

GRAŻYNA JANOWSKA<sup>1)</sup>, PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI<sup>1)</sup>, SŁAWOMIR KRAUZE<sup>2)</sup>

## Wpływ rodzaju środka sieciującego kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe na ich palność

**Streszczenie** — Zbadano palność kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych zawierających 18 % mas. AN (NBR 18) lub 39 % mas. AN (NBR 39) przed i po ich usieciowaniu nadtlenkiem dikumylu, siarką bądź jodoformem. W badaniach wykorzystano metody wskaźnika tlenowego (*OI*) oraz kalorymetrii stożkowej. Oceniono również toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania wulkanizatów określaną wartościami wskaźników  $RTFH_{CO/CO_2}$  i  $W_{LC50SM}$ .

**Słowa kluczowe:** kauczuki nitrylowe, środki sieciujące, palność, wskaźnik tlenowy, kalorymetria stożkowa, toksyczność lotnych produktów rozkładu termicznego i spalania.

### THE EFFECT OF THE CURING AGENT TYPE ON THE FLAMMABILITY OF BUTADIENE-ACRYLONITRILE RUBBERS

**Summary** — The flammability of butadiene-acrylonitrile rubbers, containing 18 or 39 wt. % of AN (NBR 18 and NBR 39, respectively), has been investigated before and after curing with dicumyl peroxide, sulfur or iodoform. The oxygen index method (*OI*) (Table 1) and cone calorimetry (Table 2, Fig. 1—4) were applied. The toxicity of gaseous products of thermal decomposition and combustion of vulcanizates, described by the values of  $RTFH_{CO/CO_2}$  (Table 3) and  $W_{LC50SM}$  (Table 4) indices, has been evaluated.

**Key words:** nitrile rubbers, curing agents, flammability, oxygen index, cone calorimetry, toxicity of products of thermal decomposition and combustion.

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie materiałami polimerowymi o specjalnych właściwościach, odpornych na działanie znacznie obniżonej, a także znacznie podwyższonej temperatury, trudno zapalnych, a przy tym charakteryzujących się odpowiednią wytrzymałością mechaniczną. Szczególnego znaczenia nabiera problem niepalnienia wyrobów polimerowych ze względu na poważne zagrożenie zdrowia i życia stwarzane przez produkty wydzielające się podczas pożaru. Dużą uwagę kieruje się zatem na zjawiska towarzyszące spalaniu, takie jak wydzielanie ciepła i substancji toksycznych oraz dymu, rozprzestrzenianie się płomienia jak również żarzenie.

W niniejszej pracy przedstawiliśmy wyniki badań palności kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych (NBR) usieciowanych nadtlenkiem dikumylu bądź siarką, bądź też jodoformem, który jest jednym z najstarszych antyseptyków. W przypadku zastosowania jodoformu ocenialiśmy również wpływ tritlenku antymonu wprowadzanego do mieszanki elastomerowej na ograniczające palność działanie związków jodu uwalnianych w gazowej strefie spalania wulkanizatów [1].

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

Obiektem naszych badań były usieciowane kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe „Perbunan NT 1845” (NBR 18) i „Perbunan NT 3945” (NBR 39) firmy Bayer, zawierające odpowiednio 18 i 39 % związanego akrylonitrylu. Jako środki sieciujące (wulkanizujące) zastosowaliśmy nadtlenek dikumylu (prod. Merck-Schuhardt), siarkę (prod. ZSP Siarkopol, Tarnobrzeg) oraz jodoform (trijodometan, prod. Aldrich Chemical Company). W charakterze związku zmniejszającego palność użyliśmy tritlenku antymonu (prod. POCH, Gliwice).

#### Metodyka badań

— Wytwarzane za pomocą walcarki laboratoryjnej mieszanki elastomerowe wulkanizowaliśmy w prasie elektrycznej, w temp. 160 °C. Optymalny czas wulkanizacji  $t'_c(0,9)$  wyznaczaliśmy stosując wulkametr WG-02.

— Gęstość usieciowania elastomerów ( $v$ ) określaliśmy z równania Flory'ego-Rehnera na podstawie pomiarów ich pęcznienia równowagowego oraz wyznaczania przez nas parametrów wzajemnego oddziaływania ( $\mu$ ) polimer-rozpuszczalnik.

— Palność wulkanizatów oznaczaliśmy metodą wskaźnika tlenowego (*OI*) wg PN-ISO 4589-2. Bada-

<sup>1)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

<sup>2)</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Włókienniczych, ul. Gdańska 118, 90-520 Łódź.

liśmy również palność w powietrzu, stosując takie same próbki jak w przypadku wskaźnika tlenowego; usytuowane pionowo próbki podpaliliśmy w ciągu 15 s za pomocą palnika zasilanego mieszaniną propan/butan, po czym mierzyliśmy czas ich spalania lub czas, po którym gasły.

— Palność wulkanizatów określaliśmy również w kalorymetrze stożkowym, wykorzystując aparat firmy Atlas Electric Devices Company. Próbki o wymiarach  $100 \times 100$  mm ( $\pm 1$ ) i grubości  $20 \pm 0,5$  mm, klimatyzowane do stałej masy w temp.  $20 \pm 2$  °C i wilgotności  $50 \pm 5$  % badaliśmy w pozycji pionowej, wg ISO 5660, stosując gęstość strumienia promieniowania cieplnego =  $35 \text{ kW/m}^2$ .

— Toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania wulkanizatów w temp. 450, 550, 750 °C wyznaczaliśmy zgodnie z PN-B-02855:1988.

— Graniczną liczbę lepkościową  $[\eta]$  ciekłych produktów rozkładu termicznego, powstających podczas spalania kauczuków usieciowanych jodoformem, ocenialiśmy za pomocą viskozymetru Ubbelohde'a w temp. 25 °C, stosując jako rozpuszczalnik toluen bądź dimetyloformamid.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Palność oceniana na podstawie pomiarów *OI* i czasu spalania w powietrzu

Uzyskane przez nas wyniki wskazują, że palność kauczuków nitylowych, określona wartością *OI*, znacznie zmniejsza się pod wpływem ich usieciowania (tabela 1). W przypadku wulkanizatów nadtlenkowych i siarkowych istotny wpływ na wartości *OI* wywiera zarówno gęstość usieciowania, jak i budowa sieci przestrzennej (rodzaj środka wulkanizującego), a także zawartość akrylonitrylu (AN) w elastomerze [2].

Zmniejszanie się palności tych dwóch typów wulkanizatów wraz ze wzrostem zawartości AN jest wynikiem procesów cyklizacji zachodzących z udziałem grup nitylowych w fazie stałej spalanej próbki, a także zwiększającej się ilości azotu i jego związków przedostających się do płomienia.

Ograniczenie palności badanych przez nas wulkanizatów wskutek zwiększenia ich gęstości usieciowania wynika naszym zdaniem przede wszystkim z budowy warstwy granicznej. Wraz ze wzrostem gęstości usieciowania warstwa graniczna palącego się elastomeru staje się bowiem bardziej odporna termicznie i lepiej izolująca. Warstwa ta jest zbudowana z bardziej usieciowanego polimeru o wyższym stopniu cyklizacji, co utrudnia lub uniemożliwia przepływ masy i energii pomiędzy płomieniem a próbką; w konsekwencji prowadzi to do spowolnienia procesów spalania lub do samowygaszenia (tabela 1) [3–6].

Z tabeli 1 wynika, że, niezależnie od zawartości AN w makrocząsteczce, palność kauczuków usieciowanych

siarką jest mniejsza niż usieciowanych nadtlenkiem dikumylu (większe wartości *OI*). Uważamy, że może to być spowodowane zachodzącymi w warstwie granicznej palącego się elastomeru procesami utleniania sieciujących mostków siarczkowych do kwasów sulfenowych i tiosulfoksylowych, a następnie do  $\text{SO}_2$  lub  $\text{SO}_3$ . Tworzące się kwasy mogą spełniać funkcję katalizatorów jonowego, powolniejszego od rodnikowego, rozpadu nadtlenków powstających podczas procesu utleniania polimeru, co utrudnia spalanie. Ponadto, przedostające się do płomienia tlenki siarki są zdolne do inhibitowania łańcuchowych reakcji utleniania [7, 8].

**T a b e l a 1.** Wyniki pomiarów palności kauczuków NBR 18 i NBR 39 oraz ich wulkanizatów

**T a b l e 1.** The results of measurements of flammability of NBR 18 and NBR 39 rubbers and their vulcanizates

Symbol próbki <sup>*)</sup>	<i>OI</i>	Czas spalania w powietrzu, s
NBR 18	0,227	360
18N1	0,265	300
18N2	0,270	360
18S1	0,273	278
18S2	0,320	259
18I	0,270	49
18I+Sb	0,365	76
NBR 39	0,259	95
39N1	0,276	85
39N2	0,295	71
39S1	0,286	330
39S2	0,310	312
39I	0,272	60
39I+Sb	0,350	75

<sup>\*)</sup> NBR 18 — nieusieciowany,

18N1 — wulkanizat nadtlenkowy,  $v=0,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

18N2 — wulkanizat nadtlenkowy,  $v=0,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

18S1 — wulkanizat siarkowy,  $v=0,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

18S2 — wulkanizat siarkowy,  $v=1,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

18I — wulkanizat jodoformowy,  $v=0,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

18I+Sb — wulkanizat jodoformowy zawierający 10 cz. mas  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

NBR 39 — nieusieciowany

39N1 — wulkanizat nadtlenkowy,  $v=0,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

39N2 — wulkanizat nadtlenkowy,  $v=0,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

39S1 — wulkanizat siarkowy,  $v=0,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

39S2 — wulkanizat siarkowy,  $v=1,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

39I — wulkanizat jodoformowy,  $v=0,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$

39I+Sb — wulkanizat jodoformowy zawierający 10 cz. mas.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

O ograniczeniu rodnikowych reakcji utleniania w gazowej fazie spalania powinna świadczyć znacznie większa ilość sadzy wydzielająca się podczas spalania wulkanizatów siarkowych. Potwierdziły to wyniki naszych badań wykonane metodą kalorymetrii stożkowej. Mianowicie, średnia masowa gęstość optyczna dymu wydzielającego się podczas spalania wulkanizatów siarkowych, niezależnie od zawartości AN, jest większa niż w przypadku spalania wulkanizatów nadtlenkowych (tabela 2).

**Tabela 2.** Wartości parametrów charakteryzujące palność kauczuków NBR 18 i NBR 39 oraz ich wulkanizatów, określone metodą kalorymetrii stożkowej

**T a b l e 2.** Average values of parameters characterizing the flammability of NBR 18 and NBR 39 and their vulcanizates, determined by cone calorimetry

Symbol próbki	NBR 18	18N2	18S2	18I	NBR 39	39N2	39S2	39I
Parametr								
Czas zapalenia, s	54,20	65,34	46,16	34,96	47,29	54,37	50,37	39,35
Średnia szybkość wydzielania ciepła, KW/m <sup>2</sup>	1306,64	754,25	855,97	484,19	1015,26	441,17	654,39	356,86
Maksymalna szybkość wydzielania ciepła, KW/m <sup>2</sup>	3569,23	2937,73	2538,57	2002,31	3115,28	1732,89	1588,19	1878,56
Całkowite wydzielone ciepło, MJ/m <sup>2</sup>	99,70	89,97	63,24	67,58	67,27	62,84	58,38	57,77
Średnie właściwe ciepło spalania, MJ/kg	50,05	41,67	43,19	36,68	47,14	34,73	34,08	35,98
Średnia szybkość ubytku masy, g/(s · m <sup>2</sup> )	41,61	39,78	31,65	32,46	31,83	29,31	29,68	22,09
Maksymalna szybkość ubytku masy, g/(s · m <sup>2</sup> )	74,01	70,91	57,24	61,13	69,98	48,43	31,83	53,67
Średnia masowa gęstość optyczna dymu, m <sup>2</sup> /kg	720,90	865,32	985,63	883,11	797,18	886,38	1038,96	908,96
Średnia emisja CO, kg/kg	0,097	0,0836	0,083	0,090	0,082	0,0722	0,067	0,0811
Średnia emisja CO <sub>2</sub> , kg/kg	3,262	2,6316	2,665	2,3706	2,896	2,2947	2,258	2,3903

Stwierdziliśmy ponadto, że pomimo większych wartości *OI* charakteryzujących wulkanizaty siarkowe niż nadtlenkowe (tabela 1) te pierwsze ulegają całkowitemu spalaniu w powietrzu. Uważamy, że wynika to z odmiennych warunków spalania próbek w oznaczeniach *OI* i spalania w powietrzu. Mianowicie, w pomiarach *OI* w kolumnie pomiarowej ze stałą prędkością przepływa odpowiednio dobrana pod względem składu mieszanina tlenu i azotu, która zapewnia równomierne spalanie badanej próbki, a także równowagę pomiędzy ilością ciepła wytwarzanego w procesie spalania a ilością ciepła oddawanego otoczeniu. Tak więc, z mieszaniny przepływających gazów systematycznie jest odprowadzana część ciepła. Natomiast w przypadku spalania w powietrzu temperatura najbliższego otoczenia próbki stale wzrasta, wpływając na procesy fizyczne i reakcje chemiczne zachodzące w fazie zarówno stałej, jak i gazowej, a więc w konsekwencji — na przebieg spalania.

Z naszych obserwacji wynika, że na powierzchni palących się w powietrzu wulkanizatów siarkowych tworzy się warstwa skarbonizowana, wykazująca właściwości termoizolacyjne. Warstwa ta utrudnia przepływ masy i energii pomiędzy płomieniem a próbką, w tym przypadku jednak nie wpływało to korzystnie na ograniczenie palności. Systematycznie, co kilkanaście sekund, warstwa ta ulegała spalaniu — wydzielano się ciepło, a także widoczna była duża ilość dymu; wydzielające się ciepło podtrzymywało procesy spalania wulkanizatu. Naszym zdaniem jest to przyczyną braku korelacji pomiędzy wartościami *OI*, a palnością w powietrzu siarkowych wulkanizatów badanych kauczuków.

Wartości *OI* wulkanizatów jodoformowych NBR 18 i NBR 39 są mniejsze niż kauczuków usieciowanych konwencjonalnie (tabela 1). Może to być spowodowane dużą ilością ciekłych produktów rozkładu termicznego powstających podczas spalania elastomerów usieciowanych jodoformem. Spływając wzdłuż próbki stanowią one dodatkowe źródło ciepła i zwiększają powierzchnię kontaktu z tlenem, co skutkuje poszerzeniem strefy przemian termicznych w fazie stałej spalania. Główny

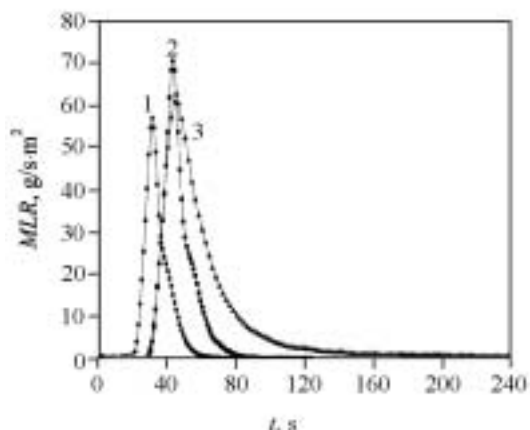
ciekły produkt to elastomer, w znacznym stopniu zdegradowany, co stwierdziliśmy na podstawie pomiarów wiskozymetrycznych. Graniczna liczba lepkościowa ciekłych produktów rozkładu termicznego wynosi  $[\eta] = 0,0656$  dl/g w przypadku wulkanizatu oznaczonego symbolem 18I oraz  $[\eta] = 0,0462$  dl/g w przypadku wulkanizatu 39I, natomiast wartości  $[\eta]$  wyjściowych badanych przez nas kauczuków wynoszą: 1,5413 dl/g (NBR 18) i 1,1115 dl/g (NBR 39) [9].

Wartości *OI* wulkanizatów jodoformowych są porównywalne, niezależnie od zawartości AN (por. próbki 18I i 39I, tabela 1). Wynika to z faktu, że w procesie spalania wulkanizatów jodoformowych decydującą rolę odgrywa degradacja usieciowanego kauczuku zachodząca w warstwie granicznej. Należy przy tym wyraźnie podkreślić, że wulkanizaty jodoformowe obydwu kauczuków zalicza się do grupy materiałów gasnących w powietrzu (krótkie czasy spalania, po których próbki gasną, tabela 1), albowiem w takich warunkach spalania wyraźnie przejawia się wpływ uwalnianych związków jodu na ograniczenie reakcji chemicznych zachodzących przede wszystkim w płomieniu (tabela 1).

Zgodnie z oczekiwaniami, stwierdziliśmy synergizm działania ograniczającego palenie związków jodu i antymonu w procesie spalania wulkanizatów jodoformowych zawierających Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przejawiający się w warunkach pomiarów palności zarówno metodą wskaźnika tlenowego, jak i w powietrzu (tabela 1).

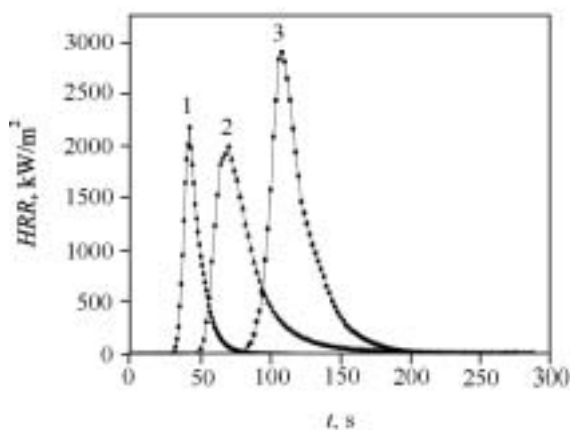
### Palność oceniana za pomocą kalorymetru stożkowego

Na podstawie wyników uzyskanych z zastosowaniem kalorymetru stożkowego stwierdziliśmy, że usieciowanie NBR 18 i NBR 39 powoduje zmniejszenie zarówno ilości całkowitego wydzielonego ciepła podczas spalania, jak i wartości średniego właściwego ciepła spalania. Niestety, nie towarzyszy temu ograniczenie dymotwórczości określanej średnią masową gęstością optyczną dymu (tabela 2).



Rys. 1. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) w funkcji czasu spalania ( $t$ ) wulkanizatów NBR 18: 1—18S2; 2—18I; 3—18N2

Fig. 1. Heat release rate (HRR) versus incineration time ( $t$ ) of NBR 18 vulcanizates: 1 — 18S2, 2 — 18I, 3 — 18N2



Rys. 2. Szybkość ubytków masy (MLR) w funkcji czasu spalania ( $t$ ) wulkanizatów kauczuku NBR 18: 1—18S2; 2—18N2; 3—18I

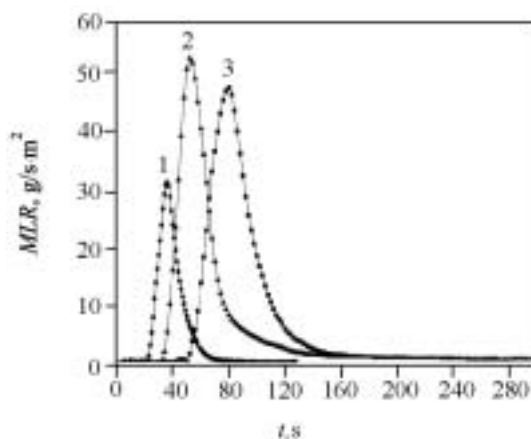
Fig. 2. Mass loss rate (MLR) versus incineration time ( $t$ ) of NBR 18 vulcanizates: 1 — 18S2, 2 — 18N2, 3 — 18I

Szybkość ubytku masy (MLR — mass loss rate) badanych wulkanizatów, świadcząca o dynamice spalania materiału, przybiera największą wartość w przypadku NBR 18 usieciowanego nadtlakiem dikumylu (rys. 1). Podczas spalania tego wulkanizatu charakteryzującego się największą palnością (określaną wartością  $OI$ ) oraz czasem spalania w powietrzu wydziela się największa ilość ciepła (stanowiąca jeden z podstawowych parametrów określających charakterystykę pożarową materiałów, por. tabela 2).

W przypadku wulkanizatów NBR 39, największą wartość MLR zarejestrowaliśmy w odniesieniu do wulkanizatu jodoformowego 39I (tabela 2, rys. 3). Sądzymy, że może to być spowodowane wspomnianą wyżej silną degradacją towarzyszącą spalaniu usieciowanego jodoformem kauczuku, której nie ograniczają (ze względu na dużą zawartość akrylonitrylu w elastomerze) procesy

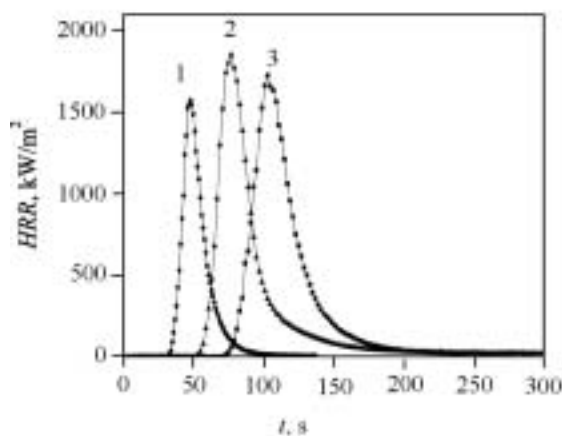
sieciowania termicznego. Podobnie jak w badaniach palności metodą pomiaru  $OI$ , ciekłe produkty destrukcji kauczuku ułatwiają kontakt z tlenem i poszerzają strefę procesów fizycznych i reakcji chemicznych (tabela 2, rys. 3). Może to być również przyczyną największej — spośród wartości  $HRR$  charakteryzujących badane wulkanizaty kauczuków NBR 39 — szybkości wydzielania się ciepła podczas spalania wulkanizatów 39I (rys. 4).

Procesom spalania polimerów i materiałów polimerowych towarzyszy wydzielanie się dymu. Ograniczenie dymotwórczości stanowi istotny problem związany z zagadnieniem palności polimerów [10—12]. Stwierdziliśmy, że usieciowanie badanych kauczuków jodoformem nie wpłynęło w istotnym stopniu na zwiększenie ich dymotwórczości (określonej średnią masową gęstością optyczną dymu) w porównaniu z pogorszeniem tej



Rys. 3. Szybkość ubytków masy (MLR) w funkcji czasu spalania ( $t$ ) wulkanizatów kauczuku NBR 39: 1—39S2; 2—39I; 3—39N2

Fig. 3. Mass loss rate (MLR) versus incineration time ( $t$ ) of NBR 39 vulcanizates: 1 — 39S2, 2 — 39I, 3 — 39N2



Rys. 4. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) w funkcji czasu spalania ( $t$ ) wulkanizatów NBR 39: 1—39S2; 2—39I; 3—39N2

Fig. 4. Heat release rate (HRR) versus incineration time ( $t$ ) of NBR 39 vulcanizates: 1 — 39S2, 2 — 39I, 3 — 39N2

**Tabela 3.** Właściwości kauczuków NBR 18 i NBR 39 oraz ich wulkanizatów charakteryzujące zachowania w warunkach pożaru  
**Table 3.** Properties of cured and non-cured nitrile rubbers describing their behavior in a fire

Symbol próbki Parametr	NBR 18	18N2	18S2	18I	NBR 39	39N2	39S2	39I
$1/t_{flashover}$ , kW/(m <sup>2</sup> · s)	65,87	44,96	54,99	57,27	65,88	31,87	31,53	47,73
$RTFH_{CO/CO_2}$	0,0326	0,0215	0,0243	0,0334	0,0246	0,0165	0,0172	0,0185

właściwości w przypadku wulkanizatów usieciowanych nadtlakiem bądź siarką (tabela 2).

Wyniki zamieszczone w tabeli 3 wskazują, że usieciowanie kauczuków nitrylowych w znacznej mierze zmniejsza ich zagrożenie pożarowe określone wartością  $1/t_{flashover}$  [2, 3]. Wartość tę obliczaliśmy na podstawie wyników uzyskanych metodą kalorymetrii stożkowej według równania (1):

$$\frac{1}{t_{flashover}} = \frac{HRR_{maks}}{TTI} \quad (1)$$

gdzie:  $t_{flashover}$  — czas przejścia pożaru ograniczonego do pożaru w pełni rozwiniętego,  $HRR_{maks}$  — maksymalna szybkość wydzielania ciepła,  $TTI$  — czas do zapalenia.

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących zagrożenie pożarowe jest toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania, określona wartością względnego toksycznego zagrożenia pożarowego  $RTFH$  (*Relative Toxic Fire Hazard*) związanego z emisją tlenu i ditlenku węgla; oblicza się ją na podstawie pomiarów metodą kalorymetrii stożkowej. Wyniki naszych badań dowodzą, że usieciowanie kauczuków spowodowało zmniejszenie wartości  $RTFH$  (tabela 3), czyli zmniejszenie ocenianego zagrożenia. Należy jednak wyraźnie podkreślić, że omawiane elastomery stanowią znacznie większe zagrożenie pożarowe niż polietylen lub polipropylen; wartości  $RTFH$  dotyczące PE i PP wynoszą bowiem odpowiednio 0,0051 i 0,0138 [13].

Toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania wulkanizatów zależy jednak nie tylko od emisji CO i CO<sub>2</sub>, ale również od emisji HCN, NO, NO<sub>2</sub> oraz SO<sub>2</sub>, a w przypadku wulkanizatów jodoformowych — również HI.

Rozkład termiczny i spalanie próbek badanego materiału przeprowadza się, jak już wspomniano, w temp. 450, 550 oraz 750 °C. Na tej podstawie określa się wskaźnik toksykometryczny  $W_{LC50SM}$  [równ. (2)] obejmujący w przypadku opisywanych tu badań łączną emisję CO, CO<sub>2</sub>, HI, HCN, NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> w tym przedziale temperatury:

$$W_{LC50SM} = \frac{W_{LC50M450} + W_{LC50M550} + W_{LC50M750}}{3} \quad (2)$$

Wartość tego wskaźnika stanowi więc średnią arytmetyczną wskaźników  $W_{LC50M(T)}$  odnoszących się do poszczególnych wartości temperatury pomiaru.

Występujące w równaniu (2) wartości  $W_{LC50M(T)}$  definiuje równanie (3):

$$\frac{1}{W_{LC50M(T)}} = \sum^n \frac{1}{W_{LC50}} \quad (3)$$

gdzie:  $n$  — liczba oznaczanych gazów,  $W_{LC50}$  — masa danego materiału, której rozkład lub spalanie w temperaturze  $T$  wytwarza graniczne stężenie toksyczne danego produktu rozkładu lub spalania.

Wartość  $W_{LC50}$  oblicza się z równania (4):

$$W_{LC50} = \frac{LC_{50}^{30}}{E} \quad (4)$$

gdzie:  $E$  — emisja właściwa, g/g;  $LC_{50}^{30}$  — graniczne stężenie danego produktu rozkładu termicznego lub spalania powodujące śmierć 50 % populacji po 30-minutowej ekspozycji, g/m<sup>3</sup>.

Warto przy tym dodać, że w odniesieniu do rozważanych w niniejszym artykule gazowych produktów rozkładu wartości  $LC_{50}^{30}$  wynoszą (ppm) [14]: CO — 2999, CO<sub>2</sub> — 99 963, HCN — 133, NO<sub>2</sub> — 100, SO<sub>2</sub> — 245.

Wartość wskaźnika  $W_{LC50SM}$  jest wg normy PN-88/B-02855 podstawą klasyfikacji produktów rozkładu termicznego i spalania na następujące grupy:

$W_{LC50SM} \leq 15$  produkty bardzo toksyczne

$15 < W_{LC50SM} \leq 40$  produkty toksyczne

$W_{LC50SM} > 40$  produkty umiarkowanie toksyczne

Ze względu na bardzo duże ilości HCN wydzielające się podczas spalania kauczuku NBR 39, a utrudniające pomiary emisji wydzielanych gazów, wykonaliśmy badania toksykometryczne wulkanizatów kauczuku o mniejszej zawartości AN.

Spośród wszystkich gazów wydzielających się podczas rozkładu termicznego i spalania omawianych tu wulkanizatów najistotniejsze znaczenie w ocenie toksyczności mają dwa — cyjanowodór i CO. Jedynie w przypadku wulkanizatu siarkowego 18S1 również SO<sub>2</sub> wyraźnie wpływa na wartość wskaźnika toksykometrycznego  $W_{LC50SM}$  (tabela 4).

Toksyczność produktów rozkładu termicznego oraz spalania wulkanizatu nadtlakowego i jodoformowego jest porównywalna, mimo że pewien udział w końcowej wartości wskaźnika toksykometrycznego  $W_{LC50SM}$  wulkanizatu 18I ma również jodowodór.

Warto też podkreślić, że wyraźnie ograniczający palność wulkanizatu jodoformowego dodatek Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie spowodował wzrostu toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania tego wulkanizatu.

**Tabela 4. Ocena toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania kauczuków oraz ich wulkanizatów**  
**Table 4. The results of toxicity investigations of the products of thermal decomposition and incineration of rubbers and vulcanizates**

Symbol próbki	Temperatura, °C	Emisja właściwa, mg/g							Stosunek CO <sub>2</sub> /CO	Wskaźnik toksykometryczny	
		HCN	NO	NO <sub>2</sub>	HI	CO	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		W <sub>LC50M</sub>	W <sub>LC50SM</sub>
NBR 18	450	17,02	5,71	0,00	0,00	69,37	7,88	431,85	5,47	7,23	9,13
	550	8,09	4,41	0,80	0,00	201,75	12,73	1752,26	8,56	7,38	
	750	3,63	8,19	2,95	0,00	93,16	0,71	2980,66	34,06	12,79	
NBR 39	450	57,14	2,03	0,00	0,00	23,69	11,44	502,67	21,21	2,62	17,80
	550	41,32	3,75	0,00	0,00	170,15	26,24	667,81	3,92	3,92	
	750	122,18	5,36	1,67	0,00	77,98	1,04	3596,02	46,85	46,85	
18N1	450	17,68	5,08	0,00	0,00	94,56	6,55	352,09	3,72	6,81	11,57
	550	10,52	2,13	1,36	0,00	252,30	5,09	1270,0	5,03	6,52	
	750	1,58	5,36	0,92	0,00	50,92	0,72	3476,0	68,27	21,39	
18S1	450	27,72	4,44	0,00	0,00	49,70	41,52	223,67	4,63	4,05	6,63
	550	12,07	3,43	0,37	0,00	235,26	12,38	894,70	3,80	6,16	
	750	2,79	5,89	0,37	0,00	50,98	37,38	3331,0	65,35	9,69	
18I	450	5,77	1,91	0,00	12,08	18,49	6,51	192,8	10,43	18,97	11,11
	550	14,31	4,04	0,00	26,29	140,38	12,53	737,1	5,25	6,60	
	750	6,60	7,53	0,00	21,45	231,73	5,56	2777,1	11,98	7,76	
18I+Sb	450	5,59	0,93	0,00	9,88	12,07	4,82	114,0	9,44	21,45	12,60
	550	9,55	3,45	0,00	26,84	224,7	8,91	860,0	3,82	7,16	
	750	5,50	8,52	0,00	24,31	190,2	2,43	310,7	16,3	9,20	

Wartości  $W_{LC50SM}$  wulkanizatów nadtlenkowego i jodoformowego są większe niż kauczuków nieusieciowanych i usieciowanych siarką, jednak produkty rozkładu termicznego i spalania wulkanizatów 18N1 oraz 18I wciąż jeszcze zalicza się do grupy bardzo toksycznych (tabela 4).

#### PODSUMOWANIE

— Palność badanych przez nas elastomerów NBR zależy zarówno od rodzaju środka sieciującego, jak i od gęstości usieciowania. W przypadku wulkanizatów nadtlenkowych i siarkowych palność zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości AN w makrocząsteczkach.

— Mniejsza, określona wartością OI, palność wulkanizatów siarkowych w porównaniu z nadtlenkowymi jest spowodowana procesami utleniania ugrupowań siarczkowych do kwasów sulfenowych i tiosulfoksylowych, a następnie do SO<sub>2</sub> lub SO<sub>3</sub> w warstwie granicznej palącego się elastomeru. Powstające kwasy spełniają funkcję katalizatorów jonowego rozpadu nadtlenków, natomiast przedostające się do płomienia tlenki siarki ograniczają łańcuchowe reakcje utleniania.

— O przebiegu spalania wulkanizatów jodoformowych decyduje zachodząca w warstwie granicznej degradacja termiczna usieciowanych elastomerów, w wyniku której powstają duże ilości ciekłych produktów. Produkty te, spływając wzdłuż próbki, stanowią dodatkowe źródło ciepła i zwiększają powierzchnię kontaktu

z tlenem. Palność usieciowanych jodoformem kauczuków nie zależy zatem od zawartości AN.

Znaczny wzrost wartości wskaźnika tlenowego OI usieciowanych jodoformem kauczuków wywołany dodatkiem Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest przejawem synergizmu działania związków jodu i antymonu podczas ich spalania.

— Istotne znaczenie w ocenie toksyczności wydzielających się gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania zarówno usieciowanych, jak i nieusieciowanych elastomerów ma przede wszystkim cyjanowodór. W przypadku wulkanizatów siarkowych na wartość wskaźnika toksykometrycznego  $W_{LC50SM}$  wpływa również emisja SO<sub>2</sub>. Toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania kauczuków usieciowanych nadtlenkiem lub jodoformem jest porównywalna choć, pewien wpływ na końcową wartość  $W_{LC50SM}$  charakteryzującą wulkanizaty jodoformowe wywiera również jodowodór.

#### LITERATURA

1. Rybiński P., Janowska G., Antkiewicz W., Krauze S.: *J. Thermal Anal. Cal.* 2005, **81**, 9.
2. Janowska G., Rybiński P., Krauze S.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 908.
3. Rybiński P., Janowska G., Helwig M., Dąbrowski W., Majewski K.: *J. Thermal Anal. Cal.* 2004, **75**, 249.
4. Ślusarski L., Janowska G.: *Polimery* 1982, **27**, 13.
5. Janowska G.: *Polimery* 1997, **42**, 555.
6. Janowska G., Ślusarski L.: *Polimery* 2000, **45**, 411.

7. Shelton J. R., Harrington E. R.: *Rubber Chem. Technol.* 1976, **49**, 147.
8. Janowska G. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej* 1988, nr 801.
9. Rybiński P., Janowska G., Kuberski S.: *Polimery* 2003, **48**, 183.
10. Nour M. A., Hassanien M. M.: *Polimery* 2005, **50**, 371.
11. Kicko-Walczak E., Jankowski P.: *Polimery* 2005, **50**, 860.
12. Garbarski J., Fabijański M.: *Polimery* 2004, **49**, 283.
13. Helwig M., Pauksza D.: „*Mol. Cryst. Liquid Cryst.*” 2000, **354**.
14. [www.lab-ktzo.ps.pl/dydaktyka/PB-PN2855.doc](http://www.lab-ktzo.ps.pl/dydaktyka/PB-PN2855.doc).

Otrzymano 28 XII 2005 r.

---

### W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Żywice epoksydowe o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym — synteza i charakterystyka termiczna
- Wbudowanie chelatującego układu iminowego w terpolimery metakrylanu glicydyli
- Otrzymywanie i charakterystyka żywic epoksydowych napełnianych submikroskopowymi cząstkami ditlenku cyrkonu (*j. ang.*)
- Kompozyty żywicy epoksydowej zawierające modyfikowane bentonity
- Modyfikacja kompozycji epoksydowo-nowolakowej reaktywnymi kauczukami oraz napełniaczem węglowym
- Wodorozcieńczalne epoksydowe kompozycje powłokowe z samoemulgującymi utwardzaczami aminowymi
- Zastosowanie epoksydowego oleju sojowego do regulowania lepkości kompozycji epoksydowych
- Właściwości fizyczne i zastosowanie poliamidu 12
- Zielona chemia polimerów
- Badania mikroskopowe przepływu tworzywa w kanałach 16-gniazdowej formy wtryskowej
- Wpływ domieszki materiału ceramicznego na właściwości fizykochemiczne cementu chirurgicznego
- Przetwórcze wykorzystanie zależności  $p-v-T$  (*j. ang.*)