Barwne kompozyty elastomerowe o ograniczonej palności*)

Agnieszka Pająk[1), **], Przemysław Rybiński[2)], Renata Dobrzyńska[3)], Grażyna Janowska[1)], Szymon Żaczek[1)]

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.396

Streszczenie: Otrzymano mieszanki kauczuków butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) i butadienowo-styrenowego (SBR) z tritlenkiem antymonu (5—20 phr) i stabilnymi termicznie pigmentami — ftalocyjaniną cynkową oraz ftalocyjaniną chloroglinową, następnie je sieciowano za pomocą siarkowego układu sieciującego. Badano wpływ jednoczesnego zastosowania w mieszance kauczukowej Sb_2O_3 i pochodnych ftalocyjaniny na stabilność termiczną, palność, zagrożenie pożarowe i właściwości mechaniczne uzyskanych wulkanizatów. Stwierdzono, że wytworzone materiały elastomerowe wykazywały mniejszą palność, mniejsze zagrożenie pożarowe i większą odporność termiczną oraz charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi niż niezabarwione wulkanizaty niezawierające tritlenku amonu.

Słowa kluczowe: kompozyty elastomerowe, antypireny, pigmenty ftalocyjaninowe, stabilność termiczna, palność, właściwości mechaniczne.

Pigmented elastomeric composites with limited flammability

Abstract: The acrylonitrile-butadiene (NBR) and styrene-butadiene (SBR) rubber mixtures with antimony trioxide flame retardant (5—20 phr) and thermally stable pigments — zinc phthalocyanine and chloroaluminum phthalocyanine were prepared and crosslinked using sulfur-based curing system. The effects of the simultaneous use of Sb_2O_3 and phthalocyanine derivatives in the rubber mixture on the thermal stability, mechanical properties, flammability and fire hazard of the resulting vulcanizates were examined. It was found that the produced elastomeric materials showed a reduced flammability, lower fire hazard, better thermal stability and improved mechanical properties when compared to the colourless vulcanizates without antimony trioxide flame retardant.

Keywords: elastomeric composites, flame retardants, phthalocyanine pigments, thermal stability, flammability, mechanical properties.

Elastomery stosowane w praktyce mają postać mieszanin z napełniaczami. Znaczenie użytkowe elastomerów bez tego dodatku jest niewielkie. Do napełniaczy o charakterze antypiretycznym zalicza się tritlenek antymonu (Sb_2O_3), działający synergicznie ze związkami chloru, dzięki czemu w znacznym stopniu inhibituje on procesy spalania [1—7].

Badania przeprowadzone w Instytucie Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej wykazały, że dodatek 40 phr Sb_2O_3 do kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) nie powoduje znacznego wzrostu wartości wskaźnika tlenowego (*OI*), umożliwia jednak uzyskanie wulkanizatu gasnącego w powietrzu, o długości niespalonej próbki sięgającej 70 % długości początkowej [6, 7]. Samowygaszenie wulkanizatu NBR autorzy tłumaczą budową warstwy powstającej na powierzchni palącej się próbki, którą tworzy silnie usieciowany termicznie kauczuk NBR i tritlenek antymonu wykazujący bardzo dużą stabilność termiczną. Warstwa ta ogranicza wymianę masy i energii między fazą stałą i gazową palącego się wulkanizatu [6, 7].

Celem pracy była ocena wpływu dodatku Sb_2O_3 i pigmentu ftalocyjaninowego na stabilność termiczną i palność usieciowanych siarką kauczuków SBR (kauczuku butadienowo-styrenowego) lub NBR. Ze względu na charakter tlenku antymonu (metalu ciężkiego), podjęto próbę zoptymalizowania ilości stosowanego napełniacza umożliwiającej uzyskanie zadowalającego zmniejszenia palności wytworzonych barwnych materiałów elastomerowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i przygotowanie próbek do badań

Mieszanki kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR, Ker1500, produkcji Synthos S.A.) lub butadieno-

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

[2)] Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, ul. Świętokrzyska 15 G, 25-406 Kielce.

[3)] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Techniki Morskiej i Transportu, al. Piastów 41, 71-065 Szczecin.

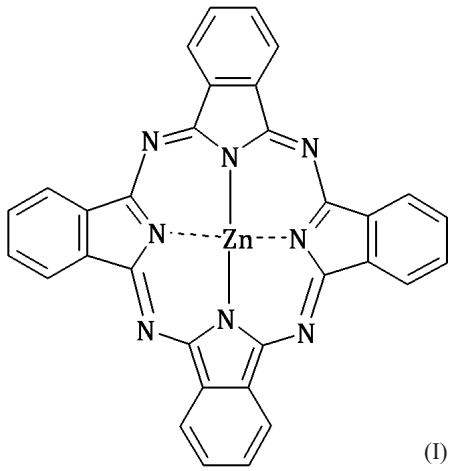
*) Materiał zawarty w artykule był prezentowany na konferencji POLYMAT60 , 30 czerwca—1 lipca 2014 r., Zabrze, Polska.

**) Autor do korespondencji; e-mail: pajak.agnieszka@wp.pl

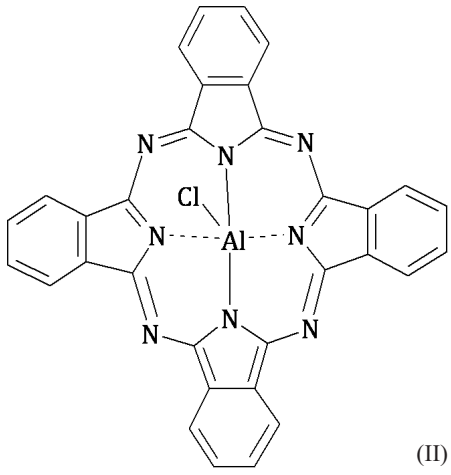
wo-akrylonitrylowego (NBR, Perbunan® 2255VP, firmy Lanxess Deutschland Gmbh) sporządzano za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców 150 × 300 mm. Prędkość walca przedniego wynosiła V_p = 20 obr/min, frykcja 1,1, temperatura walców T = 25 °C.

Mieszanki kauczukowe sieciowano siarkowym zespołem sieciującym składającym się z siarki (S_8) o gęstości d = 2,07 g · cm^{-3}, pochodzącej z kopalni w Tarnobrzegu, w ilości 1,5 phr (cz. mas./100 cz. mas. kauczuku), przyspieszacza, czyli *N*-cykloheksylo-2-benzotiazolilosulfenamidu (CBS), firmy POCh, w ilości 2 phr oraz tlenku cynku (ZnO), produkcji Huta Oława, gat. I, o powierzchni właściwej 5—7 m^2 · g^{-1} i rozmiarach cząstek 0,1—0,9 μm, w ilości 5 phr. Kwas stearynowy w postaci technicznej stearyny, firmy POCh, w ilości 1 phr pełnił rolę zmiękczacza mieszanki kauczukowej, dyspergatora wprowadzonych modyfikatorów oraz aktywatora procesów sieciowania. Do sporządzanej mieszanki kauczuków NBR lub SBR dodawano 20 phr napełniacza (Sb_2O_3, produkcji Brenntag Polska Sp. z o.o. w Zgierzu), oznaczonego symbolem A oraz 5 phr ftalocyjaniny cynkowej [FZ, wzór (I)] lub ftalocyjaniny chloroglinowej [FC, wzór (II)].

Pigmenty FZ i FC zsyntezowano w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, zgodnie z opisami zawartymi w literaturze [8—12].



(I)



(II)

W przypadku NBR, ulegającemu samowygaszeniu pod wpływem tritlenku antymonu, sporządzono także mieszanki zawierające 5, 10 i 15 phr tego napełniacza.

Oznaczenia w zapisie symbolu próbki, np. NSFC5A:

NS (lub SS) kauczuk NBR (SBR) sieciowany siarką,

FC (lub FZ) ftalocyjanina chloroglinowa (cynkowa) w ilości 5 phr,

5 (10, 15, 20) A zawartość w mieszance Sb_2O_3, odpowiednio, 5 phr (10, 15, 20 phr).

Metody badań

— Kinetykę procesu wulkanizacji zbadano za pomocą aparatu typu Monsanto, zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994. Badania wykonano w T = 160 °C. Otrzymane mieszanki elastomerowe wulkanizowano w temp. 160 °C przy użyciu prasy hydraulicznej pod ciśnieniem 15 MPa, w czasie wyznaczonym na podstawie krzywych reometrycznych.

— Stopień usieciowania kauczuków w uzyskanych wulkanizatach określano na podstawie pomiarów pęcznienia równowagowego w toluenie, zgodnie z normą PN-ISO 1817:2001/Ap1:2002.

— Analizę termiczną w atmosferze powietrza wykonano za pomocą derywatografu produkcji MOM Budapest. Jako substancję odniesienia stosowano Al_2O_3. Próbki o masie 90 mg ogrzewano z szybkością 7,9 °C/min, w zakresie temperatury 25—800 °C. Czułości krzywych termicznych wynosiły: TG = 100, DTA = 1/5, DTG = 1/30.

— Oceny palności dokonano na podstawie czasu spalania próbek w powietrzu oraz wskaźnika tlenowego (*OI*). Oznaczenie palności metodą *OI* przeprowadzono zgodnie z normą PN-ISO 4589-2:1998, z wykorzystaniem aparatu własnej konstrukcji [13]. Szybkość przepływu azotu w trakcie pomiaru była stała i wynosiła 400 dm^3/h, natomiast szybkość przepływu tlenu dobierano tak, aby w czasie 180 ± 10 s próbka spaliła się całkowicie i nastąpił zanik płomienia. Badanie palności w powietrzu polegało na podpalaniu przez 5 s próbki materiału elastomerowego, a następnie mierzeniu czasu jej spalania, bądź czasu, po jakim uległa samowygaszeniu. Podany wynik był średnią arytmetyczną z 10 pomiarów.

— Badania mikrokalorymetryczne przeprowadzono za pomocą mikrokalorymetru FAA Testing Technology Limited na Uniwersytecie Humanistyczno-Przyrodniczym im. Jana Kochanowskiego w Kielcach. Temperatura pirolizera wynosiła 750 °C, natomiast kombustora 900 °C. Rejestrowano temperaturę zapłonu (T_Z), maksymalną szybkość emitowania ciepła ($HRR_{maks.}$), całkowitą ilość ciepła emitowanego (*THR*), pojemność cieplną (*HRC*) oraz procent zużycia tlenu podczas spalania (*OC*). Próbkę ogrzewano wg liniowego programu temperaturowego; lotne produkty rozkładu termicznego odprowadzano z komory pirolizera przy użyciu gazu obojętnego i łączono z nadmiarem tlenu w piecu rurowym w temperaturze płomienia, aby wymusić bezpłomieniowe całkowite spalanie (utlenianie) paliwa. Produkty spalania:

CO_2, H_2O i gazy o charakterze kwasowym usunięto ze strumienia gazu. Szybkość uwalniania ciepła obliczono na podstawie zmierzonego natężenia ich przepływu oraz stężenia tlenu, po skorygowaniu dyspersji przepływu. Maksymalną szybkość wydzielonego ciepła, znormalizowaną względem początkowej masy próbki i stosunku ciepła, określono jako parametr palności materiału, oznaczony jednostką pojemności wydzielonego ciepła (J/g·K), zależną wyłącznie od składu chemicznego próbki i proporcjonalną do szybkości spalania materiału podczas pożaru.

— Właściwości mechaniczne określano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick, model 1435, zgodnie z normą PN-ISO 37:1998.

— Starzenie termooksydacyjne prowadzono w suszarce, w temp. 70 °C, przez 24 h. Po upływie kolejnych 24 h, podczas których próbki przechowywano w temperaturze pokojowej bez dostępu światła, badano ich właściwości wytrzymałościowe. Oznaczano współczynnik starzenia termooksydacyjnego *S*:

$$S = \frac{T'_S \cdot E'_b}{T_S \cdot E_b} \quad (1)$$

gdzie: T'_S — wytrzymałość na rozciąganie po starzeniu (MPa), T_S — wytrzymałość na rozciąganie przed starzeniem (MPa), E'_b — wydłużenie względne w chwili zerwania próbek po starzeniu (%), E_b — wydłużenie względne w chwili zerwania próbek przed starzeniem (%).

T a b e l a 1. Wpływ Sb_2O_3 i pigmentów ftalocyjaninowych na sieciowanie mieszanek SBR lub NBR za pomocą siarki

T a b l e 1. Effect of Sb_2O_3 and phthalocyanine pigments on the crosslinking of SBR or NBR mixtures using sulfur

Symbol próbki	τ_{90}, min	α_c	*Z*, %
SS20A	10	0,272	8,1
SSFZ [14]	15	0,302	8,3
SSFZ20A	23	0,194	7,3
SSFC [14]	23	0,213	9,5
SSFC20A	30	0,195	6,7
NS20A	5	0,343	2,9
NSFZ [14]	10	0,395	4,0
NSFZ5A	15	0,291	4,0
NSFZ10A	15	0,290	3,8
NSFZ15A	15	0,288	2,9
NSFZ20A	10	0,352	3,0
NSFC [14]	22	0,306	3,8
NSFC5A	30	0,291	3,7
NSFC10A	30	0,290	4,0
NSFC15A	30	0,286	3,4
NSFC20A	25	0,295	3,4

τ_{90} — optymalny czas wulkanizacji, α_c — stopień usieciowania, *Z* — zawartość zolu.

τ_{90} — optimum vulcanization time, α_c — crosslinking degree, *Z* — content of zol.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie wyznaczonego stopnia usieciowania (α_c) stwierdzono, że dodatek tritlenku antymonu łącznie z pigmentem zarówno FZ, jak i FC nieznacznie ograniczył sieciowanie kauczuków SBR i NBR za pomocą siarkowego zespołu sieciującego. Wydłużeniu uległ także czas wulkanizacji τ_{90} tych mieszanek (tabela 1).

Warto zauważyć, że — niezależnie od rodzaju elastomeru, a także udziału zastosowanego napełniacza — obecny w mieszance Sb_2O_3 ogranicza ilość substancji wypłukiwanych podczas pomiarów pęcznienia, w porównaniu z ilością wypłukiwaną z barwnych, nienapełnionych wulkanizatów (*Z* w tabeli 1). Najkorzystniejszy wpływ dodatku Sb_2O_3 na stopień usieciowania badanych elastomerów za pomocą siarki zaobserwowano w przypadku zastosowania 20 phr tego tlenku.

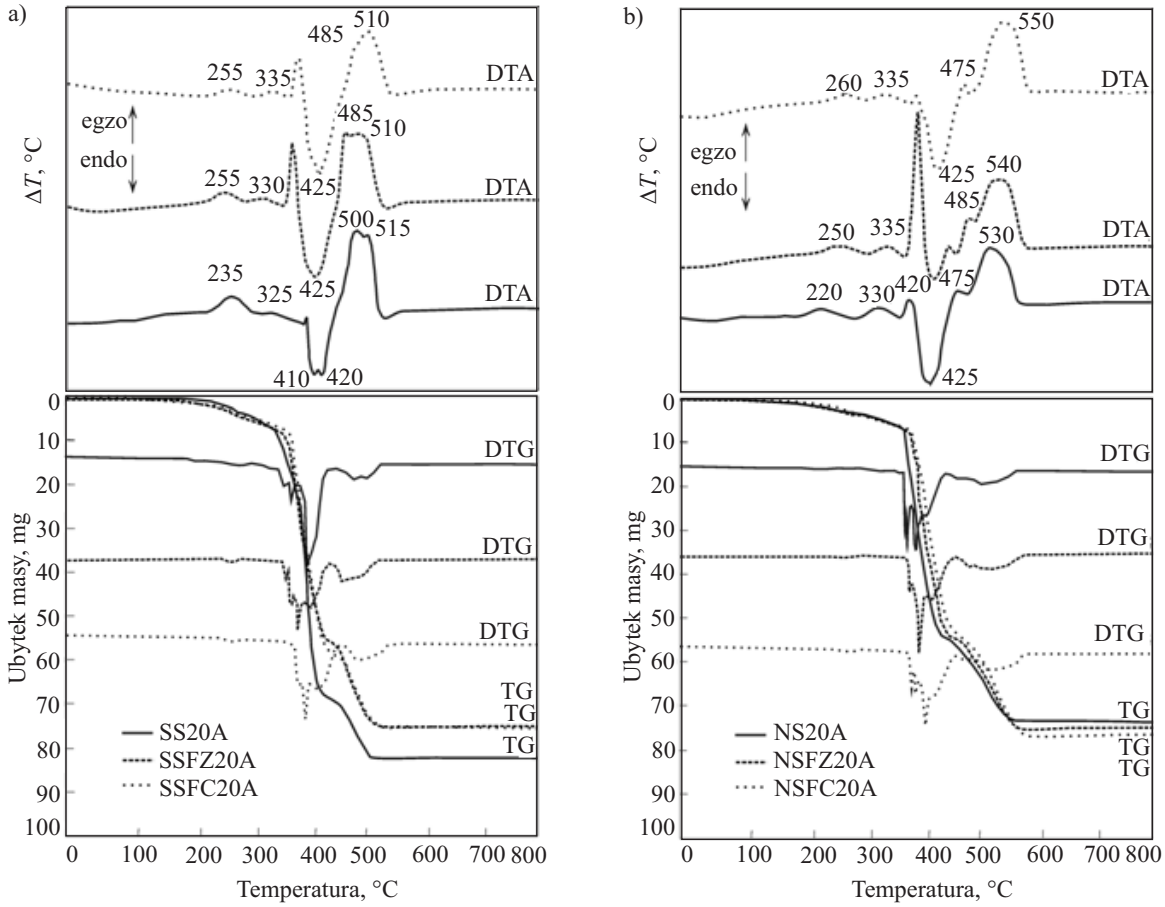
T a b e l a 2. Wpływ Sb_2O_3 na stabilność termiczną wulkanizatów SBR i NBR

T a b l e 2. Effect of Sb_2O_3 on the thermal stability of SBR or NBR vulcanizates

Symbol próbki	T_5, °C	T_{50}, °C	T_R, °C	d*m*/d*t* mm	P_w, %	P_{800}, %
SS20A	275	400	350	46	25	9
SSFZ [14]	280	400	355	50	25	4
SSFZ20A	275	420	365	33	38	16
SSFC [14]	300	405	365	51	26	7
SSFC20A	275	415	365	36	35	16
NS20A	325	425	375	37	39,44	18
NSFZ [14]	320	415	370	42	31	6
NSFZ5A	310	415	370	41	29	9
NSFZ10A	330	420	370	43	36	11
NSFZ15A	300	415	370	41	34	11
NSFZ20A	305	425	375	42	39	16
NSFC [14]	300	425	375	38	29	5
NSFC5A	325	420	365	37	31	11
NSFC10A	345	425	375	37	37	14
NSFC15A	305	425	370	38	38	13
NSFC20A	300	430	375	34	39	14

T_5 — temperatura 5-proc. ubytku masy próbki, T_{50} — temperatura 50-proc. ubytku masy próbki, T_R — temperatura początku gwałtownego rozkładu, d*m*/d*t* — maksymalna szybkość rozkładu, P_w — pozostałość wulkanizatu po rozkładzie termicznym, P_{800} — pozostałość po ogrzaniu próbki do $T = 800$ °C.

T_5 — temperature of 5 % mass loss, T_{50} — temperature of 50 % mass loss, T_R — initial temperature of vulcanizate fast decomposition, d*m*/d*t* — maximum rate of vulcanizate thermal decomposition, P_w — residue after thermal decomposition of vulcanizate, P_{800} — residue after heating the sample up to $T = 800$ °C.



Rys. 1. Krzywe DTA, TG i DTG wulkanizatów: a) SBR, b) NBR
Fig. 1. DTA, TG and DTG curves of vulcanizates: a) SBR, b) NBR

Na podstawie wyników badań metodą derywatografii stwierdzono, że pierwszy etap sieciowania termicznego badanych elastomerów NBR i SBR w obecności pigmentów FZ lub FC zachodzi w wyższej temperaturze niż w przypadku niezabarwionych próbek (rys. 1). Użyte pigmenty ftalocyjaninowe nie zmieniają temperatury drugiego etapu sieciowania termicznego.

Analiza danych przedstawionych w tabeli 2 wykazała, że największą stabilność termiczną, określoną wskaźnikiem T_5 (temperatura odpowiadająca 5-proc. ubytkowi masy) wykazują barwne, nienapełnione wulkanizaty kauczuku butadienowo-styrenowego oraz barwne wulkanizaty kauczuku nitrylowego zawierające 10 phr antypiretycznego napełniacza, niezależnie od rodzaju pigmentu. Usieciowane siarką kompozyty SBR z udziałem tritlenku antymonu oraz ftalocyjaniny cynkowej lub chloroglinowej, choć wykazują niższą temperaturę T_5 niż próbki SSFZ i SSFC, to charakteryzują się wyższą temperaturą T_{50} (tabela 2).

Nie stwierdzono istotnego wpływu Sb_2O_3 na temperaturę początku rozkładu termicznego (T_R) barwnych wulkanizatów obydwu kauczuków (rys. 1, tabela 2), natomiast na krzywych DTA wyraźnie zaznaczają się dwa etapy spalania pozostałości (P_w) po rozkładzie termicznym barwnych, napełnionych Sb_2O_3 wulkanizatów, zarówno SBR, jak i NBR (rys. 1). O dobrej stabilności termicznej uzyskanych kompozytów elastomerowych świadczy również wartość pozostałości po ogrzaniu ich do temp. $T = 800$ °C. Barwne wulkanizaty SBR i NBR zawierające Sb_2O_3 wykazują znacznie większą wartość P_{800} niż próbki nienapełnione. Dzięki dużej stabilności termicznej tego napełniacza wartość P_{800} zwiększa się ze wzrostem jego zawartości w wulkanizatach (tabela 2).

W ocenie palności materiałów polimerowych bardzo ważna jest szybkość ich rozkładu termicznego dm/dt oraz, wspomniana już, pozostałość po tym procesie — P_w. Wyniki badań wykazały, że dodatek tritlenku antymonu do barwnych mieszanek kauczukowych badanych elastomerów zmniejsza szybkość rozkładu termicznego uzyskanych wulkanizatów oraz w istotnym stopniu zwiększa wartość P_w (tabela 2). Zarówno zmniejszenie dm/dt, jak i wzrost P_w świadczy o tym, że otrzymano materiały elastomerowe o zmniejszonej palności. Ograniczenie palności wytworzonych barwnych wulkanizatów napełnionych Sb_2O_3 może być też wynikiem całkowitego wyeliminowania ciekłych produktów rozkładu termicznego zachodzącego podczas spalania.

Zaobserwowano, że dodatek tritlenku antymonu nie zawsze powodował zwiększenie wartości *OI* barwnych wulkanizatów, jednak wszystkie napełnione Sb_2O_3 kompozyty NBR ulegały samowygaszeniu, przy czym długość niespalonego odcinka pomiarowego stanowiła

68—96 % długości początkowej (tabela 3). Wraz ze zwiększeniem udziału Sb_2O_3 w kompozycie z NBR, skracał się czas, po którym próbka ulegała samowygaszeniu i zwiększała się długość niespalonego odcinka pomiarowego (*P*) (tabela 3).

T a b e l a 3. Wyniki badań palności wulkanizatów NBR i SBR
T a b l e 3. Flammability results of SBR or NBR vulcanizates

Symbol próbki	*OI*, %	t_s, s	*P*, %
SS20A	21,9	374	0
SSFZ [14]	22,9	307	0
SSFZ20A	20,9	424	0
SSFC [14]	24,6	346	0
SSFC20A	22,5	97*	92
NS20A	22,9	140*	74
NSFZ [14]	22,0	332	0
NSFZ5A	25,6	112*	68
NSFZ10A	25,1	97*	70
NSFZ15A	26,2	76*	74
NSFZ20A	23,2	68*	94
NSFC [14]	24,2	113*	88
NSFC5A	22,2	129*	78
NSFC10A	22,7	96*	84
NSFC15A	23,0	68*	90
NSFC20A	23,2	58*	96

OI — wskaźnik tlenowy, * — samowygaszenie się próbki w powietrzu, t_s — czas spalania lub samowygaszenia się, *P* — pozostałość odcinka pomiarowego po samowygaszeniu próbki (%).
OI — oxygen index, * — self-extinguishing of the sample in the air, t_s — time of burning or self-extinguishing, *P* — residue after self-extinguishing process, expressed as percentage of unburned measuring section.

W przypadku barwnych wulkanizatów SBR napełnionych Sb_2O_3 samowygaszeniu ulegał jedynie kompozyt zawierający ftalocyjaninę chloroglinową (tabela 3). Można to tłumaczyć wpływem chloru zawartego w cząsteczce FC, który uwalnia się w podwyższonej temperaturze [14] i działa synergicznie z tritlenkiem antymonu [1, 6, 7]. Warto dodać, że ftalocyjanina chloroglinowa ma charakter związku kompleksowego i — w odróżnieniu od innych halogenowych antypirenów — jej stosowanie nie jest ograniczone przez ustawodawstwo Unii Europejskiej.

Oznaczona na podstawie badań mikrokalorymetrycznych temperatura zapłonu (T_Z), tylko niektórych kompozytów jest wyższa niż barwnych próbek referencyjnych niezawierających napełniacza (tabela 4).

Zastosowane pigmenty ftalocyjaninowe wyraźnie zmniejszają ryzyko pożarowe dzięki ograniczeniu szybkości wydzielania ciepła podczas spalania barwnych wulkanizatów [14]. Jednoczesne dodanie Sb_2O_3 i ftalocyjaniny wpłynęło na dalsze zmniejszenie wartości $HRR_{maks.}$ (tabela 4). Barwne, napełnione Sb_2O_3 wulkanizaty badanych kauczuków charakteryzują się również mniejszą ilością całkowitego wydzielonego ciepła (*THR*) (tabela 4). Zmniejszone wartości *THR* i $HRR_{maks.}$ barwnych kompozytów SBR i NBR napełnionych Sb_2O_3, są wynikiem mniejszego udziału składnika polimerowego w ich składzie, a w konsekwencji — dużej pozostałości po ich rozkładzie termicznym (P_w) (tabela 2). Jednak pojemność cieplna (*HRC*) badanych materiałów jest wyraźnie mniejsza w porównaniu z wartością *HRC* próbek zarówno niezabarwionych, jak i barwnych, niezawierających napełniacza o charakterze antypiretycznym (tabela 4). Dodatek Sb_2O_3 do barwnych kompozytów nie ograniczył zagrożenia pożarowego, określonego procentowym zużyciem tlenu podczas spalania (*OC*) (tabela 4).

T a b e l a 4. Parametry zagrożenia pożarowego wulkanizatów SBR i NBR
T a b l e 4. Fire hazard parameters of SBR or NBR vulcanizates

Symbol próbki	T_z, °C	$HRR_{maks.}$ $W \cdot g^{-1}$	*THR* $kJ \cdot g^{-1}$	*HRC* $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	*OC*, %
SS20A	361	374	30,1	366	64
SSFZ [14]	364	373	34,8	390	28
SSFZ20A	364	327	27,7	319	45
SSFC [14]	360	389	34,4	381	46
SSFC20A	361	315	27,9	308	46
NS20A	370	331	25,8	324	36
NSFZ [14]	365	415	30,8	407	54
NSFZ20A	362	326	26,4	327	54
NSFC [14]	357	393	31,2	384	32
NSFC20A	367	323	24,3	319	49

T_Z — temperatura zapłonu, $HRR_{maks.}$ — maksymalna szybkość wydzielania ciepła, *THR* — całkowite wydzielone ciepło, *HRC* — pojemność cieplna, *OC* — zużycie tlenu podczas pomiarów palności.
T_Z — temperature of ignition, $HRR_{maks.}$ — maximum heat release rate, *THR* — total heat release, *HRC* — heat release capacity, *OC* — oxygen consumption during the flammability tests.

Na podstawie wyników badań właściwości mechanicznych (tabela 5) stwierdzono, że korzystne jest jednoczesne dodanie do mieszanek kauczuków SBR lub NBR pigmentów ftalocyjaninowych i napełniacza antypiretycznego, ponieważ uzyskane kompozyty wykazują zdecydowanie lepsze właściwości mechaniczne niż nienapełnione niezabarwione próbki referencyjne. Nie stwierdzono zależności między poprawą wytrzymałości mechanicznej otrzymanych wulkanizatów, a ilością zawartego w nich napełniacza (tabela 5).

W przypadku wulkanizatów NBR, niezależnie od rodzaju użytego pigmentu, najkorzystniejsze wartości naprężenia przy zerwaniu (TS_b) wykazywały kompozyty zawierające 5 lub 10 phr tritlenku antymonu (tabela 5).

Tylko niewielka część badanych kompozytów wykazywała ograniczoną odporność na starzenie termooksydacyjne (*S*) (tabela 5).

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne wulkanizatów SBR i NBR
T a b l e 5. Mechanical properties of SBR or NBR vulcanizates

Symbol próbki	S_e, MPa			TS_b MPa	E_b, %	*S* [-]
	100 %	200 %	300 %			
SS20A	1,26	1,98	2,27	2,82	283,9	1,00
SSFZ [14]	2,03	3,77	—	3,24	173,9	1,11
SSFZ20A	1,01	1,44	1,94	3,38	560,3	0,64
SSFC [14]	0,99	1,44	1,92	3,23	463,0	0,91
SSFC20A	1,03	1,51	2,02	3,93	553,3	0,83
NS20A	1,67	2,42	3,12	2,98	305,7	0,97
NSFZ [14]	2,49	—	—	3,53	157,9	1,00
NSFZ5A	1,53	2,15	2,82	3,86	356,4	0,94
NSFZ10A	1,62	2,35	3,15	3,91	401,0	0,83
NSFZ15A	1,62	2,31	2,98	2,93	280,4	0,68
NSFZ20A	1,81	2,70	—	3,17	247,1	0,92
NSFC [14]	1,60	2,33	2,98	2,96	290,5	0,96
NSFC5A	1,52	2,07	2,66	3,71	392,9	0,76
NSFC10A	1,56	2,15	2,80	3,88	410,3	0,82
NSFC15A	1,54	2,07	2,63	3,71	402,4	0,96
NSFC20A	1,69	2,42	3,19	3,38	318,7	1,19

S_e — naprężenie przy wydłużeniu, odpowiednio, 100, 200 i 300 %, TS_b — naprężenie przy zerwaniu, E_b — wydłużenie względne przy zerwaniu, *S* — współczynnik starzenia termooksydacyjnego.
S_e — stress at elongation of 100, 200 and 300 % respectively, TS_b — tensile strength at break, E_b — elongation at break, *S* — coefficient of thermooxidative aging.

WNIOSKI

Wykazano, że zastosowanie w charakterze dodatku do mieszanek kauczuków NBR lub SBR ftalocyjaniny cynkowej lub chloroglinowej umożliwia uzyskanie barwnych materiałów elastomerowych zawierających znacznie mniejszą ilość toksycznego uniepalniającego Sb_2O_3. Wprowadzenie do mieszanek kauczukowych ftalocyjaniny dwukrotnie zmniejsza ilość użytego antypirenu Sb_2O_3 (20 phr), skutkuje ponadto samowygaszaniem się próbek w powietrzu po upływie ok. 1 min, podczas której spala się zaledwie 4—6 % początkowej długości odcinka pomiarowego próbki.

Jednoczesne dodanie pigmentów ftalocyjaninowych z tritlenkiem antymonu wyraźnie poprawia właściwości użytkowe uzyskanych wulkanizatów SBR i NBR. Otrzymane materiały charakteryzują się nie tylko polepszonymi właściwościami termicznymi, znacznie ograniczoną palnością i mniejszym ryzykiem pożarowym niż nienapełnione, niezabarwione wulkanizaty NBR i SBR, ale również wykazują większą wytrzymałość. Należy podkreślić, że dodatek pigmentów dodatkowo zwiększa walory estetyczne oraz atrakcyjność uzyskanych materiałów elastomerowych. Otrzymane materiały elastomerowe charakteryzowały się bowiem różnymi odcieniami koloru niebieskiego, w zależności od ilości zastosowanego Sb_2O_3.

LITERATURA

[1] Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.
[2] Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.: „Palność materiałów polimerowych", Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010.
[3] Janowska G.: *Polimery* **1997**, *42*, 555.
[4] Janowska G., Ślusarski L.: *Polimery* **2000**, *45*, 411.
[5] Nelson G.L., Morgan A.B., Wilkie C.A.: „Fire Retardancy in 2009, In Fire and Polymers V", ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington 2009.
[6] Rybiński P.: „Stabilność termiczna i palność kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych", Rozprawa doktorska, Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Łódź 2005.
[7] Rybiński P., Janowska G.: *Polimery* **2009**, *54*, 833.
[8] *Pat. USA* 2 202 632 (1940).
[9] Moser F., Thomas A.L.: „The phthalocyanines — properties. Vol. I", CRC Press, Florida 1983.
[10] Moser F., Thomas A.L.: „The phthalocyanines — manufacture and applications. Vol. II", CRC Press, Florida 1983.
[11] Herbst W., Hunger K.: „Industrial Organic Pigments: production, properties, applications", Viley — VCH, Weinheim 1997.
[12] Smith H.M.: „High Performance Pigments", Wiley — VCH, Weinheim 2002, str. 263—279.
[13] *Pat. Pol.* 129 411 (1987).
[14] Pająk A., Rybiński P., Janowska G., Kucharska-Jastrząbek A.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2014**, *117*, 789. http://dx.doi.org/10.1007/s10973-014-3739-x

Otrzymano 4 VII 2014 r.