

Nehalogene obrade protiv gorenja celuloznih tekstilnih materijala

Eva Magovac, dipl.ing.
Prof.dr.sc. Sandra Bischof, dipl.ing.
Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet
Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju
Zagreb, Hrvatska
e-mail: sandra.bischof@ttf.hr
Prispjelo 3.8.2015.

UDK 677.2/.46:677.027.625.16:677.017.56
Pregled

U radu je dan pregled najčešće korištenih sredstava za obrade protiv gorenja celuloznih tekstilnih materijala, s naglaskom na nehalogena sredstva. Prikazan je i mehanizam njihovog djelovanja na usporavanje gorenja. Budući da je velik broj halogenih sredstava toksičan ili potencijalno toksičan za organizme i okoliš, potrebna je njihova zamjena ekološki povoljnim sredstvima. Predstavljena su alternativna sredstva koja se nastoji uvesti u praksu, a također su prikazane i uspoređene različite metode nanašanja sredstva za obradu protiv gorenja. Jedan od mogućih pravaca razvoja zamjenskih sredstava protiv gorenja, mogla bi biti primjena biomakromolekula kao što su hitosan, fitinska kiselina, kazein, sirutka, hidrofobini ili DNK.

ključne riječi: obrada protiv gorenja, nehalogena sredstva, usporivači gorenja, tekstil

1. Uvod

Laka zapaljivost celuloznih tekstilnih materijala bio je problem kroz čitavu povijest, što je rezultiralo i prvim detaljnim istraživanjima početkom 19. i tijekom 20. stoljeća o tvarima kojima bi se oblagale pamučne, lanene i jutene tkanine, a koje bi spriječile ili barem usporile gorenje. Premda su sredstva bila vrlo učinkovita, glavni im je nedostatak bio nepostojanost na pranje [1, 2]. Tzv. zlatno razdoblje razvoja sredstava za obrade protiv gorenja započinje nakon II. svjetskog rata, kada su razvijena dva najznačajnija sredstva za obradu protiv gorenja, odnosno usporivača gorenja celuloznih materijala postojana na pranje koja su još i danas u upotrebi bez značajnije alternative [3]. Zbog niza ekoloških dvojbi u pogledu proizvod-

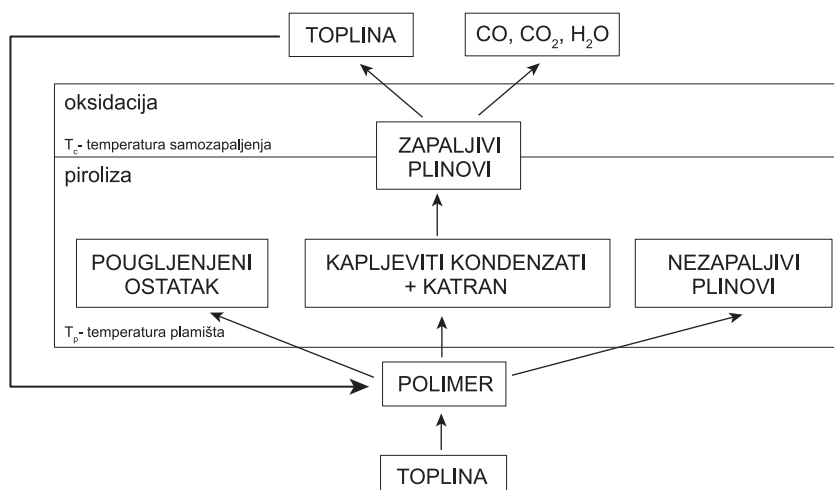
nje, uporabe i zbrinjavanja tekstilnih materijala obrađenih komercijalnim usporivačima gorenja (*engl. flame retardant – FR*) javlja se potreba za njihovom djelomičnom ili potpunom zamjenom novim ekološki povoljnijim sredstvima i/ili tehnološkim rješenjima. Naime, 2013. svjetska potrošnja usporivača gorenja bila je veća od 2 mil. t, a komercijalno najvažniji sektor primjene bio je građevinarstvo, u prvom redu u Aziji, SAD-u i EU [4].

2. Zapaljivost tekstilnih celuloznih materijala i mehanizam djelovanja usporivača gorenja

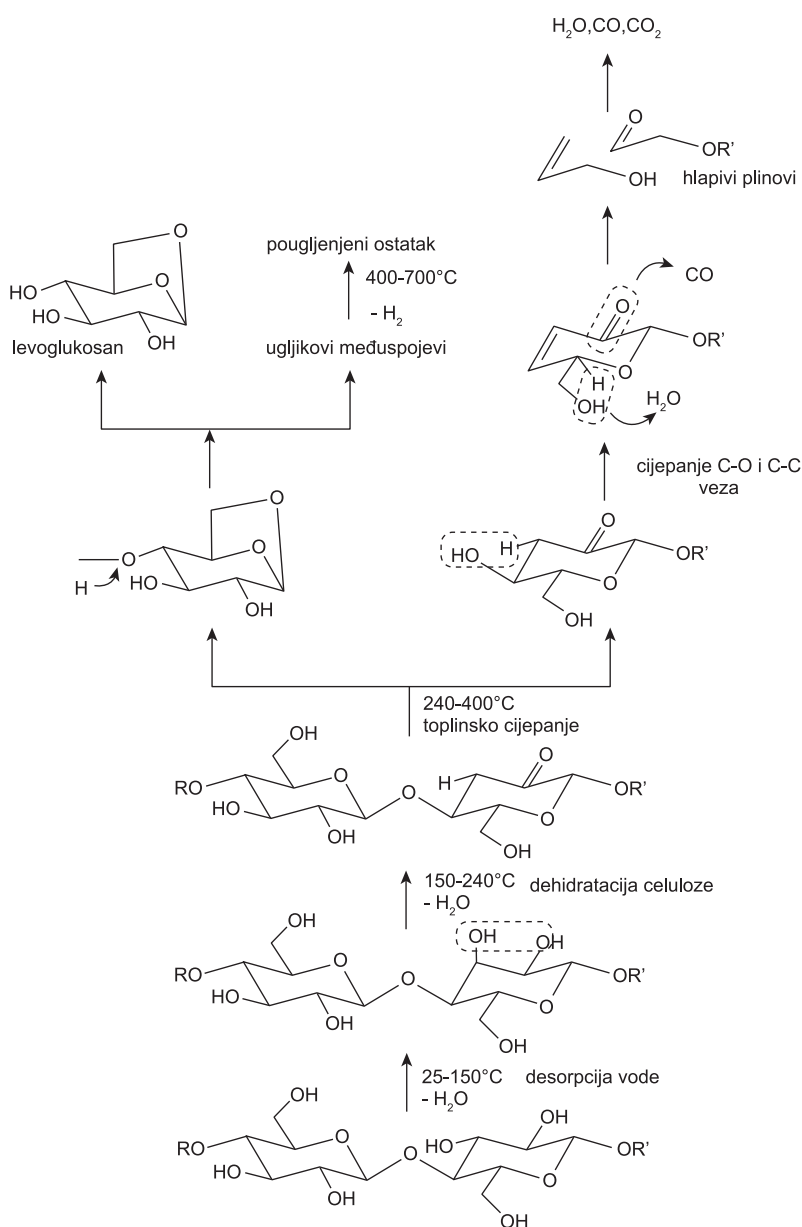
Na gorenje tekstilnih materijala utječu fizikalni i kemijski čimbenici, sastav i struktura tekstilnog materijala,

kao i okoliš, a ponašanje vlakana pri gorenju ovisi o temperaturama toplinskih prijelaza i termodinamičkim parametrima: temperatura staklastog prijelaza (T_g), temperatura mekšanja (T_m), temperatura plamišta (T_p), temperatura samozapaljenja (T_c), granični indeks kisika (LOI) i toplina izgaranja (ΔH_c). Mehanizam gorenja kao mehanizam povratne sprege (*engl. Feedback mechanism*) prikazan je na sl.1 [5].

Toplina koja se prenosi od izvora gorenja prema polimeru, odnosno vlaknu uzrokuje pirolizu (na T_p karakterističnoj za svako vlakno) u kojem se dugolančane polimerne molekule razgrađuju u niskomolekularne kapljevite kondenzate i katran, uz stvaranje pougljenjenog ostatka i nezapaljivih plinova. Kapljeviti kondenzati i katran (kondenzirana faza) se dalje



Sl.1 Mehanizam gorenja tekstilnih vlakana

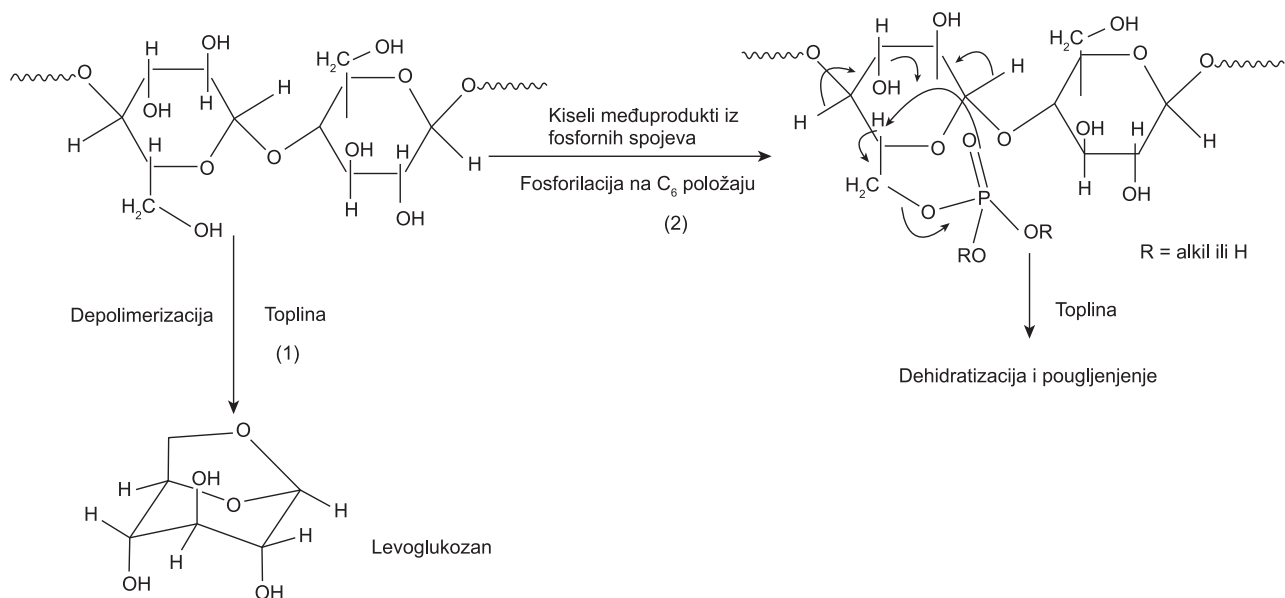


Sl.2 Toplinska razgradnja celuloze [6]

razgrađuju u male molekule zapaljivih plinova. Plinovi (plinovita faza) sa zrakom tvore zapaljivu smjesu u kojoj zapaljivi plinovi oksidiraju uz prisutnost kisika iz zraka (na temperaturi samozapaljenja T_c karakterističnoj za svako vlakno). Dio topline koji se oslobađa oksidacijom vraća se na polimer i izaziva nastavak pirolize. Oksidacija se pritom odvija na višim temperaturama od pirolize. Materijal, dakle, gori jedino ako tijekom pirolize nastaju zapaljivi plinovi. Oksidacijom nastaju slobodni radikali visoke energije (R^\cdot , O^\cdot , H^\cdot , OH^\cdot), koji potiču daljnju reakciju gorenja plinova. Produkti idealnog gorenja celuloze bi teoretski trebali biti voda i ugljični dioksid, no u stvarnosti nastaju i ugljični monoksid, policiklički aromatski ugljikovodici, cijanovodik itd. [5].

Na sličan način odvija se i toplinska razgradnja celuloze. Zagrijavanjem celuloze u zraku na temperaturama između 25 i 150 °C dolazi do desorpcije vode. Na temperaturama od 150 do 240 °C započinju dvije paralelne kemijske reakcije. Jedna je dehidracija celuloze, koja dovodi do stvaranja primarnog pougljenjenog ostatka stabilnog na temperaturama od 400 °C do 600 °C uz stvaranje nezapaljivih plinova (voda, ugljični monoksid, ugljični dioksid), a druga je depolimerizacija na temperaturama između 240 i 400 °C kojom se cijepaju acetilne veze glukozidnih jedinica primarnog pougljenjenog ostatka uz stvaranje levoglukozana koji na temperaturama između 400 i 700 °C daje zapaljive plinove i potiče stvaranje sekundarnog pougljenjenog ostatka stabilnog na temperaturama od najmanje 800 °C [6].

Usporivači gorenja, odnosno sredstva za obradu protiv gorenja kemijskim i/ili fizikalnim djelovanjem usporavaju ili blokiraju proces gorenja za vrijeme pojedinih faza gorenja na način da uklanjaju dovod topline na polimer, blokiraju pristup kisiku, povećavaju stvaranje nezapaljivih plinova ili smanjuju stvaranje zapaljivih plinova i povećavaju stvaranje pougljenjenog



Sl.3 Toplinska razgradnja celuloze bez usporivača gorenja (1) i s usporivačem gorenja (2) na bazi fosfora [11]

ostatka djelujući u plinovitoj i kondenziranoj fazi. Često se ti mehanizmi djelovanja međusobno isprepliću [7, 8]. Usporivači gorenja, koji djeluju u plinovitoj fazi tijekom gorenja zapaljivih plinova, vežu se za slobodne radikale visoke energije (R^{\cdot} , O^{\cdot} , H^{\cdot} , OH^{\cdot}) nastale oksidacijom, stvarajući pritom stabilne nezapaljive plinove koji „guše“ plamen. Tako djeluju halogeni usporivači gorenja, metalni hidroksidi, usporivači gorenja na bazi fosfora i dušika [9].

Mehanizam usporavanja gorenja u kondenziranoj fazi očituje se međudjelovanjem polimera i usporivača gorenja na temperaturama nižim od temperature pirolize, te se odvija kroz dvije faze: dehidratacije i umrežavanja, odnosno stvaranja pougljenjenog ostatka, čime se smanjuje nastanak zapaljivih plinova te se ograničava pristup kisiku [10]. Na ovaj način djeluju usporivači gorenja na bazi fosfora te silikatni i silikonski usporivači gorenja.

Ako se celuloza obradi usporivačima gorenja na bazi fosfora (reakcija 2, sl.3), tijekom razgradnje na temperaturi nižoj od T_c dolazi do fosforilacije hidroksilne skupine na C₆ atomu koja uzrokuje dehidrataciju i pojačava pougljenjenje, čime se smanjuje ukupna količina zapaljivih plinova. Bez us-

porivača gorenja nastaje levoglukoza koji potiče stvaranje zapaljivih plinova na temperaturama višim od 400 °C [11].

Usporivači gorenja koji djeluju fizičkim putem dijele se na:

1. anorganske soli koje se pod djelovanjem topline tale stvarajući sloj koji štiti površinu polimera od izvora topline,
2. toplinski nestabilne anorganske karbonate i hidrate koji pod djelovanjem topline otpuštaju ugljični dioksid i/ili vodu koja hladi polimer, te formiraju sloj koji štiti površinu polimera od izvora topline,
3. tvari dobre toplinske vodljivosti (metali) i materijali s promjenom faze (*eng. Phase-Change Materials - PCM*) koji apsorbiraju velike količine topline tijekom razgradnje ili isparavanja, te otklanjaju toplinu s polimera prije nego što se postignu uvjeti za zapaljenje [12].

Anorganski usporivači gorenja uključuju metalne okside, zeolite, hidrokside, borate, stanate, anorganske fosforne spojeve (crveni fosfor i amonijev polifosfat) i grafit. Uglavnom se kombiniraju s halogenim usporivačima gorenja, te onima na bazi fosfora i/ili dušika [7, 8].

Usporivači gorenja na bazi fosfora (P) najučinkovitiji su ukoliko se kombiniraju sa dušikovim (N) spojevima, tzv. N-P sinergizam [13]. Postoji nekoliko teorija N-P sinergizma:

1. dušikovi spojevi (melamin, urea i njihovi derivati) otpuštaju dušik koji se veže za slobodne radikale visoke energije nastale oksidacijom, stvarajući pritom stabilne nezapaljive plinove koji „guše“ plamen (NO - dušikov monoksid, NO₂ - dušikov dioksid) [14, 15];
2. dušikovi spojevi olakšavaju reakciju fosforilacije fosfornih usporivača gorenja jer se vežu za fosforne usporivače gorenja tvoreći vezu između fosfora i dušika bolje toplinske stabilnosti nego veze između fosfora i kisika, te se time povećava zadržavanje fosfora i dušika u pougljenjenom ostatku [16].

U posljednjih deset godina pojavljuju se i bubreći usporivači gorenja, namijenjeni u prvom redu za zaštitu drveta, plastike i metala, koji se nanose na površinu materijala, te pod utjecajem visoke temperature ekspandiraju formirajući pritom izolacijski vatrootporni sloj na površini materijala koji ga štiti od daljnje pirolize i gorenja. Ostatak nakon gorenja ima karakterističan pjenušavi izgled. Ovi sustavi

djeluju u kondenziranoj fazi i uključuju vrlo složene međuovisne komponente. U bubrećem sustavu fosforini spoj (fosforna kiselina i njeni derivati, amonijev polifosfat) uzrokuje fosforilaciju polimera (sa C-O vezom) potičući njegovu dehidraciju i pougljenjenje. Kapljeviti polimer se tijekom pougljenjenja pjenu zbog otpuštanja negorivih plinova (NO, NO₂) nastalih dekompozicijom dušikovih spojeva (melamina, uree, dicijandiamina itd.) [17].

3. Komercijalna sredstva za obradu protiv gorenja

Godina 1783. službeno se smatra godinom početka primjene prvog usporivača gorenja na pamuku. Te godine su, naime, braća Montgolfier svoje zračne balone nasložili aluminijem kako bi spriječili gorenje [18]. Početkom 20. st. Perkin je izradio i prvu sustavnu studiju usporivača gorenja celuloznih materijala, koja je bila u primjeni do 1950-ih godina, a uključivala je: amonijev klorid, amonijev fosfat, amonijev sulfat, cinkov klorid, kalcijev klorid, magnezijev klorid, aluminijev hidroksid, cinkov sulfat, natrijev borat, bornu kiselinu, magnezijev sulfat, natrijev klorid, natrijev silikat, silikatna kiselina, kalijev klorid, natrijev fosfat, aluminijev borat, aluminijev fosfat, kalcijev fosfat, magnezijev fosfat, cinkov borat, volframsku kiselinu, natrijev volframat, amonijev volframat i glinu. Glavni nedostatak ovih sredstava je nepostojanost na pranje [2].

1950-ih godina započinje tzv. zlatni period koji će potrajati sve do kasnih 1980-ih. U tom periodu komercijalizirani su postojani usporivači gorenja celuloznih materijala na bazi:

1. organofosforini spojevi temeljenih na umrežavanju kondenzata tetrakis(hidroksimetil)fosfonijevih soli (THPX) i uree, trgovačkog naziva Proban®;
2. derivata N-alkil supstituiranih fosfonopropionamida (npr. MDPA - N-metiloldimetilfosfonopropionamid), odnosno reaktivni spojevi trgovačkog naziva Pyrovatex CP®,

3. antimon-organohalogenih spojevima: heksabromociklododekan (HBCD) + antimonov(III)-oksid i dekabromodifeniloksid (DECA) + antimonov(III)-oksid,
4. kloriranih parafinskih voskova [3, 8, 18].

Usporivači gorenja na bazi THPX i MDPA su i danas u upotrebi bez značajnije alternative, te se na tekstilni materijal nanose impregnacijom. Glavni im je nedostatak otpuštanje slobodnog formaldehida tijekom procesa kondenzacije, odnosno impregnacije tekstilnog materijala, kao i tijekom njegove uporabe. Kao zamjena za spojeve koji otpuštaju slobodni formaldehid, od 1980-ih do 2010-ih godina komercijalizirani su umreživači na bazi polikarboksilnih kiselina. Njihov glavni nedostatak je smanjenje čvrstoće obrađene tkanine, te utjecaj na ton obojena i na pH vrijednost obrađene tkanine u odnosu na neobrađenu [12]. Mehanizam djelovanja polikarboksilnih kiselina u obradama protiv gorenja pamučnih materijala detaljno je opisano u literaturi [19-25]. U tab.1 su navedena neka od sredstava bez sadržaja slobodnog formaldehida razvijenih u periodu od 1980-ih do danas [18, 26-29].

Usporivači gorenja celuloznih materijala budućnosti moraju zadovoljiti sljedeće uvjete:

1. moraju biti netoksični,
2. moraju biti ekonomski isplativi,
3. ne smiju mijenjati izgled, boju ili ton boje tkanine,
4. moraju jamčiti ugodan opip (hrapavost), zadovoljavajuću čvrstoću (prekidnu silu, prekidno istežanje), otpornost na habanje,
5. moraju biti postojani na 50 ciklusa pranja u alkalnom na visokim temperaturama, neovisno o tvrdoći vode,
6. ne smiju otpuštati formaldehid tijekom i nakon obrade tkanine,
7. obrađena tkanina ne smije izgubiti svojstvo propusnosti zraka zbog nanosa usporivača gorenja [30-33].

4. Alternativna sredstva

4.1. Biomakromolekule

Biomakromolekule ili biopolimeri su dugolančane molekule bitne za funkcioniranje svakoga živog bića. Obuhvaćaju nukleinske kiseline - polimere nukleotida (deoksiribonukleinska kiselina - DNK i ribonukleinska kiselina - RNK), a služe kao geni i posrednici u prijenosu genetičke infor-

Tab.1 Sredstva za obrade protiv gorenja razvijene u periodu od 1980-ih do danas

- MDPA i limunska kiselina;
- N-hidroksimetil-3-dimetilfosfonopropionamid i butantetrakarboksilna kiselina (BTCA)/ limunska kiselina (CA);
- aminometilfosfonski diamid;
- trietilaminofosfonski oksidi;
- fosfat-fosfonat oligomer;
- hidroksifunkcionaliziran organofosforini oligomer i multifunkcionalna karboksilna kiselina;
- hidroksialkilorganofosforini oligomer (Fyroltex®)/ trimetilamin/ dimetiloldihidroksietilen urea (DMDHEU);
- BTCA fosforilirana hidroksialkil organofosforinim oligomerom (Fyroltex®);
- BTCA fosforilirana hidroksialkil organofosforinim oligomerom (Fyroltex®) - trietanolamin (TEA);
- maleinska kiselina - natrijev hipofosfit;
- jantarna, jabučna, vinska kiselina - natrijev hipofosfit;
- oligomeri maleinske kiseline koji sadržavaju fosfor - natrijev hipofosfit - TEA;
- alkilfosforamidat stabiliziran amonijevim kloridom;
- diamonijev fosfat (DAP), fosforna kiselina (PA), tributilfosfat (TBP), trialilfosfat (TAP) i trialilfosfornitriamid (TPT);
- TBT - spojevi na bazi dušika (urea, guanidinkarbonat, melaminformaldehid);
- trietilfosfat (TEP) -dietilfosforamidat, -fosforamidna kiselina, N(2-hidroksietil) dietilester, -dietiltilfosforamidat ili -dietil 2-metoksietilfosforamidat

macije (biosintezi bjelančevina), zatim bjelančevine - polimeri peptida, a obavljaju najrazličitije funkcije u svakoj živoj stanici (enzimi, prijenosnici kisika i elektrona itd.), te polisaharide - polimere šećera, a služe kao građa (npr. celuloza, hitin) ili energetska zaliha u organizmu (škrob, glikogen) [34]. Najčešće primjenjivane biomakromolekule u obradama protiv gorenja tekstilnih materijala u laboratorijskim uvjetima su derivati hitina, proteini kazeina, sirutke, hidrofobini i DNK [35].

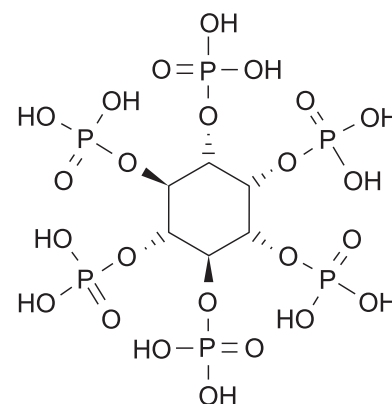
4.1.1. Hitosan

Hitosan je linearni polisaharid koji se sastoji od nasumično raspoređenih $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glukozamina i N-acetil-D-glukozamina. Hitosan se komercijalno dobiva alkalnom deacetilacijom hitina, strukturalnog elementa oklopa ljuskara (rakova, škampa) i gljiva (šampinjona). Variranjem stupnja deacetilacije dobivaju se različita svojstva hitosana različitih primjena. Hitosan ima pKa vrijednost oko 6.5, zbog amino skupina u molekuli polimera, dok naboj ovisi o pH otopine i stupnju deacetilacije. Kao pozitivno nabijeni biopolimer u kiselom okruženju, hitosan je bioadhesivan i lako se veže na negativno nabijenu površinu [36, 37]. Biokompatibilan je i biorazgradljiv te dobrih antibakterijskih svojstava, što mu omogućuje široku primjenu u poljoprivredi za tretiranje sjemenja, kao biopesticid, u vinarstvu za finu filtraciju i bistrenje vina, u farmaciji za proizvodnju/prijenos inzulina, a isto tako i smanjuje apsorpciju masnoća (dijetalna prehrana). Hitosan je biopolimer sa tisuću lica zbog mogućnosti kemijskih modifikacija esterifikacijom, eterifikacijom, polimerizacijom cijepljenjem, fosforilacijom itd [38]. Hitosan je do sada pokazao dobra antibakterijska svojstva i svojstva usporavanja gorenja, te je u posljednjih 10-ak godina zabilježen veliki broj znanstvenih radova o njegovoj primjeni na poliuretanskim (PU) pjenama i u tekstilu metodom impregnacije/isrpljenja ili naslojavanja „sloj-po-sloj“ (*engl. Layer-by-layer LbL deposition*).

Teli i sur. su pokazali kako se dodatkom hitosana u klasičnim multifunkcionalnim obradama pamuka protiv gužvanja, gorenja i antibakterijskim obradama, smanjuje otpuštanje slobodnog formaldehida [39]. Postupkom fosforilacije u kupelji s diamonijevim hidrogenfosfatom (DAPH), natrijevim hipofosfitom (SHP) i 1,2,3,4-butantetrakarbonsilnom kiselinom (BTCA) kao umreživačem dobiva se hitosanski fosfat koji zbog dušične komponente u sinergiji s fosforom daje dobra FR svojstva pamuka. Pritom se s povećanjem koncentracije DAPH-a povećava i postojanost FR obrada pamuka na pranje [40]. El-Tahlawy i sur. su kombinirali natrijev stanat i hitosan u obradama protiv gorenja pamuka. Pritom su upotrijebili hitosan (CH), limunsku kiselinu (CA), natrijev hipofosfit (SHP), diamonijev hidrogenfosfat (DAHP) i natrijev stanat (NaSnO_3). U prisustvu DAHP-a dolazi do reakcije fosforilacije s hidroksilnim skupinama celuloze i aminoskupinama hitosana, te se stvara fosforilirana celuloza i hitosanski fosfat. Limunska kiselina umrežuje hitosanski fosfat i celulozu, a istovremeno djeluje i protiv gužvanja pamuka. Ona također otapa hitosan stvarajući topljive hitosanlimunske soli. Natrijev stanat daje odlična FR svojstva, no krut je na dodir, zahtijeva veliku koncentraciju DAHP-a i uree, te nekoliko stupnjeva umrežavanja [41]. El-Shafei i sur. su eksperimentirali multifunkcionalnim FR i antibakterijskim obradama pamuka protiv gužvanja upotrebom titanovog dioksida (TiO_2) nanočestica, hitosanovog fosfata, BTCA, natrijevog hipofosfita (SHP) kao katalizatora. Hitosan kao derivat hitina pokazao je dobra svojstva otpornosti na gorenje u kombinaciji s fosfornim spojevima zbog N-P sinergije uz istovremeno antibakterijsko djelovanje. On može smanjiti količinu komercijalnih organofosfornih spojeva, a također se pokazalo da smanjuje otpuštanje slobodnog formaldehida u klasičnim formulacijama sredstava za obradu protiv gorenja [42].

4.1.2. Fitinska kiselina

Fitinska kiselina se u prirodi nalazi u mekinjama žitarica, sjemenki i grahorica, kao i u orašastim plodovima u obliku fitina, sl.4. Nije probaljiva za ljudski organizam, a na OH skupine vrlo lako veže po život važne minerale kao što su kalcij, magnezij, željezo i cink. Njeno djelovanje može biti



Sl.4 Fitinska kiselina

štetno jer inhibira enzime potrebne za probavu bjelančevina i škroba, čime minerale i fosfor čini nedostupnima za ljudski organizam, no svejedno je na neki način sveprisutna u organizmima sisavaca i smatra se da ima veliku ulogu u „popravku“ mutirane DNK. Pa ipak, o ulozi fitinske kiseline u organizmima zna se vrlo malo. Fitinska kiselina i njene soli dobivaju se ekstrakcijom mekinja bogatih fitinom vodenim otopinama sulfatne ili kloridne kiseline, precipitiranim natrijevim hidrogenkarbonatom i pročišćenima ekstrahiranjem u eteru iz otopine kloridne kiseline. U prehrambenoj industriji se upotrebljava kao konzervans E391 [43]. Budući da u svojoj strukturi sadrži fosfor i OH skupine koje na sebe vrlo lako vežu metale i druge organske spojeve, idealna je za obrade protiv gorenja te bi u teoriji mogla zamijeniti amonijeve polifosfate. Do sada je objavljen mali broj znanstvenih radova u kojima je upotrijebljena fitinska kiselina u obradama protiv gorenja. Laufer i sur. su primijenili polielektrolitne otopine fitinske kiseline i hitosana LbL metodom na pamuku [44]. Wang i sur. su pamučnu tkaninu

obradili fitinskom kiselinom i hibridom silana [45].

4.1.3. Proteini - kazein, hidrofobini i sirutka

Kazein je fosforom bogat protein koji nastaje kao nusprodukt u proizvodnji potpuno obranog mlijeka, te čini 80 % mliječnih proteina. Sastoji se od α 1-kazeina, α 2-kazeina, β -kazeina i K-kazeina [46]. Osim u proizvodnji sira, kazein se tradicionalno upotrebljava za proizvodnju emulgatora, vezivnih sredstava, u proizvodnji papira, doradi kože, u proizvodnji vlakana itd [47]. Hidrofobini su prirodni površinski aktivni proteini male molarne mase bogati sumporom (cisteini) koji se nalaze u površinskim izlučevinama stijenki gljiva oblikujući monoslojeve. Pokazuju amfifilna svojstva, što znači da ovisno o okolini u kojoj se nalaze od hidrofobnih dobivaju hidrofilna svojstva. Pojavljuju se u dvije različite kristalne strukture klasa I i klasa II. Klasu I čine stabilni teško topljivi polimerni monoslojevi sastavljeni od fibrilarnih štapičastih struktura koje se otapaju jedino u jakim kiselinama. Proces je reverzibilan, što znači da se štapići pod određenim uvjetima vrlo brzo ponovno polimeriziraju. Klasu II hidrofobina čine polimerni monoslojevi bez fibrilarne štapičaste strukture dobro topljivi u organskim otapalima i deterdžentima. Hidrofobini smanjuju površinsku napetost supstrata na kojem gljiva raste omogućavajući joj interakciju sa zrakom i vodom. Drugim riječima, sporama gljiva omogućavaju raspršivanje u zraku i otpornost na vlagu, te vezivanje za pogodno tlo, a jednom kada se spora veže, omogućavaju joj dovod vlage/vode, rast i daljnje razmnožavanje. Smatra se također da hidrofobini imaju veliku ulogu u deaktivaciji imunološkog sustava domaćina na kojem gljiva raste. Hidrofobine je vrlo teško proizvesti u obliku primjerenom za laboratorijsku ili industrijsku primjenu [48]. U posljednje vrijeme pronalaze primjenu u sredstvima za pjenjenje i nanokapsuliranje aktivnih tvari u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji

[49]. Alongi i sur. su impregnirali pamučne tkanine vodenom suspenzijom kazeina i otopinom hidrofobina, te su usporedili njihove termogravimetrijske (TG) krivulje s krivuljama neobrađenog pamuka, kao i pamuka obrađenog amonijevim polifosfatom (APP). Pamučni uzorci obrađeni kazeinom/hidrofobinom pokazali su dobra i gotovo identična FR svojstva, no znatno lošija u odnosu na uzorke obrađene APP-om [50]. Carosio i sur. su dokazali da kazein ima utjecaj na FR svojstva čistog pamuka i čistog poliester (PES), no da istovremeno nema nikakvog utjecaja na mješavine pamuka/PES-a [51].

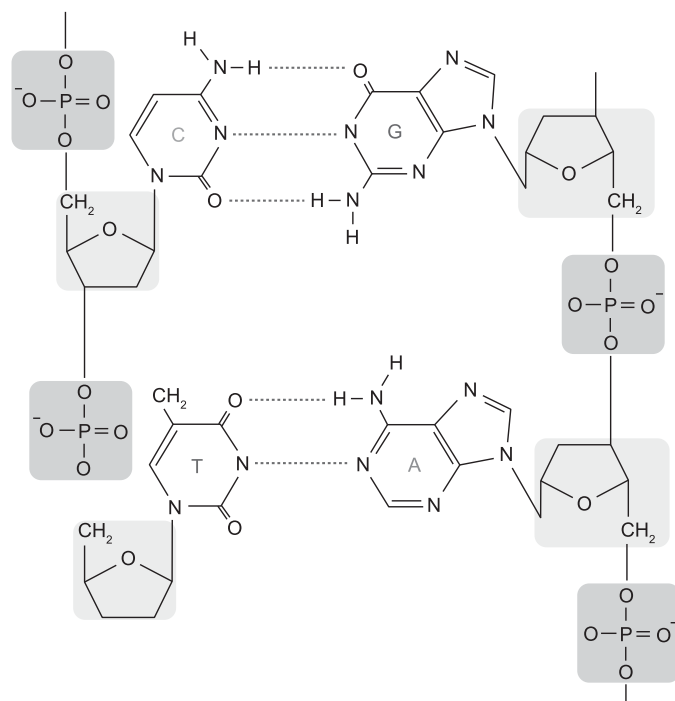
Proteini sirutke čine 20 % mliječnih proteina, slični su građi α -heliksa u kojem se izmjenjuju kiselo/bazne i hidrofobno/hidrofilne aminokiseline sa sadržajem sumpora unutar polipeptidnog lanca (metionin, cistein). Glavni sastojci sirutke su β -laktoglobulin, α -laktalbumin, serum albumin i imunoglobulin. Zbog amfifilnih svojstava upotrebljavaju se u proizvodnji emulgatora. Bosco i sur. su proučavali utjecaj denaturiranja proteina sirutke na FR svojstva pamuka. Denaturacija je narušavanje prirodne

strukture proteina (i nukleinskih kiselina) izazvana povišenom temperaturom, zračenjem, mehaničkim faktorima, solima teških metala ili djelovanjem jakih kiselina i lužina. Dokazali su da denaturacija proteina sirutke nema nikakvog utjecaja na FR svojstva obrađenog pamuka [52].

4.1.4. Deoksiribonukleinska kiselina (DNK)

Deoksiribonukleinska kiselina je polimer nukleotida koji su građeni od pentoze deoksiriboze, fosfatne skupine i dušične baze koja kod DNK može biti adenin (A), gvanin (G), timin (T) i citozin (C).

„Kralježnica“ je izgrađena od polisaharidnih i fosfatnih skupina povezanih esterskim vezama. DNK sadrži, dakle, sve tri komponente bubreg FR sustava u samo jednoj molekuli - fosfatne skupine koje mogu razviti fosforu kiselinu, deoksiriboza sa C-O vezama koje mogu dehidratirati i razviti pougljenjeni ostatak, te spojeve dušika (adenina, gvanina, citozina i timina), sl.5. Tijekom zagrijavanja fosfatne skupine unutar DNK stvaraju fosforu kiselinu koja oslobađa vodu uz dehidraciju i pouglje-



Sl.5 Struktura deoksiribonukleinske kiseline DNK [53]

njenje. Istovremeno dušikove baze stvaraju amonijak koji zaustavlja gorenje i reagira s kapljevitim polimerom pritom stvarajući zaštitni sloj na materijalu [54]. Izvori dobivanja pročišćene DNK su sperma i ikra bakalara i haringe. Alongi i sur. su prvi put impregnirali DNK na pamučni materijal kao sredstvo za obradu protiv gorenja [55]. Carosio i sur. su upotrijebili hitosan/DNK u LbL (sloj po sloj) naslojavanju na pamuku [56]. Alongi i sur. su uspoređivali FR svojstva DNK, kazeina i amonijevog polifosfata (APP), a dobiveni rezultati pokazali su da APP postiže neusporedivo najbolje rezultate, nakon čega slijedi DNK [54]. Međutim, veliki nedostatak svih ovih ekološki prihvatljivih obrada je nepostojanost na pranje, čak i na 30 °C bez upotrebe deterdženta [57].

5. Postupci nanošenja usporivača gorenja na celulozne tekstilne materijale

Usporivači gorenja se na celulozne tekstilne materijale nanose postupkom impregnacije i sušenja (*engl. Pad – Dry*) ili naslojavanjem na naličju (*engl. Back – Coating*). Impregnacijom se materijal potpuno uroni u kupelj sa usporivačima gorenja, ocijedi i osuši, no nakon takvih obrada materijal može postati krut, neugodnog opipa, a često gubi čvrstoću i elastični oporavak. Naslojavanje označava postupak u kojem se usporivač gorenja nanosi na površinu materijala, ne prodire u njegovu strukturu i zadržava njegova osnovna i poželjna svojstva (u slučaju pamuka udobnost, dobru apsorpciju vlage itd.). U posljednjih nekoliko godina impregnacija se svrstava u kategoriju 1-slojnog naslojavanja. Od površinskih funkcionalizacija celuloznih tekstilnih materijala u industrijskoj su primjeni jedino impregnacija i naslojavanje na naličju, i to isključivo nebubrećim sredstvima za obradu protiv gorenja. U posljednjih se nekoliko godina eksperimentira i sljedećim nanotehnologijama:

Tab.2 Primjena prekursora u sol-gel postupcima obrade protiv gorenja

Tip sustava	Prekursor
anorganski metalni alkoksidi	<ul style="list-style-type: none"> – tetraetilortosilikat (TEOS) – tetrametilortosilikat (TMOS) – tetrabutilortosilikat (TBOS) – alkoksilan s različitim brojem hidroliziranih skupina, – tetraetilortotitanat, – tetraetilortocirkonat, – aluminijev isopropilat, – TMOS + mikro i nanočestice aluminija
anorgansko-organski hibridi na bazi N-P sustava	<ul style="list-style-type: none"> – TMOS + aluminijev fosfinat, – TMOS + aluminijev fosfinat/melamin(poli)fosfat/cinkov oksid/boronov oksid, – TMOS + α-cirkonijev fosfat, – TEOS + H₃PO₄ ili etildiklorofosfat, – dietilfosfatoetiltrioksisilan (DPTES) – DPTES + 3-aminopropiltrioksisilan (APTES) ili APTES i smola na osnovi melamina, – DPTES + 1-hidroksietan 1,1-difosfonska kiselina, – DPTES + N,N,N',N',N'',N''-heksakismetoksimetil-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, – DPTES + urea, – natrijev metasilikat + urea/amonijev dihidrogenfosfat – DPTES/APTES (3-aminopropiltrioksisilan)+ melamin/urea

1. adsorpcija nanočestica,
2. sol-gel postupak naslojavanja,
3. obrade plazmom,
4. naslojavanje sloj-po-sloj (*engl. Layer-by-Layer deposition*) [18, 58].

5.1. Adsorpcija nanočestica

Adsorpcija nanočestica je jednostavan, brz i jeftin, no ne i trajan postupak u kojem se tkanina impregnira u stabilnoj vodenoj suspenziji nanočestica, a vezivanje se temelji na ionskoj interakciji negativno nabijenog tekstilnog supstrata i pozitivno nabijene nanočestice. Adsorpcija nanočestica se danas svrstava u kategoriju 1-slojnog naslojavanja. U literaturi se spominju:

- prirodni i sintetski zeoliti (montmorilonit, klinoptilolit),
- nanoglina (karbonatni hidrotalcit, sulfonatni bohemit),
- nanočestice (cinkov oksid, titanijev dioksid, silicijev dioksid, oktapropilamonijev polihedralni oligomerni silseskvioksan (POSS®) [18, 59-64].

5.2. Sol-gel postupak

Sol-gel postupak je jednostavan, jeftin i ekološki prihvatljiv postupak sinteze homogenih anorganskih me-

talnih oksida, kao i organsko-anorganskih hibrida (*engl. dual-cure sol-gel*) dobrih mehaničkih, optičkih, električnih i toplinskih svojstava na temperaturama nižim od 100 °C. Postupak obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida (prekursora) pri čemu iz koloidne otopine (sol) nastaje kruti gel s neprekinutom trodimenzijskom metaloksidnom mrežom uz kiselinu ili bazu kao katalizator [65]. Postupak nanošenja sredstava sol-gel postupkom na tekstilnom materijalu započinje hidrolizom prekursora. Hidrolizirani prekursor se zatim dodaje u kupelj s organskim usporivačima gorenja kojom se zatim impregnira tekstilni materijal. Nakon impregnacije slijedi sušenje i kondenzacija, prilikom čega nastaje kruti gel na materijalu [66]. U tab.2 su navedeni neki od prekursora koji se koriste u ovim postupcima [18, 66-69].

5.3. Obrade plazmom

Obrada hladnom plazmom je postupak kojim se funkcionalne skupine i makromolekule cijepa (*engl. grafting*) na polimer vlakna, i to na površini tekstilnog materijala bez modifikacije u unutrašnjosti:

1. jetkanjem (*eng. etching*) površine materijala i/ili funkcionalizacijom pomoću nepolimerizirajućih plinova (N_2 , H_2 , O_2 , Ar, NH_3 , CO_2 itd.)
2. sintezom kopolimera cijepljenjem nehlapljivih vrsta fosfora u hladnoj plazmi,
3. polimerizacijom (taloženjem) organosilikonskih spojeva pomoću plazme,
4. upotrebom hladne N_2 plazma tehnike,
5. upotrebom akrilnih monomera za sintezu kopolimera cijepljenjem [58].

Primjenom hladne plazme u obradama protiv gorenja celuloznih tekstilnih materijala postižu se zadovoljavajuće vrijednosti granične vrijednosti kisika (*engl. Limiting Oxygen Index*) čak i nakon 50 ciklusa pranja (27%), no ovaj postupak još uvijek ne nalazi široku industrijsku primjenu zbog visokih troškova investicija u odnosu na postojeće komercijalne postupke obrada protiv gorenja, kao i na visoku cijenu gotovog proizvoda [70, 71].

5.4. Naslojavanje sloj-po-sloj

Naslojavanje sloj-po-sloj (*engl. Layer-by-Layer deposition – LbL*) predstavlja površinsku adsorpciju dugolančanih molekula polielektrolita jednog naboja (+) na kruti supstrat suprotnog naboja (-). Zatim slijedi faza ispiranja deioniziranom vodom. U drugoj fazi se pozitivno nabijeni polielektrolit veže na negativno nabijeni polielektrolit, sl.6. I tako naizmjenice [72].

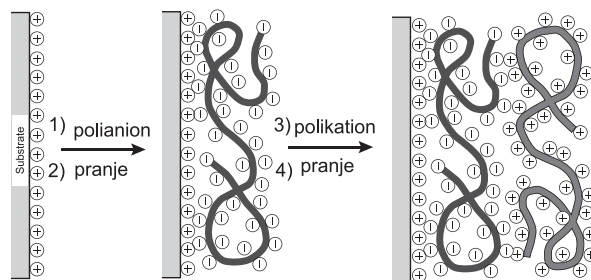
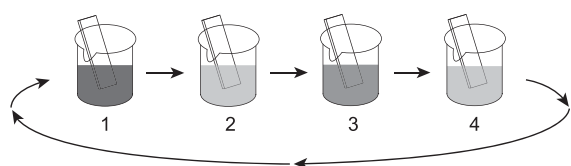
Na taj način moguće je slagati nekoliko slojeva jednakih ili potpuno različitih elektrolita jedan na drugi kao dvostruki (*eng. Bilayer - BL*), trostru-

Tab.3 Sustavi za naslojavanje sloj-po-sloj u obradama protiv gorenja

Pamuk	
BPEI/CH/PSP	BPEI – razgranati polietilenimin; CH – hitosan; PSP – natrijev polifosfat
BPEI+urea+DAP/kaolin	BPEI – razgranati polietilenimin; DAP – diamonijev fosfat
BPEI/kaolin	BPEI – razgranati polietilenimin
BPEI/PAA-P/AA	BPEI – razgranati polietilenimin; PAA-P – fosfonatni poli(alilamin); AA – oligoalilamin
CH/PA	CH – hitosan; PA – fitinska kiselina
CH/APP	CH – hitosan; APP – amonijev polifosfat
CH/PSP	CH – hitosan; PSP – natrijev polifosfat
FR-PAA/MMT	FR-PAA – aminoderivirana poli(akrilna kiselina); MMT – montmorilonit
FR-PAM/GO	FR-PAM – FR derivat poliakrilamida; GO – grafenov oksid
BPEI/PSP/PAA	BPEI – razgranati polietilenimin; PSP – natrijev polifosfat; PAA – poli(alilamin);
SiN/PA	SiN – hibrid silana modificiran dušikom i dobiven prekursor – kondenzacija postupkom; PA – fitinska kiselina
CH/PT	CH – hitosan; PT – fosforilirani hitin
CH/PCL	CH – hitosan; PCL – fosforilirana celuloza
CH/DNK	CH – hitosan; DNK – deoksiribonukleinska kiselina
AP/-POSS	AP – aminopropilsilsekskvioksan; -POSS – oktakis(tetrametilamonij)pentaciklo[9.5.1.1.3.9.1.5.15.1.7.13]oktasiloksan1,3,5,7,9,11,13,15-oktakis(siloksid)hidrat
+POSS/-POSS	+POSS – okta(3-amonijpropil)oktasilsekskvioksanoktakilorid -POSS – oktakis(tetrametilamonij)pentaciklo[9.5.1.1.3.9.1.5.15.1.7.13]oktasiloksan1,3,5,7,9,11,13,15-oktakis(siloksid)hidrat
BPEI/MMT	BPEI – razgranati polietilenimin; MMT – montmorilonit
BPEI/-SiO ₂	BPEI – razgranati polietilenimin -SiO ₂ – negativno nabijeni silicijev dioksid
-Al ₂ O ₃ /+Al ₂ O ₃ , uz kationizaciju pamuka	-Al ₂ O ₃ – anionska koloidna otopina aluminijevog oksida +Al ₂ O ₃ – kationska koloidna otopina aluminijevog oksida
-Ag/PDDA	-Ag – anionska koloidna otopina srebrnih nanočestica PDDA – poli(dialildimetilamonijev klorid)
CH/TNT	CH – hitosan; TNT – titanske nanocjevčice
Ramija	
DMF + MWNT-NH ₂ /APP	DMF – N,N- dimetilformamid; MWNT-NH ₂ – aminofunkcionalizirane višeslojne ugljikove nanocjevčice; APP – amonijev polifosfat
BPEI-CuSO ₄ /PVPA	BPEI – razgranati polietilenimin; CuSO ₄ – bakarni sulfat; PVPA – poli(vinilfosfonska) kiselina
BPEI-ZnCl ₂ /PVPA	BPEI – razgranati polietilenimin; ZnCl ₂ – cinkov klorid; PVPA – poli(vinilfosfonska) kiselina

ki (*eng. Trilayer - TL*) i četverostruki slojevi (*eng. Quadlayer - QL*). LbL naslojavanje se u eksperimentalnoj fazi ispituje na obradama protiv

gorenja tekstilnih materijala upotrebom različitih sredstava protiv gorenja. Glavni nedostatak ove metode je nepostojanost obrade protiv gorenja



Sl.6 Shematski prikaz metode taloženja sloj-po-sloj (LbL) [72]

na pranje, budući da se vezanje polielektrolita temelji na elektrostatskim vezama ili H-vezama. Nešto bolji rezultati postignuti su naknadnim obradama UV umrežavanjem. Prednost u odnosu na ostale metode je jednostavnost postupka, mogućnost kontrole broja, debljine i homogenosti slojeva (što ovisi o odabiru i koncentraciji polielektrolita, pH otopine, dodatnoj ultrazvučnoj obradi itd.), kao i upotreba ekoloških otapala - vode [58]. LbL naslojavanje se u laboratorijskim uvjetima provodi sljedećim tehnikama:

1. uranjanjem (*engl. dipping*),
2. horizontalnim ili vertikalnim prskanjem (*engl. spraying*) [73].

U literaturi je nađen mali broj radova u kojima se ispituju mogući komercijalni pristupi kontinuiranog industrijskog postupka LbL naslojavanja na tekstilnom materijalu metodom uranjanja [74, 75]. LbL naslojavanje se do sada primijenilo na sljedećim celuloznim vlaknima: pamuk, ramija, sisal, a upotrijebljeni kationsko-anionski ili anionsko-kationski BL, TL i/ili QL sustavi prikazani su u tab.3 [44, 45, 56, 74-91].

6. Toksikologija

Američka nacionalna akademija znanosti je 2000. objavila opsežnu studiju o toksikološkim rizicima upotrebe komercijalnih sredstava za obrade protiv gorenja. Studijom su obuhvaćena sva do tada poznata sredstva, pa tako i ona koja se upotrebljavaju u tekstilnoj industriji. Studija je pokazala da sredstva za obrade protiv gorenja u većoj ili manjoj mjeri ometaju rad imunološkog sustava i endokrinog sustava, izazivaju neurološke promjene na mozgu, te fizičke malformacije ploda, zaostajanje u rastu i razvoju, depigmentaciju kože, inhibiraju rad enzima, izazivaju spontane pobačaje, gastroenterološke probleme, potencijalno su kancerogena, pa čak i oštećuju DNK strukturu. Toksikološka studija iz 2000. pokazala je da su najštetnija sredstva za obrade protiv gorenja tekstilnih materijala ona na bazi halogenih, organo halo-

genih i antimonovih organohalogenih spojeva. Komercijalna sredstva na bazi organofosforinih spojeva smatra se do 2000. sigurnima za upotrebu [92]. Van der Veen i de Boer su 2012. objavili pregledni rad o toksičnosti samo nekih organofosforinih sredstava za obrade protiv gorenja, u kojem se navodi sljedeće:

1. Bisfenol-A difenilfosfat se zbog nedostatka podataka o njegovim razinama u okolišu, a na osnovi ispitivanja *in vivo*, za sada ne smatra toksičnim, no može izazvati iritaciju kože i očiju,
2. Trifenilfosfat je manje ili više neurotoksičan, može izazvati alergije, ometa rad imunološkog i endokrinog sustava, toksičan je za vodene organizme, zaustavlja rast algi,
3. Difenilresilfosfat može izazvati iritaciju kože i očiju, toksičan je za vodene organizme, izaziva reproduktivne i razvojne probleme, no zbog nedostatka podataka za sada se smatra sigurnim,
4. Melamin-polifosfat može izazvati iritaciju očiju, toksičan je na alge, no zbog nedostatka podataka, za sada se smatra sigurnim za upotrebu,
5. Dietilfosfinska kiselina može izazvati iritaciju očiju, toksična je na alge, no zbog nedostatka podataka se za sada smatra sigurnom za upotrebu,
6. Tricresilfosfat je neurotoksin, reproduktivni toksin, toksičan za vodene organizme [93].

Europsko udruženje za fosforna, anorganska i dušična sredstva za obrade protiv gorenja, a koje čine Chemische Fabrik Budenheim, Ciba Inc. (koja je sada dio BASF-a), Clariant Produkte (D) GmbH, Italmatch Chemicals S.p.A., Lanxess Deutschland GmbH i Nabaltec AG., je 2009. izdalo kratki pregled o nehalogenim sredstvima za obrade protiv gorenja, u kojem se navodi da su nehalogeni organofosforini spojevi sasvim sigurni za upotrebu, odnosno da nisu bioakumulativni, toksični, kancerogeni ili mutageni, budući da je fosfor neophodan kemij-

ski element kod ljudi, životinja i biljaka, te je glavna komponenta kostiju i DNA. U izvješću se čak navodi i primjer jedne studije slučaja u Japanu, u kojoj se fosfor u obliku fosforne kiseline u pepelu reciklira za mineralno gnojivo. Europska komisija, dakle, nema službenih procjena rizika nehalogenih sredstava za obrade protiv gorenja jer ona nisu stavljena na tzv. listu prioriteta kemikalija koje su bile temelj za obavljanje procjene rizika u Europi [94].

Sljedeći problem obrada protiv gorenja, prije svega celuloznih materijala, je otpuštanje slobodnog formaldehida tijekom proizvodnje i upotrebe. Da bi se, naime, sredstvo za obradu protiv gorenja na bazi organofosforinih spojeva trajnije vezalo za celulozno vlakno, potreban je umreživač na bazi formaldehida (fenolformaldehyd, ureaformaldehyd, melaminformaldehyd) koji se tijekom proizvodnje i upotrebe postupno otpušta. Međunarodna agencija za istraživanje raka Svjetske zdravstvene organizacije označava formaldehyd kao kancerogen (izaziva rak nazofarinksa i leukemiju) [95]. Zbog potencijalne ili dokazane toksičnosti intenzivno se eksperimentira novim alternativnim sredstvima i/ili tehnološkim rješenjima koja bi djelomično ili u potpunosti zamijenila sva do sada postojeća komercijalna sredstva za obrade protiv gorenja.

7. Zaključak

Da je laka zapaljivost i gorivost tekstilnih materijala bio problem s kojim su se susretali ljudi od davnina, govori podatak da je već krajem 18. stoljeća izrađena detaljna studija o tvarima kojima bi se mogle oblagati pamučne, lanene i općenito celulozne tkanine koje se koriste za izradu balona, kazališnih zastora itd., a koje bi spriječile ili barem usporile gorenje. Radilo se o sredstvima koja su se mogla pronaći u prirodi na bazi metalnih soli i gline, vrlo učinkovitih, no i potpuno nepostojanih na pranje. Nakon II. svjetskog rata i procvatom kemijske industrije, pojavila su se i vrlo

obećavajuća sredstva na bazi halogenih i halogenfosfornih spojeva odličnih FR svojstava, te postojanih na pranje. Nakon desetljeća komercijalne upotrebe počele su se javljati osnovane sumnje da se radi o potencijalno štetnim kemikalijama za okoliš. Prije 15 godina dokazana je njihova iznimna toksičnost (ometanje rada endokrinog i imunološkog sustava, neurotoksičnost, kancerogenost, inhibicija rada enzima, spontani pobačaji, malformacije ploda, fizička i mentalna zaostalost itd.). Sredstva su u nekim zemljama zabranjena, a u nekima je ograničena njihova upotreba. Organofosforni spojevi se za sada smatraju sigurnima za upotrebu. U posljednjih desetak godina intenzivno se eksperimentira novim alternativnim ekološki povoljnim sredstvima i/ili tehnološkim rješenjima koja bi djelomično ili u potpunosti zamijenila sva do sada postojeća komercijalna sredstva za obrade protiv gorenja. Jedan od pravaca bi mogao biti i primjena biomakromolekula kao što su hitosan, fitinska kiselina, kazein, sirutka, hidrofobini i DNK.

Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom broj 9967 Advanced textile materials by targeted surface modification.

Literatura:

- [1] Gay-Lussac, J. L.; *Ann. Chim. Phys.* 18 (1821) 211
- [2] Perkin, W. H.; *Met. Chem. Eng.* 10 (1912) 636
- [3] Weil E., S. V. Levchik: Flame retardants in commercial use or development for textiles, *J. Fire. Sci.* 26 (2008) 243-281
- [4] <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/flame-retardant-chemicals-market-686.html>, pristupljeno 17.07.2015.
- [5] Horrocks A. R.: An Introduction to the Burning Behaviour of Cellulosic Fibres, *A. J. Soc.* 99 (1983)
- [6] Shafizadeh F., Y. L. Fu: Pyrolysis of Cellulose, *Carbohydr. Res.* 29 (1973), 113-122
- [7] Green J.: Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review. *J. Fire Sci.* 14 (1996) 426-442
- [8] Horrocks A. R., D. Price: *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2001, ISBN 0-8493-3883-2
- [9] Minkoff G. I., C. F. H. Tipper: *Chemistry of Combustion Reactions*, Butterworth, London (1962)
- [10] Kandola B. K. et al.: Flame retardant treatment of Cellulose and their influence on the mechanism of cellulose pyrolysis, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 4 (1996) C36, 721-94
- [11] Gaan S. et al.: Thermal decomposition and burning behavior of cellulose treated with ethyl ester phosphoramidates: Effect of alkyl substituent on nitrogen atom. *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009), 1125-1134
- [12] Horrocks A. R., D. Price: *Advances in fire retardant materials*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2008, ISBN 978-1-84569-262-9
- [13] Weil E. et al.: Survey of Recent Progress in Phosphorus-Based Flame Retardants and Some Mode of Action Studies. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 144 (1999), 17-20
- [14] Feng D. et al: An investigation of the thermal degradation of melaminephosphonite by XPS and thermal analysis techniques. *Polym. Degrad. Stab.* 50 (1995) 1, 65-70
- [15] Chen, J.; I. K. Ping: Thermal decomposition of urea and urea derivatives by simultaneous TG/(DTA)/MS, *J. Mass. Spectrum. Soc. Jpn.* 46 (1998), 299-303
- [16] Nuessle A. C. et al.: Some aspects of the cellulose phosphate urea reactions, *Text. Res. J.* 26 (1956), 32-36
- [17] Drobny J. G.: *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, William Andrew Inc., Oxford, UK, 2007, ISBN 978-0-323-22136-8
- [18] Alongi J., G. Malucelli: Cotton flame retardancy: state of the art and future perspectives. *RSC Adv.* 5 (2015), 24239-24263
- [19] Yang C. Q., X. Qiu: Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece: Part I. the Use of A Hydroxy-Functional Organophosphorus Oligomer and DMDHEU, *Fire and Materials* 31 (2007), 67-81
- [20] Wu X., C. Q. Yang: Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece: Part II. Phosphorus Containing Inorganic Compounds, *J. Applied Polymer Sciences* 108 (2008), 1582-1590
- [21] Wu X., C. Q. Yang: Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece Fabric: Part III. The Combination of Maleic Acid and Sodium Hypophosphite, *J. Fire Sciences* 26 (2008), 351-368
- [22] Wu X., C. Q. Yang: Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece: Part IV. Bifunctional Carboxylic Acids, *J. Fire Sciences* 27 (2009) 431-446
- [23] Cheng X., C. Q. Yang: Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece Fabric: Part V. Oligomers of Maleic Acid Containing Phosphorus, *Fire & Materials* 33 (2009), 365-375
- [24] Chen X., C. Q. Yang: Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece Fabric: Part VI. Hydroxyl-Functional Organophosphorus Oligomer and 1,2,3,4-Butanetetra-carboxylic Acid, *J. Fire Sciences* 27 (2009) 583-600
- [25] Wu X. et al: Flame Retardant Finishing of Cotton Fleece: Part VII. Polycarboxylic Acids with Different Numbers of Functional Group, *Cellulose* (2010) 17:859-870
- [26] Bischof Vukušić S. et al. Characterisation of N-Methylol dimethyl phosphonopropionamide (MDPA) and Citric Acid FR Bonding System, *AATCC REVIEW.* 12 (2012), 1/2, 51-56
- [27] Katović D. et al.: Formaldehyde Free Binding System for Flame Retardant Finishing of Cotton Fabrics, *Fibres & textiles in Eastern Europe* 20 (2011), 1, 94-98
- [28] Katović D. et al.: Flame Retardancy of Paper Obtained with Environmentally Friendly Agents, *Fibres & textiles in Eastern Europe* 17 (2009), 3, 90-94
- [29] Flinčec Grgac S. et al.: Influence of Alkaline Ultrasound Pre-Treatment on the Crosslinking Environmentally Friendly Flame Retardant Agent with Cellulosic Material, *Book of Proceedings of the 8th Central European Conference on Fiber-grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles*, University of Zagreb, Faculty of

- Textile Technology, Zagreb, Croatia, 2015, 115-120
- [30] Harrocks A. R.: Flame retardant challenger for textiles and fibers: New chemistry versus innovatory solutions, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 27, 377-392
- [31] Lewin M.: Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers, *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005), 13-19
- [32] Abou-Okeil A. et al.: Flame retardant cotton fabrics treated with organophosphorus polymer, *Carbohydrate Polymers* 92 (2013), 2293-2298
- [33] Alongi J. et al.: Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol-gel processes, *Carbohydr Polym.* 87(2012) 3, 2093-2099
- [34] Tsai C. S.: Biomacromolecules: Introduction to Structure, Function and Informatics, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, USA, 2007, ISBN 978-0-471-71397-5
- [35] Malucelli G. et al.: Biomacromolecules as novel green flame retardant systems for textiles: an overview, *RSC Adv.* 4 (2014), 46024-46039
- [36] Bischof Vukušić S. et al.: Antimikrobna modifikacija tekstilija i problematika metoda ispitivanja / Antimicrobial Finishing of Textiles and Problematics of Testing Methods, *Tekstil* 56 (2007.) 1, 36-49
- [37] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=108668634>, pristupljeno 08.05.2015.
- [38] Rinaudo M.: Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006), 603-632
- [39] Teli M. D. et al.: Multifunctional finishing of cotton using chitosan extracted from bio-waste, *Int. J. Biol. Macromol.* 54, (2013), 125-30
- [40] El-Tahlawy K.: Chitosan phosphate: A new way for production of eco-friendly flame-retardant cotton textiles, *J. Text. Inst.* 99 (2008), 185-191
- [41] El-Tahlawy K. et al.: Chitosan: A new route for increasing the efficiency of stannate/phosphate flame retardants on cotton, *J. Text. Inst.* 99 (2008), 157-164
- [42] El-Shafei A. et al.: Eco-friendly finishing agent for cotton fabrics to improve flame retardant and antibacterial properties, *Carbohydr. Polym.* 118 (2015), 83-90
- [43] Madhavi D. L. et al.: Food Antioxidants: Technological: Toxicological and Health Perspectives, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1996, ISBN 0-8247-9351-X
- [44] Laufer G. et al.: Intumescent multilayer nanocoating, made with renewable polyelectrolytes for flame-retardant cotton, *Biomacromolecules* 13 (2012) 2843-8
- [45] Wang X. et al.: Intumescent multilayer hybrid coating for flame retardant cotton fabrics based on layer-by-layer assembly and sol-gel process, *RSC Adv.* 5 (2015) 10647-10655
- [46] <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/enzyme-explorer/enzyme-reagents/casein.html>, pristupljeno 24.08.2015.
- [47] Sutermeister E., F. L. Browne: Casein and Its Industrial Applications, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, 1939
- [48] Bayry J. et al.: Hydrophobins-unique fungal proteins, *PLoS Pathog.* 8, e1002700 (2012)
- [49] Poole R. K.: Advances in Microbial Physiology, Academic Press (1996), 35-36
- [50] Alongi J. et al.: Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics, *Polym. Degrad. Stab.* 99 (2014), 111-117
- [51] Carosio F. et al.: Flame Retardancy of Polyester and Polyester-Cotton Blends Treated with Caseins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014), 3917-3923
- [52] Bosco F. et al.: Thermal stability and flame resistance of cotton fabrics treated with whey proteins, *Carbohydr. Polym.* 94 (2013), 372-377
- [53] http://perpetuum-lab.com.hr/wiki/plab_wiki/biokemija/deoksiribonukleinska-kiselina-dna-r143/, pristupljeno 28.8.2015.
- [54] Alongi J. et al.: Intumescent features of nucleic acids and proteins, *Thermochim. Acta* 591 (2014), 31-39
- [55] Alongi, J. et al.: DNA: a novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013), 4779
- [56] Carosio F. et al.: Green DNA-based flame retardant coatings assembled through Layer by Layer, *Polymer (Guildf).* 54 (2013), 5148-5153
- [57] Alongi J. et al.: Intrinsic intumescent-like flame retardant properties of DNA-treated cotton fabrics, *Carbohydr. Polym.* 96 (2013), 296-304
- [58] Alongi J. et al.: Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: An overview, *Polym. Degrad. Stab.* 106 (2014), 138-149
- [59] Grancarić A. M. et al.: Activated Natural Zeolites on Textiles: Protection from Radioactive Contamination in Intelligent Textiles and Clothing for Ballistic and NBC Protection, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics 2012, Springer Verlag, Heidelberg, Germany, 2012, ISBN 978-94-007-0575-3
- [60] Grancarić A. M., A. Tarbuk: Flame Retardancy Cotton Material – The Influence of Natural Zeolite to its Efficiency and Comfort, Book of Proceedings of 2nd International Professional and Scientific Conference Occupational Safety and Health, Polytechnic of Karlovac, Karlovac, Croatia, 2008, 65-72, ISBN 978-953-7343-20-0
- [61] Grancarić A.M. et al.: Flame Retardant Narrow Cotton – Decomposition of Cellulose, Proceedings of 10th World Textile Conference Autex2010, Vilnius, Kaunas University of Technology, Vilnius, Lithuania, 2010, ISBN 978-609-95098-2-2
- [62] Botteri L. et al.: The Influence of Aluminosilicate on Thermal Properties of Cotton Fabric, Book of Proceedings of the 8th Central European Conference on Fiber-grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Zagreb, Croatia, 2015, 109-114
- [63] Flinčec Grgac S. et al.: Flame Retardant protection, in Young scientists in the protective textiles research, University of Zagreb, Faculty of textile technology & FP7-REGPOT-2008-1-229801: T-Pot,

- Zagreb, Croatia, 2011, ISBN 978-953-7105-41-9
- [64] M.M. Abd El-Hady, A. Farouk et al.: Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids, *Carbohydrate Polymers* 92 (2013) 400–406
- [65] Macan J.: Sol-gel postupak za pripravu organsko-anorganskih hibridnih materijala, *Kem. u Ind.* 57 (2008.) 355–361
- [66] J. Alongi et al.: Sol-gel derived architectures for enhancing cotton flame retardancy: Effect of pure and phosphorus-doped silica phases, *Polymer Degradation and Stability* 99 (2014) 92-98
- [67] Somogy Škoc M. et al.: Primjena sol-gel procesa za modifikaciju površina i svojstava tekstilija / Application of sol-gel process for modifying textile surfaces and properties, *Tekstil* 60 (2011.) 1, 18-29
- [68] Grancarić A. M. et al.: Sodium Metasilicate for Improvement Cotton Flame Retardancy, *Book of Proceedings of the 7th International Textile, Clothing & Design*, University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Dubrovnik, Croatia, 2014, ISBN 978-953-7105-54-9
- [69] Rosace G. et al.: Halogen-free phosphorus-based hybrid silica coatings for conferring flame retardancy to cellulosic fabrics, *Book of Proceedings of the 8th Central European Conference on Fiber-grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles*, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Zagreb, Croatia, 2015, 133-138
- [70] Levalois-Grützmacher J. et al.: Multifunctional coatings on fabrics by application of a low-pressure plasma process, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, September 10-14, 2012, in Garmisch-Partenkirchen, Germany
- [71] Shishoo R.: *Plasma technology for textile*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2007, ISBN 1-84569-257-8
- [72] Rongé J. et al.: Monolithic cells for solar fuels, *Chem. Soc. Rev.* 43, (2014)
- [73] Alongi J. et al.: Layer by Layer coatings assembled through dipping, vertical or horizontal spray for cotton flame retardancy, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 114–9
- [74] Mateos A. J. et al.: Large-Scale Continuous Immersion System for Layer-by-Layer Deposition of Flame Retardant and Conductive Nanocoatings on Fabric, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014), 6409–6416
- [75] Chang S. et al.: Surface Coating for Flame-Retardant Behavior of Cotton Fabric Using a Continuous Layer-by-Layer Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014), 3805–3812
- [76] Carosio F. et al.: Tunable thermal and flame response of phosphonated oligoallylamines layer by layer assemblies on cotton, *Carbohydr. Polym.* 115 (2015) 752–9
- [77] Fang F. et al.: Intumescent flame retardant coatings on cotton fabric of chitosan and ammonium polyphosphate via layer-by-layer assembly, *Surf. Coatings Technol.* 262 (2015), 9–14
- [78] Guin T. et al.: Maintaining hand and improving fire resistance of cotton fabric through ultrasonication rinsing of multilayer nanocoating, *Cellulose* 21 (2014), 3023–3030
- [79] Huang G. et al.: Poly(acrylic acid)/Clay Thin Films Assembled by Layer-by-Layer Deposition for Improving the Flame Retardancy Properties of Cotton, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012)
- [80] Huang G. et al.: Thin Films of Intumescent Flame Retardant-Polyacrylamide and Exfoliated Graphene Oxide Fabricated via Layer-by-Layer Assembly for Improving Flame Retardant Properties of Cotton Fabric, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012)
- [81] Li Y.-C. et al.: Intumescent all-polymer multilayer nanocoating capable of extinguishing flame on fabric, *Adv. Mater.* 23 (2011), 3926–31
- [82] Pan H. et al.: Formation of self-extinguishing flame retardant bio-based coating on cotton fabrics via Layer-by-Layer assembly of chitin derivatives, *Carbohydr. Polym.* 115 (2015), 516–24
- [83] Pan H. et al.: Layer-by-layer assembled thin films based on fully biobased polysaccharides: chitosan and phosphorylated cellulose for flame-retardant cotton fabric, *Cellulose* 21 (2014), 2995–3006
- [84] Li Y.-C. et al.: Growth and fire protection behavior of POSS-based multilayer thin films, *J. Mater. Chem.* 21, 3060 (2011)
- [85] Li Y. et al.: Flame Retardant Behavior of Polyelectrolyte – Clay Thin Film on Cotton Fabric, *ACS Nano* 4 (2010), 3325–3337
- [86] Laufer G. et al.: Growth and fire resistance of colloidal silica-polyelectrolyte thin film assemblies, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011), 69–77
- [87] Uğur Ş. S. et al.: Nano-Al₂O₃ multilayer film deposition on cotton fabrics by layer-by-layer deposition method, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011), 1202–1206
- [88] Voicu I. M. et al.: Self-assembled multilayer of silver nanoparticles on cotton fabric and its flame-retardant property, *Industria* 63 (2012), 113–168
- [89] Pan H. et al.: Construction of layer-by-layer assembled chitosan/titanate nanotubes based nanocoating on cotton fabrics: flame retardant performance and combustion behavior, *Cellulose* 22 (2015), 911–923
- [90] Zhang T. et al.: Construction of flame retardant nanocoating on ramie fabric via layer-by-layer assembly of carbon nanotube and ammonium polyphosphate, *Nanoscale* 5 (2013), 3013–21
- [91] Wang L. et al.: Modification of ramie fabric with a metal-ion-doped flame-retardant coating, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013), 2986–2997
- [92] Subcommittee on Flame - Retardant Chemicals et al.: *Toxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals*, National Academy Press, Washington D.C., US, 2000, ISBN 978-0-309-07651-7
- [93] Van der Veen I., J. de Boer: Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere* 88 (2012), 1119–53
- [94] Pinfa (Cefic): *Innovative Flame retardants in E & E Applications*, Non-halogenated phosphorus, inorganic and nitrogen flame retardants, *Innovation* 34 (2009)
- [95] Iarc: *Formaldehyde. Monographs* 2004 (2006), 401–436

SUMMARY

Non-halogen FR treatments of textiles

E. Magovac, S. Bischof

The paper gives a historical overview of the most commonly used textile flame retardants, with emphasis on halogen-free FRs with the mechanism of their action to slow down or prevent burning. Since a large number of halogen FRs are toxic or potentially toxic to organisms and environment, there is a need for their replacement by eco-friendly agents. The paper presents new alternative FRs that should be put into practice, as well as different methods of their application onto the textile in comparison to one another. One of the possible ways of development of alternative FRs could be the application of bio-macromolecules such as chitosan, phytic acid, casein, whey, hydrophobins or DNA.

Key words: FR treatment, non-halogen agents, fire retardants, textile

University of Zagreb, Faculty of Textile Technology

Department of Textile Chemistry and Ecology

Zagreb, Croatia

e-mail: sandra.bischof@ttf.hr

Received August 3, 2015

Halogenfreie flammhemmende Behandlungen von Textilien

Der Artikel gibt einen historischen Überblick über die am meisten verwendeten Flammenschutzmittel zur Behandlung von Textilien aus Zellulose. Es wird dargestellt, wie man die Verbrennung verlangsamen kann. Da zahlreiche Halogen enthaltende Mittel für Organismen und Umwelt toxisch oder potentiell toxisch sind, ist es erforderlich, sie durch umweltfreundliche Mittel zu ersetzen. Alternative Mittel, die in die Praxis eingeführt werden sollen, werden auch vorgestellt. Darüber hinaus werden unterschiedliche Auftragsmethoden von Flammenschutzmitteln dargestellt und gegenübergestellt. Eine der möglichen Richtungen der Entwicklung von alternativen Flammenschutzmitteln könnte die Verwendung von Biomakromolekülen wie Chitosan, Phytinsäure, Kasein, Molke, Hydrophobine oder DNS sein.