

GRAŻYNA JANOWSKA

Politechnika Łódzka

Instytut Polimerów

ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Palność wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu

FLAMMABILITY OF *cis*-1,4-POLYISOPRENE VULCANIZATES

Summary — Antimony trioxide, chloroparaffins, Sb_2O_3 —chloroparaffin mixtures, pentabromotoluene, and melamine cyanurate were examined as flame retardants for *cis*-1,4-polyisoprene (Cariflex-IR 307) peroxide vulcanizates. The oxygen-index method was used to test flammability in oxygen and in air (Table 2). The temperature of ignition was determined (Table 3) and the distribution of temperatures was ascertained along the length of the sample burning in air. Antimony trioxide alone was entirely inefficient as flame retardant; chloroparaffin was efficient, also when mixed with Sb_2O_3 as synergist. The vulcanizates containing chloroparaffin— Sb_2O_3 went out in 45–137 s after the ignition flame had been removed. Melamine cyanurate and pentabromotoluene were most efficient, the latter allowing vulcanizates to be prepared that went out in air immediately after the igniting flame had been removed.

Cis-1,4-poliizopren zalicza się do polimerów powszechnego stosowania i podobnie jak większość elastomerów jest łatwopalny [1–3]. Nie usieciowany poliizopren podczas spalania rozpływa się, co powoduje rozprzestrzenianie się ognia [1, 2]. Usieciowanie polimeru nie zmienia zasadniczo tego zjawiska, ale w pewnym stopniu ogranicza je. Zaobserwowano wyraźny wpływ gęstości usieciowania, budowy sieci przestrzennej oraz obecności napelniaczy na palność wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu [1, 4, 5]. Dotyczy to nie tylko wartości wskaźnika tlenowego, ale również gradientu temperatury wzdłuż osi palącej się próbki i powstawania ciepłych produktów rozkładu [1].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań palności nadtlenkowych wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu zawierających związki zmniejszające palność.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przedmiotem badań był syntetyczny *cis*-1,4-poliizopren, Cariflex IR-307 firmy "Shell Chem. Co", usieciowany nadtlenkiem kumylu. Skład kompozycji elastomerowych był następujący (w cz.mas. na 100 cz.mas. poliizoprenu — phr): tlenek cynku 5, kwas stearynowy 1, nadtlenek kumylu 1, związek zmniejszający palność 10, 20, 30, 40 lub 50.

Zastosowano następujące związki zmniejszające pal-

ność (antypireny): trójtlenek antymonu, chloroparafina, mieszaniny trójtlenku antymonu z chloroparafina o składzie 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 1, 3 : 1 oraz pentabromotoluen i cyanuran melaminy. Zawartość mieszanin trójtlenku antymonu z chloroparafina w kompozycji elastomerowej wynosiła 30 phr. Zastosowano chloroparafina zawierającą 70,4% Cl.

Kompozycje elastomerowe wulkanizowano w prasie elektrycznej w temp. 150°C, w czasie τ_{09} wyznaczonym za pomocą wulkametry typu WG-2.

Palność wulkanizatów oznaczano metodą wskaźnika tlenowego wg PN-76/C-89020, używając aparatu własnej konstrukcji. Oznaczano również palność w powietrzu, stosując takie same próbki jak w przypadku wskaźnika tlenowego. Próbki usytuowane pionowo były podpalane palnikiem w ciągu 15 s, po czym mierzono ich czas spalania [6, 7]. Używano przy tym palnika zasilanego mieszaniną propanu z butanem.

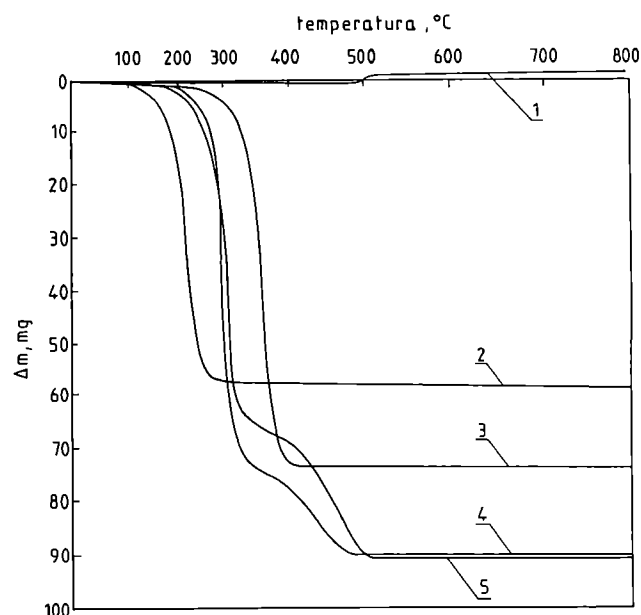
Stosując próbki przygotowane do oznaczania palności metodą wskaźnika tlenowego, zbadano rozkład temperatury wzdłuż osi palącej się próbki w powietrzu oraz oznaczono temperaturę ich zapłonu. Obydwa pomiary wykonywano przy użyciu termopary Ni-Co-Ni, która w pierwszym przypadku była umieszczona w odległości 60 mm od brzegu próbki, a w drugim — w odległości 1 mm.

Analizę termiczną antypirenow wykonywano za pomocą derywatografu systemu Paulik, Paulik, Erdey w

atmosferze powietrza, z Al_2O_3 jako substancją odniesienia, w zakresie temperatury 25–800°C; naważka wynosiła 90 mg, szybkość ogrzewania 7,9 deg/min, a czułości: TG100, DTA1/5, DTG1/20. Na podstawie krzywych TG wyznaczono wskaźniki stabilności termicznej antypirenów T_5 i T_{50} odpowiadające odpowiednio temperaturze 5- i 50-proc. ubytku masy próbek.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rys. 1 zawiera zestawienie krzywych termogravimetrycznych badanych antypirenów, a tabela 1 — wyniki ich analizy termicznej. Spośród zastosowanych



Rys. 1. Krzywe termogravimetryczne antypirenów (Δm — ubytek masy): 1 — trójtlenek antymonu, 2 — pentabromotoluen, 3 — cyjanuran melaminy, 4 — mieszanina Sb_2O_3 i chloroparafiny (1 : 1), 5 — chloroparafina

Fig. 1. TG weight loss (Δm) curves for: 1 — antimony trioxide, 2 — pentabromotoluene, 3 — melamine cyanurate, 4 — (1:1 w/w) chloroparaffin- Sb_2O_3 , 5 — chloroparaffin

antypirenów największą stabilnością termiczną odznacza się trójtlenek antymonu, który w zakresie temperatury 480–530°C utlenia się, co powoduje 1,5-proc. przyrost masy próbki (rys. 1, krzywa 1). Najmniejszą stabilność termiczną wykazuje pentabromotoluen (tabela 1), aczkolwiek jego pozostałość po ogrzaniu do temp. 800°C jest znaczna (rys. 1, krzywa 2). Niemal całkowicie rozkładowi podczas analizy termicznej ulega chloroparafina.

Nasze wcześniejsze badania wykazały dużą skłonność *cis*-1,4-poliizoprenu do degradacji termicznej [1, 2, 8]. Skłonność ta bardzo utrudnia pomiary palności poliizoprenu i jego wulkanizatów, zwłaszcza nadtlennokowych.

Tabela 1. WYNIKI ANALIZY TERMICZNEJ ANTYPIRENÓW

Antypiren	T_5 , °C *)	T_{50} , °C **)	Pozostałość w temp. 800°C, %
Trójtlenek antymonu	—	—	101,7 ***)
Chloroparafina	240	310	0
Trójtlenek antymonu + chloroparafina (1 : 1)	270	300	22,2
Pentabromotoluen	190	250	35,6
Cyjanuran melaminy	320	365	18,3

*) T_5 — temperatura 5-proc. ubytku masy próbki.

**) T_{50} — temperatura 50-proc. ubytku masy próbki.

***) Przyrost masy próbki Sb_2O_3 wynika z reakcji utleniania, która zachodzi podczas jego ogrzewania z szybkością 7,9 deg/min w temp. 520°C.

Przyczyną są tworzące się ciekłe produkty degradacji o dużej lepkości, które spływają wzdłuż palącej się próbki, stanowiąc dodatkowy czynnik przenoszenia ciepła. Spośród badanych obecnie antypirenów, jedynie cyjanuran melaminy eliminuje ten proces, a pozostałe ograniczają go jedynie w niewielkim stopniu.

Tabela 2. WYNIKI BADANIA WPŁYWU ANTYPIRENÓW NA PALNOŚĆ WULKANIZATÓW *cis*-1,4-POLIIZOPRENU

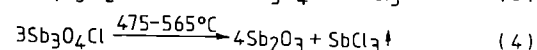
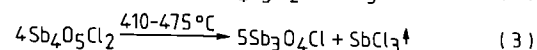
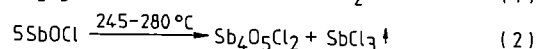
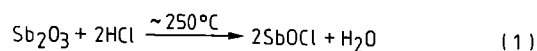
Antypiren	Zawartość antypirenu, phr	Wskaźnik tlenowy OI	Czas palenia w powietrzu s
—	—	17,9	161
Trójtlenek antymonu	10	18,0	174
	20	18,0	170
	30	18,1	172
	40	18,4	150
	50	18,4	145
Chloroparafina	10	18,3	130
	20	18,7	138
	30	19,5	165
	40	21,7	181
	50	22,2	190
Mieszanina Sb_2O_3 z chloroparafiną	(1 : 1) 30	22,8	gaśnie po 56
	(1 : 2) 30	24,2	45
	(1 : 3) 30	23,1	89
	(2 : 1) 30	21,9	137
	(3 : 1) 30	23,1	130
Pentabromotoluen	10	> 37,0	—
	10	> 37,0	—
	20	> 37,0	—
	30	> 37,0	—
	40	> 37,0	—
Cyjanuran melaminy	10	> 37,0	367
	20	> 37,0	429
	30	> 37,0	512
	40	> 37,0	560
	50	> 37,0	640

Tabela 2 przedstawia wyniki badań palności wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu uzyskane metodą wskaźnika tlenowego oraz w powietrzu. Należało oczekiwać, że trójtlenek antymonu jako związek o dużej odporności termicznej powinien ograniczać palność polimeru poprzez wpływ przede wszystkim na budowę warstwy granicznej, czyniąc ją termoizolacyjną, a tym samym ograniczając transport masy i energii między próbką a płomieniem. Okazało się jednak, że powoduje on tylko nieistotne zmniejszenie palności usieciowanego poliizoprenu, a zwiększenie jego zawartości skraca czas palenia się wulkanizatu w powietrzu. Potwierdzają to również dane literaturowe, z których wynika, że sam trójtlenek antymonu nie zmniejsza palności polimerów [9, 10].

Spośród związków halogenoorganicznych zmniejszających palność polimerów, większą skuteczność działania wykazują bromopochodne. Przyczyną tego jest fakt, że HBr, szczególnie aktywnie przerywający łańcuchowe reakcje spalania zachodzące w płomieniu, wydziela się w wąskim przedziale temperatury, co powoduje duże jego stężenie chwilowe w strefie płomienia. Natomiast HCl wydziela się w znacznie szerszym niż HBr przedziale temperatury i z powodu mniejszego stężenia chwilowego w strefie płomienia jest mniej aktywny [9]. Potwierdzają to wyniki naszych badań dotyczące zarówno analizy termicznej, jak i palności. Tak więc ograniczenie palności poliizoprenu występuje dopiero po przekroczeniu stężenia 30 phr chloroparafiny w kompozycji elastomerowej. Natomiast zastosowanie pentabromotoluen, już w warunkach jego najmniejszego stężenia wynoszącego 10 phr spowodowało otrzymanie wulkanizatów o dużych wartościach wskaźnika tlenowego ($OI > 37$), i gasnących natychmiast po usunięciu źródła ognia.

Istotny wzrost wartości wskaźnika tlenowego badanych wulkanizatów nastąpił pod wpływem mieszaniny trójtlenku antymonu z chloroparafina. Ponadto, w zależności od składu tej mieszaniny antypirenów, wulkanizaty gasły w powietrzu po czasie wynoszącym od 45 do 137 s. Zatem jednoczesne zastosowanie trójtlenku antymonu i chloroparafiny wykazuje wyraźny efekt synergiczny. Dotychczas nie przedstawiono jednak jednoznacznej interpretacji teoretycznej tego zjawiska.

Zgodnie z teorią zaproponowaną przez Pittsa [11], rolę właściwego, efektywnego czynnika spełnia tu $SbCl_3$, który powstaje w wyniku następujących reakcji [9]:



$SbCl_3$ wpływa na reakcje łańcuchowe zachodzące w płomieniu, ale niewykluczone, że zarówno $SbOCl$, jak i $SbCl_3$ zmniejszają szybkość opuszczania strefy płomienia przez halogen, zwiększając prawdopodobieństwo reakcji prowadzących do zmniejszenia palności. Obec-

ność $SbCl_3$ może również powodować wydzielanie się ciężkiej pary tworzącej ochronną otoczkę warstwy zdegradowanego polimeru, zatrzymującą dopływ tlenu i w ten sposób dławiąca płomień [9].

Duże wartości wskaźnika tlenowego ($OI > 37$) wykazują nadtlenkowe wulkanizaty *cis*-1,4-poliizoprenu zawierające cyjanuran melaminy. Zastosowane tu dawki tego antypirenu nie zabezpieczyły jednak próbek przed ich paleniem się w powietrzu. Wprawdzie proces spalania był powolny (367–640 s), ale próbki spalały się do końca. Ograniczenie palności przez antypireny zawierające azot może być spowodowane ich działaniem zarówno w fazie stałej, jak i gazowej. Produkty rozkładu tych związków sprzyjają tworzeniu się warstwy granicznej w postaci spienionej warstwy węglowej, co ogranicza transport ciepła ze strefy płomienia. Mogą tworzyć się kwasy (HNO_2 , HNO_3), których obecność powoduje, że dehydratacja polimeru zachodzi wg mechanizmu jonowego. Przedostające się do płomienia produkty rozkładu takich antypirenów przechwytyują wolne rodniki [9].

Ważnym testem jest próba umożliwiająca ocenę skłonności polimeru do zapoczątkowania reakcji spalania poprzez zapłon lub samozapłon. Z punktu widzenia bezpieczeństwa wyznaczenie temperatury zapłonu wulkanizatu ma duże znaczenie ze względu na jej późniejsze wykorzystanie w praktyce. Podwyższając temperaturę zapłonu dzięki dodaniu odpowiednich środków można bowiem znacznie zmniejszyć ryzyko zagrożenia pożarowego. Tabela 3 przedstawia wyniki badań tem-

T a b e l a 3. TEMPERATURA ZAPŁONU WULKANIZATÓW *cis*-1,4-POLIIZOPRENU

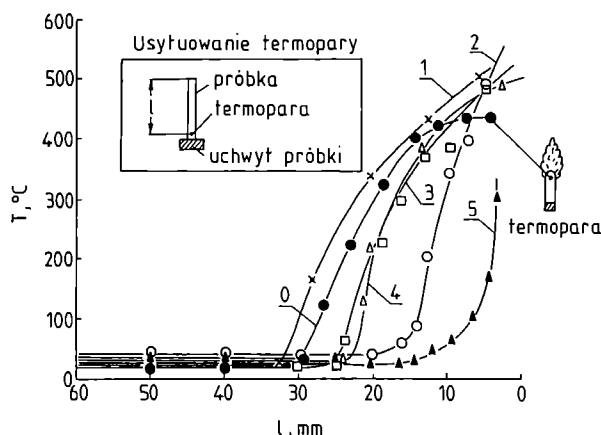
Rodzaj i zawartość (phr) antypirenu	Temperatura zapłonu T_2 , °C
—	396
Sb_2O_3 , 10	437
Sb_2O_3 , 20	430
Sb_2O_3 , 30	420
Sb_2O_3 , 40	445
Sb_2O_3 , 50	455
Chloroparafina, 10	510
Chloroparafina, 50	440
Mieszanina Sb_2O_3 z chloroparafina (1 : 1), 30	420
Cyjanuran melaminy, 10	587

peratury zapłonu *cis*-1,4-poliizoprenu usieciowanego nadtlaniem. Brakuje tam temperatury zapłonu wulkanizatów zawierających pentabromotoluen, a to ze względu na trudności jakie sprawiały próbki podczas badań.

Zastosowane antypireny wyraźnie podwyższają temperaturę zapłonu usieciowanego poliizoprenu. Wzrost zawartości Sb_2O_3 w badanych wulkanizatach nie ogranicza wprawdzie ich palności, jednak skutecznie podwyższa temperaturę zapłonu (tabela 2 i 3). Największy wzrost temperatury zapłonu wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu (prawie o $200^\circ C$) zaznacza się w przypadku obecności cyjanuranu melaminy, który okazał się jedno-

częściej najbardziej skutecznym, obok pentabromotoluenu, związkiem zmniejszającym palność poliizoprenu (tabela 2).

Rys. 2 przedstawia wyniki pomiarów rozkładu temperatury wzdłuż osi palących się w powietrzu próbek wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu. Elastomery odzna-



Rys. 2. Wpływ antypirenów na rozkład temperatury (T) wzdłuż osi palących się w powietrzu próbek wulkanizatów *cis*-1,4-poliizoprenu: 0 — bez antypirenu; 1 — Sb_2O_3 (10 phr); 2 — cyjanuran melaminy (10 phr); 3 — chloroparafina (10 phr); 4 — mieszanina Sb_2O_3 z chloroparafina 2:1 (30 phr); 5 — chloroparafina (40 phr)

Fig. 2. The distribution of temperatures (T) along the length of the sample burning in air: 0 — no flame retardant, 1 — Sb_2O_3 (10 phr), 2 — melamine cyanurate (10 phr), 3 — chloroparaffin (10 phr), 4 — (2:1) Sb_2O_3 — chloroparaffin (30 phr), 5 — chloroparaffin (40 phr)

czają się małą przewodnością cieplną, która w przypadku kauczuku izoprenowego i jego nie napełnionych wulkanizatów wynosi $\lambda = 0,155 \text{ W/(mK)}$ i w zakresie do temp. 220°C prawie nie zależy od temperatury [1, 12]. Z tego powodu występuje znaczny gradient temperatury w palącej się próbce wulkanizatu. Spośród badanych antypirenów jedynie trójtlenek antymonu zwiększa nieco przewodnictwo cieplne wulkanizatów (rys. 2, krzywa 1). Pozostałe antypireny zmniejszają przewodnictwo cieplne próbek, co zwłaszcza wyraźnie zaznacza się pod wpływem cyjanuranu melaminy i dużej zawartości chloroparafiny. Na podstawie uzyskanych wyników można oszacować zakres strefy reakcji chemicznych w próbce wulkanizatu podczas jego spalania, zważywszy, że w przypadku *cis*-1,4-poliizoprenu zachodzą one w temperaturze przekraczającej 200°C [8].

PODSUMOWANIE

Badania wykazały, że stabilność termiczna zastosowanych antypirenów nie wpływa na ich skuteczność działania wobec *cis*-1,4-poliizoprenu usieciowanego

nadtlenkiem kumylu. Zastosowanie bowiem pentabromotoluenu, wykazującego mniejszą stabilność termiczną wyrażoną wskaźnikami T_5 i T_{50} , pozwoliło na uzyskanie wulkanizatów gasnących w powietrzu natychmiast po usunięciu źródła ognia, natomiast dodanie trójtlenku antymonu, wykazującego największą stabilność termiczną nie zmniejszyło palności polimeru.

Odpowiednio dobrany skład mieszaniny Sb_2O_3 z chloroparafina pozwala na istotne zwiększenie wartości indeksu tlenowego, OI. Aczkolwiek do tej pory nie przedstawiono jednoznacznej interpretacji zjawiska synergizmu działania mieszaniny Sb_2O_3 z chloroparafina, jednak uzasadniona wydaje się hipoteza, że rolę efektywnego czynnika spełnia w tym przypadku $SbCl_3$, który tworzy się w wyniku reakcji chemicznych w podwyższonej temperaturze.

Zgodnie z ogólnie przyjętym poglądem, spośród halogenoorganicznych związków zmniejszających palność większą skuteczność działania wykazują bromopochodne, co potwierdziły przedstawione wyniki badań. Jakkolwiek wartości wskaźników tlenowych wulkanizatów zawierających pentabromotoluen i cyjanuran melaminy były porównywalne, jednak zastosowanie tego drugiego związku nie zabezpieczyło poliizoprenu przed spalaniem się w powietrzu; proces spalania był wprowadzie bardzo powolny, ale próbki spalały się do końca.

Badane antypireny wyraźnie zwiększyły temperaturę zapłonu nadtlenkowych wulkanizatów poliizoprenu. Wzrost temperatury zapłonu elastomeru spowodowany dodaniem Sb_2O_3 nie zmniejsza jednak ryzyka zagrożenia pożarowego.

Wyniki badania rozkładu temperatury wzdłuż osi palących się próbek wulkanizatów dostarczają informacji na temat ich przewodności cieplnej oraz pozwalają na oszacowanie zakresu strefy reakcji chemicznych w palącej się próbce.

Autorka składa podziękowania Komitetowi Badań Naukowych za sfinansowanie pracy — grant KBN nr 1103/T08/95/09.

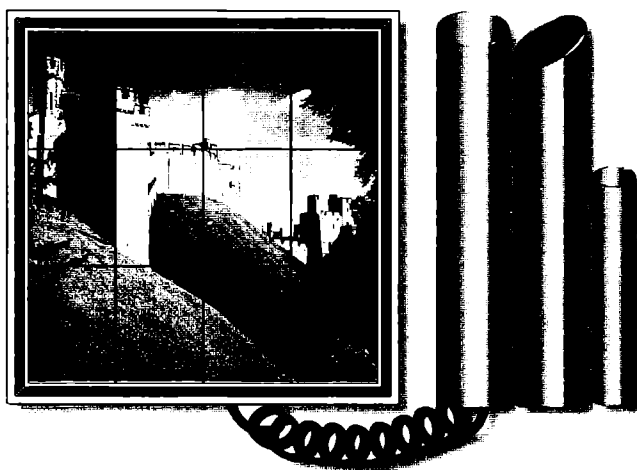
LITERATURA

1. Janowska G., Ślusarski L.: *J. Thermal. Anal.* 1985, **30**, 1105.
2. Ślusarski L., Janowska G.: *Polimery* 1982, **27**, 13.
3. Ślusarski L.: *Biuletyn Wojskowego Instytutu Chemii i Radiometrii* 1978, nr 2, 41.
4. Janowska G., Ślusarski L.: *J. Thermal. Anal.* 1991, **37**, 713.
5. Janowska G., Ślusarski L.: *J. Thermal. Anal.* 1995, **45**, 1579.
6. Janowska G., Ślusarski L., Koch M., Wincel U.: *Materiały Konferencji "Metody badań palności polimerów i materiałów włókienniczych"* Łódź-Arturów 1995, str. 122.

7. Janowska G.: Materiały międzynarodowego symposium Flame'95 "Postęp w zabezpieczeniu ognioochronnym i metodach badań palności", Poznań 1995, str. 13.
8. Ślusarski L.: *J. Thermal. Anal.* 1984, 29, 905.
9. Troitzsch J.: "International Plastics Flammability Handbook, Hanser Publishers, Monachium, Wiedeń, Nowy Jork 1990.
10. Stępień K.: Materiały Konferencji "Metody badań palności polimerów i materiałów włókienniczych", Łódź-Arturówek 1995, str. 100.
11. Pitts J. J., Scott P. H., Powell D. G.: *J. Cell. Plast.* 1970, 6, nr 1, 35.
12. Hands D., Horsfall F.: *Rubber Chem. Technol.* 1977, 50, 253.

Otrzymano 23 VIII 1996 r.

Co wspólnego mają okno, kabel i rury ?



Oczywiście to, że zostały wykonane z najlepszego tworzywa PCW jakim jest

POLANVIL® 



ZAKŁADY AZOTOWE "WŁOCŁAWEK" S.A.

ul. Toruńska 222, PL 87-805 Włocławek, tel. (054) 36-30-91, fax (054) 36-19-83, telex 049521

KOMPLEKS PCW:

ul. Toruńska 222, PL 87-805 Włocławek, tel. (054) 36-47-11, fax (054) 36-44-41, telex 049566