

Jan Wachowicz, Klaudiusz Wypior

ANALIZA TERMICZNA MIESZANEK GUMOWYCH STOSOWANYCH DO WYROBU TAŚM PRZENOŚNIKOWYCH DLA GÓRNICTWA

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę termiczną próbek gumy wykonanych z kauczuków: butadienowo-styrenowego, nitylowego i chloroprenowego. Analiza obejmowała badania derywatograficzne i różnicowej kalorymetrii skaningowej w atmosferze tlenu oraz azotu. Na podstawie uzyskanych wyników opisano poszczególne etapy rozkładu termicznego próbek podczas ich ogrzewania.

Stwierdzono, że przebieg krzywych derywatograficznych zależy od rodzaju kauczuku zastosowanego do sporządzania gumy i zawartości związków chemicznych stanowiących środki uniepalniające. Guma wykonana na bazie kauczuku styrenowo-butadienowego (próbka A), nie zawierała w swym składzie dodatków uniepalniających i charakteryzowała się niskoenergetycznym, początkowym etapem rozkładu termicznego, natomiast kolejne etapy wiązały się z wydzieleniem dużej ilości ciepła. Pozostałe próbki charakteryzowały się wyraźnym egzotermicznym charakterem pierwszego etapu rozkładu termicznego, natomiast drugi etap był zwykle niskoenergetyczny, na co niewątpliwie miały wpływ dodatki uniepalniające. W trzecim etapie rozkładu, działanie dodatków uniepalniających było już znacznie osłabione, stąd wyraźnie egzotermiczny charakter tego etapu.

Dodatek substancji uniepalniających do kauczuku, który bez ich zastosowania może łatwo ulegać zapaleniu, spowodował obniżenie energii cieplnej wydzielanej w drugim etapie rozkładu termicznego. Zaobserwowano również znaczne poszerzenie zakresu temperatury, w której zachodził rozkład badanych próbek. Była to temperatura bliska 900°C. Podobne wnioski można wyciągnąć, analizując wyniki badań wykonanych techniką DSC.

Reasumując należy stwierdzić, że w przypadku badanych materiałów stwierdzono wyraźny wpływ składu chemicznego gum (głównie dodatków uniepalniających) na przebieg rozkładu termicznego. Dodatki te powodują zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego. Ponadto wzrost zawartości dodatków uniepalniających powoduje podwyższenie temperatury, w której próbka rozkłada się całkowicie.

Thermal analysis of rubber mixtures used in conveyor belts manufactured for mining

Abstract

In the paper, thermal analysis was presented of rubber samples made on a basis of rubbers: butadiene-styrene, nitrile and chloroprene. Analysis included derivatographic tests and differential scanning calorimetry in atmosphere of oxygen and nitrogen. On the basis of obtained results, individual stages were described of thermal decomposition of tested samples during their heating.

On the basis of obtained for the rubber thermal decomposition results' analysis, it was confirmed, that a course of derivatographic curves depends on a kind of caoutchouc used for preparing the rubber and on a content of chemical compounds used as flameproofing agents. Rubber obtained on the base of styrene-butadiene rubber (sample A) does not contain flameproofing additives in its composition and it characterises with low-energetic, initial stage of thermal decomposition, however the next stages are associated with emission of large quantity of heat. Remaining samples are characterised by clear

exothermic character of first stage of thermal decomposition, however second stage is usually low energetic, what is undoubtedly influenced by flameproofing additives incoming into their composition. Yet, in third stage of decomposition, an activity of flameproofing additives is weakened considerably, and this results in clearly exothermic character of this stage. On the basis of conducted tests, it can be stated that addition of flameproofing substances to rubber, which may easily undergo inflammation without use of them, caused lowering of thermal energy released in the second stage of thermal decomposition. Considerable extensions of range of temperatures were observed also for which decomposition of tested samples had taken place. In this case, it was the temperature close to 900°C. Similar conclusions may be withdrawn when analysing results of tests conducted with DSC technique.

Recapitulating, one should state that in the case of tested materials clear influence of chemical composition of resins was confirmed (mainly flameproofing additives) onto a course of thermal decomposition. These additives cause decreasing of the thermal decomposition rate. Moreover, increase of content of flameproofing additives causes rise of temperature in which the sample decomposes entirely.

WPROWADZENIE

Tworzywa sztuczne stosowane pod ziemią kopalń muszą spełniać zarówno warunki trudnopalności, jak i elektrostatyczności. Wydzielające się podczas ich rozkładu termicznego produkty powinny zawierać możliwie niewielką ilość składników toksycznych. Aby powyższe warunki zostały spełnione, tworzywa te należy modyfikować przez wprowadzenie odpowiednich dodatków. Modyfikacja składu chemicznego tworzyw nie powinna jednak powodować pogarszania ich właściwości użytkowych i w znaczący sposób wpływać na wzrost ceny.

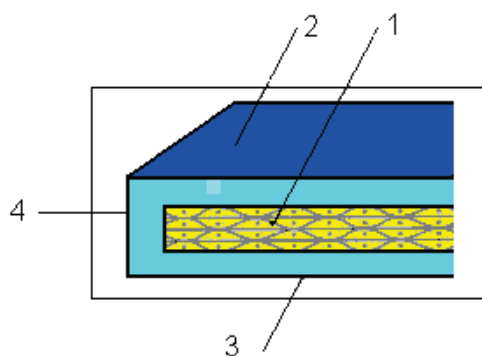
Prawie wszystkie tworzywa sztuczne są palne. Większość z nich w łatwy sposób zapala się i pali po usunięciu płomienia zapalającego. Należą do nich między innymi: poliolefiny, poliacetale, poliwinylacetale, poliamidy, poliuretany i inne. Niektóre polimery wykazują właściwości samogaśnięcia po usunięciu płomienia zapalającego. Są to między innymi twarde polichlorek winylu, poliwęglany, czy też żywice epoksydowe. Najmniejszą grupę stanowią tworzywa trudnopalne, zawierające polimery fluorowe, fenoplasty czy silikonu. Pojęcie trudnopalności nie określa w sposób jednoznaczny właściwości tworzywa. Ocena trudnopalności jest dokonywana na podstawie pomiarów wykonywanych różnymi, często jednak nieporównywalnymi metodami badawczymi. Należy podkreślić, że praktycznie wszystkie tworzywa organiczne można spalić w temperaturze powyżej 750°C. Zasadnicza różnica pod względem właściwości palnych tworzyw sztucznych polega na ich podatności na zapłon i szybkości gaśnięcia po usunięciu płomienia zapalającego (Szezyngier 1998).

Jedną z najczęściej stosowanych pod ziemią grup materiałów polimerowych są elastomery. Najpopularniejszy z nich to guma, chociaż w niewielkich ilościach są stosowane również silikonu, poliuretany i inne tworzywa.

W niniejszym artykule zostały przedstawione wyniki badań wybranych rodzajów gumy, gdyż jej udział w wyposażeniu kopalni jest znaczny. Dotyczy to przede wszystkim taśm przenośnikowych, które nie tylko są stosowane w podziemiach kopalń w znacznych ilościach, lecz stanowią jeden z najmniej trwałych elementów

przenośnika taśmowego, podatny na zużycie i stwarzający potencjalne zagrożenie pożarowe oraz będący źródłem wydzielania toksycznych produktów rozkładu termooksydacyjnego (Antoniak 2004; Gładysiewicz 2003).

Ulegają one najszybszemu zużyciu na skutek kontaktu z transportowanym urobkiem, kontaktu z innymi elementami przenośnika taśmowego oraz z powodu zmiennych obciążeń i naprężeń. Budowę taśmy przenośnikowej najogólniej można sprowadzić do czterech elementów, zaznaczonych na rysunku 1. Są to: rdzeń, okładka nośna i bieżna oraz obrzeża. Materiałami stanowiącymi wypełnienie struktury rdzenia taśmy oraz służącymi do produkcji okładek i obrzeży są: guma i/lub polichlorek winylu (Hardygóra i inni 1999).



Rys. 1. Budowa wewnętrzna taśmy przenośnikowej: 1 – rdzeń, 2 – okładka nośna, 3 – okładka bieżna, 4 – obrzeże (Hardygóra i inni 1999)

Fig. 1. Internal layout of conveyor belts: 1 – core, 2 – bearing cover, 3 – running cover, 4 – edge (Hardygóra i inni 1999)

1. PRZEDMIOT BADAŃ

Materiały, które były przedmiotem badań stanowiły, specjalnie wykonane do tego celu w Fabryce Taśm Transporterowych „Stomil” Wolbrom S.A., mieszanki otrzymane z zastosowaniem trzech powszechnie wykorzystywanych w produkcji taśm przenośnikowych kauczuków:

- kauczuku styrenowo-butadienowego – **próbka A**,
- kauczuku nitylowego – **próbki B**,
- kauczuku chloroprenowego i butadienowego – **próbki C**.

Do mieszanek tych wprowadzono substancje działające jako środki uniepalniające, w ilościach odpowiednio wzrastających, kolejno dla próbek oznaczanych liczbami **1**, **2** i **3**. Szczegółowe dane o składzie chemicznym próbek zestawiono w tablicach 1–3. Do mieszanki wykonanej na bazie kauczuku styrenowo-butadienowego nie dodano uniepalniaczy. Mieszanki tego rodzaju stosuje się zwykle do produkcji zwykłych taśm przenośnikowych.

Tablica 1. Skład chemiczny próbek typu A – dane producenta

SKŁADNIKI MIESZANKI	Próbka A
Kauczuk br	10
Kauczuk sbr	90,00
Zmiękcacz	20,00
Antyozonant	1,50
Kwas stearynowy	2,00
Tlenek cynku	4,00
Sadza aktywna	70,00
Środek przeciwstarzeniowy 1	1,00
Środek przeciwstarzeniowy 2	1,00
Siarka	1,60
CBS	1,50
TMTD	0,100
RAZEM (jednostek masy)	202,70

Tablica 2. Skład chemiczny próbek typu B – dane producenta

SKŁADNIKI MIESZANKI	Próbka B1	Próbka B2	Próbka B3
Kauczuk NBR	100,00	100,00	100,00
Zmiękcacz	12,00	12,00	12,00
Kwas stearynowy	1,00	1,00	1,00
Tlenek cynku	5,00	5,00	5,00
Sadza aktywna	36,00	36,00	36,00
Boran cynku	5,00	10,00	15,00
Trójtlenek antymonu	5,00	10,00	15,00
Wodorotlenek glinu	5,00	10,00	15,00
Tlenek decabromodwufenylu	4,00	8,00	12,00
Chloroparafina 70%	9,00	18,00	27,00
Roplast FN-1	5,00	10,00	15,00
PCV	45,00	45,00	45,00
Środek przeciwstarzeniowy 1	1,00	1,00	1,00
Środek przeciwstarzeniowy 2	1,50	1,50	1,50
siarka	1,60	1,60	1,60
CBS	1,80	1,80	1,80
TMTD	0,60	0,60	0,60
RAZEM (jednostek masy)	238,50	271,50	304,50

Tablica 3. Skład chemiczny próbek typu B – dane producenta

SKŁADNIKI MIESZANKI	Próbka C1	Próbka C2	Próbka C3
Kauczuk CR	90,00	90,00	90,00
Kauczuk BR	10,00	10,00	10,00
Kwas stearynowy	1,50	1,50	1,50
Tlenek cynku	4,00	4,00	4,00
Sadza aktywna	36,00	36,00	36,00
Tlenek magnezu	4,00	4,00	4,00
Boran cynku	2,25	4,5	9,00
Trójtlenek antymonu	2,25	4,5	9,00
Wodorotlenek glinu	4,5	9	18,00
Tlenek decabromodwufenylu	2,25	4,5	9,00
Chloroparafina 70%	6	12	24,00
Środek przeciwstarzeniowy 1	1,00	1,00	1,00
Środek przeciwstarzeniowy 2	1,00	1,00	1,00
Siarka	0,80	0,80	0,80
CBS	1,30	1,30	1,30
TMTD	0,100	0,100	0,100
RAZEM (jednostek masy)	166,95	184,20	218,70

2. ANALIZA TERMICZNA

Analiza termiczna mieszanek gumowych została wykonana z wykorzystaniem termogravimetrii i różnicowej kalorymetrii skaningowej. Technika zwana termogravimetrią polega na pomiarze masy próbki w określonej temperaturze. Zazwyczaj jest to ogrzewanie badanej próbki w kontrolowanej atmosferze, przy stałym przyroście temperatury. Wyniki pomiarów są ilustrowane wykresem zwanym termogramem, który przedstawia zależność masy próbki od temperatury, czyli sygnał TG oraz jej pierwszej pochodnej, czyli DTG (Rudnik, Dobkowski, Winiarska 1997). Termogravimetria może być stosowana do badań analitycznych wszelkiego rodzaju substancji, które wykazują zmiany masy podczas ogrzewania, w wyniku reakcji chemicznych (rozkładu, utleniania albo redukcji) i przemian fizycznych (parowania, sublimacji, desorpcji). Większość termogravimetrów umożliwia uzyskiwanie wyników także w postaci pierwszej pochodnej TG (DTG) oraz możliwe jest wykonywanie pomiarów metodą różnicowej analizy termicznej (DTA – *differential thermal analysis*). Termogravimetria pozwala na określenie stabilności termicznej badanej substancji, może być również wykorzystywana w badaniach identyfikacyjnych lub porównawczych (Williams, Besler 1995).

DTA umożliwia badanie efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania badanej substancji. Polega ona na pomiarach różnicy temperatur próbek substancji badanej i substancji wzorcowej podczas ich kontrolowanego ogrzewania. W związku z tym, że substancja wzorcowa nie podlega przemianom (którym towarzyszą efekty cieplne), mierzona różnica temperatur zależy od szybkości pochłaniania lub wydzielania ciepła przez próbkę badanej substancji (Celina i inni 1998).

2.1. Badania derywatograficzne

Badania były wykonywane przy użyciu dwóch derywatografów: typu MOM OD 102 oraz typu Q 1500 D, produkcji węgierskiej, w atmosferze powietrza i azotu. Przebiegi krzywych DTA, DTG i TG zarejestrowane w atmosferze powietrza uzyskane za pomocą derywatografu typu MOM OD 102 przedstawiono na rysunkach 2–8. Badania wykonywano przy liniowym naroście temperatury. W przypadku aparatu MOM OD 102 wynosił on $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a dla Q 1500 D – $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Analiza derywatograficzna próbek gumy typu A, B i C wykazała, że ich rozkład termiczny we wszystkich trzech przypadkach przebiegał w trzech zasadniczych etapach (tabl. 4). Zauważyć można jednak istotne różnice w przebiegu poszczególnych etapów. Różnice te były spowodowane zarówno typem mieszanki gumowej, jak rodzajem i ilością związków chemicznych zastosowanych jako środki uniepalniające.

Rozkład termiczny próbki gumy typu A (butadienowo-styrenowej)

Rozkład termiczny próbki gumy typu A, sporządzonej na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego, rozpoczął się po nagraniu jej do temperatury 200°C . Pierwszy etap charakteryzował się niewielkim ubytkiem masy, wynoszącym zaledwie 3,5%. Etap ten zakończył się w temperaturze 300°C , a maksymalna szybkość rozkładu termicznego wystąpiła w temperaturze 260°C . Najbardziej gwałtowny przebieg rozkładu termicznego gumy typ A zachodził w drugim etapie. Szybkość rozkładu,

w temperaturze 420°C, osiągnęła największą wartość, jak również rozkładowi uległa największa część badanej próbki. Ostatni etap rozkładu termicznego miał charakter dopalenia zwęglonych pozostałości organicznych. Stwierdzono zmniejszenie szybkości rozkładu w stosunku do drugiego etapu, niemniej szeroki zakres temperatur trzeciego etapu (460–760°C) spowodował, że wydzielanie ciepła w tym etapie rozkładu było duże, co zostało uwidocznione na krzywej DTA. Rozkład termiczny próbki gumy typu A zakończył się w temperaturze 760°C (całkowity rozkład próbki).

Rozkład termiczny próbek gumy typu B (nitrylowych)

Zgodnie z opisem (tabl. 2), do badań przygotowano trzy rodzaje próbek gumy uzyskanych na bazie kauczuku nitrylowego (NBR). Próbki różniły się zawartością składników dodawanych w celu zmniejszenia palności gumy.

Badania derywatograficzne wykazały, że zawartość w mieszaninie gumowej związków uniepalniających nie ma wpływu na temperaturę początkową pierwszego etapu rozkładu termicznego. We wszystkich trzech przypadkach wynosiła ona 190°C. W przypadku próbek oznaczonych B1 i B2, pierwszy etap rozkładu termicznego zakończył się w temperaturze 280°C, natomiast w przypadku próbki B3 temperatura ta była nieco niższa i wynosiła 250°C. W pierwszym etapie zarejestrowano największą szybkość rozkładu termicznego w stosunku do pozostałych dwóch etapów. Ubytek masy próbek mieścił się w zakresie od 15 do 20%. Nie zauważono związku między ubytkiem masy, a zawartością środków uniepalniających. Podobna sytuacja wystąpiła w kolejnym etapie rozkładu. Jednakże w przypadku próbki zawierającej największą ilość związków uniepalniających stwierdzono, że proces ten przebiega w szerszym zakresie temperatury. Najważniejszym spostrzeżeniem dotyczącym tego etapu było wydzielanie się niewielkiej ilości ciepła, wyraźnie widoczne podczas analizy krzywych DTA. Etap ten, we wszystkich trzech przypadkach, charakteryzował się małym efektem egzotermicznym. W temperaturze 500–520°C rozpoczął się ostatni etap rozkładu, który zakończył się w temperaturze 890–900°C (pozostałość po rozkładzie, związana z zawartością związków mineralnych w uniepalniaczach, wynosiła od 5 do 9% – tabl. 5).

Rozkład termiczny próbek gumy typu C (chloroprenowych)

Próbki gumy typu C, były wykonane z mieszaniny kauczuku chloroprenowego i butylowego (9:1), podobnie jak w przypadku próbek typu B, różniły się jedynie zawartością związków uniepalniających. Taki sam był rodzaj kauczuku i podstawowe dodatki do mieszanek gumowych.

W przypadku próbek typu C, rozkład termiczny rozpoczął się w temperaturze 190–200°C i zakończył w temperaturze 340°C w przypadku próbek C1 i C2 oraz 300°C w przypadku próbki C3. Temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy, w pierwszym etapie rozkładu, malała wraz ze wzrostem stężenia środków uniepalniających. Ubytek masy na tym etapie rozkładu wahał się w granicach od 26 do 29% i nie miał związku ze zmianami składu chemicznego badanych próbek. Kolejny etap rozkładu termicznego, który przebiegał w temperaturze 340–490°C w przypadku próbek C1 i C2 miał podobny przebieg, natomiast duży dodatek uniepalniaczy

powodował obniżenie zakresu temperatur rozkładu do 300–430°C. Podobnie jak poprzednio, wzrost stężenia uniepalniaczy powodował obniżenie temperatury maksymalnej szybkości rozkładu. Ubytek masy ze wzrostem stężenia uniepalniaczy również był coraz mniejszy. Analiza krzywych DTA potwierdziła tę zależność. Zwrócono również uwagę na coraz mniejszą ilość ciepła wydzielanego przez próbki, kolejno C1, C2 i C3. Zakres temperatury trzeciego etapu rozkładu termicznego próbek C1 i C2 był podobny i wynosił odpowiednio: 490–880°C i 490–860°C, natomiast próbki C3 430–800°C. Taka sama była temperatura, w której szybkość rozkładu była największa (560°C). Ubytek masy w trzecim etapie rozkładu nie był uzależniony od zawartości uniepalniaczy w próbkach, wyraźnie jednak było widać wzrost pozostałości po rozkładzie w przypadku kolejno wzrastających stężeń uniepalniaczy. Świadczyło to, podobnie jak poprzednio, o zwiększającej się zawartości części mineralnych w składzie gum.

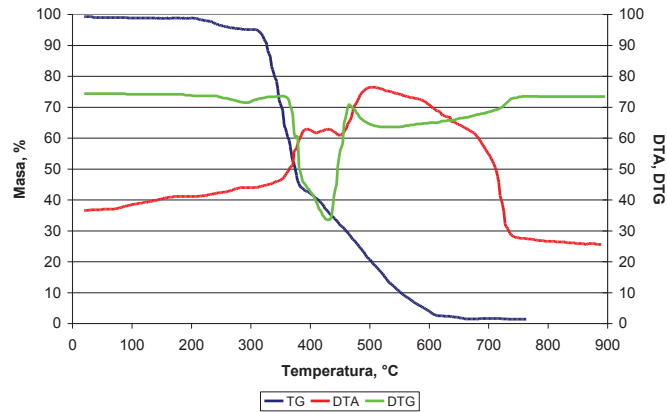
Tablica 4. Charakterystyka etapów rozkładu termicznego (masa próbki: 100 mg, atmosfera: powietrze)

Badane próbki	Zakresy temperatury °C	T_{max}/DTG °C	Ubytek masy %	Ubytek masy ogółem, %
A	200 – 300	260	3,5	3,5
	340 – 460	420	53,5	57
	460 – 760	510	43	100
B1	190 – 280	220	15	15
	280 – 510	420	34	49
	510 – 900	640 – 800	43	95
B2	190 – 280	210	20	20
	280 – 500	410	27	47
	500 – 890	650	45	92
B3	190 – 250	220	18	18
	250 – 520	410	31	49
	520 – 890	660	42	91
C1	200 – 340	280	26	26
	340 – 490	420	19	45
	490 – 880	560	49	94
C2	190 – 340	260	29	29
	340 – 490	410	17	46
	490 – 860	560	47	93
C3	190 – 300	220	28	28
	300 – 430	400	10	38
	430 – 800	560	54	92

Tablica 5. Ubytek masy próbek

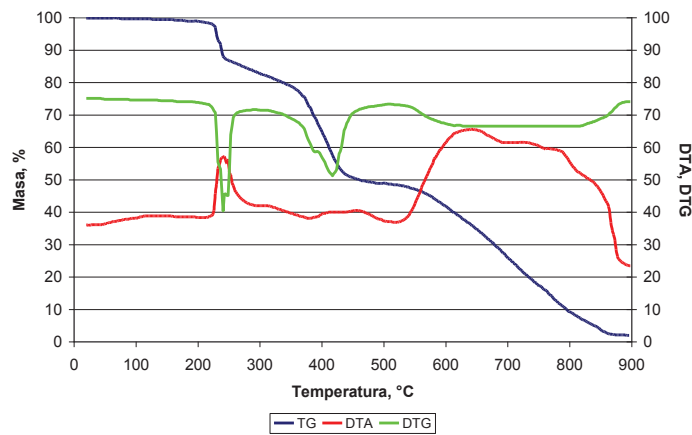
Badane próbki	Temperatura ubytku masy, °C							Pozostałość w temperaturze 900°C %
	1%	2%	5%	10%	20%	50%	75%	
A	230	250	360	370	390	440	570	0
B1	200	210	210	220	340	540	760	5
B2	200	210	210	210	290	580	740	8
B3	200	210	210	210	280	540	760	9
C1	220	240	270	280	300	550	700	6
C2	200	220	250	260	280	540	690	7
C3	200	210	210	220	240	530	660	8

Analizując uzyskane wyniki rozkładu termicznego badanych próbek stwierdzono, że na przebieg krzywych derywatograficznych miał wpływ rodzaj zastosowanego kauczuku i zawartość związków chemicznych zastosowanych jako środki uniepalniające (rys. 2–8). Próbka A wykonana na bazie kauczuku styrenowo-butadienowego nie zawierała dodatków uniepalniających i charakteryzowała się niskoenergetycznym początkowym etapem rozkładu termicznego, natomiast w kolejnych etapach wydzielaly się duże ilości ciepła. Pozostałe próbki charakteryzowały się wyraźnym egzotermicznym charakterem pierwszego etapu rozkładu termicznego, natomiast drugi etap był zwykle niskoenergetyczny, na co niewątpliwie mają wpływ zastosowane uniepalniacze. W trzecim etapie rozkładu, działanie uniepalniaczy było już znacznie osłabione, stąd wyraźnie egzotermiczny charakter tego etapu.



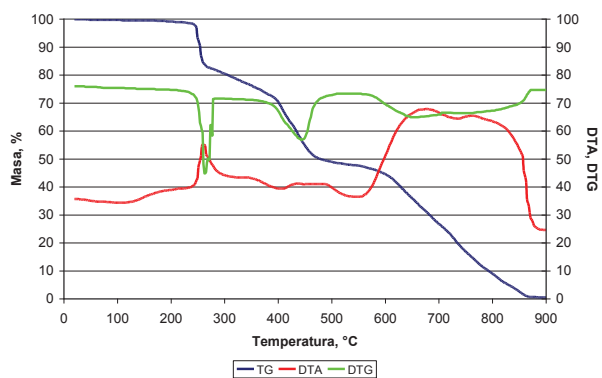
Rys. 2. Derywatogram – próbka A

Fig. 2. Derivatogram – sample A



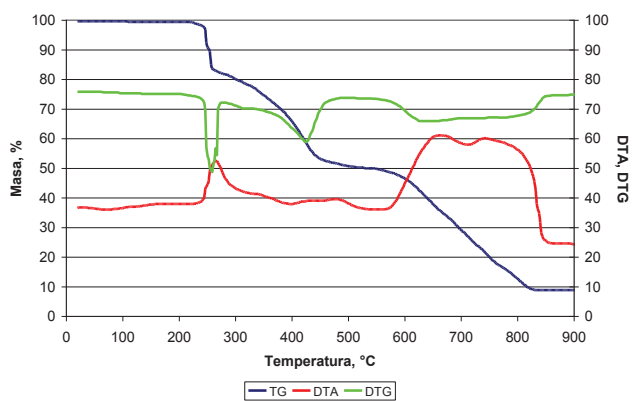
Rys. 3. Derywatogram – próbka B1

Fig. 3. Derivatogram – sample B1



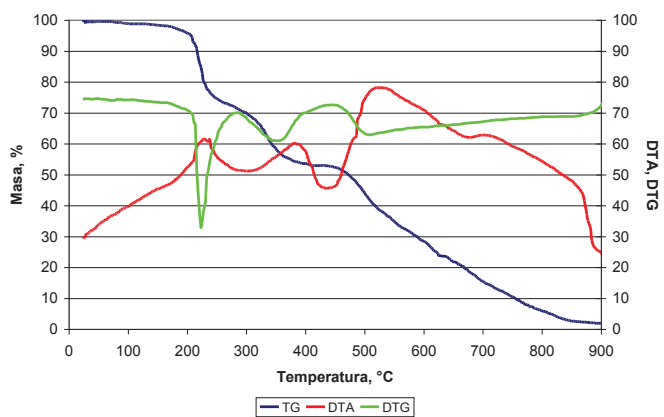
Rys. 4. Derywatogram – próbka B2

Fig. 4. Derivatogram – sample B2



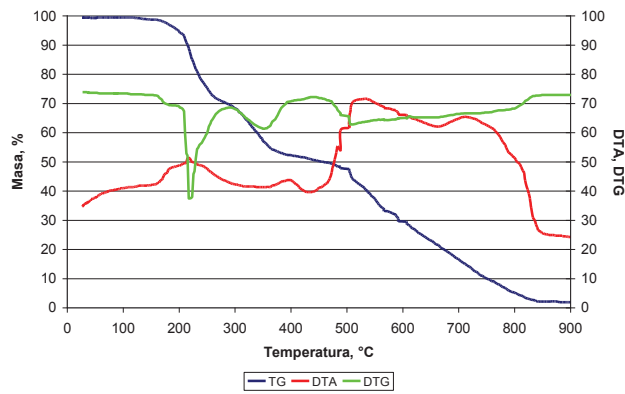
Rys. 5. Derywatogram – próbka B3

Fig. 5. Derivatogram – sample B3



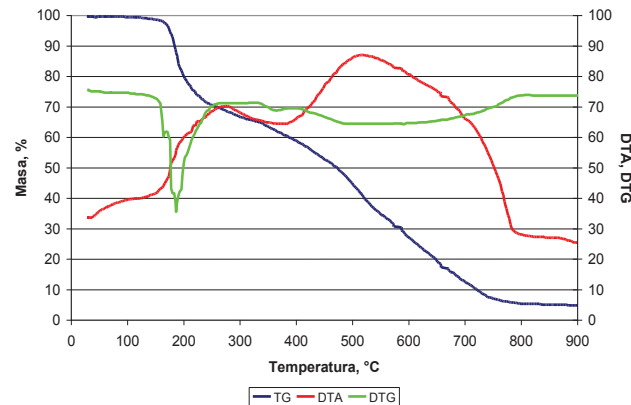
Rys. 6. Derywatogram – próbka C1

Fig. 6. Derivatogram – sample C1



Rys. 7. Derywatogram – próbka C2

Fig. 7. Derivatogram – sample C2



Rys. 8. Derywatogram – próbka C3

Fig. 8. Derivatogram – sample C3

W tabelicy 6 przedstawiono temperaturę próbek, w której stwierdzono największą szybkość pierwszego etapu rozkładu, podczas badań derywatograficznych przy użyciu aparatów typów: MOM OD 102 i Q 1500 D. Jak można było oczekiwać, zależy ona od rodzaju kauczuku bazowego użytego do sporządzania próbek. Najwyższą temperaturę DTG_{max} uzyskano w przypadku kauczuku chloroprenowego (próbki typu C). Niższe w przypadku kauczuku butadienowo-styrenowego (próbki typu A), a najniższe w przypadku kauczuku nitylowego (próbki typu B).

Tabela 6. Temperatura próbek zarejestrowana w punktach maksymalnej szybkości pierwszego etapu rozkładu, podczas badań derywatograficznych

Badana próbka	Temperatura uzyskana przy użyciu derywatografów, °C		Temperatura średnia °C
	MOM OD 102	Q 1500 D	
A	260	280	270
B 1	220	227	223,5
B 2	210	220	215
B 3	220	214	217
C 1	280	291	285,5
C 2	260	272	266
C 3	260	241	250,5

2.2. Badania kauczuków bez dodatków uszlachetniających

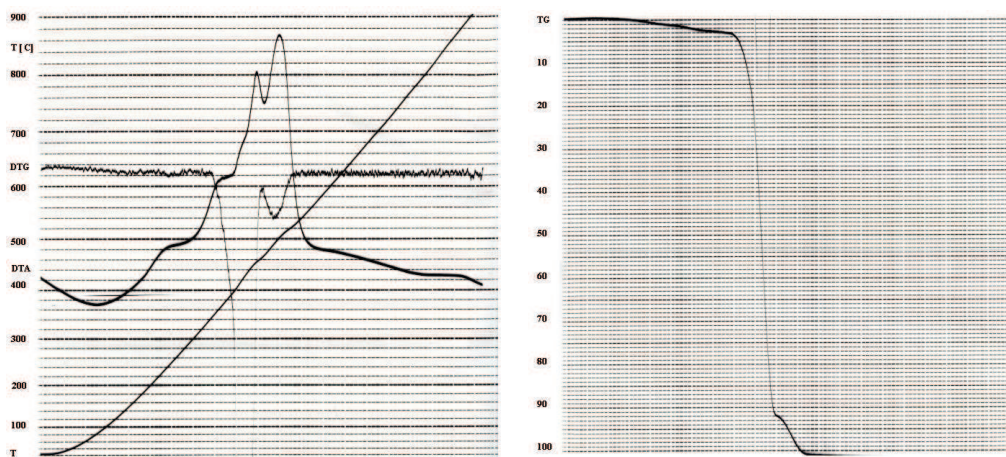
Aby dokładniej zbadać wpływ dodatków uniepalniających na rozkład termiczny badanych gum wykonano serię badań czystych kauczuków, które stosowano do produkcji próbek. Wyniki tych badań przedstawiono w tablicach 7 i 8 i na rysunkach 9–11.

Tablica 7. Wyniki badań ubytku masy próbek kauczuków

Badane próbki kauczuku	Temperatura ubytku masy, °C							Pozostałość w temperaturze 900°C %
	1%	2%	5%	10%	20%	50%	75%	
SBR	180	250	360	380	400	420	440	0
NBR	180	260	350	380	400	430	450	0
CR	190	220	260	300	330	390	500	0

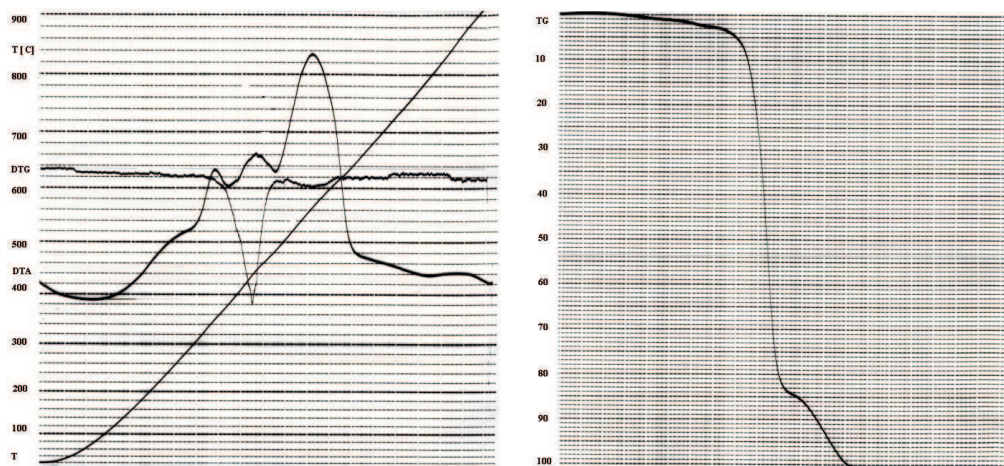
Tablica 8. Charakterystyka etapów rozkładu termicznego próbek kauczuków (masa próbki: 100 mg, atmosfera: powietrze)

Badane próbki	Zakresy temperatury °C	T_{max}/DTG °C	Ubytek masy %	Ubytek masy ogółem, %
SBR	20 – 340	–	3	3
	340 – 460	420	89	92
	460 – 520	490	8	100
	520 – 900	–	0	100
NBR	20 – 330	–	3	3
	330 – 480	440	81	84
	480 – 610	560	16	100
	610 – 900	–	0	100
CR	20 – 260	–	5	5
	260 – 380	340	43	48
	380 – 480	410	23	71
	480 – 660	490	29	100
	660 – 900	–	0	100



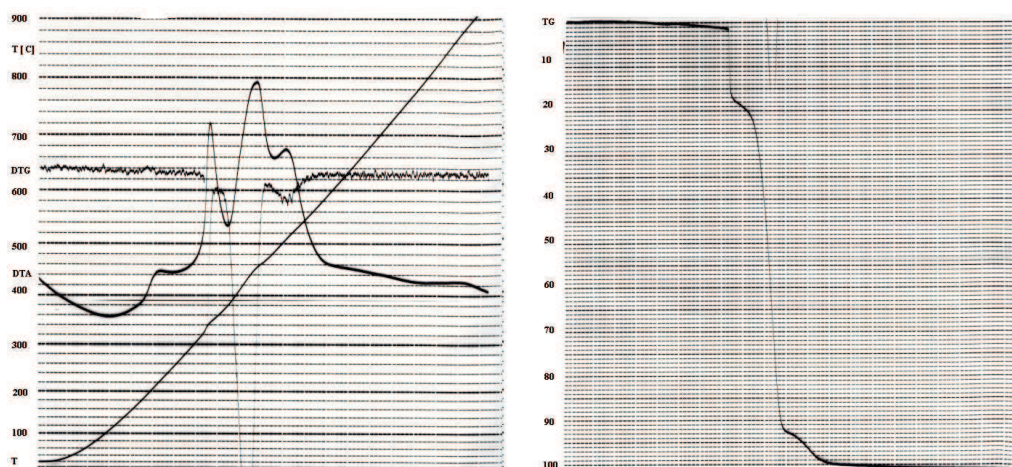
Rys. 9. Derywatogram kauczuku styrenowo-butadienowego

Fig. 9. Derivatogram of styrene-butadiene rubber



Rys. 10. Derywatogram kauczuku nitrylowego

Fig. 10. Derivatogram of nitrile rubber



Rys. 11. Derywatogram kauczuku chloroprenowego

Fig. 11. Derivatogram of chloroprene rubber

Czysty kauczuk SBR stosowany do produkcji próbek gumy typu A rozkładał się całkowicie nieco powyżej 500°C, podobnie jak guma wykonana na jego bazie. Zasadnicza część rozkładu kauczuku (92%) przebiegała jednoetapowo w przeciwieństwie do gumy z dodatkami. Wyraźnie uwidaczniał się niemal równy podział na dwa etapy rozkładu, które w sposób zasadniczy wpływały na degradację gumy. W przypadku kauczuku zaniknął pierwszy etap rozkładu, obserwowany po uzupełnieniu go o dodatki. Kolejny etap był bardzo intensywny, a największa ilość ciepła wydzielila się w ostatnim etapie, którego szybkość była stosunkowo mała. Dodatki stosowane do gumy typu A powodowały zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego próbki. Było to widoczne, zwłaszcza w temperaturze powyżej 400°C.

Analiza derywatogramu kauczuku NBR, stosowanego w produkcji próbek typu B, wykazała wyraźny wpływ uniepalniaczy na rozkład termiczny. W przypadku czystego kauczuku, na krzywej DTA uwidoczniły się trzy znaczące piki egzotermiczne, przy czym pierwszy, zarejestrowany w niższej temperaturze, był najmniejszy, a ostatni, zarejestrowany w wysokiej temperaturze, odpowiadał stosunkowo dużej ilości wydzielonego ciepła. Zasadnicze działanie uniepalniaczy w tym przypadku było najbardziej widoczne w drugim etapie rozkładu termicznego, który w przypadku kauczuku stanowił 81% całego rozkładu, natomiast po dodaniu uniepalniaczy – stanowił zaledwie 34%. Dodatki uniepalniające wpływały na zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego, co było szczególnie zauważalne podczas analizy rozkładu temperatury odpowiadającej ubytkom masy. W przypadku czystego kauczuku NBR, temperatura ta była niższa niż w przypadku próbek z dodatkami.

Próbka typu C była sporządzona w 90% z kauczuku chloroprenowego i w 10% z kauczuku butadienowego. W tym przypadku największe znaczenie miało więc porównanie derywatogramów kauczuku chloroprenowego i próbek typu C.

Podobnie jak poprzednio, czyste kauczuki rozkładały się znacznie szybciej niż próbki uniepalnione. Zasadniczo, w przypadku czystego kauczuku, rozkład termiczny miał podobny charakter do charakteru rozkładu gum uniepalnionych. Widoczna była trój etapowość procesu. Zauważono różnicę w temperaturze maksymalnej szybkości rozkładu w pierwszym etapie, która w przypadku czystych kauczuków zarówno chloroprenowego, jak i butadienowego, była wyższa niż zarejestrowano podczas badań gumy z dodatkami. Podobną zależność zauważono również w pozostałych badaniach. Należy równocześnie zwrócić uwagę, że początek rozkładu próbek kauczuków następował w nieco niższej lub, w przypadku próbek typu C, w prawie takiej samej temperaturze, co odpowiednich próbek gumy.

2.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Badania efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania mieszanek gumowych wykonano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z zastosowaniem aparatu typu DSC 7 Perkin Elmer, w atmosferze tlenu i azotu. Szybkość ogrzewania próbki wynosiła we wszystkich przypadkach $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

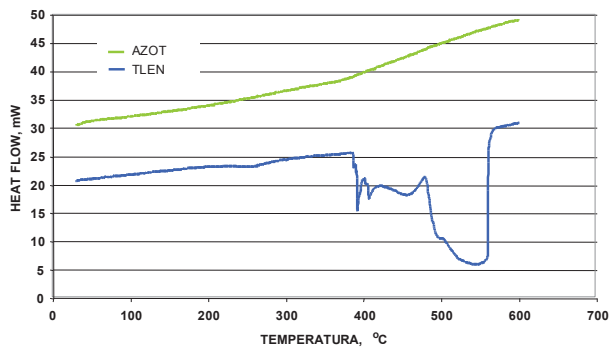
Aparat typu DSC 7 pozwala na rejestrację efektów cieplnych zachodzących w próbce, w stosunku do efektów cieplnych próbki odniesienia. W próbce odniesienia, z założenia nie zachodzą żadne reakcje. Na wykresach będących wynikiem badania, efekty cieplne egzotermicznych reakcji skierowane są w dół, natomiast efekty cieplne reakcji endotermicznych, w górę.

Próbka gumy typu A badana w atmosferze tlenu praktycznie do temperatury 400°C rozkładała się bez wydzielienia ciepła. Widoczny, bardzo mały efekt egzotermiczny, mógł być porównywalny z szumami linii bazowej. Zasadniczy rozkład przebiegał wieloetapowo i kończył się w temperaturze 560°C . Krzywa zarejestrowana podczas badań w atmosferze azotu nie wykazywała żadnych efektów termicznych, a jej przebieg w górę ze wzrostem temperatury, było związane ze specyfiką aparatu.

Rozkład próbek typu B przebiegał wieloetapowo. Najniższa temperatura, w której został zarejestrowany pik świadczący o efekcie egzotermicznym, wynosiła

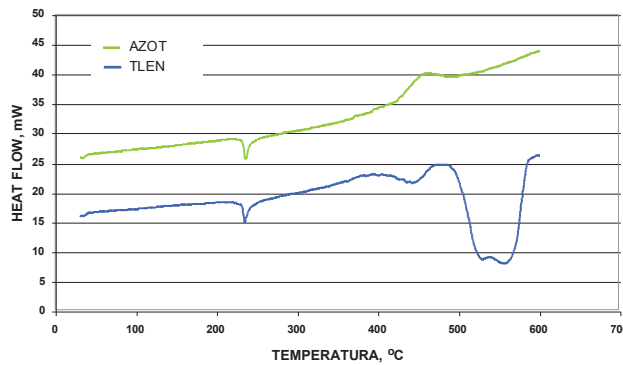
230–240°C. Należy zwrócić uwagę, że, efekt ten pojawił się zarówno podczas ogrzewania w atmosferze utleniającej, jak i obojętnej. Występował on w tym samym zakresie temperatury w przypadku wszystkich próbek typu B. Również w wyższej temperaturze przebieg rozkładu tych próbek był podobny. Powyżej 400°C wystąpił niewielki efekt egzotermiczny, a następnie endotermiczny. Pik endotermiczny był lepiej widoczny w przypadku badań w atmosferze azotu, nie pokrywał się on bowiem z innymi pikami. Ostatni etap rozkładu w atmosferze utleniającej rozpoczął się w temperaturze 480–490°C i był związany ze spalaniem zwęglonej pozostałości badanego materiału.

Krzywe uzyskane podczas badań materiałów z grupy C miały bardzo podobny przebieg. W temperaturze około 300°C wystąpił niewielki efekt egzotermiczny. Temperatura ta była tym niższa im więcej środków uniepalniających zawierała badana próbka. W temperaturze około 600°C zarejestrowano niewielki efekt endotermiczny, który był widoczny, zwłaszcza podczas badań w atmosferze azotu. Powyżej tej temperatury wystąpił rozległy pik egzotermiczny związany ze spalaniem zwęglonej pozostałości badanych próbek w atmosferze tlenu.



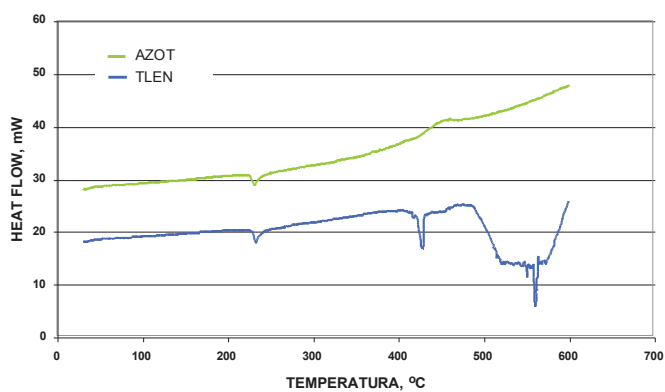
Rys. 12. Krzywa DSC – próbka A

Fig. 12. DSC curve – sample A



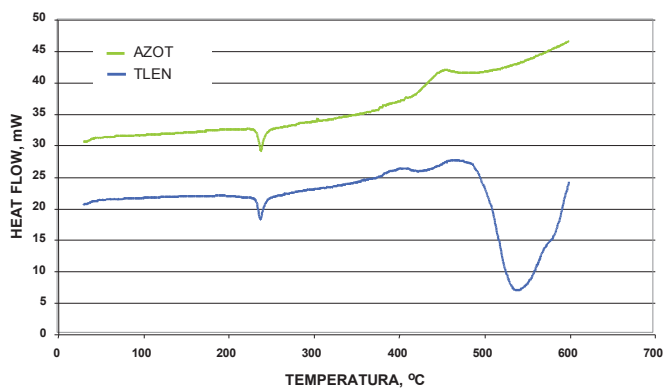
Rys. 13. Krzywa DSC – próbka B1

Fig. 13. DSC curve – sample B1



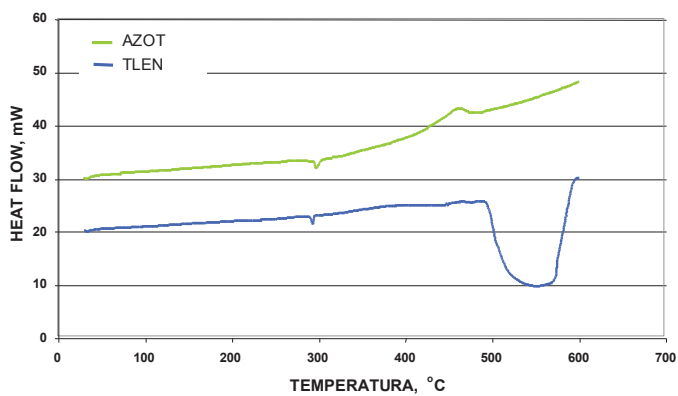
Rys. 14. Krzywa DSC – próbka B2

Fig. 14. DSC curve – sample B2



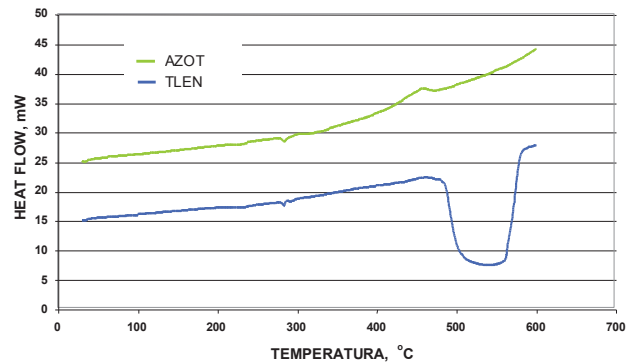
Rys. 15. Krzywa DSC – próbka B3

Fig. 15. DSC curve – sample B3



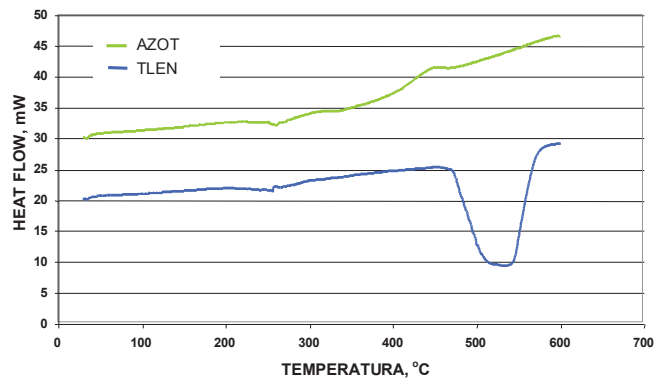
Rys. 16. Krzywa DSC – próbka C1

Fig. 16. DSC curve – sample C1



Rys. 17. Krzywa DSC – próbka C2

Fig. 17. DSC curve – sample C2



Rys. 18. Krzywa DSC – próbka C3

Fig. 18. DSC curve – sample C3

PODSUMOWANIE

Szczególne warunki pracy w kopalniach, związane z dużym zagrożeniem pożarowym, powodują, że konieczna jest znajomość zachowania się materiałów organicznych w podwyższonej temperaturze lub w warunkach pożaru. Jak wspomniano, materiały stosowane pod ziemią muszą spełniać zarówno wymagania trudnopalności, jak i ograniczonego wydzielania toksycznych gazów spalinowych oraz dymu. W związku z tym materiały organiczne należy odpowiednio modyfikować, przez dodatek różnych substancji chemicznych.

W niniejszym artykule omówiono analizę termiczną próbek gumy wykonanych z kauczuków: butadienowo-styrenowych, nitylowych i chloroprenowych. Analiza obejmowała badania derywatograficzne i różnicowej kalorymetrii skaningowej w atmosferze tlenu oraz azotu. Na podstawie uzyskanych wyników możliwe było opisanie etapów rozkładu termicznego badanych próbek podczas ich ogrzewania.

Analiza wyników badań derywatograficznych pozwala na stwierdzenie, że rozkład badanych materiałów przebiegał w trzech etapach. Etapy te w zależności od badanego materiału miały odmienny charakter. W przypadku gumy styrenowo-butadienowej, w pierwszym etapie rozkładu nie wydzielano się duża ilość ciepła, natomiast w dwóch kolejnych wydzielanie ciepła było intensywne. W badanym materiale nie było środków uniepalniających i dlatego proces utleniania przebiegał gwałtownie. Podobne wnioski wynikają z analizy krzywych uzyskanych podczas badań techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej. Podczas ogrzewania próbki gumy butadienowo-styrenowej w atmosferze azotu nie stwierdzono występowania efektów cieplnych.

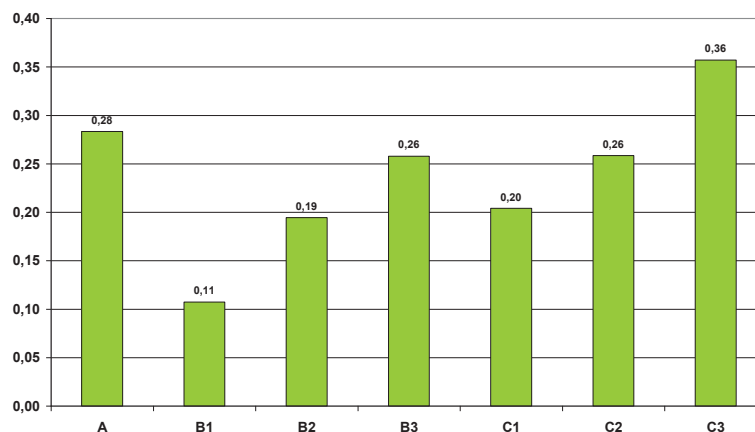
Próbki gumy wykonane na bazie kauczuku nitrylowego (oznaczone jako B1, B2 i B3) zawierały w swoim składzie dodatki uniepalniające. Dodatek tych substancji do kauczuku, (który bez ich zastosowania może łatwo ulec zapaleniu), spowodował zmniejszenie energii cieplnej, wydzielanej w drugim etapie rozkładu termicznego. Zaobserwowano również znaczne poszerzenie zakresu temperatury, w których zachodził rozkład badanych próbek. W tym przypadku była to temperatura bliska 900°C.

Podobne wnioski można wyciągnąć analizując wyniki badań wykonanych techniką DSC. W przypadku analizy termicznej wykonywanej w atmosferze azotu, zauważono ciekawe zjawisko w postaci egzotermicznego piku występującego w temperaturze około 200°C. Był on widoczny zarówno w badaniach derywatograficznych, jak i badaniach wykonywanych techniką DSC. Można przypuszczać, że obecność tego piku mogła być związana ze stwierdzonym w innych badaniach zjawiskiem powodującym samozagrzewanie startych elementów gumowych (Wypior 2006). Prace nad wyjaśnieniem tego spostrzeżenia są obecnie prowadzone w Głównym Instytucie Górnictwa.

Wyniki badań próbek gumy sporządzonej z kauczuku nitrylowego świadczą o możliwości znacznej poprawy bezpieczeństwa stosowania tego rodzaju gum w porównaniu z wyrobami gumowymi z kauczuku styrenowo-butadienowym (typu A), w szczególności bezpieczeństwa pożarowego. Mechanizm działania niektórych dodatków stosowanych do uniepalnienia mieszanek gumowych polega na odcięciu dopływu tlenu do strefy palenia. Powoduje to, jak wykazały badania (Wypior 2006), wzrost zawartości tlenu węgla w produktach rozkładu. Zjawisko to charakteryzowane jest w praktyce w postaci wskaźnika CO/CO₂. Dzięki temu jednak, jak wynika z analizy przebiegu krzywych DTA, efekt cieplny procesu rozkładu termooksydacyjnego był mniejszy. Wiadomo bowiem, że ciepło tworzenia CO (26,42 kcal/mol) jest mniejsze niż CO₂ (94,04 kcal/mol) (Kuo 2005). Wzrost ilości dodatków uniepalniających wpływa również niekorzystnie na ilość chlorowodoru wydzielanego podczas palenia się materiałów (lub bromowodoru w przypadku zastosowania bromopochodnych jako dodatków uniepalniających). Jest to wyraźnie widoczne, zwłaszcza w przypadku próbek wykonanych na bazie kauczuku chloroprenowego. Jest to bowiem spowodowane dodatkową zawartością chloru w kauczuku bazowym. Stwierdzono, że w przypadku gumy otrzymanej na bazie kauczuku chloroprenowego, współczynnik CO/CO₂ jest jeszcze bardziej niekorzystny niż dla kauczuku nitrylowe-

go (rys. 12). Świadczy to o wysokim stopniu uniepalnienia tego typu materiałów. Należy jednak podkreślić, że podczas pożaru, w którym znajdują się będą takie wyroby, wzrasta zagrożenie od powstającego w znacznie większych ilościach toksycznego tlenku węgla.

Reasumując, należy stwierdzić, że w przypadku badanych materiałów stwierdzono wyraźny wpływ składu chemicznego gum (głównie dodatków uniepalniających) na przebieg rozkładu termicznego. Dodatki te powodują zmniejszenie jego szybkości. Ponadto, wzrost zawartości dodatków uniepalniających prowadzi do podwyższenia temperatury, w której próbka rozkłada się całkowicie. W zależności od typu stosowanych dodatków uniepalniających następują zmiany w stężeniu toksycznych substancji towarzyszących rozkładowi termooksydacyjnemu, które przeciwdziałają paleniu (HCl) lub są efektem tłumienia palenia (CO).



Rys. 19. Stosunek CO do CO₂ w produktach rozkładu termicznego gum (Wypior 2006)

Fig. 19. CO to CO₂ ratio in products of the thermal rubber decomposition (Wypior 2006)

W badaniach, których wyniki są omawiane w niniejszym artykule, porównano trzy typy mieszanek gumowych. Należy wspomnieć, że niezwykle ważne było znalezienie optymalnego składu mieszanki w aspekcie jej właściwości trudno palnych. Zastosowanie dużych ilości związków uniepalniających (tabl. 2 i 3), powodowało zmniejszenie właściwości palnych, lecz równocześnie zwiększenie stężenia wydzielanych toksycznych substancji lotnych. Należy zatem zwrócić uwagę na rodzaj stosowanych uniepalniaczy i wykluczać te, które doprowadzają w razie pożaru do nadmiernego zanieczyszczenia powietrza. Obecnie najbardziej ceniony jest pod tym względem wodorotlenek glinu, który uznaje się za najbezpieczniejszy środek uniepalniający. Chętnie stosuje się również uwodniony trójtlenek glinu, którego działanie polega na odszczepieniu cząsteczek wody. Należy unikać stosowania chlorowcowodorów, które pomimo swej skuteczności, powodują zanieczyszczenie powietrza toksycznymi substancjami powstającymi podczas ich rozkładu. Coraz częściej wraca się również do stosowania innych uniepalniaczy bezhalogenowych, do których należy między innymi boran cynku.

Biorąc pod uwagę skład chemiczny badanych materiałów oraz wyniki badań analizy termicznej i produktów rozkładu termicznego, można stwierdzić, że w przypadku konieczności stosowania gum o ograniczonych właściwościach palnych, kompromisowym rozwiązaniem jest stosowanie mieszanek gumowych bazujących na kauczuku nitrylowym. Brak chlorowca w składzie kauczuku nitrylowego ogranicza wydzielanie szkodliwych substancji, jak również wpływa, na wydłużenie czasu pracy elementów stalowych, narażonych na ich korozyjne działanie produktów rozkładu termooksydacyjnego.

Literatura

1. Antoniak J. (2004): *Przenośniki taśmowe Wprowadzenie do teorii i obliczenia*. Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej.
2. Celina M., Wise J., Ottesen D.K., Gillen K.T., Clough R.L. (1998): *Oxidation profile of thermally aged nitrile rubber*. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 60, s. 493–504.
3. EEC Safety and Health Commission for the Mining and the other Extractive Industries. First Report on tests and criteria of flammability of conveyor belting with fabric care used in mines of coal in EC countries. Luxembourg 1974.
4. Gładysiewicz L. (2003): *Przenośniki taśmowe. Teoria i obliczenia*. Wrocław, Oficyna Wydaw. Politechniki Wrocławskiej.
5. Hardygóra M., Wachowicz J., Czaplicka-Kolarz K., Markusik S. (1999): *Taśmy przenośnikowe*. Warszawa, WNT.
6. III Szkoła Analizy Termicznej SAT'02 (2002): Materiały konferencyjne. Zakopane 10–12 kwietnia, 2002. Kraków, AGH.
7. Kuo K.K. (2005): *Principles of combustion*. New Jersey, John Wiley & Sons.
8. Rudnik E., Dobkowski Z., Winiarska A. (1997): *Analiza termiczna polimerów – nowe kierunki rozwoju i zastosowania*. *Polimery* 42, nr 5, s. 327–330.
9. Szlezyngier W. (1998): *Tworzywa sztuczne*. Tom 2, wyd. 2 popr. i rozsz. Rzeszów.
10. Szlezyngier W. (1999): *Tworzywa sztuczne*. Tom 3, wyd. 1. Rzeszów.
11. Williams P.T., Besler S. (1995): *Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components*. *Fuel* Vol. 74, No. 9, s. 1277–1283.
12. Wypior K. (2006): *Zjawisko samozagrzewania produktów ścierania górniczych taśm przenośnikowych aspekcie bezpieczeństwa pożarowego*. Katowice, GIG (Praca doktorska).
13. <http://pl.wikipedia.org>
14. <http://www.slownik-online.pl>

Recenzent: doc. dr hab. inż. Barbara Białecka