

IMPREGNACJA TRUDNOZAPALNA TERMOIZOLACYJNEJ WŁÓKNINY PET WYPRODUKOWANEJ NA BAZIE SUROWCA POCHODZĄCEGO Z RECYKLINGU

Andrzej Gawłowski¹, Anna Pielesz¹, Janusz Fabia¹, Tadeusz Graczyk¹

¹ Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, Akademia Techniczno-Humanistyczna, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, e-mail: agawlowski@ath.bielsko.pl

STRESZCZENIE

Włóknina z włókien PET jest klasyfikowana jako łatwopalna (indeks LOI 21%). Ponieważ materiał ten można wykorzystać do izolacji termicznej różnego rodzaju pomieszczeń, m.in. strychów i loftów, powinien on spełniać bardzo wysokie wymagania w odniesieniu do bezpieczeństwa przeciwpożarowego. Jednym z możliwych sposobów uzyskania podwyższonego stopnia trudnozapalności jest impregnacja. Celem niniejszej pracy było opracowanie składu środka impregnującego ograniczającego palność, który będzie spełniał wszystkie podstawowe wymagania dotyczące impregnatów stosowanych do modyfikacji materiałów termoizolacyjnych. Do impregnacji trudnozapalnej wykorzystano termoizolacyjną włókninę wykonaną z surowca pochodzącego z recyklingu materiałowego butelek PET. Impregnat przygotowano w postaci mieszaniny dwóch produktów komercyjnych: wodnego roztworu krzemianu sodu – tzw. szkła wodnego sodowego R-145 oraz wodnej dyspersji kopolimerów akrylowo-styrenowych o nazwie handlowej Triostat TO. Zaimpregnowaną włókninę termoizolacyjną PET poddano badaniom termicznym (DSC i TGA) i mikroskopowym (SEM), a efekt trudnozapalności oceniano metodą krytycznego wskaźnika tlenowego (LOI). W wyniku przeprowadzonej impregnacji uzyskano zadowalający i akceptowalny technicznie efekt trudnozapalności (LOI 28%).

Słowa kluczowe: włóknina PET, impregnacja trudnozapalna, LOI, DSC, TGA, SEM

FLAME RETARDANT IMPREGNATION OF PET NONWOVEN WITH THERMAL INSULATION PROPERTIES MADE FROM RECYCLED MATERIALS

ABSTRACT

PET nonwoven is classified as flammable material (LOI 21%). Because of using PET nonwoven by thermal isolation of various types of rooms (attic, loft and other) the requirement of fire safety is very high. One of the possibilities to receive higher flame retardant is impregnation of PET nonwoven. The purpose of this work was to compose a formula of impregnation bath. The PET nonwoven made from recycling materials (PET bottles) was used for the research. The impregnation bath was prepared in the form of a mixture of two commercial products: aqueous solution of sodium silicate – sodium water-glass R-145 and styrene acrylic aqueous dispersion – Triostat TO. After the impregnation process thermal tests (DSC, TGA) and microscopic investigations (SEM) of PET nonwovens were performed. The flame retardant effect was described by Limited Oxygen Index-LOI. By treating of PET nonwoven satisfactory and acceptable technically flame retardant effect was received (LOI ca. 28%).

Keywords: PET nonwoven, flame retardant impregnation, LOI, DSC, TGA, SEM

WPROWADZENIE

Poli(tereftalan etylenu) jest powszechnie stosowany jako materiał do produkcji butelek, opakowań i różnego rodzaju pojemników z prze-

znaczeniem jednokrotnego użytku. Powstaje w ten sposób bardzo dużo odpadów. Jednym ze sposobów zagospodarowania tych odpadów jest recykling materiałowy [Altun and Ulcay 2004, Park and Kim 2014]. Odpady w postaci butelek

i pojemników przetwarzane są na regranulat PET, który następnie jest wykorzystany do produkcji różnego rodzaju wyrobów, m.in. włóknin termoizolacyjnych. Włóknina termoizolacyjna produkowana z włókien PET wytwarzanych na bazie recyklatu charakteryzuje się niską odpornością na zapalenie. Równocześnie tego rodzaju materiały izolacyjne muszą spełniać wysokie wymagania dotyczące bezpieczeństwa pożarowego. Aby spełnić te wymagania, włókna PET stosowane do produkcji włóknin termoizolacyjnych powinny charakteryzować się wysokim stopniem trudnozapalności. W celu podwyższenia odporności na zapalenie włókien PET stosuje się trzy wyszczególnione niżej metody:

- obróbkę powierzchniową w kąpeli z udziałem uniepalniaczy [Chen et al. 2005, Liang et al. 2013, Fabia et al. 2014],
- wbudowanie w łańcuch główny makrocząsteczki polimeru cząsteczki antypirenu w trakcie procesu polikondensacji [Zhang et al. 2010],
- stopienie mieszaniny polimeru i antypirenu w ekstruderze w trakcie formowania włókien [Didane et al. 2012].

Pierwsza metoda zapewnia łatwe i szybkie osiągnięcie efektu trudnozapalności. Jednakże główną wadą tej metody jest niska trwałość oraz powierzchniowe zmiany włókien np. wzrost chropowatości. Druga metoda pozwala na uzyskanie trwałego efektu trudnozapalności, ale obciążona jest wysokimi kosztami wytwarzania. W przypadku trzeciej metody wymagane jest stosowanie dużych ilości antypirenu, co skutkuje trudnościami w procesie wytwarzania włókien.

Stosowane dotychczas związki uniepalniające zawierające Cl, Br są bardzo efektywnymi inhibitorami palenia, ale ze względu na emisję toksycznych gazów HCl, HBr oraz korozyjnych dymów są ograniczane w aplikacjach do polimerów [Horrocks 2011, Lu and Hamerton 2002]. W ostatnich latach bardzo popularne są badania, które mają na celu poszukiwanie związków uniepalniających nie zawierających atomów halogenowców. Do takich antypirenów należą związki fosforoorganiczne [Chen et al. 2014, Wang et al. 2015] oraz związki zawierające krzem [Ji et al. 2009]. Stąd, w niniejszej pracy w charakterze środka uniepalniającego zaproponowano zastosowanie szkła wodnego sodowego R-145. Szkło wodne jest w tym przypadku inhibitorem płomienia, natomiast dodatkowo zastosowana emulsja akrylowa pełni rolę nośnika i klejonki.

Bardzo dobre efekty trudnozapalności uzyskuje się stosując do modyfikacji polimerów mieszaniny antypirenów o różnej budowie chemicznej. Pojawiają się wówczas efekty synergiczne [Fei et al. 2008, Lewin 2011, Gawłowski et al. 2016]. Reakcja pomiędzy związkiem uniepalniającym, a polimerem w wysokiej temperaturze prowadzi do zmiany procesu rozkładu polimeru. Po spaleniu w fazie skondensowanej powstaje pozostałość zawierająca fosfor i krzem. Stanowi ona efektywną barierę, która jest głównym inhibitorem płomienia. W rezultacie bariera ta stanowi pułapkę dla palnych gazów, a tym samym redukuje ilość paliwa zasilającego płomień [Horrocks 1996].

W niniejszej pracy do podwyższenia stopnia trudnozapalności termoizolacyjnej włókniny PET zastosowano metodę impregnacji, ponieważ wysoka trwałość naniesionej powłoki nie jest w tym przypadku wymaganą cechą. Wystarczające jest jedynie, aby w czasie montażu powłoka nie uległa uszkodzeniu. Tak zaimpregnowana włóknina termoizolacyjna PET jest alternatywą dla mat izolacyjnych z wełny mineralnej. Zaletą takiej włókniny jest łatwy i przyjazny dla zdrowia montaż (w przypadku mat z wełny mineralnej, podczas montażu występuje ciągłe osypywanie się kruchych włókień, co sprawia, że praca przy montażu staje się bardzo uciążliwa).

MATERIAŁ BADAWCZY

Do badań wykorzystano włókninę poliestrową produkowaną na bazie surowca pochodzącego z recyklingu materiałowego butelek PET. Włóknina o nazwie handlowej OVATA (200g/m²) produkowana jest przez firmę IMP Comfort Sp. z o.o. w Świdnicy.

Jako antypiren zastosowano szkło wodne sodowe R-145 produkowane przez Vitrosilicon S.A. w Iławie. Ponadto, do przygotowania roztworu impregnującego użyto specjalistycznego środka pomocniczego o nazwie handlowej Triostat TO (wodna dyspersja kopolimerów akrylo-wo-styrenowych), produkowanego przez firmę TRIOCHEM Sp. z o.o. w Bytomiu.

Do impregnacji zastosowano wodny roztwór krzemianu sodu o stężeniach odpowiednio: 20% i 40%. Próbki włókniny o wymiarach 10cm x 10cm napawano tymi roztworami w dwóch wariantach: z dodatkiem środka pomocniczego Triostat TO w ilości 1% oraz bez dodatku.

Po procesie napawania próbek włókniny, nadmiar kąpieli usuwano mechanicznie przez odżęcie i poddawano suszeniu w strumieniu powietrza, w zróżnicowanych warunkach czasu i temperatury (tab. 1).

Do suszenia zastosowano suszarko-stabilizację firmy Werner Mathis zapewniającą wysoką dokładność zadanych parametrów suszenia.

METODY POMIAROWE

W pracy do oznaczenia palności włókniny wybrano metodę krytycznego wskaźnika tlenowego LOI. Metoda ta charakteryzuje się prostotą wykonania i dobrą powtarzalnością wyników. Wartości indeksu tlenowego dla badanych próbek włókien przedstawiono w tabeli 2.

Analiza uzyskanych wartości LOI jednoznacznie potwierdza znaczną poprawę właściwości trudnozapalnych włókniny termoizolacyjnej PET, w wyniku zastosowanej impregnacji. Wartości LOI praktycznie nie zależą od temperatury suszenia, natomiast o efektywności zastosowanej impregnacji decyduje stężenie szkła wodnego oraz dodatek środka pomocniczego Triostat TO. Wraz ze wzrostem stężenia szkła wodnego wzrasta wskaźnik LOI, natomiast 1%-owy dodatek Triostatu TO przyczynia się do wzrostu tego wskaźnika tylko w przypadku wariantu impregnacji, w którym zastosowano 40% roztwór krzemianu sodu. Najlepszy wynik uzyskano w przy-

Tabela 1. Parametry suszenia próbek włókniny po procesie impregnacji

Table 1. Parameters of drying of nonwovens samples after the process of impregnation

Temperatura [°C]	Czas [min]
20	120
120	6
150	4
180	2

Tabela 2. Wartości LOI dla badanych włókien PET

Table 2. LOI values of studied PET nonwovens

Rodzaj próbki	Temperatura suszenia [°C]			
	20	120	150	180
20%WG	23,6	23,5	23,4	23,5
20%WG+1%TO	23,4	23,5	23,6	23,6
40%WG	26,0	26,0	26,1	25,9
40%WG+1%TO	27,6	27,6	27,4	27,5

padku impregnacji w kąpieli zawierającej 40% roztwór krzemianu sodu i 1% Triostatu TO (LOI waha się w granicach: 27,4 do 27,6%).

W celu określenia dynamiki i charakteru procesu palenia wykonano spalanie próbek włókniny przy indeksie tlenowym 29%. Do testów palenia wytypowano następujące próbki:

a) włókninę surową, b) włókninę impregnowaną szkłem wodnym w 40-procentowym roztworze, c) włókninę impregnowaną szkłem wodnym w 40-procentowym roztworze z dodatkiem 1% Triostatu TO. Spalanie próbek prowadzono w aparacie do pomiaru indeksu LOI.

Proces palenia impregnowanych włókien przebiegał zdecydowanie wolniej niż w przypadku włókniny surowej. Ponadto w trakcie palenia się włókniny surowej występowało tzw. kroplenie, czyli odrywanie się stopionego tworzywa PET w postaci płonących kropli. Dla włókniny impregnowanej tego efektu się nie obserwuje.

Po spalaniu próbek oceniano organoleptycznie ilość i jakość powstałego popiołu. W przypadku włókniny surowej ilość popiołu była znikoma (rys.1a), natomiast w przypadku włókien impregnowanych pozostałość po spalaniu występowała w dużych ilościach i tworzyła swego rodzaju „struktury przestrzenne”. Struktury te dla próbek impregnowanych szkłem wodnym z dodatkiem Triostatu TO były stabilniejsze (rys.1c) aniżeli bez dodatku (rys.1b).

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Badania kalorymetryczne DSC

W celu oceny ewentualnego wpływu modyfikacji trudnozapalnej prowadzonej w kąpieli przy użyciu szkła wodnego na strukturę nadcząsteczkową włókien PET, stanowiących runo modyfikowanych włókien, przeprowadzono badania kalorymetryczne DSC.

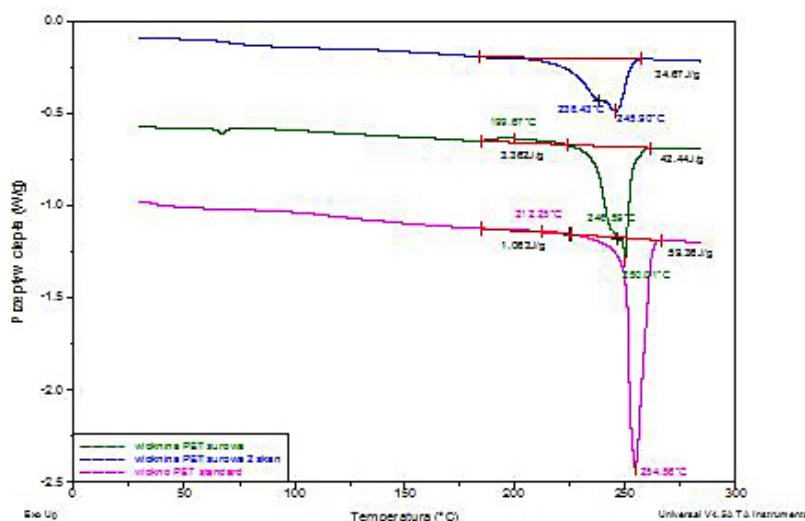


Rys. 1. Pozostałość po spaleniu, odpowiednio:

- a) włókniny surowej,
- b) włókniny impregnowanej szkłem wodnym R-145,
- c) włókniny impregnowanej szkłem wodnym R-145 z dodatkiem Triostatu TO

Fig. 1. Residue after the burning test, respectively for:

- a) unmodified PET nonwoven,
- b) PET nonwoven impregnated with water-glass R-145,
- c) PET nonwoven impregnated with water-glass R-145 and Triostat TO modifier



Rys. 2. Zestawienie krzywych DSC dla włókniny surowej zarejestrowanych w pierwszym (krzywa zielona) i drugim (krzywa niebieska) cyklu ogrzewania oraz krzywa DSC dla włókna PET standard (krzywa różowa)

Fig. 2. DSC curves for unmodified PET nonwoven registered in 1st (green) and 2nd (blue) cycle of heating and curve for classic PET fibre (pink)

Na podstawie analizy krzywych zarejestrowanych w trybie ogrzewania w atmosferze azotu (rys.4) stwierdzono, że frakcja krystaliczna włókien stanowiących runo, pochodzących z recyklingu materiałowego butelek PET kształtuje się nieco odmiennie w odniesieniu do standardowych włókien PET. Widoczny na krzywych efekt rekrytalizacji zwiększa się od wartości 1,06 J/g do 3,36 J/g, natomiast entalpia topnienia – odwrotnie maleje od wartości 59,36 J/g dla włókien standardowych, do 42,44 J/g dla włókien pochodzących z recyklingu. Wyżej wskazane zależności sprawiają, że masowy stopień krystaliczności wyznaczony w oparciu o pomiary DSC zmniejsza się od 44,8% dla włókien standardowych do 30,0% dla włókien stanowiących runo modyfikowanych włóknin. Ponadto należy zauważyć, że

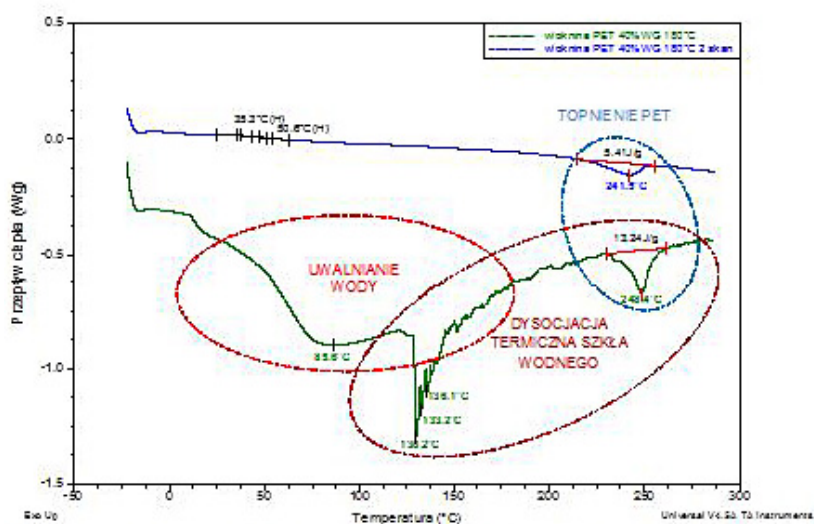
w przypadku włókien recyklingowych w obrębie endotermii topnienia pojawia się drugie minimum (odpowiednio $T_{m1}=246,6^{\circ}\text{C}$; $T_{m2}=250,0^{\circ}\text{C}$). Wskazany efekt, przy braku polimorfizmu krystalograficznego PET, może stanowić rezultat topnienia frakcji krystalicznej powstałej w procesie rekrytalizacji w trakcie pomiaru DSC (powstałe wówczas krystality są z reguły mniejsze i bardziej zdefektowane – krystalizacja z fazy stałej, skutkiem czego szybciej się topią). Efekt powyższy może być jednak spowodowany dodatkiem frakcji nowego tworzywa do zasadniczego zasobu pochodzącego z recyklingu, w celu poprawy parametrów mechanicznych uzyskiwanych wyrobów. Jest to dość częsta praktyka stosowana w przemyśle przetwórczym, choć obniża ona ekonomiczną efektywność technologii recyklin-

gowej. Za tą drugą przyczyną wskazanego rozszczepienia piku topnienia przemawia fakt, że na krzywej DSC zarejestrowanej dla tworzywa włókien PET po ich przetopieniu, w drugim cyklu ogrzewania, dyskutowany efekt zachowuje się, pomimo braku wystąpienia na krzywej piku egzotermicznego odzwierciedlającego proces rekrytalizacji.

Kolejnym celem postawionym w trakcie realizacji badań kalorymetrycznych DSC było wskazanie ewentualnego wpływu zastosowanego impregnatu na strukturę nadcząsteczkową (zarówno fazy krystalicznej, jak i amorficznej) włókien PET stanowiących runo modyfikowanych trudnozapalnie włókien. Tą procedurę badawczą autorzy wykorzystywali już wielokrotnie wcześniej, prowadząc badania modyfikacji trudnozapalnej tkanin i poliestrowych włókien klasycznych [Brzozowska-Stanuch et al. 2016, Fabia et al. 2015, Gawłowski et al. 2014]. Zasadnicza różnica podejścia zaproponowanego w niniejszej pracy polegała na tym, że sama modyfikacja przebiegała tutaj w temperaturze otoczenia natomiast w cytowanych pracach stosowano temperatury znacząco wyższe: 115°C–135°C, w zależności od rodzaju włókien. Ponadto w przytoczonych badaniach stosowano wielokrotnie mniejsze stężenia szkła wodnego i usuwano starannie jego nadmiar z wyrobu w dodatkowej operacji prania.

Wskutek wskazanych wyżej różnic w aplikacji antypirenu, wykorzystanie pomiarów DSC do jakościowej i ilościowej oceny wpływu modyfikacji na strukturę włókien na poziomie nadcząsteczkowym okazało się niemożliwe. Na rysunku 3 przedstawiono przykładowo zestawienie krzywych DSC zarejestrowanych dla modyfikacji szkłem wodnym włókieniny PET, suszonej w temperaturze 180°C, w pierwszym (linia zielona) i drugim (linia niebieska) cyklu ogrzewania z szybkością 10°C/min w atmosferze azotu.

Analizując krzywą obrazującą przemiany zachodzące w próbce ogrzewanej włókieniny, w porządku wzrastającej temperatury, odnotowujemy najpierw rozległą endotermę uwalniania wody (zateżania roztworu szkła wodnego R-145) z minimum w temperaturze 85,6°C. Na krzywych DSC obszar ten, zwykle rozciąga się do temperatury 120–200°C, w zależności od dynamiki prowadzenia pomiaru (szybkości ogrzewania). Przy zastosowanej standardowej szybkości 10°C/min, efekt nie powinien przekroczyć 180°C. Jednakże faktyczna lokalizacja górnego końca dyskutowanego obszaru temperaturowego, na podstawie przebiegu krzywej DSC w rozważanym przypadku nie jest możliwa, gdyż nakłada się on na kolejny obszar, odzwierciedlający początek dysocjacji termicznej użytego szkła wodnego. W temperaturze ok. 125°C następuje bardzo wyraźna zmiana



Rys. 3. Zestawienie krzywych DSC dla próbki włókieniny PET impregnowanej szkłem wodnym, suszonej w temperaturze 180°C, zarejestrowanych w pierwszym (krzywa zielona) i drugim (krzywa niebieska) cyklu ogrzewania. Na rysunku zaznaczono obszar temperaturowy uwalniania wody połączony z obszarem dysocjacji termicznej szkła wodnego oraz obszar topnienia włókien PET stanowiących runo modyfikowanej włókieniny

Fig. 3. DSC curves for PET nonwoven modified with water-glass in temperature of 180°C registered in 1st (green) and 2nd (blue) cycle of heating. On figure the temperature range of evaporating of water joined with the thermal decomposition of water-glass and the effect of meltig of PET fibres were marked

charakteru łagodnej dotąd endotermii, objawiająca się wystąpieniem sekwencji ostrych pików m.in. w temperaturach: 130,2, 133,2 i 136,1°C temperaturowego jego występowania nakłada się na dyskutowany wcześniej obszar uwalniania wody, zaś w górnej części – na efekt topnienia włókien PET stanowiących runo modyfikowanych trudnozapalnie włóknin, uniemożliwiając tym samym jego ilościową interpretację. Zastosowanie procedury wyznaczenia stopnia krystaliczności w oparciu o wartość entalpii właściwej topnienia daje w tym przypadku wynik ponad 2-krotnie mniejszy (16,9%) niż w przypadku włókniny nie poddawanej impregnacji (30,0%), co stanowi oczywistą sprzeczność i potwierdza słuszność przedstawionego wyżej rozumowania.

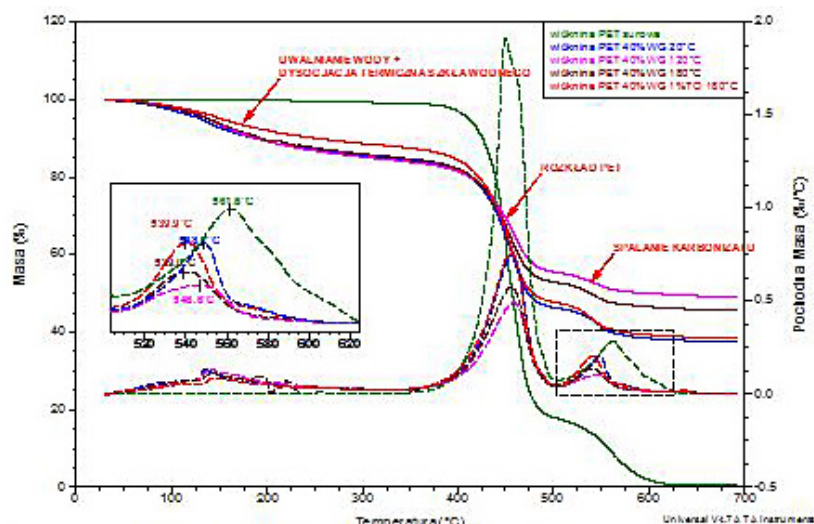
Na krzywej zarejestrowanej dla tworzywa włókien ogrzewanego ponownie po przetopieniu (linia niebieska), widoczne są już tylko efekty termiczne: zeszklenia oraz topnienia PET. Wpływu, odwodnionego i poddanego dysocjacji termicznej impregnatu, można doszukiwać się jedynie w wyodrębnieniu drugiej (niższej) wartości temperatury zeszklenia (35,3°C), w drastycznej redukcji wartości entalpii właściwej topnienia (z 13,24 do 5,41 J/g) oraz wyraźnym (o niespełna 7°C) przesunięciu piku topnienia PET w kierunku niższych temperatur.

BADANIA TGA I SEM

W celu potwierdzenia efektywności zastosowanej impregnacji trudnozapalnej, wykazanej w testach LOI, poddano modyfikowane włókniny badaniom termogravimetrycznym TGA w atmosferze powietrza. Badania TGA były już przez autorów wielokrotnie w tym celu wykorzystywane, w pracach poświęconych modyfikacji właściwości palnych klasycznych włókien PET oraz tkanin metodą kąpielową HT [Brzozowska-Stanuch et al. 2016, Fabia et al. 2015, Gawłowski et al. 2014]. W wyniku zastosowania analizy sygnału pochodnej ubytku masy w funkcji temperatury, uzyskiwano bardzo dobrą korelację wartości indeksu tlenowego LOI oraz położenia temperaturowego ekstremum na krzywych dTG w obszarze wystąpienia samozapłonu, a następnie spalania karbonizatu, powstałego w wyniku zachodzącego nieco wcześniej procesu rozkładu termicznego tworzywa PET. W przypadku materiałów PET modyfikowanych trudnozapalnie, wspomniane ekstremum na krzywych dTG było

zawsze przesunięte w kierunku wyższych temperatur, w porównaniu z materiałami nie poddanymi modyfikacji. Jednakże w przypadku impregnacji włókien PET opisanych w niniejszej pracy, przetestowane wielokrotnie podejście badawcze nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. Na rysunku 4 zestawiono krzywe TG oraz dTG zarejestrowane dla wybranych wariantów aplikacji impregnatu (różne temperatury i czasy suszenia oraz dodatku 1% Triostatu) oraz dla włókniny PET nie poddanej modyfikacji.

We wszystkich rozważanych przypadkach maksimum na krzywej dTG w obszarze temperaturowym spalania próbki jest przesunięte wyraźnie w kierunku niższych temperatur, w skrajnym przypadku aż o ponad 20°C, w odniesieniu do położenia maksimum na krzywej zarejestrowanej dla włókniny nie poddanej modyfikacji. Tymczasem, z przeprowadzonych testów LOI wynika, że w najbardziej korzystnym wariacie aplikacji uzyskano ponad 6% wzrost indeksu tlenowego. Wobec powyższego, zupełnie naturalnym stało się postawienie pytania: dlaczego w rozważanym przypadku modyfikacji trudnozapalnej, wyniki badań metami LOI oraz TGA wydają się sprzeczne. Wnikliwa obserwacja zjawiska zapłonu i procesu palenia próbek włóknin, w połączeniu z analizą obrazów pozostałości po spalaniu, zarówno w skali makro (fotografie wysokiej rozdzielczości), jak i mikro (wykorzystanie techniki SEM), pozwoliła – zdaniem autorów przekonująco – wyjaśnić wystąpienie, jak się okazało, tylko pozornej rozbieżności wyników testów LOI oraz badań termogravimetrycznych. Kluczem do wyjaśnienia powstałej kwestii było zauważenie, że poddając włókniny impregnacji (prowadzonej w temperaturze otoczenia), antypiren zostaje wprowadzony nie do włókna (dosłownie do tworzywa PET), a jedynie do runa włókniny (czyli co najwyżej zostaje naniesiony adhezyjnie na powierzchnię włókien). Stanowi to zasadniczą różnicę w odniesieniu do metody kąpielowej HT, testowanej wcześniej przez autorów, w której modyfikator, wskutek zastosowania odpowiednich warunków aplikacji (temp. 115–135°C, wysokie ciśnienie), wnika, co prawda tylko „podskórnie” do wnętrza włókien. Tak więc podczas impregnacji, modyfikacji trudnozapalnej ulega wyrób – włóknina, a nie tworzywo włókien, które tworzy jej runo. Na krzywych dTG znajduje to odzwierciedlenie w tym, że temperatura ekstrapolowanego początku procesu spalania (odpowiadająca temperaturze samozapłonu), jest we wszystkich



Rys. 4. Zestawienie krzywych TG oraz dTG dla próbek włóknin otrzymanych w wyniku recyklingu materiałowego PET. Krzywe zielone (odpowiednio: ciągła i przerywana) – włóknina nie poddana modyfikacji, krzywe czerwone – włóknina poddana modyfikacji przy użyciu szkła wodnego R-145 i Triostat TO, pozostałe krzywe – włókniny modyfikowane trudnozapalnie szkłem wodnym R-145

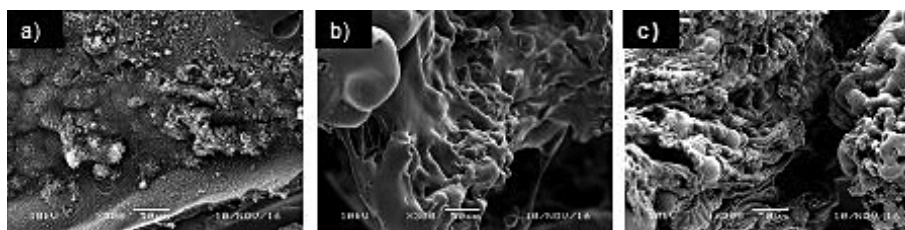
Fig. 4. TG and dTG curves for samples of nonwovens obtained as a result of the process of material recycling of PET. Green curves (solid and dash, respectively) – unmodified nonwoven, red curves – nonwoven impregnated with water-glass R-145 and Triostat TO modifier, others curves – nonwovens impregnated with only water-glass R-145

przypadkach (niezależnie od tego, czy włóknina była impregnowana, czy nie), niemalże jednako- wa – z uwagi na to, że odnosi się ona do samozapłonu włókna niemodyfikowanego.

W przypadku stosowania metody kąpielowej HT, na skutek modyfikacji tworzywa włókien, temperatura samozapłonu była przesunięta zwykłe o kilkanaście stopni w górę, przemieszczając tym samym cały pik odpowiadający procesowi spalania próbki w celi analizatora TGA. W przypadku opisywanej w niniejszej pracy impregnacji, nadmiar impregnatu zostaje mechanicznie odzjęty, powodując pozostanie wewnątrz runa włókniny bardzo dużej jego ilości (40–50% w stosunku do masy). Ponadto struktura runa umożliwia dobrą dyspersję środka impregnującego, będącego

w procesie palenia głównym materiałem na bazie związków krzemu, do budowy bariery (w fazie skondensowanej) dla palnych gazów powstałych podczas termicznego rozkładu tworzywa PET. Podczas ogrzewania, w funkcji wzrastającej temperatury, po stopieniu, a następnie rozkładzie termicznym tworzywa włókien stanowiących runo włókniny, bardzo korzystna dyspersja antypirenu zostaje zachowana.

Potwierdza to analiza mikrofotografii SEM (rys. 5b i c), gdzie w przypadku włókniny impregnowanej szkłem wodnym, niezależnie od zastosowania dodatku Triostat TO, można wyraźnie zauważyć ziarna (fragmenty) karbonizatu powstałego po rozkładzie PET, wręcz „zaokludowane” w fazie, będącego w dużym nadmiarze,



Rys. 5. Mikrofotografie SEM pozostałości po teście LOI dla włóknin PET, odpowiednio: a) surowej, b) impregnowanej 40-procentowym roztworem szkła wodnego R-145, c) impregnowanej 40-procentowym roztworem szkła wodnego R-145 z dodatkiem 1% Triostat TO

Fig. 5. SEM microphotographs of residue after the LOI test for PET nonwovens: a) unmodified, b) impregnated with water-glass R-145, c) impregnated with water-glass R-145 and Triostat TO modifier, respectively

przetworzonego termicznie szkła wodnego. Obraz mikroskopowy SEM zgorzeliny pozostałej po przeprowadzeniu testu LOI włókniny nie poddanej modyfikacji (rys. 5a) jest zupełnie różny.

W obserwacjach procesu palenia próbek impregnowanych włóknin, w kontakcie płomienia z próbką, zauważa się występowanie intensywnych mikro- rozbłysków. W odróżnieniu od włókniny surowej, płomień nie ulega propagacji i po bardzo krótkim czasie gaśnie. Wskazane rozbłyski świadczą o tym, że w obrębie zgorzeliny mamy do czynienia z pojawieniem się zjawiska zapłonu, jednakże tylko w obrębie izolowanych ziaren fazy organicznej o niewielkich rozmiarach. Skutkiem tego, w obrazie termograficznym TGA, na krzywych dTG w obszarze spalania pojawia się dyskutowany pik, jednakże podtrzymanie płomienia i jego określona normą stabilność w czasie, co stanowi warunek konieczny w metodzie LOI, nie jest spełniona. Stąd zatem wynika drastyczne (o ponad 6%) przesunięcie wartości wskaźnika indeksu tlenowego w górę obserwowane dla włókien impregnowanych.

WNIOSKI

Zastosowanie wodnego krzemianu sodu do impregnacji termoizolacyjnej włókniny PET efektywnie zwiększa jej odporność na zapalenie. Ponadto proces palenia impregnowanej włókniny przebiega bardzo wolno, zdecydowanie wolniej aniżeli w przypadku włókniny surowej. Dodatkowym atutem impregnacji jest całkowity brak tzw. efektu kroplenia, a powstały w czasie palenia popiół tworzy stabilną „przestrzenną strukturę”, która zapobiega rozprzestrzenianiu się płomienia. Na uwagę zasługuje również niski koszt szkła wodnego oraz jego proekologiczny charakter. Ponadto sposób aplikacji jest bardzo łatwy, nie wymaga zaawansowanej i skomplikowanej aparatury. Zastosowanie metody LOI pozwoliło na wybór najkorzystniejszego wariantu impregnacji (LOI 27,6%) dla kąpielii o składzie: 40-procentowy roztwór szkła wodnego z dodatkiem 1% Triostatu TO.

BIBLIOGRAFIA

1. Altun S. and Ulcay Y. 2004. Improvement of waste recycling in PET fiber production. *J Environ Polym Degr*, 12, 231. doi:10.1007/s10924-004-8150-4.

2. Brzozowska-Stanuch A., Fabia J., Gawłowski A., Graczyk T. and Ślusarczyk C. 2016. Study of flame retardant PET fibres modified with water-glass optimization of modifier content, The 9th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers MoDeSt 2016, Kraków.
3. Chen D.Q., Wang Y.Z., Hu X.P., Wang D.Y., Qu M.H. and Yang B. 2005. Flame retardant and anti-dripping effects of a novel char-forming flame retardant for the treatment of poly(ethylene terephthalate) fabrics. *Polym Degrad Stab.*, 88, 349–56. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.010.
4. Chen Y., Peng H., Li J., Xia Z. and Tan H. 2014. A novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen and sulfur. Synthesis and application in thermoplastic polyurethane. *J Therm Anal Calorim.*, 115, 1639–49. doi:10.1007/s10973-013-3461-0.
5. Didane N., Giraud S., Devaux E., Lemort G. and Capon G. 2012. Thermal and fire resistance of fibrous materials made by PET containing flame retardant agents. *Polym Degrad Stab.*, 97, 2545–51. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.006.
6. Fabia J., Gawłowski A., Graczyk T. and Ślusarczyk C. 2014. Changes of crystalline structure of poly(ethylene terephthalate) fibers in flame retardant finishing process. *Polimery*. (7–8), 557–61.
7. Fabia J., Gawłowski A., Graczyk T. and Janicki J. 2015. Badanie zmian właściwości termicznych włókien PA6 modyfikowanych trudnozapalnie z zastosowaniem mieszaniny uniepalniaczy w układzie P-Si, 58 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk.
8. Fei G., Liu Y. and Wang Q. 2008. Synergistic effects of novolac-based char former with magnesium hydroxide in flame retardant polyamide-6. *Polym Degrad Stab.*, 93, 1351–6. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.031.
9. Gawłowski A., Fabia J., Graczyk T. and Janicki J. 2014. Zastosowanie wodnego roztworu krzemianu sodu do modyfikacji trudnozapalnej włókien PET, 57 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa
10. Gawłowski A., Fabia J., Graczyk T., Ślusarczyk C., Janicki J. and Sarna E. 2016. Study of PET fibres modified with phosphorus-silicon retardant. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(3), 1327–1334, doi: 10.1007/s10973-016-5498-3.
11. Horrocks A.R. 1996. Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles-the role of char formation and intumescence. *Polym Degrad Stab.*, 54, 143–54.
12. Horrocks A.R. 2011. Flame retardant challenges for textiles and fibres: new chemistry versus innovative solutions. *Polym Degrad Stab.*, 96, 377–92. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.036.

13. Ji Q., Wang X., Zhang Y., Kong Q. and Xia Y. 2009. Characterization of poly(ethylene terephthalate)/SiO₂ nanocomposites prepared by Sol–Gel method. *Compos A.*, 40, 878–82. doi:10.1016/j.compositesa.2009.04.010.
14. Lewin M. 2011. Flame retarding polymer nanocomposites: synergism, cooperation, antagonism. *Polym Degrad Stab.*, 96, 256–69. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.006.
15. Liang S., Neisius N.M. and Gaan S. 2013. Recent developments in flame retardant polymeric coatings. *Prog Org Coat.*, 76, 1642–65. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.07.014.
16. Lu S.Y. and Hamerton I. 2002. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog Polym Sci.*, 27, 1661–712.
17. Park S.H. and Kim S.H. 2014. Poly(ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. 1, 1. doi: 10.1186/s40691-014-0001-x.
18. Wang Y., Zhang L., Yang Y. and Cai X. 2015. The investigation of flammability, thermal stability, heat resistance and mechanical properties of unsaturated polyester resin using AlPi as flame retardant. *J Therm Anal Calorim.* doi:10.1007/s10973-015-4875-7.
19. Zhang J., Ji Q., Ping Z., Xia Y., Kong Q. 2010. Thermal stability and flame retardancy mechanism of poly(ethylene terephthalate)/boehmite nanocomposites. *Polym Degrad Stab.*, 95, 1211–8. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.001.