

GRAŻYNA JANOWSKA, LUDOMIR ŚLUSARSKI

Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-537 Łódź

Palność wulkanizatów *cis*-1,4-polibutadienu

THE FLAMMABILITY OF CIS-1,4-POLYBUTADIENE VULCANIZATES

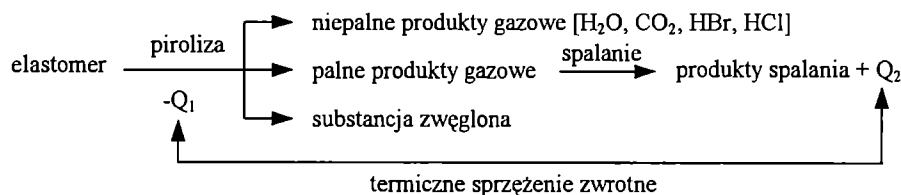
Summary — The flammability of dicumyl peroxide-crosslinked *cis*-1,4-polybutadiene vulcanizates was studied in relation to flame retardants like antimony trioxide, chloroparaffins, antimony trioxide—chloroparaffin blends, hexabromobenzene, melamine cyanurate, aluminum hydroxide and poly(ammonium-melamine phosphate) used as additives. The oxygen index (OI) and the thermovision methods (Table 1) were used to test the flammability of vulcanizates. The enthalpy of combustion of the vulcanizates was determined in a calorimetric bomb. In terms of the OI data (Table 2), hexabromobenzene and aluminum hydroxide are seen to be most effective flame retardants. With aluminum hydroxide (100 phr) the vulcanizates went out immediately after the source of fire was removed. No correlation was found to exist between the OI and the enthalpy of combustion (Table 4). Except for chloroparaffins, the flame retardants caused a considerable drop of the maximum flame temperature of the vulcanizates (Table 3).

Key words: *cis*-1,4-polybutadiene vulcanizates, flammability, flame retardants, enthalpy of combustion.

Spalanie elastomerów, podobnie jak innych materiałów polimerowych, jest złożonym procesem, którego przebieg zależy zarówno od reakcji chemicznych, jak i od zjawisk fizycznych zachodzących w próbce, w warstwie granicznej i w płomieniu. Pomimo, że mechanizmowi zapłonu i spalania elastomerów poświęcono wiele uwagi, dotychczas nie zostały one dostatecznie poznane [1–9]. Fabris i Sommer przedstawili proces spalania elastomerów za pomocą schematu (1) [1]:

- intensywnego tarcia,
- działania promieniowania o dużej energii.

We wszystkich tych przypadkach etapem wstępnym jest rozkład termiczny (piroliza). Zapłonowi ulegają wydzielające się lotne produkty rozkładu, najczęściej małowcząsteczkowe węglowodory, zmieszane z powietrzem. W zależności od tego czy zapalenie materiału następuje w sposób samorzutny, czy też w skutek impulsu zewnętrznego, rozróżnia się, odpowiednio, sa-



$Q_1, Q_2 =$ ciepło procesu

Schemat 1. Proces spalania elastomerów

Scheme 1. Combustion of elastomers

Na ogół zapłon elastomeru następuje wskutek jego bezpośredniego kontaktu z zewnętrznym źródłem ognia. Do zapłonu może jednak dojść również w wyniku innych procesów [8, 9], m.in.:

- ogrzania elastomeru do odpowiednio wysokiej temperatury,
- przebiegających w nim reakcji chemicznych,

mozapłonu i zapłonu. Temperatura zapłonu (T_z) jest niższa od temperatury samozapłonu (T_{sz}) [8–10]. Analiza wartości T_z i T_{sz} oraz różnic $T_{sz} - T_z$ prowadzi do wniosku, że samozapłon następuje szczególnie łatwo w tych przypadkach, w których zarówno elastomer, jak i produkty jego rozkładu nie mają właściwości zmiataczy rodnikowych. Nie stwierdzono zależności między T_z i

T_{sz} a ciepłem spalania polimerów [10]. Do tej pory nie ustalono również ścisłej korelacji między zapalnością polimeru a jego stabilnością termiczną, którą trudno precyzyjnie określić, gdyż w większości przypadków rozkład następuje w dość szerokim zakresie temperatury [7]. Bez wątpliwości jednak istotne znaczenie ma skład produktów destrukcji i szybkość ich powstawania oraz ilość stałej pozostałości i jej charakter [2, 4].

Płomień powstający podczas spalania elastomerów, przypominający kształtem płomień świecy, silnie kopci z powodu niedoboru tlenu w strefie reakcji [2]. Temperatura płomienia zależy od stężenia zarówno substancji palnych, jak i tlenu w fazie gazowej oraz od wymiany ciepła z otoczeniem. Jest ona znacznie niższa od temperatury spalania węglowodorów C_1 — C_4 zmieszanych w stosunku stechiometrycznym z tlenem, wynoszącej $1900^\circ C$ [11]. W badaniach palności elastomerów wykonywanych przez nasz zespół dużą wagę przywiązujemy do pomiarów temperatury płomienia.

W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki badań palności usieciowanego *cis*-1,4-polibutadienu w obecności związków zmniejszających palność.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiektem badań był syntetyczny *cis*-1,4-polibutadien, "Europren *cis*", usieciowany nadtlentkiem dikumylu. Skład kompozycji elastomerowych był następujący (w cz. mas. na 100 cz. mas. polimeru — phr): tlenek cynku — 5, kwas stearynowy — 1, nadtlentek dikumylu — 0,2, związek zmniejszający palność — 10; 20; 30; 40 lub 50. Zastosowano następujące związki zmniejszające palność polimerów (antypireny): tlenek antymonu (III), chloroparafina (70,4% Cl), mieszaniny tlenku antymonu (III) z chloroparafina o składach: 1:1; 1:2; 1:3 lub 3:1 oraz heksabromobenzen, cyjanuran melaminy, polifosforan amonowo-melaminowy, wodorotlenek glinowy ("Martinal").

Kompozycje elastomerowe wulkanizowano w prasie elektrycznej (temp. $150^\circ C$, optymalny czas wulkanizacji ($\tau_{0,9}$) wyznaczono za pomocą wulkametru WG-2). Palność wulkanizatów oraz analizę termiczną antypirenów wykonano w sposób opisany uprzednio w pracy [6].

W badaniach palności wulkanizatów *cis*-1,4-polibutadienu oprócz metody wskaźnika tlenowego wykorzystano również metodę termowizyjną. Polega ona na zastosowaniu specjalnej kamery termowizyjnej umożliwiającej rejestrację obrazów termalnych, na których występującym barwom odpowiadają określone wartości temperatury, zgodnie z ustaloną skalą kolorystyczną (tab. 1). Utrwalone obrazy termalne wykorzystano do określenia zmian temperatury płomienia podczas spalania próbki na podstawie programu komputerowego "AGMA LW 900". Zmiany temperatury płomienia ocenia się nie tylko na podstawie jego barwy, ale również w wyniku pomiarów współczynnika emisyjności ciepła.

Ciepło spalania badanych wulkanizatów wyznaczano

T a b e l a 1. Skalowanie termowizji
T a b l e 1. Graduation of thermovision

Kolor	Temperatura, °C
Niebieski	250
Morski	350
Seledyn	450
Różowy	550
Pomarańczowy	650
Żółty	750
Jasno żółty	850
Biały	950

za pomocą bomby kalorymetrycznej, wg PN-81/G-04513.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Skłonność polibutadienu do sieciowania termicznego znacznie ułatwia pomiary jego palności w porównaniu z poliizoprenem [6]. Wprawdzie podczas spalania usieciowanego nadtlentkiem dikumylu polibutadienu tworzą się niewielkie ilości ciekłych produktów jego rozkładu, spływające wzdłuż próbki, jednak dodanie któregośkolwiek spośród badanych antypirenów, za wyjątkiem Sb_2O_3 , znacznie ogranicza to zjawisko. Nie wykluczone więc, że Sb_2O_3 z tego między innymi powodu nie wywiera istotnego wpływu na palność polibutadienu (tab. 2), ciekłe produkty rozkładu są bowiem dodatkowym czynnikiem przenoszącym ciepło. Również chloroparafina, do zawartości nie przekraczającej 30 phr, prawie nie zmienia palności elastomeru. Wartości najwyższej temperatury (T_{max}) płomienia wulkanizatu nie zawierającego antypirenu bądź zawierającego najmniejsze stężenie chloroparafiny (10 phr) są porównywalne (tab. 3), co świadczy o braku inhibitującego wpływu związków chloru na reakcje zachodzące w fazie gazowej. Jest to zapewne spowodowane zbyt małym stężeniem związków chloru w płomieniu, bowiem, jak wykazały wyniki analizy elementarnej, w warstwie granicznej pozostaje ok. 76% pierwotnej ilości chloru. Warunkiem efektywnego inhibitowania przez chloroparafinę reakcji zachodzących w płomieniu jest bez wątpienia przekroczenie pewnej jej krytycznej zawartości w próbce. Wydaje się, że uzyskanie samogasnących próbek wulkanizatów zawierających więcej niż 30 phr chloroparafiny jest spowodowane reakcjami chemicznymi zachodzącymi w fazie stałej, a zwłaszcza na jej powierzchni. Silne usieciowanie polibutadienu pod wpływem chloroparafiny, stwierdzone na podstawie wyników analizy termicznej, powoduje powstawanie specyficznej warstwy granicznej, utrudniającej dyfuzję palnych produktów gazowych do płomienia [12].

Na podstawie wyników analizy elementarnej stwierdziliśmy, że w warstwie granicznej palącego się polibutadienu usieciowanego nadtlentkiem dikumylu wobec heksabromobenzenu znajduje się 74% pierwotnej ilości

T a b e l a 2. Wpływ antypirenu na wyniki badań palności nadtlenkowych wulkanizatów *cis*-1,4-polibutadienu
T a b l e 2. The effect of flame retardants on the flammability of *cis*-1,4-polybutadiene peroxide vulcanizates

Rodzaj antypirenu	Zawartość antypirenu phr	Wskaźnik tlenowy, OI	Czas palenia w powietrzu, s
—	—	0,242	209,0
Chloroparafina	10	0,242	210,7
	20	0,242	212,3
	30	0,245	217,1
	40	0,257	gaśnię po 137,3
	50	0,266	gaśnię po 124,1
Mieszanina Sb ₂ O ₃ z chloroparafina	(1:1)	30	0,263
	(1:2)		0,251
	(1:3)		0,257
	(2:1)		0,291
	(3:1)		0,243
Heksabromobenzen	10	0,367	444,0
	20	>0,370	368,0
	30	>0,370	266,0
	40	>0,370	gaśnię po 85,0
	50	>0,370	210,2
Cyjanuran melaminy	10	0,270	312,0
	20	0,275	gaśnię po 84,0
	30	0,283	gaśnię po 45,0
	40	0,293	gaśnię po 20,0
	50	0,300	gaśnię po 16,0
Wodorotlenek glinu	50	>0,370	gaśnię po 64,2
	100	>0,370	—
Polifosforan amonowo-melaminowy	20	0,260	265,2
	50	0,333	gaśnię po 65,4
Tlenek antymonu (III)	20	0,250	220,0
	50	0,260	271,8

T a b e l a 3. Wpływ antypirenu na wartości maksymalnej temperatury płomienia (T_{max}) nadtlenkowych wulkanizatów *cis*-1,4-polibutadienu

T a b l e 3. The effect of flame retardants of the maximum flame temperature (T_{max}) of *cis*-1,4-polybutadiene peroxide vulcanizates

Antypiren, phr	T_{max} płomienia, °C
—	1199
Chloroparafina, 10	1156
Heksabromobenzen, 10	630
Cyjanuran melaminy, 10	649
Polifosforan amonowo-melaminowy, 20	640

bromu. Mimo, że zawartość bromu w warstwie granicznej była porównywalna z zawartością chloru, zastosowanie heksabromobenzenu pozwoliło na uzyskanie próbek o dużej wartości wskaźnika tlenowego, OI > 0,37 (tab. 2). Przyczynę zdecydowanie większej skuteczności działania związków bromu w strefie płomienia wyjaśniono wcześniej [6, 9, 10]. O słuszności

sformułowanej uprzednio hipotezy (duże stężenie chwilowe HBr w strefie płomienia) świadczy znaczne obniżenie temperatury płomienia wskutek dodania heksabromobenzen (tab. 3). Wyniki badań wskazują jednak, że i w tym przypadku istotną rolę odgrywa budowa warstwy granicznej, która ze względu na znaczną porowatość ma właściwości izolujące.

Zbliżone właściwości wykazuje warstwa graniczna tworząca się podczas spalania nadtlenkowego wulkanizatu polibutadienowego zawierającego mieszaninę Sb₂O₃ z chloroparafina, co również sprzyja zmniejszeniu palności. Wyniki badań prowadzą do wniosku, że tlenek antymonu powoduje przenoszenie większej ilości chloru do płomienia. Tłumaczy to synergizm działania związków chloru i antymonu, który w większym stopniu zaznacza się jednak w przypadku nadtlenkowych wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu [6].

Z oznaczeń wartości wskaźnika tlenowego wynika, że cyjanuran melaminy jest mniej skutecznym związkiem zmniejszającym palność polibutadienu niż heksabromobenzen, aczkolwiek pozwala on na uzyskanie próbek wulkanizatów gasnących w powietrzu już wobec zawartości wynoszącej 20 phr antypirenu w kompozycji elastomerowej (tab. 2). Przedstawione w tabeli 3 wartości T_{max} płomienia palących się wulkanizatów polibutadienu wskazują, że zarówno cyjanuran melaminy, jak i heksabromobenzen ograniczają reakcje zachodzące w fazie gazowej, jednak skuteczność działania związków bromu w płomieniu jest większa niż związków azotu. Zmniejszenie palności wulkanizatów pod wpływem cyjanuranu melaminy wynika raczej z możliwości tworzenia się kwasów, takich jak HNO₂ i HNO₃, co sprzyja występowaniu jonowego mechanizmu reakcji termicznych zachodzących w próbce, w wyniku czego mniejsza ilość produktów gazowych przedostaje się do płomienia. Potwierdza to duża zawartość azotu w warstwie granicznej, stwierdzona metodą analizy elementarnej.

Związkiem zmniejszającym palność, powszechnie stosowanym w technologii polimerów, jest wodorotlenek glinu o nazwie handlowej "Martinal". Zadowalające zmniejszenie palności uzyskuje się jednak dopiero wobec dużej zawartości tego związku w mieszaninach polimerowych [3] (tab. 3). Zmniejszenie palności polibutadienu pod wpływem wodorotlenku glinowego jest spowodowane jego termicznym rozkładem, który w ośrodku elastomerowym następuje w zakresie temperatury 230—330°C, wskutek czego powstaje woda i stabilny termicznie tlenek glinu (III) [12]. Zarówno endotermiczny rozkład antypirenu, jak i odparowanie wody zmniejsza bilans energetyczny palącego się elastomeru, a ponadto Al₂O₃ sprzyja powstawaniu izolacyjnej warstwy granicznej między płomieniem a próbką. Para wodna rozcieńcza fazę gazową, a jej obecność nad powierzchnią próbki utrudnia dyfuzję tlenu.

Uzyskanie gasnącego w powietrzu wulkanizatu polibutadienu jest możliwe również dzięki zastosowaniu polifosforanu amonowo-melaminowego (tab. 2). Ak-

tywność tego antypirenu jest przejawem jednoczesnego działania związków azotu i fosforu. Według Troitzscha, antypireny zawierające fosfor przejawiają swoje działanie przede wszystkim w fazie skondensowanej [10]. Powstające nielotne, polimeryczne kwasy fosforowe inhibują reakcje pirolizy. Wyniki naszych badań wskazują, że tworzy się wówczas ochronna, szklista warstwa, wykazująca dużą odporność termiczną, utrudniająca przepływ tlenu i ciepła z płomienia do próbki. Powstawanie szklistego pokrycia potwierdzają zarówno badania palności, jak i analiza termiczna. Było ono widoczne na powierzchni pojemnika i stałej pozostałości próbki ogrzanej w piecu analizatora termicznego do temp. 800°C w atmosferze powietrza, a o dużej stabilności termicznej tej warstwy świadczy konieczność długiego wyprężania talerzyka platynowego w płomieniu palnika gazowego w celu jego oczyszczenia.

Ważnym testem charakteryzującym polimery pod względem palności jest ciepło spalania, w wielu przypadkach bowiem większej palności odpowiada większe ciepło spalania. Na podstawie ciepła spalania klasyfikowano nawet materiały na palne i niepalne [14]. Według Hindersinna i Wagnera zależność pomiędzy palnością a ciepłem spalania jednak nie istnieje, albowiem w warunkach badania palności spalanie polimerów w powietrzu jest niezupełne i odbiega od adiabatycznych warunków określania ciepła spalania w atmosferze tlenu [15]. Zastosowanie antypirenów znacznie zmniejsza ciepło spalania usieciowanego polibutadienu (tab. 4), jednak nie stwierdziliśmy występowania zależności pomiędzy wartościami wskaźnika tlenowego a ciepłem spalania wulkanizatów (tab. 2 i 4).

Ważną rolę w procesie spalania polimerów odgrywają reakcje zachodzące na powierzchni fazy stałej, któ-

do podtrzymania rozkładu polimeru, są silnie egzotermiczne reakcje utleniające w warstwie powierzchniowej między fazą stałą i gazową. Z przeglądu literatury źródłowej wynika bowiem, że warstwa ta w trakcie spalania polimeru jest znacznie wzbogacona w tlen dyfundujący z otoczenia w wyniku procesów chemisorpcji [16]. Rozpoczęliśmy badania zmierzające do wyjaśnienia wspomnianego problemu.

PODSUMOWANIE

Dotychczasowe badania wykonane w naszym Instytucie wykazały, że istotny wpływ na palność elastomerów wywiera powstawanie ciekłych produktów degradacji i destrukcji, spływających wzdłuż próbki. Są one dodatkowym czynnikiem przenoszącym ciepło, ale również zwiększają kontakt próbki z tlenem. Jednak podczas spalania usieciowanego nadtlenkiem dikumylu polibutadienu powstaje niewielka ilość ciekłych produktów jego rozkładu, a obecność zastosowanych antypirenów, z wyjątkiem Sb_2O_3 , jeszcze ją ogranicza. Nie wykluczone więc, że tlenek antymonu (III) z tego właśnie powodu nie wywiera istotnego wpływu na palność polibutadienu.

Spośród halogenoorganicznych związków zmniejszających palność, największą skuteczność działania wykazują bromopochodne. HBr szczególnie aktywnie przerywa łańcuchowe reakcje spalania zachodzące w płomieniu, ale przejawia również działanie w fazie stałej. Jego obecność sprzyja powstawaniu substancji zwęglonej, ograniczającej przepływ ciepła i dostęp tlenu do próbki. Trudno precyzyjnie określić wpływ związków zmniejszających palność na reakcje zachodzące w fazie stałej i płomieniu, bowiem obydwu rodzajów tych działań nie da się rozdzielić. Wyniki badań świadczą jednak o tym, że związki azotu i fosforu wykazują zdecydowanie większy wpływ na procesy zachodzące w fazie stałej.

Palność elastomerów oraz skuteczność działania antypirenów można ocenić zarówno na podstawie powszechnie używanej metody wskaźnika tlenowego, jak i stosowanych przez nas pomiarów temperatury płomienia. Temperaturę tę można dość dokładnie określić za pomocą termowizji.

LITERATURA

1. Fabris H. J., Sommer J.: *Rubber Chem. Technol.* 1997, 50, 523.
2. Ślusarski L., Janowska G.: *Polimery* 1982, 27, 13.
3. Ślusarski L.: *Biuletyn Wojskowego Instytutu Chemii i Radiometrii* 1978, 2, 41.
4. Lawson D. F.: *Rubber Chem. Technol.* 1986, 59, 455.
5. Janowska G., Ślusarski L.: *J. Thermal Anal.* 1985, 30, 1105.

T a b e l a 4. Wpływ antypirenu na ciepło spalania H_c nadtlenkowych wulkanizatów *cis*-1,4-polibutadienu

T a b l e 4. The effect of fire retardants on the enthalpy of combustion of *cis*-1,4-polybutadiene peroxide vulcanizates

Antypiren, phr	H_c , kJ/kg
—	40 642
Chloroparafina, 30	31 613
Mieszanina Sb_2O_3 i chloroparafiny (1:3), 30	31 569
Mieszanina Sb_2O_3 i chloroparafiny (3:1), 30	31 622
Heksabromobenzen, 30	30 835
Cyjanuran melaminy, 30	30 894
Wodorotlenek glinu, 50	26 916
Tlenek antymonu (III), 50	27 800

re wpływają zarówno na procesy występujące w płomieniu, jak i na procesy termicznego rozkładu polimerów. Powstawanie produktów gazowych podtrzymujących palenie zachodzi głównie w wyniku endotermicznego rozkładu polimeru. Nie można jednak wykluczyć, że obok przewodzenia, konwekcji i promienionowania, znacznym źródłem energii cieplnej, niezbędnej

6. Janowska G.: *Polimery* 1997, **42**, 555.
7. Janowska G., Ślusarski L., Koch M., Wincel U.: *J. Thermal Anal.* 1997, **50**, 889.
8. Janowska G., Ślusarski L.: Materiały Konferencji "Metody badań polimerów i materiałów włókienniczych", Łódź-Arturówek 1995, str. 3.
9. Janowska G.: Rozprawa naukowa nr Z. 251, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 801, Łódź 1998.
10. Troitzsch J.: "International Plastics Flammability Handbook", Hanser Publishers, Monachium, Wiedeń, Nowy Jork 1990.
11. Fristrom P. R. J.: *Fire Flammability* 1974, **5**, 289.
12. Janowska G., Kowalska S.: Materiały Konferencji "Calorimetry Experimental Thermodynamics and Thermal Analysis — CETTA '97", Zakopane 1997, str. 157.
13. Rychly J., Dalinkevich A. A., Janigova I., Rychly L.: *J. Thermal Anal.* 1994, **41**, 115.
14. Łoziński W.: *Przemysł Chem.* 1974, **53**, 331.
15. Hindersinn R. R., Wagner G. M.: "Fire Retardancy" w "Encyclopedia of Polymers Science and Technology", t. 7., Interscience Publishers, Nowy Jork 1967.
16. Stuetz D. E., Diedwardo A. H., Zitomer F., Barnes B. P.: *J. Polym. Sci.* 1975, **13**, 585.

Otrzymano 23 VI 1999 r.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3—4 strony maszynopisu i ewentualnie 2—3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawią się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.