

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

GRAŻYNA JANOWSKA, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI, MAGDALENA KMIOTEK,
AGNIESZKA KUCHARSKA, ANNA KASICZAK

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników
90-924 Łódź, ul. Stefanowskiego 12/16
e-mail: janowska@p.lodz.pl

Właściwości termiczne i palność chlorosulfonowanego polietylenu

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań stabilności termicznej w temp. do 800 °C w atmosferze powietrza oraz palności czterech rodzajów chlorosulfonowanego polietylenu (CSM) różniących się zawartością chloru (22—43 %). Na podstawie badań komplementarnych zinterpretowano krzywe termiczne elastomerów z punktu widzenia ich przemian chemicznych. Wyniki analizy termogravimetrycznej wskazują na trój etapowy mechanizm rozkładu. Wyznaczono liczbowe wartości wskaźników stabilności termicznej (T_5 i T_{50}) oraz szybkości wydzielania chlorowodoru i rozkładu termooksydacyjnego. Stwierdzono, że wydzielający się podczas destrukcji HCl sprzyja jonowemu a nie rodnikowemu (homolitycznemu) mechanizmowi rozkładu CSM, co prowadzi do istotnego zmniejszenia szybkości tego procesu. Mechanizm takiej autoinhibicji nie wywiera jednak decydującego wpływu na odporność cieplną badanych polimerów, odgrywa natomiast istotną rolę w ograniczeniu ich palności (określanej wartością wskaźnika tlenowego *OI*). Rodzaje CSM, w których zawartość związanego chloru jest ≥ 35 % należą do grupy polimerów niepalnych, pozostałe natomiast — do grupy samogasnących.

Słowa kluczowe: chlorosulfonowany polietylen, analiza termiczna, odporność cieplna, palność, właściwości termiczne, krzywe termiczne, wskaźnik tlenowy.

THERMAL PROPERTIES AND COMBUSTIBILITY OF CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE

Summary — The results of investigations of thermal stability (at temp. 800 °C in an air atmosphere; Fig. 1 and 2, Table 1 and 2) and combustibility (Table 3) of four grades of chlorosulfonated polyethylene (CSM), differing in chlorine content (22—43 %) are presented. Thermogravimetric analyses results show the three stage mechanism of decomposition. The numerical values of factors of thermal stability (T_5 and T_{50}), hydrogen chloride release rate as well as thermooxidative decomposition were determined. It was found that HCl released during the destruction of material favored the ionic mechanism of CSM decomposition, not radical (homolytic) one. This leads to substantial decrease in the decomposition process rate. The mechanism of this auto-inhibition does not significantly influence the thermal resistance of the CSM polymers investigated, however, it plays substantial role in limitation of their combustibility (determined as oxygen index *OI* values). CSM grades containing ≥ 35 % of chlorine bonded belong to non-flammable polymers while the rest of them — to self-extinguishing ones.

Key words: chlorosulfonated polyethylene, thermal analysis, thermal stability, combustibility, thermal properties, thermal curves, oxygen index.

Chlorosulfonowany polietylen (CSM) — stanowiący specjalistyczny elastomer — wytwarza się metodą modyfikacji i funkcjonalizacji polietylenu (PE) polegającej na

jednoczesnym działaniu chloru i ditlenku siarki w obecności inicjatorów rodnikowych na PE (zwykle PE-LD) uprzednio rozpuszczony w CCl_4 . Występujące na rynku

handlowe rodzaje CSM zawierają 25–45 % mas. związanego Cl oraz 1,0–2,2 % mas. związanej siarki. Oznacza to, że średnio 1 atom Cl przypada na 5–7 atomów C, a jedna grupa chlorosulfonowa $-SO_2Cl$ na 80–100 atomów C w makrocząsteczce CSM. Ponad 90 % ogólnej ilości chloru związanego w CSM występuje w grupach drugorzędowych R^1R^2CHCl w łańcuchu głównym, do 3,5 % — w grupach trzeciorzędowych RR^1R^2CCl , do 3 % — w grupach RCH_2Cl , w tym końcowych, a reszta związanego Cl — w grupach chlorosulfonowych.

Właściwości technologiczne i użytkowe a także reaktywność chemiczna oraz charakterystyka kohezji CSM zależą od zawartości związanego chloru i siarki [1–5]. Warto też wspomnieć, że podstawienie pewnej liczby atomów H w łańcuchu PE atomami Cl i grupami $-SO_2Cl$ narusza regularność budowy łańcucha polimeru, a tym samym prowadzi do produktów o odmiennej podatności do krystalizacji, zależnej od ilości Cl związanego w badanym CSM, a więc od stopnia jego podstawienia [6].

Na podstawie doniesień literatury [7] a także strukturalnych uwarunkowań właściwości elastomerów [5, 8] można było zatem oczekiwać, że zawartość związanego Cl oraz grup chlorosulfonowych będzie wywierać istotny wpływ na właściwości termiczne i — co się z tym ściśle wiąże — również na palność CSM. Problem badań palności materiałów polimerowych i możliwości jej ograniczenia jest bardzo istotny, co wiąże się przede wszystkim z bezpośrednią ochroną zdrowia i życia, ale wynika również ze względów ekologicznych i ekonomicznych [9–18].

W pracy stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu zbadaliśmy właśnie wpływ zawartości chloru w chlorosulfonowanym polietylenie na jego właściwości termiczne i palność.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Obiektem badań były próbki chlorosulfonowanego polietyleno o zróżnicowanej zawartości związanego Cl (24–43 % mas.), mianowicie produkty handlowe firmy Du Pont Dow Elastomers marek Hypalon 48, Hypalon 20, Hypalon 40 i Hypalon 30, zawierające odpowiednio 24, 29, 35 lub 43 % mas. związanego Cl oraz 1,0, 1,4, 1,0 bądź 1,1 % mas. związanej siarki (dane producenta potwierdzone wynikami analizy elementarnej); w dalszym tekście są one oznaczane kolejno symbolami CSM24, CSM29, CSM35 oraz CSM43. Zbadano także produkt o symbolu CSM43HV stanowiący chlorosulfonowany polietylen o zwiększonej względem CSM43 lepkości [19, 20].

Metodyka badań

— Analizę termiczną chlorosulfonowanych polietylenów prowadzono w atmosferze powietrza, w prze-

dziale temperatury 25–800 °C, za pomocą derywatoru systemu Paulik, Paulik, Erdey, stosując Al_2O_3 jako substancję odniesienia. Naważki wynosiły 90 mg, szybkość ogrzewania 7,9 °C/min, a czułości krzywych termicznych były następujące: TG = 100, DTA = 1/5, DTG = 1/20.

— Palność elastomerów oznaczano metodą wskaźnika tlenowego (OI), zgodnie z normą PN-ISO 4589-2, wykorzystując aparat własnej konstrukcji [21]. Silna adhezja chlorosulfonowanych polietylenów do metalowej formy powodowała duże trudności w przygotowaniu kształtek do badań. Problem ten udało się rozwiązać poprzez usieciowanie CSM za pomocą niewielkiej ilości nadtlenu dikumylu (2 mmol DCP/100 g CSM). Próbki zapalano w ciągu 15 sekund palnikiem gazowym zasilanym mieszaniną propan/butan. Palność omawianych elastomerów oceniano również na podstawie wyznaczonego czasu spalania próbki w powietrzu lub czasu, po którym gasła. Kształt i wymiary próbek, ich usytuowanie oraz czas działania na nie źródłem ognia były takie same jak w przypadku metody wskaźnika tlenowego.

— Zawartość chloru oraz siarki w badanych polimerach — przed i po ich ogrzaniu do temp. 350 °C — oznaczano na podstawie wyników analizy elementarnej wykonanej w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

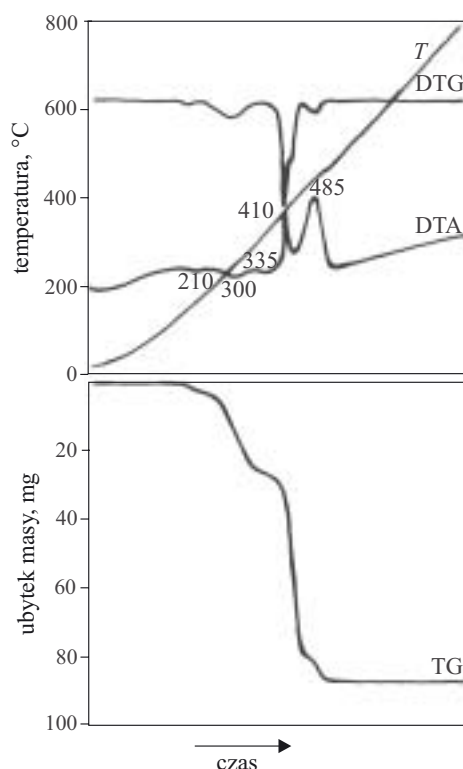
— Wartość pęcznienia równowagowego (Q_w) CSM określano w toluenie w następujących warunkach: masa próbek 30–50 mg, czas 48 h (bez wymiany rozpuszczalnika), temperatura pokojowa.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zawartość związanego chloru oraz siarki nie wywiera istotnego wpływu na charakter przemian termicznych chlorosulfonowanych polietylenów. Niezależnie od zawartości chloru w polimerze przemiany termiczne zarejestrowane na krzywych DTA mają ten sam charakter i zachodzą prawie w tych samych zakresach temperatury (por. rys. 1 i 2 dotyczące próbek najbardziej różniących się udziałem Cl).

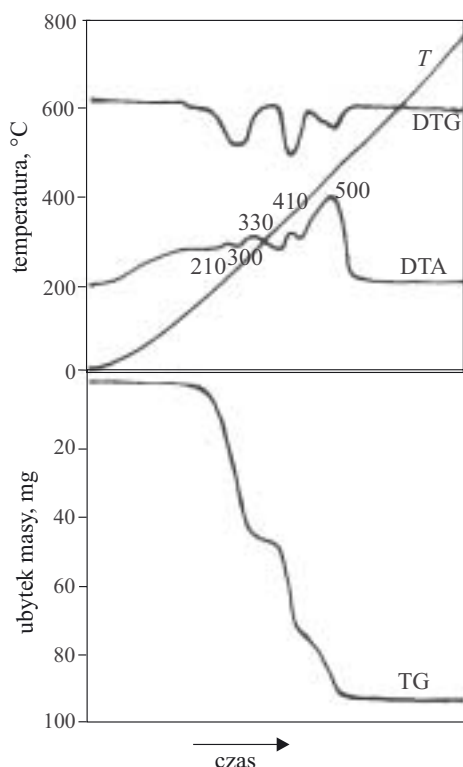
Z analizy krzywych termogravimetrycznych (TG) wynika, że rozkład termiczny CSM przebiega w trzech etapach. W temperaturze 180 °C rozpoczyna się ubytek masy, spowodowany wydzielaniem chlorowodoru (pierwszy etap), czego przejawem jest mała endotermiczna przemiana zarejestrowana na krzywych DTA w temp. ~ 210 °C; temperatura początku tego procesu (T_{OR}), nie zależy od zawartości chloru w CSM (tabela 1). Kolejny, również endotermiczny pik w temp. ~ 300 °C jest związany z intensywnym wydzielaniem HCl. Wzrost zawartości chloru w wyjściowym polimerze wyraźnie zwiększa szybkość tego procesu (dm/dt), powoduje natomiast zmniejszenie pozostałości próbki po jego zakończeniu (P_{ej}).

Po ogrzaniu CSM do temp. ok. 350 °C następuje wielokrotne zmniejszenie ilości zawartego w polimerach



Rys. 1. Termogram próbki CSM24

Fig. 1. Thermogram of CSM24 sample



Rys. 2. Termogram próbki CSM43

Fig. 2. Thermogram of CSM43 sample

chloru i siarki wskutek odszczepiania, odpowiednio, HCl i SO₂ (tabela 2). Odszczepienie HCl z łańcuchów elastomeru może przebiegać według mechanizmu łań-

cuchowego, z utworzeniem układu sprzężonych wiązań podwójnych ~CH=CH-CH=CH₂, podobnie jak w przypadku PVC. Stopień nienasycenia łańcucha polimerowego zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości chloru związanego z CSM.

T a b e l a 1. Wyniki analizy derywatograficznej CSM^{*)}T a b l e 1. Results of derivatography analyses of CSM^{*)}

Wskaźniki stabilności termicznej	Symbol próbki				
	CSM24	CSM29	CSM35	CSM43	CSM43HV
T ₅ , °C	250	235	235	230	230
T ₅₀ , °C	420	410	400	375	390
T _{OR} , °C	180	180	180	180	180
T _{RI} , °C	235	235	220	210	220
T _{RI maks. I} , °C	295	290	285	295	295
dm/dt _I	10	12	22	26	25
P _{e I} , %	72,2	64,4	57,8	49,4	52,2
T _{RII} , °C	375	370	390	380	385
T _{RII maks. II} , °C	420	420	410	405	420
dm/dt _{II}	60	62	46	30	32
P _{e II} , %	15,0	14,3	17,8	21,1	23,3
ΔT _s , °C	435—510	460—525	445—535	430—540	460—565
T _s , °C	480	490	500	505	500
P ₈₀₀ , %	5,5	6,6	2,2	2,2	5,5

*)

T₅ — temperatura odpowiadająca 5-proc. ubytkowi masy,T₅₀ — temperatura odpowiadająca 50-proc. ubytkowi masy,T_{OR} — temperatura początku rozkładu,T_{RI} — temperatura początku pierwszego gwałtownego etapu rozkładu,T_{RI maks.} — temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości pierwszego etapu rozkładu,dm/dt_I — maksymalna szybkość pierwszego etapu rozkładu,P_{e I} — pozostałość po pierwszym etapie rozkładu elastomeru związanym z wydzielaniem HCl,T_{RII} — temperatura początku drugiego etapu gwałtownego rozkładu,T_{RII maks.} — temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości drugiego etapu rozkładu,dm/dt_{II} — maksymalna szybkość drugiego etapu rozkładu,P_{e II} — pozostałość po drugim etapie rozkładu,ΔT_s — przedział temperatury spalania pozostałości po rozkładzie termicznym,T_s — temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości spalania pozostałości po rozkładzie termicznym,P₈₀₀ — pozostałość po ogrzaniu elastomeru do temp. 800 °C.

T a b e l a 2. Wyniki analizy elementarnej CSM przed i po ogrzaniu do temp. ok. 350 °C

T a b l e 2. Results of elemental analysis of CSM before and after heating up to temp. around 350 °C

Symbol próbki	Zawartość chloru, % mas.		Zawartość siarki ^{*)} , % mas.	
	przed ogrzaniem	po ogrzaniu	przed ogrzaniem	po ogrzaniu
CSM24	22,20	0,62	—	—
CSM29	29,23	1,45	1,30	0,45
CSM35	35,00	1,80	—	—
CSM43	43,00	7,53	—	—
CSM43HV	43,00	5,75	—	—

*) Wyznaczona wyłącznie w odniesieniu do próbki CSM29.

Na krzywych DTA badanych CSM w przedziale temp. 320–380 °C występuje egzotermiczna przemiana związana z sieciowaniem termicznym polimeru, spowodowanym obecnością w łańcuchach makrocząsteczek wiązań nienasyconych, utworzonych wskutek wspomnianego oddziaływania wysokiej temperatury. Potwierdziły to pomiary pęcznienia równowagowego próbek CSM dogrzanych w piecu derywatografu do temp. 360 °C. W przypadku próbki CSM24 wartość pęcznienia równowagowego (Q_w) wyniosła 4,20. Procesowi temu towarzyszy niewielki, bardzo powolny ubytek masy (rys. 1, 2). Tak usieciowane termicznie, zmodyfikowane chlorosulfonowane polietyleny ulegają rozkładowi w temp. ≥ 390 °C, czego przejawem jest egzotermiczny pik w temp. ok. 420 °C (drugi etap). Wraz ze wzrostem zawartości chloru w makrocząsteczkach polimerów wzrasta temperatura początku rozkładu termicznego ($T_{R II}$), maleje natomiast szybkość destrukcji CSM (dm/dt_{II}), co prowadzi do zwiększenia pozostałości próbki po zakończeniu tego procesu ($P_{e II}$).

Wydzielający się w dalszym ciągu podczas rozkładu termicznego chlorowódor powoduje, że reakcje chemiczne towarzyszące prowadzonej w wysokiej temperaturze opisywanej tu destrukcji, przebiegają w środowisku kwaśnym, mają więc charakter jonowy i ich szybkość jest znacznie mniejsza od szybkości procesów rodnikowych. Uważamy więc, że HCl spełnia rolę katalizatora jonowego rozpadu wiązań w usieciowanych makrocząsteczkach.

W przypadku CSM24 i CSM29, charakteryzujących się mniejszą zawartością chloru w porównaniu z pozostałymi próbkami (tabela 2), przeważa zapewne rozpad homolityczny, a więc rodnikowy, w związku z czym szybkość procesów destrukcji jest znacznie większa (tabela 1). Wspomniany mechanizm autoinhibicji (zmiana charakteru rozkładu z homolitycznego na jonowy) nie decyduje o stabilności termicznej badanych CSM, o czym świadczą zwłaszcza wartości wskaźników T_{50} (tabela 1), odgrywa natomiast istotną rolę w zmniejszeniu ich palności.

Na termogramach badanych CSM w temp. > 430 °C występuje duży, egzotermiczny pik związany ze spalaniem pozostałości po termicznym rozkładzie elastomeru (rys. 1, 2) (trzeci etap). Wraz ze wzrostem zawartości chloru w CSM rośnie temperatura maksymalnej szybkości spalania (T_s), a przedział temperatury tego procesu przesuwają się w kierunku wyższych wartości (tabela 1). Nie prowadzi to jednak do spalania całkowitego, bowiem pozostałość w temp. 800 °C (P_{800}) wynosi 2,2–6,6 %.

Jak wynika z wartości wskaźników stabilności termicznej T_5 i T_{50} , największą odporność termiczną spośród badanych chlorosulfonowanych polietylenów wykazuje CSM24. Najmniejsza jest również maksymalna szybkość pierwszego etapu rozkładu tego polimeru (dm/dt_I), co wskazuje, że wydzielanie HCl podczas jego ogrzewania zachodzi najwolniej.

T a b e l a 3. Wyniki badań palności CSM^{*)}
T a b e l e 3. Results of combustibility of CSM*

Symbol próbki	OI	t_{sr} , s
CSM24	>0,375	18
CSM29	>0,375	7
CSM35	>0,375	nie zapala się i nie żarzy pod wpływem źródła ognia
CSM43	>0,375	jak wyżej
CSM43HV	>0,375	jak wyżej

^{*)} OI — wskaźnik tlenowy, t_{sr} — średni czas gaśnięcia próbki w powietrzu.

Tabela 3 zawiera wyniki pomiarów palności badanych CSM. Wydzielający się podczas ich spalania chlorowódor powoduje, że charakteryzują się one wysokimi wartościami wskaźnika tlenowego. Powstający w tym procesie HCl przedostaje się do gazowej fazy spalania próbki polimerowej, a więc do strefy płomienia, gdzie wykazuje dużą aktywność w przerywaniu łańcuchowych reakcji utleniania. Ponadto, HCl jako gaz niepalny utrudnia — a w przypadku dużego stężenia wręcz uniemożliwia — dyfuzję tlenu do płomienia, co powoduje, że próbka bądź nie zapala się w atmosferze powietrza pod wpływem zewnętrznego źródła ognia, bądź ulega samowygaszeniu. Warto przy tym podkreślić jeszcze jedną, ważną rolę HCl w ograniczaniu palności polimerów, w tym także omówionego tu CSM. Powoduje on mianowicie, co wykazały również wyniki naszych badań termicznych (tabela 1), zmniejszenie szybkości rozkładu termooksydacyjnego, a zatem mniejsza ilość lotnych, w tym palnych produktów destrukcji tego elastomeru przedostaje się do płomienia. Stwierdziliśmy, że rodzaje CSM35, CSM43 oraz CSM43HV można zaliczyć do grupy polimerów niepalnych, nie zapalają się bowiem i nie żarzą pod wpływem źródła ognia działającego na próbkę w czasie określonym na podstawie normy PN-ISO 4589-2. Pozostałe dwa rodzaje chlorosulfonowanego polietyleny o mniejszej zawartości chloru (CSM24 i CSM29) gasną w powietrzu, odpowiednio, po 18 i 7 sekundach od chwili usunięcia płomienia palnika gazowego.

PODSUMOWANIE

W atmosferze powietrza badane rodzaje chlorosulfonowanego polietyleny ulegają trój etapowemu rozkładowi termicznemu, mianowicie kolejno: odszczepianiu chlorowodoru, destrukcji zmodyfikowanego termicznie elastomeru oraz spalaniu pozostałości po destrukcji. Chlor obecny jeszcze w CSM po pierwszym etapie rozkładu termicznego wywiera istotny wpływ na procesy ich dalszej destrukcji, wydzielający się bowiem chlorowódor sprzyja jonowemu rozkładowi wiązań chemicznych występujących w makrocząsteczkach. Przyczynia się to zarówno do zmniejszenia szybkości rozkładu, (dm/dt_{II}), jak i zwiększenia stałej pozostałości po tym

procesie (P_{eII}). Mechanizm autoinhibicji przez HCl nie wywiera jednak decydującego wpływu na odporność termiczną badanych CSM (określoną wskaźnikami T_5 i T_{50}), odgrywa natomiast istotną rolę w ograniczeniu ich palności (ocenianej na podstawie wartości wskaźnika tlenowego OI). Rodzaje CSM zawierające największą ilość związanego chloru ($\geq 35\%$) są polimerami niepalnymi, pozostałe natomiast ulegają samowygaszeniu po usunięciu źródła ognia.

LITERATURA

1. Baddort Ch.: „Chlorosulfonated Polyethylene”, chapter 8.10 w pracy zbiorowej „Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance” (red. Dick J. S.), Hanser Publ., Munich 2001.
2. Canterino P. J., Kahle G. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1962, **6**, 20.
3. Nersasian A., Andersen D. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1960, **4**, 74.
4. Rzymiski W. M.: *Polimery* 1999, **44**, 505.
5. Rzymiski W. M.: *Polimery* 2001, **46**, 100.
6. Kasiczak A., Kmiotek M., Janowska G., Rzymiski W. M.: Materiały IX Krajowego Seminarium im. Prof. St. Bretsznajdera z udziałem gości zagranicznych, Płock 2007, ISBN 978-83-910119-4-2, str. 225.
7. Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Polimery* 2000, **45**, 41.
8. Smith D. A.: *J. Pol. Sci., Part C, Polym. Lett.* 1996, 215.
9. Ślusarski L., Janowska G.: *Polimery* 1982, **27**, 13.
10. Janowska G.: *Polimery* 1997, **42**, 555.
11. Janowska G., Ślusarski L.: *Polimery* 2000, **45**, 411.
12. Rybiński P., Janowska G., Helwig M., Dąbrowski W., Majewski K.: *J. Thermal Anal. Cal.* 2004, **75**, 249.
13. Nour M. A., Hassanien M. M.: *Polimery* 2005, **50**, 371.
14. Kicko-Walczak E., Jankowski P.: *Polimery* 2005, **50**, 860.
15. Janowska G., Rybiński P., Krauze S.: *Polimery* 2006, **51**, 735.
16. Janowska G., Rybiński P., Jantas R.: *J. Thermal Anal. Cal.* 2007, **87**, 511.
17. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2007.
18. Kicko-Walczak E.: *Polimery* 2008, **53**, 126.
19. Koziół M., Rzymiski W. M.: *Polimery* 2005, **50**, 587.
20. Rzymiski W. M., Kmiotek M.: *Polimery* 2007, **52**, 511.
21. *Pat. PRL* 129 411 (1987).

Otrzymano 26 I 2008 r.