytek masy próbki obserwuje się już w  $T = 250$  °C (tabela 2).

Największą stabilnością termiczną charakteryzuje się tritlenek antymonu, utleniający się pod wpływem ogrzewania w temp. 480—530 °C. Stabilność tritlenku zmniejsza dodatek chloroparafiny. Znaczny ubytek masy próbki mieszaniny chloroparafiny i tritlenku antymonu jest spowodowany reakcjami chemicznymi jej składników przebiegającymi w zakresie temp. 245—570 °C [11, 12].

**T a b e l a 2.** Wyniki analizy derywatograficznej antypirenów niezawierających fosforu<sup>\*)</sup>

**T a b l e 2.** Results of derivatographic analyses of phosphorus-free flame retardants

Antypiren	$T_5$ , °C	$T_{50}$ , °C	$P_{800}$ , %
Tritlenek antymonu [10]	—	—	101,7
Chloroparafina [10]	240	310	0
Mieszanka $Sb_2O_3$ -chloroparafina (1:1) [10]	270	300	22,2
Cyjanuran melaminy [10]	320	365	18,3
Wodorotlenek glinu	240	—	64,7
Pentabromotoluen [10]	190	250	35,6

<sup>\*)</sup>  $T_5$  — temperatura, w której następuje 5-proc. ubytek masy próbki,  $T_{50}$  — temperatura, w której następuje 50-proc. ubytek masy próbki,  $P_{800}$  — pozostałość po rozkładzie termicznym w  $T = 800$  °C.

Stosunkowo dużymi wartościami wskaźników  $T_5$  i  $T_{50}$  charakteryzuje się cyjanuran melaminy. Jednak po ogrzaniu go do  $T = 800$  °C pozostaje tylko 18,3% początkowej masy próbki ( $P_{800}$ ). Często stosowanym w przemyśle polimerów związkem zmniejszającym palność jest wodorotlenek glinu. Zadawalające zmniejszenie palności uzyskuje się jednak dopiero w warunkach dużej zawartości tego związku w kompozycjach polimerowych [13]. W przedziale temp. 220—270 °C następuje częściowy rozkład  $Al(OH)_3$  prowadzący do utworzenia stabilnego termicznie  $Al_2O_3$ . Po ogrzaniu próbki do  $T = 800$  °C pozostaje ok. 65% jej masy początkowej ( $P_{800} = 64,7$ ).

W tabeli 3 zestawiono wyniki analizy termicznej próbek usieciowanego kauczuku NBR 18 zawierających badane antypireny.

**T a b e l a 3.** Właściwości termiczne wulkanizatów 18N napełnionych bezfosforowym antypirenem<sup>\*)</sup>

**T a b l e 3.** Thermal properties of 18N vulcanizates filled with phosphorus-free flame retardants

Wulkanizat	$T_5$ , °C	$T_{50}$ , °C	$T_R$ , °C	$dm/dt$ , mm	$P_w$ , %	$P_e$ , %	$P_{800}$ , %
18N	380	420	415	90	23,1	22,0	10,0
18NTA40	390	480	380	67	51,1	33,1	25,6
18NM11	280	485	370	34	51,1	35,3	11,2
18NM12	260	450	365	29	47,7	33,1	7,8
18NM21	300	520	365	30	52,2	36,1	13,4
18NCM40	320	430	330	51	28,9	20,0	10,0
18NPB40	220	420	380	39	36,7	24,8	2,3
18NA150	250	460	400	57	36,7	23,8	25,6

<sup>\*)</sup>  $T_R$  — temperatura początku intensywnego rozkładu,  $dm/dt$  — maksymalna szybkość rozkładu,  $P_w$  — pozostałość po rozkładzie termicznym wulkanizatu,  $P_e$  — pozostałość po rozkładzie termicznym wulkanizatu, przeliczona na zawarty w nim elastomer,  $P_{800}$  — pozostałość po rozkładzie termicznym w  $T = 800$  °C.

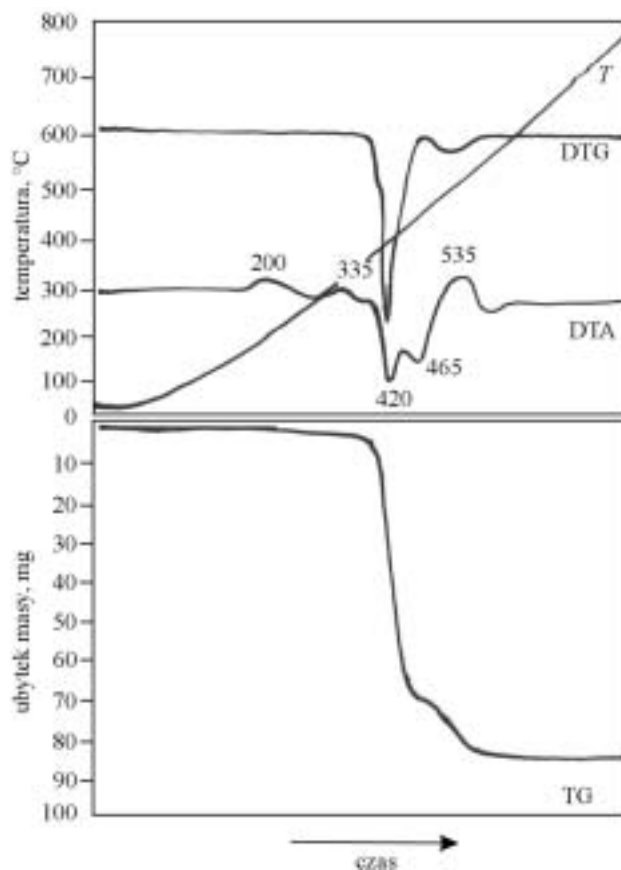
Jak widać, z wyjątkiem tritlenku antymonu (próbka 18NTA40) antypireny obniżają wskaźniki  $T_5$ , natomiast wartość  $T_{50}$  modyfikowanych wulkanizatów na ogół wzrasta. Dodatek uniepalniaczy wyraźnie zmniejsza

szybkość rozkładu termicznego wulkanizatu ( $dm/dt$ ), co wywiera istotny wpływ na procesy spalania.

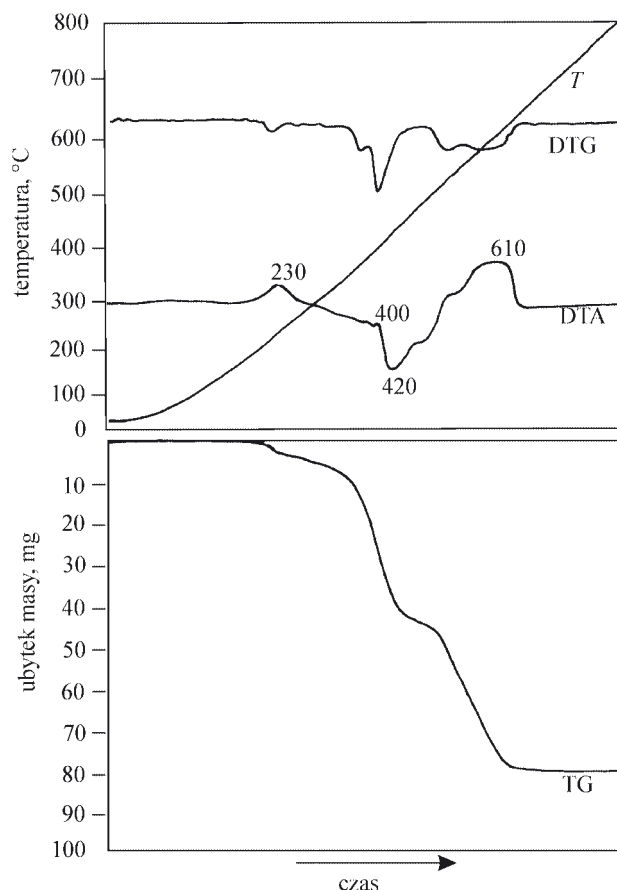
Uważamy, że wynika to przede wszystkim ze wzajemnych oddziaływań kauczuk-antypiren, zmniejszających ruchliwość segmentalną łańcuchów elastomero- wych, a tym samym amplitudę ich drgań termicznych, co ogranicza procesy degradacji. Najwyraźniej na szybkość rozkładu termicznego kauczuku wpływa dodatek mieszaniny chloroparafiny z tritlenkiem antymonu lub pentabromotoluenu. Prawdopodobnie jest to spowodowane częściowo jonowym rozkładem kauczuku w obecności tych związków.

Z analizy porównawczej krzywych termicznych wynika (rys. 1 i 2), że dodatek do mieszanki elastomerowej NBR 18 synergetycznego układu  $Sb_2O_3$ -chloroparafina, eliminuje drugi etap sieciowania termicznego kauczuku, przebiegający z maksymalną szybkością w  $T = 335$  °C [14].

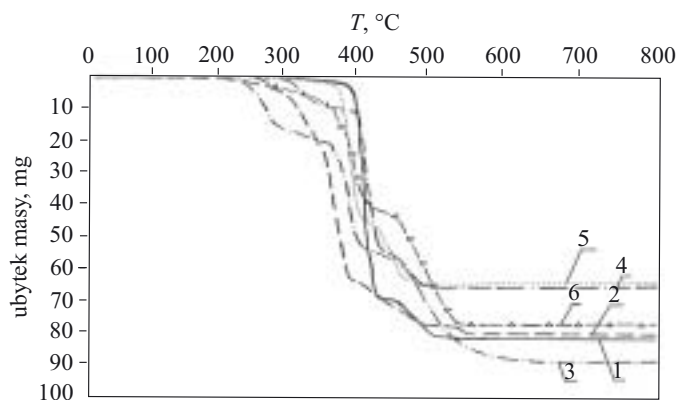
Istotne znaczenie w ocenie stopnia ograniczenia palności, oprócz zmiany wartości  $dm/dt$ , ma pozostałość po rozkładzie termicznym określana parametrami  $P_w$  i  $P_e$  odczytywanymi z krzywych termicznych.  $P_w$  oznacza pozostałość po rozkładzie termicznym wulkanizatu a  $P_e$  — pozostałość po rozkładzie termicznym wulkanizatu przeliczona na udział w nim elastomeru. Najlepsze antypireny to te, które podczas spalania materiałów



Rys. 1. Krzywe termiczne wulkanizatu 18N  
Fig. 1. Thermal curves of 18N vulcanizate



Rys. 2. Krzywe termiczne wulkanizatu 18NM11  
Fig. 2. Thermal curves of 18NM11 vulcanizate



Rys. 3. Krzywe TG wulkanizatów kauczuku NBR 18: 1 — 18N, 2 — 18NCM40, 3 — 18NPB40, 4 — 18NAI50, 5 — 18NTA40, 6 — 18NM11

Fig. 3. TG curves of 18N vulcanizates: 1 — without flame retardant, 2 — 40 phr of melamine cyanurate, 3 — 40 phr of pentabromotoluene, 4 — 50 phr of  $Al(OH)_3$ , 5 — 40 phr of  $Sb_2O_3$ , 6 — 40 phr of  $Sb_2O_3$  and chloroparaffin mixture (1:1)

polimerowych powodują tworzenie się zwęglonej pozostałości zamiast, lub z minimalnym udziałem innych produktów rozkładu termicznego (zbliżone wartości  $P_w$  i  $Pe$ , znacznie większe niż w przypadku nienapełnionych wulkanizatów) [15].

Z tabeli 3 wynika, iż wszystkie zastosowane antypireny zwiększyły wartość zarówno  $P_w$ , jak i  $Pe$  (z wyjątkiem cyjanuranu melaminy) (rys. 3).

Ponieważ największe wartości  $P_w$  i  $Pe$  dotyczą wulkanizatów zawierających mieszaninę tritlenku antymonu z chloroparafina (próbki 18NM11, 18NM12 i 18NM21) to oczekiwaliśmy w tych przypadkach znacznego ograniczenia palności usieciowanego nadtlakiem dikumylu kauczuku NBR 18. Na podstawie wykonanych pomiarów palności stwierdziliśmy, że największe działanie inhibujące procesy zachodzące podczas spalania wulkanizatów występują pod wpływem pentabromotoluenu (próbka 18NPB40, tabela 4).

T a b e l a 4. Palność wulkanizatów 18N zawierających bezfosforowy antypiren

T a b l e 4. Flammability of 18N vulcanizates containing phosphorus-free flame retardants

Wulkanizat	OI, %	Palność w powietrzu, s
18N	26,5	300
18NTA40	27,1	47 <sup>*)</sup>
18NM11	28,2	17 <sup>*)</sup>
18NM12	28,8	19 <sup>*)</sup>
18NM21	29,8	32 <sup>*)</sup>
18NCM40	29,8	67 <sup>*)</sup>
18NPB40	>37,0	17 <sup>*)</sup>
18NAI40	30,3	399
18NAI50	34,4	93 <sup>*)</sup>

<sup>\*)</sup> Próbkę gasnącą w powietrzu.

Wartość OI wulkanizatu 18NPB40 przekracza 37 % i jest największa spośród badanych próbek. Również czas jego samowygazania w powietrzu jest najkrótszy. W ocenie palności materiałów polimerowych bardzo ważna jest długość próbki mierzona po jej samowygazaniu, która w przypadku wulkanizatu z pentabromotoluenem wynosiła 90 % długości początkowej. Wartości  $dm/dt$  oraz  $P_w$  i  $Pe$  wskazują, że związek ten wykazuje działanie uniepalniające głównie w fazie gazowej palącej się próbki. Wydzielający się HBr szczególnie aktywnie przerywa łańcuchowe reakcje spalania zachodzące w płomieniu, ponadto jako gaz niepalny przedostając się do strefy płomienia zmniejsza w nim stężenie produktów palnych.

Wartości OI wulkanizatów zawierających mieszaniny  $Sb_2O_3$  z chloroparafina są wprawdzie znacznie mniejsze niż wulkanizatu z pentabromotoluenem, jednak czasy ich samowygazania są równie krótkie, a długość niespalonej próbki mieści się w przedziale 83—90 % długości początkowej.

W przypadku często wykorzystywanej w celu zmniejszenia palności materiałów polimerowych mieszaniny  $Sb_2O_3$  i chloroparafiny, rolę efektywnego czynnika uniepalniającego spełnia  $SbCl_3$  powstający w wyniku reakcji chloroparafiny z  $Sb_2O_3$ . Reakcje zachodzące w płomieniu inhibuje  $SbCl_3$ , nie wykluczone jednak, że



zarówno  $\text{SbOCl}$ , jak i  $\text{SbCl}_3$  zmniejszają szybkość opuszczenia strefy płomienia przez halogen, zwiększając tym samym prawdopodobieństwo przebiegu reakcji ograniczających palność. Obecny  $\text{SbCl}_3$  może również powodować powstawanie ciężkiej pary tworzącej ochronną otoczkę warstwy granicznej, zatrzymując dopływ tlenu i w ten sposób dławiąc płomień [3, 16, 17].

Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że tritlenek antymonu nie stanowi aktywnego inhibitora procesów spalania polimerów [18, 19]. Wyniki naszych badań wskazują, że dodatek  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nie spowodował wprawdzie znacznego wzrostu wartości  $OI$ , to jednak wulkanizat 18NTA40 okazał się samogasnący w powietrzu, długość zaś niespalonej próbki była bliska 70 % jej długości początkowej. Samowygazowanie wulkanizatu NBR 18 napełnionego  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  prawdopodobnie następuje dzięki tworzącej się warstwie granicznej pomiędzy płomieniem a próbką. Warstwę tę tworzą silnie usieciowane kauczok i  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  — wykazujący bardzo dużą stabilność termiczną (por. tabela 2). Ograniczona w ten sposób wymiana masy i energii między fazą stałą a gazową palącego się wulkanizatu powoduje gaśnięcie płomienia.

Znaczne ograniczenie palności określone wartością  $OI$  oraz czasem palenia w powietrzu, uzyskano po napełnieniu usieciowanego kauczuku NBR 18 cyjanuralem melaminy (por. tabela 4). Antypireny zawierające azot działają w fazie zarówno stałej, jak i gazowej. Produkty rozkładu tych związków sprzyjają tworzeniu się warstwy granicznej w postaci spienionej warstwy węglowej, blokującej zwłaszcza przepływ ciepła z płomienia do próbki. W procesie spalania mogą powstać też kwasy  $\text{HNO}_2$  i  $\text{HNO}_3$  sprzyjające zachodzeniu reakcji dehydrogenacji polimeru według mechanizmu jonowego. Niewykluczone również, że produkty rozkładu cyjanuranu melaminy przedostając się do płomienia hamują w nim wodorodnikowe reakcje spalania [11].

Uniepalniające działanie wodorotlenku glinu, wyraźne w przypadku zastosowania dodatku 50 cz. mas. tego związku do usieciowanego kauczuku NBR 18, jest efektem termicznego rozkładu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  do wody i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20]. Zarówno endotermiczny rozkład wodorotlenku, jak i odparowanie wody zmniejsza bilans energetyczny palącego się elastomeru, a stabilny termicznie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uczestniczy w powstawaniu izolacyjnej warstwy granicznej między płomieniem a próbką. Tworząca się para wodna rozcieńcza fazę gazową, a jej obecność nad powierzchnią próbki utrudnia dyfuzję tlenu. Tak więc ograniczenie palności wulkanizatów NBR 18 napełnionych wodorotlenkiem glinu wynika przede wszystkim ze zmniejszenia ciepła wydzielającego się podczas spalania materiału [11].

### Antypireny fosforoorganiczne

Stosowanie fosforowych inhibitorów spalania jest korzystne ze względów ekologicznych, albowiem wydzielające się w procesie gazy charakteryzują się małą tok-

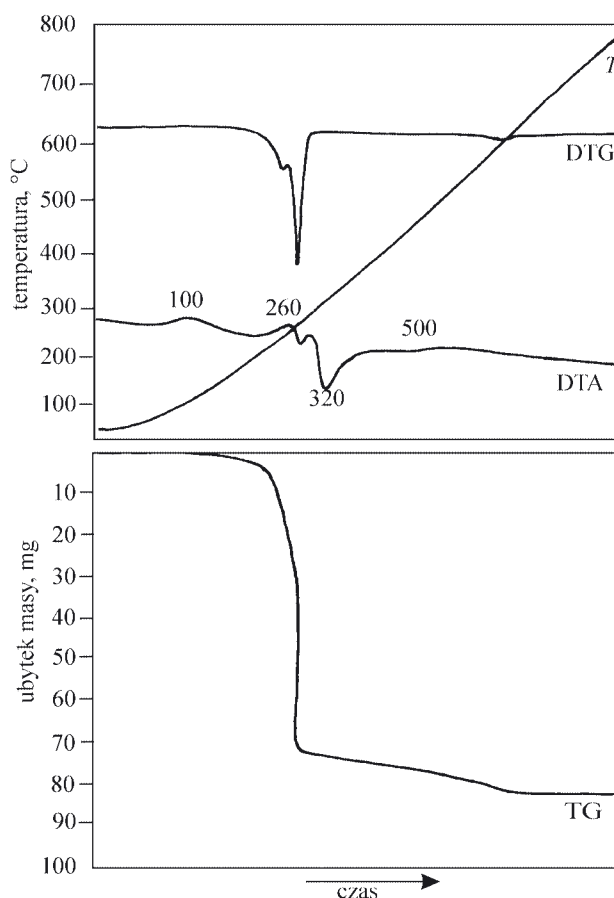
sycznością, są mniej korozyjne niż chlorowodór bądź bromowodór, natomiast efektywność działania związków fosforowych jest niewiele mniejsza niż antypirenów halogenowych [21].

T a b e l a 5. Wyniki analizy derywatograficznej fosforoorganicznych antypirenów (Disflamolli)

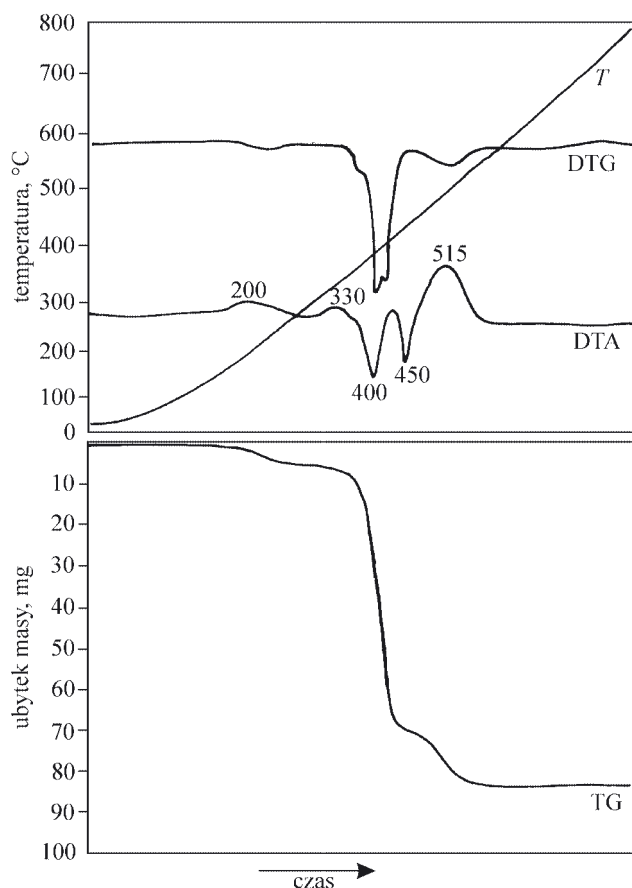
T a b l e 5. Results of derivatographic analyses of phosphoro-organic flame retardants (Disflamoll)

Disflamoll	$T_5, ^\circ\text{C}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_R, ^\circ\text{C}$	$dm/dt, \text{mm}$	$P_{800}, \%$
DPK	265	340	245	93	3,8
DPO	230	280	225	75	25,5
TKP	235	340	240	79	7,7
TOF	215	265	215	64	18,8
TP	260	335	250	93	3,3

Z analizy derywatograficznej badanych przez nas związków fosforu (Disflamolli) wynika, że charakteryzują się one różną szybkością rozkładu termicznego, przy czym większym szybkościom towarzyszy większy ubytek masy po ogrzaniu do  $T = 800 ^\circ\text{C}$ . Największą stabilność termiczną określoną wskaźnikami  $T_5$ ,  $T_{50}$ , oraz temperaturą  $T_R$ , wykazują Disflamolle DPK oraz TP (tabela 5).



Rys. 4. Krzywe termiczne Disflamollu TOF  
Fig. 4. Thermal curves of Disflamoll TOF



Rys. 5. Krzywe termiczne wulkanizatu 18NTOF10  
 Fig. 5. Thermal curves of 18N1 vulcanizate containing 10 phr of TOF

Wulkanizaty kauczuku NBR 18 zawierające Disflamolle ulegają wyraźnemu, dwuetapowemu rozkładowi (rys. 4 i 5). Pierwszy etap związany przede wszystkim z rozpoczynającym się rozkładem termicznym antypirenu fosforowego przebiega powoli, w zakresie temp. 190–330 °C, drugi zaś zapoczątkowany w temp. 335 °C jest szybki i wiąże się z procesami rozkładu termicznego wulkanizatu (tabela 6).

Nie stwierdziliśmy wyraźnego wpływu dodatku Disflamolli na wartość pozostałości po rozkładzie termicznym badanych wulkanizatów ( $P_{800}$ ), zdecydowanie jednak zmniejszają one szybkość rozkładu badanych próbek ( $dm/dt$ ). Prawdopodobnie jest to wynik powstającej na powierzchni ulegającego destrukcji wulkanizatu warstwy ochronnej utrudniającej dyfuzję tlenu do strefy reakcji. Na tej podstawie oczekiwaliśmy znacznego ograniczenia palności zawierających Disflamolle wulkanizatów.

Dodatek fosforowych uniepalniaczy do mieszanki kauczuku NBR 18 wyraźnie zwiększył wartość wskaźnika  $OI$  (tabela 7), jednak wbrew oczekiwaniom nie utrudniał spalania w powietrzu badanych wulkanizatów. Istotne wydłużenie czasu spalania w powietrzu osiągnięto jedynie w przypadku wulkanizatu zawierającego 40 cz. mas. Disflamollu TP. Warto przypomnieć, że zwią-

zek ten ma postać stałą i wprowadzenie go do matrycy polimerowej nie stwarzało trudności.

T a b e l a 6. Właściwości termiczne wulkanizatów 18N napełnionych fosforoorganicznym antypirenem<sup>\*)</sup>  
 T a b l e 6. Thermal properties of 18N vulcanizates filled with phosphoro-organic flame retardants

Wulkanizat	$T_5$ °C	$T_{50}$ °C	$\Delta T_{1R}$ , °C	$\Delta T_{2R}$ , °C	$dm/dt$ mm	$P_{800}$ %
18N	380	420	380—450		90	22,2
18NDPK10	240	420	205—350	365—450	75	20,0
18NDPO10	235	420	190—340	365—450	72	22,2
18NTKP10	245	415	205—335	360—445	70	20,0
18NTOF10	250	420	190—310	350—445	70	22,2
18NTP10	230	415	200—360	365—450	73	23,3
18NTP20	225	420	190—350	360—450	67	22,2
18NTP30	220	420	190—345	365—440	55	21,1
18NTP40	220	420	195—355	360—445	52	20,0

<sup>\*)</sup>  $\Delta T_{1R}$  — zakres temperatury pierwszego etapu rozkładu wulkanizatu,  $\Delta T_{2R}$  — zakres temperatury drugiego etapu rozkładu wulkanizatu.

T a b e l a 7. Palność wulkanizatów 18N zawierających fosforoorganiczny antypiren  
 T a b l e 7. Flammability of 18N vulcanizates containing phosphoro-organic flame retardants

Wulkanizat	$OI$ , %	Czas spalania w powietrzu, s
18N	26,5	300
18NDPK10	27,3	245
18NDPO10	28,6	242
18NTKP10	27,9	247
18NTOF10	28,6	250
18NTP10	28,6	260
18NTP20	29,8	282
18NTP30	30,4	283
18NTP40	33,9	428

Łatwość spalania w powietrzu wulkanizatów kauczuków NBR 18, zawierających badane Disflamolle prawdopodobnie wynika z obecności powstających podczas tego procesu ciekłych produktów rozkładu termicznego. Produkty te spływając wzdłuż próbki stanowią dodatkowy czynnik przenoszenia ciepła i zwiększają kontakt z tlenem, a tym samym poszerzają obszar przemian fizycznych i reakcji chemicznych zachodzących w fazie stałej. Z naszych obserwacji wynika, że ciekłe destrukty w warunkach pomiarów metodą  $OI$ , w których część wydzielającego się ciepła jest systematycznie odprowadzana przez przepływającą mieszaninę tlenu i azotu, szybko ulegają zestaleniu. Zjawiska takiego nie obserwuje się natomiast podczas pomiarów czasu spalania w powietrzu, wobec tego większej wartości wskaźnika tlenowego próbki nie odpowiada dłuży czas jej spalania w powietrzu.

Zastosowane przez nas jako uniepalniacze związki fosforoorganiczne nie wywierają istotnego wpływu na

procesy zachodzące podczas spalania wulkanizatów w fazie gazowej — a więc w płomieniu, ale ich działanie jest wyraźnie widoczne w fazie stałej. Odbierana przez przepływającą mieszaninę tlenu i azotu część wydzielającego się ciepła przyspiesza tworzenie się stabilnej termicznie, izolującej warstwy granicznej utrudniającej procesy destrukcji usieciowanego kauczuku oraz ułatwia przepływ masy i energii między płomieniem a próbką.

W ostatnich latach pojawia się coraz więcej doniesień naukowych dotyczących wykorzystania związków boru do uniepalniania tworzyw konstrukcyjnych [22]. Wpływ antypirenów borowych na palność kauczuków dienowych będzie przedmiotem dalszych naszych badań.

#### PODSUMOWANIE

— Spośród zastosowanych przez nas związków zmniejszających palność nadtlenkowych wulkanizatów kauczuku NBR 18 najbardziej efektywne okazały się pentabromotoluen oraz mieszaniny  $Sb_2O_3$  + chloroparafina. Działanie pentabromotoluenu, głównie w fazie gazowej palącej się próbki, polega na aktywnym przerywaniu łańcuchowych reakcji spalania zachodzących w płomieniu przez wydzielający się HBr, który ponadto jako gaz niepalny zmniejsza stężenie produktów palnych w strefie płomienia i utrudnia dyfuzję tlenu.

W układzie  $Sb_2O_3$ /chloroparafina, trichlorek antymonu inhibituje reakcje zachodzące w płomieniu, może również powodować powstawanie ciężkiej pary tworzącej ochronną warstwę graniczną, zatrzymującą dopływ tlenu i dławiającą płomień.

— Uniepalniające działanie cyjanuranu melaminy wiąże się z tworzeniem granicznej warstwy węglowej, ograniczającej transport ciepła z płomienia do próbki.

— Duża zawartość wodorotlenku glinu w wulkanizacie NBR 18 wyraźnie zmniejsza jego palność dzięki termicznemu rozkładowi  $Al(OH)_3$  na wodę i tlenek glinu.

— Dodatek fosforoorganicznych Disflamolli do mieszanki gumowej wyraźnie zwiększa wartość jej wskaźnika tlenowego *OI*, nie utrudnia jednak spalania w powietrzu. Powstające w tym przypadku ciekłe produkty rozkładu termicznego wpływając wzdłuż palącej się próbki stanowią dodatkowy czynnik przenoszenia ciepła i zwiększają kontakt z tlenem.

*Składamy podziękowania Firmie Bayer za nieodpłatne przekazanie nam próbek Disflamolli.*

#### LITERATURA

1. Ślusarski L.: Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, 2003, nr 52, seria konferencji nr 25, str. 41.
2. Jana J., Roy B., Maiti S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **69**, 79.
3. Janowska G., Rybiński P., Jantas R.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007, **87**, 511.
4. Chruściel J., Janowska G., Rybiński P., Ślusarski L.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, **84**, 339.
5. Janowska G., Przygocki P., Włochowicz A.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2007.
6. *Pat. pol.* 129 411 (1987).
7. Rybiński P., Janowska G., Antkiewicz W., Krauze S.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005, **81**, 9.
8. Rybiński P., Janowska G., Helwig M., Dąbrowski W., Majewski K.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004, **75**, 249.
9. Janowska G., Rybiński P., Krauze S.: *Polimery* 2006, **51**, 735.
10. Janowska G.: *Polimery* 1997, **42**, 555.
11. Troitzsch J.: „International Plastics Flammability Handbook”, Hanser Publishers, Munich, Wiena, rozdz. 5, New York 1990.
12. Pitts J. J., Scott P. H., Powell D. G.: *J. Cell. Plast.* 1970, **6**, 35.
13. Rychly J., Dalinkevich A. A., Janigova I., Rychly L.: *J. Therm. Anal.* 1994, **41**, 115.
14. Rybiński P., Janowska G.: *Polimery* 2009, **54**, 275.
15. Lawson W. J., Srivastava D.: *Physical Review* 2008, **B77**, 144209.
16. Janowska G., Ślusarski L.: *Polimery* 2000, **45**, 411.
17. Zuo Jian-Dong, Li Rong-Xun, Feng Shao-Hua, Liu Guang-Ye, Zhao Jian-Ging.: *J. Cent. South Univ. Technol.* 2008, **15**, 64.
18. Piechota H.: *J. Cell. Plast.* 1965, **1**, 186.
19. Brauman S. K.: *J. Fire Retardant Chem.* 1976, **3**, 225.
20. Ishii A., Amagai K., Furuhashi T., Arai M.: *Fuel* 2007, **86**, 2475.
21. Cheng-Shou Zhao, Fu-Lin Huang, Wei-Cheng Xiong, Yu-Zhong Wang.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 1188.
22. Kicko-Walczak E.: *Polimery* 2008, **53**, 126.

*Otrzymano 5 VIII 2008 r.*