

Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1182

PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI

**STABILNOŚĆ TERMICZNA I PALNOŚĆ
ELASTOMERÓW ORAZ MATERIAŁÓW
ELASTOMEROWYCH**

ŁÓDŹ 2014

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1182

ROZPRAWY NAUKOWE, z. 480

PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI

STABILNOŚĆ TERMICZNA I PALNOŚĆ
ELASTOMERÓW ORAZ MATERIAŁÓW
ELASTOMEROWYCH

Łódź 2014

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
SCIENTIFIC BULLETIN
OF THE LODZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
BULLETIN SCIENTIFIQUE
DE L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE DE LODZ
НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ
ЛОДЗИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
WISSENSCHAFTLICHE HEFTE
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT IN LODZ

Redaktor Naukowy Wydziału: **dr hab. inż. Ewa Szajdzińska-Piętek, prof. PŁ**

Recenzenci: **prof. dr hab. Grażyna Janowska**
dr hab. Krystyna Kellar, prof. PP

©Copyright by Politechnika Łódzka 2014

Adres Redakcji – Адрес Редакции – Editor's Office
Adresse de Redaction – Schriftleitungsadresse:

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223

tel./fax 42-684-07-93

e-mail: zamówienia@info.p.lodz.pl

www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISSN 0137-4834

Nakład 100 egz. Ark. druk. 9,0. Papier offset. 80 g, 70 x 100

Druk ukończono w marcu 2014 r.

Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11



**Dziękuję serdecznie firmie
SYNTHOS S.A. za pomoc
w wydaniu monografii**
Autor

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI.....	7
WPROWADZENIE	15
CEL I ZAKRES PRACY. PRZEDMIOT I METODY BADAŃ.....	19
WPLYW BUDOWY SIECI PRZESTRZENNEJ NA STABILNOŚĆ TERMICZNĄ ORAZ ZAGROŻENIE POŻAROWE KOPOLIMERÓW DIENOWYCH.....	21
1.1. Wpływ budowy sieci przestrzennej oraz gęstości usieciowania na właściwości termiczne kopolimerów kauczuków dienowych.....	21
1.2. Wpływ budowy sieci przestrzennej na zagrożenie pożarowe usieciowanych kauczuków dienowych.....	32
WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE ORAZ ZAGROŻENIE POŻAROWE KAUCZUKÓW SPECJALISTYCZNYCH, POLI(ETYLENOWINYLOOCTANOWYCH) (EVM)	39
2.1. Stabilność termiczna kauczuków poli(etylenowinylooctanowych) (EVM) oraz ich wulkanizatów	40
2.2. Degradacja i destrukcja termiczna kauczuków EVM oraz ich wulkanizatów	44
2.3. Właściwości termiczne usieciowanych mieszanin kauczuków EVM/NBR.....	48
2.4. Analiza gazowych produktów rozkładu termicznego kauczuków EVM, ich wulkanizatów oraz mieszanin z NBR.....	52
2.5. Wpływ antypirenu na właściwości termiczne usieciowanych mieszanin kauczuków EVM i NBR	54
2.6. Palność oraz zagrożenie pożarowe kauczuków EVM oraz ich usieciowanych mieszanin z NBR	56
2.7. Zagrożenie pożarowe usieciowanych mieszanin EVM/NBR.....	58
2.8. Toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania kauczuków EVM, ich wulkanizatów oraz usieciowanych mieszanin EVM/NBR.....	65
WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE I PALNOŚĆ KOMPOZYTÓW I NANOKOMPOZYTÓW ELASTOMEROWYCH.....	68
3.1. Nanokompozyty NBR/MMT	69

3.2. Kompozyty kauczków dienowych/HNTs (HNTs- ang. halloysite nanotubes).....	77
3.3. Kompozyty kauczuku NBR zawierające HNTs oraz bezhalogenowe antypireny	85
3.4. Kompozyty kauczków dienowych, zawierające nanorurki haloizytowe, modyfikowane związkami halogenowymi oraz kwasem borowym.....	93
3.5. Kompozyty kauczków dienowych, zawierających napelniaz typu jadro-powłoka.....	103
3.6. Kompozyty kauczków dienowych zawierające attapulgit (palygorskie) ATT	106
3.7. Nankompozyty kauczuku NBR napelnione nanowłóknem węglowym, NBR/CNF	115
3.8. Wpływ synergizmu działania attapulgitu z krzemionką lub nanowłóknem węglowym na właściwości termiczne oraz palność kompozytów kauczuku SBR	122
PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ. WNIOSKI	132
STRESZCZENIE	135
SUMMARY	136

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

Symbol/skrót	Jednostka	Oznaczenie
α_c		stopień usieciowania elastomeru
α_{tc}		stopień usieciowania termicznego elastomeru
μ		parametr Hugginsa
v	mol/cm ³	gęstość usieciowania elastomeru
ρ	g/cm ³	gęstość
$\tau_{0.9}$	min	optymalny czas wulkanizacji
ξ	mV	potencjał Zeta
ΔH_c	J/g	zmiana entalpii związana z procesem krystalizacji
ΔH_m	J/g	zmiana entalpii związana z procesem topnienia fazy krystalicznej
ΔH_{tc}	J/g	zmiana entalpii związana z procesem sieciowania termicznego
ΔT_c	°C	zakres temperatury krystalizacji
ΔT_g	°C	zakres temperatury zeszklenia
ΔT_m	°C	zakres temperatury topnienia fazy krystalicznej
ΔT_s	°C	zakres temperatury spalania pozostałości po rozkładzie termicznym
ΔT_{tc}	°C	zakres temperatury sieciowania termicznego
$1/t_{\text{flashover}}$		wskaźnik zagrożenia pożarowego
ATT		attapulgit
ATTM		attapulgit modyfikowany silanem
CBS		tioheksam
CED	MJ/m ³	gęstość energii kohezji
CNF/NW		nanowłókno węglowe
CNT		nanorurka węglowa
CSM		chlorosulfonowany polietylen
cz. wag.		części wagowe
DCP		nadtlenek dikumylu
dm/dt	%/min	maksymalna szybkość destrukcji elastomeru
DSC		różnicowa kalorymetria skaningowa

DTA		różnicowa analiza termiczna
DTG		termograwimetria różnicowa
Ea	kJ/mol	energia aktywacji destrukcji
E _b	%	wydłużenie względne w chwili zerwania
EDS		spektroskopia rozpraszania dyspersyjnego
EHC	MJ/kg	efektywne ciepło spalania
EHC _{MAX}	MJ/kg	maksymalne efektywne ciepło spalania
EVM		kauczuk poli(etyleno-winylo-octanowy) Levapren 450 (L450) i Levapren 800 (L800)
FC		ftalocyjanina chloroglinowa
FTIR		spektroskopia w podczerwieni
FZ		ftalocyjanina cynkowa
HNT		nanorurka haloizytu
HOC	MJ/m ²	średnie ciepło spalania
HRC	J/g×K	pojemność cieplna
HRR	kW/m ²	średnia szybkość wydzielania ciepła
HRR _{max}	kW/m ²	maksymalna szybkość wydzielania ciepła
Ilość CO	kg/kg	wydajność emisji CO
Ilość CO ₂	kg/kg	wydajność emisji CO ₂
MLR	g/s×m ²	średnia szybkość ubytków masy podczas spalania
MMT		montmorylonit
MS		spektroskopia masowa
N2		Nanofil 2
N5		Nanofil 5
N15		Nanofil 15
NBR		kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy Perbunan 2255VP
NN		kauczuk NBR usieciowany DCP
NNxATTM		NN zawierający x cz. wag. ATTМ (x = 5, 8, 15 cz. wag.)
NN8ATTM-Sb		NN zawierający 8 cz. wag. ATTМ oraz 8 cz. wag. Sb ₂ O ₃
NNFC		NN zawierający 5 cz. wag. FC

NNFZ	NN zawierający 5 cz. wag. FZ
NNxH	NN zawierający x cz. wag. haloizytu (x = 5, 8, 15 cz. wag.)
NNH	NN zawierający 5 cz. wag. haloizytu
NNHI	NN zawierający 5 cz. wag. haloizytu modyfikowanego jodem
NNHBr	NN zawierający 5 cz. wag. haloizytu modyfikowanego bromem
NNHK	NN zawierający 5 cz. wag. haloizytu modyfikowanego kwasem borowym
NNHCMX	NN zawierający 5 cz. wag. haloizytu oraz X cyjanuranu melaminy (X = 15, 30 cz. wag.)
NNHMg(OH) ₂ X	NN zawierający 5 cz. wag. haloizytu oraz X wodorotlenku magnezu (X = 15, 30 cz. wag.)
NNHSb ₂ O ₃ X	NN zawierający 5 cz. wag. haloizytu oraz X trójtlenku antymonu (X = 15, 30 cz. wag.)
NNNX	NN zawierający X NW (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
NNXN	NN zawierający X Nanofil (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
NNXZ	NN zawierający X Nanobentu (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
NI	kauczuk NBR usieciowany jodoformem
NS	NBR usieciowany siarką
NSxATTM	NS zawierający x cz. wag. ATTM (x = 5, 8, 15 cz. wag.)
NS8ATTM-Sb	NS zawierający 8 cz. wag. ATTM oraz 8 cz. wag. Sb ₂ O ₃
NSFC	NS zawierający 5 cz. wag. FC
NSFZ	NS zawierający 5 cz. wag. FZ
NSxH	NS zawierający x cz. wag. haloizytu (x = 5, 8, 15 cz. wag.)
NSH	NS zawierający 5 cz. wag. haloizytu
NSHIX	NS zawierający X modyfikowanego jodem haloizytu (X = 5, 15 cz. wag.)
NSHBrX	NS zawierający X modyfikowanego bromem haloizytu (X = 5, 15 cz. wag.)

NSHKX		NS zawierający X modyfikowanego kwasem borowym haloizytu (X = 5, 15 cz. wag.)
NSHCMX		NS zawierający 5 cz. wag. haloizytu oraz X cyjanuranu melaminy (X = 15, 30 cz. wag.)
NSHMg(OH) ₂ X		NS zawierający 5 cz. wag. haloizytu oraz X wodorotlenku magnezu (X = 15, 30 cz. wag.)
NSHSb ₂ O ₃ X		NS zawierający 5 cz. wag. haloizytu oraz X trójtlenku antymonu (X = 15, 30 cz. wag.)
NSNX		NS zawierający X NW (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
NSXN		NS zawierający X Nanofil (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
NSXZ		NS zawierający X Nanobentu (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
NSnX		NS zawierający X n (napelniaacz jądro-powłoka) (X = 8, 15 cz. wag.)
OI		wskaźnik tlenowy
P ₅₀₀	%	pozostałość po ogrzaniu próbki do T = 500°C
P ₇₀₀	%	pozostałość po ogrzaniu próbki do T = 700°C
P ₈₀₀	%	pozostałość po ogrzaniu próbki do T = 800°C
P _e	%	pozostałość po rozkładzie termicznym usieciowanego elastomeru
P _w	%	pozostałość po rozkładzie termicznym wulkanizatu
RTFH _{CO/CO₂}	kW/s×m ²	relatywne toksyczne zagrożenie pożarowe
Q _w		wartość pęcznienia równowagowego
S		siarka
Sb ₂ O ₃		tritlenek antymonu
SEA	m ² /kg	średnia masowa gęstość optyczna dymu
SEM		skaningowa mikroskopia elektronowa
SBR		kauczuk butadienowo-styrenowy Ker 1500
Si		krzemionka
SI		kauczuk SBR usieciowany jodoformem
SN		kauczuk SBR usieciowany nadtlaniem dikumylu
SN-ATT		SN zawierający 8 cz. wag. ATT

SN-ATT-NW	SN zawierający 8 cz. wag. ATT oraz 8 cz. wag. NW
SN-ATT-Si	SN zawierający 8 cz. wag. ATT oraz 8 cz. wag. Si
SN-Si	SN zawierający 8 cz. wag. Si
SNXATTM	SN zawierający X ATT (X = 5, 8, 15 cz. wag.)
SN8ATTM-Sb	SN zawierający 8 cz. wag. ATT oraz 8 cz. wag. Sb_2O_3
SNFC	SN zawierający 5 cz. wag. FC
SNFZ	SN zawierający 5 cz. wag. FZ
SNH	SN zawierający 5 cz. wag. haloizytu
SNHI	SN zawierający 5 cz. wag. haloizytu modyfikowanego jodem
SNHBr	SN zawierający 5 cz. wag. haloizytu modyfikowanego bromem
SNHK	SN zawierający 5 cz. wag. haloizytu modyfikowanego kwasem borowym
SNXN	SN zawierający X Nanofil (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
SNXZ	SN zawierający X Nanobentu (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
SS	kauczuk SBR usieciowany siarką
SS-ATT	SN zawierający 8 cz. wag. ATT
SS-ATT-NW	SS zawierający 8 cz. wag. ATT oraz 8 cz. wag. NW
SS-ATT-Si	SS zawierający 8 cz. wag. ATT oraz 8 cz. wag. Si
SS-Si	SS zawierający 8 cz. wag. Si
SSxATTM	SS zawierający X ATT (X = 5, 8, 15 cz. wag.)
SS8ATTM-Sb	SS zawierający 8 cz. wag. ATT oraz 8 cz. wag. Sb_2O_3
SSFC	SS zawierający 5 cz. wag. FC
SSFZ	SS zawierający 5 cz. wag. FZ
SSXH	SS zawierający X cz. wag. haloizytu (X = x = 5, 8, 15 cz. wag.)

SSHIX		SS zawierający X modyfikowanego jodem haloizytu (X = 5, 15 cz. wag.)
SSHBrX		SS zawierający X modyfikowanego bromem haloizytu (X = 5, 15 cz. wag.)
SSHKX		SS zawierający X modyfikowanego kwasem borowym haloizytu (X = 5, 15 cz. wag.)
SSXN		SS zawierający X Nanofil (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
SSXZ		SS zawierający X Nanobentu (X = 3, 5, 8 cz. wag.)
SSnX		SS zawierający X n (napelniać jądro-powłoka) (X = 8, 15 cz. wag.)
t_s	s	średni czas, po którym próbka zgasła lub czas po którym spaliła się całkowicie
T_R	°C	temperatura początku gwałtownego etapu rozkładu
T_{RMAX}	°C	temperatura maksymalnej szybkości rozkładu
T_5	°C	temperatura 5% ubytku masy próbki
T_{50}	°C	temperatura 50% ubytku masy próbki
T_c	°C	temperatura krystalizacji
T_D	°C	temperatura maksymalnej szybkości destrukcji
T_g	°C	temperatura zeszklenia
TG		termograwimetria
TGA		termograwimetria
TG-FTIR		termograwimetria połączona z FTIR
THR	MJ/m ²	całkowite wydzielone ciepło
$THRR_{MAX}$	°C	temperatura maksymalnej szybkości wydzielania ciepła
T_m	°C	temperatura topnienia fazy krystalicznej
T_s	°C	temperatura maksymalnej szybkości spalania pozostałości po rozkładzie termicznym próbki
T_{tc}	°C	temperatura maksymalnej szybkości sieciowania termicznego
TS_b	MPa	wytrzymałość na rozciąganie
TTI	s	czas do zapłonu

Tz	°C	temperatura zapłonu
L450		kauczuk EVM zawierający 45% merów winylooctanowych
L800		kauczuk EVM zawierający 80% merów winylooctanowych
L450DCP		L450 usieciowany DCP
L800DCP		L800 usieciowany DCP
L450/NBR/X		usieciowana DCP mieszanina kauczuków L450 i NBR. X – zawartość NBR w mieszaninie (30, 50, 70%)
L800/NBR/X		usieciowana DCP mieszanina kauczuków L800 i NBR. X – zawartość NBR w mieszaninie (30, 50, 70%)
L450/NBR30/CM50		usieciowana DCP mieszanina kauczuków L450 i NBR (70:30) zawierająca 50 cz. wag. cyjanuranu melaminy
L450/NBR30/MgX		usieciowana DCP mieszanina kauczuków L450 i NBR (70:30) zawierająca X $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (X = 60, 80 cz. wag.)
L800/NBR30/CM50		usieciowana DCP mieszanina kauczuków L800 i NBR (70:30) zawierająca 50 cz. wag. cyjanuranu melaminy
L800/NBR30/MgX		usieciowana DCP mieszanina kauczuków L850 i NBR (70:30) zawierająca X $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (X = 60, 80 cz. wag.)
u_m	%	ubytek masy podczas spalania próbki
W_{LC50M}		wypadkowa wartość wskaźników toksykometrycznych
W_{LC50SM}		wartość średnia wskaźników toksykometrycznych W_{LC50M} , klasyfikująca materiały pod względem toksyczności produktów ich rozkładu termicznego i spalania
WWA		wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
WAXS		metoda dyfraktometrii proszkowej
XRD		dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
Z	%	zawartość zolu

Z _{H2O}	%	zawartość wody
ZnO		tlenek cynku
ZR		NanoBent ZR-2
ZS		NanoBent ZS-1
ZW		Nanobent ZW-1

WPROWADZENIE

Stabilność termiczna elastomeru, zwana często termostabilnością, jest to zdolność utrzymania przez elastomer swoich charakterystycznych właściwości w określonym zakresie temperatury. Odporność termiczna, nazywana również termoodpornością, jest określoną wartością temperatury, powyżej której rozpoczyna się degradacja i destrukcja elastomeru [1-3].

Głównym czynnikiem decydującym o stabilności termicznej elastomerów jest energia wiązań walencyjnych w łańcuchu makrocząsteczki.

Zmniejszenie stabilności termicznej może być spowodowane występowaniem „słabych wiązań” w szkielecie makrocząsteczki [4, 5]. Mogą być one wbudowane do łańcucha polimeru w postaci defektów konformacyjnych lub konfiguracyjnych. Należą do nich również wiązania między grupami metylenowymi w położeniu β względem wiązań podwójnych. Sprężenie między atomami węgla 1-4 powoduje obniżenie ich energii o około 50-67 kJ/mol w porównaniu z wiązaniami C-C w poliolefinach, dlatego wiązania słabe pękają w pierwszej kolejności [6, 7].

Obecnie wiadomo, iż stabilność termiczna elastomerów nienasyconych w większym stopniu zależy od inhibitowania reakcji wolnorodnikowych, niż od pękania wiązań C-C znajdujących się w położeniu allilowym w stosunku do wiązania podwójnego [1].

Jednym z parametrów wyznaczających górną granicę stabilności termicznej elastomeru jest temperatura jego degradacji termicznej.

Degradacja termiczna oznacza zerwanie pewnej liczby wiązań walencyjnych w szkielecie makrocząsteczki lub sieci przestrzennej elastomeru pod wpływem podwyższonej temperatury. Z reguły polega ona na homolitycznym rozszczepieniu wiązań, ma więc charakter rodnikowy [8, 9, 18]. Degradację termiczną powoduje przede wszystkim rosnąca pod wpływem ogrzewania amplituda ruchów oscylacyjnych ogniw łańcucha. Z punktu widzenia stabilności termicznej, ruchy rotacyjne i translacyjne makrocząsteczek mają zdecydowanie mniejsze znaczenie. Ruchy rotacyjne, wokół wiązań liniowo zbudowanych makrocząsteczek, pomimo ich znacznie większej amplitudy w porównaniu z ruchami oscylacyjnymi, nie powinny prowadzić do fragmentaryzacji łańcucha, powodują one bowiem jedynie zmianę jego konformacji, natomiast wartości kątów oraz długości wiązań walencyjnych pozostają niezmienione [2, 4].

Występujące w elastomerze nieusieciowanym ruchy translacyjne, w wyniku których następuje wzajemne przemieszczanie się środków ciężkości makrocząsteczek, przyczyniają się do zmniejszenia gradientu temperatury w ogrzewanej próbce i wyrównania naprężeń. Ujemny wpływ tych ruchów może wiązać się ze wzrostem napięć w węzłach splątania oraz z wyprowadzeniem utworzonych makrorodników z „klatki”, którą stanowi pole sił wynikające ze sztywności danego łańcucha i oddziaływań łańcuchów sąsiednich. Ze względu na dużą ruchliwość

makrorodników efekty klatkowe w przypadku elastomerów nieusieciowanych nie odgrywają dużej roli.

Rozerwanie łańcucha następuje w przypadku osiągnięcia, wskutek wzrostu temperatury, krytycznej oscylacji przez jakiekolwiek wiązanie w jego szkielecie. W związku z tym makrocząsteczka nie rozpada się jednocześnie na drobne fragmenty, lecz stopniowo ulega degradacji. Prawdopodobieństwo osiągnięcia przez dane ogniwo krytycznej amplitudy fluktuacji jest proporcjonalne do liczby ogniw tworzących łańcuch. Destrukcja łańcuchów elastomeru następuje wówczas, gdy energia oscylacji większości ogniw osiągnie wartość energii łączących je wiązań.

Poprawie termostabilności elastomerów sprzyja ich usieciowanie [1, 2, 10]. Ograniczenie amplitudy termicznych fluktuacji łańcuchów makrocząsteczek, poprzez wytworzenie wiązań poprzecznych, zmniejsza prawdopodobieństwo ich pękania oraz reakcji następnych.

Należy jednak zaznaczyć, iż zawarte w elastomerze związki pomocnicze, takie jak: substancje sieciujące czy przyspieszacze, nawet w ilościach śladowych, mogą obniżać jego stabilność termiczną. Ulegają one bowiem łatwo rozpadowi termicznemu, wskutek czego tworzą się rodniki o dużej aktywności, zdolne do inicjowania różnych reakcji makrocząsteczek i węzłów sieci, przede wszystkim ich degradacji termooksydacyjnej.

Wpływ substancji sieciujących, stabilizatorów oraz przeciwutleniaczy na stabilność termiczną elastomerów jest bardzo złożony, a prace poświęcone temu zagadnieniu są stosunkowo nieliczne [10, 11].

Stabilność termiczna elastomerów wywiera istotny wpływ na ich palność. Podczas spalania elastomerów oraz kompozycji elastomerowych można wyróżnić następujące mechanizmy:

1. Homogeniczny, spalanie zachodzi w fazie gazowej nad powierzchnią materiału palnego w postaci płomienia. W ten sposób pali się większość materiałów zdolnych, po ogrzaniu, do wydzielenia dużej ilości lotnych, palnych produktów rozkładu termicznego, powstałych na drodze parowania, sublimacji lub pirolizy. W ten sposób palą się elastomery, drewno czy produkty przetwórstwa ropy naftowej.
2. Heterogeniczny, spalanie w postaci tlenia, zachodzi na granicy rozdziału faz, tj. na powierzchni palnego ciała stałego, którego widocznym skutkiem może być powstanie żaru. Obserwuje się pojawienie światła wywołanego ciepłem, ale bez widocznego płomienia. W ten sposób pali się większość usieciowanych kompozycji elastomerowych np. opony, węgiel drzewny, antracyt czy sadza [12-15].

Spalanie elastomerów jest więc procesem złożonym, zależnym zarówno od reakcji chemicznych, jak i procesów fizycznych zachodzących w próbce, warstwie granicznej i płomieniu. W spalaniu tego rodzaju materiałów można wyróżnić następujące etapy: rozkład termiczny, zapłon, powstanie płomienia (spalanie według mechanizmu homofazowego), spalanie właściwe.

Procesy rozkładu termicznego, poprzedzające zapłon, przebiegające w fazie skondensowanej palącego się elastomeru obejmują liczne reakcje chemiczne, między którymi często występują wzajemne sprzężenia. Ilość energii zaabsorbowanej przez elastomer zależy od wielkości strumienia cieplnego, rodzaju powierzchni ogrzewanego materiału oraz stopnia jej rozwinięcia, przewodnictwa cieplnego, a także współczynnika absorpcji ciepła. Do zapłonu gazowych produktów pirolizy dochodzi wówczas, gdy temperatura powierzchni elastomeru osiągnie wartość, w której następuje uruchomienie procesów gazyfikacji oraz gradient temperatury w warstwie przy powierzchni elastomeru jest mniejszy od pewnej wartości krytycznej, która zależy od kinetyki reakcji chemicznych w płomieniu, a także od intensywności procesów dyfuzji utleniacza do powierzchni elastomeru podczas jego spalania [16].

Mechanizm spalania elastomerów zwykle rozpatrywany jest zarówno z punktu widzenia reakcji zachodzących w płomieniu, jak również tworzenia warstwy granicznej o zróżnicowanych właściwościach izolujących [17-24].

Warstwę graniczną mogą stanowić trudnolotne produkty destrukcji, co ma miejsce w przypadku poliizoprenu lub poliolefin. Często zdarza się, że jest ona porowata, częściowo zbudowana ze stałych produktów rozkładu elastomeru, głównie węgla. Pory są wówczas wypełnione inkluzjami ciekłych produktów rozkładu. Tego rodzaju struktury powstają między innymi podczas spalania kauczuku chloroprenowego, butadienowego, styrenowego czy nitylowego. Grubość warstwy granicznej zależy od stabilności termicznej i warunków spalania elastomeru, zwykle jest ona zawarta w przedziale od 0,5 do kilku mm. Temperatura warstwy granicznej mieści się w granicach od 320-570°C [1, 25]. Im wyższy jest zakres temperatury spalania i większa pozostałość po rozkładzie elastomeru, tym większe prawdopodobieństwo powstania porowatej warstwy granicznej o właściwościach izolacyjnych, utrudniającej wymianę masy i energii pomiędzy próbką a płomieniem.

Istotny wpływ na budowę warstwy granicznej, a tym samym na palność elastomerów wywierają napelniacze i nanonapelniacze.

Napelniacze mineralne, szczególnie uwodnione, częstokroć spełniają rolę związków zmniejszających palność elastomerów. Obecność tych związków, szczególnie pochodzenia organicznego, może zmniejszać stabilność termiczną usieciowanych kompozycji elastomerowych. Bardzo często powodują one jednak wzrost przewodnictwa cieplnego układu, w wyniku czego maleje prawdopodobieństwo osiągnięcia krytycznej temperatury rozkładu elastomeru. Niektóre napelniacze mineralne wydzielają parę wodną lub ditlenek węgla, które rozcieńczają palne produkty gazowe przedostające się do płomienia, ograniczają dyfuzję tlenu do strefy spalania oraz powodują zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego materiału elastomerowego, co korzystnie wpływa na obniżenie jego palności [26-28].

Istotny wpływ na budowę warstwy granicznej, wywierają także sadze, szczególnie o silnie rozwiniętej powierzchni [19, 29, 30].

Sadza dodana do elastomeru powoduje, że wokół jej cząstek tworzy się kauczuk związany. Elastomer wokół cząstek napelniacza wykazuje zmniejszoną ruchliwość segmentalną łańcuchów, a tym samym zmniejszoną amplitudę drgań termicznych, co ogranicza procesy degradacji. Sadza jest również zmiataczem rodnikowym, na jej powierzchni znajdują się bowiem niesparowane elektrony. Jej obecność inhibituje więc reakcje rodnikowe, zwiększając jednocześnie prawdopodobieństwo rekombinacji makroradników pierwotnych poprzez przedłużenie ich czasu przebywania w klatce. Znajdujące się w warstwie granicznej cząstki węgla pełnią dodatkowo rolę sorbentów lotnych produktów rozkładu elastomeru.

Znaczący wzrost stabilności termicznej, a co się z tym wiąże również ograniczenie palności elastomerów można uzyskać w wyniku zastosowania nanonapelniaczy [27, 28, 31-33].

Jednorodna dyspersja nanocząstek w matrycy elastomeru powoduje powstanie dużej powierzchni międzyfazowej odniesionej do jednostki objętości nanokompozytu, definiowanej jako stosunek objętości nanocząstek, o określonej powierzchni właściwej, do objętości fazy ciągłej. Duża wewnętrzna powierzchnia międzyfazowa, jak również nanoskopowe rozmiary cząstek (duży współczynnik kształtu nanonapelniaczy) w sposób zasadniczy odróżniają nanokompozyty od tradycyjnych kompozytów elastomerowych.

Cechą charakterystyczną nanokompozytów jest: mały stopień napelnienia ($0.1 \div 2\%$ obj.), jednorodne oddziaływania pomiędzy cząstkami napelniacza w matrycy elastomeru (ich wzajemne położenie i orientacja), wysoka gęstość upakowania cząstek napelniacza odniesiona do jednostki objętości polimeru (10^6 - 10^8 nanocząstek/ml), duża powierzchnia oddziaływań międzyfazowych (10^3 - 10^4 m²/ml) oraz niewielkie odległości między nanoelementami (10-50 nm przy napelnieniu 1-8% obj.) [34].

Spośród różnych nanocząstek, do sporządzania nanokompozytów elastomerowych najczęściej wykorzystuje się krzemiany warstwowe, nanorurki haloizytu, węglowe, nanowłókna węglowe, a także nanokrzemionkę.

Znaczącą redukcję palności kompozytów elastomerowych, przy jednoczesnym ograniczeniu toksycznych gazów powstających podczas ich rozkładu, można również uzyskać w wyniku synergicznego działania określonych nanododatków oraz konwencjonalnych bezhalogenowych antypirenów.

CEL I ZAKRES PRACY. PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

Celem pracy było otrzymanie nowej generacji materiałów elastomerowych, o zmniejszonej palności lub niepalnych, stwarzających możliwie najmniejsze zagrożenie pożarowe oraz charakteryzujących się dobrymi właściwościami mechanicznymi.

Palność kompozycji elastomerowych należy zawsze rozpatrywać z punktu widzenia ich właściwości termicznych, w związku z powyższym podstawowym celem pracy było zbadanie: wpływu budowy chemicznej makrocząsteczki, sieci przestrzennej oraz jej gęstości, a także w przypadku mieszanin elastomerowych, oddziaływań interelastomerowych, na właściwości termiczne i palność otrzymanych wulkanizatów.

Szczególne uwagę poświęcono zmianie wartości energii aktywacji destrukcji badanych kompozycji elastomerowych, w zależności od gęstości usieciowania, budowy sieci przestrzennej, oddziaływań intra- oraz intermolekularnych, w przypadku mieszanin elastomerowych, a także atmosfery reakcji.

Znaczącą część pracy dotyczy napelniaczy oraz nanonapelniaczy, a także ich różnego rodzaju modyfikacji oraz synergizmu działania z innymi składnikami kompozycji elastomerowych.

Na podstawie wyników badań laboratoryjnych obejmujących pomiary: wskaźnika toksykometrycznego, emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA, potencjalnej szybkości powstawania produktów rozkładu termicznego i spalania, ilości i szybkości emisji dymu w ustalonych warunkach spalania, wydzielającej się ilości ciepła, wzrostu niedoboru tlenu i wzajemnych powiązań tych wielkości, modyfikacji ulegał skład kompozycji elastomerowych, w celu otrzymania materiałów o jak najlepszych właściwościach użytkowych.

Obiekt badań stanowiły elastomery:

- dienowe: kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR) Perbunan 2255V firmy Lanxess Deutschland GmbH, zawierający 22% związanego akrylonitrylu oraz kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) KER 1500 firmy Synthos S.A., zawierający 23,5% związanego styrenu,
- elastomery o przeznaczeniu specjalnym: kauczuki etylenowinylooctanowe (EVM): Levapren 450 (L450) i Levapren 800 (L800) firmy Lanxess, zawierające odpowiednio $45\pm 1,5\%$ oraz $80\pm 2\%$ merów winylooctanowych w swoich makrocząsteczkach.

Badano zarówno elastomery nieusieciowane, jak i usieciowane w sposób tradycyjny przy wykorzystaniu nadtlenu organicznego oraz siarki, jak również w sposób niekonwencjonalny przy wykorzystaniu jodoformu.

Jako wypełniacze stosowano: krzemionkę, montmorylonity, halloizyt, attapulgit oraz nanowłókno węglowe.

W niniejszej pracy nie przedstawiono dokładnej charakterystyki stosowanych surowców oraz metodyki wykonanych badań. Zostały one szczegółowo opisane i omówione w opublikowanych artykułach, stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej.

WPLYW BUDOWY SIECI PRZESTRZENNEJ NA STABILNOŚĆ TERMICZNĄ ORAZ ZAGROŻENIE POŻAROWE KOPOLIMERÓW DIENOWYCH

Elastomery stanowią liczną grupę związków wielkocząsteczkowych. Występują wśród nich między innymi polimery winylowe, poliuretany, polisiloksany, polietera, a przede wszystkim homo- i kopolimery dienów.

Elastomery dienowe i wytwarzane z nich materiały są powszechnie wykorzystywane prawie we wszystkich dziedzinach życia. Pomimo pojawienia się licznych restrykcji ekologicznych oraz powstających znacznych ilości, często trudnych do zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych i użytkowych, produkcja i światowe zużycie elastomerów i wytwarzanych z nich materiałów systematycznie wzrasta.

Szczególnego znaczenia nabiera problem zwiększenia stabilności termicznej i ograniczenia palności lub uniepalnienia wyrobów gumowych, ze względu na poważne zagrożenie zdrowia lub życia oraz zanieczyszczenie środowiska naturalnego spowodowane emisją dużych ilości wydzielającego się dymu, a także produktów, przeważnie toksycznych, podczas ich rozkładu termicznego i spalania.

Na przebieg spalania elastomerów istotny wpływ wywiera ich usieciowanie, jak również sposób usieciowania. Spalaniu elastomerów nieusieciowanych towarzyszy powstawanie znacznych ilości ciekłych produktów ich rozkładu termicznego, które stanowią dodatkowe źródło ciepła oraz ułatwiają kontakt z tlenem. Wytworzenie sieci przestrzennej, a więc powiązanie makrocząsteczek polimeru wiązaniami poprzecznymi, zapobiega temu zjawisku w stopniu zależnym od budowy chemicznej i struktury fizycznej elastomeru, budowy sieci przestrzennej i gęstości usieciowania [24].

W niniejszym rozdziale przedstawiono wpływ budowy oraz gęstości sieci przestrzennej na stabilność termiczną oraz palność powszechnie stosowanych w przemyśle kauczków, to jest kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) oraz kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) usieciowanych konwencjonalnie siarką lub nadtlakiem organicznym oraz niekonwencjonalnie z wykorzystaniem jodoformu [45, 46].

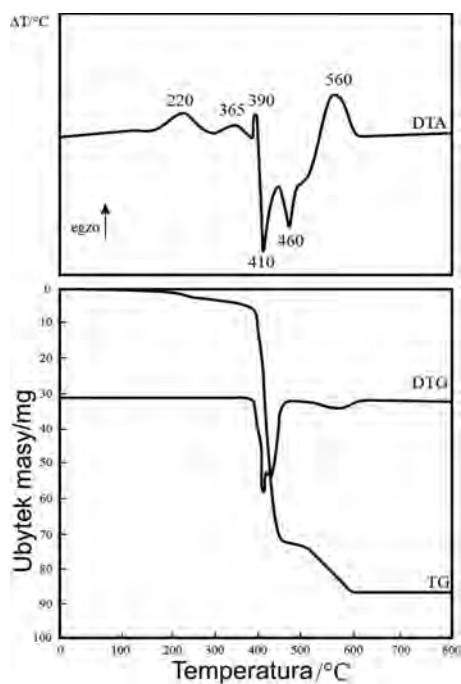
1.1. Wpływ budowy sieci przestrzennej oraz gęstości usieciowania na właściwości termiczne kopolimerów kauczków dienowych

Wyniki badań wskazują, iż kauczuki NBR oraz SBR w atmosferze powietrza ulegają procesom dwuetapowego sieciowania termicznego, o czym

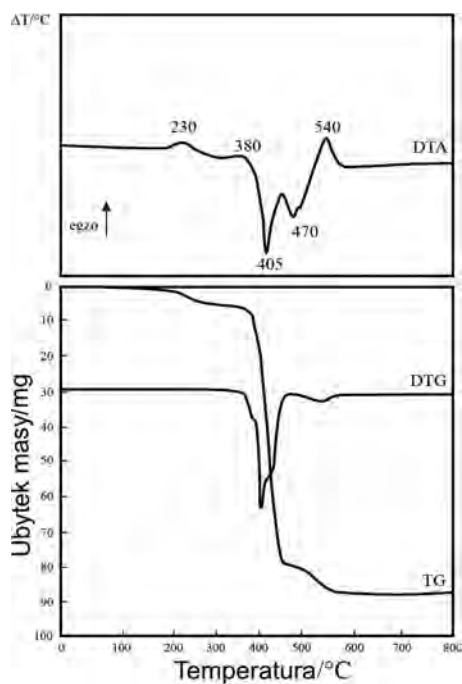
świadczą zarejestrowane na krzywych DTA sygnały pochodzące od pierwszej (T_I odpowiednio 220 i 230°C) oraz drugiej (T_{II} odpowiednio 365 i 380°C) przemiany egzotermicznej (rys. 1, 2).

Pierwszy etap sieciowania termicznego w atmosferze powietrza następuje wskutek rozpadu ugrupowań wodoronadtlenkowych zawartych w elastomerze i utworzonych w nim wskutek jego ogrzewania [35, 36]. Drugi etap spowodowany jest termiczną polimeryzacją merów butadienowych [37-39].

Duży objętościowo podstawnik fenylowy, w makrocząsteczkach kauczuku butadienowo-styrenowego, powodujący ich usztywnienie, podwyższa temperaturę zarówno pierwszej, jak i drugiej przemiany egzotermicznej w stosunku do kauczuku NBR, zwiększając również udział procesów fragmentacji łańcuchów, o czym świadczy wartość parametru T_5 , T_{50} oraz T_R (rys. 1, 2 tabela 1).



Rys. 1. Krzywe termiczne kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego NBR



Rys. 2. Krzywe termiczne kauczuku butadienowo-styrenowego SBR

Tabela 1. Właściwości termiczne kauczuków przed i po ich usieciowaniu

Próbka	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_R/^\circ\text{C}$	$T_{\text{RMAX}}/^\circ\text{C}$	$\frac{dm}{dt}/\% \times \text{min}^{-1}$	Pw/%	$T_s/^\circ\text{C}$	$P_{700}/\%$
NBR	350	415	380	390	19,5	20,8	560	2
NN ($\alpha_c = 0,26$)	350	420	390	410	17,6	23,0	545	9

NS ($\alpha_c = 0,21$)	315	405	370	395	17,3	23,0	540	7
NI ($\alpha_c = 0,25$)	290	430	370	430	9,8	26,9	590	2
SBR	270	410	360	405	21,1	15,8	505	5
SN ($\alpha_c = 0,15$)	305	419	365	415	20,6	19,0	475	5
SS ($\alpha_c = 0,15$)	300	400	350	365	20,3	20,9	498	8,8
SI ($\alpha_c = 0,22$)	260	420	310	430	10,7	27,6	610	5

T_5, T_{50} – temperatura odpowiednio 5% i 50% ubytku masy,

T_R – temperatura początku gwałtownego etapu rozkładu termicznego,

T_{RMAX} – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu termicznego,

dm/dt – maksymalna szybkość rozkładu termicznego,

Pw – pozostałość po rozkładzie termicznym próbki,

T_s – temperatura maksymalnej szybkości spalania pozostałości po rozkładzie termicznym próbki,

P_{700} – pozostałość po ogrzaniu próbki do $T = 700^\circ\text{C}$,

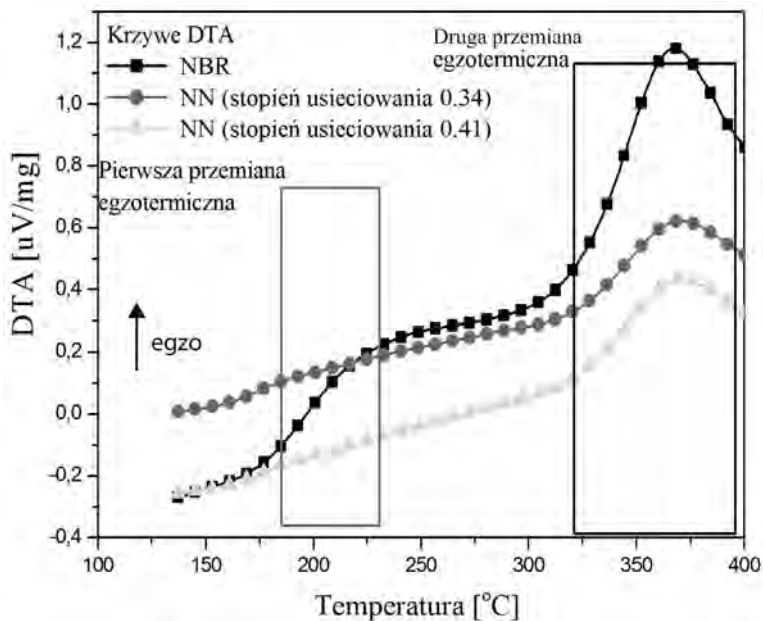
α_c – stopień usieciowania.

Duże objętościowo podstawniki, wskutek efektów mezomerycznych, sterycznych, a przede wszystkim indukcyjnych, zmniejszają energię wiązań walencyjnych w łańcuchu głównym elastomeru. W typowych elastomerach karbołańcuchowych wartość pojedynczego wiązania C-C wynosi od 244 kJ/mol w kopolimerach butadienu ze styrenem do 324 kJ/mol w kopolimerach butadienu z akrylonitrylem [25].

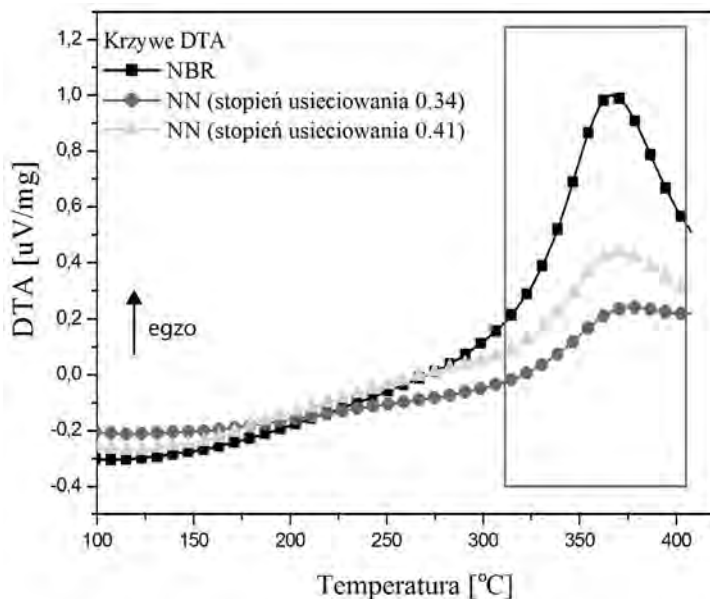
Maksymalna szybkość rozkładu badanych elastomerów zachodzi w temperaturze $T \approx 400^\circ\text{C}$, zaś spalenie pozostałości po ich rozkładzie termicznym w zakresie temperatury $\Delta T = 520\text{--}600^\circ\text{C}$ oraz $\Delta T = 485\text{--}560^\circ\text{C}$ odpowiednio dla kauczuku NBR i SBR (rys. 1, 2).

Obecność polarnego podstawnika w kopolimerze NBR powoduje znaczący wzrost wartości energii kohezji, w przybliżeniu o 100 MJ/m³, pomiędzy łańcuchami tegoż elastomeru, w stosunku do kopolimeru SBR. Skutkuje to zarówno znaczącym wzrostem pozostałości po rozkładzie termicznym NBR Pw, jak i mniejszą szybkością jego rozkładu termicznego dm/dt , w porównaniu do kopolimeru SBR (tabela 1) [24].

Usieciowanie badanych kauczuków nie zmienia charakteru ich przemian termicznych. Wraz ze wzrostem gęstości ich usieciowania, zmniejszeniu ulega natomiast efekt cieplny, zarejestrowany na krzywych DTA, zarówno w atmosferze powietrza, jak i gazu obojętnego towarzyszącego procesom sieciowania termicznego, co wskazuje na mniejszą wydajność tych reakcji chemicznych (rys. 3, 4).



Rys. 3. Krzywe DTA zarejestrowane w atmosferze powietrza kauczuku NBR przed i po jego usieciowaniu



Rys. 4. Krzywe DTA zarejestrowane w atmosferze azotu kauczuku NBR przed i po jego usieciowaniu

Z danych zamieszczonych w tabeli 1 wynika, iż niezależnie od budowy chemicznej makrocząsteczek kauczuków, ich stabilność termiczna zależy od sposobu ich usieciowania. Większa stabilność termiczna, określona parametrem T_5 , T_{50} oraz T_{RMAX} , elastomerów usieciowanych nadtlakiem organicznym w porównaniu z usieciowanymi siarką wynika z większej energii wiązań poprzecznych C-C, w porównaniu z wiązaniami siarczkowymi. Bardzo ważnym parametrem stabilności termicznej polimerów i materiałów polimerowych z punktu widzenia ich palności jest szybkość rozkładu termicznego dm/dt [24-26; 40-43]. Analiza danych zamieszczonych w tabeli 1 prowadzi do wniosku, że szybkość rozkładu termicznego kauczuków usieciowanych nadtlakiem organicznym jest większa od szybkości rozkładu kauczuków usieciowanych siarką.

Kauczuk NBR zarówno przed, jak i po jego usieciowaniu charakteryzuje się mniejszymi wartościami szybkości rozkładu termicznego dm/dt , w porównaniu do kauczuku SBR. Wynika to z jego dużej energii kohezji molekularnej, a w związku z tym również ze znacznie zwiększonej tendencji do procesów zwęglania (parametr P_w , tabela 1).

Wulkanizaty jodoformowe (NI oraz SI) charakteryzują się najniższą stabilnością termiczną określoną parametrami T_5 oraz T_R w stosunku do kauczuków usieciowanych konwencjonalnie, a więc siarką lub nadtlakiem organicznym. Należy jednak podkreślić, iż wulkanizaty NI oraz SI charakteryzują się także najmniejszą szybkością rozkładu termooksydacyjnego oraz w przypadku wulkanizatu kauczuku SBR również największą spośród badanych próbek pozostałością po tym procesie (wulkanizat SI, tabela 1) [44-46].

Usieciowanie kauczuków NBR oraz SBR niezależnie od zastosowanego zespołu sieciującego wyraźnie zwiększa ich stabilność termiczną wyrażoną wartością energii aktywacji destrukcji E_a . Jest to spowodowane wzrostem efektu klatkowego w mechanizmie stabilizacji makrorodników, co szczególnie wyraźnie zaznacza się w przypadku procesów chemicznych zachodzących w atmosferze powietrza (tabela 2) [44].

Tabela 2. Wartości energii aktywacji destrukcji E_a , kauczuków NBR i SBR oraz ich wulkanizatów

Próbka	stopień usieciowania α_c	gęstość usieciowania, ν /mol $\times$ cm ⁻³ $\times$)	Energia aktywacji, E_a / kJ $\times$ mol ⁻¹ (powietrze) ^{xx})	O.S [kJ/mol]	Energia aktywacji, E_a / kJ $\times$ mol ⁻¹ (azot) [53]	O.S [kJ/mol]
NBR		—	193,4 [1]	—	217,1	$\pm 9,97$
NN1	0,27	$3,30 \times 10^{-5}$	239,4	$\pm 1,97$	210,8	$\pm 1,38$
NN2	0,34	$8,73 \times 10^{-5}$	257,7	$\pm 3,99$	221,6	$\pm 3,27$
NN3	0,41	$1,10 \times 10^{-4}$	281,3	$\pm 3,46$	242,1	$\pm 7,87$
NS1	0,08	$3,13 \times 10^{-5}$	213,9	$\pm 13,05$	205,9	$\pm 13,15$

Tabela 2 (cd.)						
NS2	0,22	$4,35 \times 10^{-5}$	234,5	$\pm 4,53$	224,7	$\pm 5,15$
NS3	0,46	$1,02 \times 10^{-4}$	259,9	$\pm 2,21$	235,1	$\pm 2,12$
NI	0,25	$9,13 \times 10^{-5}$	200,1	$\pm 5,15$	199,7	$\pm 3,95$
SBR	–	–	169 [52]	–	202,4	$\pm 16,7$
SN1	0,16	$6,15 \times 10^{-5}$	247,1	$\pm 4,47$	220,8	$\pm 4,60$
SN2	0,27	$1,16 \times 10^{-4}$	250,9	$\pm 4,47$	230,5	$\pm 4,31$
SN3	0,31	$2,07 \times 10^{-4}$	258,4	$\pm 6,35$	234,7	$\pm 4,47$
SS1	0,05	$0,07 \times 10^{-5}$	217,7	$\pm 10,08$	206,6	$\pm 13,1$
SS2	0,16	$5,29 \times 10^{-5}$	247,8	$\pm 6,12$	216,1	$\pm 4,31$
SS3	0,25	$1,26 \times 10^{-4}$	258,7	$\pm 5,47$	221,6	$\pm 3,29$
SI	0,23	$1,04 \times 10^{-4}$	204,9	$\pm 5,04$	203,9	$\pm 3,43$

*) Wyznaczono metodą Floryego-Rehnera [51]

**) Wyznaczono metodą Flyn-Wall-Ozawa [53]

Wartość zgodna z danymi opublikowanymi w publikacji [52].

OS – odchylenie standartowe.

Analiza wyników zawartych w tabeli 2 wskazuje, iż zarówno NBR jak i SBR usieciowany nadtlutkiem organicznym charakteryzują się wyższymi wartościami E_a , w porównaniu z wulkanizatami siarkowymi tych elastomerów. Wskutek usieciowania elastomeru nadtlutkiem dikumylu tworzą się wiązania poprzeczne C-C o energii w granicach 268-336 kJ/mol. Natomiast wykorzystanie siarkowego zespołu sieciującego powoduje powstanie siarczkowych węzłów sieci, których energia wynosi 139-256 kJ/mol. Różnica w stabilności termicznej, określona parametrem E_a , jest więc przejawem mniejszej energii węzłów siarczkowych.

W przypadku większości polimerów, w tym również elastomerów, wartość energii aktywacji destrukcji w atmosferze powietrza jest mniejsza niż w atmosferze gazu obojętnego. Tlen sprzyja bowiem procesom termooksydacyjnym, które są przyczyną pękania wiązań chemicznych w łańcuchach makrocząsteczek.

Wyniki badań przedstawione w tabeli 2 wskazują, że w przypadku elastomerów usieciowanych, wartość parametru E_a , w atmosferze powietrza jest wyższa niż w azocie. Z ostatnich publikacji wynika, iż proces degradacji i destrukcji termicznej elastomerów łatwo ulegających sieciowaniu termicznemu, według mechanizmu polimeryzacji termicznej merów butadienowych jest niezwykle złożony [47-49].

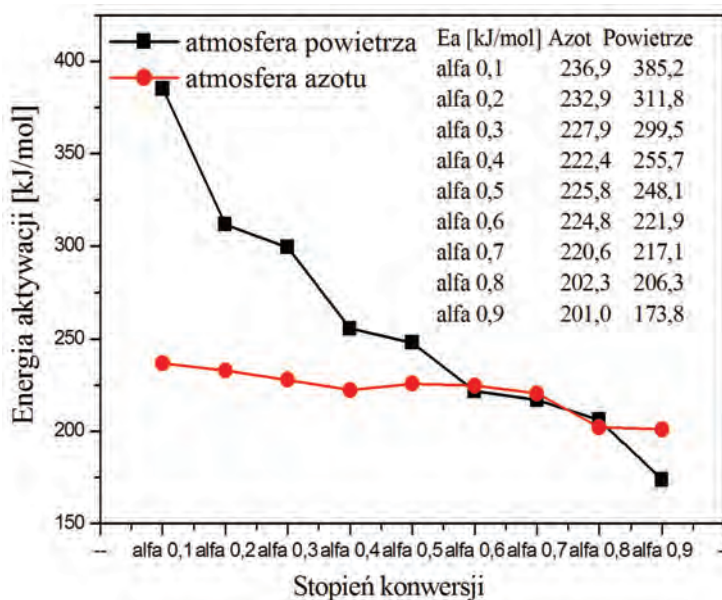
W pierwszym etapie rozkładu termicznego usieciowanych kauczków dienowych, któremu odpowiada stopień konwersji α , w zakresie $0,1 < \alpha < 0,3$ dochodzi do homolitycznej dysocjacji wiązań, przede wszystkim w szkieletie makrocząsteczki. W atmosferze powietrza powstałe makrorodniki reagują z tlenem, tworząc przejściowe grupy nadtlukowe, inicjujące sieciowanie termooksydacyjne elastomeru.

Wartość energii aktywacji destrukcji kauczuku NBR usieciowanego nad-tlenkiem dikumylu (stopień usieciowania kauczuku $\alpha_c = 0,34$) w atmosferze powietrza, dla stopnia konwersji α w zakresie $0,1 < \alpha < 0,3$ wynosi odpowiednio: $\alpha 0,1 = 385$ kJ/mol, $\alpha 0,2 = 311$ kJ/mol, $\alpha 0,3 = 299$ kJ/mol. W atmosferze azotu wartość parametru E_a wynosi odpowiednio: $\alpha 0,1 = 236$ kJ/mol, $\alpha 0,2 = 232$ kJ/mol, $\alpha 0,3 = 227$ kJ/mol (tabela 2, 3, rys. 5).

Tabela 3. Wartości parametru E_a w funkcji parametru alfa wulkanizatu NN

Wulkanizat NN ($\alpha_c = 0,34$)						
Konwersja	Atmosfera azotu			Atmosfera powietrza		
	R^2	E_a		R^2	E_a	
$\alpha 0,1$	0,9960	236,9	$\pm 3,15$	0,9281	385,2	$\pm 3,43$
$\alpha 0,2$	0,9957	232,9	$\pm 3,23$	0,9542	311,8	$\pm 3,21$
$\alpha 0,3$	0,9957	227,9	$\pm 3,28$	0,9991	299,5	$\pm 3,24$
$\alpha 0,4$	0,9992	222,4	$\pm 3,32$	0,9994	255,7	$\pm 3,27$
$\alpha 0,5$	0,9992	225,8	$\pm 3,35$	0,9998	248,1	$\pm 3,30$
$\alpha 0,6$	0,9964	224,8	$\pm 3,39$	0,9999	221,9	$\pm 3,1$
$\alpha 0,7$	0,9999	220,6	$\pm 3,10$	0,9999	217,1	$\pm 3,1$
$\alpha 0,8$	0,9956	202,3	$\pm 3,15$	0,9956	206,3	$\pm 3,40$
$\alpha 0,9$	0,9956	201,0	$\pm 3,49$	0,9949	173,8	$\pm 3,48$

R^2 – współczynnik korelacji

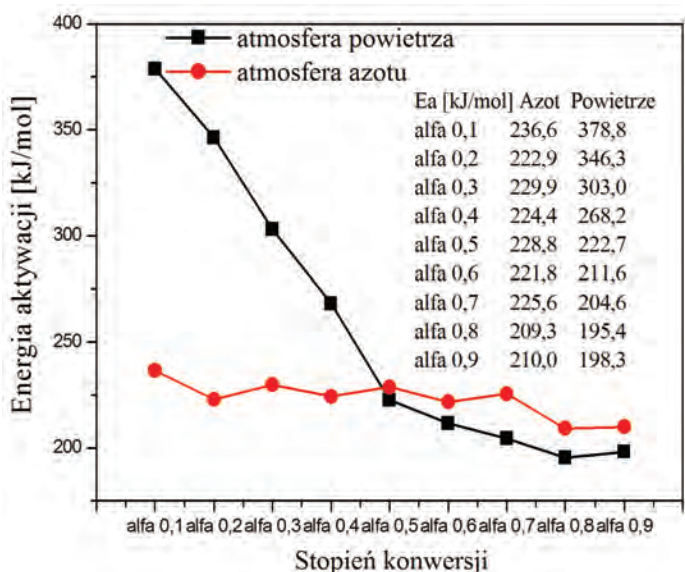


Rys. 5. Zależność wartości parametru E_a dla wulkanizatu NN ($\alpha_c = 0,34$) od stopnia jego rozkładu termicznego

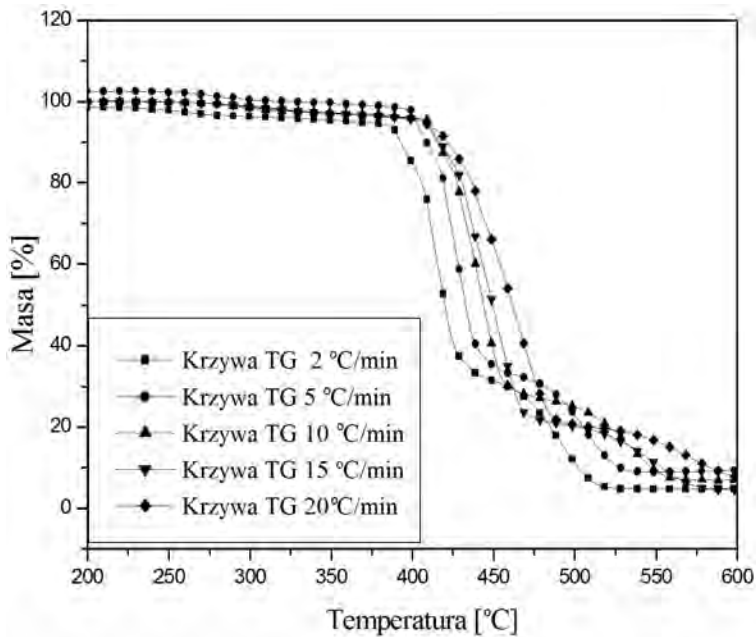
Drugi etap rozkładu termicznego, któremu odpowiada stopień konwersji α w zakresie $0,4 < \alpha < 0,9$ związany jest z degradacją i rozkładem termicznym fragmentów łańcuchów makrocząsteczek zawierających usieciowane i zcyklizowane mery butadienowe, czemu towarzyszy wydzielanie małych cząsteczkowych produktów destrukcji, takich jak: CO, CO₂ czy HCN [50]. Energia aktywacji destrukcji dla stopnia konwersji α , w zakresie $0,6 < \alpha < 0,9$ zarówno wulkanizatów kauczuku NBR, jak i SBR w atmosferze powietrza jest mniejsza niż w atmosferze gazu obojętnego (tabela 2-4, rys. 5, 6-10)

Tabela 4. Wartości parametru E_a w funkcji parametru alfa wulkanizatu SS

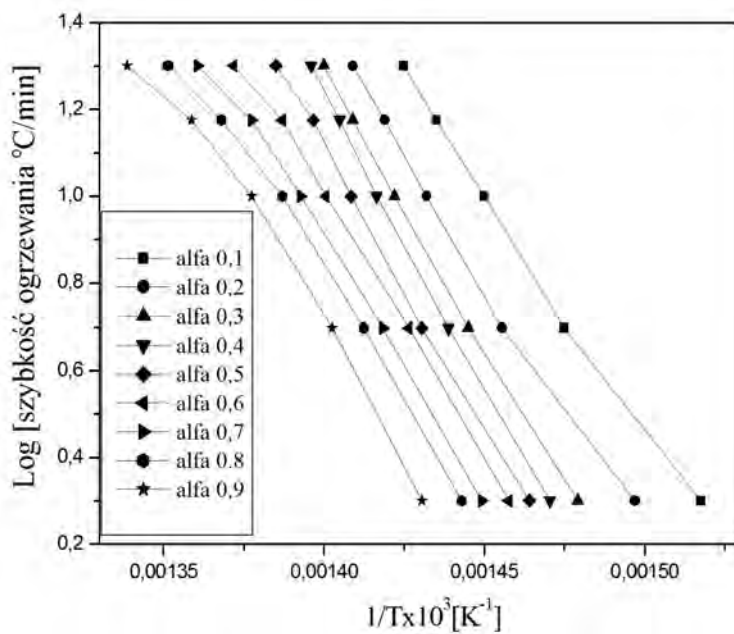
Wulkanizat SS ($\alpha_c = 0,25$)						
Konwersja	Atmosfera azotu			Atmosfera powietrza		
	R ²	E _a		R ²	E _a	
α 0,1	0,9990	236,6	$\pm 5,14$	0,9960	378,8	$\pm 3,17$
α 0,2	0,9945	222,9	$\pm 5,30$	0,9940	346,3	$\pm 3,50$
α 0,3	0,9956	229,9	$\pm 5,39$	0,9987	303,0	$\pm 3,20$
α 0,4	0,9997	224,4	$\pm 5,45$	0,9987	268,2	$\pm 3,23$
α 0,5	0,9999	228,8	$\pm 5,50$	0,9984	222,7	$\pm 3,25$
α 0,6	0,9940	221,8	$\pm 5,56$	0,9969	211,6	$\pm 3,29$
α 0,7	0,9983	225,6	$\pm 5,61$	0,9936	204,6	$\pm 3,31$
α 0,8	0,9946	209,3	$\pm 5,65$	0,9903	195,4	$\pm 3,35$
α 0,9	0,9903	210,0	$\pm 5,70$	0,9801	198,3	$\pm 3,37$



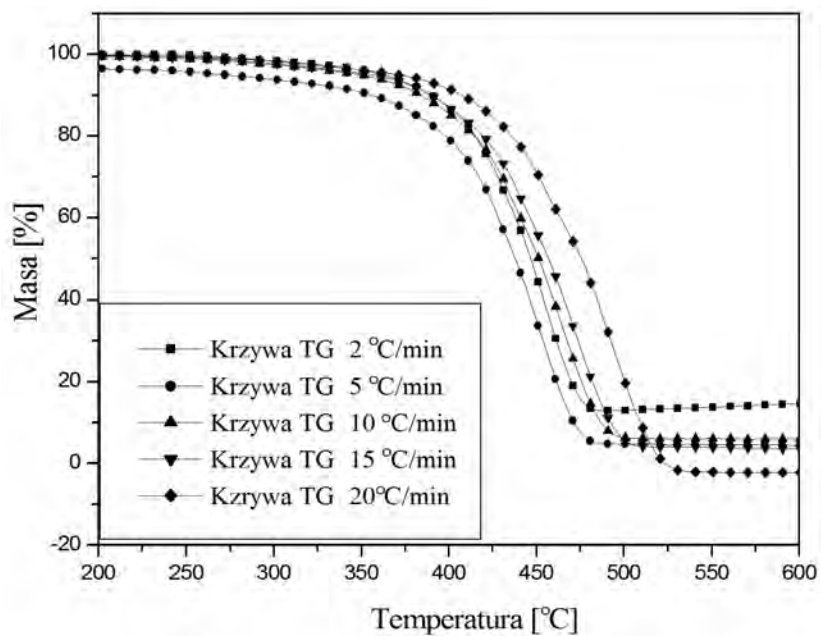
Rys. 6. Zależność wartości parametru E_a wulkanizatu SS ($\alpha_c = 0,25$) od stopnia jego rozkładu termicznego



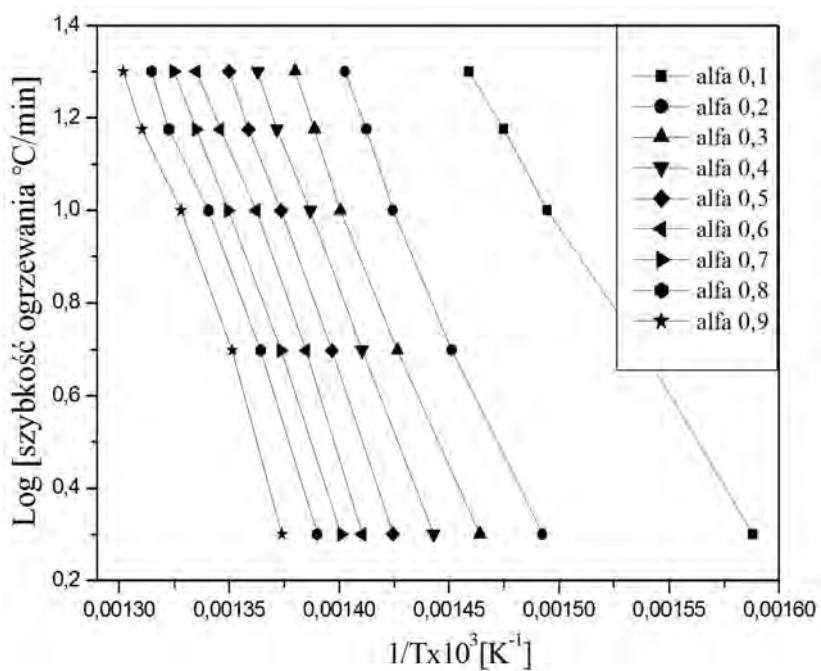
Rys. 7. Krzywe termiczne wulkanizatu SS ($\alpha_c = 0,25$) w atmosferze powietrza



Rys. 8. Zależność F-W-O wulkanizatu SS ($\alpha_c = 0,25$) w atmosferze powietrza



Rys. 9. Krzywe termiczne w atmosferze azotu wulkanizatu SS ($\alpha_c = 0,25$)



Rys. 10. Zależność F-W-O wulkanizatu SS ($\alpha_c = 0,25$) w atmosferze azotu

Zarówno w atmosferze powietrza, jak i gazu obojętnego, wartości parametru E_a w zakresie $0,1 < \alpha < 0,3$, są znacznie wyższe dla kauczków nieusieciowanych, niż usieciowanych [50].

Wzrost wartości energii aktywacji destrukcji kauczków nieusieciowanych, w początkowym etapie ich rozkładu termicznego, w stosunku do usieciowanych, wynika przede wszystkim z rozpadu wiązań podwójnych (energia dysocjacji wiązania podwójnego węgiel-węgiel zawiera się w zakresie 580-610 kJ/mol, a więc jest prawie dwukrotnie większa niż energia wiązania pojedynczego C-C). Procesy sieciowania termooksydacyjnego w zakresie temperatury pierwszej i drugiej przemiany egzotermicznej zachodzą więc niezwykle efektywnie. Natomiast wartości parametru E_a , związane z rozkładem termicznym pozostałości po pierwszym etapie rozkładu termicznego kauczków nieusieciowanych przyjmują zdecydowanie mniejsze wartości niż w przypadku elastomerów usieciowanych. Świadczy to o mniejszym stopniu usieciowania oraz zcyklizowania pozostałości po pierwszym etapie rozkładu termicznego niż w przypadku kauczków usieciowanych [36, 37].

W literaturze naukowej można znaleźć nieliczne prace dotyczące właściwości termicznych niekonwencjonalnie usieciowanych elastomerów za pomocą jednego z najstarszych antyseptyków – jodoformu [54-56].

Mechanizm sieciowania elastomerów tym związkami może być zarówno jonowy, jak i rodnikowy, i podobnie jak w przypadku DCP, prowadzi do utworzenia węzłów sieci C-C. Towarzyszy temu izomeryzacja cis-trans oraz modyfikacja makrocząsteczek kauczuku jodoformem lub produktami jego rozkładu, na co wskazują zbliżone wartości energii aktywacji destrukcji wulkanizatu NI oraz SI, w atmosferze powietrza i gazu obojętnego (tabela 2).

Wyniki analizy termicznej uzyskane w atmosferze gazu obojętnego wskazują wyraźny wpływ budowy sieci przestrzennej usieciowanych elastomerów na ich temperaturę zeszklenia. Usieciowanie badanych kauczków przy wykorzystaniu nadtlenu organicznego, w niewielkim stopniu wpływa na temperaturę ich zeszklenia T_g , zarówno podczas chłodzenia, jak i ogrzewania. Istotny wpływ na wartość parametru T_g , wywiera usieciowanie kauczków, a szczególnie SBR, za pomocą jodoformu (tabela 5).

Tabela 5. Wyniki DSC (atmosfera azotu) wulkanizatów kauczków NBR and SBR

Próbka	Chłodzenie		Ogrzewanie				
	$\Delta T_g/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_g/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{tc}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{tc}/\text{J/g}$	$T_d/^{\circ}\text{C}$
NBR	-53	-60÷-47	-43	-48÷-38	279÷425	683	457
NN ($\alpha_c = 0,26$)	-50	-80÷-40	-45	-66÷-26	274÷426	630	469
NS ($\alpha_c = 0,21$)	-46	-86÷-36	-42	-22÷-62	268÷420	650	462
NI ($\alpha_c = 0,25$)	-47	-58÷-37	-41	-45÷-38	187÷397	665	460
SBR	-59	-38÷-68	-52	-63÷-23	259÷428	593	459

Tabela 5 (cd.)							
SN ($\alpha_c = 0,15$)	-60	-53÷-66	-52	-58÷-48	261÷428	572	462
SS ($\alpha_c = 0,15$)	-45	-36÷-54	-41	-44÷-38	240÷420	479	456
SI ($\alpha_c = 0,22$)	-36	-45÷-26	-32	-41÷-24	186÷387	704	463

ΔT_g – zakres temperatury zeszklenia,

ΔT_{tc} – zakres temperatury sieciowania termicznego,

ΔH_{tc} – zmiana entalpii związana z procesem sieciowania termicznego,

T_D – temperatura destrukcji.

Niezależnie od zastosowanego zespołu sieciującego, usieciowanie badanych kauczków zdecydowanie zmniejsza ich podatność do sieciowania termicznego, o czym świadczy wartość parametru ΔH_{tc} (tabela 5). Należy zauważyć, iż znacznie większe wartości ΔH_{tc} , elastomerów usieciowanych jodoformem wynikają ze wzrostu wzajemnych oddziaływań makrocząsteczek kauczków wynikających z ich modyfikacji związkami jodu.

1.2. Wpływ budowy sieci przestrzennej na zagrożenie pożarowe usieciowanych kauczków dienowych

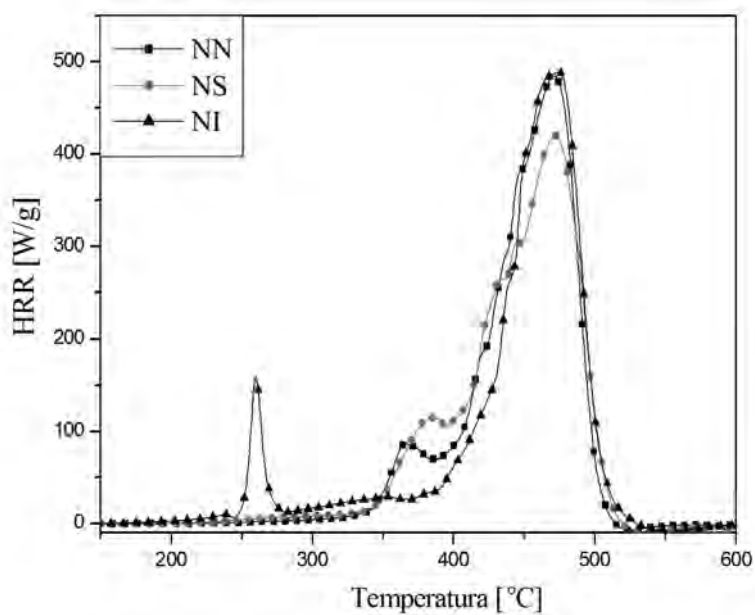
Podczas spalania większości elastomerów powstają ciekłe produkty ich rozkładu termicznego, które stanowią dodatkowy czynnik przenoszenia ciepła oraz zwiększają kontakt z tlenem [57]. Charakterystyczną cechą badanych kopolimerów dienowych jest ich skłonność do procesów sieciowania termicznego, co powoduje znaczne ograniczenie ilości powstających ciekłych produktów podczas ich spalania. Niemniej jednak ciekłe produkty występują także podczas spalania badanych elastomerów po ich usieciowaniu za pomocą nadtlenku organicznego, siarki lub jodoformu [58, 59].

Na podstawie wartości parametru HRR_{MAX} , określającego maksymalną szybkość wydzielonego ciepła, podczas spalania uzyskanych materiałów elastomero- wych, należy wnioskować, że zagrożenie pożarowe wulkanizatu nadtlenkowego i jodoformowego kauczuku NBR jest porównywalne, natomiast zagrożenie pożarowe wulkanizatu jodoformowego kauczuku SBR jest znacznie mniejsze niż jego wulkanizatu nadtlenkowego (rys. 11, 12).

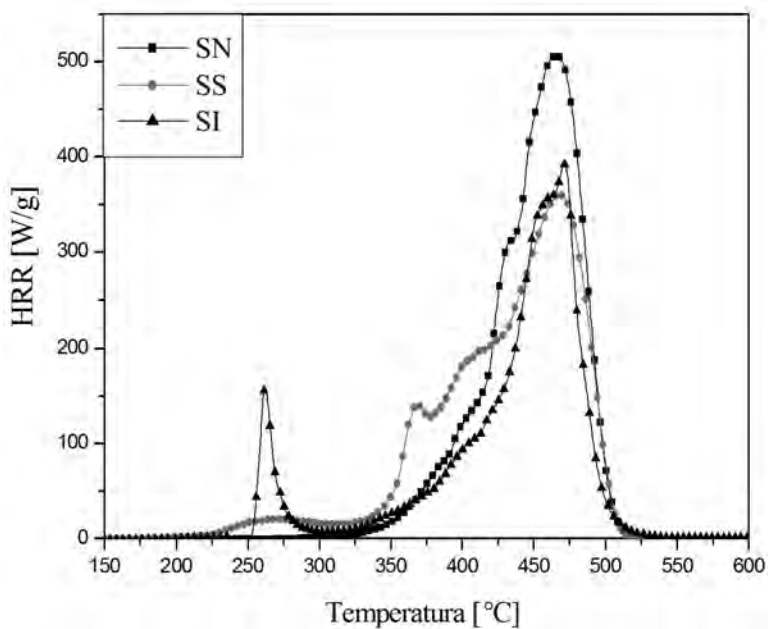
Z analizy porównawczej rysunków 11, 12 wynika, że temperatura, w której następuje uwalnianie ciepła podczas spalania uzyskanych materiałów elastomero- wych wynosi $T \approx 350^\circ\text{C}$. W przypadku wulkanizatów jodoformowych, niezależnie od budowy chemicznej zawartego w nich elastomeru, na krzywych HRR zaznacza się niewielki pik w $T \approx 270^\circ\text{C}$ (rys. 11, 12).

Z wykonanych dotychczas badań wynika, iż w warunkach analizy termicznej gwałtowny rozkład jodoformu następuje w temperaturze 160°C [56], natomiast w matrycy polimeru w temperaturze $T \approx 270^\circ\text{C}$. Można więc przypuszczać, że wydzielające się ciepło podczas spalania wulkanizatów NI oraz SI, w tym za-

kresie temperatury jest spowodowane egzotermicznymi reakcjami następczymi wywołanymi rozkładem jodoformu w matrycy kauczuku NBR lub SBR.



Rys. 11. Krzywe HRR wulkanizatów kauczuku NBR



Rys. 12. Krzywe HRR wulkanizatów kauczuku SBR

Należy wyraźnie podkreślić, że na wszystkich krzywych HRR kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego usieciowanego konwencjonalnie, wyraźnie zaznacza się tzw. „siedelko” świadczące o tworzeniu się zwęglonej warstwy na powierzchni spalanego materiału, stanowiącej barierę transportu masy i energii.

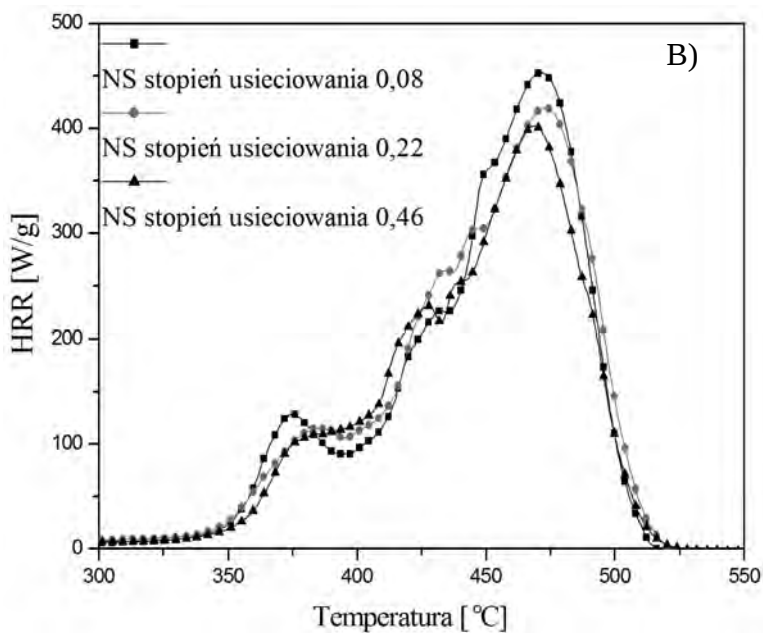
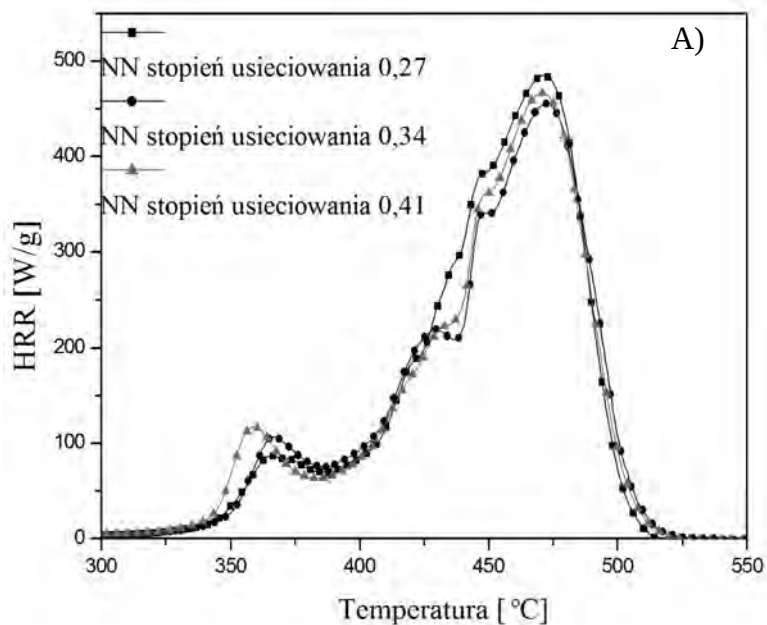
Mniejsza szybkość wydzielania ciepła podczas spalania wulkanizatów siarkowych w stosunku do usieciowanych nadtlaniem dikumylu, wynika z procesów utleniania wiązań siarczkowych do kwasów sulfenowych i tiosulfoksyłowych, a następnie do SO_2 i w niewielkim stopniu do SO_3 w warstwie granicznej palącego się elastomeru usieciowanego siarką. Kwasy te mogą spełniać funkcję katalizatorów jonowego rozpadu nadtlenczków, natomiast przedostające się do płomienia tlenki siarki mogą inhibować łańcuchowe reakcje utlenienia [57].

Wpływ gęstości usieciowania na wartość parametru HRR_{MAX} zaznacza się w przypadku wulkanizatów siarkowych zwłaszcza kauczuku SBR (rys. 13A-D). Degradacja wulkanizatów siarkowych następuje głównie wskutek pękania słabych wiązań siarczkowych. Pękaniu wiązań siarczkowych nie sprzyja odszczerpienie monomeru. Makrorodniki terminowane na siarce stabilizują się głównie wskutek cyklizacji, modyfikacji i wtórnych reakcji sieciowania. Do płomienia przedostaje się wówczas mniejsza ilość palnych produktów gazowych niż w przypadku wulkanizatów nadtlenczkowych.

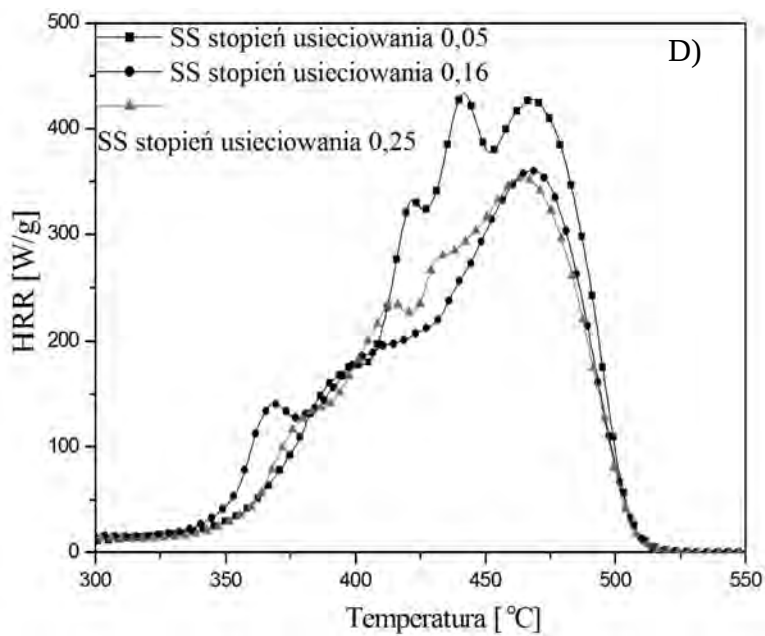
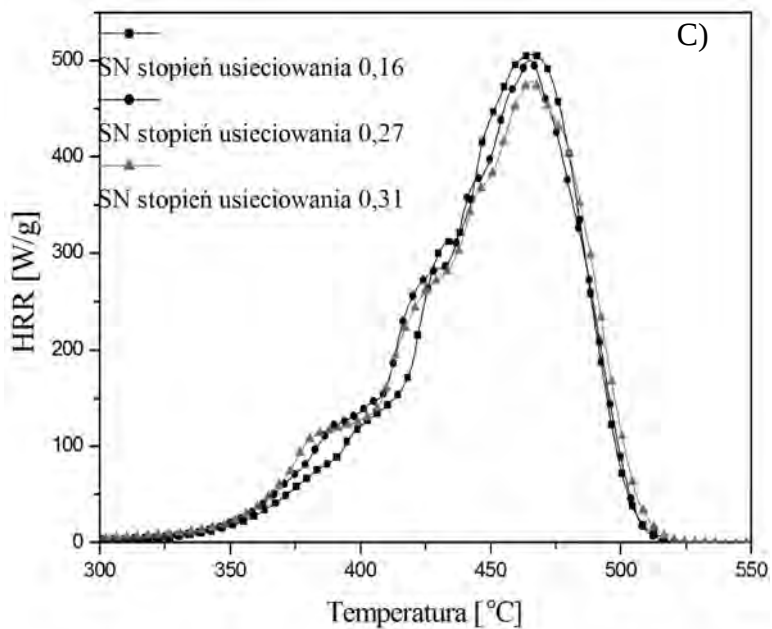
Zmniejszenie wartości parametru HRR_{MAX} w funkcji gęstości usieciowania, kauczuku SBR związane jest ze znacznym wzrostem jego dymotwórczości, w stosunku do kauczuku NBR (tabela 6). Duża emisja dymu podczas spalania kauczuku SBR związana jest z obecnością pierścieni aromatycznych w makrocząsteczkach tego elastomeru, które podczas spalania inicjują powstawanie znacznych ilości skarbonizowanych produktów rozkładu termicznego oraz sadzy [58-60]. Obecność siarczkowych wiązań poprzecznych dodatkowo zwiększa ilość powstającego dymu. Efekt kominowy związany z wytworzeniem znacznej ilości dymu wywiera znaczący wpływ na zmniejszenie wartości parametru HRR_{MAX} (rys. 13) oraz na zmianę wartości parametru $1/t_{\text{flashover}}$ związanego z szybkością rozwoju pożaru (tabela 6).

Tabela 6. Zagrożenie pożarowe związane ze spalaniem usieciowanych kopolimerów dienowych

Próbka	MLR [g/s×m ²]	SEA [m ² /kg]	Ilość CO [kg/kg]	Ilość CO ₂ [kg/kg]	1/t _{flashover}	RTFH _{CO/CO2}
NN	29	869	0,0674	2,4200	60	0,0144
NS	22	992	0,0755	2,4200	73	0,0218
SN	29	1098	0,0821	2,4333	32	0,0243
SS	21	1122	0,0730	2,2456	25	0,0218



Rys. 13. Zależność parametru HRR od stopnia usieciowania:
 A) kauczuku NBR za pomocą DCP, B) kauczuku NBR
 za pomocą siarki,



Rys. 13 (cd.) Zależność parametru HRR od stopnia usieciowania:
 C) kauczuku SBR za pomocą DCP D) kauczuku SBR za pomocą siarki

Tabela 7. Toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania usieciowanych kauczków dienowych

Próbka	T [°C]	Emisja [mg/g]						CO ₂ /CO	W _{LC50SM}
		HCN	NO	NO ₂	CO	CO ₂	SO ₂		
NN	450	17	4	0	95	345	6	3,6	11
	550	10	3	1	251	1321	4	5,2	
	750	2	4	1	53	3575	1	67,5	
NS	450	31	4	0	50	226	44	4,5	7
	550	10	3	0,5	241	863	14	3,6	
	750	2	6	0,5	59	3421	39	58,0	
SN	450	—	—	—	83	3	14	0,03	33
	550	—	—	—	77	13	10	0,2	
	750	—	—	—	32	68	0	2,1	
SS	450	10	0,4	—	63	1	26	0,01	24
	550	4	0,2	—	75	4	16	0,05	
	750	3	1	—	17	37	42	2,2	

Wulkanizaty kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego NBR (NN, NS) stwarzają zdecydowanie większe zagrożenie pożarowe, wyrażone wskaźnikiem (W_{LC50SM}), niż wulkanizaty kauczuku butadienowo-styrenowego SBR (SN, SS) (tabela 7).

Związane jest to z wydzielaniem się znacznych ilości toksycznych związków azotu, szczególnie HCN. Jak wynika z tabeli 7 na toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania badanych materiałów polimerowych istotny wpływ wywiera budowa sieci przestrzennej elastomerów. Duże ilości SO₂ wydzielające się podczas spalania wulkanizatów siarkowych są przyczyną ich znacznie większego zagrożenia pożarowego z punktu widzenia toksyczności spalin w porównaniu z wulkanizatami nadtlenkowymi (tabela 7).

W ostatnich latach coraz większego znaczenia nabiera problem emisji wielopierścieniowych związków aromatycznych (WWA) powstających podczas rozkładu termicznego i spalania polimerów i materiałów polimerowych. Z danych zamieszczonych w tabeli 8 wynika, że usieciowanie badanych polimerów wyraźnie ogranicza emisję oznaczanych WWA w gazowych produktach ich rozkładu termicznego i spalania. Na szczególną uwagę zasługuje brak w tych produktach kancerogennych związków, takich jak: benzo(a)piren czy dibenzo(a, h)antracen, które w dużym stężeniu występują w gazowych produktach rozkładu termicznego nieusieciowanych kauczków [24, 58].

Tabela 8. Stężenia WWA w gazowych produktach rozkładu termicznego i spalania usieciowanych kauczuków dienowych [58]

WWA [μg/2mg próbki]	NN	NS	SN	SS
Naftalen	1,1	0,3	2,8	1,1
Acenaftylen	1,3	1,8	0,5	1,2
Acenaften	22,7	7,1	43,6	5,1
Fluoren	0,3	0,7	—	0,8
Fenantren	0,1	0,06	—	—
Antracyt	0,06	0,03	0,6	0,4
Fluorantren	0,6	0,1	—	—
Piren	0,2	0,1	1,6	0,5
Chrysen	0,06	—	0,2	0,3
Benzo(b)fluoranten	—	0,2	—	0,3
Benzo(a)piren	—	—	—	—
Dibenzo(a)antracen	0,06	—	0,4	0,2
Dibenzo(a,h)antracen	—	—	—	—

Mniejsza emisja WWA podczas rozkładu termicznego usieciowanych elastomerów w stosunku do nieusieciowanych, spowodowana jest zmniejszeniem stężenia merów dienowych w łańcuchach makrocząsteczek podczas ich wulkанизacji. W początkowym etapie procesu pirolizy mery butadienowe ulegają bowiem reakcji, według mechanizmu Dielsa-Aldera, z powstałymi wcześniej w wyniku procesów degradacji i destrukcji prostymi alkanami (C_1 - C_3) oraz alkenami (C_2 - C_5) dając podstawowe związki aromatyczne, takie jak benzen, toluen czy styren, które są prekursorami WWA [61-64].

WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE ORAZ ZAGROŻENIE POŻAROWE KAUCZUKÓW SPECJALISTYCZNYCH, POLI(ETYLENOWINYLOOCTANOWYCH) (EVM)

Kauczuk poli(etylenowinylooctanowy) (EVM – etyhylene vinyl acetate with a methylene main chain), stanowiący specjalistyczny elastomer, o nazwie handlowej Levapren, wytwarzany jest metodą statystycznej kopolimeryzacji merów etylenowych i winylooctanowych.

Właściwości technologiczne i użytkowe, a także reaktywność chemiczna oraz charakterystyka kohezyjna EVM, zależą od zawartości octanu winylu w makrocząsteczce elastomeru, która może zmieniać się w zakresie od 40 do 90%.

Zarówno polietylen jak i poli(octan winylu) są termoplastami, jednakże ich statystyczny rozkład w łańcuchu EVM powoduje, iż Levapreny charakteryzują się określoną elastycznością. Warto też wspomnieć, że podstawienie pewnej ilości atomów H w łańcuchu PE merami winylo-octanowymi narusza regularność budowy łańcucha polimeru, a tym samym prowadzi do produktów o odmiennej podatności do krystalizacji, zależnej od ilości związanego octanu winylu VA (vinyl acetate), w badanym EVM. Przy zawartości octanu winylu powyżej 55% kauczuki etylenowo-winylooctanowe stają się praktycznie amorficzne, jak również charakteryzują się dużą polarnością, dzięki czemu są doskonale mieszalne np. z kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym.

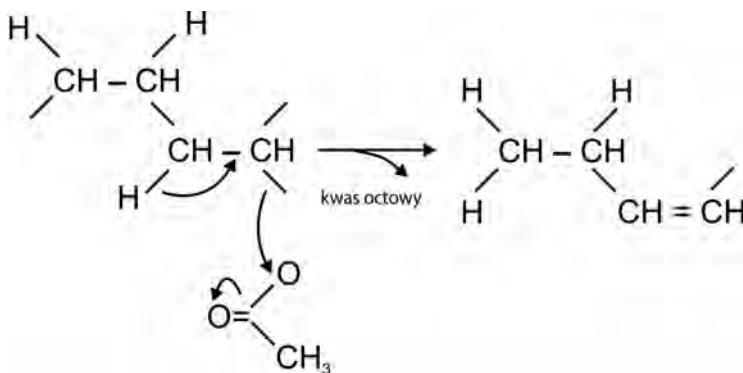
W przeciwieństwie do termoplastycznych, semikrystalicznych tworzyw EVA (zawartość merów winylooctanowych poniżej 40%), które są dobrze opisane w literaturze przedmiotu [65-70], brak jest szczegółowych opracowań dotyczących stabilności termicznej [71, 72] oraz palności kauczuków EVM [73], a zwłaszcza ich mieszanin z NBR.

Biorąc pod uwagę, że materiały wytwarzane z kauczuków specjalistycznych EVM są coraz częściej wykorzystywane prawie we wszystkich dziedzinach życia, kompleksowe badania dotyczące stabilności termicznej i palności nieusieczowanych elastomerów EVM, ich wulkanizatów oraz usieczowanych mieszanin z NBR, stanowią ważny problem badawczy.

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki badań doprowadziły do otrzymania materiałów samowygazających w powietrzu lub niepalnych, o ograniczonej toksyczności gazowych produktów ich rozkładu termicznego, olejoodpornych, które można stosunkowo łatwo uzyskać, w przeciwieństwie do materiałów otrzymanych tylko z usieczowanego EVM, metodą uplastyczniania na walcach.

2.1. Stabilność termiczna kauczuków poli(etylenowinylooctanowych) (EVM) oraz ich wulkanizatów

Rozkład termiczny badanych levaprenów (L450 i L800) w atmosferze powietrza zachodzi w trzech etapach. Pierwszy z nich mający miejsce w zakresie temperatury $\Delta T_1 = 280\text{--}390^\circ\text{C}$ (L450) oraz $\Delta T_1 = 280\text{--}400^\circ\text{C}$ (L800) związany jest z procesami eliminacji (deacetylacji) kwasu octowego, a tym samym z powstawaniem nienasyconych polienów (schemat 1). Etapowi temu towarzyszy ubytek masy próbki wynoszący odpowiednio 35,1 i 59,5% w przypadku L 450 i L800 (rys. 14, 15, tabela 9) [74, 75].



Schemat. 1. Deacetylacja kauczuków EVM [71]

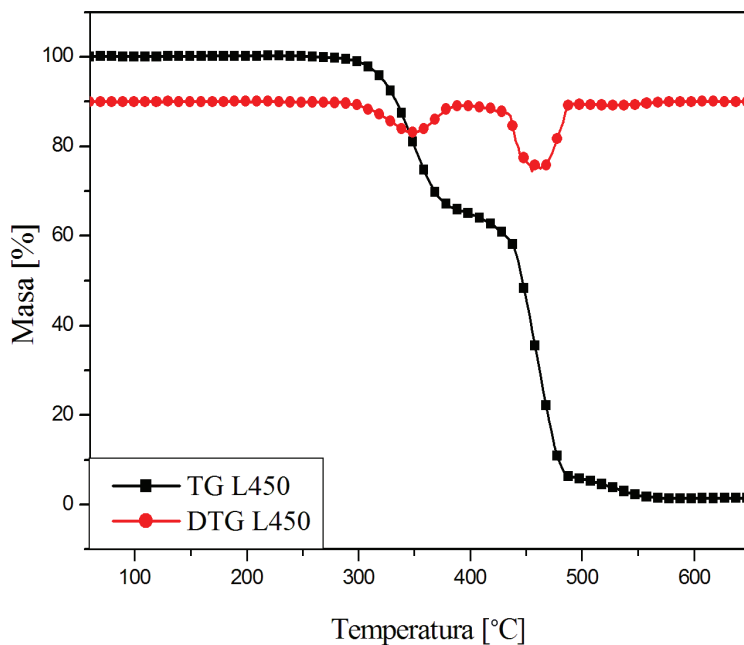
Drugi etap rozkładu termicznego, występujący w $\Delta T_2 = 400\text{--}490^\circ\text{C}$ (L450 i L800) związany jest z procesami termooksydacyjnymi polienów, w wyniku których powstają alifatyczne i aromatyczne destrukty gazowe oraz silnie zcyklizowana warstwa węglowa. Wspomniane reakcje badanych polimerów zarejestrowane są zarówno na krzywych DTA, jak i DSC w postaci wyraźnych egzotermicznych przemian, w badanym zakresie temperatur (rys. 16).

Stopień cyklizacji pozostałości po drugim etapie rozkładu termicznego zależy bezpośrednio od zawartości merów winylo-octanowych w makrocząsteczce kauczuku EVM (schemat 1) [75].

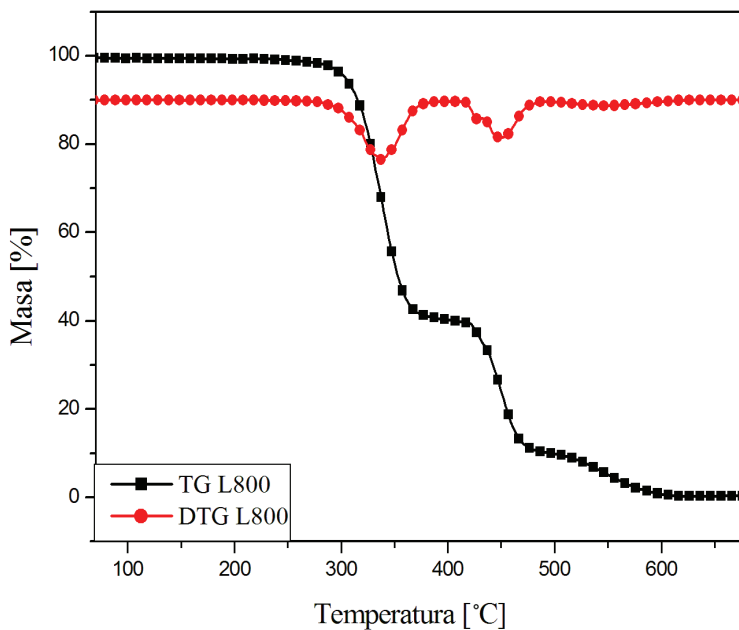
Pozostałość po drugim etapie rozkładu termicznego wynosząca 7,11% (L450) i 11,74% (L800) ulega prawie całkowitemu spaleniowi podczas ostatniego etapu rozkładu termicznego w zakresie temperatury ΔT_3 , wynoszącym $490\text{--}595^\circ\text{C}$ i $490\text{--}620^\circ\text{C}$, odpowiednio dla L450 i L800 (tabela 9).

Usieciovanie badanych kauczuków przy wykorzystaniu nadtlenu organicznego, nie wpływa w sposób zasadniczy na ich stabilność termiczną wyrażoną wskaźnikami T_5 i T_{50} , jak również temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu termicznego T_{RMAX} . Należy jednak zauważyć, iż pod wpływem usieciovania kauczuku L450, zaznacza się wyraźnie udział reakcji karbonizacji (parametr P_{700}), mający kluczowy wpływ na wytworzenie izolującej warstwy granicznej,

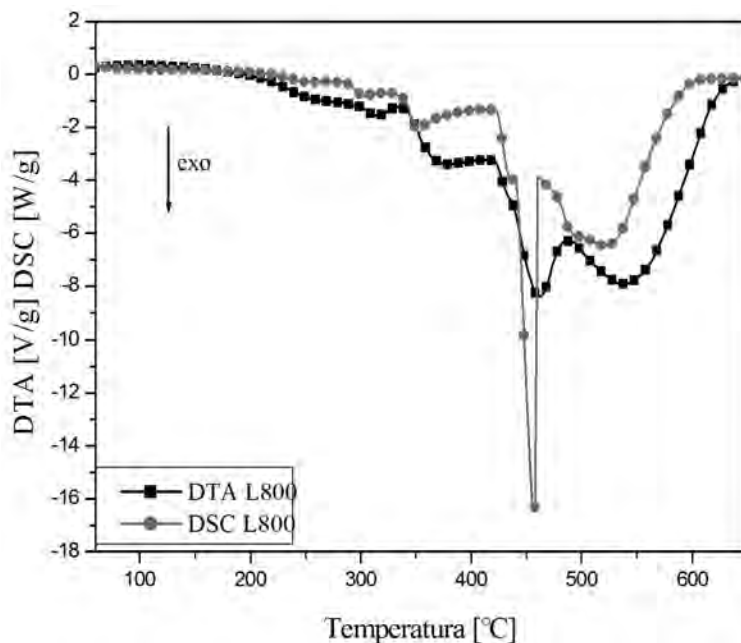
utrudniającej przepływ masy i energii pomiędzy płomieniem a próbką podczas jej spalania [75].



Rys. 14. Krzywe termiczne kauczuku L450 w atmosferze powietrza



Rys. 15. Krzywe termiczne kauczuku L800 w atmosferze gazu obojętnego



Rys. 16. Krzywe DSC oraz DTA zarejestrowane podczas rozkładu kauczuku L800 w atmosferze powietrza

Tabela 9. Właściwości termiczne kauczuków EVM w atmosferze powietrza przed i po ich usieciowaniu

Próbka	ΔT_1 [°C]	$T_{5 I}$ [°C]	$T_{50 I}$ [°C]	$T_{RMAX I}$ [°C]	ΔT_2 [°C]	$T_{5 II}$ [°C]	$T_{50 II}$ [°C]	$T_{RMAX II}$ [°C]	ΔT_s [°C]	P_{700} [%]
L450	280-390	305	345	350	400-490	425	460	455	490-595	1,5
L800	280-400	295	335	340	400-490	425	455	450	490-620	0,34
L450DCP	235-410	281	345	345	410-490	430	450	455	490-560	6,19
L800DCP	270-415	290	340	340	415-495	430	450	445	495-620	0,05

L450DCP – Levapren L450 usieciowany nadleniem dikumylu (DCP), ΔT_1 – zakres temperatury pierwszego etapu rozkładu termicznego, ΔT_2 – zakres temperatury drugiego etapu rozkładu termicznego, $T_{RMAX I}$ – temperatura maksymalnej szybkości pierwszego etapu rozkładu termicznego, $T_{RMAX II}$ – temperatura maksymalnej szybkości drugiego etapu rozkładu termicznego, $T_{5 I}$, $T_{50 I}$ – temperatura 5 i 50% ubytku masy próbki podczas pierwszego etapu rozkładu termicznego, $T_{5 II}$, $T_{50 II}$ – temperatura 5 i 50% ubytku masy próbki podczas drugiego etapu rozkładu termicznego. ΔT_s – zakres temperatury spalania pozostałości po rozkładzie termicznym polimerów.

Analiza termiczna badanych kauczuków (L450 i L800), w środowisku gazu obojętnego w zakresie temperatury $\Delta T = 25-700^\circ\text{C}$ wykazała, iż ulegają one również wyraźnemu dwuetapowemu rozkładowi (rys. 15). Pierwszy z nich zarejestrowany w zakresie temperatury $\Delta T_1 = 295-390^\circ\text{C}$ oraz $\Delta T_1 = 280-395^\circ\text{C}$ (L450 i L800) związany jest, podobnie jak w przypadku rozkładu w warunkach termooksydacyjnych z procesem deacetylacji i tworzeniem nienasyconych polienów, które następnie ulegają całkowitej destrukcji do alifatycznej i aroma-

tycznej gazowych produktów rozkładu termicznego w temperaturze nieprzekraczającej 530°C (tabela 10).

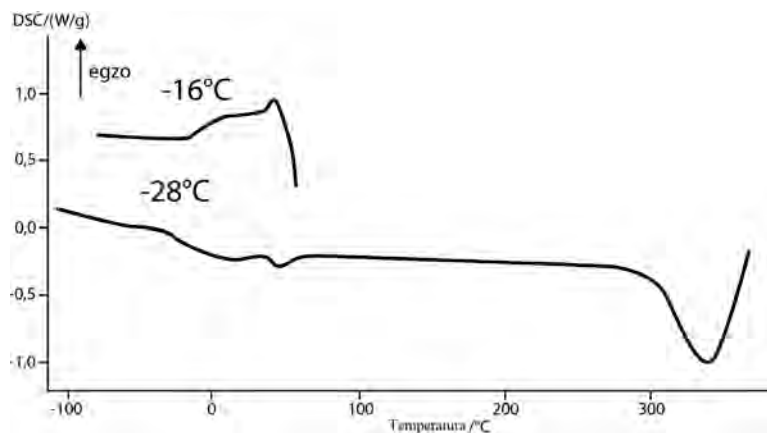
Usieciovanie badanych Levaprenów powoduje intensyfikację zarówno reakcji cyklizacji jak również zwęglania w warunkach beztlenowych, o czym świadczy parametr P_{700} (tabela 10).

Wyniki analizy termicznej uzyskane zarówno w atmosferze powietrza, jak i gazu obojętnego wskazują, że wzrost zawartości merów winylo-octanowych (VAc) w makrocząsteczkach badanych kauczków praktycznie nie wywiera wpływu na ich stabilność termiczną wyrażoną wskaźnikami 5 i 50% ubytku masy, a także temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu.

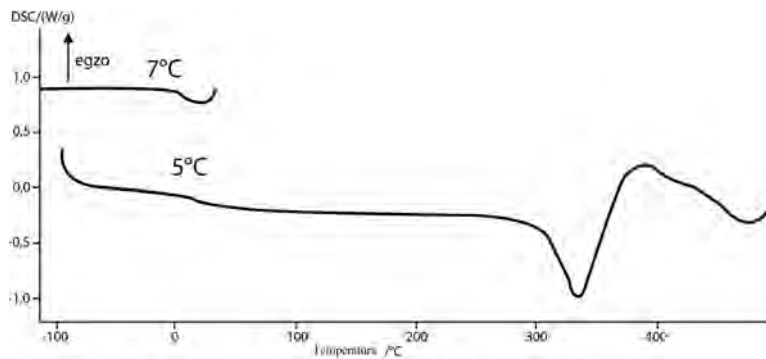
Tabela 10. Właściwości termiczne kauczków EVM przed i po ich usieciovaniu w atmosferze gazu obojętnego

Próbka	ΔT_1 [°C]	$T_{5 I}$ [°C]	$T_{50 I}$ [°C]	$T_{RMAX I}$ [°C]	ΔT_2 [°C]	$T_{5 II}$ [°C]	$T_{50 II}$ [°C]	$T_{RMAX II}$ [°C]	ΔT_S [°C]	P_{700} [%]
L450	295-390	305	347	350	390-510	415	460	470	—	0,79
L800	280-395	305	340	345	395-520	415	460	470	—	0,93
L450DCP	305-400	310	350	350	400-520	425	465	475	—	4
L800DCP	295-405	295	340	345	405-515	410	460	470	—	3,41

Zgodnie z oczekiwaniem zawartość merów winylo-octanowych wpływa natomiast na wartość temperatury zeszklenia badanych polimerów. W przypadku Levaprenu L450 przejście ze stanu elastycznego w szklisty następuje w $T = -16^\circ\text{C}$, zaś odblokowanie ruchliwości segmentalnej tego kauczuku ma miejsce w $T = -28^\circ\text{C}$ (rys. 17). W przypadku Levaprenu L800, wartość temperatury zeszklenia zarejestrowana na krzywej chłodzenia wynosi $T = 7^\circ\text{C}$, zaś na krzywej ogrzewania $T = 5^\circ\text{C}$ (rys. 18).



Rys. 17. Krzywe DSC kauczuku L450



Rys. 18. Krzywe DSC kauczuku L800

Należy zauważyć, iż przejście badanych elastomerów w stan szklisty następuje w wyraźnie wyższej temperaturze niż przejście ze stanu szklistego w elastyczny podczas ogrzewania (rys. 17, 18). Mniejsza ruchliwość konformacyjna łańcuchów amorficznego Levaprenu L800 w stosunku do semi-krystalicznego Levaprenu L450 wynika z silnych oddziaływań międzycząsteczkowych, zachodzących wskutek większej zawartości polarnych podstawników octanowych.

2.2. Degradacja i destrukcja termiczna kauczków EVM oraz ich wulkanizatów

Wartości energii aktywacji procesu destrukcji badanych Levaprenów, zarówno w atmosferze powietrza, jak i gazu obojętnego, wyznaczono przy wykorzystaniu kinetycznych, nieizotermicznych metod: Flynn-Wall-Ozawy oraz Kissingera. Wartości E_a procesu destrukcji dla Levaprenu L450 w atmosferze powietrza wynoszą odpowiednio: dla pierwszego etapu rozkładu termicznego 155,1 kJ/mol (metoda F-W-O), 152,9 kJ/mol (metoda Kissingera) (rys. 19, tabela 11), natomiast dla drugiego etapu rozkładu termicznego 195,5 kJ/mol (metoda F-W-O), 193,6 kJ/mol (metoda Kissingera). W przypadku Levaprenu L800 wartość energii aktywacji pierwszego etapu destrukcji wynosi 154,9 kJ/mol (metoda F-W-O), 152,9 kJ/mol (metoda Kissingera), zaś etapu drugiego 217,7 kJ/mol (metoda F-W-O), 217,0 kJ/mol (metoda Kissingera) (rys. 20, tabela 11). Należy zauważyć, iż wyższa wartość E_a II etapu degradacji termicznej kauczuku L800 w stosunku do L450, wynika z intensywniej zachodzących w przypadku L800 procesów deacetylacji i cyklizacji podczas pierwszego etapu rozkładu termicznego tego kauczuku (schemat 1, tabela 9) [75].

Wartość energii aktywacji destrukcji w atmosferze gazu obojętnego, Levaprenu L450 wynosi odpowiednio: pierwszy etap rozkładu termicznego 165,2 kJ/mol (metoda F-W-O) (rys. 21, 23, tabela 11), 163,4 kJ/mol (metoda Kissingera)

(rys. 21, 25), drugi etap rozkładu termicznego 254,1 kJ/mol (metoda F-W-O) (rys. 21, 24), 253,2 kJ/mol (metoda Kissingera) (rys. 21, 26). W przypadku Levaprenu L800, wartości energii aktywacji destrukcji pierwszego etapu rozkładu termicznego wynoszą odpowiednio: 173,3 kJ/mol (metoda F-W-O), oraz 171,8 kJ/mol (metoda Kissingera), dla drugiego etapu rozkładu termicznego 241,9 kJ/mol (metoda F-W-O), 249,9 kJ/mol (metoda Kissingera) (tabela 11, rys. 22).

Tabela 11. Wartości energii aktywacji destrukcji kauczków EVM

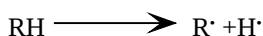
Energia aktywacji destrukcji [kJ/mol]. Atmosfera powietrza				
Próbka	Metoda Flynn-Wall-Ozawy		Metoda Kissingera	
	Ea _I [kJ/mol]	Ea _{II} [kJ/mol]	Ea _I [kJ/mol]	Ea _{II} [kJ/mol]
L450	155,1	195,5	152,9	193,6
L800	154,9	217,7	152,9	217,0
Energia aktywacji destrukcji [kJ/mol]. Atmosfera gazu obojętnego.				
	Ea _I [kJ/mol]	Ea _{II} [kJ/mol]	Ea _I [kJ/mol]	Ea _{II} [kJ/mol]
L450	165,2	254,1	163,4	253,2
L800	173,3	241,9	171,8	249,9

Ea_I – Energia aktywacji destrukcji pierwszego etapu rozkładu termicznego,

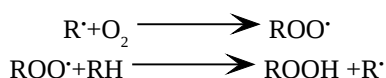
Ea_{II} – Energia aktywacji destrukcji drugiego etapu rozkładu termicznego.

Zdecydowanie mniejsza wartość energii aktywacji destrukcji badanych Levaprenów w powietrzu w porównaniu do wartości Ea, w atmosferze gazu obojętnego, związana jest z dużą ich reaktywnością względem tlenu w podwyższonej temperaturze, co prawdopodobnie sprzyja procesom deacetylacji oraz tworzeniu przejściowych, nietrwałych makrorodników nadtlennokowych (tabela 11). Z przeglądu literatury źródłowej wynika, iż proces degradacji termicznej na przykładzie poli(vinylacetali) czy polietylenu można zilustrować następującym schematem [74, 76-79].

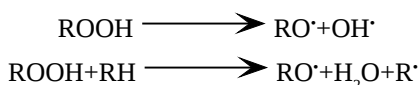
Inicjacja:

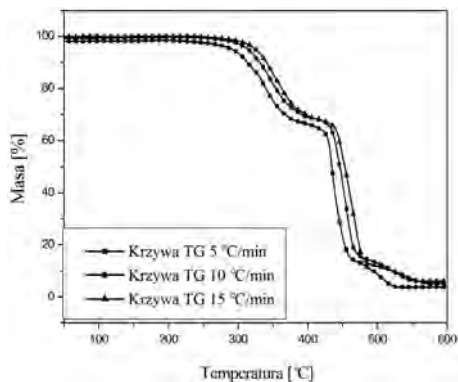


Rozwinięcie łańcucha:

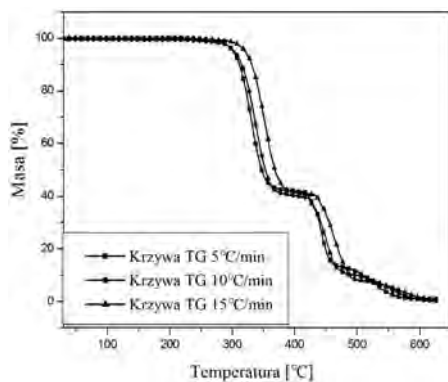


Degradacyjne rozwinięcie łańcucha:

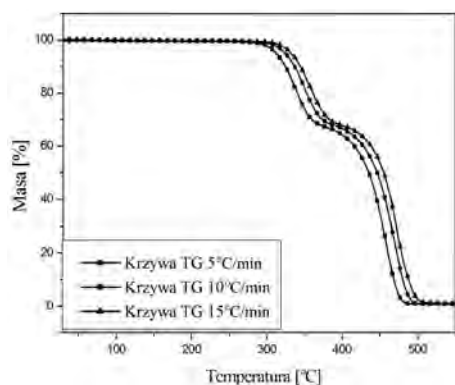




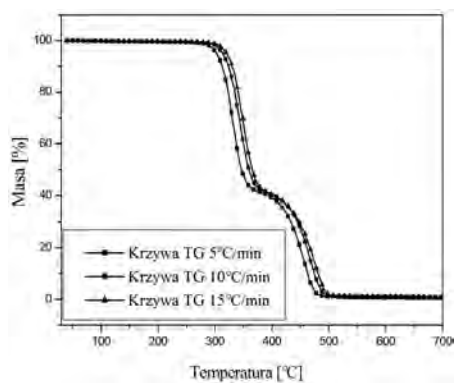
Rys. 19. Krzywe termiczne L450 w atmosferze powietrza



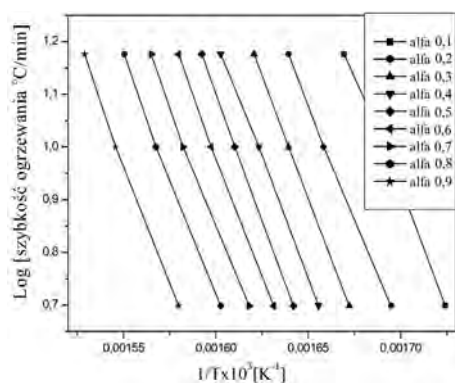
Rys. 20. Krzywe termiczne L800 w atmosferze powietrza



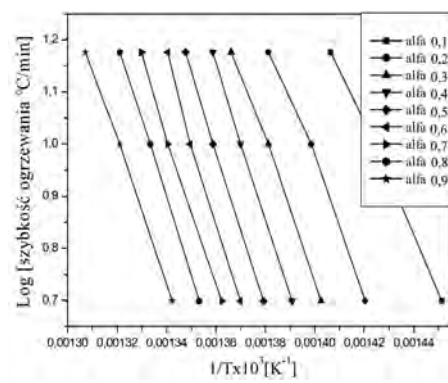
Rys. 21. Krzywe termiczne L450 w atmosferze azotu



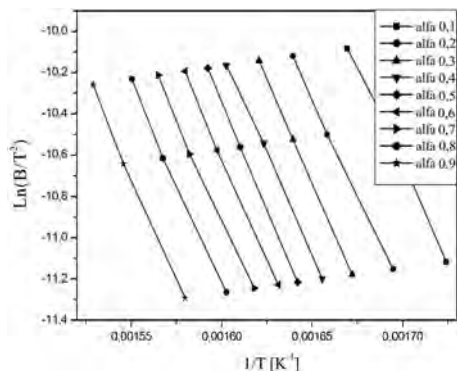
Rys. 22. Krzywe termiczne L800 w atmosferze azotu



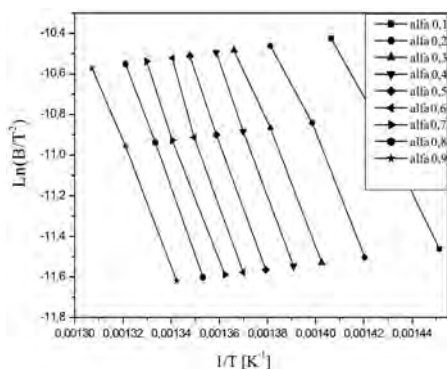
Rys. 23. Zależność pierwszego etapu rozkładu termicznego L450 w atmosferze azotu w funkcji stopnia jego konwersji obliczona przy użyciu metody F-W-O



Rys. 24. Zależność drugiego etapu rozkładu termicznego L450 w atmosferze azotu w funkcji stopnia jego konwersji obliczona przy użyciu metody F-W-O



Rys. 25. Zależność pierwszego etapu rozkładu termicznego L450 w atmosferze azotu w funkcji stopnia jego konwersji obliczona przy użyciu metody Kissingera w funkcji stopnia jego konwersji obliczona przy użyciu metody F-W-O



Rys. 26. Zależność pierwszego etapu rozkładu termicznego L450 w atmosferze azotu w funkcji stopnia jego konwersji obliczona przy użyciu metody Kissingera w funkcji stopnia jego konwersji obliczona przy użyciu metody F-W-O

Inicjowanie polega na tworzeniu makrorodników alkilowych, w wyniku rozpadu makrocząsteczki poliolefiny. Rozwinięcie łańcucha reakcyjnego następuje podczas oddziaływania makrorodnika nadtlenkowego $\text{ROO}^\bullet$ z cząsteczką polimeru RH. Rodnik nadtlenkowy stabilizuje się przez oderwanie ruchliwego atomu wodoru od innej cząsteczki polimeru, w wyniku czego pojawia się ponownie makrorodnik R zdolny do oddziaływania z cząsteczką tlenu. Degradacyjne rozwinięcie łańcucha reakcji można wyjaśnić niestabilnością wodoronadtlenku ROOH oraz jego rozpadem na dwa wolne rodniki o wysokiej energii $\text{RO}^\bullet$ i $\text{HO}^\bullet$. Rodniki te mogą również oderwać atom wodoru od cząsteczki polimeru inicjując w ten sposób dalsze utlenianie makrocząsteczek. Na tym etapie następuje znaczne przyspieszenie procesu na skutek autokatalizy.

Usiecianie badanych kauczków za pomocą nadtlenku organicznego nie wpływa w sposób jednoznaczny na wartość parametru E_a (tabela 12). W atmosferze powietrza wartości energii aktywacji destrukcji otrzymanych wulkanizatów, zarówno kauczuku L450 jak i L800, nie ulegają zmianie w stosunku do elastomerów nieusieczowanych, w przypadku pierwszego etapu rozkładu (E_{aI}). Wyniki badań wykazały wzrost wartości E_{aII} w warunkach oksydacyjnych (tabela 11, 12).

Tabela 12. Wartości energii aktywacji destrukcji usieczowanych kauczków EVM

Energia aktywacji destrukcji [kJ/mol]. Atmosfera powietrza				
Próbka	Metoda Flynn-Wall-Ozawy		Metoda Kissingera	
	E_{aI} [kJ/mol]	E_{aII} [kJ/mol]	E_{aI} [kJ/mol]	E_{aII} [kJ/mol]
L450DCP	155,6	220,9	153,1	221,3
L800DCP	156,1	228,1	154,3	229,6
Energia aktywacji destrukcji [kJ/mol]. Atmosfera gazu obojętnego				
	E_{aI} [kJ/mol]	E_{aII} [kJ/mol]	E_{aI} [kJ/mol]	E_{aII} [kJ/mol]
L450DCP	192,2	254,4	192,8	256,2
L800DCP	163,6	273,3	161,4	266,9

W atmosferze gazu obojętnego następuje natomiast istotny wzrost wartości parametru E_a , podczas pierwszego etapu rozkładu termicznego usieciowanego kauczuku L450. Prawdopodobnie wyższa wartość energii aktywacji destrukcji wulkanizatu tego kauczuku, w stosunku do elastomeru nieusieciowanego, związana jest z występowaniem dodatkowych walencyjnych wiązań poprzecznych węgiel-węgiel. W przypadku wulkanizatów kauczuku L800, charakteryzujących się zdecydowanie mniejszym stopniem usieciowania, efekt wpływu wiązań poprzecznych na wartość parametru E_a , nie odgrywa dużej roli.

Zarówno kauczuk L450 i L800 sieciowano taką samą ilością nadtlenu organicznego wynoszącą 0,6 cz. wag. Mniejszy stopień usieciowania kauczuku L800 w stosunku do L450 wynika z większego stężenia w jego makrocząsteczkach merów winylowych.

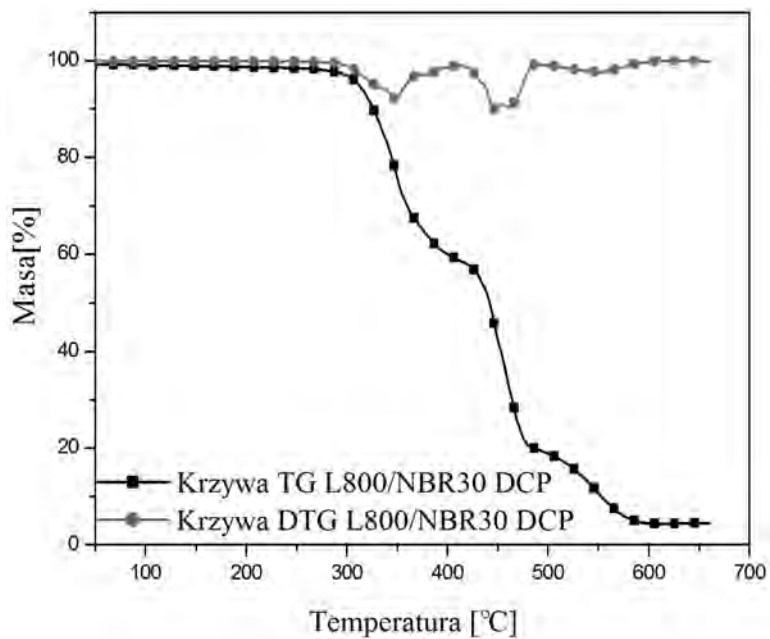
W atmosferze powietrza wpływ gęstości sieci przestrzennej na wartość energii aktywacji destrukcji badanych wulkanizatów kauczuków L450 i L800 jest minimalizowany przez reaktywne rodniki RO i OH (tabela 12).

2.3. Właściwości termiczne usieciowanych mieszanin kauczuków EVM/NBR

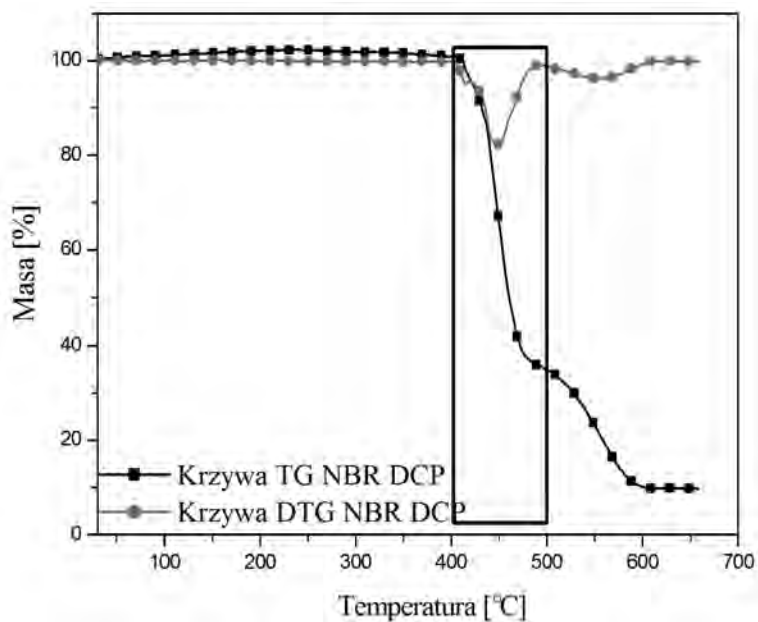
Rozkład termiczny usieciowanych mieszanin zarówno kauczuku L450, jak i L800 z kauczukiem NBR zachodzi w trzech etapach (rys. 27). Pierwszy, w zakresie temperatury $\Delta T_1 = 250-400^\circ\text{C}$ związany jest z procesami deacetylacji kwasu octowego, a tym samym z powstawaniem nienasyconych polienów.

Drugi etap rozkładu termicznego zachodzący w $\Delta T_2 = 400-500^\circ\text{C}$ związany jest zarówno z procesami termooksydacyjnymi związków nienasyconych, w wyniku których powstają alifatyczne i aromatyczne gazowe destrukty, jak również z rozkładem termicznym kauczuku nitrylowego (rys. 28). Ostatni etap występujący w zakresie temperatury $\Delta T_3 = 500-675^\circ\text{C}$ związany jest ze spalaniem pozostałości po rozkładzie termicznym usieciowanej mieszaniny [80].

Zawartość kauczuku nitrylowego w usieciowanych mieszaninach wyraźnie wpływa na ich stabilność termiczną. Wzrost zawartości wielkocząsteczkowego składnika kompozytu o większej odporności na działanie podwyższonej temperatury, a więc kauczuku NBR, powoduje wzrost temperatury początku rozkładu termicznego usieciowanych mieszanin (parametr ΔT_1 oraz $T_{5\%}$) (tabela 13). Powoduje także znaczące zmniejszenie szybkości rozkładu dm/dt , uzyskanego materiału polimerowego.



Rys. 27. Krzywe termiczne usieciowanej mieszaniny kauczuków L800/NBR (70:30)



Rys. 28. Krzywe termiczne kauczuku NBR usieciowanego DCP

Tabela 13. Właściwości termiczne usieciowanych mieszanin kauczuków EVM i NBR

Próbka	ΔT_1 [°C]	$T_{5 I}$ [°C]	$T_{50 I}$ [°C]	$T_{RMAX I}$ [°C]	dm/dt_I [%/min]	ΔT_2 [°C]	$T_{5 II}$ [°C]	$T_{50 II}$ [°C]	$T_{RMAX II}$ [°C]	dm/dt_{II} [%/min]	ΔT_S [°C]	P_{700} [%]
L450/NBR30	250-400	295	340	345	8,22	400-500	420	455	445	10,71	500-615	5,47
L450/NBR50	290-390	305	345	340	3,59	390-500	420	455	445	14,35	500-610	6,98
L450/NBR70	260-400	310	355	365	2,12	400-515	425	465	470	22,79	515-650	6,82
L800/NBR30	250-400	265	345	350	7,94	400-490	420	450	445	9,98	490-620	5,21

L450/NBR30 – usieciowana DCP mieszanina kauczuków EVM 450 i NBR (70:30),

L450/NBR50 – usieciowana DCP mieszanina kauczuków EVM 450 i NBR (50:50),

L450/NBR70 – usieciowana DCP mieszanina kauczuków EVM 450 i NBR (30:70),

L800/NBR30 – usieciowana DCP mieszanina kauczuków EVM 450 i NBR (70:30),

L800/NBR50 – usieciowana DCP mieszanina kauczuków EVM 450 i NBR (50:50),

L800/NBR70 – usieciowana DCP mieszanina kauczuków EVM 450 i NBR (30:70),

dm/dt_I – maksymalna szybkość pierwszego etapu rozkładu termicznego,

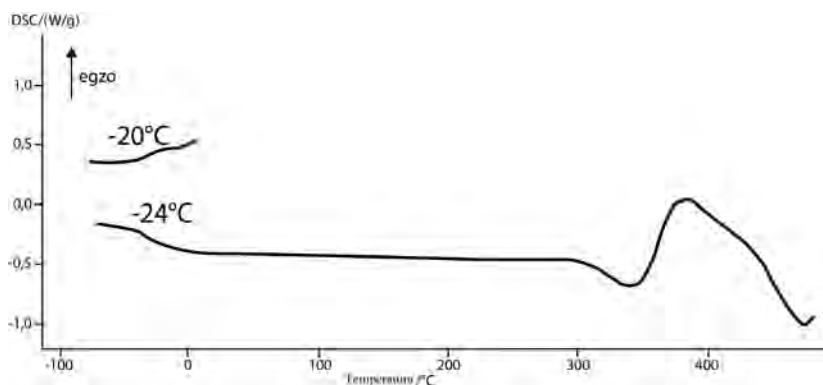
dm/dt_{II} – maksymalna szybkość drugiego etapu rozkładu termicznego.

Parametr stabilności termicznej dm/dt_{II} , związany jest z procesami destrukcji, których intensywność również zależy od zawartości kopolimeru butadienowo-akrylonitrylowego w usieciowanych mieszaninach. Reakcjom destrukcji towarzyszą bowiem, zachodzące w szerokim zakresie temperatury, procesy cyklizacji sąsiadujących grup nitrylowych, co wpływa nie tylko na zakres temperatury spalania ΔT_s , pozostałości po rozkładzie termicznym ale także na parametr P_{700} (tabela 13), jak również na wartość energii aktywacji destrukcji, zwłaszcza pierwszego etapu rozkładu termicznego, usieciowanych mieszanin (tabela 14).

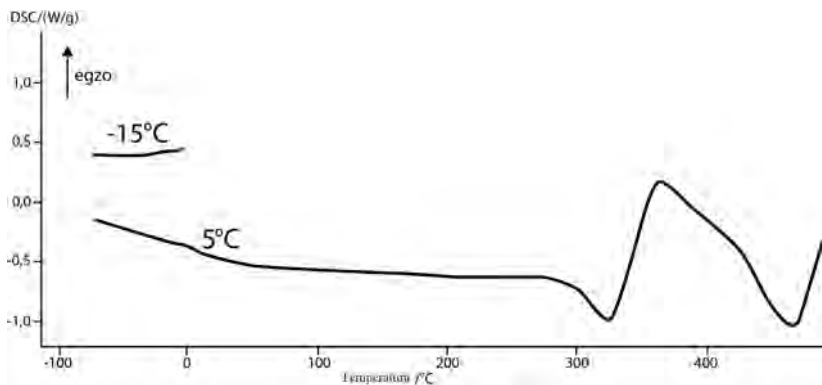
Tabela 14. Energia aktywacji destrukcji usieciowanych mieszanin

Próbka	Energia aktywacji destrukcji [kJ/mol]			
	Metoda Flynn-Wall-Ozawy		Metoda Kissingera	
	Ea_I [kJ/mol]	Ea_{II} [kJ/mol]	Ea_I [kJ/mol]	Ea_{II} [kJ/mol]
L450/NBR30	142,3	237,8	140,3	237,3
L450/NBR50	206,6	271,4	205,9	272,9
L450/NBR70	220,4	233,1	220,1	232,1
L800/NBR30	161,7	227,6	160,9	228,1
L800/NBR50	209,2	238,3	205,8	244,3
L800/NBR70	218,5	205,3	218,9	204,1

Wyniki analizy termicznej w atmosferze gazu obojętnego wykazały, iż badane mieszaniny L450/NBR oraz L800/NBR po usieciowaniu nadtlaniem ditekumu charakteryzują się jedną wartością temperatury przejścia ze stanu szklanego w stan elastyczny. W przypadku mieszaniny L450/NBR30 i L800/NBR30 wynosi ona odpowiednio $T_g = -20^\circ\text{C}$, $T_g = -15^\circ\text{C}$ w procesie chłodzenia oraz $T_g = -24^\circ\text{C}$, $T_g = 5^\circ\text{C}$ podczas ogrzewania. Świadczy to o dobrej współmieszalności badanych elastomerów, będącej efektem reakcji interelastomerowych (rys. 29, 30).



Rys. 29. Krzywe DSC usieciowanej mieszaniny L450/NBR (70:30)



Rys. 30. Krzywe DSC usieciowanej mieszaniny L800/NBR (70:30)

Maksymalna szybkość sieciowania termicznego mieszanin kauczuków L450/NBR (70:30) oraz L800/NBR (70:30) wynosi odpowiednio $T_{tc} = 379^{\circ}\text{C}$ i $T_{tc} = 363^{\circ}\text{C}$. Biorąc pod uwagę wartość zmiany entalpii tego procesu ΔH_c , która dla mieszaniny L450/NBR (70:30) wynosi 395,3 J/g natomiast dla mieszaniny L800/NBR (70:30) wynosi 396,4 J/g, należy stwierdzić, iż procesy sieciowania termicznego, niezależnie od składu mieszaniny, zachodzą z taką samą wydajnością.

2.4. Analiza gazowych produktów rozkładu termicznego kauczuków EVM, ich wulkanizatów oraz mieszanin z NBR

Gazowe produkty rozkładu termicznego badanych kauczuków (L450 oraz L800) oraz ich usieciowanych mieszanin z kauczukiem NBR, w atmosferze gazu obojętnego badano przy wykorzystaniu sprzężonej metody TG-FTIR. Na widmie FTIR, produktów pirolizy kauczuków L450 i L800 zarejestrowanych w temperaturze 460°C , zaznaczają się sygnały w zakresach: $3596\text{--}3566\text{ cm}^{-1}$, $1797\text{--}1774\text{ cm}^{-1}$, $1397\text{--}1386\text{ cm}^{-1}$, $1300\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, 3238 , 910 cm^{-1} świadczące o wydzielaniu się kwasu octowego w pierwszym etapie rozkładu termicznego makrocząsteczek. Sygnały w zakresie długości fali $1470\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, 987 cm^{-1} świadczą o emisji gazowych związków aromatycznych, zaś w zakresie długości fali $1680\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ związków winylowych. Sygnały przy długości fali 2357 i 2310 cm^{-1} , pomimo prowadzenia analizy w środowisku gazu obojętnego świadczą o powstawaniu ditlenku węgla. Emisja niewielkiej ilości CO_2 w trakcie analizy może ewentualnie wynikać z obecności śladowych ilości tlenu w piecu termoanalyzera (tabela 15, rys. 31).

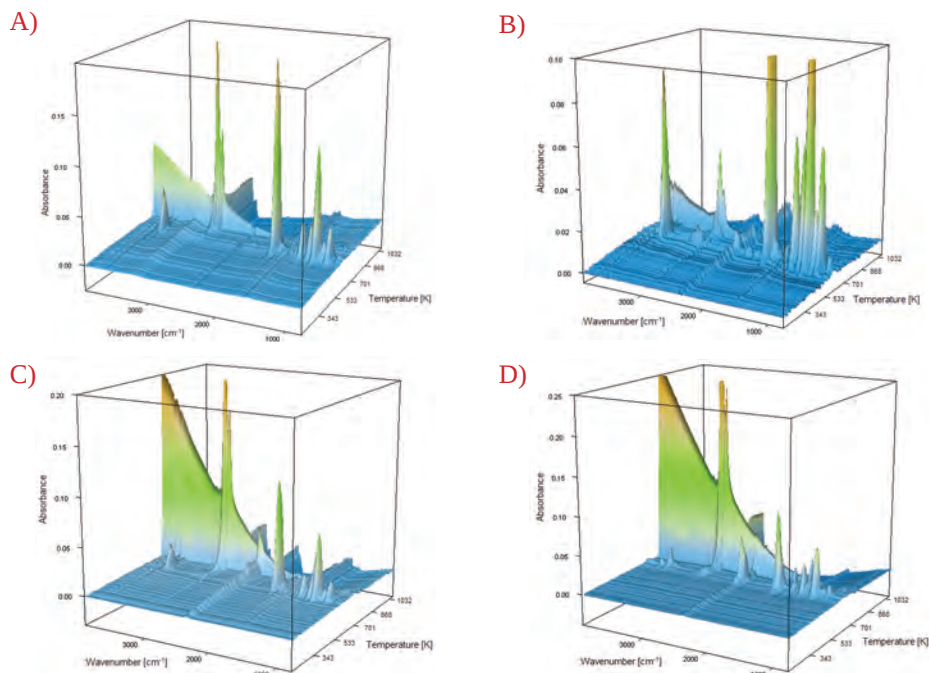
Porównując widma FTIR 3D badanych kauczuków wyraźnie zaznacza się wyższa emisja kwasu octowego w przypadku Levaprenu L800 (zakresy: $3596\text{--}3566\text{ cm}^{-1}$, $1797\text{--}1774\text{ cm}^{-1}$, $1300\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$) w stosunku do L450.

Usieciowanie badanych elastomerów przy wykorzystaniu nadtlenu dikumylu nie zmienia ich obrazu widma FTIR 3D. Zgodnie z oczekiwaniem, znaczący wpływ na widmo FTIR wywiera natomiast wprowadzenie do matrycy badanych polimerów kauczuku NBR w ilości 50 cz. wag. (rys. 31).

Na widmach FTIR Levaprenów L450 i L800 zawierających kauczuk nitrylowy, pojawia się nowy sygnał w zakresie 2233 cm^{-1} oraz wzrasta intensywność sygnałów w zakresie długości fali $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, świadczących o powstawaniu cyjanowodoru podczas rozkładu termicznego badanych materiałów.

Tabela 15. Wyniki analizy TG-FTIR badanych Levaprenów oraz ich usieciowanych mieszanin z NBR. Zawartość kauczuku NBR w badanych mieszaninach wynosiła 50%

Częstotliwość [cm^{-1}]	Przyporządkowanie drgań
4000-3566	O-H rozciągające (kwas octowy)
3100-3016	= C-H olefinowe rozciągające (związki aromatyczne)
2928, 2857	C-H alifatyczne rozciągające (związki alifatyczne)
2357, 2310	CO_2
2233, 2310	rozciągające CN
2163, 2135	CO
1797-1774	C = O rozciągające (kwas octowy)
1680-1640	C = C rozciągające
1470-1450	C-H zginające lub nożycowe
1397-1317	-O-H zginające (kwas octowy)
1300-1050	C-O asymetryczne
990	= C-H zginające



Rys. 31. Widma FTIR 3D A) Levapren L450, B) Levapren L800, C) Usieciowana mieszanina kauczuków L450 i NBR (50:50), D) Usieciowana mieszanina kauczuków L800 i NBR (50:50)

2.5. Wpływ antypirenu na właściwości termiczne usieciowanych mieszanin kauczków EVM i NBR

Wprowadzenie klasycznych, bezhalogenowych antypirenów, a mianowicie cyjanuranu melaminy CM, lub wodorotlenku magnezu (magnifinu H5) do badanych mieszanin: L450/NBR30 oraz L800/NBR30, w sposób zasadniczy zmienia ich stabilność termiczną (tabela 16). Pod wpływem wodorotlenku magnezu o około 40°C zwiększa się temperatura początku rozkładu termicznego badanych kompozytów niezależnie od rodzaju Levaprenu (tabela 16, rys. 32). Również wskaźniki stabilności termicznej $T_{5\text{ I}}$, $T_{50\text{ I}}$ znacznie się zwiększają. Należy również zauważyć, iż temperatura maksymalnej szybkości rozkładu $T_{\text{RMAX II}}$, ulega przesunięciu w kierunku wyższych temperatur niezależnie od rodzaju zastosowanego antypirenu.

Z danych zamieszczonych w tabeli 16 wynika, że zastosowane środki zmniejszające palność znacząco ograniczają szybkość I i II etapu rozkładu termicznego usieciowanych mieszanin. Wartości parametrów $dm/dt_{\text{ I}}$ oraz $dm/dt_{\text{ II}}$, wyraźnie zależą od zawartości wodorotlenku magnezu. Należy sądzić, że ograniczenie szybkości pierwszego etapu rozkładu termicznego badanych kompozytów wynika przede wszystkim ze zmniejszenia, pod wpływem zastosowanych antypirenów, stężenia merów winylo-octanowych w objętości próbki poddanej badaniu. Mniejsze wartości parametru $dm/dt_{\text{ II}}$ wynikają również z mniejszej ruchliwości segmentalnej łańcuchów polimerowych wynikającej z wzajemnych oddziaływań makrocząsteczek z napelniającymi o charakterze antypiretycznym.

Obecność związków zmniejszających palność w badanych kompozytach wpływa również na wartość energii aktywacji destrukcji, zwłaszcza makrocząsteczek zawierających wiązania nienasycone (II etap rozkładu termicznego). Zarówno w obecności cyjanuranu melaminy, a zwłaszcza wodorotlenku magnezu następuje wyraźny wzrost parametru E_a (tabela 17), co dowodzi, iż zastosowane związki zmniejszające palność pełnią w mieszaninie rolę „ekranów”, chroniących polimer przed działaniem podwyższonej temperatury.

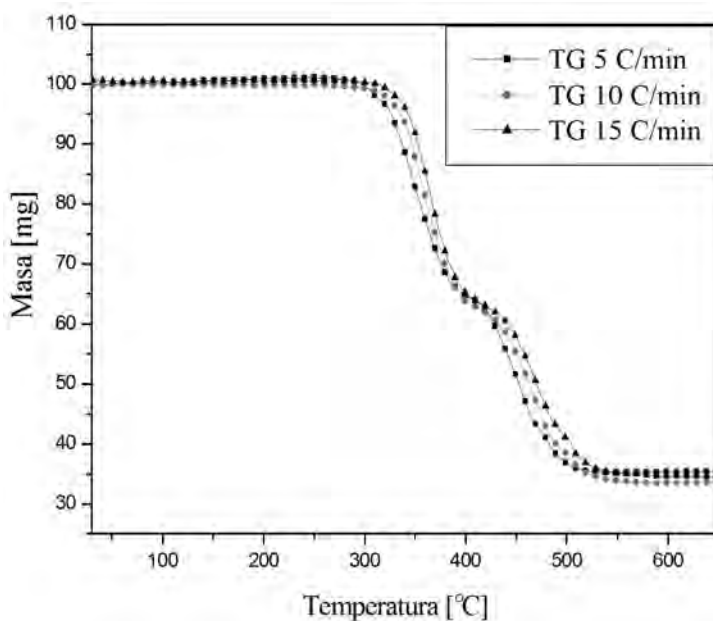
Tabela 16. Właściwości termiczne usieciowanych mieszanin zawierających odpowiedni antypiren

Próbka	ΔT_1 [°C]	T_{5I} [°C]	T_{50I} [°C]	$T_{RMAX I}$ [°C]	dm/dt_I [%/min]	ΔT_2 [°C]	T_{5II} [°C]	T_{50II} [°C]	$T_{RMAX II}$ [°C]	dm/dt_{II} [%/min]	Pw [%]	P_{700} [%]
L450/NBR 30	250-400	295	340	345	8,22	400-495	420	455	445	10,71	21,0	5,47
L450/NBR30/ CM50	250-415	290	355	350	6,07	415-500	430	465	470	10,88	20,6	8,62
L450/NBR30/ Mg60	290-400	305	360	360	5,77	400-495	420	460	465	9,66	33,8	28,5
L450/NBR30/ Mg80	290-400	315	360	360	5,89	400-495	420	460	470	8,00	38,1	33,5
L800/NBR 30	250-400	265	345	350	7,94	400-490	420	450	445	9,98	20,2	5,21
L800/NBR30/ CM50	250-405	290	350	350	9,30	405-495	415	455	465	7,63	21,8	8,61
L800/NBR30/ Mg60	290-405	315	355	350	7,39	405-495	420	460	470	5,03	35,3	28,7
L800/NBR30/ Mg80	290-410	320	360	350	6,92	410-495	425	460	470	4,64	39,1	33,56

L450/NBR30/CM50 – mieszanina kauczków EVM 450 i NBR (70:30) zawierająca 50 cz. wag. cyjanuranu melaminy,
 L450/NBR30/Mg60 – mieszanina kauczków EVM 450 i NBR (70:30) zawierająca 60 cz. wag. wodorotlenku magnezu,
 L450/NBR30/Mg80 – mieszanina kauczków EVM 450 i NBR (70:30) zawierająca 80 cz. wag. wodorotlenku magnezu,
 L800/NBR30/CM50 – mieszanina kauczków EVM 800 i NBR (70:30) zawierająca 50 cz. wag. cyjanuranu melaminy,
 L800/NBR30/Mg60 – mieszanina kauczków EVM 800 i NBR (70:30) zawierająca 60 cz. wag. wodorotlenku magnezu,
 L800/NBR30/Mg80 – mieszanina kauczuku EVM 800 i NBR (70:30) zawierająca 80 cz. wag. wodorotlenku magnezu.

Tabela 17. Wartości energii aktywacji destrukcji, wyznaczone w atmosferze powietrza, dla mieszanin L450/NBR30 oraz L800/NBR30 zawierających odpowiedni antypiren

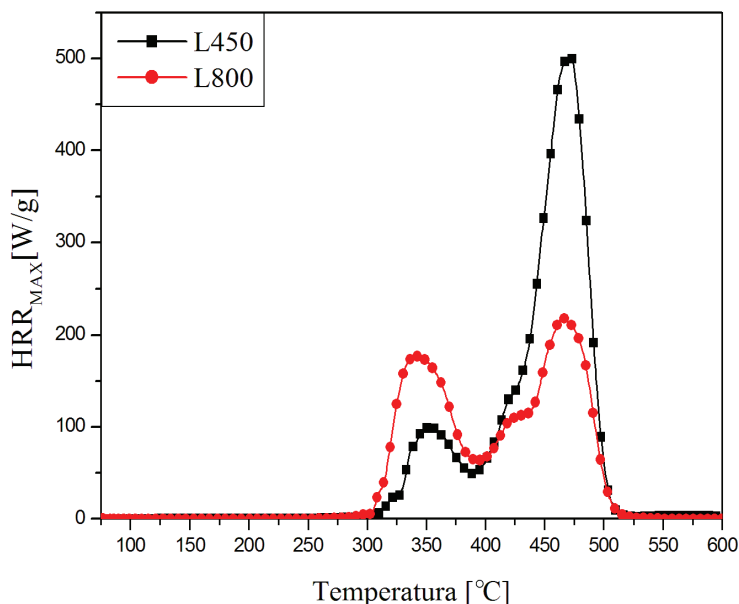
Próbka	Energia aktywacji destrukcji kJ/mol			
	Metoda Flynn-Wall-Ozawy		Metoda Kissingera	
	$E_{a, I}$ [kJ/mol]	$E_{a, II}$ [kJ/mol]	$E_{a, I}$ [kJ/mol]	$E_{a, II}$ [kJ/mol]
L450/NBR30	142,3	237,8	140,3	237,3
L450/NBR30/CM50	150,1	239,2	152,2	240,1
L450/NBR30/Mg80	152,2	275,4	153,0	276,3
L800/NBR30	161,7	227,6	160,9	228,1
L800/NBR30/CM50	170,1	225,0	171,2	225,1
L800/NBR30/Mg80	177,3	240,5	177,8	241,1



Rys. 32. Krzywe termiczne usieciowanej mieszaniny L800/NBR30/Mg80

2.6. Palność oraz zagrożenie pożarowe kauczków EVM oraz ich usieciowanych mieszanin z NBR

Na podstawie wyników badań palności uzyskanych przy wykorzystaniu mikrokalorymetru (FAA firmy Fire Testing Technology), stwierdzono, iż kauczuk L450 zalicza się do materiałów o dużym zagrożeniu pożarowym. Maksymalna szybkość wydzielania ciepła podczas spalania tego elastomeru wynosi 496,9 W/g. Natomiast zagrożenie pożarowe związane z Levaprenem L800 jest znacznie mniejsze. W jego przypadku wartość HRR_{max} wynosi 172,1 W/g (tabela 18, rys. 33).



Rys. 33. Wpływ budowy chemicznej kauczków EVM na wartość parametru HRR_{MAX}

Szybkość wydzielania ciepła, podczas pierwszego etapu rozkładu termicznego badanych elastomerów HRR_I , związana z intensywnością procesów deacetylacji Levaprenu L800, jest znacznie większa niż Levaprenu L450, jednak wartość parametru HRR_{II} , który wskazuje między innymi na stopień zcyklizowania pozostałości po pierwszym etapie rozkładu termicznego jest w przypadku L800 zdecydowanie mniejsza (tabela 18).

Tabela 18. Wpływ budowy chemicznej nieusieciowanych oraz usieciowanych kauczków EVM i NBR na wartość parametrów zagrożenia pożarowego

Próbka	HRR_{max} [W/g]	HRR_I [W/g]	HRR_{II} [W/g]	T_z [°C]	THR [kJ/g]	HRC [J/g×K]
L450	496	98	499	410	31,5	494
L800	172	176	218	411	24,3	214
NBRDCP (NN)	472	—	—	357	34,0	479
L450DCP	406	123	469	411	30,5	402
L800DCP	154	133	185	428	23,3	188

NBR DCP (NN) – kauczuk nitylowy usieciowany nadtlakiem dikumylu,

HRR_{max} – maksymalna szybkość wydzielania ciepła,

HRR_I – maksymalna szybkość wydzielania ciepła podczas pierwszego etapu rozkładu termicznego,

HRR_{II} – maksymalna szybkość wydzielania ciepła podczas drugiego etapu rozkładu termicznego,

THR – całkowite wydzielone ciepło,

HRC – pojemność cieplna.

Palność kauczków etylenowinylooctanowych zależy bezpośrednio od zawartości merów winylooctanowych w ich makrocząsteczkach. W wyniku procesu deacetylacji powstają, ciężkie pary kwasu octowego, które rozcieńczają palne, często toksyczne produkty ich rozkładu termicznego. Wraz ze wzrostem zawartości merów winylo-octanowych w makrocząsteczkach badanych kauczków EVM, intensyfikacji ulegają również procesy karbonizacji oraz cyklizacji. Świadczy o tym energia aktywacji procesu rozkładu termooksydacyjnego zwęgliny (spalanie), która dla L450 wynosi 140,2 kJ/mol, natomiast dla L800 148,1 kJ/mol [75].

Usieciowanie EVM, przy wykorzystaniu nadtlenu organicznego, w niewielkim stopniu wpływa na parametry związane z ich zagrożeniem pożarowym. Usieciowane elastomery charakteryzują się niewiele mniejszymi wartościami całkowitego wydzielonego ciepła (THR) oraz HRR_{max} , w stosunku do nieusieciowanych. W przypadku usieciowanego kauczuku L800 istotnie wzrasta jednak temperatura jego zapłonu T_z , w stosunku do nieusieciowanego (tabela 18). Należy jednak zauważyć, iż w wyniku usieciowania pojemność cieplna HRC, świadcząca między innymi o długości czasu, w którym materiał poddany ekspozycji na działanie zewnętrznego źródła ciepła nie ulega rozkładowi, zarówno w przypadku jednego, jak i drugiego kauczuku uległa znacznemu zmniejszeniu.

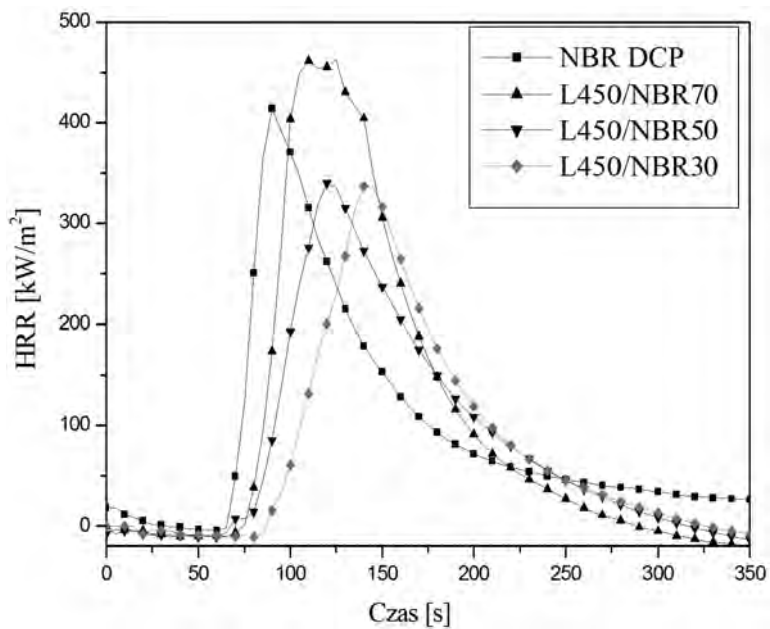
2.7. Zagrożenie pożarowe usieciowanych mieszanin EVM/NBR

W celu określenia zagrożenia pożarowego uzyskanych materiałów, w warunkach pożaru, próbki usieciowanych mieszanin zbadano przy wykorzystaniu kalorymetru stożkowego firmy FTT (tabela 19).

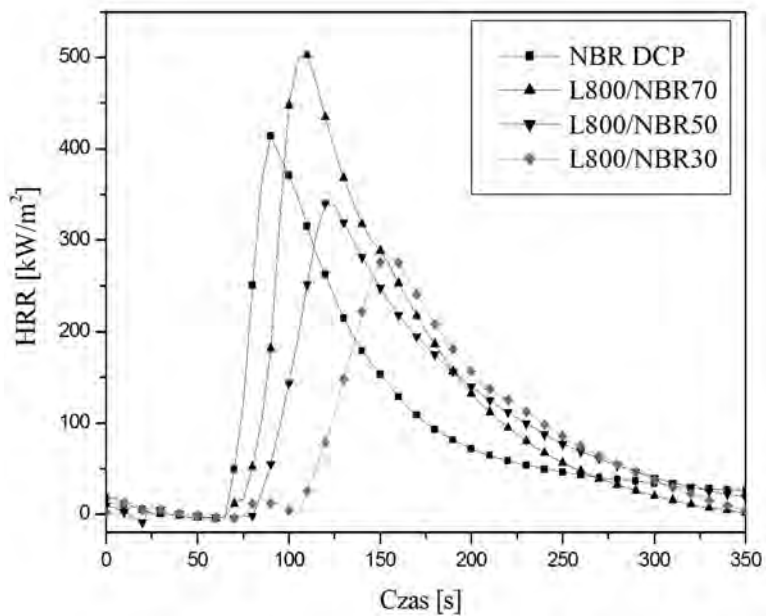
Tabela 19. Wyniki palności usieciowanych mieszanin kauczków EVM i NBR uzyskane metodą kalorymetrii stożkowej

Próbka	TTI [s]	THR [MJ/m ²]	HRR [kW/m ²]	HRR_{max} [kW/m ²]	EHC [MJ/kg]	EHC_{max} [MJ/kg]	Ubytek masy [%]	MLR [g/m ² ×s ⁻¹]
NBR DCP	60	24,1	290	414	25,3	52,4	98,9	29,6
L450/NBR30	76	27,3	78	326	13,8	73,9	91,7	13,5
L450/NBR50	61	29,6	92	340	12,7	76,5	87,0	13,0
L450/NBR70	62	37,2	172	463	19,4	74,9	81,8	20,3
L800/NBR30	92	27,3	95	283	11,4	70,7	98,4	17,2
L800/NBR50	71	34,8	104	340	15,7	61,8	100	15,7
L800/NBR70	58	40,7	180	503	19,2	78,3	91,3	19,8

Z uzyskanych wyników badań wynika, iż spośród badanych kompozytów kauczków L450/NBR oraz L800/NBR, najmniejszym zagrożeniem pożarowym, wyrażonym: czasem do zapłonu, całkowitym wydzielonym ciepłem, szybkością wydzielania ciepła oraz maksymalną szybkością wydzielania ciepła, a także efektywnym ciepłem spalania oraz szybkością ubytku masy, charakteryzują się mieszaniny L450/NBR30 oraz L800/NBR30 (tabela 19, rys. 34, 35).



Rys. 34. Szybkość wydzielania ciepła podczas spalania usieciowanych mieszanin kauczuku L450/NBR



Rys. 35. Szybkość wydzielania ciepła podczas spalania usieciowanych mieszanin kauczuku L800/NBR

Znacznie ograniczone zagrożenie pożarowe kompozytów L450/NBR30 oraz L800/NBR30, w stosunku do pozostałych mieszanin, wynika z większego stężenia w jednostce objętości, merów winylo-octanowych, które w podwyższonej temperaturze ulegają procesowi deacetylacji, uwalniając pary kwasu octowego, które następnie rozcieńczają palne, toksyczne produkty rozkładu termicznego mieszanin (schemat 1).

Palność oraz zagrożenie pożarowe usieciowanych mieszanin L450/NBR30 oraz L800/NBR30 zmniejsza się pod wpływem bezhalogenowych antypirenow (tabela 20, 21).

Tabela 20. Wyniki palności uzyskane metodą kalorymetrii stożkowej usieciowanych mieszanin zawierających antypiren

Próbka	TTI [s]	THR [MJ/m ²]	HRR [kW/m ²]	HRR _{max} [kW/m ²]	EHC [MJ/kg ¹]	EHC _{max} [MJ/kg ¹]	Ubytek masy [%]	MLR [g/m ² ×s ¹]
L450/NBR 30	76	27,3	78	326	13,8	73,9	91,7	13,5
L450/NBR30/ CM50	123	10,8	15	119	3,35	25,7	92,7	9,81
L450/NBR/30/ Mg60	126	12,0	15	155	3,81	64,8	70,9	11,3
L450/NBR30/ Mg80	126	11,6	20	125	5,38	35,1	65,6	10,6
L800/NBR30	92	27,3	95	283	11,4	70,7	98,4	17,2
L800/NBR30/ CM50	92	9,1	26	106	4,46	24,9	86,2	11,5
L800/NBR30/ Mg60	98	10,2	28	93	5,43	48,5	69,0	10,5
L800/NBR30/ Mg80	105	6,9	13	56	2,45	18,9	66,1	8,9

Z punktu widzenia ograniczenia palności, istotne znaczenie odgrywa zarówno pozostałość po spaleniu (parametr P_{700}), jak również pozostałość po rozkładzie termicznym (P_w) (tabela 16). Temu ostatniemu parametrowi przypisuje się coraz większą rolę. Za najbardziej efektywne antypireny uważa się bowiem te, które podczas spalania materiałów polimerowych powodują tworzenie się zwęglonej pozostałości zamiast lub przy minimalnym udziale produktów pirolizy [81].

Analiza porównawcza wyników badań uzyskanych metodą analizy termicznej w atmosferze powietrza (tabela 16) prowadzi do wniosku, iż cyjanuran melaminy nie wywiera istotnego wpływu na pozostałość po rozkładzie termicznym badanych kompozytów w porównaniu z wodorotlenkiem magnezu, co jest spowodowane znacznie zróżnicowaną stabilnością termiczną zastosowanych antypirenow. Jednak każdy z tych antypirenow znacząco zmniejsza palność uzyska-

nych materiałów polimerowych. Pod wpływem cyjanuranu melaminy, kompozyt L450/NBR30 gaśnie po upływie 62 sekund (tabela 21), natomiast w obecności wodorotlenku magnezu po 47 sekundach.

Zwiększenie zawartości $Mg(OH)_2$ w badanej mieszaninie z 60 do 80 cz. wag., prowadzi do uzyskania materiału niepalnego (tabela 21). Niezależnie od rodzaju i zawartości antypirenu, usieciowany kompozyt L800/NBR30 nie ulega zapaleniu (tabela 21).

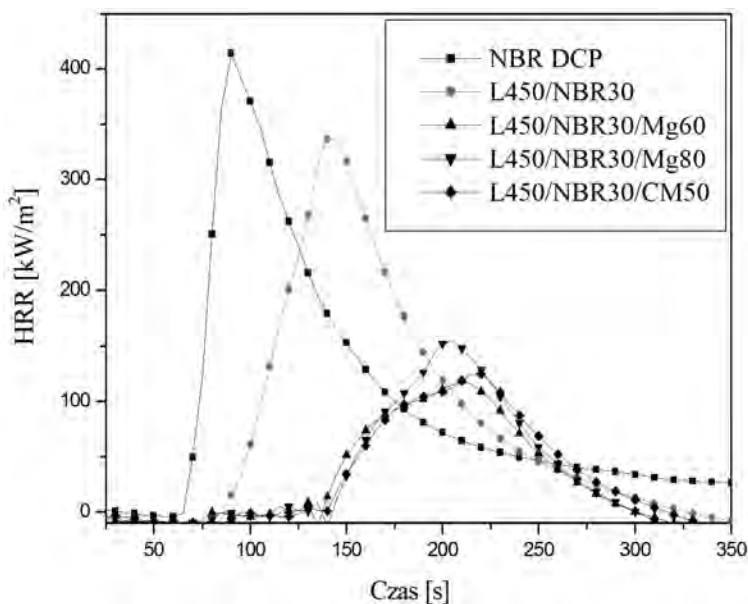
Tabela 21. Palność badanych mieszanin

Próbka	Czas spalania w powietrzu ts, [s]	Wskaźnik tlenowy (OI)
L450/NBR30 DCP	549	0,251
L450/NBR30/CM50	62 ^{1, 2)}	0,285
L450/NBR30/Mg60	47 ^{1, 2)}	0,353
L450/NBR30/Mg80	— ³⁾	0,392
L800/NBR30	232 ^{1, 2)}	0,280
L800/NBR30/CM50	— ^{1, 3)}	0,351
L800/NBR30/Mg60	— ^{1, 3)}	0,380
L800/NBR30/Mg80	— ^{1, 3)}	0,434

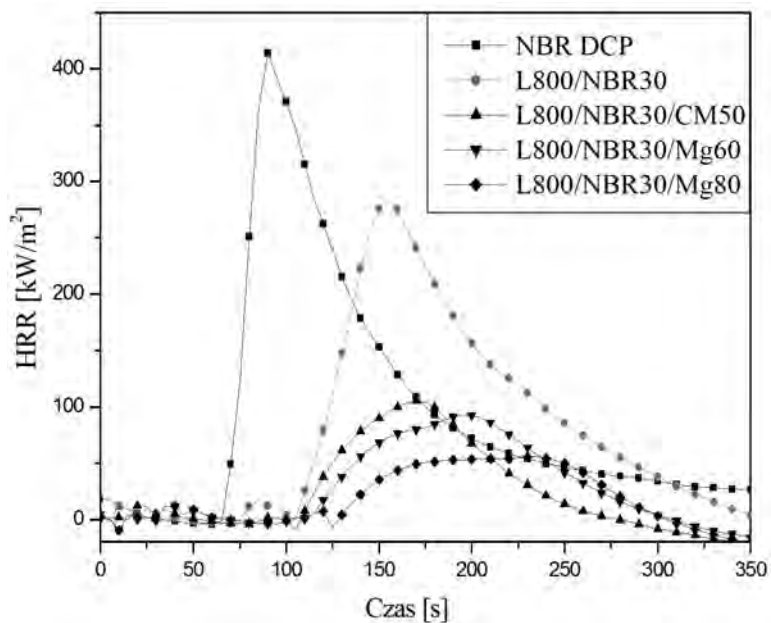
¹⁾ czas działania płomienia palnika gazowego na próbkę wynosił 30 s,

²⁾ próbka samogasnąca,

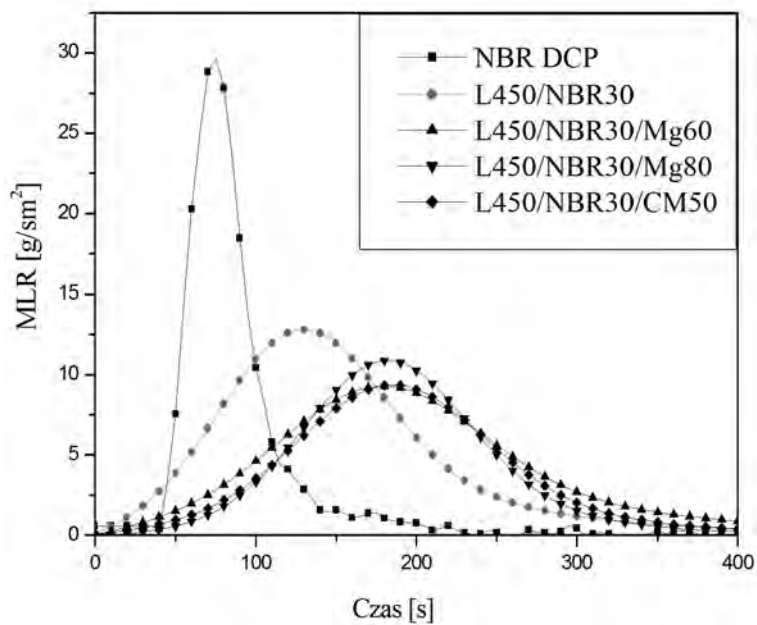
³⁾ próbka niepalna.



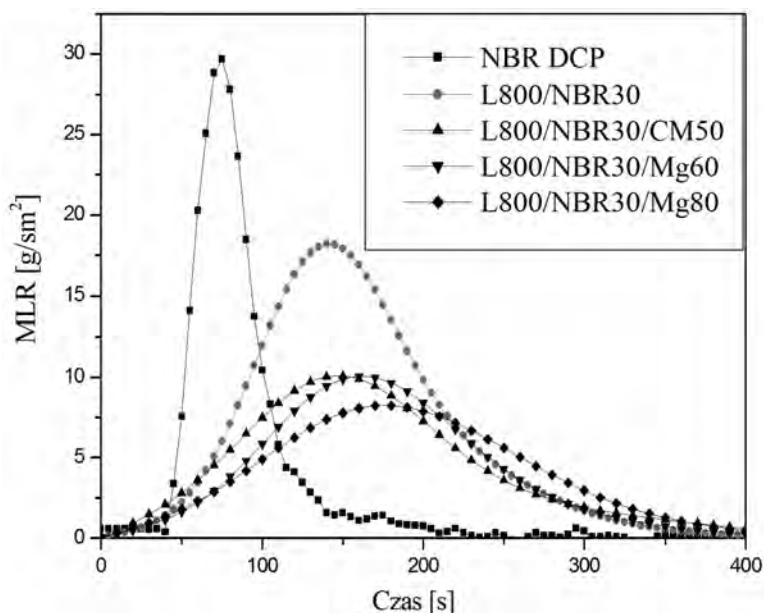
Rys. 36. Krzywe HRR usieciowanych mieszanin kauczków NBR i L450 zawierających antypiren



Rys. 37. Krzywe HRR usieciowanych mieszanin kauczuków NBR i L800 zawierających antypiren



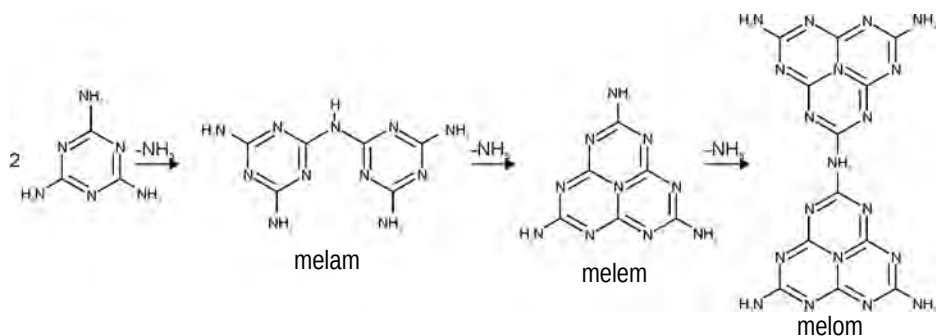
Rys. 38. Krzywe HRR usieciowanych mieszanin kauczuków NBR i L450 zawierających antypiren



Rys. 39. Krzywe MLR usieciowanych mieszanin kauczków NBR i L800 zawierających odpowiedni antypiren

Należy także podkreślić, że uzyskane, samowygaszające się materiały polimerowe ulegały zapaleniu w powietrzu pod wpływem działania źródła ognia w ciągu 30 sekund. Również otrzymane, niepalne materiały polimerowe nie paliły się i nie żarzyły pod wpływem 30-sekundowego działania płomienia palnika gazowego.

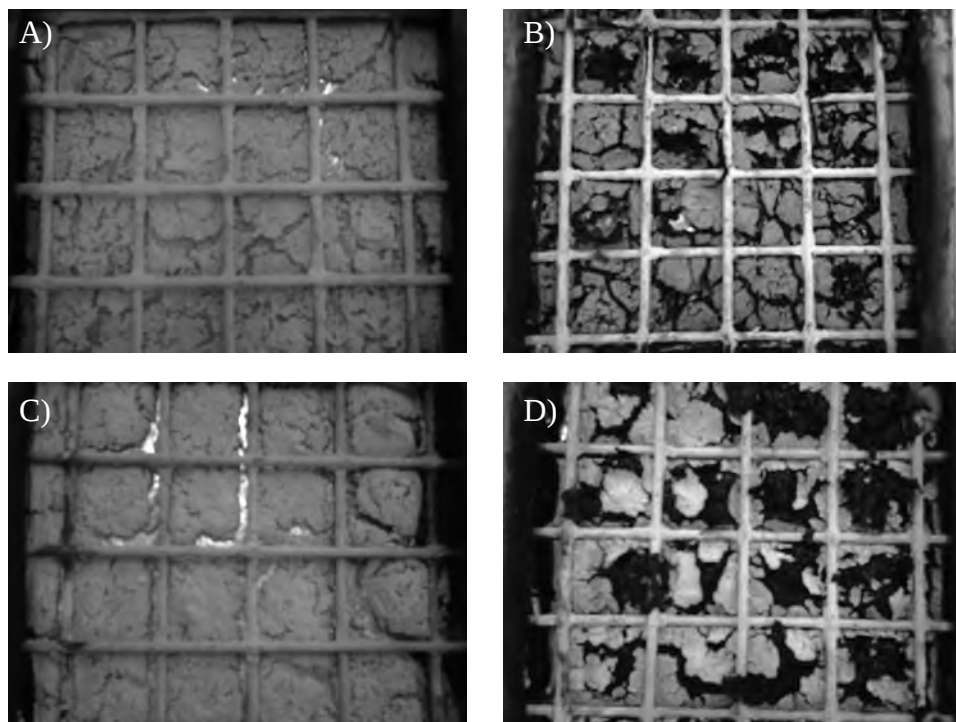
Biorąc pod uwagę ilość wprowadzonego do mieszaniny antypirenu oraz takie parametry zagrożenia pożarowego, jak: całkowite wydzielone ciepło, szybkość wydzielania ciepła oraz szybkość ubytku masy, należy stwierdzić, iż cyjanuran melaminy wykazuje zbliżoną efektywność w ograniczaniu zagrożenia pożarowego co wodorotlenek magnezu (tabela 20, rys. 36-39).



Schemat 2. Endotermiczny rozkład melaminy [116]

Ograniczenie zagrożenia pożarowego mieszanin pod wpływem zastosowania bezhalogenowych antypirenów, może być wynikiem działania tych związków zarówno w fazie gazowej, jak i stałej.

Antypiretyczne działanie cyjanuranu melaminy związane jest z jego rozkładem endotermicznym (efekt chłodzenia próbki), wydzieleniem niepalnego amoniaku oraz tworzeniem produktów kondensacji, takich jak: melam, melem, melom, których obecność w warstwie granicznej, tworzącej się podczas spalania mieszaniny elastomerowej, utrudnia transport masy i energii pomiędzy fazą stałą i gazową (schemat 2, rys. 40 A, C) [82, 83].



Rys. 40. Pozostałość po spaleniu usieciowanych mieszanin:
A) L450/NBR30/CM50, B) L450/NBR30/Mg80, C) L800/NBR30/CM50,
D) L800/NBR30/Mg80

Para wodna uwolniona podczas rozkładu wodorotlenku magnezu zmniejsza bilans energetyczny spalanego materiału, rozcieńcza lotne produkty destrukcji kompozytu, zmniejszając stężenie gazów palnych [80, 84]. Powstały w wyniku rozkładu $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tlenek magnezu, sprzyja procesom karbonizacji na powierzchni spalanego materiału (rys. 40 B, D).

2.8. Toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania kauczków EVM, ich wulkanizatów oraz usieciowanych mieszanin EVM/NBR

Z przeglądu literatury źródłowej wynika, że przyczyną 55-75% wszystkich wypadków śmiertelnych podczas pożarów jest zatrucie produktami spalania i rozkładu termicznego oraz dymem.

Z danych zamieszczonych w tabeli 22 wynika, iż zagrożenie pożarowe, związane z emisją kancerogennych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA, zarówno w przypadku Levaprenu L450 jak i L800 jest znikome. Natomiast wprowadzenie do matrycy tych elastomerów kauczuku NBR, powoduje zdecydowany wzrost toksyczności gazowych produktów powstających podczas ich rozkładu termicznego i spalania. W trakcie oksydacyjnego rozkładu mieszaniny L450/NBR stwierdzono obecność gazowych, silnie kancerogennych WWA, takich jak: benzo(a)piren czy dibenzo(a,h)antracen.

Wzrost toksyczności gazowych produktów rozkładu badanych mieszanin w stosunku do wyjściowych Levaprenów związany jest ze znacznym stężeniem merów butadienowych w matrycy kauczuku NBR.

Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, iż stężenie WWA podczas rozkładu oksydacyjnego usieciowanych mieszanin jest zdecydowanie mniejsze niż podczas rozkładu usieciowanego kauczuku NBR (tabela 8, 22).

Tabela 22. Wyniki stężenia WWA w gazowych produktach rozkładu termicznego

µg/g próbki	L450	L800	L450DCPNBR	L800DCPNBR
naftalen	0	0	0	0
acenaftylen	1,63	0	1,31	1,195
acenaften	0	0	0	0
fluoren	0,86	0,79	0,85	0,49
fenantren	2,46	2,79	4,09	1,71
antracen	2,75	3,47	2,47	1,85
fluoranten	1,60	1,81	7,54	1,84
piren	1,90	0	4,961	1,63
benzo(a)antracen	0	0	3,91	0
benzo(b)fluoranten	0	0	0	0
benzo(k)fluoranten	0	0	3,87	3,24
chryzen	0	0	3,66	2,98
benzo(a)piren	0	0	2,63	0
dibenzo(a,h)antracen	0	0	2,32	0
benzo(g,h,i)perylen	0	0	0	0
indeno(1,2,3-cd)piren	0	0	0	0

Zastosowane związki zmniejszające palność zdecydowanie wpływają na ograniczenie toksyczności gazowych produktów tworzących się w wyniku rozkładu termicznego i spalania badanych materiałów elastomerowych określonej wskaźnikiem W_{LC50SM} .

W tabeli 23 przedstawiono emisję sześciu najbardziej szkodliwych dla organizmów żywych gazów, powstających podczas rozkładu zarówno mieszaniny L800/NBR30, jak również kompozytów L800/NBR30/CM50 oraz L800/NBR30/Mg80. Należy stwierdzić, że w obecności bezhalogenowych antypirenów znacząco zmniejszyła się emisja właściwa szczególnie toksycznego CO, a także HCN w stosunku do próbki L800/NBR30.

Tabela 23. Emisja gazowych, toksycznych produktów powstających podczas rozkładu termicznego badanych mieszanin

Próbka	Tr [°C]	Emisja [g/g]					
		CO	CO ₂	HCN	NO ₂	HCl	SO ₂
L800/NBR30	450	0,015	0,05	0,0024	0,00001	0,00005	0,0001
	550	0,108	1,519	0,0072	0,00002	0,0013	0,0001
	750	0,084	1,938	0,0031	0,00002	0,0018	0,0001
L800/NBR30 / CM50	450	0,012	0,153	0,0004	0,00002	0,0019	0,0001
	550	0,063	0,1619	0,0006	0,00009	0,0024	0,0001
	750	0,023	1,943	0,001	0,00014	0,0018	0,0001
L800/NBR30 / Mg80	450	0,0012	0,073	0,0026	0,00001	0,0007	0,0001
	550	0,092	0,6	0,0017	0,00004	0,0003	0,0000
	750	0,006	1,370	0,0003	0,00004	0,0000	0,0001

Tr – temperatura rozkładu.

Bez wątpienia mniejsza emisja tych gazów wynika przede wszystkim z emisji gazów biologicznie obojętnych, np. pary wodnej.

Należy również podkreślić, iż w wyniku spalania kompozytu napełnionego cyjanuranem melaminy (związek zawierający 60-70% wag. azotu) emisja właściwa NO₂ wzrosła w bardzo niewielkim stopniu.

Na podstawie wartości wskaźników toksykometrycznych, produkty powstające podczas rozkładu kompozytów L800/NBR30 należy zaliczyć do toksycznych, natomiast powstające w wyniku rozkładu kompozytów napełnionych zastosowanymi antypirenami do umiarkowanie toksycznych (tabela 24).

Wyniki badań laboratoryjnych nie odzwierciedlają w pełni rzeczywistego zagrożenia, a więc takiego, jakie występuje w warunkach naturalnych podczas pożaru. Pozwalają one jednak na przeprowadzenie analizy porównawczej wyników spalania różnych materiałów w jednakowych warunkach, co daje podstawę do oceny, który materiał stanowi większe zagrożenie dla człowieka i środowiska w czasie pożaru.

Tabela 24. Wartości wskaźników toksykometrycznych wyznaczone w trakcie rozkładu termicznego badanych mieszanin

Próbka	Tr [°C]	W _{LC50} [g/m ³]						W _{LC50M}	W _{LC50SM}
		CO	CO ₂	HCN	NO ₂	HCl	SO ₂		
L800/NBR30	450	245	3908	67	19358	2009	14000	50,2	27,0
	550	35	129	22	10968	777	14000	12,0	
	750	45	101	52	10094	556	14000	18,7	
L800/NBR30 /CM50	450	320	1280	364	12202	529	14000	115,0	62,1
	550	59	121	255	2393	421	14000	31,4	
	750	165	101	155	1485	547	14000	40,1	
L800/NBR30 /Mg80	450	304	2682	62	18645	1340	14000	48,2	56,2
	550	41	328	96	12105	3836	14000	26,0	
	750	620	143	568	5786	197037	14000	94,4	

ROZDZIAŁ 3

WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE I PALNOŚĆ KOMPOZYTÓW I NANOKOMPOZYTÓW ELASTOMEROWYCH

W ciągu ostatnich lat daje się zauważyć gwałtowny wzrost zainteresowania materiałami elastomerowymi o specjalnych właściwościach, odpornych na działanie znacznie obniżonej lub podwyższonej temperatury, trudno zapalnych, charakteryzujących się odpowiednią wytrzymałością mechaniczną. Szczególnego znaczenia nabiera problem ograniczonej palności wyrobów polimerowych, co wynika przede wszystkim z ochrony zdrowia i życia, ale również ze względów ekonomicznych. Dużą wagę przywiązuje się zatem do procesów, jakim ulegają polimery w podwyższonej temperaturze oraz zjawisk towarzyszących ich spalaniu, tj. wydzielaniu ciepła, substancji trujących, emisji dymu, rozprzestrzenianiu się płomienia i żarzenia.

Wzrost odporności materiałów elastomerowych na działanie ognia można uzyskać przez zastosowanie napelniaczy o rozmiarach nanoskopowych.

Właściwości kompozytów/nanokompozytów elastomerowych zależą od parametrów fizykochemicznych składników, tj. od wielkości powierzchni kontaktu fazy ciągłej (polimeru) i fazy rozproszonej (napelniacza) oraz od charakteru oddziaływań międzyfazowych. Z danych literaturowych wynika, iż właściwości kompozytu ulegają poprawie, gdy wzrasta współczynnik kształtu napelniacza oraz gdy maleje jego wymiar poprzeczny. Zwiększa się wówczas powierzchnia właściwa napelniacza oraz suma sił oddziaływań między jego cząsteczkami a polimerem [27, 28].

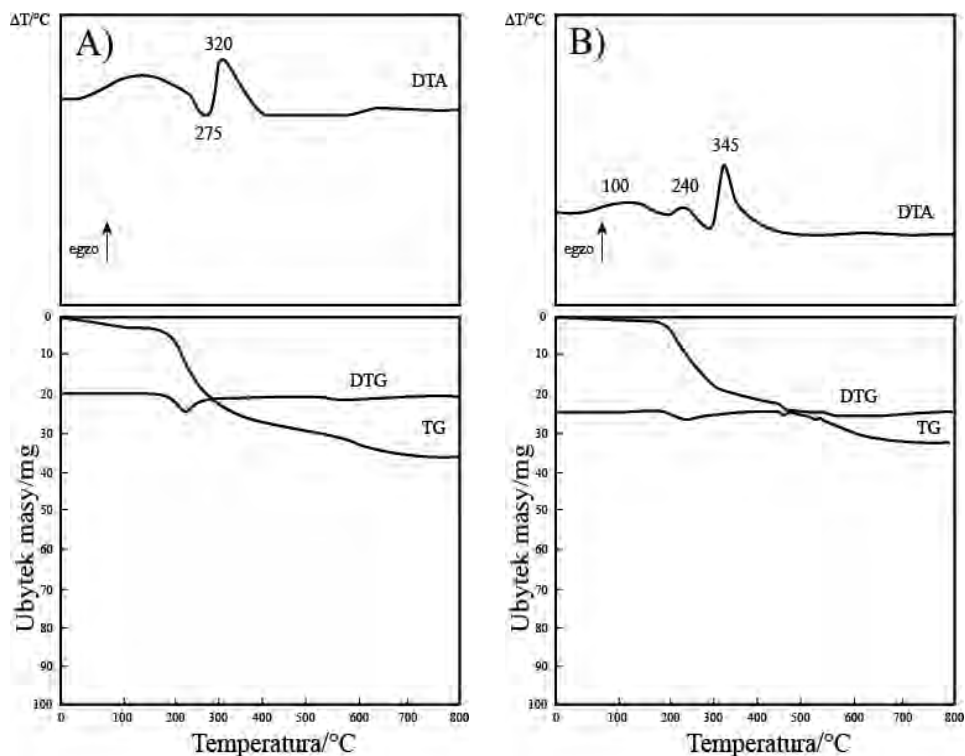
Wprowadzone do matrycy elastomeru nanocząstki generują zdecydowanie silniejsze oddziaływanie napelniacz-napelniacz w porównaniu do konwencjonalnych napelniaczy. Powyżej krytycznego napelnienia, rozszerzające się wzajemne oddziaływania typu napelniacz-napelniacz prowadzą do powstania wewnętrznej trójwymiarowej sieci przestrzennej, która jest odpowiedzialna za wzrost lepkości ciekłych destruktywów powstających podczas rozkładu termicznego większości polimerów. Właściwości reologiczne ciekłych produktów rozkładu termicznego w większości są zbliżone do żelu, co powoduje, że szybkość ich dyfuzji do strefy płomienia radykalnie maleje w porównaniu do destruktywów polimerów nienapelnionych. W wyniku procesów zestalania tworzą one również warstwę ochronną na powierzchni polimeru [28].

Zwiększeniu stabilności termicznej polimeru oraz ograniczeniu jego palności sprzyja także ograniczenie ruchliwości segmentalnej makrocząsteczek, w wyniku wzajemnych oddziaływań polimer-napelniacz.

W rozdziale tym przedstawiono systematyczne badania wpływu zmodyfikowanego montmorylonitu, ale także haloizytu, attapulgitu, nanowłókna węglowego oraz wzajemnych oddziaływań pomiędzy tymi napelniającymi na właściwości termiczne i palność kauczków powszechnie wykorzystywanych w przemyśle gumowym, tj. NBR i SBR.

3.1. Nanokompozyty NBR/MMT

Z analizy krzywych TG zastosowanych Nanobentów ZS, ZW, ZR oraz Nanofili N2, N5, N15 wynika, że ulegają one częściowemu czteroetapowemu rozkładowi w zakresie temperatury 50-650°C [85, 87]. Pierwszy etap rozkładu termicznego modyfikowanych nanoglinek, występujący w $\Delta T_1 = 50-180^\circ\text{C}$, któremu towarzyszy zarejestrowana na krzywej DTA, rozmyta egzotermiczna przemiana, spowodowany jest desorpcją wody fizycznie związanej oraz małowcząsteczkowych substancji modyfikujących znajdujących się na powierzchni nanododatków (rys. 41) [59, 85].



Rys. 41. Krzywe DTA, TG i DTG napelniaaczy warstwowych A) ZS, B) N5 [59, 85]

Do modyfikacji nanoglinek wykorzystano organiczne sole amonowe, charakteryzujące się małą stabilnością termiczną. Degradacja termiczna zastosowanych modyfikatorów zachodzi na drodze eliminacji Hofmana, bądź reakcji substytucji nukleofilowej S_N2 [88-90]. W zależności od budowy łańcucha węglowego przyłączonego do atomu azotu, w zastosowanych organicznych solach amonowych, proces ten rejestrowany jest na krzywych TG badanych nanododatków w zakresie temperatury $\Delta T_2 = 180-300^\circ\text{C}$. Maksymalna szybkość rozkładu, organicznie zmodyfikowanych krzemianów warstwowych, występuje w $T = 275^\circ\text{C}$, w przypadku Nanobentów oraz w $T = 240^\circ\text{C}$ w przypadku Nanofili.

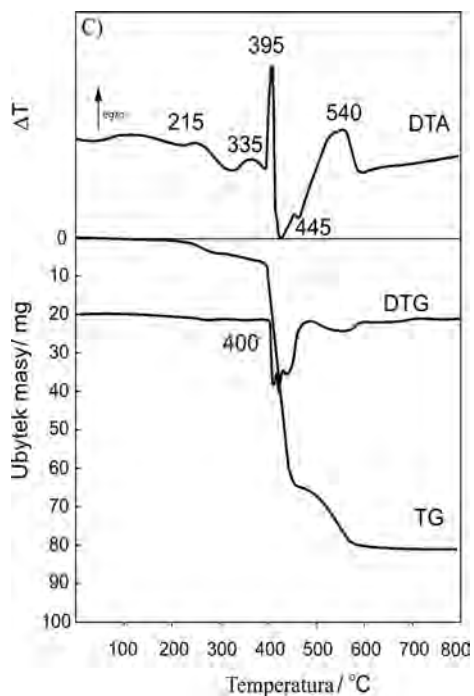
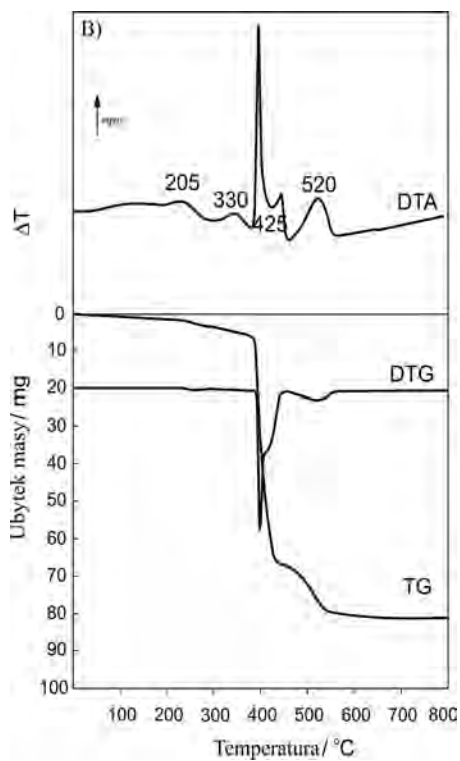
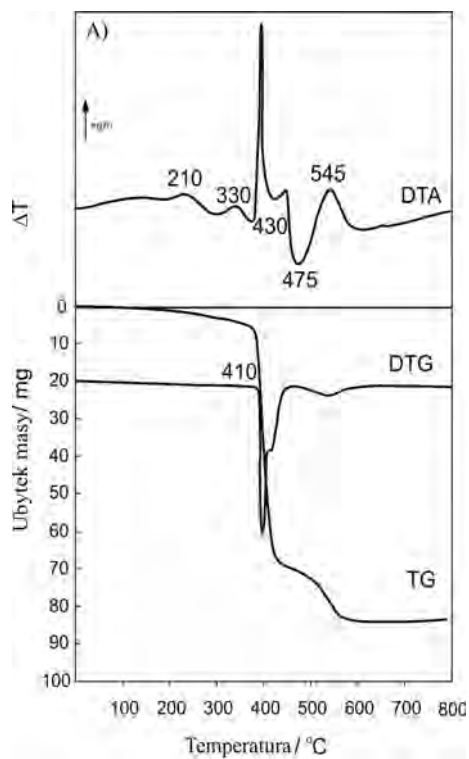
W początkowym etapie rozkładu termicznego badanych montmorylonitów, powstają i ulegają desorpcji z powierzchni badanych glinokrzemianów małowielko-
ściowe związki aminowe i olefinowe, pochodzące z rozkładu modyfikatora amonowo-organicznego, które jednocześnie inicjują proces odszczepienia kwasowego atomu wodoru z powierzchni montmorylonitu, do której następnie przyłącza się kation amonowy. Obecność kwasowego protonu H^+ wpływa na reakcje chemiczne tj. głównie reakcje degradacji, ale także cyklizacji nanokompozytu w podwyższonej temperaturze [59, 87, 91]. Procesom tym towarzyszy znaczny ubytek masy, wynoszący od 11% początkowej masy próbki w przypadku ZR i ZW do 23% w przypadku ZS i N15. Wraz ze wzrostem temperatury do $300-500^\circ\text{C}$ ΔT_3 również związki organiczne o większej masie cząsteczkowej ulegają desorpcji z powierzchni glinokrzemianu [59].

Ostatni etap rozkładu termicznego badanych nanoglinek mający miejsce w zakresie temperatury $\Delta T_4 = 500-650^\circ\text{C}$ związany jest z procesami dehydratacji wody chemicznie związanej z powierzchnią montmorylonitu [59, 85].

Z analizy krzywych DTA wynika, iż charakter przemian chemicznych nanokompozytów kauczuku nitrilowego, niezależnie od budowy sieci przestrzennej oraz rodzaju i zawartości montmorylonitu, jest podobny. Obecność nanoglinki wywiera niewielki wpływ na temperaturę poszczególnych przemian zachodzących w usieciowanym kauczuku NBR (rys. 42, tabela 25, 26) [85].

Wyniki analizy derywatograficznej zamieszczone w tabelach 25 i 26 wskazują, że zastosowane nanododatki nie wpływają jednoznacznie na stabilność termiczną badanych wulkanizatów. NanoBenty ZS, ZW oraz ZR niezależnie od budowy sieci przestrzennej kauczuku NBR, nie zmieniają jego stabilności termicznej określonej wskaźnikiem T_{50} (tabela 26) [85]. Należy jednak podkreślić, że pod wpływem NanoBentów zwiększa się wskaźnik stabilności termicznej T_5 badanych kompozytów, a szczególnie kompozytów siarkowych (tabela 25 i 26).

Nanododatki N2, N5 oraz N15 nie wywierają pozytywnego wpływu na stabilność termiczną, określoną wskaźnikami T_5 i T_{50} , kauczuku nitrilowego. Prawdopodobnie w ten sposób zaznacza się obecność kwasowego atomu wodoru, odłączonego od powierzchni OLS (ang. *organic layer silicate*), który inicjuje reakcje degradacji termicznej elastomeru zawartego w nanokompozytach zawierających odpowiedni Nanofil [59, 85].



Rys. 42. Krzywe DTA, TG, DTG A) wulkanizatu NN, B) wulkanizatu NN zawierającego 8 cz. wag. Nanofilu 2, C) wulkanizatu NS zawierającego 8 cz. wag. Nanofilu 2 [85]

Tabela 25. Właściwości termiczne wulkanizatów nadtlenkowych kauczuku NBR [85, 86]

Próbka	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	dm/dt [%/min]	T _{RMAX} [°C]	Pw [%]
NN	350	420	70	410	23
NN 3 ZS	370	420	48	390	29
NN 5 ZS	365	420	49	390	25
NN 8 ZS	360	415	45	395	28
NN 3 ZW	365	415	39	395	39
NN 5 ZW	330	415	41	395	41
NN 8 ZW	375	420	46	390	46
NN 3 ZR	375	415	49	390	27
NN 5 ZR	370	415	50	390	25
NN 8 ZR	380	420	48	390	28
NN 3 N2	340	415	65	400	23
NN 5 N2	325	410	49	405	25
NN 8 N2	325	410	77	410	25
NN 3 N5	340	410	78	410	22
NN 5 N5	350	410	69	410	24
NN 8 N5	345	410	56	405	24
NN 3 N15	335	415	64	405	21
NN 5 N15	340	415	83	405	23
NN 8 N15	315	410	63	400	23

3, 5, 8 cz. wag. nanododatku na 100 cz. wag. kauczuku.

Tabela 26. Właściwości termiczne wulkanizatów siarkowych kauczuku NBR [85, 86]

Próbka	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	dm/dt [%/min]	T _{RMAX} [°C]	Pw [%]
NS	315	405	52	395	23
NS 3 ZS	370	415	38	390	31
NS 5 ZS	350	415	31	390	31
NS 8 ZS	365	415	29	400	30
NS 3 ZW	350	420	38	390	29
NS 5 ZW	345	415	36	390	32
NS 8 ZW	345	410	38	400	28
NS 3 ZR	360	410	38	385	28
NS 5 ZR	350	415	42	400	31
NS 8 ZR	340	415	39	400	33
NS 3 N2	320	415	44	395	27
NS 5 N2	270	405	33	390	26
NS 8 N2	300	410	41	395	28
NS 3 N5	310	405	46	390	25
NS 5 N5	330	415	39	400	24
NS 8 N5	275	405	34	390	23
NS 3 N15	290	405	30	395	21
NS 5 N15	320	400	38	395	23
NS 8 N15	310	405	26	400	23

Wpływ zastosowanych nanonapełniaczy na szybkość rozkładu termicznego dm/dt, jest zróżnicowany. NanoBenty ZS, ZW oraz ZR, niezależnie od sposobu usieciowania kauczuku NBR, wyraźnie zmniejszają wartość parametru dm/dt, badanych kompozytów. Zastosowane Nanofile zmniejszają szybkość rozkładu termicznego wulkanizatów siarkowych, natomiast w przypadku wulka-

nizatów nadtlenkowych badanego kauczuku NBR nie wywierają, tak korzystnego z punktu widzenia ograniczenia ich palności, wpływu na ten parametr termiczny (tabela 25, 26) [85].

Istotny wpływ na palność materiałów elastomerowych wywiera pozostałość po ich rozkładzie termicznym Pw. Wzrost wartości tego parametru termicznego powoduje, że ilość powstających produktów destrukcji przedostających się do płomienia jest mniejsza. Obecność ZS, ZW i ZR, w większości przypadków, wyraźnie zwiększa wartość parametru Pw, zarówno w przypadku elastomeru usieciowanego siarką, jak i nadtlenkiem dikumylu (tabela 25, 26).

Należy zatem stwierdzić, iż zastosowane NanoBenty zwiększają zdolność kauczuku nitrilowego zarówno do procesów cyklizacji termicznej jak i zwęglania. Sprzyja to powstawaniu, podczas spalania kompozytu, stabilnej termicznie warstwy granicznej utrudniającej przepływ masy i energii pomiędzy płomieniem a próbką.

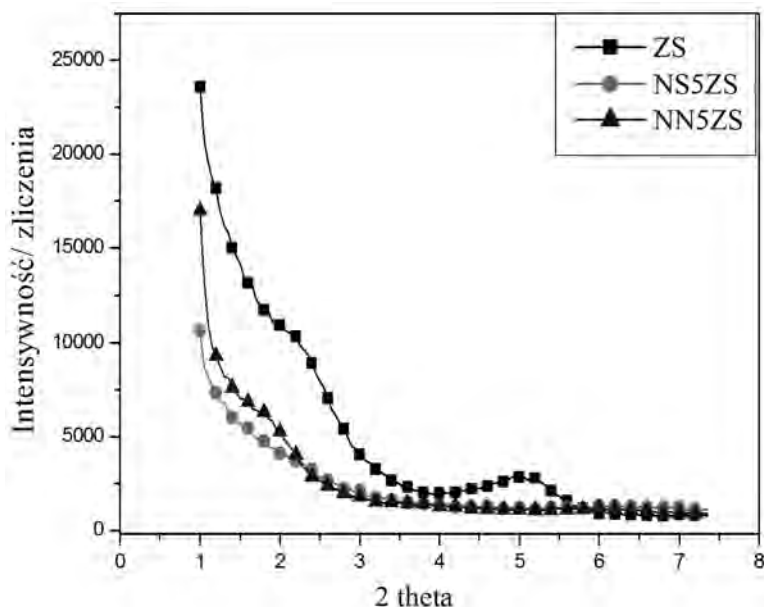
Izolujący charakter warstwy węglowej jest związany z jej morfologią, zależną od zawartości MMT w kompozycie i stopniem jego interkalacji/eksfoliacji. Gdy stopień napełnienia jest mały (1% mas.) dominuje eksfoliacja, ale ilość eksfoliowanej nanoglinki jest niewystarczająca do wytworzenia stabilnej termicznie warstwy węglowej [92]. Wraz ze wzrostem udziału nanoglinki (2-4% mas.) powstaje znacznie większa ilość struktury eksfoliowanej, warstwa węglowa tworzy się łatwiej i efektywniej, i w konsekwencji zwiększa się odporność nanokompozytów na działanie ognia. Gdy stopień napełnienia polimeru gliną przekracza 10% mas., struktura interkalowana dominuje, węgiel tworzy się w dużych ilościach, ale morfologia nanokompozytu nie pozwala na ograniczenie jego palności [59, 87, 93, 94].

Wyniki analizy rentgenograficznej dostarczyły informacji na temat interkalacji/eksfoliacji warstw zmodyfikowanego organicznie montmorylonitu poprzez makrocząsteczki kauczuku NBR (rys. 43).

Pojedynczy pik występujący na krzywej rentgenograficznej nanokompozytu NN5ZS przy kącie $2\theta \approx 1,8^\circ$ (rys. 43) odpowiada odległości 5 nm, co świadczy o zwiększeniu odległości pomiędzy warstwami glinokrzemianu i potencjalnej jego interkalacji poprzez łańcuchy elastomeru. Hiperboliczny kształt krzywej, świadczący o braku wyodrębnionego piku niskich kątów w przypadku NS5ZS dowodzi eksfoliacji Nanobentu ZS przez makrocząsteczki elastomeru. Należy więc sadzić, iż zespół sieciujący zastosowany do wulkanizacji kauczuku NBR, w znaczącym stopniu wpływa na strukturę uzyskanych nanokompozytów [59, 85].

Biorąc pod uwagę wartości parametru Pw, nanokompozytów kauczuku NBR zawierających odpowiedni Nanofil należy sądzić, iż interkalacja/eksfoliacja zastosowanych Nanofili w matrycy badanego kauczuku zachodzi w znacznie mniejszym stopniu w porównaniu z NanoBentami.

Na podstawie wartości wskaźnika tlenowego, jak również czasu spalania w powietrzu badanych nanokompozytów, należy stwierdzić, że zarówno NanoBenty, jak i Nanofile zmniejszają palność usieciowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (tabela 27, 28).



Rys. 43. Krzywe rentgenograficzne NanoBentu ZS oraz zawierających go nanokompozytów

Systematyczny wpływ wzrostu zawartości nanonapełniacza na zmniejszenie palności kauczuku NBR usieciowanego siarką zaznacza się w większości przypadków, a mianowicie NSZS, NSZW, NSZR (tabela 28). Spośród uzyskanych materiałów elastomerowych największymi wartościami OI, ale także najdłuższym czasem spalania w powietrzu charakteryzują się wulkanizaty zawierające NanoBent ZS (tabela 27, 28).

Prawdopodobnie szczególnie długi czas spalania w powietrzu ts, kompozytu NS5ZS może wynikać zarówno z dużego rozsunęcia warstw w zmodyfikowanym montmorylonicie, jak i z eksfoliowanej struktury nanokompozytu (rys. 43) [85].

Wnioski te potwierdzają wcześniejsze badania wykonane przez Kashiwagię i współpracowników. Zaobserwowali oni, że wraz ze wzrostem udziału montmorylonitu, ilość powstających „kłaczków” (ang. *flocules*), podczas bezpłomieniowej gazyfikacji nanokompozytu polimerowego również rosła. Analiza takich „kłaczków” pochodzących z różnych próbek wykazała, iż 80% ich masy stanowiły cząstki nanoglinki, pozostałe natomiast 20% to stabilne termicznie składniki organiczne z możliwymi strukturami grafitowymi. Rozmiary cząstek glinki oraz odległości między warstwami (ang. *platelets*) mieściły się w przedziale 1,3-1,4 nm. Istnieją dwa możliwe mechanizmy, które doprowadziły do kumulacji cząstek glinki na powierzchni spalonej/zgazowywanej próbki. Według pierwszego mechanizmu rozkład termiczny powierzchniowej warstwy polimeru spowodował odsłonięcie niezwiązanych z matrycą polimeru cząstek montmorylonitu, a następnie ich agregację w duże aglomeraty [95].

Inny mechanizm polega na transporcie cząstek glinki, wypychanych z wnętrza próbki na jej powierzchnię, poprzez liczne, wzrastające „bąble” produktów destrukcji. Taki mechanizm prowadzi do powstania struktur przypominających wyspy zamiast jednolitej warstwy ochronnej i ma miejsce przy braku interkalacji/eksfoliacji glinki przez łańcuchy polimeru [95].

Wyniki badań nie wykazały systematycznego wpływu zawartości nanododatku na palność usieciowanego kauczuku nitrylowego. Skomplikowany mechanizm procesów zachodzących podczas spalania kompozytów i nanokompozytów elastomerowych utrudnia również ustalenie dokładnego wpływu poszczególnych parametrów stabilności termicznej na ich palność. Tym niemniej w przypadku wulkanizatów siarkowych przejawia się wyraźny wpływ zmniejszonej szybkości rozkładu termicznego elastomeru w obecności nanododatków oraz zwiększonej pozostałości po tym procesie, na znaczące obniżenie ich palności.

Z przeglądu literatury źródłowej wynika, że glinokrzemiany zawarte w nanokompozytach polimerowych zdecydowanie zmniejszają ich współczynnik przepuszczalności gazowych produktów, takich jak: para wodna lub hel [27, 59, 96]. Zaobserwowano efekt labiryntu, odgrywający zasadniczą rolę w ograniczeniu palności nanokompozytów polimerowych. Obecność krzemianów warstwowych w nanokompozycie utrudnia bowiem dyfuzję gazowych produktów rozkładu termicznego do płomienia, stanowiąc zarazem barierę dyfuzji tlenu do jego wnętrza [97-99].

Tabela 27. Palność nanokompozytów kauczuku NBR usieciowanego nadtlakiem organicznym [85, 86]

Symbol	t_g [s]	OI	Tz [°C]
NN	276	0,205	339
NN 3 ZS	285	0,342	—
NN 5 ZS	289	0,365	340
NN 8 ZS	394	0,375	—
NN 3 ZW	295	0,355	—
NN 5 ZW	358	0,371	341
NN 8 ZW	328	0,368	—
NN 3 ZR	317	0,353	—
NN 5 ZR	351	0,371	339
NN 8 ZR	344	0,340	—
NN 3 N2	340	0,291	—
NN 5 N2	305	0,296	338
NN 8 N2	337	0,303	—
NN 3 N5	323	0,293	—
NN 5 N5	330	0,291	340
NN 8 N5	310	0,282	—
NN 3 N15	303	0,283	—
NN 5 N15	243	0,278	340
NN 8 N15	237	0,269	—

Tabela 28. Palność nanokompozytów kauczuku NBR usieciowanego siarką [85, 86]

Symbol	t_s [s]	OI	Tz [°C]
NS	288	0,215	340
NS 3 ZS	344	0,315	—
NS 5 ZS	445	0,317	340
NS 8 ZS	407	0,333	—
NS 3 ZW	271	0,200	—
NS 5 ZW	273	0,174	340
NS 8 ZW	296	0,168	—
NS 3 ZR	284	0,283	—
NS 5 ZR	290	0,288	340
NS 8 ZR	306	0,293	—
NS 3 N2	311	0,298	—
NS 5 N2	318	0,301	340
NS 8 N2	360	0,304	—
NS 3 N5	321	0,286	—
NS 5 N5	301	0,283	342
NS 8 N5	300	0,283	—
NS 3 N15	312	0,288	—
NS 5 N15	319	0,290	340
NS 8 N15	282	0,265	—

Zmniejszenie wartości parametru szybkości ubytku masy MLR, świadczy o wytworzeniu granicznej warstwy węglowej chroniącej nanokompozyt przed całkowitym jego spalaniem. Izolujący charakter warstwy granicznej wzrasta wraz z intensyfikacją reakcji sieciowania oraz cyklizacji produktów destrukcji nanokompozytu, pułapkowanych pomiędzy randomicznie rozmieszczonymi warstwami glinokrzemianowymi w nanokompozycie (tabela 29) [97-99].

Należy również zauważyć, iż pod wpływem zastosowanych nanododatków zwiększeniu ulega emisja dymu SEA, niezależnie od budowy sieci przestrzennej badanego elastomeru, co jest zdecydowanie niekorzystne z punktu widzenia zagrożenia pożarowego.

Tabela 29. Palność nanokompozytów kauczuku NBR wyznaczona metodą kalorymetrii stożkowej

Próbka	MLR [g/s×m ²]	SEA [m ² /kg]	Ilość CO [kg/kg]	Ilość CO ₂ [kg/kg]
NN	29	869	0,0674	2,4200
NN 5ZS	12	1017	0,0742	2,2700
NN 5 N5	12	1074	0,0767	2,3200
NS	29	992	0,0755	2,4200
NS 5 ZS	11	1015	0,0733	2,3000
NS 5 N5	12	1077	0,0736	2,2800

Również niekorzystny wpływ nanonapełniaczy z tego punktu widzenia wynika ze zwiększonej ilości wydzielającego się tlenku węgla w przypadku nanokompozytów kauczuku NBR usieciowanego nadtlakiem organicznym.

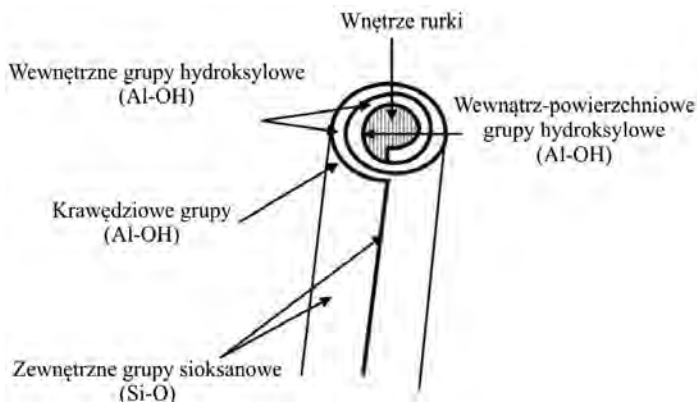
3.2. Kompozyty kaucuków dienowych/HNTs (HNTs – ang. *halloysite nanotubes*)

Haloizyt jest minerałem, o wzorze ogólnym $Al_2[Si_2O_5(OH)_4] \times 2H_2O$ łączącym w sobie chemizm oraz sztywność montmorylonitu z geometrią nanorurek węglowych [100, 101].

Haloizyt zaliczany jest do grupy krzemianów z pakietami dwuwarstwowymi o typie budowy 1:1, w których warstwa oktaedryczna jest trwale i jednostronnie połączona z warstwą tetraedryczną [102- 105].

Przesunięcie względem siebie dwóch płaszczyzn tj. tetraedrycznej warstwy krzemionki (w której cztery atomy krzemu są tetraedrycznie połączone z czterema atomami tlenu) związanej z oktaedryczną warstwą gipsytu (hydrogilitu), (w której atomy glinu połączone są oktaedrycznie z czterema atomami tlenu i dwiema grupami hydroksylowymi), powoduje zakrzywienie ściany glinokrzemianu i utworzenie struktury cylindrycznej (rys. 44) [106, 107].

Z mineralogicznego punktu widzenia haloizyt jest minerałem podobnym do kaolinu. Jest to produkt wietrzenia granitowych i ryolitowych skał wulkanicznych [100, 108]. Długość rurek haloizytowych zmienia się w granicach od 1-15 mikrometrów, natomiast ich średnica od 10-150 nanometrów. W związku z tym haloizyt charakteryzuje się wysokim współczynnikiem kształtu (stosunek L/D) [100, 101, 106], a więc po wprowadzeniu go do matrycy polimeru znacznie większą, w stosunku do napełniaczy konwencjonalnych, powierzchnią oddziaływań polimer – napełniacz.

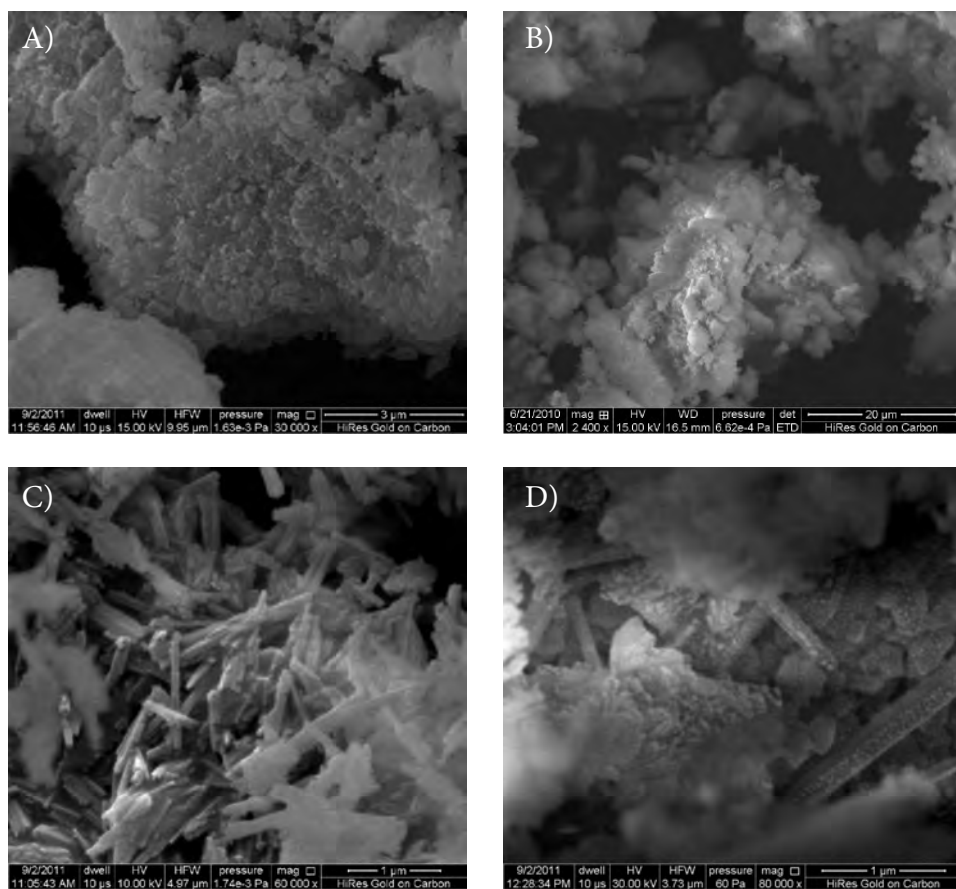


Rys. 44. Struktura nanorurki haloizytowej

Haloizyt ze względu na swoją unikalną strukturę krystalograficzną, jak również niewielką ilość grup hydroksylowych na powierzchni, stosunkowo łatwo dysperguje w matrycy polimerowej nawet przy dużym, przekraczającym 30 cz. wag. stopniu napelnienia. Już 10 cz. wag. nanorurek haloizytu stanowi skuteczną barierę dla przemieszczania się masy i ciepła. Ta właściwość oraz żelazo w HNTs wpływają na poprawę stabilności termicznej i odporności cieplnej oraz zmniejszają palność zawierających je nanokompozytów [109].

W literaturze przedmiotu znaleźć można stosunkowo niewiele informacji na temat stabilności termicznej oraz palności kompozytów elastomer/HNTs, co powoduje, iż zagadnienie wykorzystania krzemianów rurkowych do poprawy właściwości, zwłaszcza termicznych, materiałów elastomerowych jest niezwykle aktualnym problemem badawczym [110-113].

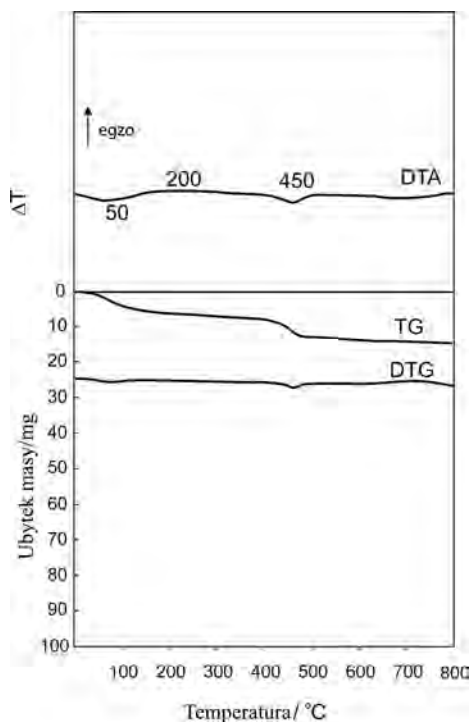
Wykorzystany do badań haloizyt pochodził z krajowego złoża Dunino koło Legnicy. W celu usunięcia z jego powierzchni zanieczyszczeń, w postaci wyższych kwasów glinokrzemianowych (tzw. kwasów alofanowych) oraz odsłonięcia jego struktury cylindrycznej, haloizyt poddano modyfikacji alkalicznej (rys. 45) [59].



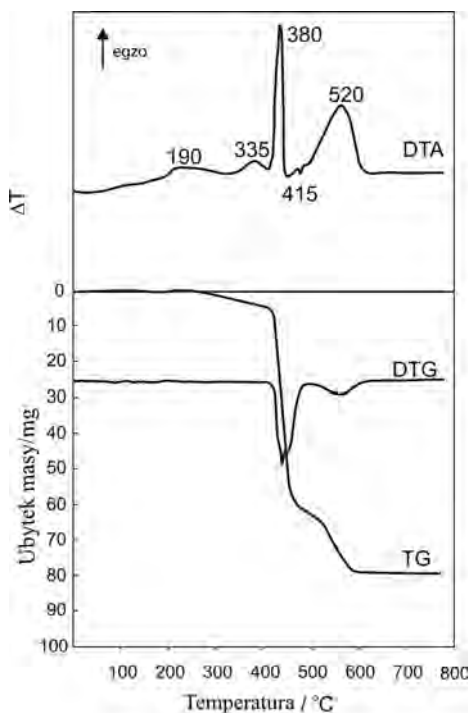
Rys. 45. Zdjęcia SEM A, B) haloizyt niemodyfikowany, C, D) modyfikowany zasadą

Na podstawie wyników badań uzyskanych metodą derywatograficzną stwierdzono, iż modyfikowany zasadą haloizyt ulega wyraźnemu trójetapowemu rozkładowi w zakresie temperatury $\Delta T = 35-780^{\circ}\text{C}$ (rys. 46). Pierwszy etap rozkładu termicznego badanego haloizytu, występujący w zakresie temperatury $\Delta T_1 = 35-130^{\circ}\text{C}$, któremu towarzyszy zarejestrowana na krzywej DTA endotermiczna przemiana, spowodowany jest desorpcją wody fizycznie związanej z powierzchnią glinokrzemianu, której zawartość wynosi 5,6%. W zakresie temperatury $\Delta T_2 = 130-440^{\circ}\text{C}$ zachodzi drugi etap rozkładu termicznego, który związany jest z uwolnieniem wody fizycznie zaokludowanej w nanorurkach, jak również wody chemicznie związanej z powierzchnią haloizytu. Etapowi temu towarzyszy 10-proc. ubytek masy próbki. Ostatni etap rozkładu termicznego, mający miejsce w $\Delta T_3 = 440-780^{\circ}\text{C}$ związany jest ze spalaniem frakcji węglowej występującej w postaci węglanów oraz ogólnego węgla organicznego na powierzchni HNTs. Etapowi temu towarzyszy blisko 15,6-proc. ubytek masy próbki [59].

Zastosowany haloizyt nie zmienia charakteru przemian termicznych usieciovanych kauczków NBR i SBR, jak również nie wpływa jednoznacznie na ich stabilność termiczną (tabela 30, rys. 42A, 47).



Rys. 46. Krzywe termiczne haloizytu modyfikowanego zasadą



Rys. 47. Wulkanizat NN zawierający 8 cz. wag. haloizytu

Pod wpływem zastosowanego napelniacza wyraźnie zwiększa się stabilność termiczna wyrażona wskaźnikiem T_5 , zarówno nadtlenkowych, jak i siarkowych kompozytów kauczuku NBR. Modyfikowany zasadą haloizyt natomiast praktycznie nie wpływa na stabilność termiczną, określoną wskaźnikami T_5 i T_{50} zarówno wulkanizatów nadtlenkowych, jak i siarkowych kauczuku SBR.

Tabela 30. Właściwości termiczne wulkanizatów kauczuku NBR i SBR w atmosferze powietrza

Próbka	T_5 [°C]	T_{50} [°C]	dm/dt [%/min]	T_{RMAX} [°C]	Pw [%]	T_s [°C]	P_{800} [%]
NN	350	420	70	410	23	545	9
NN5H	365	415	50	405	33	510	12
NN8H	360	425	51	415	33	520	12
NN15H	340	425	49	415	36	510	15
NS	315	405	52	395	23	540	7
NS5H	350	425	44	410	33	540	7
NS8H	345	420	46	405	32	525	12
NS15H	335	420	41	405	36	510	17
SN	350	419	80	415	19	475	5
SN5H	335	415	50	405	22	500	10
SN8H	355	415	50	400	25	490	12
SN15H	360	415	51	400	33	510	17
SS	300	400	70	365	20	490	9
SS5H	305	405	50	395	27	505	11
SS8H	300	415	49	395	28	505	13
SS15H	315	415	58	400	32	510	17

5, 8, 15 cz. wag. haloizytu.

Stwierdzono, iż wpływ haloizytu na szybkość rozkładu termicznego dm/dt, wulkanizatów kauczuku NBR oraz SBR, niezależnie od budowy ich sieci przestrzennej, jest bardzo wyraźny. Znaczne zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego zaznacza się już przy 5-proc. zawartości HNTs w matrycy elastomeru [59, 113].

Pod wpływem haloizytu, nie tylko zmniejsza się szybkość destrukcji badanych kompozytów elastomerowych, ale również znacznie zwiększa się pozostałość po ich rozkładzie termicznym Pw, zwłaszcza kompozytów kauczuku nitylowego. Wzrost wartości tego parametru świadczy, że ilość powstających produktów destrukcji, w tym również palnych, przedostających się do płomienia jest mniejsza, co ogranicza w nim wydajność wolnorodnikowych reakcji chemicznych. Należy zatem stwierdzić, że zastosowany haloizyt zwiększa zdolność kauczuku nitylowego do procesów cyklizacji termicznej i zwęglania. Zastosowany haloizyt nie intensyfikuje natomiast procesów karbonizacji zachodzących podczas spalania kompozytów SBR, zwłaszcza nadtlenkowych.

Analizę termiczną badanych kompozytów wykonano również w atmosferze gazu obojętnego (tabela 31). Z analizy krzywych DSC badanych wulkanizatów wyraźnie wynika, że niezależnie od budowy sieci przestrzennej dodatek modyfikowanego haloizytu podwyższa temperaturę zeszklenia T_g , usieciowanych kauczuków, co spowodowane jest wzajemnym oddziaływaniem napelniacz-kauczuk. Wyjątek stanowią wulkanizaty siarkowe kauczuku SBR.

Powyżej temperatury $T \approx 250^\circ\text{C}$ na krzywych DSC badanych kompozytów elastomerowych rozpoczyna się duża przemiana egzotermiczna spowodowana procesami sieciowania termicznego elastomeru, których maksymalna szybkość przypada w $T > 361^\circ\text{C}$ (tabela 31). Znaczna wartość zmiany entalpii tych procesów ΔH_{tc} , wynikająca z rodnikowej polimeryzacji merów butadienowych, świadczy iż przebiegają one z dużą wydajnością.

Tabela 31. Właściwości termiczne wulkanizatów kauczuków NBR oraz SBR w atmosferze gazu obojętnego

Próbka	Chłodzenie		Ogrzewanie				
	T_g [$^\circ\text{C}$]	ΔT_g [$^\circ\text{C}$]	T_g [$^\circ\text{C}$]	ΔT_g [$^\circ\text{C}$]	T_{tc} [$^\circ\text{C}$]	ΔH_{tc} [J/g]	T_d [$^\circ\text{C}$]
NN	-50	-40÷ -80	-45	-66÷ -26	364	630	469
NN8H	-41	-30÷ -53	-38	-47÷ -29	359	523	463
NN15H	-41	-30÷ -53	-37	-46÷ -28	359	524	461
NS	-46	-36÷ -86	-42	-62÷ -22	365	650	462
NS8H	-37	-26÷ -48	-32	-39÷ -25	362	534	461
NS15H	-36	-30÷ -43	-32	-40÷ -25	361	494	458
SN	-60	-53÷ -66	-52	-58÷ -48	374	572	462
SN8H	-53	-30÷ -70	-48	-66÷ -26	368	453	453
SN15H	-50	-43÷ -57	-44	-50÷ -39	367	396	461
SS	-45	-36÷ -54	-41	-44÷ -38	364	479	456
SS8H	-48	-40÷ -58	-44	-50÷ -38	363	421	456
SS15H	-49	-40÷ -60	-45	-51÷ -39	364	387	459

Procesy sieciowania termicznego badanych kauczuków zawartych w wulkanizatach napelnionych, niezależnie od budowy sieci przestrzennej elastomeru, rozpoczynają się w niższej temperaturze, a ich wydajność, określona zmianą entalpii ΔH_{tc} , jest niższa (tabela 31). Jest to spowodowane między innymi mniejszą zawartością składnika wielkocząsteczkowego w badanych kompozytach. Po zakończeniu sieciowania termicznego NBR i SBR rozpoczyna się proces rozkładu termicznego badanych materiałów, których maksymalna szybkość występuje w $T \approx 462^\circ\text{C}$ (tabela 31) [59, 113].

Zwiększeniu stabilności termicznej badanych elastomerów pod wpływem haloizytu sprzyja ograniczenie ich palności określone wartością OI (tabela 32, 33). O mniejszej palności uzyskanych kompozytów w stosunku do wulkanizatów nie-napelnionych świadczy również temperatura ich zapłonu T_z (tabela 33).

Tabela 32. Palność oraz zagrożenie pożarowe kompozytów kauczuku NBR

Próbka	OI	TTI [s]	THR [MJ/m ²]	HRR [kW/m ²]	HRR _{MAX} [kW/m ²]	EHC [MJ/kg]	EHC _{MAX} [MJ/kg]	um [%]	MLR [g/m ² s]
NN	0,205	60	24,1	290	414	25,3	52,4	98,9	29,6
NNH5	0,230	60	33,1	192	342	20,2	75	94,7	28,9
NNH8	0,239	42	22,5	147	274	15,3	79	90,4	19,7
NNH15	0,250	50	22,6	158	271	15,0	72,5	85,5	22,2
NS	0,215	66	32,4	228	492	22,6	59,6	96,3	29,2
NSH5	0,232	58	27,6	196	404	17,5	72,5	87,1	28,9
NSH8	0,240	55	21,7	147	252	14,5	77,8	87,4	22,2
NSH15	0,261	51	21,7	158	249	14,6	75,5	83,4	22,4

EHC (effective heat of combustion) efektywne ciepło spalania

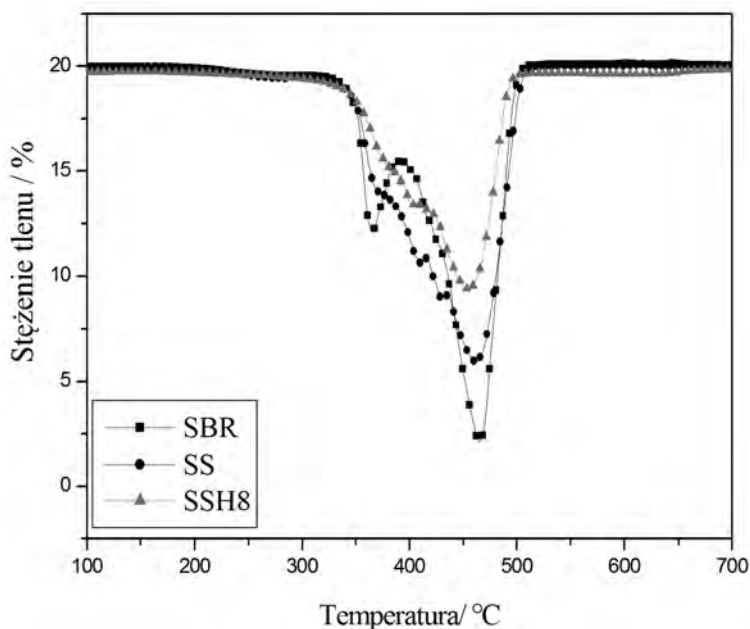
Tabela 33. Palność kompozytów kauczuku SBR

Próbka	OI	t _s [s]	Tz [°C]	HRR _{max} [W/g]	THR [kJ/g]	HRC [J/g×K]	Oxygen consumption [%]
SN	0,210	194	350	450	34,5	501	40,1
SNH5	0,225	247	365	431	32,8	422	41,7
SNH8	0,233	302	374	428	33,6	417	28,5
SNH15	0,239	336	369	403	30,0	394	33,1
SS	0,220	283	355	400	34,3	397	44,9
SSH5	0,234	405	358	373	33,4	366	28,2
SSH8	0,241	415	365	384	31,2	387	26,5
SSH15	0,252	432	365	356	30,2	347	30,0

Mniejsza palność kompozytów siarkowych w stosunku do nadtlenkowych wynika z rodzaju reakcji chemicznych zachodzących w podwyższonej temperaturze. Podczas spalania kompozytów nadtlenkowych przeważają procesy depolimeryzacji usieciowanego polimeru, w wyniku których wydzielają się palne monomery. Degradacja elastomeru usieciowanego siarką, następująca głównie wskutek pękania słabych wiązań poli-, di- i monosiarczkowych, nie sprzyja odszczepieniu monomeru. Do płomienia przedostaje się zatem mniejsza ilość palnych produktów gazowych niż w przypadku kompozytów nadtlenkowych.

Dużą rolę w ograniczaniu palności kompozytów zawierających haloizyt odgrywają jego właściwości barierowe. Haloizyt podobnie jak montmorylonit jest nieprzepuszczalny dla par i gazów, a więc w warunkach spalania kompozytu, małowcząsteczkowe produkty rozkładu termicznego elastomeru mogą dyfundować na zewnątrz tylko ściśle określonymi przestrzeniami pomiędzy zdyspergowanymi rurkami haloizytowymi [27, 59, 85, 114] (rys. 48).

Część ciekłych destruktorów dodatkowo jest immobilizowana wewnątrz cylindrycznych struktur haloizytu. W związku z tym istotnie ograniczona zostaje

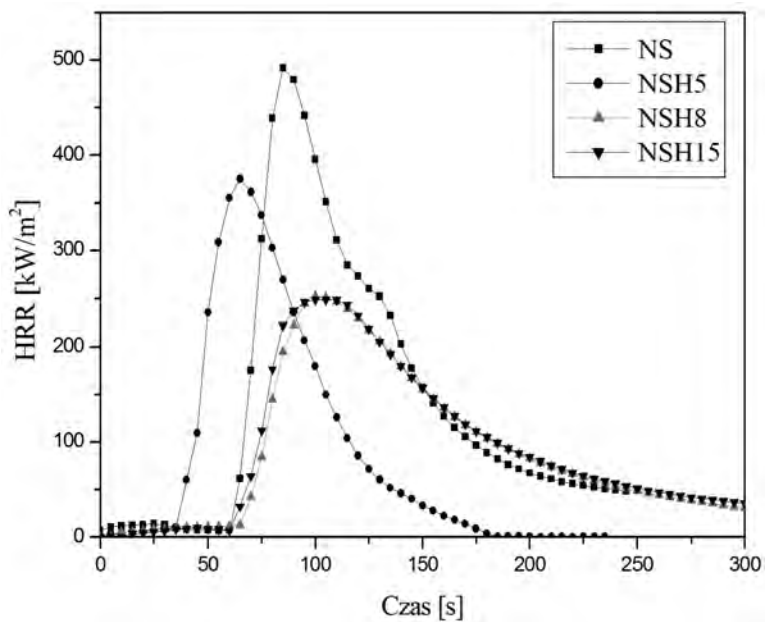


Rys. 48. Zużycie tlenu podczas spalania kauczuku SBR oraz jego wulkanizatów

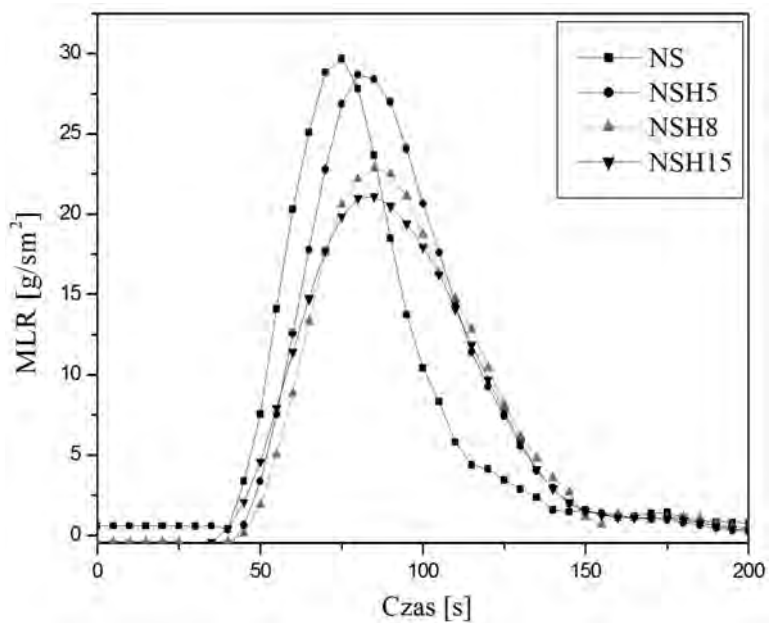
szybkość transportu lotnych, w tym również palnych produktów destrukcji do strefy płomienia, zwiększa się również udział procesów kawitacji i zwęglania w fazie stałej spalania próbki.

Należy również zwrócić uwagę, iż w zakresie temperatury 35-440°C, haloizyt podobnie jak wodorotlenek glinu lub magnezu, ulega częściowemu, endotermicznemu procesowi dehydratacji i dehydroksylacji, przechodząc w haloizyt amorficzny (materiał podobny strukturalnie do kaolinu). Wydzielająca się podczas rozkładu termicznego glinokrzemianu woda, rozcieńcza gazowe, palne produkty rozkładu polimeru. Z przeglądu literatury źródłowej wynika, że w zakresie temperatury 885-1000°C haloizyt ulega kolejnej przemianie termicznej, przechodząc w mulit (ang. *mullite*), materiał ogniotrwały, znacznie ograniczający przepływ ciepła pomiędzy próbką a płomieniem zarówno na drodze przewodzenia, jak i promieniowania [115].

Analiza wyników badań uzyskanych metodą kalorymetrii stożkowej (tabela 32, rys. 49, 50) oraz mikrokalorymetrii (tabela 33) prowadzi do wniosku, iż zastosowany haloizyt wyraźnie zmniejsza zagrożenie pożarowe usieciowanych kauczków NBR i SBR wyrażone maksymalną szybkością wydzielania ciepła (tabela 32, 33, rys. 49), całkowitym wydzielonym ciepłem (tabela 32, 33), czy szybkością ubytku masy (tabela 32).



Rys. 49. Krzywe HRR kompozytów siarkowych kauczuku NBR



Rys. 50. Krzywe MLR kompozytów siarkowych kauczuku NBR

3.3. Kompozyty kauczuku NBR zawierające HNTs oraz bezhalogenowe antypireny

Z badań opisanych w rozdziale 3.2 wynika, iż na etapie rozwoju pożaru, nanorurki haloizytu działają jako efektywne antypireny poprzez tworzenie na powierzchni spalanego materiału stabilnej termicznie, barierowej warstwy granicznej. Wewnątrz spalanego kompozytu tworzą one sieć przestrzenną utrudniającą dyfuzję produktów rozkładu termicznego do płomienia oraz tlenu do wnętrza spalanego elastomeru.

Niewątpliwą wadą napelniaczy, w tym również nanorurek haloizytu, jest trudność uzyskania ich doskonałej dyspersji w matrycy elastomerowej. Tworzące się agregaty lub aglomeraty negatywnie wpływają nie tylko na właściwości fizyczne kompozytu, ale również znacząco zmniejszają efektywność HNTs w tłumieniu ognia, zwłaszcza na etapie rozwiniętego pożaru [116].

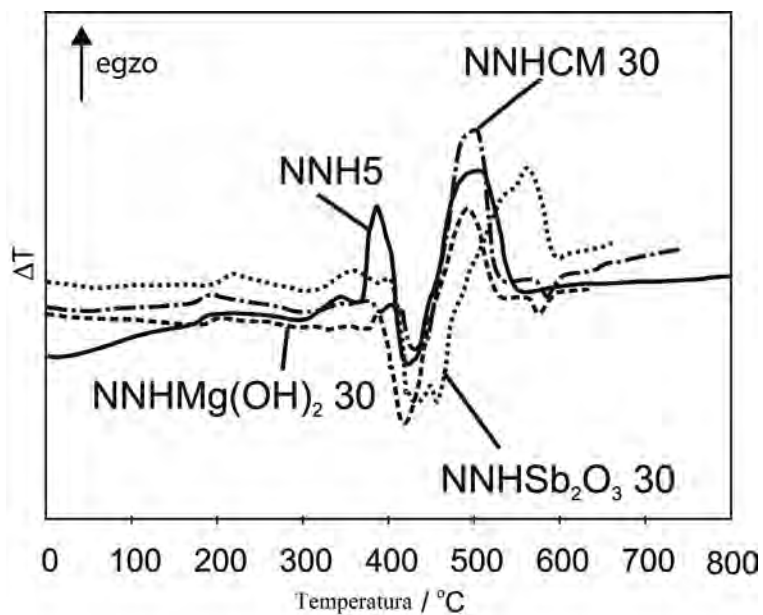
W celu zwiększenia efektywności napelniaczy jako nietoksycznych antypirenów, stosuje się je łącznie z niewielką ilością konwencjonalnych, szczególnie bezhalogenowych związków zmniejszających palność, które w wyniku synergicznego działania z napelniaczem nie tylko zwiększają odporność materiału na działanie ognia, ale mogą także poprawić właściwości fizyczno-mechaniczne zawierających je kompozytów [117].

W związku z powyższym, w pracy zbadano efekt synergizmu działania nanorurek haloizytu, poddanych wcześniej modyfikacji alkalicznej oraz bezhalogenowych antypirenów, takich jak: tritlenek antymonu, cyjauran melaminy oraz wodorotlenek magnezu, na właściwości termiczne, mechaniczne jak również palność i zagrożenie pożarowe kompozytów kauczuku nitrylowego [82].

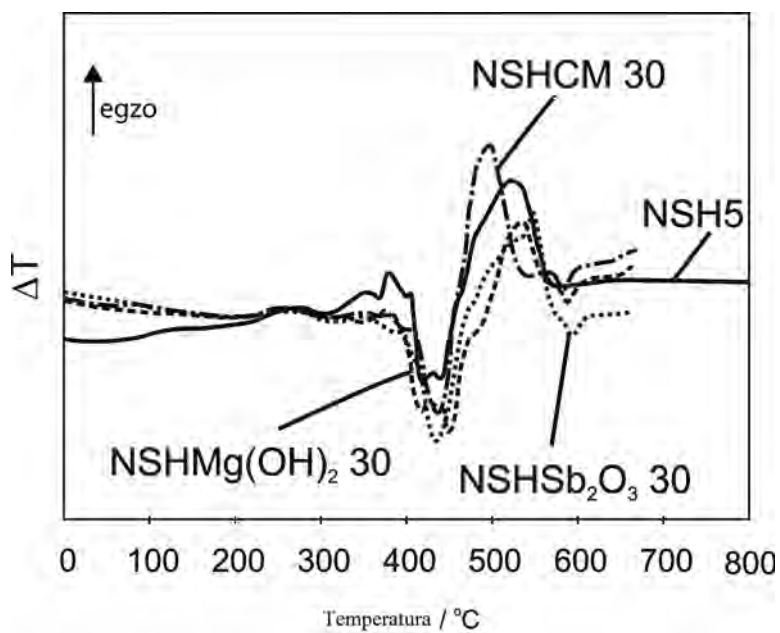
Z wykonanych dotychczasowych badań wynika, że NBR zarówno przed, jak i po usieciowaniu DCP lub siarką ulega dwuetapowemu sieciowaniu termicznemu [24, 62]. Procesy sieciowania termicznego NBR zachodzą również w obecności haloizytu (rys. 51, 52).

Z analizy krzywych DTA wynika, że wpływ zastosowanych antypirenów na przemiany termiczne NBR napelnionego haloizytem, zależy od sposobu usieciowania elastomeru (rys. 51, 52). W przypadku wulkanizatów nadtlennokowych (rys. 51) dodatek wodorotlenku magnezu powoduje, że NBR napelniony haloizytem ulega jednoetapowemu procesowi sieciowania termicznego zachodzącemu w zakresie niższej temperatury. Jednoetapowemu procesowi sieciowania termicznego ulega również napelniony haloizytem NBR usieciowany siarką w obecności badanych związków zmniejszających palność (rys. 52).

Zastosowane antypireny zmniejszają stabilność termiczną określoną wskaźnikiem T_5 uzyskanych kompozytów, natomiast nie zmieniają one istotnie wartości wskaźnika T_{50} . Tym niemniej największymi wartościami T_{50} charakteryzuje się napelniony haloizytem NBR usieciowany zarówno DCP, jak i siarką, w obecności Sb_2O_3 (tabela 34).



Rys. 51. Krzywe DTA kompozytów nadtlennowych kauczuku NBR



Rys. 52. Krzywe DTA kompozytów siarkowych kauczuku NBR

Zastosowane związki zmniejszające palność w sposób niejednoznaczny wpływają na szybkość rozkładu termicznego dm/dt , napełnionych nimi kompozytów. Tritlenek antymonu oraz cyjanuran melaminy powodują zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego badanych wulkanizatów, czego nie można stwierdzić w przypadku wodorotlenku magnezu (tabela 34).

Zmniejszenie szybkości rozkładu badanych kompozytów (NNH5 i NSH5) w warunkach termooksydacyjnych w stosunku do wulkanizatu nienapełnionego (NN i NS) wynika przede wszystkim z barierowych właściwości zastosowanego napełniacza. Duża stabilność termiczna trójtlenku antymonu oraz cyjanuranu melaminy, prawdopodobnie intensyfikuje efekt kanalikowy [81].

Wyniki badań przedstawione w rozdziale wcześniejszym wskazują, że mniejsza szybkość rozkładu termicznego dm/dt , oraz większa pozostałość po tym procesie Pw, kompozytów (NNH5 i NSH5) w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych (NN i NS), jest spowodowana również zmniejszoną ruchliwością segmentalną łańcuchów elastomeru wokół cząstek haloizytu. Zmniejszenie ruchliwości segmentalnej ogranicza amplitudę drgań termicznych, a tym samym inhibituje również procesy degradacji i destrukcji termicznej badanych kompozytów.

Tabela 34. Właściwości termiczne badanych kompozytów NBR w atmosferze powietrza

Próbka	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{RMAX} [°C]	$dm \times dt^{-1}$ [mm]	Pw [%]	T _s [°C]	P ₈₀₀ [%]
NN	350	420	410	70	23,01	545	9,01
NNH ¹⁾	365	415	405	50	33,33	510	11,67
NNHSb ₂ O ₃ 15	360	420	410	40	41,12	480	20
NNHSb ₂ O ₃ 30	360	440	410	36	48,89	490	24,45
NNHMg(OH) ₂ 15	340	420	410	50	33,34	500	17,78
NNHMg(OH) ₂ 30	320	420	410	50	38,89	490	23,34
NNHCM 15	320	420	410	42	30	480	10
NNHCM 30	310	400	410	35	36,67	470	13,34
NS	315	405	395	52	23,33	540	6,67
NSH ¹⁾	350	425	410	44	32,78	540	10,56
NSHSb ₂ O ₃ 15	350	430	410	37	42,23	490	21,12
NSHSb ₂ O ₃ 30	320	440	400	30	47,78	480	22,23
NSHMg(OH) ₂ 15	320	420	400	45	34,45	470	17,78
NSHMg(OH) ₂ 30	325	415	400	35	37,78	490	23,34
NSHCM 15	290	420	400	39	32,23	480	12,22
NSHCM 30	270	420	400	31	31,11	480	11,12

¹⁾ zawartość HNTs w badanych wulkanizatach wynosi 5 cz. wag.

Analiza porównawcza wyników badań palności prowadzi do wniosku, że zastosowane antypireny, zgodnie z oczekiwaniem, znacząco zmniejszają palność określoną wartością t_s , napełnionego haloizytem NBR, niezależnie od budowy jego sieci przestrzennej. Zatem wykazują one synergizm działania z interkalowanym za pomocą wodorotlenku sodu haloizytem (tabela 35, 36). Pod ich wpły-

wem zapalenie uzyskanych wulkanizatów następuje w wyniku 20-sekundowego działania źródła ognia, a zawierające je materiały ulegają samowygaszeniu (tabela 36). Należy więc stwierdzić, iż zastosowane w kauczuku NBR związki zmniejszające palność pełnią rolę „ekranów” chroniących polimer przed działaniem podwyższonej temperatury (tabela 35).

Tabela. 35. Palność wulkanizatów kauczuku NBR zawierających odpowiedni antypiren

Próbka	ts [s]	TTI [s]	THR [MJ×m ⁻²]	HRR _{max} [kW×m ⁻²]	HRR [kW×m ⁻²]	EHC [MJ×kg ⁻¹]	MLR [g×m ⁻² ×s ⁻¹]
NNSb ₂ O ₃ 30	67 ^{*)}	60	28,9	410	211	23,1	27,2
NNMg(OH) ₂ 30	400	65	20,1	263	170	16,3	30,2
NNCM30	78 ^{*)}	63	21,2	280	169	14,1	15,6
NSSb ₂ O ₃ 30	98 ^{*)}	50	23,0	342	197	19,2	28,9
NSMg(OH) ₂ 30	350	70	21,2	210	153	13,1	31,1
NSCM30	240 ^{*)}	60	21,0	261	165	13,9	14,7

Czas działania płomieniem palnika gazowego w przypadku wszystkich próbek wynosił 20 sekund.

^{*)} próbki samowygaszące.

Wykorzystane do badań antypireny ograniczają również zagrożenie pożarowe napełnionych haloizytem wulkanizatów NBR, niezależnie od sposobu usieciowania elastomeru (tabela 36). Wydłużają one wyraźnie czas do zapłonu TTI, oraz zmniejszają ubytek masy spowodowany spalaniem próbki, a także średnią szybkość ubytku masy podczas spalania próbki MLR. Pod ich wpływem zmniejszają się również parametry związane z ilością wydzielającego się ciepła podczas spalania napełnionego haloizytem NBR (tabela 36, rys. 53-56).

Z przeglądu literatury przedmiotu wynika, że aktywność tritlenku antymonu jako inhibitora procesów spalania zależy od budowy chemicznej polimeru i składu mieszanki elastomerowej [118]. Powszechnie uważa się, iż Sb₂O₃ może być efektywnym antypirenem tylko w wyniku synergicznego działania ze związkami halogenowymi [119, 120]. Wykonane badania wykazały jednak, iż synergiczne działanie nanorurek haloizytu oraz Sb₂O₃, bez względu na budowę sieci przestrzennej umożliwia otrzymanie kompozytów samowygaszących się. Samowygaszenie próbek związane jest z budową warstwy granicznej, którą tworzy silnie usieciowany kauczuk, glinokrzemian nieprzepuszczalny dla par i gazów oraz wykazujący dużą stabilność termiczną tritlenek antymonu [18, 81].

Powszechnie przyjmuje się, że antypiretyczna aktywność wodorotlenku magnezu przejawia się przy napełnieniu powyżej 50 cz. wag. Dane zamieszczone w tabeli 36 wskazują, iż Mg(OH)₂ w wyniku synergicznego działania z haloizytem inhibituje procesy spalania kompozytów przy napełnieniu wynoszącym zaledwie 15 cz. wag. (tabela 36, rys. 53-56).

Tabela 36. Palność kompozytów kauczuku NBR zawierających HNTs oraz odpowiedni antypiren

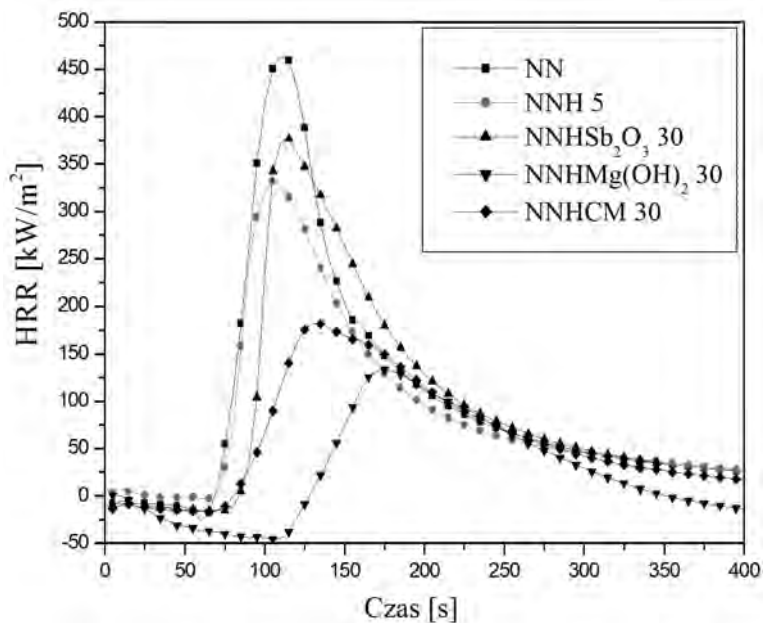
Próbka	ts [s]	TTI [s]	THR [MJ×m ⁻²]	HRR _{max} [kW×m ⁻²]	HRR [kW×m ⁻²]	EHC [MJ×kg ⁻¹]	EHC _{max} [MJ×kg ⁻¹]	[%] ³⁾	MLR [g×m ⁻² ×s ⁻¹]
NN	276 ¹⁾	56	36,1	492	240	24,1	80,31	98,2	29,62
NNH5	336 ¹⁾	60	33,1	342	192	20,25	75,01	94,7	28,92
NNHSb ₂ O ₃ 15	80 ²⁾	68	22,7	253	165	14,29	58,45	76,4	18,44
NNHSb ₂ O ₃ 30	122 ^{2×)}	68	27,1	377	212	16,76	59,60	72,1	23,98
NNHMg(OH) ₂ 15	63 ^{2×)}	74	21,9	198	124	13,32	60,85	83,1	15,31
NNHMg(OH) ₂ 30	30 ^{2×)}	102	14,2	134	66	8,75	51,97	77,4	12,17
NNHCM15	64 ^{2×)}	67	20,4	199	127	12,26	50,36	91,0	14,80
NNHCM30	61 ^{2×)}	63	22,4	182	101	13,07	61,71	84,5	13,03
NS	289 ¹⁾	66	32,4	492	228	22,65	59,62	96,3	29,24
NSH5	300 ¹⁾	58	27,6	404	196	17,50	72,57	87,1	28,87

¹⁾ czas działania płomieniem palnika gazowego wynosił 5 s,

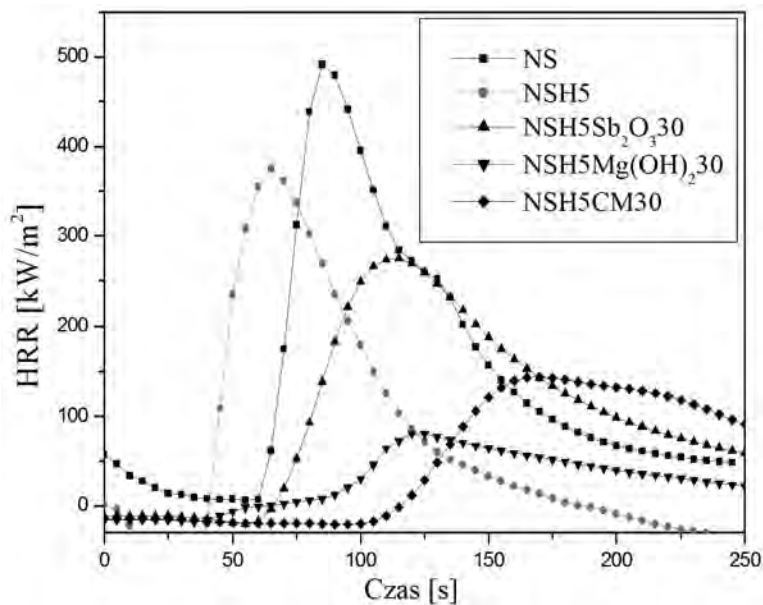
²⁾ czas działania płomieniem palnika gazowego wynosił 20 s,

³⁾ procentowy ubytek masy próbki,

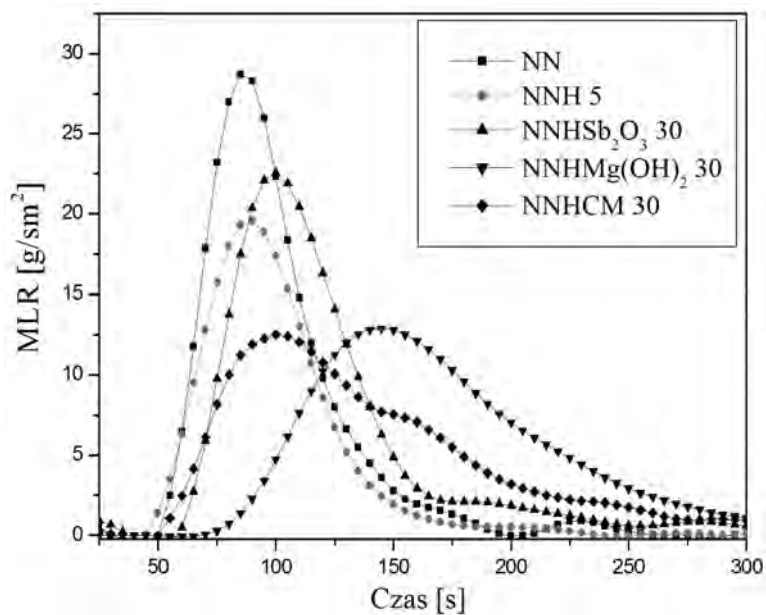
^{×)} próbka samowygaszająca.



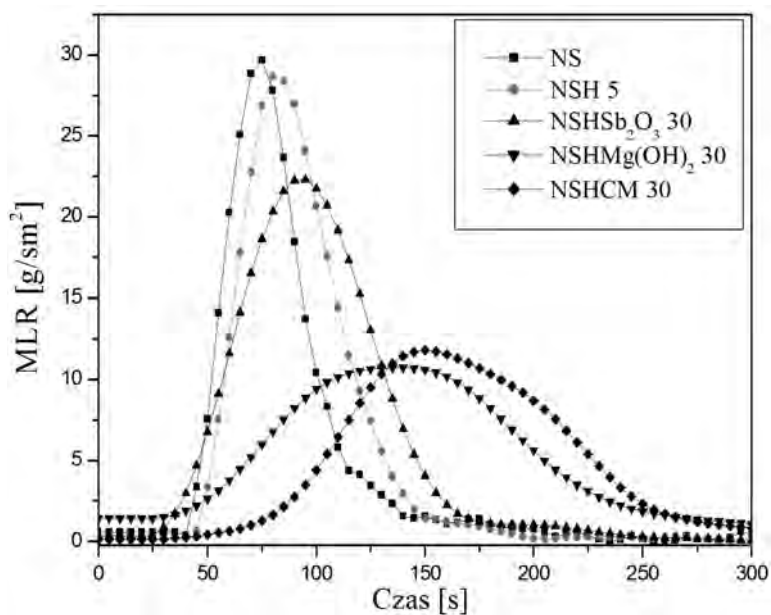
Rys. 53. Krzywe HRR kompozytów nadtlenkowych kauczuku NBR zawierających odpowiedni antypiren



Rys. 54. Krzywe HRR kompozytów siarkowych kauczuku NBR zawierających odpowiedni antypiren



Rys. 55. Krzywe MLR kompozytów nadtlenkowych kauczuku NBR zawierających odpowiedni antypiren



Rys. 56. Krzywe MLR kompozytów siarkowych kauczuku NBR zawierających odpowiedni antypiren

Synergiczne działanie wodorotlenku magnezu i haloizytu wynika z faktu że [121, 122]:

- Tlenek magnezu wraz z haloizytem oraz produktami karbonizacji tworzy na powierzchni spalanego materiału polimerowego ochronną warstwę izolacyjną.
- Para wodna uwolniona podczas rozkładu $Mg(OH)_2$ zmniejsza bilans energetyczny spalanego materiału, rozcieńcza lotne produkty destrukcji kauczuku, zmniejszając stężenie gazów palnych, o czym świadczy parametr TTI (tabela 36).

Biorąc pod uwagę ilość wydzielonego ciepła THR, a także szybkość ubytku masy MLR (rys. 55-56) należy zauważyć, że cyjanuran melaminy w układzie z haloizytem wykazuje zbliżoną efektywność w tłumieniu ognia co wodorotlenek magnezu.

Ograniczenie palności przez antypireny zawierające azot może być spowodowane ich działaniem zarówno w fazie stałej, jak i gazowej [83, 123-125]. Działanie antypiretyczne cyjanuranu melaminy związane jest z jego endotermicznym rozkładem (efekt chłodzenia próbki), wydzieleniem niepalnego amoniaku oraz tworzeniem produktów kondensacji, takich jak: melam, melem i melom, których obecność w warstwie granicznej, tworzącej się podczas spalania materiału elastomerowego utrudnia transport masy i energii pomiędzy fazą stałą i gazową (schemat 2) [82, 83].

W wyniku synergicznego działania haloizytu i cyjanuranu melaminy, badane kompozyty uległy samowygaszeniu po czasie 61 sekund w przypadku wulkanizatów nadtlennokowych i 76 sekund w przypadku siarkowych (tabela 36).

Ważną rolę w procesie spalania elastomerów odgrywają reakcje zachodzące na powierzchni spalanego materiału, które wpływają zarówno na procesy występujące w płomieniu, jak i na procesy rozkładu termicznego elastomeru w fazie stałej. Powstawanie produktów gazowych, podtrzymujących procesy spalania, zachodzi głównie w wyniku rozkładu polimeru (rys. 51, 52). Obok przewodzenia, konwekcji i promieniowania, znacznym źródłem energii cieplnej, niezbędnej do podtrzymania procesów rozkładu elastomeru, są silnie egzotermiczne reakcje utleniające w warstwie powierzchniowej między fazą stałą a gazową. Ograniczenie procesów utleniania w warstwie powierzchniowej wulkanizatu zawierającego cyjanuran melaminy może również przyczynić się do zdławienia płomienia (tabela 35, 36).

Z praktycznego punktu widzenia, przy doborze związków antypiretycznych należy się kierować zdecydowanym zmniejszeniem palności materiałów elastomerowych przy jednoczesnym zachowaniu lub poprawie ich parametrów fizyko-mechanicznych.

Tabela 37. Właściwości mechaniczne badanych kompozytów

Próbka	Napężenie/ MPa			Ts [MPa]	Eb [%]
	100[%]	200[%]	300[%]		
NN	0,81	1,24	1,71	2,68	479,3
NN5H	0,71	0,99	1,29	1,37	363,3
NNHSb2O3 15	0,89	1,24	1,62	3,16	557,3
NNHSb2O3 30	0,89	1,27	1,69	4,77	678,8
NNHMg(OH)2 15	1,20	1,66	2,18	3,97	509,3
NNHMg(OH)2 30	1,31	1,81	2,42	5,43	536,1
NNCM15	1,28	1,77	2,29	2,92	398,9
NNCM30	1,41	1,83	2,32	2,97	395,8
NS	1,19	1,68	2,14	2,69	315,5
NS5H	1,50	2,36	-	2,77	241,4
NSHSb2O3 15	1,45	1,93	2,37	2,54	324,2
NSHSb2O3 30	1,51	2,03	2,55	3,13	376,8
NSHMg(OH) 15	1,50	1,83	2,27	2,23	288,3
NSHMg(OH)2 30	1,59	1,91	2,37	2,90	371,6
NSCM15	1,68	2,23	2,64	2,67	266,9
NSCM30	1,82	2,30	2,81	2,99	305,7

Ts – siła rozciągająca, Eb – wydłużenie przy zerwaniu.

Z danych zamieszczonych w tabeli 37 wynika, iż jednoczesne wprowadzenie zmodyfikowanego haloizytu i zastosowanego związku zmniejszającego palność do matrycy NBR, w większości przypadków poprawia parametry mechaniczne uzyskanych kompozytów. Niewykluczone, że poprawa właściwości mechanicznych wynika ze wzrostu stopnia heterogeniczności sieci przestrzennej napelnacza w matrycy elastomeru pod wpływem zawartego w niej związku zmniejszającego palność.

3.4. Kompozyty kauczuków dienowych, zawierające nanorurki haloizytowe, modyfikowane związkami halogenowymi oraz kwasem borowym

Substancje chemiczne zawierające atom halogenu, stanowią najefektywniejszą grupę środków antypiretycznych stosowanych w przemyśle przetwórstwa polimerów. Badania wykonane pod koniec lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia wykazały, iż podczas rozkładu termicznego tych związków wydziela się nie tylko toksyczny halogenowódor, ale również silnie rakotwórcze oraz mutagenne

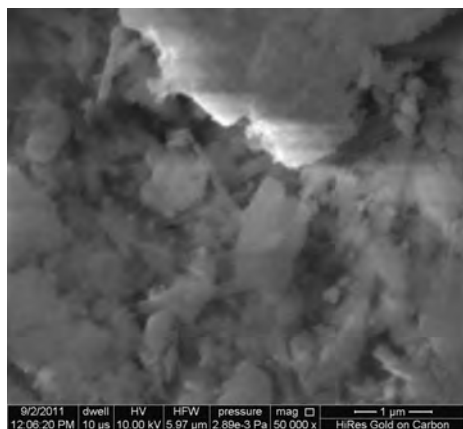
dioksyny i furany. Efektywność w tłumieniu ognia związków halogenowych, zwłaszcza bromu jest na tyle duża, że związki te nie zostały wycofane z użycia, cały czas natomiast trwają prace mające na celu zmniejszenie toksyczności i korozyjności dymów powstających podczas ich rozkładu termicznego. Zaowocowało to wprowadzeniem do użytku nowych antypirenów halogenowych, np. bromowanego indanu (73% wag. bromu), podczas rozkładu którego, emisja polibromowanych dibenzodioksyn, furanów czy WWA jest znacznie ograniczona [3].

W rozdziale tym przedstawiono metodę otrzymywania antypirenów charakteryzujących się efektywnością tłumienia ognia na poziomie związków halogenowych, przy możliwie jak najmniejszej toksyczności gazowych produktów, powstających podczas ich rozkładu termicznego.

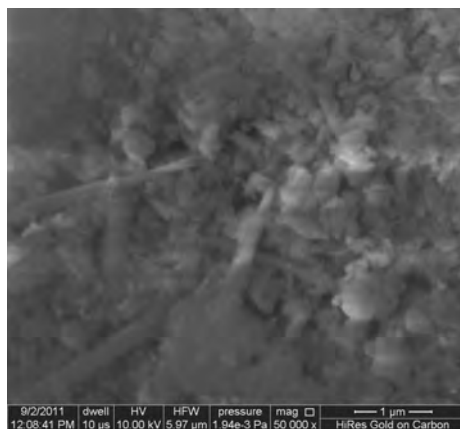
W tym celu nanorurki haloizytowe, poddane opisanej w rozdziałach wcześniejszych, aktywacji alkalicznej, zmodyfikowano wodnymi roztworami jodu, bromu lub kwasu borowego [126].

Wyniki badań haloizytu modyfikowanego wodnymi roztworami halogenków, wykonane techniką ICP-MS TOF, wykazały, iż zawartość jodu w zmodyfikowanym haloizycie (HI) wynosi 8,45%, natomiast bromu (HBr) 10,21% [127].

Zmodyfikowany wodnymi roztworami chlorowców haloizyt powinien ograniczać palność kompozytów elastomerowych, nie tylko ze względu na właściwości barierowe nanorurek, które pomimo zastosowania agresywnych roztworów modyfikujących, nie zostały zniszczone (rys. 57, 58), ale również w wyniku inhibitowania przez halogenki reakcji rodnikowych zachodzących w płomieniu.

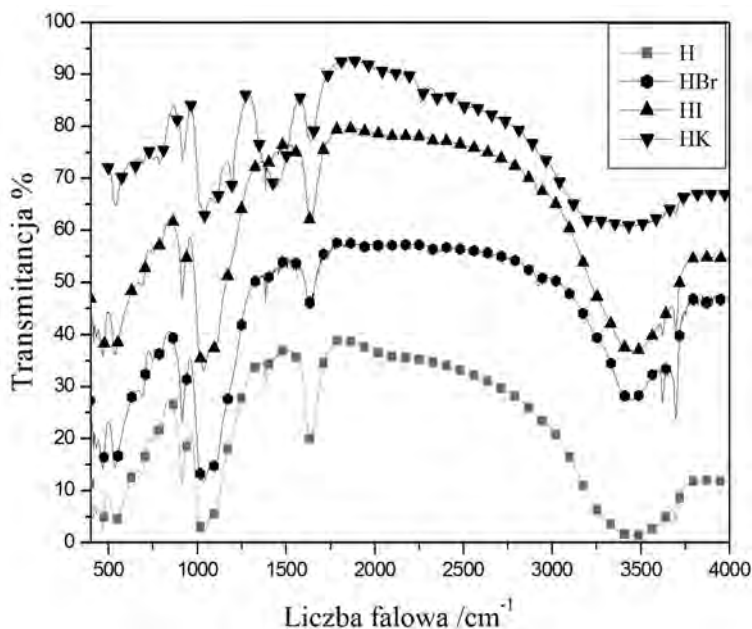


Rys. 57. Haloizyt zmodyfikowany wodnym roztworem jodu



Rys. 58. Haloizyt zmodyfikowany wodnym roztworem bromu

Jak wykazały wyniki badań, modyfikacja haloizytu zarówno wodnymi roztworami chlorowców, jak również alkoholowym roztworem kwasu borowego spowodowała znaczące zmiany w jego widmie IR (rys. 59).

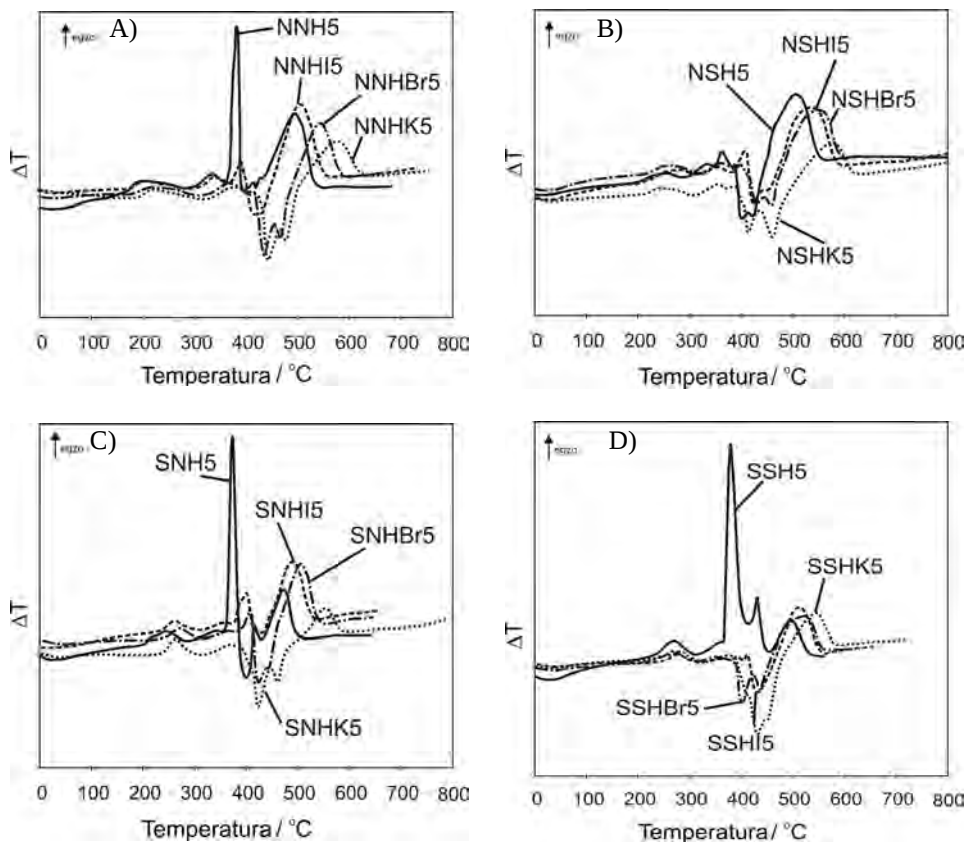


Rys. 59. Widmo IR haloizytu niemodyfikowanego (H), modyfikowanego wodnym roztworem bromu (HBr), modyfikowanego wodnym roztworem jodu (HI) oraz alkoholowym roztworem kwasu borowego (HK)

Zmiana intensywności, jak również położenia sygnałów charakterystycznych dla wewnętrznych grup hydroksylowych związanych z powierzchnią haloizytu wskazuje, iż część wiązań wodorowych w strukturze haloizytu uległa zniszczeniu przy jednoczesnym powstaniu wiązań nowych. Szeroki sygnał w zakresie 3300-3500 cm^{-1} , świadczący o obecności wewnętrznych grup hydroksylowych, w wyniku modyfikacji haloizytu wodnym roztworem jodu lub bromu uległ wyraźnemu zmniejszeniu, jednocześnie bardzo wyraźnie wzrosła intensywność sygnałów odpowiednio przy liczbach falowych 3621 oraz 3696 cm^{-1} [102, 128]. Wzrost intensywności tych sygnałów może być wynikiem oddziaływania jodu lub bromu z wewnętrznymi grupami hydroksylowymi haloizytu poprzez nowe wiązania wodorowe. Pewne zmiany w widmie IR modyfikowanego haloizytu pojawiły się również w zakresie liczby falowej 1300-1700 cm^{-1} .

W przypadku haloizytu modyfikowanego wodnymi roztworami chlorowców lub alkoholowym roztworem kwasu borowego zmniejszeniu uległo pasmo przy 1636 cm^{-1} , świadczące o ilości wody chemicznie związanej z powierzchnią glinokrzemianu. Jednocześnie w przypadku haloizytu modyfikowanego alkoholowym roztworem kwasu borowego bardzo wyraźnie wzrósł sygnał przy 1385 cm^{-1} , świadczący o znacznej ilości wody fizycznie zaokludowanej w strukturze glinokrzemianu. Pozostałe sygnały w zakresie 460-1300 cm^{-1} nie uległy zmianie.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że wpływ modyfikowanego haloizytu na właściwości termiczne wulkanizatów NBR i SBR, zależy zarówno od budowy chemicznej makrocząsteczek elastomerów, jak i budowy ich sieci przestrzennej. Analiza krzywych DTA badanych kompozytów prowadzi do wniosku, iż zmodyfikowany haloizyt nie zmienia temperatury pierwszej i drugiej przemiany egzotermicznej, które związane są z sieciowaniem termicznym kauczuku NBR (rys. 60 A, B) lub SBR (rys. 60 C, D). Wywiera jednak istotny wpływ na charakter kolejnej przemiany związanej z rozkładem termicznym badanych kompozytów (rys. 60 A-D).



Rys. 60. Krzywe DTA kompozytów zawierających 5 cz. wag. odpowiedniego haloizytu. Wulkanizaty: A) nadtlenkowy kauczuku NBR, B) siarkowy kauczuku NBR, C) nadtlenkowy kauczuku SBR, D) siarkowy kauczuku SBR

Rozkład termiczny wulkanizatu kauczuku NBR, zawierającego haloizyt niezmodyfikowany, zachodzi w wyniku procesów egzotermicznych (rys. 45A, B; 60A). Pod wpływem zmodyfikowanego haloizytu następuje zmiana charakteru destrukcji usieciowanego zwłaszcza nadtlenkiem organicznym kauczuku NBR (rys. 60A, B) oraz zmniejsza się szybkość tego procesu (tabela 38). Rozkład wulkanizatów kauczuku SBR, zawierających zmodyfikowany napełniacz, niezależnie od budowy sieci przestrzennej ma charakter endotermiczny (rys. 60 C, D).

Wyraźne zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego dm/dt , wulkanizatów kauczuku NBR i SBR napełnionych zmodyfikowanym haloizytem wynika z częściowo jonowego charakteru reakcji destrukcji (tabela 38, 39).

Tabela 38. Właściwości termiczne kompozytów kauczuku NBR w atmosferze powietrza

Próbka	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{RMAX} [°C]	$dm \times dt^{-1}$ [%/min]	Pw [%]	T _s [°C]	P ₈₀₀ [%]
¹⁾ NNH5	390	420	410	57	24	510	11
NNHI5	350	420	405	47	31	480	9
NNHBr5	350	420	400	53	31	480	10
NNHK5	360	420	400	50	31	490	9
²⁾ NSH5	360	410	400	76	20	480	7
NSHI5	265	400	390	45	30	480	11
NSHI15	320	415	390	39	39	480	19
NSHBr5	305	410	400	47	32	400	10
NSHBr15	290	420	400	43	39	470	17
NSHK5	300	405	390	45	33	390	12
NSHK15	320	405	390	39	39	490	19

HI – haloizyt modyfikowany wodnym roztworem jodu, HBr – haloizyt modyfikowany wodnym roztworem bromu, HK – haloizyt modyfikowany alkoholowym roztworem kwasu borowego

¹⁾ wulkanizaty nadtlenkowe zawierały haloizyt w ilości 5 cz. wag./100 cz. wag. kauczuku.

²⁾ wulkanizaty siarkowe zawierały haloizyt w ilości 5 lub 15 cz. wag./100 cz. wag. kauczuku.

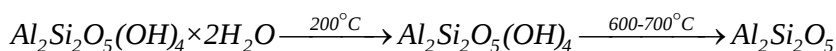
Tabela 39. Właściwości termiczne kompozytów kauczuku SBR w atmosferze powietrza

Próbka	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{RMAX} [°C]	$dm \times dt^{-1}$ [%/min]	Pw [%]	T _s [°C]	P ₈₀₀ [%]
¹⁾ SNH5	335	415	405	50	22	500	10
SNHI5	370	420	400	56	25	480	11
SNHBr5	360	415	400	60	24	480	11
SNHK5	280	410	400	56	21	495	10
²⁾ SSH5	305	405	370	50	27	505	11
SSHI5	280	400	390	52	27	470	11
SSHI15	270	390	385	43	37	470	19
SSHBr5	240	390	380	53	24	470	10
SSHBr15	295	405	390	45	45	480	19
SSHK5	275	400	380	43	28	490	12
SSHK15	250	400	385	38	27	480	13

Zmniejszeniu szybkości destrukcji towarzyszy wzrost pozostałości po zakończeniu tego procesu Pw, co wskazuje, że zastosowane halogenowe związki modyfikujące, związane chemicznie z powierzchnią lub zaokludowane w wolnych przestrzeniach glinokrzemianu, sprzyjają procesom cyklizacji i zwęglania zachodzącym podczas rozkładu termicznego obydwu usieciowanych polimerów (tabela 38, 39).

Zarówno zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego, jak i procesy cyklizacji oraz zwęglania zachodzące podczas destrukcji badanych elastomerów wywierają korzystny wpływ na ograniczenie ich palności. Mniejsza ilość lotnych, w tym palnych produktów przedostaje się do płomienia, natomiast warstwa graniczna między stałą a gazową strefą spalania wykazuje dużą stabilność termiczną i utrudnia procesy transportu masy i energii podczas spalania materiału polimerowego.

Jak wynika z rozdziałów wcześniejszych, haloizyt znajdujący się w warstwie granicznej spalanej próbki, ulega procesowi dehydratacji i dehydroksylacji, wywierając pozytywny wpływ na wartość parametru dm/dt , przechodząc w amorficzny interkalowany meta-haloizyt (schemat 3) [129].



Schemat 3. Dehydratacja i dehydroksylacja haloizytu [129]

Meta-haloizyt, posiadający podobnie jak kaolinit czy montmorylonit strukturę płytkową, występuje tylko w cienkiej warstwie na granicy kontaktu próbka-płomień. Świadczy o tym parametr P_{800° , którego wartość po uwzględnieniu karbonizatu powstałego po rozkładzie kauczuku zwiększa się proporcjonalnie do ilości wprowadzonego do matrycy kauczuku glinokrzemianu. W niżej położonych warstwach próbki dominują nanorurki haloizytowe, które utrudniają dyfuzję ciekłych destruktorów do płomienia (efekt kanalikowy) pułapkując również wewnątrz swoich pustych przestrzeni ciekłe destrukty, które następnie ulegają procesom następczym, tj. sieciowaniu oraz cyklizacji, co sprzyja tworzeniu się izolującej warstwy węglowej.

Niezależnie od budowy chemicznej makrocząsteczek oraz budowy ich sieci przestrzennej, pod wpływem zmodyfikowanego haloizytu zmniejsza się stabilność termiczna usieciowanych elastomerów, szczególnie określona wskaźnikiem T_5 (tabela 38, 39). Początkowy etap ubytku masy kompozytów spowodowany jest wydzielaniem się halogenowodoru lub pary wodnej, co zmniejsza wartość wskaźnika T_5 , powodując jednak istotny wzrost temperatury zapłonu T_z , w większości badanych materiałów elastomerowych (tabela 38-41).

Analiza wyników badań palności wskazuje, że niezależnie od budowy chemicznej polimeru i budowy jego sieci przestrzennej, zmodyfikowany haloizyt, zmniejsza palność badanych kompozytów, określoną wartością wskaźnika tlenowego (tabela 40, 41). Największe ograniczenie palności z punktu widzenia tego parametru występuje w przypadku wulkanizatów obydwu kauczuków napełnionych haloizytem zmodyfikowanym wodnym roztworem bromu. Podczas spalania tych wulkanizatów powstają rodniki bromu, które wykazują dużą reaktywność wobec rodników H i OH, pochodzących z rozkładu termicznego elastomeru. W wyniku reakcji, rodników Br z rodnikami H i OH, zachodzących w płomieniu, wydzielają się bromowodór i woda, która przechodząc w parę wodną zmniejsza bilans energetyczny procesu spalania. Para wodna jako gaz niepalny utrudnia dyfuzję tlenu do strefy spalania, co znacznie ogranicza w niej wydajność reakcji wolnorodnikowych.

Tabela 40. Palność kompozytów kauczuku NBR oznaczona metodą wskaźnika tlenowego i mikrokalorymetru

Próbka	OI	ts [s]	Tz [°C]	HRR _{MAX} [W/g]	THRR _{MAX} [°C]	HRC [J/g×K]	¹⁾ [%]	²⁾ [%]
NNH5	0,220	336	362	413	460	423	5,1	45,8
NNHI5	0,237	313 ^{a)}	368	418	473	449	7,6	59,9
NNHBr5	0,234	321 ^{a)}	366	408	469	469	7,7	61,6
NNHK5	0,240	212	371	413	472	421	7,2	56,9
NSH5	0,215	284	357	356	460	353	1,3	30,9
NSHI5	0,230	349 ^{a)}	369	370	370	370	12,6	49,7
NSHI15	0,271	397 ^{a)}	371	358	361	361	16,1	49,1
NSHBr5	0,250	327 ^{a)}	373	355	391	391	8,9	58,7
NSHBr15	0,275	431 ^{a,b)}	373	334	355	355	19,2	37,7
NSHK5	0,225	171	370	350	381	381	7,2	40,3
NSHK15	0,265	223	360	339	352	352	15,9	45,5

THRR_{MAX} – temperatura maksymalnej szybkości wydzielania ciepła.

¹⁾ pozostałość po spaleniu.

²⁾ zużycie tlenu.

^{a)} próbki samowygazujące.

^{b)} czas działania płomienia palnika gazowego wynosił 20 sekund.

Tabela 41. Palność kompozytów kauczuku SBR oznaczona metodą wskaźnika tlenowego i mikrokalorymetru

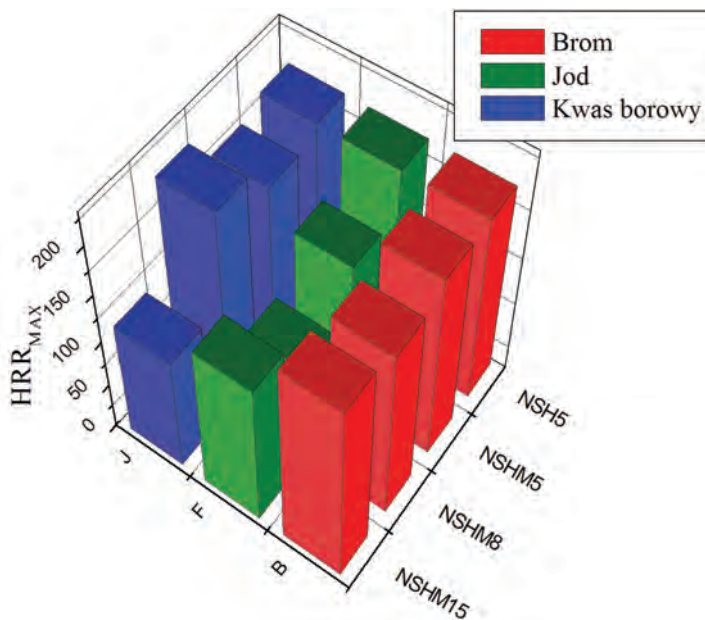
Próbka	OI	ts [s]	Tz [°C]	HRR _{MAX} [W/g]	THRR _{MAX} [°C]	HRC [J/g×K]	¹⁾ [%]	²⁾ [%]
SNH5	0,225	247	358	431	453	422	11,2	41,7
SNHI5	0,240	220	374	390	466	426	6,5	44,5
SNHBr5	0,265	205	369	325	470	390	7,7	56,9
SNHK5	0,255	215	367	330	472	472	10,1	47,1
SSH5	0,235	405	358	373	460	366	4,65	28,5
SSH15	0,238	244	374	378	465	396	11,1	38,8
SSH15	0,258	453 ^{a)}	369	349	467	342	8,7	36,1
SSHBr5	0,238	453 ^{a)}	370	365	464	369	8,9	68,7
SSHBr15	0,275	467 ^{a)}	368	316	467	365	12,3	53,4
SSHK5	0,228	250	366	343	464	366	9,8	37,6
SSHK15	0,265	313	358	358	465	358	15,6	48,9

¹⁾ pozostałość po spaleniu.

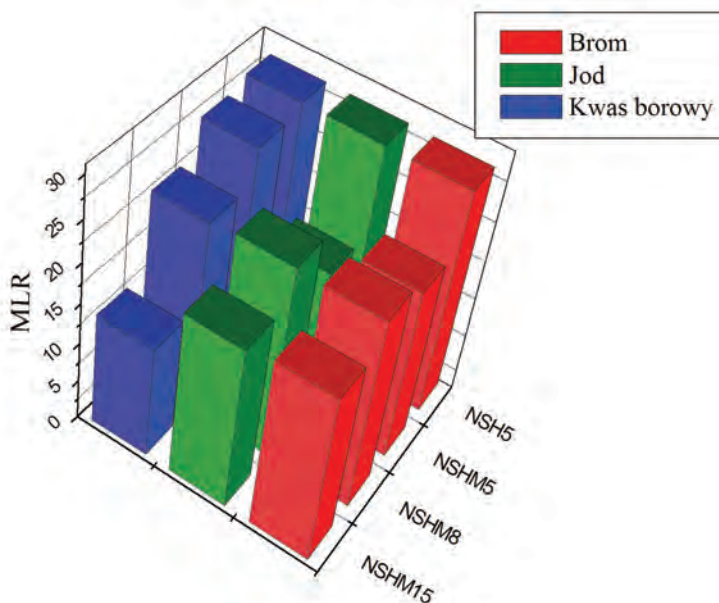
²⁾ zużycie tlenu.

^{a)} próbki samowygazujące.

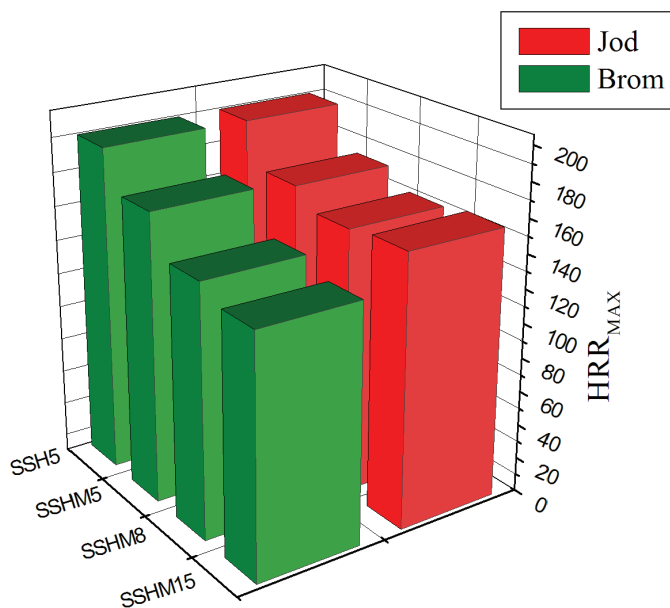
Ograniczenie wydajności reakcji rodnikowych zachodzących w płomieniu powoduje zmniejszenie ilości ciepła wydzielającego się podczas spalania, o czym świadczą wyniki palności kompozytów uzyskane metodą kalorymetrii stożkowej (rys. 61-64). W związku z tym znacząco zmniejsza się ilość ciepła przekazywanego z płomienia do fazy stałej spalanego materiału. Ilość ciepła jest więc niewystarczająca do podtrzymania reakcji zachodzących w fazie stałej spalanego materiału, co w konsekwencji może powodować jego samowygazanie (tabela 40, 41).



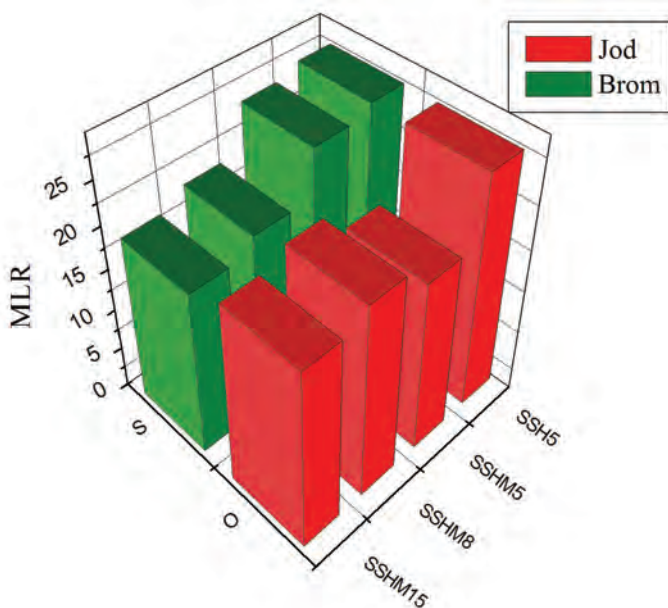
Rys. 61. Wartości parametru HRR_{MAX} kompozytów siarkowych kauczuku NBR, wyznaczone metodą kalorymetrii stożkowej. HM ñ haloizyt modyfikowany



Rys. 62. Wartości parametru MLR kompozytów siarkowych kauczuku NBR, wyznaczone metodą kalorymetrii stożkowej



Rys. 63. Wartości parametru HRR_{MAX} kompozytów siarkowych kauczuku SBR, wyznaczone metodą kalorymetrii stożkowej



Rys. 64. Wartości parametru MLR kompozytów siarkowych kauczuku SBR, wyznaczone metodą kalorymetrii stożkowej

Z przeglądu literatury źródłowej wynika, iż antypireny bromowane są efektywne przy zawartości bromu powyżej 7% wag. w kompozycie [130]. Zawartość bromu w modyfikowanym haloizycie wynosi 10,21% wag. Wprowadzając więc napelniacz do matrycy elastomeru w ilości 5 cz. wag., związki bromu wykazują efektywność w tłumieniu ognia przy stężeniu wynoszącym zaledwie 0,51% wag.

W przypadku kompozytów NBR zawierających haloizyt zmodyfikowany związkami halogenowymi, próbki nie zapalały się w powietrzu pod wpływem 5-sekundowego działania źródłem ognia. Ich zapalenie następowało po 20 sekundach działania płomieniem palnika gazowego. Pomimo tak długiego, działania na próbkę NSHBr15 źródłem ognia, uległa ona samowygaszeniu (tabela 40). Równie długiego czasu działania płomienia palnika gazowego wymagały także wulkanizaty siarkowe kauczuku SBR zawierające haloizyt zmodyfikowany bromem oraz próbka zawierająca 15 cz. wag. glinokrzemianu zmodyfikowanego jodem (SSHI15).

Pod wpływem zmodyfikowanego napelniacza nastąpiło zmniejszenie maksymalnej szybkości wydzielania się ciepła (HRRmax) podczas spalania niektórych materiałów, niezależnie od metody wyznaczania tego parametru (tabela 40, 41, rys. 61-64).

Wartość HRRmax zależy od stopnia napelnienia kauczuku, a więc ograniczenie palności wulkanizatów wyrażone tym parametrem wynika z właściwości barierowych wykorzystanego napelniacza. Na uwagę zasługuje temperatura maksymalnej szybkości wydzielania ciepła TRRmax, podczas spalania materiałów elastomerowych, która zwiększa się pod wpływem zmodyfikowanego napelniacza w porównaniu do próbek referencyjnych (tabela 40, 41).

Istotną informacją z punktu widzenia palności kompozytów polimerowych, jest ich pojemność cieplna HRC, która odniesiona do jednostki masy próbki określana jest ciepłem właściwym.

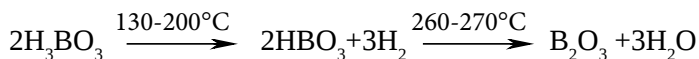
Ciepło właściwe definiowane jest jako energia potrzebna do podniesienia jednostkowej temperatury ciała o jednostkowej masie. Pojemność cieplna wyraża więc zdolność pochłaniania ciepła przez dany materiał [13]. Wyniki badań palności wykazały wzrost pojemności cieplnej większości uzyskanych kompozytów w stosunku do próbek referencyjnych (tabela 40, 41). Największą wartością HRC, w przypadku wulkanizatów NBR charakteryzowały się próbki zawierające najmniejszą zawartość zmodyfikowanego haloizytu (NSHI5, NSHBr5, NSHK5).

Analiza porównawcza wyników badań uzyskanych metodą kalorymetrii stożkowej (rys. 61-64) prowadzi do wniosku, że wskutek modyfikacji haloizytu zmniejsza się zagrożenie pożarowe badanych kompozytów określone szczególnie takimi parametrami jak: maksymalna szybkość wydzielania ciepła HRRmax czy średnia szybkość ubytku masy MLR.

Wodne roztwory jodu, bromu oraz alkoholowy roztwór kwasu borowego, zostały wykorzystane również do modyfikacji powierzchniowej wulkanizatów kauczuku NBR oraz SBR [21].

Otrzymane wyniki badań wskazują, iż materiały niepalne można otrzymać nie tylko poprzez modyfikację wulkanizatów badanych kauczuków związkami halogenowymi, ale także kwasu borowego, co ma kolosalne znaczenie z punktu widzenia ochrony środowiska.

Związki boru jako środki zmniejszające palność polimerów, skutecznie działają przede wszystkim w fazie skondensowanej. Uczestniczą one w reakcjach endotermicznych, których efektem końcowym jest uwolnienie wody i utworzenie ochronnej warstwy szklistej (schemat 4) [3].



Schemat 4. Endotermiczny rozkład kwasu borowego

Powstanie warstwy szklistej skutecznie ogranicza dyfuzję lotnych, w tym palnych produktów rozkładu termicznego polimeru do płomienia. Utrudnia również dyfuzję tlenu do środowiska reakcji chemicznych zachodzących w stałej fazie spalania materiału polimerowego.

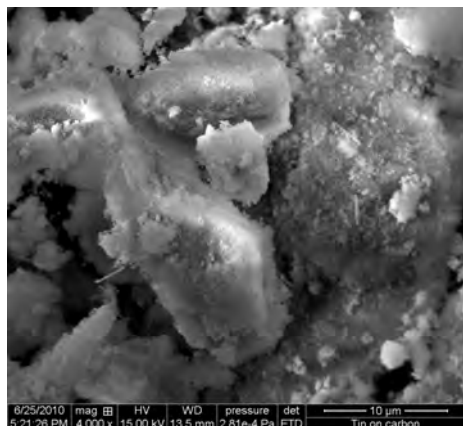
3.5. Kompozyty kauczuków dienowych, zawierających napelniacz typu jądro-powłoka

Napelniacz nowej generacji typu jądro-powłoka, otrzymano w wyniku uplastycznienia, przy wykorzystaniu walcarki laboratoryjnej, chlorosulfonowanego polietyleny (CSM) o zawartości 43% mas. związanego chloru, z aktywowanym kwasem haloizytem. Otrzymana przedmieszka została następnie ogrzana w piecu muflowym w atmosferze gazu obojętnego do temperatury 350°C. Zawartość chloru w otrzymanym napelniaczu wynosiła 7,53% mas. [132]. Aktywacja haloizytu kwasem siarkowym, spowodowała usunięcie z jego powierzchni znacznej ilości węgla, jak również soli żelaza, oraz częściowo odsłoniła jego tubularyczną strukturę. Świadczy o tym znaczny, bo liczący blisko 320%, wzrost zawartości krzemu w badanej próbce w stosunku do haloizytu nieaktywowanego (tabela 42), jak również zdjęcia wykonane techniką SEM (rys. 65, 66).

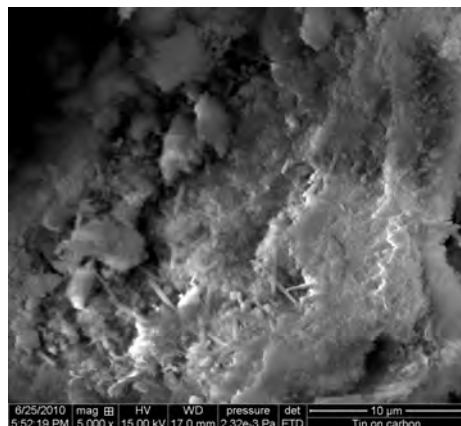
Z przeglądu literatury przedmiotu wynika, iż ograniczenie palności elastomerów jest konsekwencją przede wszystkim:

- wytworzenia izolującej, stabilnej termicznie warstwy granicznej,
- redukcji powierzchni kontaktu pomiędzy powietrzem a palnymi gazami, powstającymi w wyniku destrukcji polimeru,
- modyfikacji wolno-rodnikowych reakcji zachodzących w fazie gazowej spalania,
- zmniejszeniem powierzchni kontaktu polimer-płomień,

- wzrostem zawartości niepalnych gazów, takich jak: para wodna bądź halogenowodor w gazowych produktach rozkładu termicznego polimeru [3, 131].



Rys. 65. Zdjęcie SEM haloizytu nieaktywowany



Rys. 66. Zdjęcie SEM haloizytu aktywowanego kwasem

Wyniki badań wskazują, iż otrzymany napelniacz typu „jądro-powłoka” ogranicza palność elastomerów wskutek wymienionych powyżej procesów fizycznych oraz reakcji chemicznych.

Podczas aktywacji haloizytu kwasem siarkowym, znacząca część rurek haloizytowych uległa zniszczeniu. Zmniejszeniu uległa również zawartość żelaza w HNTs. Wpływ metali na stabilność termiczną i palność polimerów nie jest do końca wyjaśniony. Ogólnie przyjmuje się, że tlenki metali nie są dobrymi antypirenami. Działają one jako katalizatory reakcji wolno-rodnikowych zachodzących w płomieniu, przyspieszając degradację kompozytu. Z drugiej strony w połączeniu ze związkami halogenowymi mogą być one skuteczne [133], gdyż metale podczas pirolizy mogą tworzyć mało lotne chlorki, które opóźniają palenie i zmniejszają emisję dymu podczas spalania kompozytu [12]. Ważną cechą tlenków metali jest ich reaktywność powierzchniowa, która wpływa na reakcje z polimerem zachodzące w wysokiej temperaturze, powodujące adsorpcję i chemisorpcję oraz sieciowanie zawierających je polimerów, co w konsekwencji zwiększa ich stabilność termiczną [134].

Tabela 42. Wyniki analizy elementarnej haloizytu oraz haloizytu aktywowanego kwasem [114]

Próbka	C [%]	Al [%]	Si [%]	Fe [%]	O [%]	S [%]
Haloizyt	46	9	8	3	34	—
Haloizyt aktywowany kwasem	24	6,7	25,3	1,9	41	1,1

Z analizy wyników badań uzyskanych metodą derywatografii wynika, że zastosowany napelniacz wywiera istotny wpływ na wartość parametru T_5 oraz T_{50} . Zdecydowany wzrost wartości wskaźnika T_5 , jak również znaczący wzrost wartości temperatury rozkładu T_R , oraz temperatury maksymalnej szybkości rozkładu T_{RMAX} , zwłaszcza w przypadku kompozytów kauczuku SBR, może świadczyć o dużej aktywności otrzymanego napelniacza typu jądro-powłoka (tabela 43). W jego obecności zachodzi immobilizacja makrocząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni fazy stałej, co oczywiście zmniejsza amplitudę ich drgań termicznych, a więc również prawdopodobieństwo degradacji. Otrzymany napelniacz wywiera także pozytywny wpływ na szybkość rozkładu termicznego wulkanizatów, zarówno kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NSn8, NSn15), jak i butadienowo-styrenowego (SSn8, SSn15) (tabela 43). Pod wpływem zastosowanego napelniacza, nie tylko zmniejsza się szybkość destrukcji badanych wulkanizatów, ale również znacząco zwiększa się wartość pozostałości po ich rozkładzie termicznym Pw (tabela 43).

Tabela 43. Właściwości termiczne wulkanizatów zawierających napelniacz typu „jądro-powłoka” w atmosferze powietrza [114]

Próbka	T_5 [°C]	T_{50} [°C]	dm/dt [%/min]	T_R [°C]	T_{RMAX} [°C]	Pw [%]	T_s [°C]	P_{800} [%]
NS	315	405	52	370	395	23	540	10
NSn8	370	415	50	380	410	26	530	8
NSn15	370	415	50	370	410	32	530	11
SS	300	400	70	350	365	20	480	9
SSn8	350	410	65	405	400	22	500	8
SSn15	330	400	65	460	400	23	480	9

NSn – wulkanizat siarkowy kauczuku NBR zawierający napelniacz typu „jądro-powłoka”.

SSn – wulkanizat siarkowy kauczuku SBR zawierający napelniacz typu „jądro-powłoka”.

Wzrost wartości parametru Pw, szczególnie widoczny w przypadku kompozytów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, wskazuje na możliwość wytworzenia izolującej warstwy granicznej podczas spalania wulkanizatów zawierających zsyntezowany napelniacz. Cząstki węgla znajdujące się na powierzchni glinokrzemianu mogą bowiem sprzyjać zarówno reakcjom cyklizacji oraz sieciowania termicznego elastomeru, jak również spełniać rolę sorbentów jego lotnych produktów rozkładu.

Wyniki badań palności wskazują, iż zastosowany napelniacz radykalnie zmniejsza palność zawierających go kompozytów wyrażoną wartością wskaźnika tlenowego OI, czasem spalania w powietrzu, a zwłaszcza maksymalną szybkością wydzielania ciepła HRR_{MAX} . W przypadku wulkanizatu kauczuku SBR, zawierającego zsyntezowany napelniacz SSn15, maksymalna szybkość wydzielonego ciepła została zredukowana o ponad 35% w stosunku do wulkanizatu nienapelnionego tego kauczuku (tabela 44).

Należy zauważyć, że pod wpływem zastosowanego napelniacza nie ulega zmianie całkowite wydzielone ciepło THR, natomiast znaczącemu zmniejszeniu ulega wartość pojemności cieplnej HRC. Niewykluczone, iż mniejsze wartości HRC badanych kompozytów, w stosunku do próbek referencyjnych, wynikają z jednorodnej struktury warstwy węglowej wytworzonej z rozkładu CSM, znajdującej się na powierzchni haloizytu.

Zastosowany napelniacz ogranicza również dyfuzję tlenu do wnętrza kompozytu, na co wskazują wartości procentowego zużycia tlenu badanych kompozytów w stosunku do wulkanizatów nienapelnionych (tabela 44). Mniejsze stężenie tlenu w warstwie granicznej palącego się elastomeru, wpływa na znaczne ograniczenie wydajności rodnikowych reakcji jego degradacji, depolimeryzacji oraz destrukcji [115].

Tabela 44. Wyniki palności wulkanizatów zawierających napelniacz typu „jądro-powłoka” [114]

Próbka	OI	ts [s]	Tz [%]	HRR _{MAX} [W/g]	THR [kJ/g]	HRC [J/g×K]	[%] ¹⁾	[%] ²⁾
NS	0,215	289	366	432	32	432	9,46	67,09
NSn8	0,245	370	363	345	31	412	4,13	29,52
NSn15	0,255	400	366	350	31	420	9,80	39,21
SS	0,220	273	355	399	34	397	14,31	44,91
SSn8	0,257	341	374	359	35	358	9,04	40,27
SSn15	0,262	327	387	257	32	336	6,04	39,80

¹⁾ pozostałość po spalaniu.

²⁾ zużycie tlenu.

THR – całkowite wydzielone ciepło.

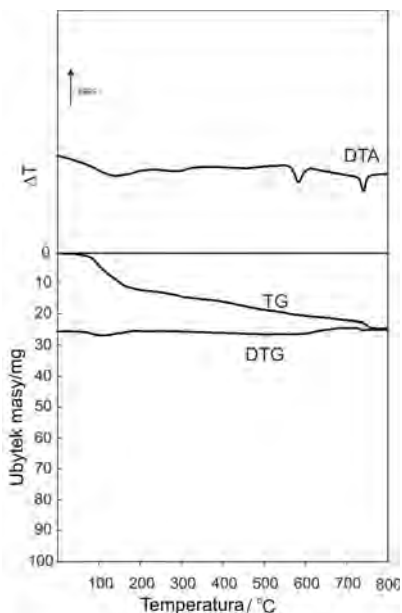
Otrzymany napelniacz zawiera 7,53% mas. chloru [132]. We wczesnym etapie spalania badanych kompozytów wydziela się więc chlorowódz który znacznie utrudnia zapłon napelnionego nim materiału elastomerowego usieciowanego siarką, o czym świadczą wartości temperatury zapłonu Tz. Wulkanizat kauczuku SBR, (SSn15) charakteryzuje się temperaturą zapłonu o 30°C wyższą w stosunku do elastomeru nienapelnionego (tabela 44).

3.6. Kompozyty kauczków dienowych zawierające attapulgit (palygorskie) ATT

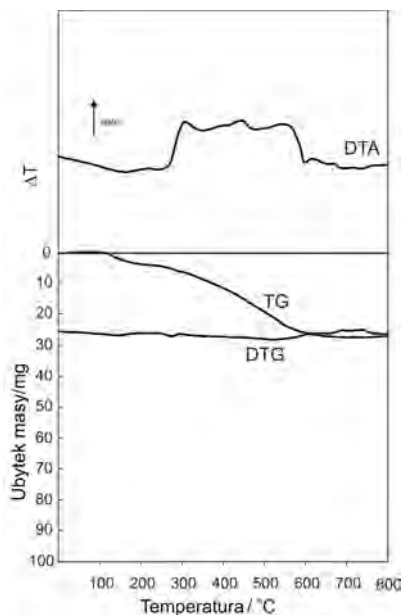
Attapulgit (ATT) o wzorze chemicznym $Mg_5[Al]Si_8O_{20}(OH)_2-(OH_2)_4 \times 4H_2O$, jest minerałem charakteryzującym się dużą pojemnością sorpcyjną na poziomie 15-30 mval/100g oraz podobnie jak zeolity wykazujący cechy sita molekularnego [28, 135, 136]. Attapulgit jest szeroko stosowany jako absorbent, nośnik katalityczny, środek dezynfekcyjny, adhezyjny, dodatek do żywności, leków,

a także jako napełniacz polimerów [137]. Struktura attapulgitu jest trójpoziomo-
wa. Pojedyncze kryształy włókniste są najmniejszą jednostką strukturalną o dłu-
gości od 500-2000 nm i średnicy od 10-30 nm. Każdy pojedynczy kryształ zbudowany jest z wielu jednostek warstwowych, którymi są czworosciany składające się z połączonych dwóch atomów krzemu i dwóch atomów tlenu [138-140].
Pomiędzy sąsiadującymi warstwami znajduje się pięć atomów glinu połączonych tetraedrycznie z pięcioma atomami tlenu. Poszczególne jednostki strukturalne połączone są atomami tlenu tworząc strukturę krystaliczną w postaci włókna. Poszczególne nanokryształy włókniste układają się w wiązki, które następnie aglomerują i w mikroskali są widoczne w postaci dużych cząstek stałych [117].

Z przeglądu literatury oraz uzyskanych wyników badań wynika, iż attapulgit ulega wyraźnemu czteroetapowemu rozkładowi w zakresie temperatury $\Delta T = 25-800^{\circ}\text{C}$ (rys. 67). Pierwszy etap ubytku masy wynoszący 12,23%, zarejestrowany w temperaturze poniżej 130°C związany jest z uwolnieniem wody fizycznie zaokludowanej pomiędzy kryształami włóknistymi oraz części wody fizycznie związanej z powierzchnią kryształów (tzw. woda zeolityczna). Drugi etap ubytku masy występujący w $\Delta T_2 = 130-230^{\circ}\text{C}$, wynoszący 2,2% obejmuje uwolnienie pozostałej części wody zeolitycznej. Trzeci etap ubytku masy, w zakresie temperatury $\Delta T_3 = 230-730^{\circ}\text{C}$, wynoszący 11,2% spowodowany jest usunięciem wody chemicznie związanej z glinokrzemianem (woda w postaci grup hydroksylowych związanych z powierzchnią ATT). W temperaturze powyżej 730°C następuje uwolnienie pozostałej części wody chemicznie związanej z attapulgitem oraz spalenie substancji organicznych zaadsorbowanych na powierzchni glinokrzemianu [141, 142].



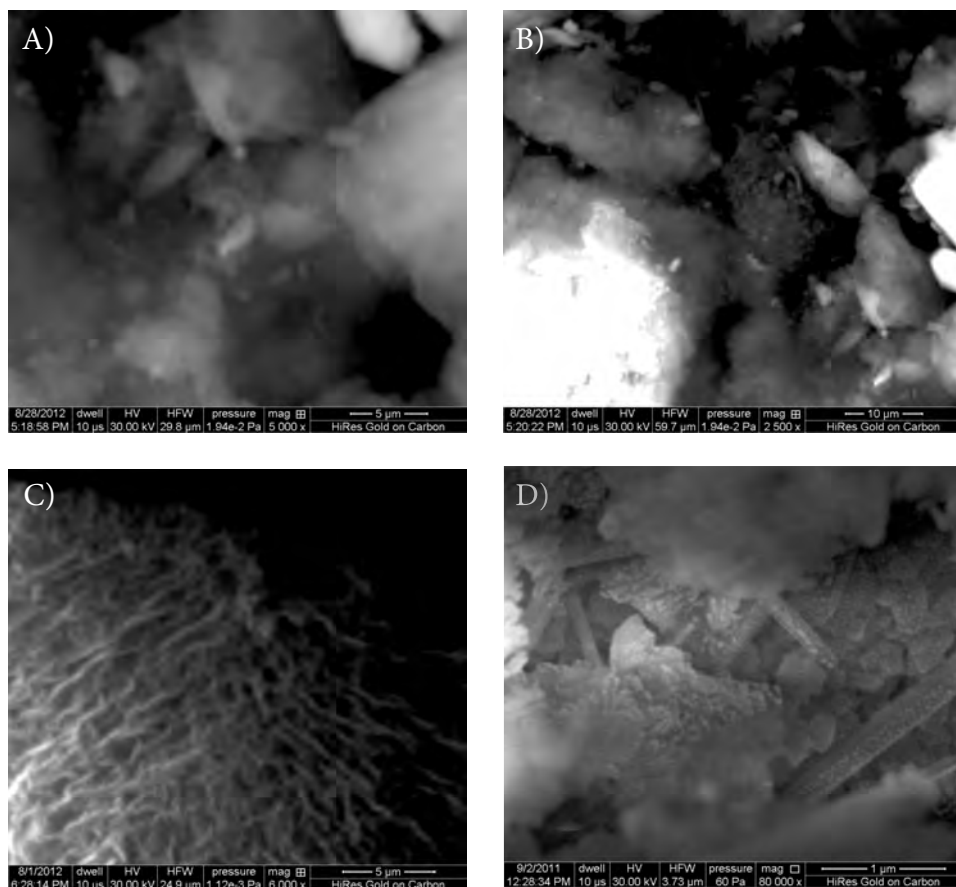
Rys. 67. Krzywe termiczne attapulgitu



Rys. 68. Krzywe termiczne attapulgitu modyfikowanego silanem

W celu zmniejszenia hydrofilowości glinokrzemianu, a więc zwiększenia jego mieszalności z matrycą elastomerową, attapulgit poddano modyfikacji silanem (3-aminopropylotrietoksylanem). Wykonana modyfikacja częściowo odsłoniła strukturę włóknistą ATT (rys. 69), nie wpływając natomiast w sposób zasadniczy na przebieg krzywych TG oraz DTG attapulgitu (rys. 67, 68).

Pierwszy etap rozkładu termicznego attapulgitu modyfikowanego silanem ATTM, zaznacza się w zakresie temperatury $\Delta T_1 = 80\text{--}150^\circ\text{C}$, któremu towarzyszy 4,5% ubytek masy próbki odpowiadający uwolnieniu wody fizycznie związanej z glinokrzemianem. Drugi etap występujący w $\Delta T_2 = 150\text{--}260^\circ\text{C}$, któremu towarzyszy dalszy 2,3% ubytek masy próbki związany jest z ubytkiem pozostałej wody zeolitycznej związanej z attapulgitem. W $\Delta T_3 = 260\text{--}580^\circ\text{C}$ następuje zarówno uwolnienie wody chemicznie związanej, jak również niewielkiej ilości modyfikatora niezwiązanego chemicznie z powierzchnią attapulgitu (rys. 68) [143, 144].



Rys. 69. Zdjęcia SEM A, B) attapulgit ATT; C,D) attapulgit modyfikowany silanem ATTM

Analiza elementarna ATT wykonana techniką EDS wykazała, iż zawiera on odpowiednio: 19,36% C; 42,09% O; 6,98% Mg; 3,20% Al; 25,89% Si; 1,15% Ca oraz 1,33% Fe (rys. 70A).

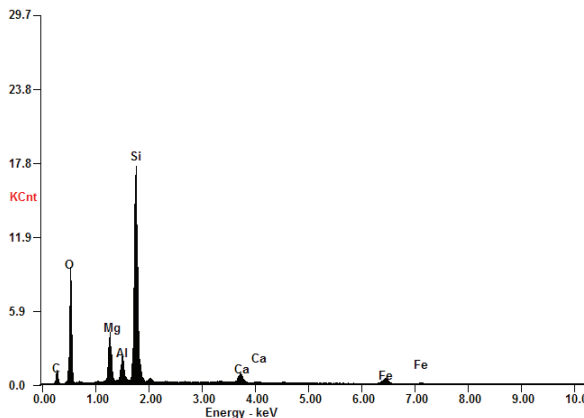
Węgiel organiczny w postaci dużych objętościowo cząsteczek węglanów, utrudnia jednorodną dyspersję attapulgitu w matrycy polimerowej, przez co pogarsza zarówno właściwości termiczne, jak i mechaniczne napełnionych ATT kompozytów. Tlenki metali zawarte w attapulgicie zwiększają aktywność rodników węglowodorowych, przyspieszając na drodze rodnikowych reakcji degradacji i destrukcji rozkład termiczny kompozytu napełnionego ATT, zwiększając jednocześnie jego palność.

Analiza elementarna modyfikowanego silanem attapulgitu ATTM, wykazała, iż przeprowadzona modyfikacja zmniejsza zawartość w nim zarówno metali, jak i węglanów (rys. 70B).

Jednocześnie aktywne grupy funkcyjne modyfikatora jak np. grupa etoksylo- wa, reagują z grupami silanolowymi na powierzchni glinokrzemianu, zmniejszając jego hydrofilowość i ułatwiając dyspersję ATTM w matrycy elastomeru.

c:\edax32\genesis\genspc.spc 28-Aug-2012 16:40:06
Chlorite (Norm.= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

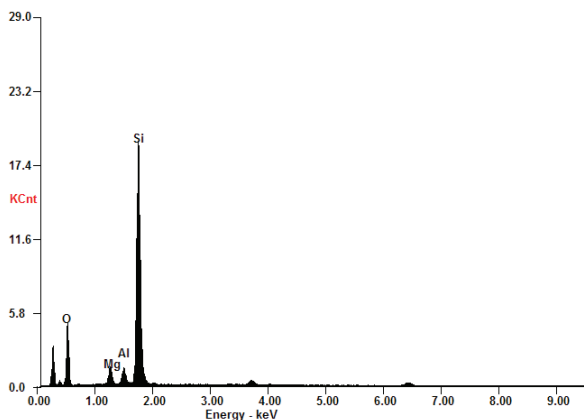
L.Secs : 20



C = 19,36%; O = 42,09%;
Mg = 6,98%; Al = 3,20%;
Si = 25,89%; Ca = 1,15%;
Fe = 1,33%

c:\edax32\genesis\genspc.spc 28-Aug-2012 16:59:09
Chlorite (Norm.= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

L.Secs : 20



O = 34,39%; Mg = 3,96%;
Al = 3,60%; Si = 58,05%

Rys. 70. Analizy EDS A) Attapulgit, B) attapulgit modyfikowany silanem

Wyniki analizy termicznej zamieszczone w tabelach 45, 46 wskazują, że modyfikowany silanem attapulgit wywiera istotny wpływ na właściwości termiczne badanych wulkanizatów.

Tabela 45. Właściwości termiczne kompozytów kauczuku NBR w atmosferze powietrza

Próbka	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{RMAX} [°C]	dm/dt [%/min]	P _w [%]	ΔT _s [°C]	P ₇₀₀ [%]
NN	350	420	410	70	23	505-590	6,67
NN5ATTM	425	460	425	54	32	515-620	5,0
NN8ATTM	415	465	430	55	35	520-620	5,0
NN15ATTM	405	465	435	55	34	490-630	12,0
NN8ATTM-Sb	410	470	440	51	43	495-640	18,0
NS	315	405	395	52	23	490-590	6,7
NS5ATTM	405	455	400	43	32	490-620	8,0
NS8ATTM	405	450	415	42	34	490-640	8,0
NS15ATTM	405	460	425	44	36	500-650	12,0
NS8ATTM-Sb	395	475	425	40	43	490-665	20,0

wulkanizat zawierający 5, 8, 15 cz. wag. attapulgitu modyfikowanego ATTМ na 100 cz. wag. kauczuku

Sb – trójtlenek antymonu wprowadzony w ilości 20 cz. wag. na 100 cz. wag. kauczuku.

Tabela 46. Właściwości termiczne kompozytów kauczuku SBR w atmosferze powietrza

Próbka	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{RMAX} [°C]	dm/dt [%/min]	P _w [%]	ΔT _s [°C]	P ₇₀₀ [%]
SN	350	419	415	80	19	455-545	5
SN5ATTM	410	450	400	52	26	480-580	6
SN8ATTM	405	450	425	47	28	490-590	10
SN15ATTM	405	455	425	46	30	490-600	15
SN8ATTM-Sb	380	460	435	43	42	470-620	15
SS	300	400	365	70	20	460-560	6,7
SS5ATTM	395	450	390	42	25	490-620	5,6
SS8ATTM	395	450	390	36	25	490-610	9
SS15ATTM	395	450	405	35	34	480-620	13
SS8ATTM-Sb	380	460	430	32	45	485-615	20

Niezależnie od budowy chemicznej elastomeru oraz sieci przestrzennej, zastosowany glinokrzemian wyraźnie zwiększa stabilność termiczną badanych kompozytów określoną wskaźnikami T₅ i T₅₀.

Wpływ modyfikowanego silanem attapulgitu na zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego badanych wulkanizatów jest również bardzo wyraźny. Należy stwierdzić, że pod wpływem zastosowanego glinokrzemianu, wyraźnie wzrasta temperatura maksymalnej szybkości rozkładu termicznego badanych kompozytów T_{RMAX}, a także pozostałość po ich rozkładzie termicznym P_w.

Na podstawie danych zamieszczonych w tabelach 45, 46 (parametr Pw), należy wnioskować, iż modyfikowany attapulgit zwiększa zdolność kauczuku nitrylowego do procesów cyklizacji termicznej i zwęglania, w mniejszym stopniu zaś sprzyja również procesom karbonizacji kauczuku SBR.

Analiza porównawcza wyników badań uzyskanych materiałów elastomerycznych prowadzi do wniosku, że największa pozostałość po ich destrukcji termicznej występuje w przypadku wulkanizatów napełnionych jednocześnie attapulgitem i tritlenkiem antymonu, co wynika z dużej stabilności termicznej tritlenku. Obecność tego związku w największym stopniu zmniejsza szybkość rozkładu badanych kompozytów (tabela 45, 46). Sugeruje to duży wpływ tego tritlenku na ograniczenie procesów spalania napełnionych nim wulkanizatów.

Zwiększenie stabilności termicznej badanych kompozytów pod wpływem wprowadzonego napełniacza, sprzyja zmniejszeniu ich palności (tabela 47, 48).

Tabela 47. Palność kompozytów kauczuku NBR

Próbka	ts [s]	OI	Tz [°C]	HRR _{MAX} [W/g]	THR [kJ/g]	HRC [J/g×K]
NN	276	0,205	357	472	34	479
NN5ATTM	319	0,241	366	373	33	382
NN8ATTM	303	0,236	350	347	31	342
NN15ATTM	317	0,243	376	405	28	393
NN8ATTM-Sb	363	0,240	379	405	28	394
NS	289	0,215	366	432	32	432
NS5ATTM	339	0,239	375	388	29	376
NS8ATTM	331	0,242	372	381	31	371
NS15ATTM	340	0,239	386	336	29	348
NS8ATTM-Sb	222 ¹⁾	0,239	367	331	25	323

¹⁾ próbka samowygazająca.

Tabela 48. Palność kompozytów kauczuku SBR

Próbka	ts [s]	OI	Tz [°C]	HRR _{MAX} [W/g]	THR [kJ/g]	HRC [J/g×K]
SN	194	0,210	350	450	34	501
SN5ATTM	275	0,228	355	342	35	335
SN8ATTM	218	0,233	362	376	34	388
SN15ATTM	296	0,257	359	405	33	400
SN8ATTM-Sb	325	0,257	356	356	27	346
SS	273	0,220	355	400	34	397
SS5ATTM	317	0,229	360	271	35	351
SS8ATTM	298	0,238	360	375	33	369
SS15ATTM	319	0,262	372	276	32	329
SS8ATTM-Sb	387	0,261	355	330	28	323

Na podstawie analizy wyników badań palności (tabela 47, 48) można wnioskować, że niezależnie od budowy makrocząsteczki oraz sieci przestrzennej, modyfikowany attapulgit wyraźnie zmniejsza palność zawierających go wulkanizatów, o czym świadczą zarówno czasy ich spalania w powietrzu t_s , jak również wartości wskaźnika tlenowego OI.

Mniejsza palność kompozytów zawierających ATTM, w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych, wynika przede wszystkim z izolujących właściwości attapulgitu, który zwłaszcza w początkowym etapie procesu spalania chroni polimer przed następczymi reakcjami degradacji i destrukcji termicznej, o czym świadczy wzrost temperatury zapłonu T_z (tabela 47, 48, rys. 71-74).

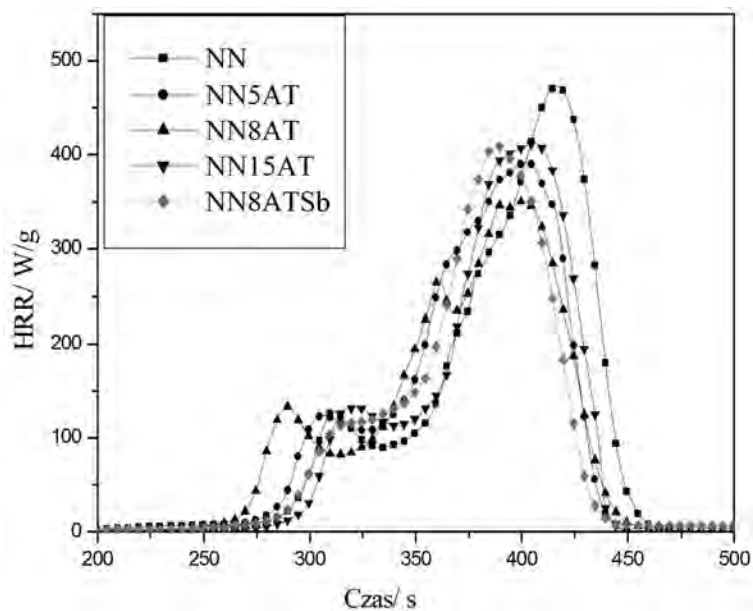
W późniejszym etapie procesu spalania (spalanie płomieniowe) jego działanie antypiretyczne zmniejsza się, albowiem w warstwie granicznej tworzą się tzw. wyspy glinokrzemianowe, które nie stanowią bariery transportu masy i energii do płomienia, jak również dyfuzji tlenu do wnętrza próbki. Na mniejszą palność kompozytów zawierających ATTM w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych wskazują również takie parametry, jak P_w oraz dm/dt .

O mniejszej palności próbek napełnionych attapulgitem, przede wszystkim jednak o ich znacznie ograniczonym zagrożeniu pożarowym, w stosunku do wulkanizatów porównawczych (NN, NS, SN, SS), świadczą wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła HRR_{MAX} , jak również całkowitego wydzielonego ciepła THR (tabela 47, 48).

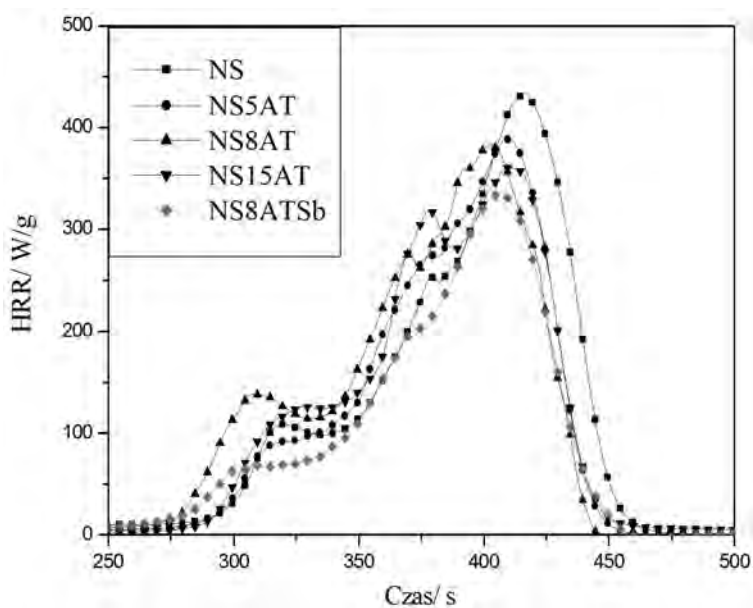
Biorąc pod uwagę czasy spalania w powietrzu t_s , oraz wartości OI, HRR_{MAX} oraz THR, należy stwierdzić, iż najmniejszą palnością spośród badanych kompozytów charakteryzują się próbki zawierające zarówno attapulgit, jak i Sb_2O_3 . Wulkanizat NS8ATTM-Sb okazał się próbką samowygaszającą, co wynika ze wspomnianego wcześniej szczególnego wpływu Sb_2O_3 na właściwości termiczne uzyskanych kompozytów elastomerowych oraz synergizmu działania pomiędzy inertnym tlenkiem antymonu a glinokrzemianem. Polega on na tworzeniu podczas spalania płomieniowego badanych kompozytów, izolującej warstwy granicznej, o czym świadczy zarówno parametr P_w (tabela 45, 46) oraz całkowite wydzielone ciepło THR (tabela 47, 48).

Z punktu widzenia właściwości użytkowych materiałów elastomerowych dużą rolę odgrywają ich właściwości mechaniczne (tabela 49, 50).

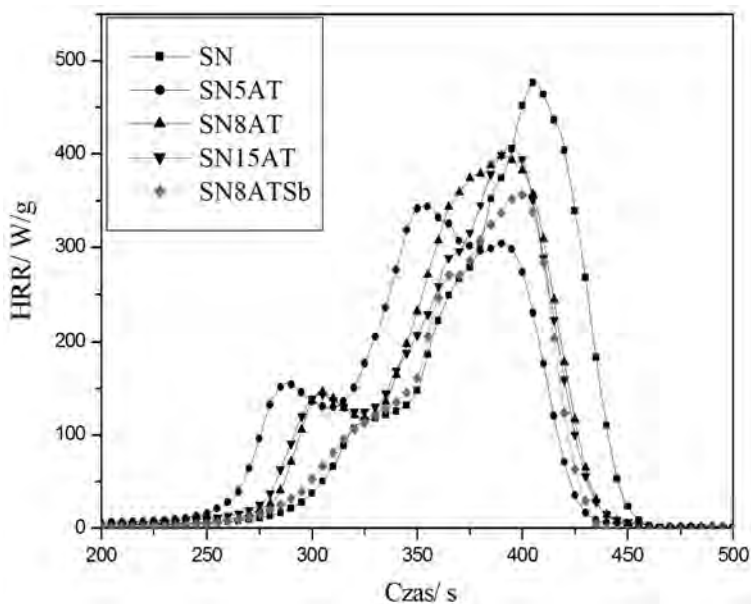
Wpływ ATTM na właściwości mechaniczne badanych kompozytów zależy zarówno od budowy chemicznej polimeru, jak i sieci przestrzennej. Obecność attapulgitu zwiększa wytrzymałość mechaniczną wszystkich kompozytów określoną wielkością naprężenia przy wydłużeniu 100, 200 i 300% (SE 100, 200, 300) (tabela 49, 50). Wyniki badań wykazały również znaczący wzrost na zerwanie T_s napełnionych ATTM wulkanizatów siarkowych.



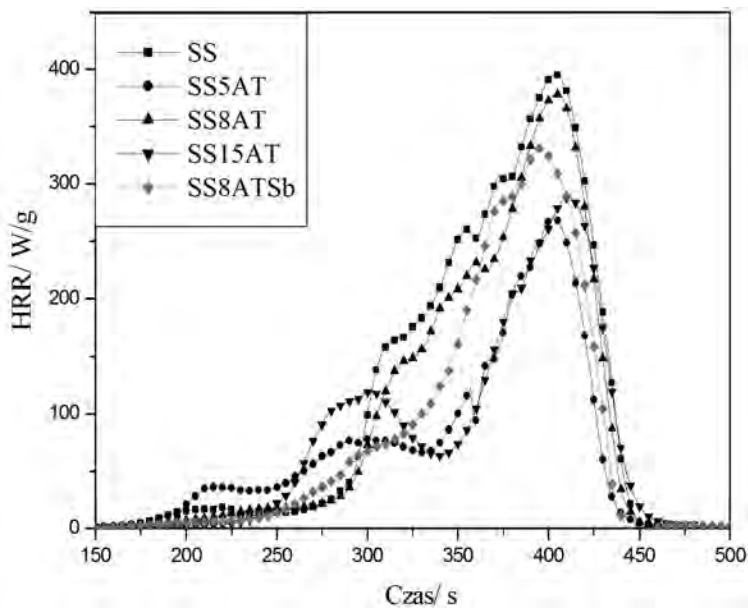
Rys. 71. Szybkość wydzielania ciepła podczas spalania nadtlennowych kompozytów kauczuku NBR, wyznaczona metoda mikrokalorymetru



Rys. 72. Szybkość wydzielania ciepła podczas spalania siarkowych kompozytów kauczuku NBR



Rys. 73. Szybkość wydzielania ciepła podczas spalania nadtlenkowych kompozytów kauczuku SBR



Rys. 74. Szybkość wydzielania ciepła podczas spalania siarkowych kompozytów kauczuku SBR

Tabela 49. Właściwości mechaniczne kompozytów kauczuku NBR

Próbka	Napężenie/ MPa			Ts [MPa]	Eb [%]
	100[%]	200[%]	300[%]		
NN	0,81	1,24	1,71	2,68	479,3
NN5ATTM	1,18	1,71	2,31	2,44	335,5
NN8ATTM	1,23	1,76	2,31	2,65	351,6
NN15ATTM	1,42	2,12	2,72	2,91	317,6
NN8ATTM-Sb	1,41	2,07	2,66	2,74	332,3
NS	1,02	1,54	2,02	2,37	363,8
NS5ATTM	1,69	2,69	3,78	3,92	279,5
NS8ATTM	1,89	3,12	–	4,20	257,0
NS15ATTM	1,88	2,73	3,88	3,78	282,5
NS8ATTM-Sb	2,17	3,62	5,01	4,47	232,4

Tabela 50. Właściwości mechaniczne kompozytów kauczuku SBR

Próbka	Napężenie/ MPa			Ts [MPa]	Eb [%]
	100[%]	200[%]	300[%]		
SN	0,7	0,94	1,23	1,8	580,0
SN5ATTM	1,06	1,39	–	1,46	220,5
SN8ATTM	0,93	1,19	1,67	2,15	430,0
SN15ATTM	1,53	–	–	1,78	144,5
SN8ATTM-Sb	1,37	2,07	–	2,25	219,4
SS	1,02	1,54	2,02	2,37	363,8
SS5ATTM	1,62	3,02	–	3,92	281,7
SS8ATTM	1,60	2,28	3,10	4,20	340,0
SS15ATTM	1,60	2,59	3,68	3,78	338,8
SS8ATTM-Sb	1,39	2,22	3,20	4,47	381,2

3.7. Nankompozyty kauczuku NBR napelnione nanowłóknem węglowym, NBR/CNF

Do otrzymania materiałów polimerowych o podwyższonej stabilności termicznej i zwiększonej odporności na działanie ognia, coraz częściej wykorzystuje się nanorurki węglowe (CNTs – carbon nanotubes) oraz nanowłókna węglowe (CNFs – carbon nanofibers).

CNTs są układami utworzonymi z cylindrycznych warstw grafenowych, jedno- lub wielościennych. Ich długość waha się od kilku μm do nawet kilku mm, natomiast średnice od 0,4 do 5,6 nm w przypadku rurek jednościennych (SWCNTs) i od kilku do kilkuset nm w przypadku nanorurek wielościennych (MWCNTs). Średnica i długość nanowłókna węglowego wynosi odpowiednio

50-150 nm i 30-100 μm [152]. Nanorurki oraz nanowłókna węglowe produkowane są w fazie gazowej w procesie rozkładu metanu, etanu lub innych węglowodorów alifatycznych w obecności katalizatorów. Dodatkowy proces oczyszczania powoduje usunięcie z powierzchni CNTs oraz CNFs metali oraz węglowodorów aromatycznych [34, 145].

Wprowadzenie nanorurek lub nanowłókien węglowych do matrycy elastomeru powoduje powstanie zdecydowanie silniejszych wzajemnych oddziaływań polimer-napełniacz oraz napełniacz-napełniacz w porównaniu do konwencjonalnych kompozytów elastomerowych zawierających np. sadzę. Powyżej krytycznego napełnienia, zwiększające się wzajemne oddziaływania napełniacz-napełniacz prowadzą do powstania wewnętrznej, trójwymiarowej sieci przestrzennej napełniacza, odpowiedzialnej za wzrost lepkości ciekłych destruktorów powstających podczas rozkładu termicznego elastomerów, które w wyniku procesów zestalania tworzą warstwę ochronną na powierzchni palącego się kompozytu [146, 147].

Efektywność nanorurek węglowych w tłumieniu ognia jest bardzo duża. Nawet przy niewielkim stopniu napełnienia (1-2% wag.) są one w stanie wytworzyć jednolitą sieć przestrzenną bez jakichkolwiek pęknięć i szczelin [149, 150].

Z przeglądu literatury przedmiotu widać, iż poprawa stabilności termicznej nanokompozytów zawierających nanorurki węglowe wynika z następujących przyczyn [28, 148]:

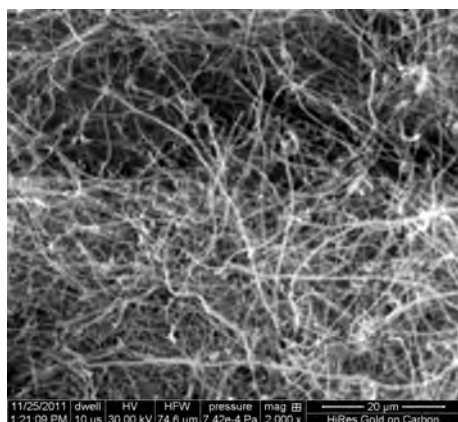
- dobrze zdyspergowane w matrycy elastomeru nanorurki węglowe chronią polimer przed zewnętrznym strumieniem promieniowania cieplnego, zwiększając tym samym wartość temperatury początku rozkładu termicznego próbki,
- łańcuchy polimerowe znajdujące się w pobliżu nanorurek węglowych znacznie wolniej ulegają procesom degradacji termicznej, o czym świadczą wyższe wartości temperatury maksymalnej szybkości rozkładu termicznego nanokompozytów w stosunku do kauczuku nienapełnionego,
- większa przewodność termiczna nanorurek, a tym samym zawierających je nanokompozytów, powoduje łatwiejsze rozproszenie ciepła.

Według Kashiwagiego mniejsza palność nanokompozytów polimerowych zawierających CNTs, związana jest z procesami fizycznymi zachodzącymi w fazie skondensowanej. Przede wszystkim wytworzona na powierzchni próbki, jednolita warstwa węglowa działa jak tarcza termiczna, odbijając promieniowanie cieplne, nie dopuszczając tym samym do degradacji i destrukcji termicznej polimeru. Następuje więc zmiana charakteru ruchu strumienia cieplnego, z przewodzenia przez próbkę polimeru, na promieniowanie cieplne odbite od powierzchni nanokompozytu [149-151].

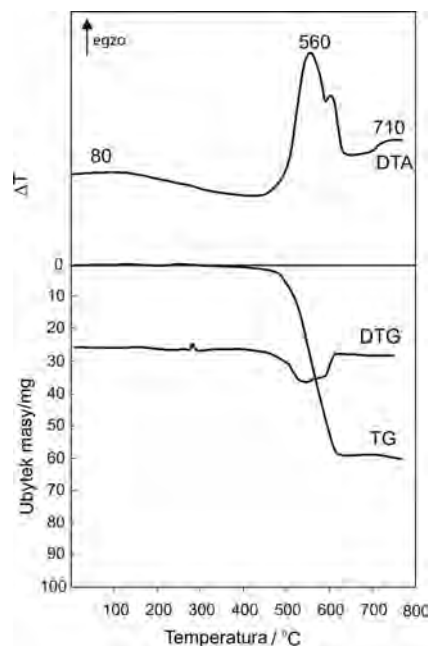
Nanowłókna węglowe charakteryzują się niską efektywnością w tworzeniu własnej sieci przestrzennej, zwłaszcza jeżeli są one wprowadzane do matrycy elastomeru w wyniku bezpośredniego mieszania. W celu uzyskania efektywności w tłumieniu ognia na poziomie CNTs, stopień napełnienia elastomeru nanowłóknem węglowym musi być większy niż w przypadku nanorurek węglowych [146, 152].

W literaturze przedmiotu brak jest praktycznie doniesień na temat wpływu nanowłókna węglowego na właściwości termiczne oraz palność elastomerów. Biorąc pod uwagę iż nanowłókno węglowe jest znacznie tańsze od nanorurek węglowych, określenie wpływu CNFs na właściwości, zwłaszcza termiczne oraz palność kauczuku NBR było koniecznością.

Analiza termiczna w atmosferze powietrza nanowłókna węglowego wykazała, że spala się ono całkowicie, przejawem czego jest duży egzotermiczny pik zarejestrowany na krzywej DTA w $T = 560^{\circ}\text{C}$ (rys. 75, 76).



Rys. 75. Zdjęcie SEM nanowłókna węglowego

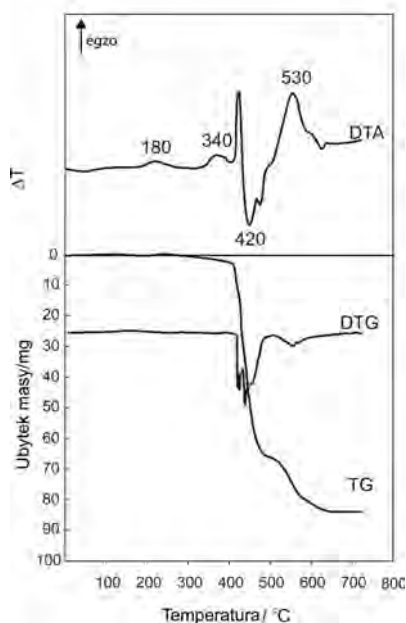


Rys. 76. Krzywe TG, DTG oraz DTA nanowłókna węglowego

Rozkład termiczny nanowłókna spowodowany jego spalaniem rozpoczyna się w temperaturze 450°C , a więc poza obszarem rozkładu termicznego większości elastomerów [3, 19]. Egzotermiczny, rozmyty pik zarejestrowany na termogramie w $T = 80^{\circ}\text{C}$ związany jest z procesami termooksydacyjnymi oraz desorpcją małych cząsteczkowych produktów z powierzchni nanowłókna tj. aktywnych chemicznie atomów tlenu, siarki oraz azotu [145].

Dodatek nanowłókna węglowego nie zmienia charakteru przemian termicznych usieciowanego kauczuku nitrylowego, powoduje natomiast wyraźne zwiększenie jego stabilności termicznej określonej wskaźnikiem T_5 (tabela 51, rys. 77).

Niezależnie od budowy sieci przestrzennej kauczuku, nanowłókno węglowe powoduje istotne ograniczenie szybkości rozkładu termicznego dm/dt , badanych nanokompozytów (tabela 51), a także zmniejsza średnią szybkość ubytku masy



Rys. 77. Krzywe TG, DTG oraz DTA NNN8

podczas ich spalania (tabela 53, rys. 79). Wynika to z mechanizmu wzajemnego oddziaływania elastomer-napełniacz. Mechanizm ten jest bardzo skomplikowany i do tej pory nie został dostatecznie wyjaśniony. Znaczne ograniczenie szybkości rozkładu termicznego badanych nanokompozytów w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych (NN, NS), jest spowodowane zmniejszoną ruchliwością segmentalną łańcuchów elastomeru wokół cząstek nanonapełniacza.

Zmniejszenie ruchliwości segmentalnej ogranicza amplitudę drgań termicznych, a tym samym ogranicza również procesy degradacji i destrukcji termicznej. Istotnie mniejsze wartości parametru dm/dt , nanokompozytów zawierających nanowłókno węglowe w stosunku do nienapełnionych wynika również z faktu, iż nanowłókno podobnie jak sadza może być zmiataczem rodnikowym. Jego obecność inhibituje więc reakcje wolnorodnikowe, zwiększając jednocześnie prawdopodobieństwo rekombinacji makrorodników pierwotnych poprzez przedłużenie ich czasu przebywania w klatce. Wpływ nanowłókna jako zmiatacza rodników przejawia się zarówno w przypadku nanokompozytów nadtlenkowych, jak i siarkowych.

Na podstawie uzyskanych metodą derywatograficzną wyników badań stwierdzono, iż wraz ze wzrostem zawartości nanowłókna węglowego w elastomerze, wartość parametru termicznego P_w , ulega zmniejszeniu. Obniża się również temperatura maksymalnej szybkości spalania T_s , pozostałości po rozkładzie termooksydacyjnym wulkanizatów napełnionych nanowłóknem (tabela 51). Zarówno CNF (rys. 76), jak i sadza ulegają całkowitemu spalaniu w temperaturze powyżej 400-450°C [19]. Wobec tego przemiany chemiczne nanowłókna węglowego rozproszonego w matrycy elastomerowej są podobne do przemian chemicznych sadzy zawartej w kauczuku.

Tabela 51. Właściwości termiczne nanokompozytów kauczuku NBR w atmosferze powietrza

Próbka	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	dm/dt [%/min]	T _{RMAX} [°C]	Pw [%]	Ts [°C]	P ₈₀₀ [%]
NN	350	420	70	410	23	545	9,01
NNN3	370	420	33	405	27,8	490	6,7
NNN5	380	420	29	405	25,6	490	5,6
NNN8	390	420	33	410	23,3	500	6,7
NS	315	405	52	395	23,3	540	6,7
NSN3	345	420	30	400	31,1	470	7,8
NSN5	345	420	26	400	26,7	500	5,6
NSN8	345	395	18	410	21,1	490	5,6

NNN – nanokompozyty kauczuku NBR/CNF usieciowane nadlenkiem organicznym

NSN – nanokompozyty kauczuku NBR/CNF usieciowane siarką

3,5,8 – części wagowe CNF na 100 cz. wag. kauczuku

Z przeglądu literatury źródłowej wynika, że temperatura spalania sadz wyodrębnionych z kompozycji elastomerowych, poprzez rozkład polimeru i innych substancji organicznych w atmosferze gazu obojętnego, jest niższa o około 100°C od sadz pierwotnych [1]. Stąd zapewne wynika niewiele większa wartość Pw, wulkanizatów napełnionych CNF, w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych.

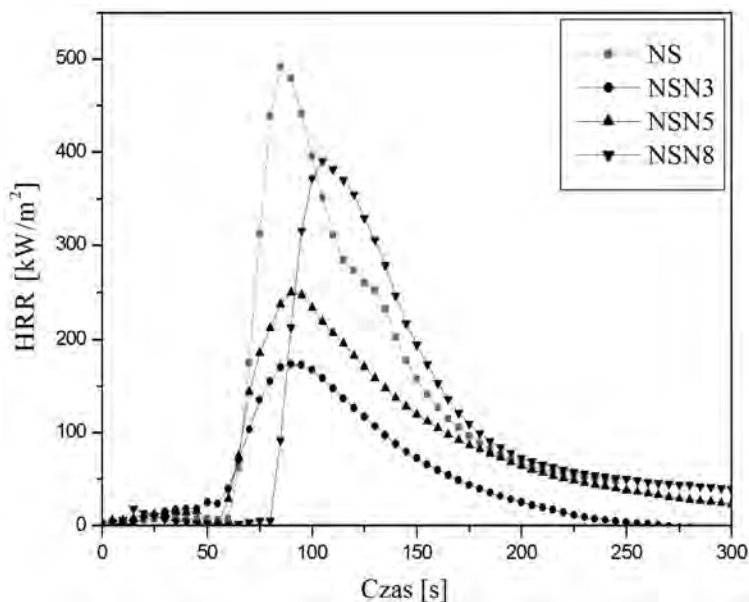
Analizę termiczną badanych nanokompozytów wykonano również w atmosferze gazu obojętnego. Z analizy krzywych DSC wyraźnie wynika, że wpływ nanowłókna węglowego na wartość temperatury zeszklenia Tg, kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zależy od sposobu jego usieciowania (tabela 52).

Tabela 52. Właściwości termiczne nanokompozytów NBR/CNF w atmosferze gazu obojętnego

Próbka	Chłodzenie		Ogrzewanie				
	Tg [°C]	ΔTg [°C]	Tg [°C]	ΔTg [°C]	T _{ic} [°C]	ΔH _{ic} [J/g]	T _d [°C]
NN	-50	-40 ÷ -80	-45	-66 ÷ -26	364	630	469
NNN8	-45	-55 ÷ -53	-40	-49 ÷ -31	358	551	462
NS	-46	-36 ÷ -86	-42	-62 ÷ -22	365	650	462
NSN8	-48	-56 ÷ -40	-43	-52 ÷ -34	359	550	454

Pod wpływem nanowłókna zwiększa się Tg, polimeru usieciowanego nadlenkiem dikumylu, natomiast nanonapełniacz ten nie wywiera istotnego wpływu na wartość temperatury zeszklenia elastomeru usieciowanego siarką.

Zwiększeniu stabilności termicznej kauczuku NBR pod wpływem nanowłókna węglowego sprzyja ograniczenie jego palności określonej wartością OI. Z analizy porównawczej wartości wskaźnika tlenowego wynika, że palność nanokompozytów NBR/CNF, jest zdecydowanie mniejsza niż elastomerów nienapełnionych (tabela 53, rys. 78).



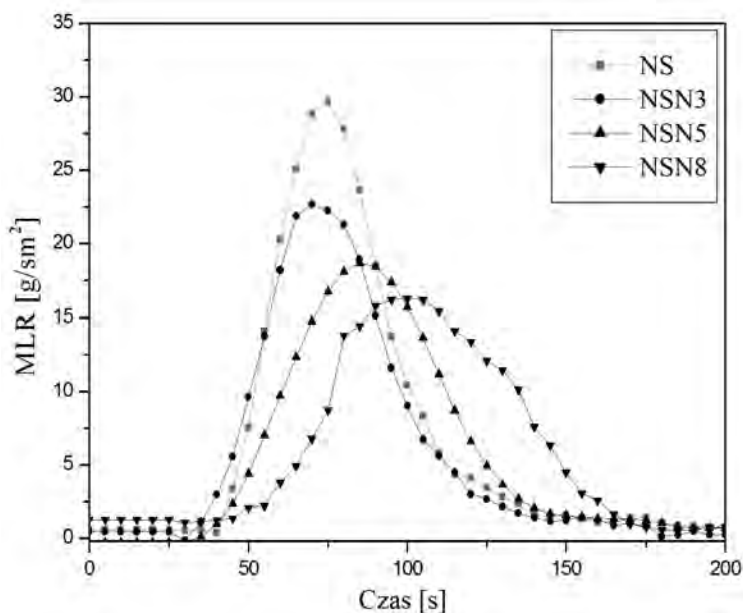
Rys. 78. Krzywe HRR nanokompozytów NBR/CNF

Tabela 53. Palność oraz zagrożenie pożarowe nanokompozytów kauczuku NBR/CNF

Próbka	OI	TTI [s]	THR [MJ/m ²]	HRR [kW/m ²]	HRR _{MAX} [kW/m ²]	EHC [MJ/kg]	EHC _{MAX} [MJ/kg]	u _m [%]	MLR [g/m ² s]
NN	0,205	60	24,1	290	414	25,3	52,4	98,9	29,6
NNN3	0,252	62	23,4	177	295	15,1	70,7	89,1	24,5
NNN5	0,265	51	19,8	130	231	16,1	75,8	88,5	18,2
NNN8	0,277	53	16,1	111	211	11,8	56,5	90,9	21,8
NS	0,215	66	32,4	228	492	22,6	59,6	96,3	29,2
NSN3	0,264	40	24,4	251	391	16,9	55,7	93,4	25,9
NSN5	0,272	44	19,5	137	250	14,9	75	89,3	17,8
NSN8	0,280	81	13,9	83	174	12	74,7	82,4	16,6

Bez wątpienia jest to spowodowane znacznie mniejszą szybkością rozkładu dm/dt wulkanizatów zawierających nanowłókno węglowe w stosunku do nienapełnionych (tabela 51). Ponadto nanowłókno węglowe charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą wynoszącą 65-75 m²/g. Spełnia więc ono funkcję sorbenta gazowych produktów rozkładu termicznego elastomeru przedostających się do strefy spalania.

Nie bez znaczenia pozostaje fakt, że podczas procesów rozkładu termicznego, zachodzącego wskutek spalania próbki zawierającej nanowłókno węglowe, tworzy się warstwa węglowa, której budowa przypomina strukturę plastra miodu [113]. Warstwa ta skutecznie ogranicza dyfuzję tlenu do strefy reakcji chemicznych zachodzących podczas spalania materiału elastomerowego, o czym świadczą wartości MLR (tabela 53, rys. 79).



Rys. 79. Krzywe MLR nanokompozytów NBR/CNF

Analiza wyników badań palności prowadzi do wniosku, że nanowłókno węglowe w sposób wyraźny zmniejsza zagrożenie pożarowe usieciowanego NBR. Wyjątek stanowi efektywne maksymalne ciepło spalania EHC_{MAX} (tabela 53).

Z punktu widzenia właściwości użytkowych materiałów elastomerowych dużą rolę odgrywają ich właściwości mechaniczne (tabela 54).

Tabela 54. Właściwości mechaniczne nanokompozytów NBR/CNF

Próbka	Napięcie/MPa			Ts [MPa]	Eb [%]
	100[%]	200[%]	300[%]		
NN	0,81	1,24	1,71	2,68	479,3
NNN3	1,66	2,58	3,38	4,68	427,1
NNN5	1,87	2,99	3,72	5,11	458,7
NNN8	1,77	2,91	3,67	6,60	595,7
NS	1,19	1,68	2,14	2,69	315,5
NSN3	2,27	3,63	4,88	5,30	327,2
NSN5	2,44	4,03	5,62	6,25	332,8
NSN8	3,48	5,60	7,31	7,90	318,2

Właściwości kompozytów elastomerowych, jako materiałów konstrukcyjnych, zależą od parametrów fizykochemicznych składników, ale przede wszystkim od wielkości kontaktu fazy ciągłej (polimeru) i fazy rozproszonej (napęlniacza) oraz charakteru oddziaływań międzyfazowych. Pod wpływem nanowłókna węglowego nastąpiła znaczna poprawa właściwości mechanicznych usieciowanego NBR, niezależnie od budowy sieci przestrzennej (tabela 54).

Bez wątpienia związane jest to z występowaniem znacznych oddziaływań między osnową polimeru a nanowłóknem węglowym, których wartość bezpośrednio zależy od rozmiaru nanonapełniacza.

3.8. Wpływ synergizmu działania attapulgitu z krzemionką lub nanowłóknem węglowym na właściwości termiczne oraz palność kompozytów kauczuku SBR

Przedstawione w rozdziałach wcześniejszych wyniki badań wskazują, iż attapulgit, zwłaszcza modyfikowany silanem ATTm, zmniejsza palność zawierających go wulkanizatów. Mniejsza palność kompozytów zawierających ATTm, w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych, wynika przede wszystkim z izolujących właściwości attapulgitu, który zwłaszcza w początkowym etapie procesu spalania chroni polimer przed następczymi reakcjami degradacji i destrukcji termicznej. W późniejszym etapie spalania (tzw. spalanie płomieniowe) właściwości barierowe attapulgitu praktycznie zanikają.

Celem przedstawionych w niniejszym rozdziale badań było zwiększenie właściwości barierowych attapulgitu, wskutek synergizmu jego działania z krzemionką lub nanowłóknem węglowym.

W tabeli 55 przedstawiono wyniki analizy termicznej kompozytów nadtlennokowych oraz siarkowych kauczuku SBR zawierających odpowiednio: attapulgit ATT, krzemionkę Si oraz mieszaninę w stosunku 1:1 attapulgitu z krzemionką lub attapulgitu z nanowłóknem węglowym.

Tabela 55. Właściwości termiczne kompozytów SBR

Próbka	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	dm/dt [%/min]	T _{MAX} [°C]	Pw [%]	Ts [°C]	P ₈₀₀ [%]
SN	350	419	80	415	19	475	5
SN-ATT	365	405	56	410	22,2	480	11,1
SN-ATT-NW	360	410	45	405	30	480	14,4
SN-Si	360	405	52	390	22,2	480	11,1
SN-ATT-Si	365	410	53	405	28,8	480	17,7
SS	300	400	70	365	20	490	8,8
SS-ATT	305	405	43	390	36,6	475	13,3
SS-ATT-NW	260	405	35	390	28,8	480	10
SS-Si	270	400	55	400	23,3	480	10
SS-ATT-Si	310	405	37	390	30	480	17,7

Każdy napełniacz wprowadzano w ilości 8 cz. wag. na 100 cz. wag. kauczuku.

Z analizy porównawczej wyników badań przedstawionych w tabeli 55 wynika, że zastosowane napełniacze w sposób niejednoznaczny wpływają na stabilność termiczną, określoną wskaźnikiem T_5 badanych kompozytów. W przypadku wulkanizatów nadtlenkowych attapulgit ATT, również w mieszaniu z nanowłóknem węglowym ATT-NW lub krzemionką ATT-Si znacząco zwiększa wartość parametru T_5 . Poprawa stabilności termicznej, określonej wskaźnikiem T_5 wulkanizatów siarkowych następuje pod wpływem ich napełnienia attapulgitem lub nanowłóknem węglowym ATT-NW (tabela 55).

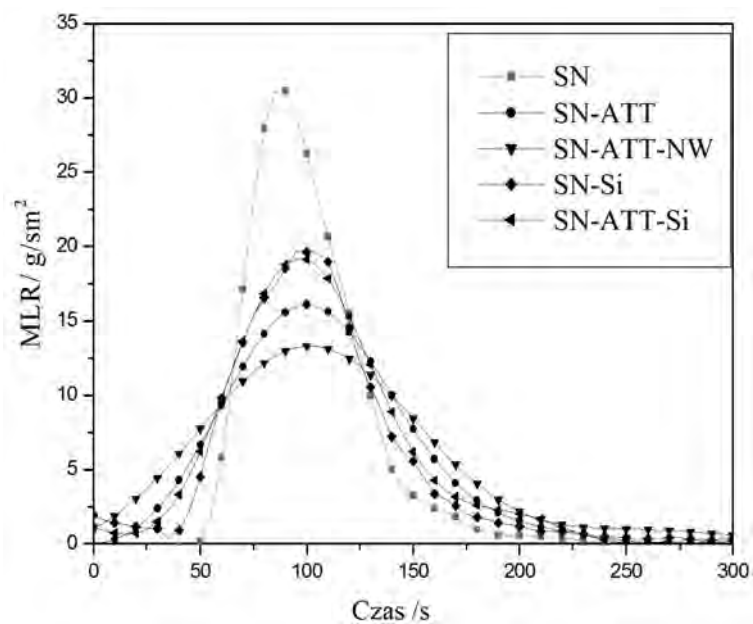
Niezależnie od budowy sieci przestrzennej zastosowane napełniacze powodują istotne ograniczenie szybkości rozkładu termicznego dm/dt , badanych wulkanizatów (tabela 55), a także zmniejszają ich szybkość ubytku masy podczas spalania (rys. 80, 81). Znaczne ograniczenie szybkości rozkładu termicznego badanych wulkanizatów w stosunku do próbek nienapełnionych (SN, SS), jest spowodowane zmniejszoną ruchliwością łańcuchów wokół cząstek napełniacza. Zmniejszenie ruchliwości segmentalnej ogranicza amplitudę drgań termicznych, a tym samym inhibituje procesy degradacji i destrukcji termicznej.

Jak wykazano w rozdziale 3.6, tlenki metali zawarte w attapulgicie zwiększają aktywność rodników węglowodorowych, przyspieszając rozkład termiczny kompozytu napełnionego ATT, zwiększając jednocześnie jego palność [117, 153]. Analiza elementarna pozostałości po spalaniu, kompozytu zawierającego attapulgit, wykazała w niej zawartość Mg, Al, Ca, Fe odpowiednio na poziomie 2,52%; 2,25%; 0,6%; 5,1% (rys. 82B). Znaczna zawartość cynku zarówno w wulkanizacie nie napełnionym, jak i zawierającym ATT, wynika z wykorzystania ZnO jako aktywatora procesu wulkanizacji siarkowej.

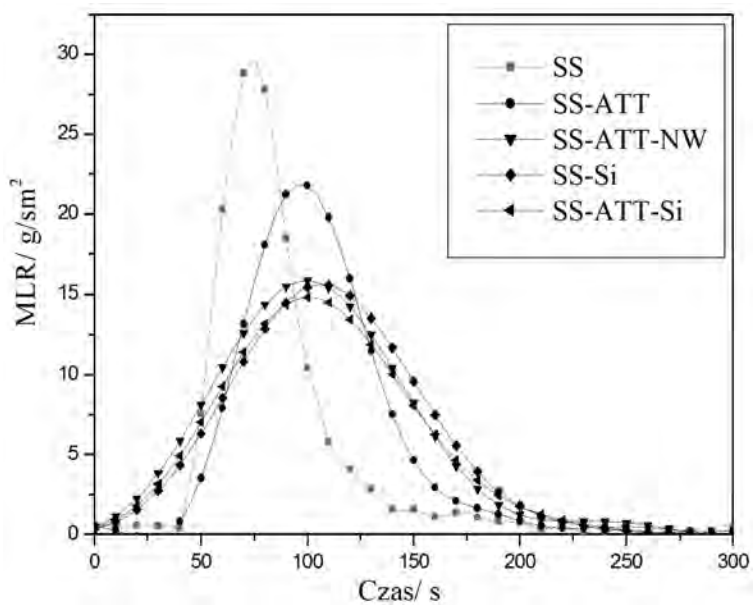
Jak wcześniej wspomniano, niezależnie od budowy sieci przestrzennej, wprowadzenie attapulgitu lub krzemionki do matrycy kauczuku SBR, zdecydowanie zmniejsza szybkość jego rozkładu termicznego dm/dt (tabela 55, rys. 80, 81), co ułatwia dyfuzję tlenu do strefy reakcji, a tym samym zwiększa wydajność reakcji chemisorpcji tlenu w warstwach granicznych spalanych kompozytów, o czym świadczą wartości uzyskane metodą EDS (rys. 82).

Należy wziąć również pod uwagę, iż napełniacze mineralne zawierają w kapilarach tlen, którego ilość jest proporcjonalna do powierzchni właściwej napełniacza. W podwyższonej temperaturze może nastąpić desorpcja tlenu, co sprzyja rodnikowym reakcjom utleniania.

Istotnie mniejsze wartości parametrów dm/dt , MLR (tabela 55, rys. 80, 81) wulkanizatów napełnionych nanowłóknem węglowym i attapulgitem w stosunku do pozostałych wulkanizatów wynikają z faktu, że nanowłókno węglowe jest zmiataczem wolnych rodników [19, 154].



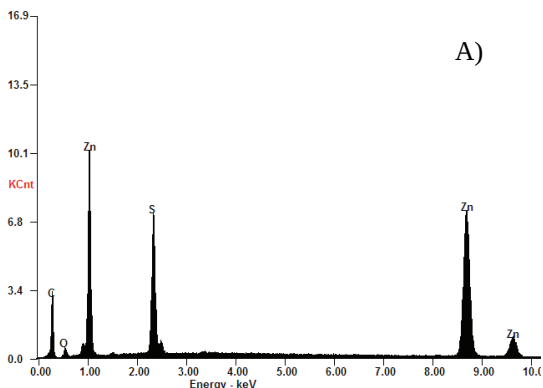
Rys. 80. Krzywe MLR kompozytów nadtlenkowych kauczuku SBR



Rys. 81. Krzywe MLR kompozytów siarkowych kauczuku SBR

c:\edax32\genesis\genspc.spc 28.Aug.2012 16:01:32
Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

L.Secs : 20

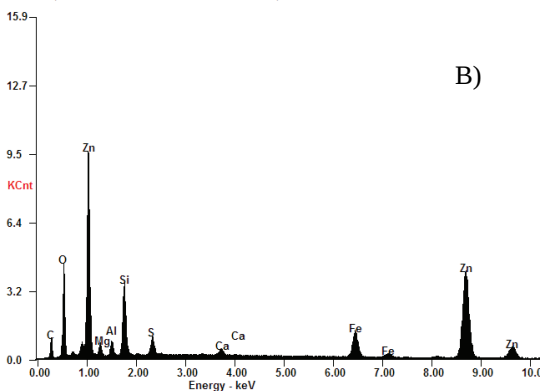


A)

C = 27,51%; O2 = 2,58;
S = 7,16; Zn = 62,75%

c:\edax32\genesis\genspc.spc 28.Aug.2012 16:14:00
Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

L.Secs : 20

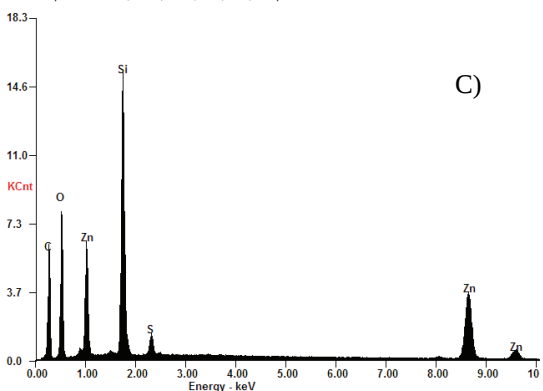


B)

C = 18,09%; O2 = 21,93%;
Mg = 2,52%, Al. = 2,25%,
Si = 9,84%, S = 1,84%,
Ca = 0,61%, Fe = 5,10%,
Zn = 37,82%

c:\edax32\genesis\genspc.spc 27.Aug.2012 10:31:00
Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

L.Secs : 20



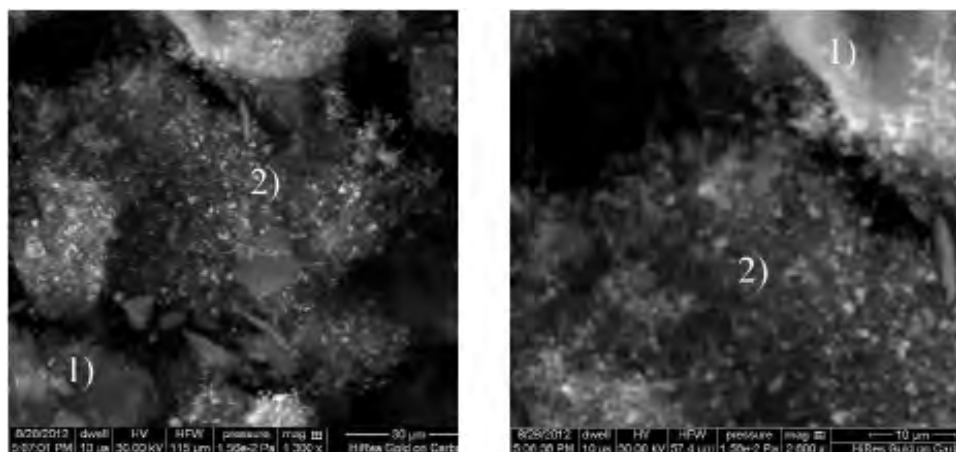
C)

C = 44,52%; O2 = 27,55%;
Si = 12,81%; S = 0,93%;
Zn = 14,19%

Rys. 82. Analiza EDS pozostałości po spalaniu: A) Wulkanizatu siarkowego SS,
B) wulkanizatu siarkowego zawierającego attapulgit SS-ATT,
C) Wulkanizatu siarkowego zawierającego krzemionkę SS-S

Obecność attapulgitu lub krzemionki w jednakowym stopniu wpływa na wartość parametru P_w nadtlenkowych wulkanizatów kauczuku SBR. Analizy pozostałości po spaleniu, wykonane metodą EDS, kompozytów nienapełnionych oraz zawierających attapulgit lub krzemionkę wykazały, iż ATT w przeciwieństwie do krzemionki praktycznie nie inicjuje procesów zwęglania kompozytów siarkowych (rys. 82 A-C). Znaczący wzrost zawartości węgla w pozostałości po spaleniu wulkanizatu zawierającego krzemionkę w stosunku do nienapełnionego sprzyja natomiast powstawaniu stabilnej termicznie warstwy granicznej utrudniającej przepływ masy i energii pomiędzy płomieniem a fazą stałą.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, iż w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych kauczuku SBR, największymi wartościami P_w charakteryzują się kompozyty zawierające nanowłókno węglowe i attapulgit SN-ATT-NW (tabela 55). Z dotychczas wykonanych badań wynika, że wraz ze wzrostem zawartości nanowłókna w elastomerze, wartość parametru P_w ulega zmniejszeniu w stosunku do próbek nienapełnionych. Obniża się również temperatura maksymalnej szybkości spalania pozostałości po rozkładzie termooksydacyjnym wulkanizatów napełnionych nanowłóknem [113]. Zarówno nanowłókno węglowe, jak i sadza ulegają bowiem całkowitemu spalaniu powyżej $T > 400^\circ\text{C}$. Analiza zdjęć SEM pozostałości po spaleniu wulkanizatów zawierających attapulgit i nanowłókno węglowe, wskazuje jednak wyraźnie na obecność w nich zarówno nanowłókna węglowego, jak i krystalicznych włókienek attapulgitu (rys. 83). Prowadzi to do wniosku, iż attapulgit utrudnia spalanie zawartych w próbce nanowłókien węglowych [143].



Rys. 83. Zdjęcie SEM warstwy granicznej wulkanizatu SS-ATT-NW
1) Igły attapulgitu, 2) Nanowłókna węglowe

Wzrostowi stabilności termicznej badanego elastomeru pod wpływem wprowadzonych napełniaczy, o czym świadczy zarówno zmniejszenie szybkości rozkładu termooksydacyjnego SBR (dm/dt), jak i zwiększenie pozostałości

po tym procesie Pw, towarzyszy ograniczenie jego palności (OI, ts, Tz oraz HRR_{max} (tabela. 56, rys 85, 86)).

Tabela 56. Palność kompozytów kauczuku SBR

Próbka	OI	ts [s]	Tz [°C]	HRR_{MAX} [W/g]	THR [kJ/g]	HRC [J/g×K]	[%] ¹⁾
SN	0,210	194	350	450	34,5	501	40,1
SN-ATT	0,229	347	375	390	34,4	426	81,7
SN-ATT-NW	0,245	363	374	348	30,2	395	56,9
SN-Si	0,234	332	366	397	33,4	517	38,7
SN-ATT-Si	0,240	319	377	315	30,3	417	30,3
SS	0,220	273	355	399	34,3	397	44,9
SS-ATT	0,235	316	370	371	32,2	367	46,9
SS-ATT-NW	0,255	360	373	310	30,9	303	40,2
SS-Si	0,240	332	367	341	32,3	334	34,5
SS-ATT-Si	0,250	302	376	290	29,9	320	29,3

¹⁾ procentowe zużycie tlenu

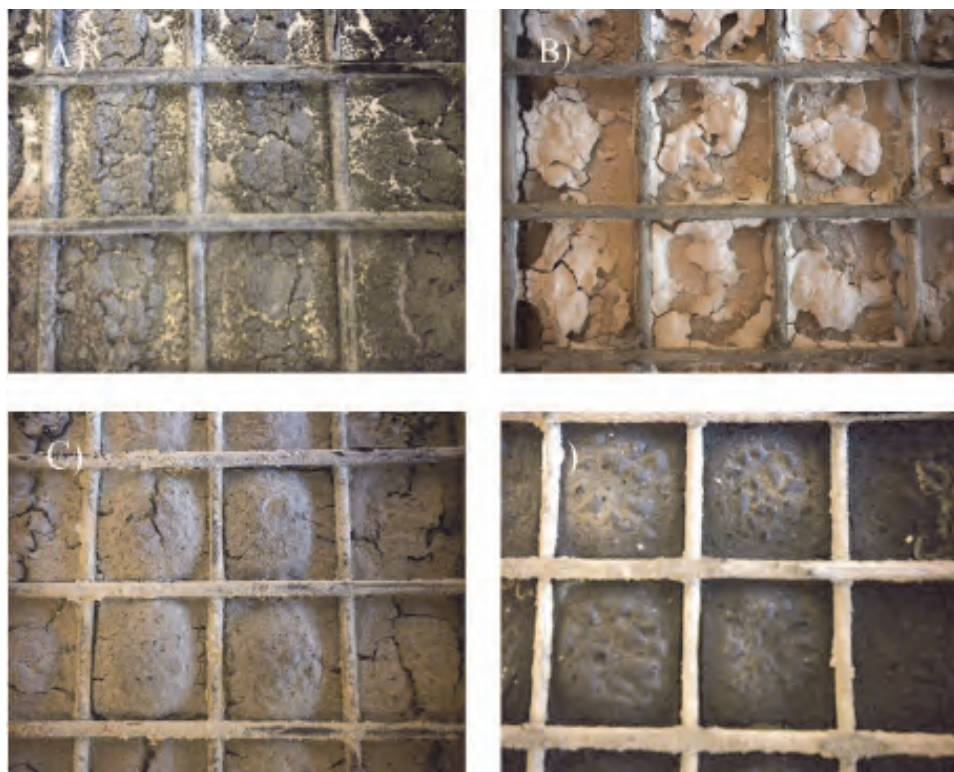
Analiza wyników zamieszczonych w tabeli 56 prowadzi do wniosku, iż wulkanizaty zawierające attapulgit lub krzemionkę charakteryzują się porównywalnymi wartościami parametru OI. Mniejsza palność kompozytów zawierających glino-krzemian w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych, wynika przede wszystkim z izolujących właściwości attapulgitu, który zwłaszcza w początkowym etapie procesu spalania chroni polimer przed następczymi reakcjami degradacji i destrukcji termicznej (temperatura zapłonu Tz, tabela 56). W późniejszym etapie procesu spalania (spalanie płomieniowe) jego działanie antypiretyczne zmniejsza się, albowiem w warstwie granicznej tworzą się tzw. wyspy glinokrzemianowe (rys. 84A), które nie stanowią bariery dla transportu masy i energii do płomienia, jak również dyfuzji tlenu do wnętrza próbki (tabela 56, rys. 84A, 87, 88).

Właściwości barierowe odgrywają natomiast znaczną rolę w ograniczaniu palności kompozytów zawierających krzemionkę, zmniejszając szybkość transportu lotnych, w tym również palnych produktów destrukcji do strefy płomienia (rys. 84B). W obecności krzemionki zwiększa się również udział procesów kawitacji i zwęglania w fazie stałej spalanej próbki (rys. 82). Nie bez znaczenia jest również jej duża pojemność cieplna.

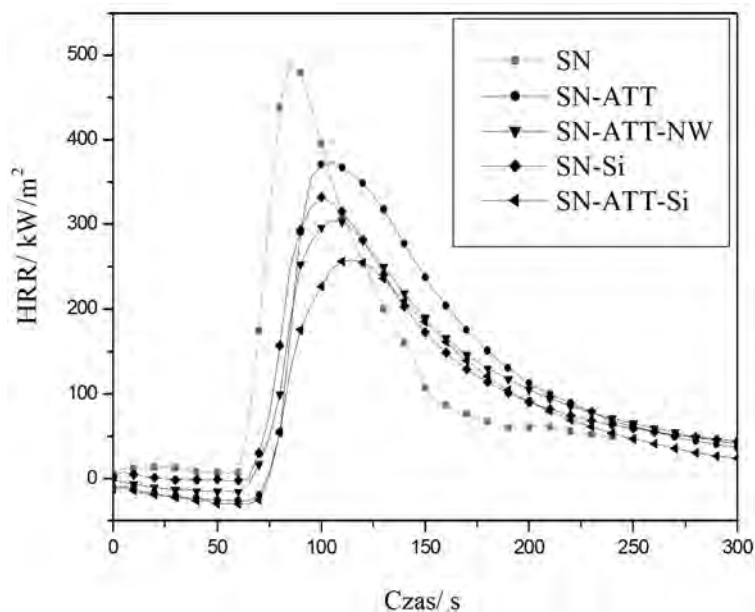
Krzemionka posiada zdolność pułapkowania wolnych rodników powstałych w wyniku reakcji degradacji i destrukcji termicznej polimeru, jednak według Kashiwagiego mniejsza palność kompozytów polimer/krzemionka jest związana w znacznie większym stopniu z procesami fizycznymi zachodzącymi w fazie skondensowanej niż reakcjami chemicznymi w fazie gazowej. Niezwykle istotna jest równowaga pomiędzy gęstością i powierzchnią właściwą napełniacza a lepkością stopionego polimeru. Ona to bowiem warunkuje, czy krzemionka

kumuluje się w pobliżu powierzchni spalanej próbki, wchodząc w skład warstwy granicznej, czy też zanurza się w stopionej masie polimeru [28, 155]. Na uwagę zasługuje wzrost zawartości tlenu, w pozostałościach po spalaniu kompozytów napełnionych attapulgitem lub krzemionką w stosunku do wulkanizatu nienapełnionego (rys. 82 A-C). Świadczy on o intensywnie zachodzących procesach chemisorpcji, tj. silnie egzotermicznych reakcjach utleniających zachodzących pomiędzy fazą stałą spalanej próbki a fazą gazową.

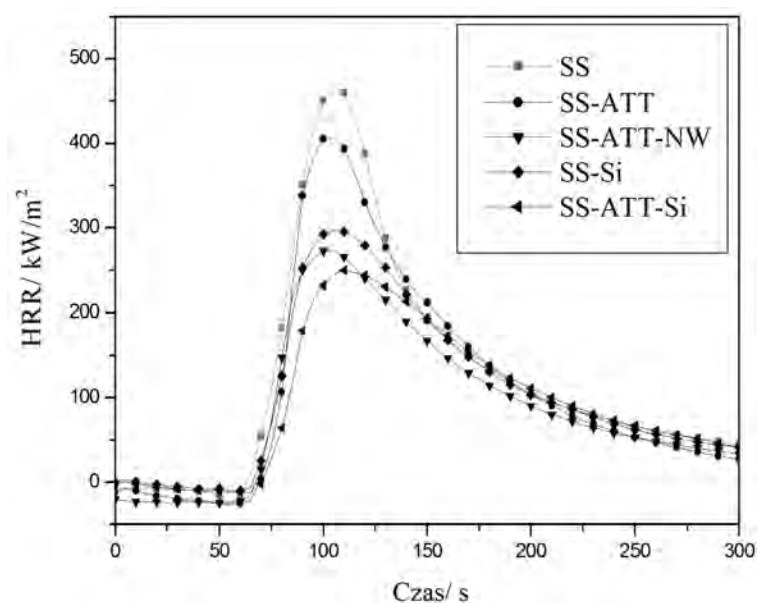
Znaczące zmniejszenie palności wulkanizatów zawierających zarówno krzemionkę, jak i attapulgit w stosunku do kompozytu napełnionego tylko krzemionką, określone szczególnie wartością OI i Tz (tabela 56, rys. 85, 86) związane jest głównie ze wzrostem homogeniczności pozostałości po spalaniu wulkanizatów SN-ATT-Si i SS-ATT-Si (rys. 84 B, C). Należy więc sądzić, iż synergistyczne działanie attapulgitu i krzemionki w znaczący sposób wpływa na tworzenie się jednolitej izolującej warstwy granicznej podczas spalania zawierającego je kompozytu.



Rys. 84. Zdjęcia warstw granicznych wykonane przy wykorzystaniu mikroskopu stereoskopowego wulkanizatów: A) SS-ATT, B) SS-Si, C) SS-ATT-Si, D) SS-NW-ATT [156]



Rys. 85. Krzywe HRR nadtlenkowych kompozytów kauczuku SBR

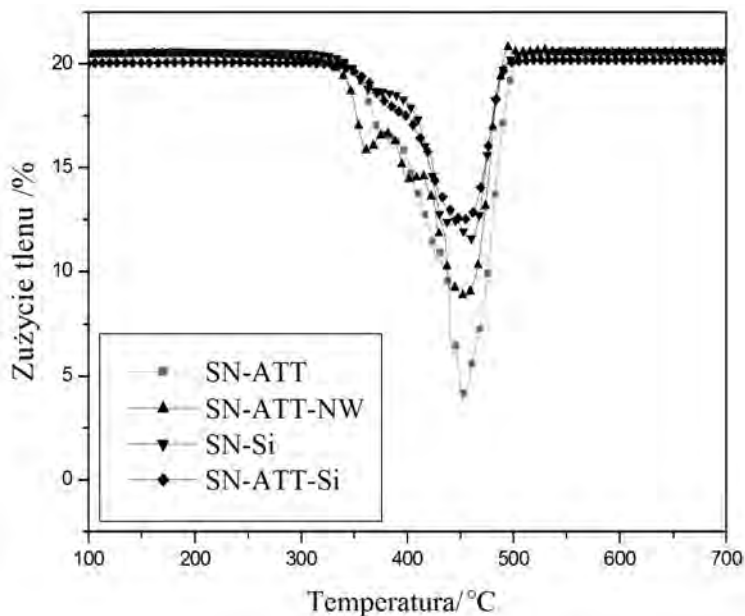


Rys. 86. Krzywe HRR siarkowych kompozytów kauczuku SBR

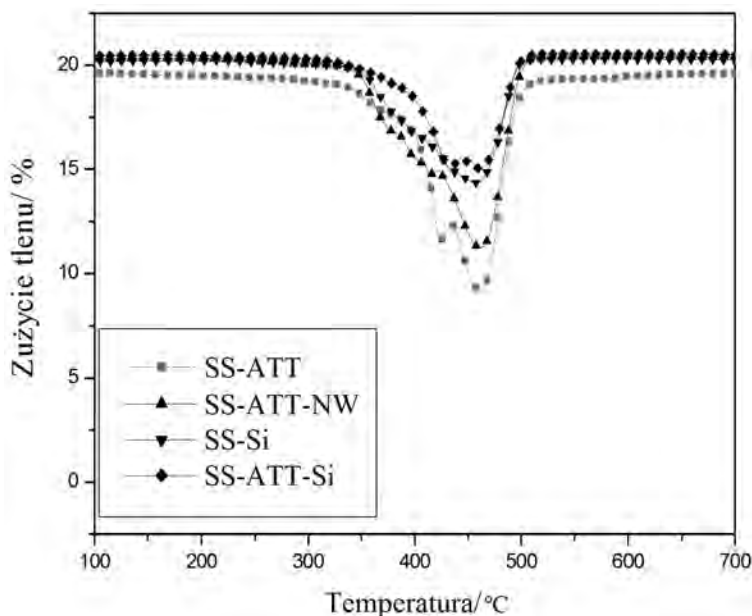
Wulkanizaty SBR napełnione jednocześnie krzemionką i attapulgitem, niezależnie od budowy sieci przestrzennej elastomeru, charakteryzują się także najniższymi wartościami zagrożenia pożarowego określonego parametrami HRR_{max} , THR, spośród badanych materiałów elastomerowych (tabela 56). Podczas ich spalania zużywa się również najmniejsza ilość tlenu (tabela 56, rys. 87, 88).

Z analizy porównawczej parametrów zamieszczonych w tabeli 56 wynika, że palność wulkanizatów zawierających nanowłókno węglowe oraz attapulgit jest najmniejsza spośród badanych materiałów, o czym świadczą wartości OI, ts, Tz. Nanowłókno węglowe charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą wynoszącą 65-75 m²/g, a więc jak nadmieniono w rozdziale wcześniejszym pełni ono zarówno funkcję sorbenta gazowych produktów rozkładu termicznego elastomeru przedostających się do strefy spalania, jak i funkcję zmiatacza wolnych rodników.

Nie bez znaczenia pozostaje fakt, że podczas procesów rozkładu termicznego zachodzącego wskutek spalania próbki zawierającej nanowłókno węglowe i attapulgit, tworzy się jednolita, bez widocznych spękań warstwa graniczna, o czym świadczy homogeniczna struktura pozostałości po spalaniu (rys. 84D), która skutecznie ogranicza transport masy i energii podczas spalania materiału polimerowego [156]. W związku z tym obecność nanowłókna węglowego powoduje zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego napełnionego nim oraz attapulgiem kompozytu (rys. 80, 81), jak również ogranicza jego zagrożenie pożarowe określone parametrem HRR_{max} , a także procentowe zużycie tlenu podczas jego spalania (tabela 56, rys. 85-88).



Rys. 87. Zużycie tlenu podczas spalania nadtlenkowych kompozytów kauczuku SBR



Rys. 88. Zużycie tlenu podczas spalania siarkowych kompozytów kauczuku SBR

Z punktu widzenia właściwości użytkowych materiałów polimerowych dużą rolę odgrywają ich właściwości mechaniczne (tabela 57).

Tabela 57. Palność kompozytów kauczuku SBR

Próbka	Napężenie/MPa			Ts [MPa]	Eb [%]
	100[%]	200[%]	300[%]		
SN	0,7	0,94	1,23	1,80	580
SN-ATT	0,85	1,21	1,57	2,12	428
SN-ATT-NW	1,37	1,92	2,30	4,26	691
SN-Si	1,15	1,79	2,58	5,16	483
SN-ATT-Si	1,11	1,53	1,94	4,41	622
SS	1,02	1,54	2,02	2,37	363
SS-ATT	1,48	2,12	2,65	2,93	345
SS-ATT-NW	3,03	4,66	5,79	5,95	297
SS-Si	1,24	1,80	2,49	3,29	385
SS-ATT-Si	1,61	2,39	3,17	5,20	445

Niezależnie od zastosowanego napelnacza, pod jego wpływem następuje poprawa właściwości mechanicznych uzyskanych wulkanizatów. Dużą wytrzymałością na rozciąganie, Ts, charakteryzują się wulkanizaty SBR napelnione jednocześnie attapulgitem i nanowłóknem węglowym lub attapulgitem i krzemionką. Zgodnie z oczekiwaniem znaczną wytrzymałością na rozciąganie charakteryzują się również wulkanizaty zawierające tylko krzemionkę.

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ. WNIOSKI

Sposób usieciowania elastomerów wywiera istotny wpływ zarówno na ich właściwości termiczne, jak i palność, a także zagrożenie pożarowe.

Palność materiałów i nanomateriałów elastomerowych powinna być rozważana z punktu widzenia ich parametrów stabilności termicznej, takich przede wszystkim, jak: temperatura początku gwałtownego etapu rozkładu T_R , maksymalna szybkość destrukcji elastomeru dm/dt oraz pozostałość po jego rozkładzie termicznym P_w .

Większa stabilność termiczna, określona parametrami T_5 , T_{50} , T_{RMAX} oraz wartością energii aktywacji destrukcji E_a , elastomerów usieciowanych nadtlutkiem organicznym w porównaniu z usieciowanymi siarką wynika z większej energii wiązań poprzecznych.

Wskutek usieciowania kauczuku, nadtlutkiem dikumylu tworzą się wiązania poprzeczne C-C o energii w granicach 268-336 kJ/mol. Natomiast wykorzystanie siarkowego zespołu sieciującego powoduje powstanie siarczkowych węzłów sieci, których energia wynosi 139-256 kJ/mol. Różnica w stabilności termicznej, badanych wulkanizatów, jest więc przejawem mniejszej energii węzłów siarczkowych.

Kauczuk NBR zarówno przed, jak i po jego usieciowaniu charakteryzuje się mniejszymi wartościami szybkości rozkładu termicznego dm/dt , w porównaniu do kauczuku SBR. Wynika to z jego dużej energii kohezji, a w związku z tym, również ze znacznie zwiększonej tendencji do procesów zwęglania.

Pośród badanych wulkanizatów kauczuków NBR oraz SBR, najmniejszą szybkością rozkładu termicznego charakteryzują się jodoformowe, co wynika z częściowo jonowego charakteru destrukcji usieciowanych niekonwencjonalnie elastomerów.

Podczas spalania większości elastomerów powstają ciekłe produkty ich rozkładu termicznego, które stanowią dodatkowy czynnik przenoszenia ciepła oraz zwiększają kontakt z tlenem.

Charakterystyczną cechą badanych kopolimerów dienowych jest ich skłonność do procesów sieciowania termicznego, co powoduje znaczne ograniczenie ilości powstających ciekłych produktów podczas ich spalania.

Mniejsza palność wulkanizatów siarkowych, w stosunku do usieciowanych nadtlutkiem dikumylu, wynika z procesów utleniania wiązań siarczkowych do kwasów sulfenowych i tiosulfoksylowych, a następnie do SO_2 i w niewielkim stopniu do SO_3 w warstwie granicznej palącego się elastomeru usieciowanego siarką. Kwasy te mogą spełniać funkcję katalizatorów jonowego rozpadu nadtlutków, natomiast przedostające się do płomienia tlenki siarki mogą inhibować łańcuchowe reakcje utlenienia.

Zagrożenie pożarowe wulkanizatu nadtlenkowego i jodoformowego kauczuku NBR jest porównywalne, natomiast zagrożenie pożarowe wulkanizatu jodoformowego kauczuku SBR jest znacznie mniejsze niż jego wulkanizatu nadtlenkowego.

Wpływ gęstości usieciowania na palność usieciowanych elastomerów dienowych zaznacza się w przypadku wulkanizatów siarkowych, zwłaszcza kauczuku SBR. Degradacja kauczuku usieciowanego siarką następuje głównie wskutek pękania słabych wiązań siarczkowych. Pękaniu wiązań siarczkowych nie sprzyja odszczepienie monomeru. Makrorodniki terminowane na siarce stabilizują się głównie wskutek cyklizacji, modyfikacji i wtórnych reakcji sieciowania. Do płomienia przedostaje się wówczas mniejsza ilość palnych produktów gazowych niż w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych.

Właściwości termiczne, jak również palność elastomerów poli(etylenowinylooctanowych) (EVM), zależy od zawartości octanu winylu w ich makrocząsteczkach. W wyniku procesów deacetylacji EVM, powstają ciężkie pary kwasu octowego, które rozcieńczają palne, często toksyczne produkty ich rozkładu termicznego. Wraz ze wzrostem zawartości merów winylo-octanowych w makrocząsteczkach badanych kauczków EVM, intensyfikacji ulegają również procesy karbonizacji oraz cyklizacji.

Usieciowanie kauczków EVM przy wykorzystaniu nadtlenku organicznego nie wpływa w sposób zasadniczy na ich stabilność termiczną oraz zagrożenie pożarowe.

Mieszanki kauczków EVM oraz NBR po usieciowaniu nadtlenkiem organicznym charakteryzują się jedną wartością temperatury zeszklenia. Świadczy to o dobrej współmieszalności badanych elastomerów, będącej efektem reakcji interelastomerowych.

Wprowadzenie bezhalogenowych antypirenów do mieszanin kauczków EVM oraz NBR pozwala po ich usieciowaniu na otrzymanie materiałów samowygasających się lub niepalnych.

Zarówno zwiększenie stabilności termicznej napełnionych kompozytów elastomerowych, jak i zmniejszenie ich palności, wynika z ograniczonej ruchliwości segmentalnej makrocząsteczek w wyniku wzajemnych oddziaływań polimer-napełniacz.

Wprowadzenie do matrycy elastomeru nanocząstek napełniaczy generuje zdecydowanie silniejsze oddziaływania napełniacz-napełniacz w porównaniu do konwencjonalnych napełniaczy. Powyżej krytycznego napełnienia, rozszerzające się wzajemne oddziaływania typu napełniacz-napełniacz prowadzą do powstania wewnętrznej trójwymiarowej sieci przestrzennej, która jest odpowiedzialna za wzrost lepkości ciekłych destruktywów powstających podczas rozkładu termicznego większości elastomerów.

Zwiększenie odporności nanokompozytów na działanie ognia wynika także z ich struktury oraz z tworzenia się na ich powierzchni zwęglonej warstwy, utrudniającej przepływ masy i energii, pomiędzy fazą stałą i gazową palącego się elastomeru. Pozytywny wpływ na strukturę warstwy granicznej wywiera synergiczne działanie zbadanych nanododatków.

Modyfikacja napelniaczy bądź jednoczesna aplikacja związku zmniejszającego palność oraz napelniacza/nanonapelniacza pozwala na uzyskanie próbek samowygaszających się w powietrzu.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono nieopisane dotąd w literaturze przedmiotu, wyniki systematycznych badań wpływu budowy chemicznej makrocząsteczek elastomerów, budowy ich sieci przestrzennej oraz składu kompozycji elastomerowych na właściwości termiczne, palność oraz zagrożenie pożarowe wytworzonych z nich kompozytów i nanokompozytów. Wyniki uzyskanych badań pozwoliły na ustalenie wyraźnej zależności pomiędzy stabilnością termiczną uzyskanych materiałów elastomerowych a ich palnością.

Duży zakres badań poświęcono mieszaninom elastomerowym, które stanowią jedną z podstawowych możliwości fizycznej modyfikacji związków wielkocząsteczkowych.

Zastosowanie metod analizy termicznej pozwoliło udowodnić, iż w wyniku procesów kosieciowania kauczków EVM oraz NBR, a więc inter-polimerowego powiązania ich makrocząsteczek we wspólną sieć przestrzenną można otrzymać materiały elastomerowe o zmniejszonej palności. Wprowadzenie do takiej mieszaniny bezhalogenowych antypirenów pozwala na otrzymanie materiałów elastomerowych samowygasających się w powietrzu lub niepalnych.

Uzyskane wyniki badań wykazały, że dodanie do mieszanek badanych kauczków napełniaczy lub nanonapełniaczy, takich jak: montmorylonit, haloizyt, attapulgit, krzemionka, nanowłókno węglowe, których właściwości termiczne zostały dokładnie zbadane, pozwala na uzyskanie materiałów elastomerowych o znacznie ograniczonej palności.

W celu zwiększenia efektywności napełniaczy lub nanonapełniaczy w procesach tłumienia ognia, poddano je modyfikacji związkami antypiretycznymi lub wprowadzano je łącznie z antypirenami bezhalogenowymi do mieszanki kauczukowej.

W realizowanych badaniach znaczną uwagę poświęcono budowie warstwy granicznej, poprzez którą odbywa się transport masy i energii oraz mało poruszanemu w literaturze przedmiotu, problemowi powstawania ciekłych produktów rozkładu termicznego i spalania elastomerów oraz kompozytów elastomerowych. Opracowany skład mieszanek kauczukowych, w zdecydowanej większości przypadków pozwolił na znaczące ograniczenie lub wyeliminowanie powstawania wspomnianych wyżej ciekłych destruktywów zwiększających kontakt z tlenem oraz stanowiących dodatkowy czynnik przenoszący ciepło, a więc rozszerzający strefę przemian fazowych i reakcji chemicznych zachodzących podczas spalania.

Wyniki badań wykazały, że synergiczne działanie attapulgitu z nanowłóknem węglowym lub krzemionką powoduje wytworzenie homogenicznej, izolującej warstwy granicznej, co znacznie ogranicza palność zawierających je kompozytów.

SUMMARY

The work presents the results of the systematic studies, not described yet in the subject literature, concerning the effects of chemical structure of elastomers, their spatial network structure and composition of elastomeric blends on the thermal properties, flammability and fire hazard of the composites and nanocomposites made of them.

The results of the studies allowed to establish a clear relationship between the thermal stability of the elastomeric materials obtained and their flammability.

A wide scope of studies was devoted to elastomeric blends that constitute one of the basic opportunities of the physical modification of macromolecular compounds.

The use of thermal analysis methods allowed to prove that by co-cross-linking of EVM and NBR rubbers, thus by inter-polymeric combination of their macromolecules into a common spatial network, one can obtain elastomeric materials with reduced flammability. The incorporation of a mixture of halogenless flame-retardant compounds into such a blend allows one to obtain self-extinguishing in air or non-flammable elastomers.

The results of the studies have shown that the addition of fillers and nanofillers such as montmorillonite, halloysite, attapulgite, silica, carbon nanofiber, whose thermal properties were thoroughly tested, to the rubber blends under investigation, makes it possible to obtain elastomeric materials with a considerably reduced flammability. In order to increase the effectiveness of fillers or nanofillers in the fire control processes, it has been modified with the flame-retardant compounds or incorporated them together with halogenless flame-retardants to rubber blends.

In the studies, considerable attention has been paid to the structure of boundary layer, through which the transport of mass and energy occurs, as well as to the problem of liquid products of thermal decomposition and combustion of elastomers and elastomeric composites, an issue hardly mentioned in the literature. The composition of rubber blends developed has largely allowed a considerable reduction in or elimination of the formation of liquid destruction products mentioned above that increase contact with oxygen and are an additional factor of heat transport, thereby extending the zone of phase processes and chemical reactions occurring during combustion.

The results of the investigations have shown that the synergic action of attapulgite with carbon nanofibers or silica causes the formation of a homogeneous isolating boundary layer, which considerably reduces the flammability of the composites containing these fillers.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **Janowska G.**, Stabilność termiczna i palność elastomerów, Zeszyty naukowe PŁ, Nr 801, Łódź 1998.
- [2] **Ślusarski L., Janowska G.J.**, Therm. Anal, 1984; 29: 95-104.
- [3] **Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.**, Palność polimerów i materiałów polimerowych, WNT, Warszawa 2007.
- [4] **Ślusarski L.**, Materiały IV Krajowego Seminarium im. St. Bretsznajdera, Płock 1986.
- [5] **Grassie N., McGuchan R.**, Eur. Polym J. 1971; 7: 1091-1104.
- [6] **Ślusarski L.J.**, Therm. Anal. 1984; 29: 905-912.
- [7] **Ślusarski L., Janowska G.J.**, Therm. Anal. 1980; 19: 435-447.
- [8] **Reich L., Stivilla S.S.**, Elements of Polymer Degradation. Mc, Graw-Hill Book Co. New York 1971.
- [9] **Ślusarski L.**, Materiały III Krajowego Seminarium im. St. Bretsznajdera, Płock 1983.
- [10] **Kleps T., Jaroszyńska D., Ślusarski L.**, Polimery 1994; 39 (3): 150-155.
- [11] **Sircar A.K.**, Rubber Chem. Technol. 1977; 50: 71-83.
- [12] **Jurkowski B., Rydarowski H.**, Materiały polimerowe o obniżonej palności, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji-Państwowego Instytutu Badawczego. Radom 2012. ISBN 978-83-7789-076-9.
- [13] **Boryniec S., Przygocki W.**, Polimery, 1999; 44: 656-665.
- [14] **Cullis C.F., Hirschler M.M.**, Oxford, Clarendon Press 1981.
- [15] **Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.**, Palność materiałów polimerowych, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 2010.
- [16] **Deverall L.J., Lai W.**, Combustion and Flame. 1969; 13(1): 8-12.
- [17] **Janowska G., Ślusarski L., Koch M., Wincel U.J.**, Therm. Anal. Calorim. 1997; 50: 889-896.
- [18] **Rybiński P.**, Stabilność termiczna i palność kauczków butadienowo-akrylonitrylowych. Praca doktorska wykonana w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, Łódź 2005.
- [19] **Janowska G., Rybiński P.J.**, Therm. Anal. Calorim. 2008; 91 (3): 697-701.
- [20] **Janowska G., Ślusarski L.J.**, Therm. Anal. Calorim. 1995; 45: 1579-1588.
- [21] **Rybiński P., Janowska G., Kucharska-Jastrząbek A.J.**, Therm. Anal. Calorim. 2010; 100: 1037-1044.
- [22] **Fabris H.J., Sommer J.G.**, Rubber Chem. Technol. 1997; 50: 523-69.
- [23] **Ślusarski L., Janowska G.**, Polimery 1982; 27: 13-16.
- [24] **Janowska G., Kucharska-Jastrząbek A., Rybiński P., Wesolek D., Wójcik I.**, J. Therm. Anal. Calorim 2010; 102: 1043-1049.
- [25] **Janowska G., Ślusarski L.J.**, Therm. Anal. Calorim. 1985; 30: 1105-1113.
- [26] **Rybiński P., Janowska G., Ślusarski L.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2010; 101: 665-670.
- [27] **Rybiński P., Janowska G.**, Polimery, 2013; 5: 327-341.
- [28] **Rybiński P., Janowska G.**, Polimery, 2013; 7-8: 33-42.

- [29] **Brazier D.W., Nickel G.H.**, Rubber Chem. Technol. 1975; 48: 661-678.
- [30] **Janowska G., Ślusarski L.**, J. Therm. Anal. Calorim. 1991; 37: 713-720.
- [31] **Paul D.R., Robeson L.M.**, Polymer, 2008; 49: 3187-3204.
- [32] **Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P.**, Prog. Polym. Sci. 2009; 34: 479-515.
- [33] **Ma H.Y., Song P.A., Fang Z.P.**, Sci. China Chem. 2011; 54(2): 302-313.
- [34] **Chrissafis K., Bikiaris D.**, Thermochim. Acta. 2011; 523: 1-24.
- [35] **Janowska G., Ślusarski L.**, Chem. Anal. 1995; 40: 659-666.
- [36] **Janowska G., Ślusarski L.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2001; 65: 205-212.
- [37] **Amraee A.**, J. Appl. Polym. Sci. 2009; 113: 3896-3900.
- [38] **Sircar A.K.**, Voet A. Rubber Chem. Technol. 1970; 43: 1327-1331.
- [39] **Sircar A.K., Lamond T.G.**, J. Appl. Polym. Sci. 1973; 17: 2569-2577.
- [40] **Chrissafis K., Paraskevopoulos K.M., Stavrev S.Y., Decoslis A., Vassiliou A., Bikiaris D.N.**, Thermochim. Acta 2007; 465: 6-17.
- [41] **Rybiński P., Janowska G., Kuberski S.**, Polimery 2003; 48: 183-187.
- [42] **Samarzija-Jovanovic A., Jovanovic V., Markovic G.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2008; 3: 797-803.
- [43] **Ahmed S., Basfar A.A., Abdel Aziz.**, Polym. Deg. Stab. 2000; 67:319-323.
- [44] **Rybinski P., Janowska G.**, J. Therm. Anal. Calorim. DOI: 10.1007/s10973-014-3673-y.
- [45] **Bieliński D., Ślusarski L., Affrossman S., O'Neil S., Pethrick R.**, J. Appl. Polym. Sci. 1997; 64(10): 1927-1936.
- [46] **Popińska A., Bieliński D., Ślusarski L.**, Materiały Konferencji PTChem, Kraków 2002, s. 579.
- [47] **Abadir A.F.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2009; doi: 10.1007/s 10973-009-0308-9.
- [48] **Gamlin C.D., Dutta N.K., Choudhury N.R.**, Polym. Degrad. Stab. 2003; 80: 525-531.
- [49] **Gamlin C.D., Markovic G., Duta N.K., Choudhury N.R., Matisons J.G.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2000; 59: 319-336.
- [50] **Marinović-Cincović M., Janković B., Janović V., Samarzija-Jovanović S., Marković G.**, Composites: Part B 45 2013; 45: 321-332.
- [51] **Flory P.J.**, J. Chem. Phys. 1950; 18: 108-111.
- [52] **Chen K.S., Yeh R.Z.**, Combustion and flame 1997; 108: 408-418.
- [53] **Flynn J.H., Wall L.A.**, J. Polym. Sci. Lett. 1966; 4: 323-328.
- [54] **Janowska G., Kucharska A.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2009; 96: 561-565.
- [55] **Rybiński P., Janowska G., Antkiewicz W., Krauze S.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2005; 81(3): 9-13.
- [56] **Rybiński P., Janowska G.**, Polimery. 2009; 54(4): 275-282.
- [57] **Janowska G., Rybiński P., Krauze S.**, Polimery 2006; 51(10): 735-741.
- [58] **Rybiński P., Janowska G., Kucharska-Jastrzābek A., Pająk A., Wójcik I., Wesolek D., Bujnowicz K.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2012; 107: 1219-1224.
- [59] **Rybiński P., Janowska G., Jóźwiak M., Pająk A.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2012;109: 561-571.
- [60] **Ramesan M.T.**, React. Funct. Polym. 2004; 59: 267-274.
- [61] **Williams P.T., Taylor D.**, T. Fuel. 1993; 72: 1469-1474.
- [62] **Cypres R., Braekman-Danheux C., Delaunois C., Halloin V.**, Thermochim. Acta. 1991;179: 99-107.

- [63] **Williams P.T., Bottril R.P.**, Fuel. 1995; 74: 736-742.
- [64] **Wang Z., Li K., Lambert P., Yang C.**, J. Chromatography A. 2007; 1139: 14-26.
- [65] **Zanetti M., Camino G., Thomann R., Mülhaupt R.**, Polymer. 2001; 42: 4501-4507.
- [66] **Riva A., Camino G., Fomperie L., Amigouët P.**, Polym. Degrad. Stab. 2003;82: 341-346.
- [67] **Allen N.S., Edge M., Rodriguez M., Liauw C.M., Fontan E.**, Polym. Degrad. Stab. 2001; 1-14.
- [68] **Allen N.S., Edge M., Rodriguez M., Liauw C.M., Fontan E.**, Polym. Degrad. Stab. 2000; 68: 363-371.
- [69] **Marin M.L., Jimenez A., Lopez J., Vilaplana J.**, J. Therm. Anal. 1996; 47: 247-258.
- [70] **Maurin M.B., Ditter L.W., Hussain A.A.**, Thermochim. Acta 1991; 186: 97-102.
- [71] **Rimez B., Rahier H., Assche G.V., Artoos T., Biesemans M., Mele B.**, V. Polym. Degrad. Stab. 2008; 93: 800-810.
- [72] **Rimez B., Rahier H., Assche G.V., Artoos T., Biesemans M., Mele B.**, V. Polym. Degrad. Stab. 2008; 93: 1222-1230.
- [73] **Wang B., Wang X., Shi Y., Tang G., Tang Q., Song L., Hu Y.**, Radiat. Phys. Chem. 2012; 81: 308-315.
- [74] **Cerin O., Duquesne S., Fontaine G., Roos A., Bourbigot S.**, Polym. Degrad. Stab. 2011; 96: 1812-1820.
- [75] **Rybiński P., Janowska G., Plis A.**, Thermochim. Acta 2013; 568: 104-114.
- [76] **Schnabel W.**, Polymer Degradation. Akademik-Verlag, Berlin 1981.
- [77] **Scott G.**, Polym. Degrad. Stab. 1995; 48: 315-324.
- [78] **Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight C.A.**, Macromol. Chem. Phys. 2001; 202: 775-784.
- [79] **Flynn J.H., Stephen Z.D.C.**, Chapter 14 Polymer Degradation. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Elsevier Science B.U. 2002. pp. 587-651.
- [80] **Rybiński P., Janowska G., Dobrzyńska R., Kucharska-Jastrząbek A.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2014; 115: 771-782.
- [81] **Rybiński P., Janowska G.**, Polimery. 2009; 11-12(54): 833-839.
- [82] **Rybiński P., Janowska G.**, Thermochim. Acta. 2013; 557: 24-30.
- [83] **Thirumal M., Nando G.B., Naik Y.P., Nikhil K.S.**, Polym. Degrad. Stab. 2010;95: 1138-1145.
- [84] **Yeh J., Yan M., Hsieh S.**, Polym. Degrad. Stab. 1998; 61: 465-472.
- [85] **Janowska G., Kucharska-Jastrząbek A., Rybiński P.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2011; 103: 1039-1046.
- [86] **Kucharska-Jastrząbek A.**, Właściwości termiczne i palność kompozytów i nano-kompozytów elastomerowych. Praca doktorska wykonana w Instytucie Technologii i Barwników Politechniki Łódzkiej. Łódź 2013.
- [87] **Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.**, Thermochim. Acta. 2007; 453: 75-96.
- [88] **Gao J., Gu Z., Song G., Li P., Liu W.**, Appl. Clay. Sci. 2008; 42: 272-275.
- [89] **Carli LN., Roncato CR., Zanchet A., Mauler RS., Giovanela M.**, Appl. Clay. Sci. 2011; 52: 56-61.
- [90] **Gong F., Feng M., Zhao C., Zhang S., Yang M.**, Polym. Degrad. Stab. 2004; 84: 289-294.

- [91] **Lalikova S., Pajtasova M., Ondrusova D., Bazylakova T., Olsovsky M., Jona E., Mojumdar S.C.,** J. Therm. Anal. Calorim. 2010; 100: 745-749.
- [92] **Alexandre M., Dubois P.,** Mater. Sci. Eng., R: Rep. 2000; 28: 1-63.
- [93] **Srivastava SK., Pramanik M., Acharya H.,** J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2006, 44, 471-480.
- [94] **Riva A., Zanetti M., Braglia M., Camino G., Falgui L.,** Polym. Degrad. Stab. 2002, 77, 299-304.
- [95] **Kashiwagi T., Harris Jr. R.H., Zhang X., Briber R.M., Cipriano B.H., Raghavan S.R., Awad W.H., Shields J.R.,** Polymer 2004, 45, 881-891.
- [96] **Yano K., Usuki A., Kurauchi T., Kamigaito O.,** J. Polym. Sci. Part A. 1993, 1, 2493-2498.
- [97] **Burnside S.D., Giannelis E.P.,** Chem. Mater. 1995, 7, 1597-1600.
- [98] **Gilman J.W.,** Appl. Clay Sci. 1999, 15, 31-49.
- [99] **Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris Jr.H.,** Chem. Mater. 2000, 12(7), 1866-1873.
- [100] **Handge U.A., Hedicke-Hochstotter K., Altstadt V.,** Polymer 2010, 51, 2690-2699.
- [101] **Boachum G., Feng Ch., Yanda L., Xiaoliang L., Jingjing W., Demin J.,** Appl. Surf. Sci. 2009, 255, 7329-7336.
- [102] **Horvath E., Kristof J., Kurdi R., Mako E., Khunova V.,** J. Therm. Anal. Calorim. 2011, 105, 53-59.
- [103] **Tang Y., Deng S., Ye L., Yang Ch., Yuan Q., Zhang J., Zhao Ch.,** Composites: Part A. 2011, 42, 345-354.
- [104] **Lecouvet B., Gutierrez J.G., Selavons M., Bailly C.,** Polym. Degrad. Stab. 2011, 96, 226-235.
- [105] **Nicolini K.P., Budziak Fukamachi C.R., Wypych F., Mangrich A.S.,** J. Colloid Interface Sci. 2009, 338, 474-479.
- [106] **Rooj S., Das A., Heinrich G.,** Eur. Polym. J. 2011, 47, 1746-1755.
- [107] **Bates T.F., Hildebrand F.A., Swineford A.,** Am. Miner. 1950, 35, 463-484.
- [108] **Levis S.R., Deasy P.B.,** Int. J. Pharm. 2002, 243, 125-134.
- [109] **Du M., Guo B., Jia D.,** Eur. Polym. J. 2006, 42, 1362-1369.
- [110] **Ismail H., Pasbakhsh P., Ahmad Fauzi M.N., Abu Bakar A.,** Polym. Test. 2008, 27, 841-850.
- [111] **Pasbakhsh P., Ismail H., Ahmad Fauzi M.N., Abu Bakar A.,** Appl. Clay Sci. 2010, 48, 405-413.
- [112] **Rooj S., Das A., Thakur V., Mahaling R.N., Bhowmick A.K., Heinrich G.,** Mater. Design. 2010, 31, 2151-2156.
- [113] **Rybiński P., Janowska G.,** Thermochim. Acta 2012; 549: 6-12.
- [114] **Rybiński P., Janowska G., Józwiak M., Pająk A.,** J. Therm. Anal. Calorim. 2012; 107: 1243-1249.
- [115] **Marney D.C.O., Rusell L.J., Wu D.Y., Nguyen T., Cramm D., Gigopoulos N., Wright N., Greaves M.,** Polym. Degrad. Stab. 2008, 93, 1971-1978.
- [116] **Laoutid F., Bonnaud L., Alexander M., Lopez-Cuesta J-M., Dubois Ph.,** Mater. Sci. Technol. 2009; R 63: 100-125.
- [117] **Feng Y., Nelson G.L.,** Polym. Degrad. Stab. 2011; 96: 270-276.
- [118] **Laachochi A., Cochez M., Ferrid M., Leroy E., Lopez-Cuesta J-M., Oget N.,** Polym. Degrad. Stab. 2004; 85: 641-646.

- [119] **Lu S.Y., Hamerton I.**, Prog. Polym. Sci. 2002; 27:1661-1712.
- [120] **Carty P.**, Polym. Degrad. Stab. 1995; 47: 305-310.
- [121] **Camino G., Maffezzoli A., Braglia M., Lazzaro De.M., Zammarano M.**, Polym. Degrad. Stab. 2001; 74: 457-464.
- [122] **Yeh J., Yan M., Hsieh S.**, Polym. Degrad. Stab. 1998; 61: 465-472.
- [123] **Horacek H., Grabner R.**, Polym. Degrad. Stab. 1996; 54: 205-215.
- [124] **Yuan L., Qi W.**, Polym. Degrad. Stab. 2006; 91: 3103-3109.
- [125] **Yuan L., Qi W.**, J. Polym. Res. 2009; 16: 583-589.
- [126] **Janowska G., Rybiński P., Kucharska-Jastrząbek A.**, Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o ograniczonej palności i samowygaszającego się podczas spalania w powietrzu. Patent R.P 2013 P-391147.
- [127] **Rybiński P., Janowska G.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2013; 113: 31-41.
- [128] **Mellouk S., Belhakem A., Marouf-Khelifa K., Schott J., Khelifa A. J.** Colloid Interface Sci. 2011; 360: 716-724.
- [129] **Guo B., Lei Y., Chen F., Liu X., Du M., Jia B.**, Appl. Surf. Sci. 2008; 255: 2715-2722.
- [130] **Madorskij S.**, Thermal decomposition of organic polymers. New York: Intra-Science; 1964.
- [131] **Rybiński P., Janowska G.**, Polimery. 2009; 11-12: 833-839.
- [132] **Janowska G., Rzymiski W., Kmiotek M., Kucharska A., Kasiczak A.**, Polimery. 2009; 4: 243-324.
- [133] **Hirschler M.**, M. Polymer. 1984; 25(3): 405-411.
- [134] **Xu J., Zhang C., Qu H., Tian C.**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 98(3), 1469-1475.
- [135] **Bradley W.F.**, Am. Mineral. 1940; 24: 405-410.
- [136] **Sun L-H., Yang Z-G., Li X-H.**, Compos. A. 2009; 40: 1785-1791.
- [137] **Tian M., Qu Ch., Feng Y., Zhang L.**, J. Mater. Sci. 2003; 38: 4917-4924.
- [138] **Wang L., Sheng J.**, Polymer. 2005; 46: 6243-6249.
- [139] **Cao E., Bryant R., Williams D.J.A.**, J. Colloid Interface Sci. 1996; 179: 143-150.
- [140] **Tian M., Liang W., Rao G., Zhang L., Guo C.**, Compos. Sci. Technol. 2005; 65: 1129-1138.
- [141] **Darvishi Z., Morsali A.**, Appl. Clay Sci. 2011; 51: 51-53.
- [142] **Cheng H., Yang J., Frost R.L.**, Thermochim. Acta. 2011; 512: 202-207.
- [143] **Rybiński P., Janowska G., Józwiak M.A., Józwiak M.**, J. Therm. Anal. Calorim. 2013; 113: 43-52.
- [144] **Rybiński P., Janowska G., Pająk A.**, Modern Polymeric Materials For Environmental Applications. 5th International Seminar Including COST Mp1105 Workshop Kraków, 15-17 May 2013: 193-204.
- [145] **Makula K., Magryta J., Rosłaniec Z.**, Elastomery 2005; 4(9): 3-9.
- [146] **Zammarano M., Kramer R.H., Harris J.R., Ohlemiller T.J., Shields J.R., Rahatekar S.S., Lacerda S., Gilman J.W.**, Polym. Adv. Technol. 2008; 19: 588-595.
- [147] **Fu Y., Zhong W-H.**, Thermochim. Acta. 2011; 516: 58-63.
- [148] **Vardejo R., Saiz-Arrayo C., Carretero- Gonzalez J., Borroso-Bujans F., Rodriguez-Perez M.A., Lopez-Manchando M.A.**, Eur. Polym. J. 2008; 44: 2790-2797.
- [149] **Kashiwagi T., Du F., Winey K.I., Groth K.M., Shields J.R., Bellayer S.P., Kim H., Douglas J.F.**, Polymer. 2005; 46: 471-481.

- [150] **Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Groth K., Harris R., Butler K.,** Polymer. 2004; 45(12): 4227-4239.
- [151] **Fina A., Bocchini S., Camino G.,** Polym. Degrad. Stab. 2008; 93: 1647-1655.
- [152] **Zhao Z., Gou J., Bietto S., Ibeh Ch., Hui D.,** Compos. Sci. Technol. 2009; 69: 2081-2087.
- [153] **Li Z., Lin W., Moon K-S., Wilkins S-J., Yao Y., Watkins K., Morato L., Wong Ch.,** Carbon 2011; 49: 4138-4148.
- [154] **Xu H., Li B., Wu Ch.,** Polym J. 2006; 38(8): 807-813.
- [155] **Kashiwagi T., Gilman J.W., Butler K.M., Harris R.H., Shields J.R., Asano A.,** Fire Mater. 2000; 24: 277-89.
- [156] **Rybiński P., Janowska G., Pająk A.,** Sposób wytwarzania materiału polimerowego o ograniczonej palności. Zgłoszenie patentowe. Numer zgłoszenia. P-404675. Data zgłoszenia 12.07.2013.

**WYKAZ OPUBLIKOWANYCH PRAC WŁASNYCH (LISTA JCR),
PATENTÓW ORAZ ZGŁOSZEŃ PATENTOWYCH STANOWIĄCYCH
PODSTAWĘ ROZPRAWY HABILITACYJNEJ**

Publikacje:

1. Janowska G., Kucharska- Jastrzębek A., **Rybiński P.** Flammability of diene rubbers. *J. Therm. Anal. Cal.* **2010**; 102: 1043-1049.
2. **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska- Jastrzębek A., Pająk A., Wójcik I., Wesolek D., Krzysztof B. Flammability of vulcanizates of diene rubbers: *J. Therm. Anal. Cal.* 2012; 107: 1219-1224.
3. **Rybiński P.**, Janowska G. Influence of spatial network on thermal properties and fire hazard of diene rubbers. *J. Therm. Anal. Calorim.* DOI: 10.1007/s10973-014-3673-y
4. **Rybiński P.**, Janowska G., Plis A. Thermal properties and flammability of ethylene-vinyl acetate rubbers (EVM) and their cross-linked blends with nitrile rubber (NBR). *Thermochim. Acta.* 2013; 568: 104-114.
5. **Rybiński P.**, Janowska G., Dobrzyńska R., Kucharska-Jastrzębek A. Effect of halogenless flame-retardants on the thermal properties, flammability and fire hazard of cross-linked EVM/NBR rubber blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014; 115: 771-782.
6. Janowska G., Kucharska Jastrzębek A., **Rybiński P.** Thermal stability, flammability and fire hazard of butadiene-acrylonitrile rubber nanocomposites. *J. Therm. Anal. Cal.* 2011; 103: 1039-1046.
7. **Rybiński P.**, Janowska G., Józwiak M., Pająk A. Thermal stability and flammability of butadiene-styrene rubber nanocomposites: *J. Therm. Anal. Cal.* 2012; 109: 561-571.
8. **Rybiński P.**, Janowska G. Influence of the synergistic effect of halloysite nanotubes and halogen-free flame- retardants on the properties of nitrile rubber composites. *Thermochim. Acta.* 2013; 557: 24-30.
9. **Rybiński P.**, Janowska G. Thermal stability and flammability of nanocomposites made of diene rubbers and modified halloysite nanotubes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013; 113: 31-41.
10. **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A. Influence of surface modification on thermal stability and flammability of cross-linked rubbers. *J. Therm. Anal. Cal.* **2010**; 100: 1037-1044.
11. **Rybiński P.**, Janowska G., Józwiak M., Pająk A. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on diene rubbers and naturally occurring and activated halloysite nanotubes: *J. Therm. Anal. Cal.* 2012; 107: 1243-1249.
12. **Rybiński P.**, Janowska G. Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów polimerowych. Cz. I. Nanokompozyty elastomerowe z montmorylonitem lub haloizytem. *Polimery* 2013; 5: 327-341.

13. **Rybiński P.**, Janowska G., Pająk A. Influence of attapulgite modified by silane on thermal properties and flammability composites of diene rubbers. *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications* 2013; 5:193-204.
14. **Rybiński P.**, Janowska G. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on nitrile rubbers and activated halloysite nanotubes and carbon nanofibers. *Thermochim. Acta.* 2012; 549: 6-12.
15. **Rybiński P.**, Janowska G., Józwiak M., Józwiak M. Thermal stability and flammability of styrene-butadiene rubber (SBR) composites. Effect of attapulgite, silica, carbon nanofiber, and the synergism of their action on the properties SBR composites. *J. Therm. Anal. Cal.* 2013; 113: 43-52.
16. **Rybiński P.**, Janowska G. Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów polimerowych. Cz. II. nanokompozyty elastmer/attapulgit, nanokrzemionka, nanowłókna, nanorurki węglowe. *Polimery* 2013; 58 (7-8): 33-42.
17. Pająk A., **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A. Part I. Phtalocyanine pigments. *J. Therm. Anal. Calorim* DOI 10.1007/s10973-014-3739-v.
18. **Rybiński P.**, Kucharska-Jastrzębek A., Janowska G. Thermal properties of diene elastomers. *Polym. Sci. Series A. Praca przyjęta do druku* 18.12.2013.

Patenty:

Janowska G., **Rybiński P.**, Kucharska-Jastrzębek A., Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o ograniczonej palności i samowygaszającego się podczas spalania w powietrzu, 2012, Numer patentu P-391147.

Zgłoszenia patentowe:

1. **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A., Pająk A., Sposób wytwarzania materiału elastomerowego niepalnego w powietrzu, olejoodpornego, o dobrych właściwościach przetwórczych i użytkowych. Numer zgłoszenia patentowego P-403514 (2013).
2. **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A., Sposób wytwarzania materiału polimerowego o ograniczonej palności. Numer zgłoszenia patentowego P-404675 (2013).
3. **Rybiński P.**, Janowska G., Pająk A., Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o ograniczonej palności. Numer zgłoszenia patentowego P-404677 (2013).

