

# Palność kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych

## Combustibility of nitrile rubbers

PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI, GRAŻYNA JANOWSKA

**Summary.** The paper discusses the test results of butadiene-acrylonitrile rubber Perbunan NT 1845 and Perbunan NT 3945 flammability and properties that characterise these elastomers under fire conditions. The flammability was tested by means of oxygen index and thermovision methods. The thorough testing of flammability performed by means of a cone calorimeter made it possible to assess the behaviour of these polymers under fire conditions. The following properties of the tested copolymers were taken into account in this assessment: ignitability, heat release during combustion, smoke-forming capability and toxicity of the gaseous products of thermal decomposition and combustion. It has been found that the increase in the acrylonitrile unit content in the copolymer decreases its flammability and the relative toxic fire hazard, but clearly increases the smoke-forming capability and so the specific extinction area.

**Key words:** butadiene-acrylonitrile rubber, thermal stability, flammability, oxygen index, cone calorimeter.

*Dr inż. Przemysław Rybiński, Samodzielny Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce*

*Prof. dr hab. Grażyna Janowska, Instytut Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-537 Łódź*

### WSTĘP

Elastyczność definiowana jako zdolność do dużych, odwracalnych odkształceń pod działaniem niewielkich naprężeń jest cechą wyróżniającą elastomery spośród innych materiałów. Właściwość ta oraz dobra wytrzymałość

mechaniczna, odporność na rozdzieranie i ścieranie, trwałość w warunkach obciążeń statycznych i dynamicznych, odporność na działanie mediów technicznych, takich jak paliwa, oleje, ciecze hydrauliczne itp., a także mała przepuszczalność par i gazów, zdolność pochłaniania energii, łatwość kształtowania oraz łączenia z innymi tworzywami – wszystkie te cechy pozwalają na szerokie stosowanie elastomerów jako materiałów konstrukcyjnych. Niezależnie od istniejących ograniczeń materiałowych i technicznych, wyroby z zastosowaniem elastomerów musi cechować niezawodność funkcjonowania i bezpieczeństwo użytkowania (Rzymski 2001).

Szczególne znaczenia nabiera problem ograniczonej palności wyrobów elastomerowych, co wynika przede wszystkim z ochrony zdrowia i życia, ale również ze względów ekonomicznych. Dużą wagę przywiązuje się zatem do zjawisk towarzyszących paleniu, a więc wydzielania substancji trujących, dymu, rozprzestrzenianiu się płomienia i żarzenia (Janowska 1998). W niniejszej pracy przedstawiliśmy wyniki badań palności kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych, zaliczanych do grupy elastomerów specjalnych, powszechnie stosowanych do wytwarzania materiałów uszczelniających i węży, którym stawiane są szczególnie wysokie wymagania techniczne.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiektem naszych badań były syntetyczne kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe różniące się zawartością merów akrylonitrylowych w makrocząsteczkach: Perbunan NT 1845 (NBR 18) oraz Perbunan NT 3945 (NBR 39) firmy Bayer.

Palność elastomerów oznaczyliśmy metodą wskaźnika tlenowego za pomocą aparatu własnej konstrukcji wg PN-ISO 4589-2 oraz metodą termowizji. Rejestrację obrazów termalnych uzyskaliśmy za pomocą kamery termowizyjnej Therma CAM PM 595, przy wartości współczynnika emisyjności  $e = 0.62$ . Wartość tę wyznaczyliśmy za pomocą termometru termoparowego firmy EBRO o zakresie pomiarowym  $-200 \div 1200$  °C.

Badania palności wykonaliśmy również metodą kalorymetrii stożkowej, wykorzystując aparat firmy Atlas Electric Devices Company, służący do kompleksowej oceny materiałów pod względem ich charakterystyki pożarowej.

Analizę FTIR wykonaliśmy za pomocą spektrometru Bio-Rad 175.

Toksyczność wyznaczyliśmy w wyniku analizy gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania próbek w temperaturach 450 °C, 550 °C, 750 °C, zgodnie z PN-88/B-02855.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Spalaniu większości elastomerów towarzyszy powstawanie ciekłych produktów rozkładu termicznego, które spływając wzdłuż próbki stanowią dodatkowy czynnik przenoszenia ciepła, oraz zwiększają kontakt z tlenem. Zjawiska te, znacznie utrudniające pomiary palności, prawie nie występują w przypadku kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych. Wynika to z ich skłonności do procesów sieciowania termicznego, ale również z podatności do tworzenia stałych produktów rozkładu termicznego, która szczególnie wyraźnie zaznacza się w przypadku NBR 39, z powodu dużych oddziaływań międzycząsteczkowych (Janowska, Rybiński 2004). Na podstawie wyznaczonych wartości indeksów tlenowych, jak również obliczonych z empirycznej zależności Johnsona (Johnson 1974), a także wartości temperatury zapłonu,  $T_z$ , stwierdziliśmy, że NBR 39 wykazuje znacznie mniejszą palność niż NBR 18 (tab. 1). Mniejsza palność kauczuku NBR 39 w porównaniu z NBR 18 wynika z większej zawartości akrylonitrylu w jego makrocząsteczkach, która powoduje wzrost energii aktywacji destrukcji, a tym samym zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego elastomeru. W związku z tym mniejsza ilość gazowych produktów destrukcji przedostaje się do płomienia (ryc. 1).

Bardzo ważną rolę w procesach spalania polimerów i materiałów polimerowych odgrywa struktura warstwy granicznej i jej skład. Warstwa graniczna palącego się NBR 39, utworzona z usieciowanego i z silniej niż w przypadku NBR 18 zcyklizowanego polimeru, znacznie utrudnia przepływ masy i energii między próbką a płomieniem. Istotny wpływ na palność wywierają produkty rozkładu termicznego.

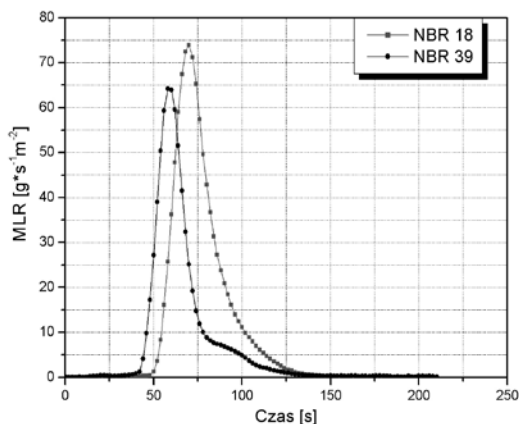
W przypadku badanych polimerów w ich skład wchodzi również związki azotu, które przedostają się do płomienia, o czym świadczy obecność azotu w sadzy stanowiącej główny składnik dymu powstającego podczas spalania badanych elastomerów (tab. 1).

Tabela 1. Wyniki badań palności kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych

Table 1. The results of butadiene-acrylonitrile rubbers flammability investigations

Elastomer Rubber	OI		Tz <sup>2</sup> [°C]	Tpł <sup>3</sup> [°C]	Czas spalania w powietrzu Time of burning in air [s]	Hc <sup>4</sup> [J*Kg <sup>-1</sup> ]	Skład <sup>6</sup> warstwy granicznej Composition <sup>6</sup> of boundary layer [%]	Skład <sup>7</sup> sadzy powstałej po spalaniu próbki Composition of carbon formed during <sup>7</sup> burning [%]
	Wyznaczona Determined	Obliczona <sup>1</sup> Calculated						
NBR 18	0,227	0,187	351	769	360	42,54	C=75,25 H=9,10 N=4,25 S=0,33 O=11,07 <sup>8</sup>	C=89,03 H=1,85 N=1,62 S=0,31 O=7,19 <sup>8</sup>
NBR 39	0,259	0,201	360	662	95,5	39,61	C=77,46 H=8,39 N=8,60 S=0,35 O=5,20 <sup>8</sup>	C=91,47 H=1,42 N=2,11 S=0,32 O=4,68 <sup>8</sup>

1. Wartość wskaźnika tlenowego obliczona według równania Johnsona (Johnson 1974)
2. Temperatura zapłonu oznaczona zgodnie z normą PN-69/C-89022
3. Maksymalna temperatura płomienia wyznaczona metodą termowizji
4. Ciepło spalania wyznaczone za pomocą bomby kalorymetrycznej
5. Usytuowana pionowo próbka gaśnie w powietrzu
6. Wyniki analizy elementarnej warstwy granicznej po 30 s spalania elastomeru w powietrzu. Warstwa graniczna oddzielona od próbki na głębokość nieprzekraczającą 1,0 mm, po 3 h od jej wygaszenia
7. Wyniki analizy elementarnej elastomerów:
8. NBR 1845: C= 83,84; H= 10,51; N= 4,96; S= 0,42; O 6)=0,27
9. NBR 3945: C= 79,17; H= 10,17; N= 10,24; S= 0,42
10. Wyniki analizy elementarnej sadzy zebranej po spalaniu próbki w warunkach wskaźnika tlenowego
11. Stanowi dopełnienie do 100%

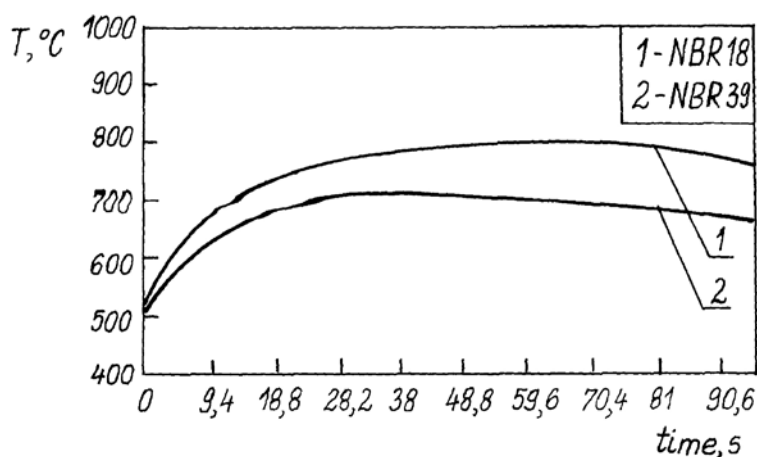


Ryc. 1. Szybkość ubytków masy (MLR) kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych, wyznaczona za pomocą kalorymetru stożkowego

Fig. 1. The mass loss rate of butadiene-acrylonitrile rubbers determined by cone calorimeter

Związki azotu, a szczególnie azot powstający w czasie procesów pirolizy zachodzących w warstwie granicznej, przedostając się do płomienia, powoduje ograniczenie w nim wydajności utleniania małowcząsteczkowych węglowodorów (Rybiński i wsp. 2004). Większy udział związków azotu w płomieniu palącego się kauczuku NBR 39 w porównaniu z NBR 18 jest również istotną przyczyną jego mniejszej palności. Potwierdzają to badania wykonane metodą termowizji. Temperatura płomienia kopolimeru NBR 18 jest znacząco wyższa od temperatury płomienia NBR 39 (ryc. 2, tab. 1).

Na podstawie uzyskanych wyników palności stwierdziliśmy, że przewodzenie, konwekcja i promieniowanie stanowią źródło energii cieplnej niezbędnej do podtrzymania procesów rozkładu termicznego kauczuków nitrylowych. Natomiast silnie egzotermiczne reakcje utleniania w warstwie powierzchniowej, między fazą stałą i gazową, nie odgrywają znaczącej roli, szczególnie w przypadku NBR 39.



Ryc. 2. Rozkład temperatury płomienia podczas spalania kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych, wyznaczony za pomocą kamery termowizyjnej

Fig. 2. Temperature distribution of the flame during combustion of butadiene-acrylonitrile rubbers determined by termovision camera

Warstwy graniczne palących się elastomerów NBR 18 i NBR 39 zawierają bowiem odpowiednio 11,07% i 5,20% tlenu (tab. 1). Z przeglądu literatury wynika natomiast, że udział tlenu w warstwie granicznej, dyfundującego z otoczenia w wyniku procesów chemisorpcji, może być wielokrotnie większy (Janowska, Ślusarski 2000, Stunetz i wsp. 1975).

Metoda wskaźnika tlenowego jest powszechnie stosowana do badania palności polimerów i materiałów polimerowych. Należy jednak wyraźnie podkreślić, że wartości OI, mogą być wykorzystywane dla porównawczej oceny palności, nie stanowią jednak podstawy do klasyfikacji materiałów pod względem niebezpieczeństwa pożarowego. Dotychczas nie ustalono idealnej metody badania właściwości materiałów decydujących o ich zagrożeniu pożarowym (Babrauskas 1994, Helwig, Paukszta 2000). Przyjmuje się, że do podstawowych właściwości charakteryzujących zachowanie się polimeru w warunkach pożarowych należą zapalność, określana jako czas do zapalenia, całkowite wydzielone ciepło, dymotwórczość, często określana jako masowa gęstość optyczna dymu, oraz toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania.

Trzy pierwsze parametry zawiera tabela 2, natomiast zagrożenie pożarowe, związane z szybkością rozwoju pożaru (1/tflashover), czyli odwrotnością czasu do osiągnięcia efektu rozgorzenia (flashover), obliczyliśmy ze wzoru (Babrauskas 1994):

$$\frac{1}{t_{\text{flashover}}} = \frac{\text{HRRmax}}{\text{TTI}}$$

gdzie:

HRRmax – maksymalna szybkość wydzielania ciepła

TTI – czas do zapalenia

Na podstawie szybkości ubytku masy, czasu do zapalenia oraz ilości wydzielających się gazów podczas rozkładu termicznego i spalania kauczuków obliczyliśmy toksyczne zagrożenie pożarowe RTFH (relative toxic fire hazard) (tab. 3). Z uwagi na to, że zastosowanie kalorymetru stożkowego pozwala jedynie na oznaczenie emisji CO i CO<sub>2</sub> (ryc. 4, ryc. 5), wyznaczone wskaźniki RTFH dotyczą tych gazów. Obliczyliśmy je na podstawie wzoru (Babrauskas 1994).

$$\text{RTFH}_{\text{CO/CO}_2} = \frac{\text{MLR}}{\text{TTI}} \left( \frac{\text{CO Yield}}{\text{LC}_{50}^{30}\text{CO}} + \frac{\text{CO}_2 \text{ Yield}}{\text{LC}_{50}^{30}\text{CO}_2} \right)$$

gdzie:

MLR – średnia szybkość ubytku masy

CO Yield – średnia emisja CO

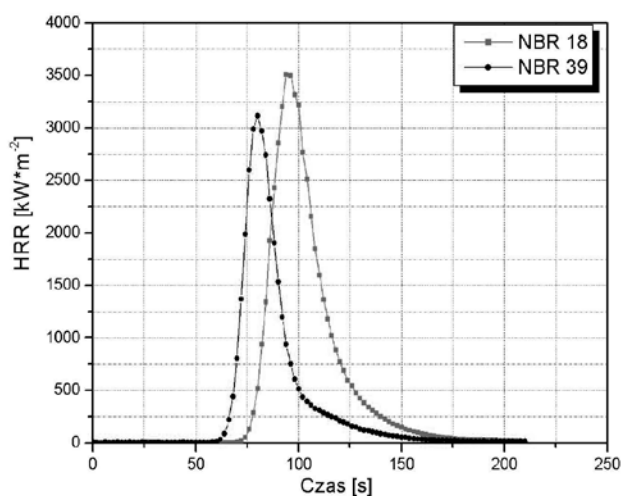
CO<sub>2</sub> Yield – średnia emisja CO<sub>2</sub>

$LC_{50}^{30} CO$ ,  $LC_{50}^{30} CO_2$  – śmiertelne stężenie odpowiednio CO i  $CO_2$  powodujące zgon 50% testowanych zwierząt przy 30-minutowej ekspozycji według PN-88/B-02855

Z badań wykonanych za pomocą kalorymetru stożkowego wynika, że średnia wartość maksymalnej szybkości wydzielania ciepła, HRRmax, jest znacząco większa w przypadku kopolimeru NBR 18 w porównaniu z NBR 39 (tab. 2, ryc. 3).

Wartość maksymalnej szybkości wydzielania ciepła podczas spalania badanych kauczuków jest znacznie większa w porównaniu do powszechnie stosowanych polimerów, takich jak PE lub PP, dla których parametr ten wynosi odpowiednio 1830 i 1995  $Kw \cdot m^{-2}$  (Helwig, Pauksza 2000).

Również zagrożenie związane z szybkością rozwoju pożaru (1/t flashover) badanych elastomerów (tab. 3) jest większe w porównaniu z PE lub PP, dla których wynosi odpowiednio 20,15 i 45,22 (Helwig, Pauksza 2000).



Rys. 3. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) podczas spalania kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych

Fig. 3. The average heat release of nitrile rubbers determined by cone calorimeter

Biorąc pod uwagę wartości RTFH CO/ $CO_2$  (tab. 3), uwzględniające emisję tlenku i ditlenku węgla, należy stwierdzić, że badane kauczuki stanowią znacznie większe zagrożenie pożarowe niż wspomniany powyżej polietylen

i polipropylen, dla których wartości tego wskaźnika wynoszą odpowiednio 0,0051 i 0,0138 (Helwig, Paukszta 2000).

W badaniach palności polimerów i materiałów polimerowych coraz większą rolę odgrywa toksyczność produktów ich rozkładu termicznego i spalania wyznaczona nie tylko na podstawie emisji właściwej CO i CO<sub>2</sub>, lecz przede wszystkim na podstawie emisji właściwej takich gazów, jak HCN, NO, NO<sub>2</sub>, HCl, i SO<sub>2</sub>. Ilościowe oznaczenie emisji tych gazów w T = 450, 550 i 750 °C pozwala na wyznaczenie wartości wskaźnika toksykometrycznego (WLC<sub>50SM</sub>), na podstawie którego klasyfikuje się produkty rozkładu termicznego i spalania polimerów i materiałów polimerowych na umiarkowanie toksyczne, toksyczne i bardzo toksyczne (Polska norma PN-88-B-02855:1988). Wskaźnik ten jest średnią arytmetyczną wskaźników toksykometrycznych WLC<sub>50</sub> dotyczących poszczególnych temperatur rozkładu termicznego i spalania, które obrazują wielkość emisji danej substancji z materiału oraz jej toksyczność w stosunku do organizmów żywych, wyrażoną za pomocą LC<sub>50</sub><sup>30</sup>.

Tabela 2. Średnie wartości parametrów kauczuków NBR 18 i NBR 39 oznaczone metodą kalorymetru stożkowego

Table 2. The means values of parameters of butadiene-acrylonitrile rubbers determined by cone calorimeter

Parametr <i>Parameter</i>	Kauczuk <i>Rubber</i>	
	NBR 18	NBR 39
Czas do zapalenia, <i>Time to sustained ignition, s</i>	54,20	47,29
Średnia szybkość wydzielania ciepła, <i>Average heat release rate, kW/m<sup>2</sup></i>	1306,64	1015,26
Maksymalna szybkość wydzielania ciepła, <i>Peak heat release rate, kW/m<sup>2</sup></i>	3569,23	3115,28
Całkowite wydzielone ciepło, <i>Total heat release, MJ/m<sup>2</sup></i>	99,71	67,27
Średnie właściwe ciepło spalania, <i>Average effective heat of combustion, MJ/m<sup>2</sup></i>	50,05	47,14
Średnia szybkość ubytków masy, <i>Average mass loss rate, g/sm<sup>2</sup></i>	41,61	31,83
Średnia masowa gęstość optyczna dymu, <i>Average specific extinction area, m<sup>2</sup>/kg</i>	720,90	797,18
Średnia emisja CO, <i>Average CO yield</i>	0,097	0,082
Średnia emisja CO <sub>2</sub> , <i>Average CO<sub>2</sub> yield</i>	3,262	2,896



Tabela 3. Właściwości kauczuków nitrylowych charakteryzujące ich zachowanie w warunkach pożaru

Table 3. The butadiene-acrylonitrile rubber properties describing their behaviour in the fire conditions

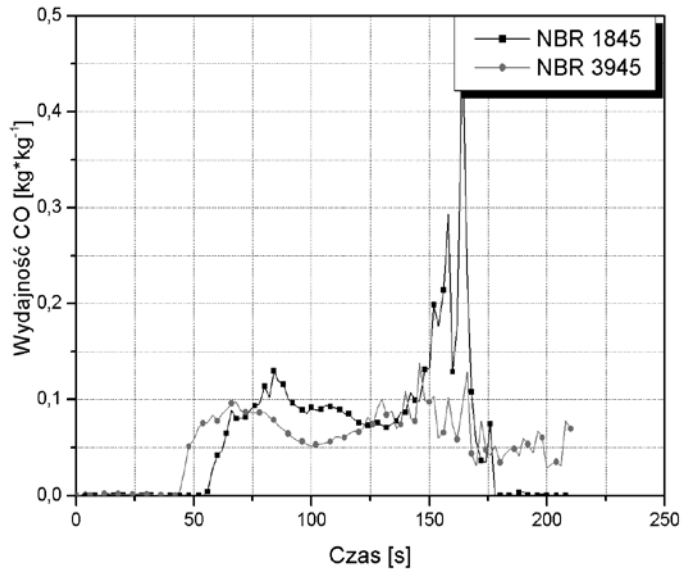
Parametr <i>Parameter</i>	Kauczuk <i>Rubber</i>	
	NBR 18	NBR 39
1/tflashover, zagrożenie pożarowe, kW/m <sup>2</sup> s <i>1/tflashover, fire hazard, kW/m<sup>2</sup>s</i>	65,87	65,88
RTFHco/co <sub>2</sub> , relatywne toksyczne zagrożenie pożarowe <i>RTFHco/co<sub>2</sub>, relative toxic fire hazard</i>	0,0326	0,0246

W tabeli 4 przedstawiliśmy wyniki pomiarów emisji właściwej toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania badanych kauczuków, natomiast w tabeli 5 procentowe udziały wskaźników WLC<sub>50</sub> analizowanych gazów w wartościach wskaźników toksykometrycznych WLC<sub>50M</sub>.

Tabela 4. Wyniki badań produktów rozkładu termicznego i spalania NBR 18 i NBR 39

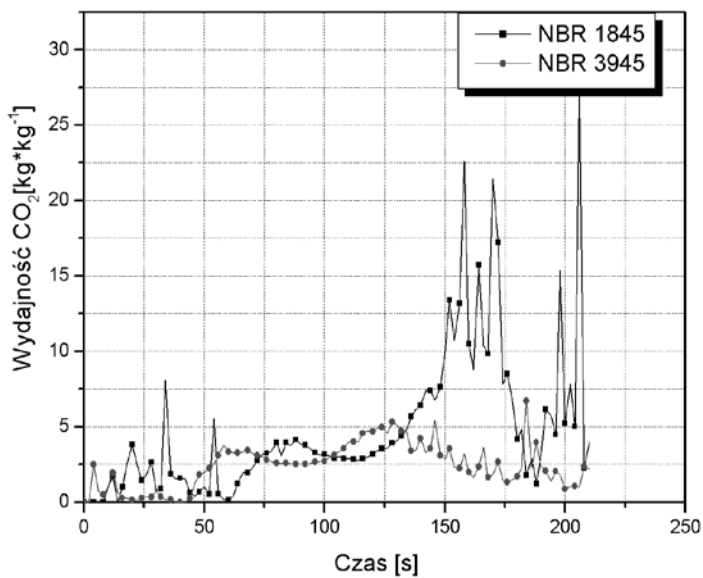
Table 4. The results of the products of thermal decomposition and incineration of NBR 18 and NBR 39

Kauczuk <i>Rubber</i>	Tempe- ratura <i>Tempe- rature</i> [°C]	Emisja właściwa <i>Specific emission [mg*g<sup>-1</sup>]</i>						Sto- sunek <i>Ratio</i> CO <sub>2</sub> /CO	Indeks toksycz- ności <i>Toxicity index</i>	
		HCN	NO	NO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		W <sub>LC50M</sub>	W <sub>LC50SM</sub>
NBR 18	450	17,028	5,710	0,000	69,378	7,887	431,855	5,47	7,23	9,13
	550	8,095	4,414	0,809	201,753	12,738	1752,260	8,56	7,38	
	750	3,637	8,199	2,956	93,165	0,719	2980,663	34,06	12,79	
NBR 39	450	57,143	2,037	0,000	23,694	11,443	502,670	21,21	2,62	2,25
	550	41,325	3,753	0,000	170,150	26,242	667,818	3,92	2,90	
	750	122,182	5,361	1,670	77,989	1,040	3596,024	46,85	1,23	



Ryc. 4. Wartości średnie emisji CO NBR 18 i NBR 39

Fig. 4. The means values of emission CO of butadiene-acrylonitrile rubbers



Ryc. 5. Wartości średnie emisji CO<sub>2</sub> NBR 18 i NBR 39

Fig. 5. The means values of emission CO<sub>2</sub> of butadiene-acrylonitrile rubbers

Tabela 5. Ocena toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania kauczuków

Table 5. The results of toxicity investigations of the products of thermal decomposition and incineration of rubber

Kauczuk Rubber	Temperatura Temperature [°C]	Udział procentowy / Per cent share [%]					
		HCN	NO	NO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
NBR 18	450	76,0	1,2	0,0	13,2	8,0	1,6
	550	37,0	1,0	2,9	39,3	13,3	6,5
	750	28,2	3,0	17,9	30,8	1,3	18,8
NBR 39	450	93,3	0,2	0,0	1,6	4,3	0,7
	550	74,7	0,3	0,0	13,1	10,8	1,0
	750	93,8	0,2	1,0	2,6	0,2	2,2

Z analizy danych zawartych w tych tabelach wynika, że największy wpływ na wskaźnik toksykometryczny, a więc także na ocenę toksyczności badanych przez nas gazów wydzielających się podczas rozkładu termicznego i spalania elastomerów, wywiera przede wszystkim cyjanowodor. Wpływ tego gazu na wskaźnik WLC<sub>50M</sub> jest na poziomie 28,2÷76,0% w przypadku NBR 18 i aż 74,7÷93,8% w przypadku NBR 39. Drugim gazem wywierającym istotny wpływ na WLC<sub>50M</sub> jest tlenek węgla, którego emisja jest znacznie większa podczas rozkładu termicznego i spalania NBR 18. Stwierdziliśmy, że wpływ na wartość wskaźnika toksykometrycznego obu elastomerów wywiera również SO<sub>2</sub>. Był to wynik raczej nieoczekiwany, albowiem zawartość siarki w obydwu kauczukach jest niewielka, wynosi 0,4%, co zostało stwierdzone na podstawie analizy elementarnej badanych kauczuków i jest zapewne konsekwencją stosowania w procesie polimeryzacji związków siarki jako regulatorów lub moderatorów (Połowiński 1994). Wpływ SO<sub>2</sub> na wskaźnik toksykometryczny WLC<sub>50M</sub> wynika ze związanej z nim małej wartości LC<sub>50</sub><sup>30</sup>, wynoszącej 0,7 g/m<sup>3</sup>, a więc z dużej toksyczności tego ditlenku siarki.

Biorąc pod uwagę wartości wskaźników toksykometrycznych WLC<sub>50SM</sub> (tab. 4), należy stwierdzić, że badane kauczuki charakteryzują się zróżnicowaną toksycznością. Większa toksyczność NBR 39 w porównaniu z NBR 18 wynika przede wszystkim ze znacznie większego procentowego udziału cyjanowodoru w mieszaninie gazów wydzielających się podczas spalania tego kauczuku. Większy procentowy udział CO w mieszaninie gazów toksycznych w przypadku NBR 18 w stosunku do NBR 39 nie wpływa bowiem w tak znaczący sposób na końcową wartość wskaźnika WLC<sub>50SM</sub>.

Pomimo zróżnicowanych wartości WLC<sub>50SM</sub> obydwu kauczuków, produkty ich rozkładu termicznego i spalania należą do grupy bardzo toksycznych (Polska norma PN-88-B-02855:1988).

## PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań palności kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych oraz właściwości charakteryzujące te elastomery w warunkach pożaru. Do badania palności wykorzystano metodę wskaźnika tlenowego i metodę termowizji. Kompleksowe badania palności, wykonane za pomocą kalorymetru stożkowego, pozwoliły ocenić zachowanie tych polimerów w warunkach pożaru. W ocenie tej uwzględniono następujące właściwości badanych kopolimerów: zapalność, wydzielające się podczas spalania ciepło, dymotwórczość oraz toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania. Stwierdzono że wzrost zawartości merów akrylonitrylowych w makrocząsteczkach kopolimeru zmniejsza jego palność, jednak wyraźnie zwiększa dymotwórczość, a więc masową gęstość optyczną dymu, a także toksyczność gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania kauczuków.

## Literatura

- Rzymki M., 2001. Structural Conditions of Processing and application of elastomers, *Polimery*, 46: 2.
- Janowska G., 1998. Stabilność termiczna i palność elastomerów. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej*: 801.
- Janowska G., Rybiński P., 2004. Thermal Properties of Swollen Butadiene-Acrylonitrile Rubbers, *J. Thermal Anal.*, 78: 839.
- Johnson P.R., 1974. A general correlation of the flammability of natural and synthetic polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18: 491.
- Rybiński P., Janowska G., Helwig M., Dąbrowski W., Majewski K., 2004. Flammability of Butadiene- Acrylonitrile Rubbers, *J. Thermal Anal. Cal.* 75: 249.
- Janowska G., Ślusarski L., 2000. The flammability of cis-1, 4-polybutadiene vulcanizates: *Polimery*, 45: 411.
- Stunetz D.E., Diedvarado A.H., Zitomer F., Barnes B.P., 1975. Polymer combustion, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 13: 585.
- Babrauskas V., 1994. Describing product fire performance – manufacturers versus modelers needs. *Fire and Materials*, 18: 289.
- Helwig M., Pauksza D., 2000. Flammability of Composites Based on Polypropylene and Flax Fibres, in *Molecular Crystal and Liquid Crystal*. Gordon and Breach Science Publisher, Philadelphia, Vol. 354.