

Smjernice za poboljšanje formulacija deterdženata za pranje vatrootpornih tekstilija

Tea Kaurin, mag. ing. techn. text.

Prof. dr. sc. Tanja Pušić

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

Zagreb, Hrvatska

e-mail: tea.kaurin@tff.unizg.hr

Prispjelo 30. ožujka 2021.

UDK 677.016.6:661.185

Pregled

Postojanost vatrootpornih, (FR - flame retardant) tekstilija na pranje ovisi o čimbenicima koji se povezuju s uvjetima obrade, njege, uporabe i skladištenja. Održivost nameće potrebu produljenja njihovog uporabnog ciklusa uz zadržavanje tehnoloških karakteristika, stupnja i razine FR zaštite, oblika, dimenzija, udobnosti i izgleda. U procesima njege ovih tekstilija potrebno je ukloniti zaprljanja i osigurati dostatan stupanj higijene. U mnogim slučajevima, upotreba visokih temperatura, prekomjerne količine deterdženta i drugih načina uklanjanja zaprljanja, mrlja i mirisa mogu značajno narušiti njihova funkcionalna i estetska svojstva. Dodatno, deterdženti koji sadrže tenzide, alkalije, izbjeljivače, mirise, omekšivače i druge dodatke mogu ostaviti rezidue na površini opranih tekstilija, koji su u nekim slučajevima potencijalan uzrok iritacija kože korisnika. Ovaj rad pojašnjava važnost čimbenika Sinnerovog kruga u procesu pranja FR tekstilija, pri čemu se pojašnjava značaj deterdženta u trajnosti FR tekstilija.

Ključne riječi: tekstil, zaštita od gorenja, proces pranja, deterdžent

1. Uvod

Smjernice za racionalizaciju procesa u tekstilnoj industriji utjecale su na unapređenje postojećih i uvođenje ekonomski povoljnijih završnih obrada u svrhu postizanja određenih postojanosti i/ili otpornosti. Obzirom na ovaj pregled, koji obuhvaća vatrootporne tekstilije – tekstilije obrađene sa sredstvima protiv gorenja (FR), u posljednjim desetljećima teži se [1]:

- smanjenju potrošnje procesne vode (manji omjeri kupelji),
- smanjenju i/ili potpunom uklanjanju oslobođenog formalde-

hida tijekom obrade i uporabe FR tekstilija,

- smanjenju opterećenja procesnih otpadnih voda,
- analizi potencijalnih ekoloških rizika povezanih sa sadržajem halogena u FR sredstvima.

U skladu s tim razvoj FR sredstava usmjerava se na poboljšanje funkcionalnosti, ekoloških i ekonomskih značajki proizvoda, pri čemu novi proizvodi trebaju ispuniti odrednice istaknutih značajki [1]:

- istovrijedan ili bolji način primjene,
- bez oslobađanja formaldehida (FF - formaldehyde free)

- trenutni zahtjev na emisije formaldehida u atmosferu, posebno tijekom kondenzacije, je ≤ 20 ppm
- visoke postojanosti, poboljšani opip i vlačna svojstva
- usporedivu ili bolju ekonomičnost od postojećih
- istovrijedne ili bolje toksikološke i okolišne utjecaje
- zahtjev za emisiju hlapivih organskih spojeva iznosi ≤ 50 ppm
- ispuštanje nevezanih supstanci iz FR sredstva u pranju.

Emisija štetnih i ispuštanje nevezanih supstanci ovisi o mehanizmu vezanja usporivača gorenja – FR sredstva s tekstilijom. Stabilnost sustava tekstilija–FR zaštitno sredstvo na različite utjecaje u procesu obrade, uporabe i njege moguće je pratiti analizom tehnoloških i uporabnih postojanosti.

Tehnološke postojanosti tekstilija obuhvaćaju njihova svojstva nakon pojedinih faza procesa oplemenjivanja, a ovisi o uvjetima suhe i mokre obrade. Kod FR obrade tekstilija važno je uskladiti procesne parametre prilikom nanošenja FR sredstava sa svojstvima obojene ili neobojene tekstilije. Procesni parametri obuhvaćaju između ostalog pomoćna sredstva, postupke (impregnacija, prskanje, naslojavanje – klasično ili sloj po sloj (LbL - layer by layer), termičke obrade (sušenje, kondenzacija/UV kondenzacija) [2, 8].

Uporabne postojanosti FR tekstilija obuhvaćaju njihova svojstva u suhom (trenje, trljanje, habanje, glačanje bez pare, svjetlo (UV), trganje) i mokrom (izloženost vlazi, pranju, znoju i drugim medijima) koji se vežu uz upotrebu, nošenje i njegu. Izbor FR sredstava i aditiva treba uskladiti s procesnim parametrima kako bi se smanjio stupanj oštećenja tekstili-

ja i produljio njihov uporabni ciklus [9].

U skladu sa svim navedenim aspektima, važno je smanjiti rizike koji utječu na [10]:

- razinu zaštite
- oblik i dimenzije
- udobnost.

Sirovinski sastav, strukturalne i konstrukcijske značajke materijala, stupanj predobrade i obrade te uvjeti okoline (vlažnost, toplina, strujanje zraka, koncentracija kisika) utječu na njihovu vatrootpornost [8].

Celulozne tekstilije su prihvatljive zbog udobnosti, ali se zbog njihove lake zapaljivosti postupcima obrade pokušava postići prigušenje plamena, smanjivanje i razrjeđenje gorivih i negorivih plinovitih produkata razgradnje. Većina FR obrada celuloznih materijala su nepostojane ili polupostojane te kao takve imaju ograničenu primjenu jer nisu otporne na pranje [11, 12].

FR obrade prema postojanosti na pranje vrednuju se kao:

- nepostojane
- polupostojane
- postojane.

Nepostojane obrade su one čiji se FR učinak gubi kroz jedan ciklus pranja; polupostojane obrade osi-

guravaju stupanj zaštite kroz višestruke cikluse pranja, a njihov učinak je očekivan od dva do 25 ciklusa; učinak postojane FR obrade je zadovoljavajući i nakon 25 ciklusa pranja.

Vidljivo je da broj ciklusa pranja ima izravan utjecaj na FR svojstva zaštitne odjeće, koja se u nekim slučajevima gube nakon nekoliko ciklusa, što ukazuje na činjenicu da je neophodno voditi evidenciju o broju ciklusa i uvjetima.

Složene sustave FR obrade i proces pranja tekstilija neophodno je optimirati u svrhu postizanja učinkovitosti, zadržavanja FR svojstava i ekološke prihvatljivosti. Kriteriji za odabir FR sredstava uključuju analizu rizika iritacije sluznice i kože te praćenje potencijalnog mutagenog i karcinogenog djelovanja [13].

Sveobuhvatan sustav kontrole može ukazati na prednosti i eventualne nedostatke novo razvijenih sredstava i inoviranih postupaka FR obrada u usporedbi s klasičnim [14].

U tab.1 su navedene prednosti i nedostaci dva odabrana FR kondenzata, THPX (tetrakis-hidroksimetil fosfonijeve soli) i MDPA (derivata N-metilola N,N' dimetil fosfonopropionamida) za pamuč-

Tab.1 Prednosti i nedostaci THPX i MDPA za pamuk [1]

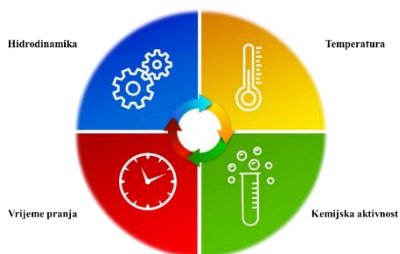
FR sredstvo	Prednosti	Nedostaci
THPX kondenzati (Proban®) Tetrakis-hidroksimetil fosfonijeve soli	<ul style="list-style-type: none"> – postojanost > 100 ciklusa pranja u bolničkim uvjetima (temperatura: 75 °C) – minimalni gubici čvrstoće i dobra otpornost na trganje – nema zabilježenih emisija (otpuštanja) formaldehida u primjeni 	<ul style="list-style-type: none"> – iziskuje posebnu plinsku komoru za kondenzaciju – reagira s nekim tipovima bojila, npr. sumpornim – iziskuje primjenu omekšivača radi poboljšanja opipa
MDPA derivat N-metilol dimetil fosfonopropionamid	<ul style="list-style-type: none"> – postojanost > 100 ciklusa pranja bez prisutnosti bjelila u bolničkim uvjetima (temperatura: 75 °C) – primjenjiv u postupcima impregnacije i kondenzacije – kompatibilan sa svim tipovima bojila te izvrsna kompatibilnost s pigmentima za tisak – primjenjiv s ostalim sredstvima za doradu, npr. sredstvima protiv prljanja 	<ul style="list-style-type: none"> – značajan pad čvrstoće (tipično ≤ 20 %) i otpornosti na trganje (≤ 50 %) – često tvori katranske depozite u komori za kondenzaciju – slaba otpornost na habanje – otpuštanje formaldehida u obradi i primjeni – autokatalitičkom hidrolizom tijekom skladištenja otpušta se formaldehid – ne može se primijeniti za osjetljive proizvode, npr. dječje pidžame

ne tekstilije, pri čemu je uz ostala svojstva istaknuta postojanost tako obrađenih FR tekstilija na pranje [15].

U ovom radu razmatraju se uporabne postojanosti FR tekstilija, primarno utjecaj pranja kroz čimbenike Sinnerovoga kruga, koje je potrebno sagledati uz tehnološke postojanosti i ekološke značajke.

2. Utjecaj čimbenika Sinnerovog kruga na svojstva FR tekstilija

Proces pranja se teorijski predstavlja i praktično razmatra krugom kojeg je 1959. godine postavio kemičar dr. Herbert Sinner, koji se bavio tenzidima [16]. Sinnerov krug procesa pranja odvija se kroz četiri čimbenika: kemiju, mehaniku, vrijeme i temperaturu. Teorijski gledano prema sl.1 njihov udio je podjednak. Međutim, u realnim sustavima promjena jednog čimbenika kompenzira se promjenom barem jednog ili više njih [17, 18].



Sl.1 Sinnerov krug procesa pranja [19]

Kombiniran učinak mehanike, kemikalija, topline i vremena povezanih s vodom koja prenosi kinetičku i toplinsku energiju može utjecati na svojstva funkcionalnih tekstilija, a čime mogu nastati promjene i oštećenja, koja je teško ili nemoguće naknadno ukloniti [20, 21].

Smjernice u suvremenoj tehnologiji procesa pranja, osim potrebe za smanjenjem potrošnje energije i vode, iziskuju produljenje uporabnog ciklusa tekstilija. Udio čimbenika u tim uvjetima mijenja se u

skladu s tehnološkim zahtjevima i postavkama održivog razvoja kroz [22]:

- uštedu energije
- uštedu vode
- uštedu kemikalija
- produljen životni ciklus tekstilija
- smanjen stupanj opterećenja otpadnih voda.

Zastupljenost udjela pojedinih čimbenika reflektira se na kvalitetu FR opranih tekstilija, koja se može sagledavati na temelju različitih kriterija i sustava. Razina kvalitete treba biti usklađena sa zahtjevima proizvodnje i troškova. Međutim, u mnogim slučajevima, upotreba visokih temperatura pranja, prekomjerna količina deterdženta, korištenje kemijskih bjelila na bazi klora i drugih sredstava za uklanjanje zaprljanja, mrlja i mirisa mogu utjecati na postojanost FR svojstava.

2.1. Deterdžent kao čimbenik Sinnerova kruga procesa pranja

Univerzalni deterdženti namijenjeni pranju na različitim temperaturama se formuliraju s ciljem ispunjavanja navedenih zahtjeva [20]:

- otkloniti najrazličitije vrste prljavština
- primjenjivost za različite vrste tekstilija
- otkloniti široku skalu različitih tvrdoća vode
- nakon pranja ne ostavljati nikakve taloge na dijelovima stroja za pranje i talogedepozite na tekstilijama
- slabo se pjeniti odnosno imati reguliranu pjenu
- ekološki povoljni i neopasni za zdravlje
- ugodan miris
- besprijekoran zrnati ili praškasti oblik, ukoliko nisu tekući
- dobra postojanost na odležavanje

- svrsishodno pakiranje
- zadovoljiti uspjeh pranja uz najveće postavljene zahtjeve
- produljiti životni ciklus tekstilnih proizvoda.

Kako bi deterdženti za pranje tekstila mogli zadovoljiti ove zahtjeve sastavljeni su od više skupina komponenti od kojih svaka zasebno ili u kombinaciji ima ulogu u pranju, a neke mogu sinergijski djelovati jedna na drugu. Pojedine komponente se mogu sastojati od više podvrsta, primjerice dva ili tri tenzida, obzirom na skidanje različitih vrsta prljavština i očuvanje svojstava tekstilija čim je moguće dulje.

Inovativni tenzidi, napredni enzimatski sustavi, visokoučinkovita bjelila i aktivatori u deterdžentima te njihovo sinergijsko djelovanje s ostalim čimbenicima Sinnerovog kruga utječu na svojstva opranih tekstilija.

Istraživanja postojanosti na pranje FR tekstilija obrađenih alternativnim FR sredstvima u odnosu na klasične često se vežu uz određene norme ili in-house razvijene metode, koje propisuju sredstvo i stroj za pranje, a temperatura i broj ciklusa se određuje ovisno o vrsti FR sredstva, tipu tekstilije i zahtjevima na postojanost. U skladu s tim, u većini znanstvenih radova primjenjuju se standardni protokoli, najčešće kroz 15 ciklusa, primjenom uređaja za pranje, Launder-Ometer ili Linitest.

Unutar normi primjenjuju se različite formulacije standardnih deterdženata, a najveće razlike očituju se kroz vrstu bildera i prisutnost optičkog bjelila.

Prisutnost određenih vrsta bildera uz još neke komponente utječe na alkalitet otopine deterdženta, a posredno na trajnost FR učinaka.

Standardni deterdženti koji ne sadrže optička bjelila su:

- AATCC – WOB
- ECE A
- ECE B

dok su deterdženti koji sadrže optička bjelila:

- AATCC – OB
- IEC A
- IEC A*
- IEC B.

Ukratko IEC deterdženti sadrže optička bjelila (OB); ECE deterdženti su bez optičkih bjelila (WOB); oznaka A obilježava nefosfatne deterdžente, a oznaka B fosfatne deterdžente; AATCC –

American Association of Textile Chemist and Colorist.

Sastav navedenih deterdženata s optičkim bjelilom i bez njega su prikazani u tab.2-8 [23].

Standardni deterdžent IEC A* zamjenjuje prethodnu formulaciju IEC A, a njegov sastav je prikazan u tab.3.

Ovaj standardni deterdžent uz bazni sastav također uključuje inhibitor pjene i enzim u sveukupnom udjelu od 77 % te natrijev perborat tetrahidrat u udjelu 20 % i aktivatora bijeljenja, TAED u udjelu 3 % [24].

Ovaj IEC B standardni deterdžent uz bazni sastav u udjelu 80 % sadrži natrijev perborat tetrahidrat u udjelu 20 %. U nekim normama se modificiraju odnosi baznog sastava i natrijevog perborata, npr. australski standard AS/NZS 2040.1 [25] referira se na IEC B standardni deterdžent uz napomenu da se na IEC B baznu formulaciju dodaje smanjena količina natrijevog perborata u udjelu 5 %. Neki standardni protokoli obuhvaćaju primjenu standardnog sapuna kojim se tekstilije tretiraju kroz određen broj ciklusa. Ovaj vid se najčešće provodi ručno postupkom namakanja (engl. *soaking*) tekstilija u kupelji u kratkom vremenu. Otopina standardnog sapuna nije prihvatljiva za obrade u strojevima ili laboratorijskim uređajima, primarno radi generiranja pjene. Sastav standardnog sapuna i njegove značajke su prikazani u tab.7.

Unatoč broju dostupnih standardnih deterdženata, u nekim istraživanjima primjenjuju se deterdženti za široku potrošnju [5, 25].

Usporedba njihove učinkovitosti u odnosu na standardne deterdžente u pranju je potvrdila da razvijaju veću pjenu, što utječe na učinkovitost FR obrade, smanjuju postojanost tekstilija na pranje i skraćuju njihov uporabni ciklus [10, 25].

Tab.2 Sastav standardnog deterdženta IEC A (IEC - *The International Electro-technical Commission*)

Sastojak	w (%)
Linearni natrijev alkilbenzensulfonat prosječne duljine lanca 11,5	9,7
Etoksilirani masni alkohol, C ₁₂₋₁₈ (7 EO)	5,2
Natrijev sapun (C ₁₂₋₁₇ : 46 %, C ₁₈₋₂₀ : 54 %)	3,6
Inhibitor pjene u koncentraciji 8 % na anorganskom nosaču	6,5
Natrijev alumosilikat (Zeolit 4A)	32,5
Natrijev karbonat	11,8
Natrijeva sol kopolimera od akrilne i metakrilne kiseline	5,2
Natrijev silikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,3:1)	3,4
Karboksimetilceluloza	1,3
Dietilen triamin penta (metilen fosfonska kiselina)	0,8
Optičko bjelilo za pamuk (stilbenski tip)	0,3
Natrijev sulfat	7,5
Voda	12,2
Σ	100,0

Tab.3 Sastav standardnog deterdženta IEC A*

Sastojak	w (%)
Linearni natrijev alkilbenzensulfonat prosječne duljine lanca 11,5	8,8
Etoksilirani masni alkohol C ₁₂₋₁₄ (7 EO)	4,7
Natrijev sapun (<i>tallow</i>)	3,2
Inhibitor pjene	3,9
Natrijev alumo silikat, Zeolit 4A (80 % aktivne tvari)	28,3
Natrijev karbonat	11,6
Natrijev sol kopolimera akrilne i maleinske kiseline (granulat)	2,4
Natrijev silikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,3:1)	3,0
Karboksimetilceluloza	1,2
Natrijev fosfonat/Dequest 2066, 25 % aktivne tvari)	2,8
Optičko bjelilo za pamuk (stilbenski tip)	0,2
Natrijev sulfat	6,5
Enzim proteaza (<i>Savinase</i> 8.0)	0,4
Natrijev perborat tetrahidrat (aktivni kisik 10,0-10,4 %)	20,0
Tetraacetiletildiamin, TAED (aktivna tvar 90,0-94,0 %)	3,0
Σ	100,0

Tab.4 Sastav standardnog deterdženta IEC B

Sastojak	w (%)
Linearni natrijev alkilbenzensulfonat prosječne duljine lanca 11,5	8,0
Etoksilirani masni alkohol C ₁₂₋₁₈ (14 EO)	2,9
Natrijev sapun (C ₁₂₋₁₆ : 13-26 % , C ₁₈₋₂₂ : 74-87 %)	3,5
Natrijev trifosfat	43,7
Natrijev silikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,3:1)	7,5
Magnezijev silikat	1,9
Karboksimetil celuloza (CMC)	1,2
Tetraacetiletildiamin (TAED)	0,2
Natrijev sulfat	21,0
Optičko bjelilo (diaminostilbenski tip)	0,2
Voda	9,9
Σ	100,0

Tab.5 Sastav standardnog deterdženta ECE A (ECE, *European Colourfastness Establishment*)

Sastojak	w (%)
Linearni natrijev alkilbenzensulfonat prosječne duljine lanca 11,5	9,7
Etoksilirani masni alkohol, C ₁₂₋₁₈ (7 EO)	5,2
Natrijev sapun (C ₁₂₋₁₇ : 46 %, C ₁₈₋₂₀ : 54 %)	3,6
Antipjenič (DC2-4248S)	4,5
Natrijev alumosilikat (Zeolit 4A)	32,5
Natrijev karbonat	11,8
Natrijeva sol kopolimera akrilne i maleinske kiseline (Sokalan CP5)	5,2
Natrijev silikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,3:1)	3,4
Karboksimetilceluloza	1,3
Dietilen triamin penta (metilen fosfonska kiselina)	0,8
Natrijev sulfat	9,8
Voda	12,2
Σ	100,0

Tab.6 Sastav standardnog deterdženta ECE B

Sastojak	w (%)
Linearni natrijev alkilbenzensulfonat prosječne duljine lanca 11,5	8,0
Etoksilirani masni alkohol, C ₁₂₋₁₈ (14 EO)	2,9
Natrijev sapun (C ₁₂₋₁₆ : 13-26 %, C ₁₈₋₂₂ : 74-87 %)	3,5
Natrijev trifosfat	43,7
Natrijev silikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,3:1)	7,5
Magnezijev silikat	1,9
Karboksimetilceluloza	1,2
Tetraacetiletilendiamin	0,2
Natrijev sulfat	21,2
Voda	9,9
Σ	100

Tab.7 Standardni sapun bez optičkog bjelila

Sastojak	w (%)
Soli viših masnih kiselina (PAT)	≥ 85,0
Vlaga	< 5,0
Σ	100
Zahtjevi (masa suhe tvari)	
Slobodne alkalije, Na ₂ CO ₃	maks 0,3 %
Slobodne alkalije, NaOH	maks 0,1 %
Titar mješavine masnih kiselina iz sapuna	30 °C
Jodni broj	maks 50,0

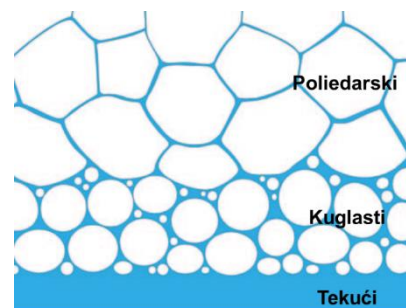
Razvoj, visina i svojstva pjene mogu se pripisati utjecaju tenzida i hidrodinamike u pranju. Uvidom u sastave standardnih deterdženata, prikazanom u tab.2-6 razvidno je da njihovu površinski aktivnu tvar (PAT) čine anionski i neionski tenzidi.

U svim formulacijama je zastupljen anionski tenzid, natrijev alkilbenzensulfonat, čiji udio varira od 8,0 do 9,7 %, dok je neionski tenzid, etoksilirani masni alkohol zastupljen u udjelu 2,9-5,2 %. Hidrofobni i hidrofilni dio neion-

skih tenzida je različit, pri čemu se duljina hidrofobnog lanca javlja u dvije varijacije (C12-14 i C12-18), a broj hidrofilnih, etilenoksidnih skupina (EO) varira od 7 do 14. Anionski tenzid, natrijev alkilbenzensulfonat se svrstava u jake pjeniče, a etoksilirani masni alkohol u srednje pjeniče. Neionske tenzide karakterizira točka zamućenja, iznad koje se ovaj tenzid svrstava u nisko pjeneće tenzide, odnosno antipjeniče.

Razvoj pjene u pranju ima i neka povoljna svojstva, npr. umanjuje

se trenje tekstilija o tekstiliju, kao i tekstilija o metalne dijelove bubnja. Međutim, na kraju procesa važno je da se u potpunosti ukloni s i iz tekstilija. To ovisi o svojstvima pjene, od kojih se ističu: visina, stabilnost, struktura i oblik mjehurića, sl.2 [26].



Sl.2 Struktura i karakteristike pjene u stupcu [26]

Kroz drenažu ili odvodnju kupelji, kuglasti oblik mjehurića postepeno prelazi u poliedarski, koji se lakše uklanja s površina u procesu pranja. Najveće teškoće se javljaju s tekućom viskoznom pjenom, koja se radi izražene sposobnosti adhezije na čvrste površine teže razbija i uklanja. Prisutnost sapuna u svim standardnim formulacijama regulira pjenu tijekom pranja. Generiranje pjene je vezano i za tvrdoću vode te je bitno sagledati vrstu bildera u formulaciji deterdženta.

Izdvojene formulacije praškastih standardnih deterdženata imaju tri tipa bildera: alumosilikat (Zeolit 4A), natrijev trifosfat i natrijev karbonat, što je razvidno iz tab.8. U ovoj tablici gdje su istaknuti bilderi, naznačena je prisutnost optičkog bjelila te primjena određene formulacije sredstva u određenim standardnim postupcima.

Važno je da se uz standardni deterdžent primijenjen u određenoj koncentraciji navede pH vrijednost otopine, kao i rok trajnosti proizvoda u primjerenim uvjetima skladištenja. Ukoliko su u sastavu standardnog deterdženta zastupljene termički nestabilnije kompo-

Tab.8 Pregled standardnih sredstava za pranje i primjena u standardnim postupcima

Deterdžent	Bilder	Optičko bjelilo	Zastupljenost u normi
IEC A	Zeolit 4A Natrijev karbonat	+	EN ISO 6330: 2000 [27]
IEC A*	Zeolit 4A Natrijev karbonat	+	EN ISO 6330: 2000 [27] IEC 60456 [28]
IEC B	Natrijev trifosfat	+	BS 5651: 1989 [29] EN ISO 10525: 1995 [30] EN ISO 26330: 1994 (ISO 6330: 1984) [27]
ECE A	Zeolit 4A Natrijev karbonat	-	EN ISO 6330: 2000 [27] EN ISO 12138 [31] EN ISO 10528: 1995 [32] EN 26330:1994 (ISO 6330: 1984) [27] EN ISO 105 C08 [33] EN ISO 105 C09 [34]
ECE B	Natrijev trifosfat	-	EN ISO 105 C06: 1997 [35] BS 5651: 1989 [29] EN ISO 10528: 1995 [32] EN 26330:1994 (ISO 6330: 1984) [27]
Standardni sapun	-	-	EN ISO 105 C01-C05 povučen i zamijenjen s EN ISO 105 C10 [36]

nente, poput natrijevog perborata tetrahidrata ili natrijevog perborata monohidrata, važno je analizirati sadržaj aktivnog kisika, te u skladu s tim eventualni gubitak aktiviteta nadoknaditi povećanjem koncentracije deterdženta.

3. Trajnost i održivost FR svojstava tekstilija kroz dizajniranje procesa pranja

Unatoč primjeni i razvoju brojnih sredstava u razvoju FR tekstilija, standardnim deterdžentima i protokolima u istraživanju i ispitivanju postojanosti učinaka, u nekim slučajevima se primjenjuju komercijalni protokoli, praškasti i tekući deterdženti za široku potrošnju te neki omekšivači [5, 37-39].

Preporuka je primijeniti industrijsko pranje za profesionalnu zaštitnu odjeću, a koje se temelji na sredstvima i opremi koje zadovoljavaju tehničko-sigurnosne uvjete i inženjerski-razvojne komponente. Proizvođači pružaju jamstvo za određeni broj ciklusa pranja, međutim u realnim uvjetima uporabni ciklus je znatno kraći. Neovisna ispitivanja potvrdila su visoki stupanj postojanosti Proban® celuloznih tekstilija na pranje, koja

ovisno o uvjetima zadovoljava 100 do 150 ciklusa pranja. Međutim, FR svojstva obrađenih tekstilija u ekstremnim uvjetima procesa pranja mogu se gubiti i nakon nekoliko ciklusa. Stoga je potrebno koristiti specifične i ciljano formulirane deterdžente i postupke koji doprinose održivosti FR učinaka i trajnosti ovih funkcionalnih tekstilija [40, 41]. Jedan od takvih produkata je specijalizirani tekući deterdžent Derval Rent, njemačkog proizvođača Kreussler, koji sadrži tri vrste neionskih tenzida. Ovdje je važno istaknuti da je u formulaciji proizvoda neionski tenzid, alkilpoliglikozid, kojeg karakteriziraju blagost i ekološke prednosti, od sirovine iz obnovljivih izvora do biorazgradivosti u otpadnim vodama u odnosu na ostale neionske


tenzide [20].

U tab.9 prikazani su sastojci ovog deterdženta i maseni udio njegovih sastojaka.

Prema specifikacijama proizvođača navodi se da je:

- izvrstan u uklanjanju pigmenata i drugih prljavština
- dobar u uklanjanju ulja, masnoća i masnih prljavština
- učinkovit u temperaturnom rasponu od 40 do 60 °C
- posebno prikladan za odjeću vatrogasaca, odjeće visoke vidljivosti, odjeće za čiste prostore, gornje odjeće
- blag radi niskog alkaliteta
- štiti tonove boja i retrorefleksiju odjeće visoke vidljivosti
- posjeduje antistatička svojstva
- su u njegovom sastavu sirovine na bazi kalija.

Tab.9 Sastav specijaliziranog tekućeg deterdženta Derval Rent [42]

Derval Rent		w (%)
etoksilirani alkoholi, C ₁₃ -C ₁₅ , razgranati i linearni		15-30
etoksilirani propilirani alkoholi, C ₁₂ -C ₁₈		5-15
alkil poliglikozid		1-5
polikarboksilati		1-5
kalijev hidroksid		1-5
etanol		1-5
mirisi		< 1

Tab.10 Odabrane norme za njegu i održavanje FR zaštitne odjeće [40]

Norma	Područje primjene
ASTM F1449 – 08 [41]	Standardni protokol za industrijsko pranje odjeće s FR i termičkim svojstvima te odjeće otporne na utjecaj svjetla.
ASTM F2757 – 09 [44]	Standardni protokol za njegu odjeće s FR svojstvima te odjeće otporne na utjecaj svjetla u kućanstvu.
CEN/TR 14560: 2003 [45]	Standardni protokol za industrijsko pranje FR odjeće.
ISO/TR 2801: 2007 (AS/NZS 2801: 2008) [46]	Odjeća za zaštitu od topline i plamena – Opće preporuke za izbor, njegu i uporabu zaštitne odjeće.
NFPA 1851 [47]	Odabir, njega i održavanje zaštitne opreme za vatrogasce.
NFPA 1855 [48]	Odabir, njega i održavanje zaštitne opreme za spasioce.
NFPA 2112 [49]	FR odjeća za industrijske namjene u zaštiti od bljeska.
NFPA 2113 [50]	Standard za izbor, njegu, uporabu i održavanje FR odjeće za zaštitu industrijskog osoblja od kratkotrajnih izlaganja toplini.
EN ISO 15797 [51]	Tekstilije - Postupci industrijskog pranja i oplemenjivanja za ispitivanje radne odjeće.

ASTM (American Society for Testing and Materials)

AS/NZS (The Joint Australian Standard/New Zealand Standards)

NFPA (National Fire Protection Association)

Tab.11 Specifikacije za industrijsko pranje prema NFPA 2112 za ispitivanje postojanosti FR tekstilija [40]

Operacija	T (°C)	t (min)	Razina vode	Količina/masa suhog rublja (g/kg)
Stanka	66	10	Niska	
Natrijev metasilikat, Na ₂ SiO ₃ ili ekvivalent				17
Natrijev trifosfat				11
Tergitol™-15.S.9* ili ekvivalent				
Ispust		1		
Pranje	66	5	Niska	
Ispust		1		
Ispiranje	57	2	Visoka	
Ispust		1		
Ispiranje	48	2	Visoka	
Ispust		1		
Ispiranje	38	2	Visoka	
Ispust		1		
Neutralizacija	38	5	Niska	
Natrijev silikofluorid				6
Ispust		1		
Centrifugiranje		5		

Proizvod ima dodatne certifikate:

- liste VAH (Der Verbund für Angewandte Hygiene)/DGHM (Die Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie) dezinfekcijski učinak – primjenjiv u koncentraciji 2 ml/L Derval Rent uz Ottalin Peracet (bjelilo na bazi peroctene kiseline) na temperaturi 60 °C uz OK 1:4 u vremenu 10 min,
- DuPont osobne zaštitne tekstilije
- Nomex®
- HuPF za odjeću za vatrogasce.

VAH (Der Verbund für Angewandte Hygiene / The Association of Applied Hygiene) DGHM (Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie/ German Society for Hygiene and Microbiology)

HuPF (njemačka skraćenica za Manufacturing and Testing Description for a Universal Fire-Resistant Clothing) [43].

Postoji nekoliko normi koje propisuju postupke njege i održavanja različitih vrsta FR zaštitne odjeće, čija vatrootpornost je postignuta kroz obradu FR sredstvima ili

izborom sirovina (inherentne), tab.10 [40].

NFPA 2112 se primjenjuje za ispitivanje postojanosti FR tekstilija prije i nakon 100 ciklusa pranja i sušenja. Protokol pranja po ovoj normi koristi se za jako uprljanu odjeću i koristi se izrazito alkalna medij za pranje, tab.11 [40].

Specifičnost nekih formulacija deterdženata se očituje u visoko alkalnom mediju (pH 12,6) koji potječe uglavnom od natrijevog metasilikata (Na₂SiO₃) i natrijevog trifosfata (Na₅P₃O₁₀).

Tab.12 Svojstva neionskog tenzida Tergitol™-15-S-9 (sekundarni alkohol etoksilat, sinonim: nonil fenol polietilenglikol, trgovački produkt: Triton)

EO (mol)	9	<p style="text-align: center;">$n+m=2-6$</p>
Površinska napetost (mN/m) 1 %, 25 °C	30	
Točka zamućenja (°C)	60	
HLB	13,3 (dobra moć pranja)	
cmc (ppm)	52	
Visina pjene, prema Ross-Milesu (mm), otopina 0,1 %, 25 °C Početna/5 min	124/43	
Biorazgradivost (OECD)	dobra	

EO (broj etilen oksidnih skupina)

OECD (The Organisation for Economic Co-operation and Development)

Tab.13 Strojevi, sredstva i postupci pranja prema EN ISO 15797

Strojevi	Sredstva
za pranje s bubnjem/centrifuga V = 220 do 250 L punjenje 15-25 kg	<ul style="list-style-type: none"> - standardni deterdžent (s optičkim bjelilom) - standardni deterdžent (bez optičkog bjelila) - sredstva za bijeljenje (na bazi klora, na bazi kisika) - voda (°DH, pH, c_{Fe/Mn/Cu}, T)
sušenje	
A) bubnjasti sušionik OP 1:25 – 1:35 T = 90 °C	
B) tunelski sušionik T = 155 °C t = 4 min p* = 2-5 bara <i>*para za prskanje</i>	

U tabličnom prikazu protokola pranja nakon alkalija dodaje se neionski tenzid, Tergitol™-15 S9. Ovaj tenzid pripada skupini sekundarnih alkohol etoksilata ili sekundarnih etoksiliranih alkohola, čija su svojstva detaljno razrađena u tab.12. Prikazana svojstva neionskog tenzida u potpunosti ispunjavaju tehničko-primjenske zahtjeve za zadržavanje FR svojstava.

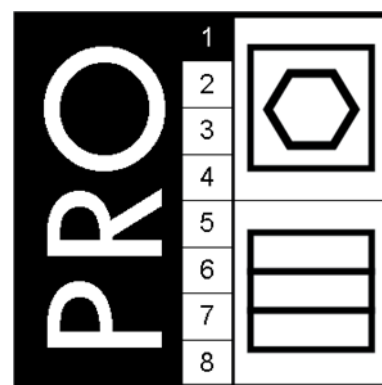
Ekološka prihvatljivost koja se očituje kroz dobru biorazgradivost je njegova dodatna prednost u odnosu na neke druge tenzide slabije biorazgradivosti. Točka zamućenja iznosi 60 °C, što ukazuje na približnu radnu temperaturu, pri kojoj se može ostvariti dobra moć pranja, iskazana kroz hidrofilno/lipofilni balans, HLB 13,3.

U tab.13 su istaknute neke značajke norme EN ISO 15797 za

radno zaštitnu odjeću, koja obuhvaća i FR proizvode [51]. Ova norma povezana je s normom ISO 30023 [52], koja obuhvaća grafičke simbole koji se koriste za označavanje radne i zaštitne odjeće te omogućavaju informacije o prihvatljivosti profesionalnog industrijskog pranja u skladu s normom EN ISO 15797. Putem simbola specificirana je primjena u razvrstavanju tekstilija potencijalno prihvatljivih za industrijsko pranje, koje obuhvaća postupke: pranje, bijeljenje, tunelsko oplemenjivanje (finišer) i sušenje u bubnju nakon pranja, sl.3.

Norma EN ISO 15797 definira:

- strojeve za pranje
 - omjer punjenja
 - kvalitetu vode
 - deterdžent, bjelila
 - programe, procesne parametre.
- U okviru norme definirano je 8 postupaka pranja, 4 postupka za



Sl.3 Grafički simboli prema ISO 30023

tekstilije od pamuka i 4 za tekstilije u mješavini poliester/pamuk. Ova norma obuhvaća i posebno formuliran standardni deterdžent, koji je kvalitativno i kvantitativno specificiran u tab.14 i 15. Uvid u sastav deterdženta pokazuje da je udio površinski aktivne tvari (PAT), unutar čega anionskog tenzida u izuzetno niskom udjelu (0,43 %) te neionskog tenzida u razmjerno visokom udjelu (6 %).

Tab.14 Sastav standardnog deterdženta s optičkim bjelilom

Komponenta	w (%)
Natrijev alkilbenzensulfonat (C-12), ABS-Na	0,42
Neionski tenzid (C _{13/15} 7 EO ili C _{12/14} 7 EO)	6,0
Natrijev citrat dihidrat	5,0
Na sol hidroksietandifosfonske kiseline (HEDP)	1,0
Metasilikat (anhidrirani)	42,3
Polimer (polimaleinska kiselina)	2,0
Inhibitor pjene (ester fosforne kiseline)	3,0
Natrijev karbonat (Na ₂ CO ₃)	39,5
Optičko bjelilo	0,3
Voda	0,48
Σ	100,00

Tab.15 Sastav standardnog deterdženta bez optičkog bjelila

Komponenta	w (%)
Natrijev alkilbenzensulfonat (C-12), ABS-Na	0,43
Neionski tenzid (C _{13/15} 7 EO ili C _{12/14} 7 EO)	6,0
Natrijev citrat dihidrat	5,0
Na sol hidroksietandifosfonske kiseline (HEDP)	1,0
Metasilikat (anhidrirani)	42,6
Polimer (polimaleinska kiselina)	2,0
Inhibitor pjene (ester fosforne kiseline)	3,0
Natrijev karbonat (Na ₂ CO ₃)	39,5
Voda	0,48
Σ	100,00

Tab.16 Sredstva za bijeljenje

Sredstva za bijeljenje	Koncentracija
Peroctena kiselina	4 g/L Octena kiselina (4-5 %) Vodikov peroksid (20-30 %)
Natrijev hipoklorit	2 g/L (150 g/L)
Vodikov peroksid	4 g/L (20-30 %)

Tab.17 Zahtjevi za kvalitetu vode

Parametar	Vrijednosti
Tvrdoća mg/L ili ppm CaCO ₃	≤ 100
pH	6,0-7,5
Fe (mg/L)	0,1
Mn (mg/L)	0,03
Cu (mg/L)	0,05
T (°C)	15 ± 5

Prisutnost metasilikata i natrijevog karbonata može implicirati povišen alkalitet ove formulacije, pH 12-13.

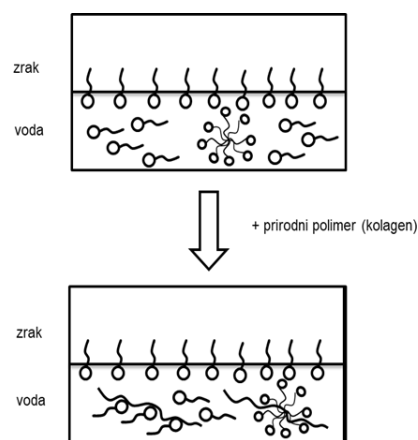
Sredstva za bijeljenje nisu ugrađena u sastav deterdženta već se prema EN ISO 15797 doziraju kao zasebne komponente unutar 8 opisanih postupaka, tab.16.

Norma propisuje i kvalitetu vode, tab.17, kao značajan parametar u ispitivanju postojanosti, što je važan procesni parametar za FR tekstilije.

Najčešći broj ciklusa za ispitivanje postojanosti je 10, pri čemu se nakon 1., 5. i 10. ciklusa izuzimaju uzorci i analiziraju kroz usporedbu s neopranim (0) uzorkom.

4. Produljenje uporabnog ciklusa FR tekstilija u pranju

Deterdženti sadrže brojne organske i anorganske tvari koje mogu ostaviti taloge, depozite ili rezidue, što može imati za posljedicu začepljenje pora u tkanini. Većina otopina deterdženata je alkalna (pH 9-13), što je neophodno radi uklanjanja mrlja i drugih kontaminanata s tekstilija. S obzirom na visoki alkalitet kupelji za pranje, neophodno je potpuno neutralizirati zaostale alkalije, koje mogu izazivati iritacije kože i druge sekundarne probleme [53, 54]. Potpuna neutralizacija svih alkalnih tragova u komercijalnom pranju se provodi dodatkom kiseline, što je potrebno pratiti kroz analizu pH i vodljivosti vodenog ekstrakta [5, 55-57]. Potencijalan iritirajući učinak tenzida i drugih komponenti može se umanjiti dodatkom specijalnih bio polimera na bazi kolagena, sl. 4 [57, 58]. Interakcija biopolimera s molekulama tenzida i njihovim micelama može utjecati na nespecifičnu adsorpciju anionskih tenzida na površinu tekstilija. Tako specifično orijentiran polimer smanjuje tendenciju taloženja anorganskih i organskih taloga, koji mogu utjecati na smanjenje FR svojstava.



Sl.4 Interakcija anionskog tenzida i biopolimera na bazi kolagena u otopini [58]

Bilderi, poput sode, koji djeluju na temelju taloženja u pranju, mogu taložiti netopive Ca i Mg soli unutar ili na površini vlakna. Takvi talozi, ovisno o koncentraciji, položaju i kemijskoj konstituciji mogu izazivati različite neželjene učinke poput:

- očigledne promjene tona
- smanjenja uporabne vrijednosti
- gubitka ili smanjenja FR svojstava
- nepovoljne promjene mehaničkih svojstava i opipa.

U standardnim deterdžentima IEC B i ECE B kao bilder je zastupljen natrijev trifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) koji s kalcijevim ionima tvori stabilan vodotopivi kompleks ($\text{CaNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$), pri čemu pokazuje izvrsna svojstva sekvestriranja.

Kad se pamučne tekstilije peru u ciklusima s niskim koncentracijama deterdženta, pa posljedično i s malim udjelom bildera – natrijevog trifosfata, na materijalu se može taložiti značajna količina netopivog taloga kalcijevog fosfata, $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ [20].

Rezultati provedenih istraživanja su pokazala da u nekim slučajevima čak 25 % mase tkanine pripada fosfatnom pepelu [10]. Kad se pamučna tkanina s visokim sadržajem fosfatnog pepela pogleda mikroskopski, na površini vlakna se uočava mala ili gotovo nikakva prisutnost anorganskih taloga. Međutim, analiza pepela ukazuje na potpuni anorganski skelet strukture vlakna, temeljem čega se može zaključiti da se netopivi fosfati talože unutar vlakna, učestalije nego da se talože na površinu vlakna, sl.5.

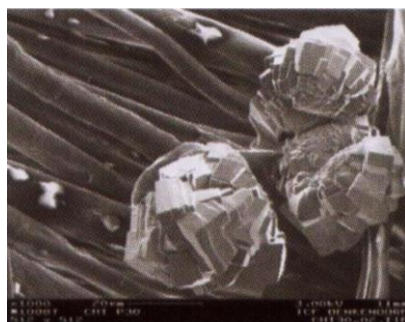
Proces uzastopnog ispiranja hladnom vodom te ponovno kvašenje u kupelji za pranje koja sadrži fosfatne ione uvjetuje njihovu akumulaciju na pamučna vlakna. Povećana raspršenost ovih anorganskih taloga može uvjetovati i promjenu tona obojenih tkanina. Različito od kalcijevog fosfata, kalcijev karbonat se taloži akumulacijom na površini uz tendenciju

nagomilavanja na površini vlakna, sl.6.

Relativno male količine (ispod 5 %) mogu se vidjeti pod mikroskopom kao kristalni oblici kalcita (CaCO_3), koji daje neugodan ljepljiv opip. Kalcit je blago abrazivan, što utječe da se upotrebna vrijednost tekstilija redovito opranih u sredstvima koja sadrže karbonate u odnosu na fosfatne značajno smanjuje.



Sl.5 SEM snimka zemnoalkalijskog finokristaliničnog taloga iz kupelji koja ne sadrži karbonate, povećanje 1000x [59]



Sl.6 SEM snimke zemnoalkalijskih taloga - mikrokristali kalcija i magnezija (maseni udio 1:1) iz kupelji koja sadrži karbonate, povećanje 1000x [59]

Rast kalcita na površini vlakna je vjerojatniji nego unutar vlakna, što se može objasniti činjenicom da je rast kalcitnih kristala relativno spor i lagano je kontaminiran drugim ionskim vrstama u otopini za pranje. Početno visoka koncentracija kalcijevih iona u suhom vlaknu je značajno smanjena razrjeđivanjem i ionskom izmjenom s natrijevim ionima, prije nego se taloženje kalcita dogodi. Usporeni rast kalcita i posljedično usporeno snižavanje koncentracije slobodnih iona kalcija u otopini za pranje, čini natrijev karbonat

slabijim bilderom u sredstvima za pranje.

Postoji opasnost taloženja Ca/Mg iona s tenzidima i sapunima, a tendencija generiranja teško topivih taloga sa sapunima je češći problem. Stoga je važno u formulaciju deterdženta ugraditi kvalitetan bilder, koji će omogućiti generiranje kalcijevih ili magnezijevih sapuna, koji mogu tvoriti zapaljive naslage [10]. Talozenje kalcijevih i magnezijevih sapuna je prisutno u sustavima siromašnim bilderima, jer se sapuni i drugi anionski tenzidi ireverzibilno talože prije nego što bilder djeluje. Posljedica taloženja ovih supstanci na veliku aktivnu površinu celuloznih tekstilija je hidrofobnost, sklonost požućenju i neugodan miris. Obilna količina sapunskih taloga smanjuje učinak obrade protiv gorenja i povećava gorivost tekstilija. Dodatna prednost kvalitetnog bildera opravdava činjenica da je sapun zastupljen u sastavu većine kvalitativno i kvantitativno specificiranih standardnih, tab.2-8, a i deterdženata za široku potrošnju.

Učinak tenzida se smanjuje u tvrdoj vodi. Anionski tenzidi još uvijek dominiraju u formulacijama deterdženata zbog jednostavne nabave, niske cijene i izvrsnih svojstava. Istražena su tri anionska tenzida: natrijev lauril benzen sulfonat (nisko cjenovni i najrašireniji u primjeni), metil ester sulfonat (MES, novija generacija „zelenih“ tenzida) i alkohol eter sulfat (AES, koji ima dobra svojstva u primjeni) u kombinaciji s neionskim tenzidom i oksalatnim bilderom. S obzirom na poznat sinergijski učinak kombinacije anionskog i neionskog tenzida, u ovom istraživanju je primijenjen etoksilirani alkohol s 9 EO skupina, koji je raširen primjeni. Natrijev oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) se kao organska sol koristi kao kelat, reducens i sredstvo za vezanje metala u pripremnim procesima oplemenjivanja

tekstila [60, 61]. Dodatna prednost ove organske soli u odnosu na konvencionalne bildere (trifosfatne, alumosilikatne) je dobar sinergijski učinak s enzimima (posebno lipazom) te nekim tenzidima na kojima se temelji suvremena kemija u pranju. Istraživanja su pokazala da je natrijev oksalat učinkovit u vezanju kalcija iz tekstila i prljavština, a da posjeduje i odlična sinergijska svojstva s različitim tenzidima u različitim uvjetima pranja [62]. Ove činjenice otvaraju mogućnost da se upravo ovaj biler ugradi u standardne deterdžente, čime se može smanjiti utjecaj sapunskih i tenzidnih taloga na smanjenje FR učinaka.

4. Zaključak

U radu su kroz značaj čimbenika Sinnerova kruga u procesu pranja istaknute značajke standardnih deterdženata i standardnih protokola za analizu postojanosti s naglaskom na FR tekstilije. Ukazani su potencijalni rizici u pranju ovih tekstilija primjenom postojećih standardnih deterdženata. Date su smjernice za sastav formulacija deterdženata kako bi se osigurala trajnost FR učinaka kroz višestruke cikluse pranja i povećao njihov uporabni ciklus.

Zahvala

Dio istraživanja proveden je na opremi kupljenoj u okviru projekta KK.01.1.1.02.0024 Modernizacija infrastrukture Znanstveno-istraživačkog centra za tekstil (MI-TSRC).

Dio rezultata prikazanih u radu proizašao je iz projektnog zadatka „Smjernice za poboljšanje formulacija deterdženata za pranje vatrootpornih tekstilija“ izrađenog u okviru posljediplomskog

doktorskog studija Tekstilna znanost i tehnologija Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta u akad. god. 2019./2020. prihvaćenog (27.11.2020.) od strane Vijeća doktorskog studija Tekstilna znanost i tehnologija na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu.

Literatura:

- [1] Alongi J. *et al*: Update on Flame Retardant Textiles: State of the Art, Environmental Issues and Innovative Solutions, A Smithers Group Company, 2013., 148-152
- [2] Golob, V.: Vrednotenje lastnosti barvil in obarvanih tekstilij, u knjizi Interdisciplinarnost barve, Društvo koloristov Slovenije, Maribor 2003., 395-396, 405-407
- [3] Kim S.J., J. Jang: Synergistic UV-Curable Flame-retardant Finish of Cotton Using Comonomers of Vinylphosphonic, *Fibers and Polymers* 18 (2017.) 12, 2328-2333
- [4] Magovac E., S. Bischof: Non-halogen FR treatment of cellulosic textiles, *Tekstil* 64 (2015.) 9-10, 298-309
- [5] Nooralian Z. *et al*: Fabrication of a multifunctional graphene/polyvinylphosphonic acid/cotton nanocomposite via facile spray layer-by-layer assembly, *RSC Advances* 6 (2016.) 28, 23288-23299
- [6] Yang C.Q., E.D. Weil: Flame retardant Textiles, in *Functional protective textiles* (S. Bischof), University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Zagreb 2012.
- [7] Zhou X., K. Chen, H. Yi: Synthesis and application of a formaldehyde-free flame retardant for bamboo viscose fabric, *Textile Research*

Journal 84 (2014.) 14, 1515-1527

- [8] Shafizadeh F., Y. L. Fu: Pyrolysis of Cellulose, *Carbohydrate Research* 29 (1973.) 113-122
- [9] Bergstrand M.: 'United Nations - Uniting Professions? Restoring the U.N. Building', in *Multidisciplinary Conservation. A Holistic View for Historic Interiors* ICOM-CC Interim Meeting, Ministry of Culture, Rome 2010.
- [10] Carr C.M.: *Chemistry of the Textile Industry*, Blackie Academic & Professional, London 1995.
- [11] Horrocks A.R.: Flame retardant finishing of textiles, *Review Progress Coloration* 16 (1986.) 3, 62-66
- [12] Horvat J., A. Regent: *Osobna zaštitna oprema*, Veleučilište u Rijeci, Rijeka 2009.
- [13] Basyigit Z.O., D. Kut: Formaldehyde-free and halogen-free flame retardant finishing on cotton fabric, *Tekstil ve Konfeksiyon* 28 (2018.) 4, 287-293
- [14] Yasin S. *et al*: In situ degradation of organophosphorus flame retardant on cellulosic fabric using advanced oxidation process: A study on degradation and characterization *Polymer degradation and stability* 126 (2016.) 1-8
- [15] Bischof S., D. Katović, S. Flinčec Grgac: Characterisation of N-Methylol dimethyl phosphonopropionamide (MDPA) and Citric Acid FR Bonding System, *AATCC Review* 12 (2012.) 1, 54-59
- [16] Sinner H.: Über das Waschen Mit Haushaltwaschmaschinen: In Welchem Umfange Erleichtern Haushaltwaschmaschinen und -Geräte das Wäschehaben Im Haushalt? Haus + Heim-Verl, Hamburg 1960.

- [17] Zoller U.: Handbook of detergents, Part E, Applications, Taylor & Francis Group, LLC, 2009., E.: Laundry Detergents, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002
- [18] Hauthal H.G.: Washing at Low Temperatures—Saving Energy, Ensuring Hygiene, Tenside Surfactants Detergents 49 (2012) 2, 171-177
- [19] Sinnerov krug: <https://molletta.ru/kto-pridumal-krug-sinnera/>, pristupljeno 20.2.2020.
- [20] Soljačić I., T. Pušić: Njega tekstila, I. dio - Čišćenje u vodenom mediju, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb 2005
- [21] Pušić T.: Ekološke smjernice u tehnologiji pranja tekstilija, I. međunarodna konferencija „Cjeloviti pristup okolišu“, Štrkalj, A., Glavaš, Z., Kalambura, S. (ur.), Sisak: Udruga za promicanje cjelovitog pristupa okolišu, Sisak 2018., 612-621
- [22] Bao W. *et al.*: Optimizing a laundering program for textiles in a front-loading washing machine and saving energy, *Journal of Cleaner Production* 148 (2017.) 415-421
- [23] James Heal web. <https://www.james-heal.co.uk/test-material/detergents/>, pristupljeno 25.2.2020.
- [24] Hilgers T.: IEC 60456 Test Materials: Detergent / Test Loads, Eletros, IEC 60456 Workshop, Sao Paulo 2008
- [25] AS/NZS 2040.1:2021: Performance of household electrical appliances - Clothes washing machines Methods for measuring performance, energy and water consumption
- [26] Foam guideline, https://www.tegewa.de/en/wpcontent/uploads/sites/2/2019/05/2007_12_20_Foam_eng1.pdf, pristupljeno 20.2.2020.
- [27] EN ISO 6330: 2021: Textiles — Domestic washing and drying procedures for textile testing
- [28] IEC 60456:2016: Clothes washing machines for household use - Methods for measuring the performance
- [29] BSI - BS 5651:1978: Method for Cleansing and wetting procedures for use in the assessment of the effect of cleansing and wetting on the flammability of textile fabrics and fabric assemblies
- [30] EN ISO 10525:1997: Counterbalanced trucks handling freight containers of 6 m (20 ft) length and above — Additional stability tests
- [31] EN ISO 12138:2017: Textiles — Domestic laundering procedures for textile fabrics prior to flammability testing
- [32] EN ISO 10528:1995. Textiles — Commercial laundering procedure for textile fabrics prior to flammability testing
- [33] EN ISO 105-C08:2010: Textiles — Tests for colour fastness — Part C08: Colour fastness to domestic and commercial laundering using a non-phosphate reference detergent incorporating a low-temperature bleach activator
- [34] EN ISO 105-C09:2003: Textiles — Tests for colour fastness — Part C09: Colour fastness to domestic and commercial laundering — Oxidative bleach response using a non-phosphate reference detergent incorporating a low temperature bleach activator
- [35] EN ISO 105-C06:2010: Textiles - Tests for colour fastness. Colour fastness to domestic and commercial laundering
- [36] ISO 105-C10:2006: Textiles — Tests for colour fastness — Part C10: Colour fastness to washing with soap or soap and soda
- [37] Ma S. Y. *et al.* Eco-friendly, efficient and durable fireproof cotton fabric prepared by a feasible phytic acid grafting route, *Cellulose* 28 (2021.) 3887–3899
- [38] Chen W. *et al.*: The Durability of Flame Retardant and Thermal Protective Cotton Fabrics during Domestic Laundering, *Advanced Materials Research Online* 441 (2012.) 255-260
- [39] Nazaré S. *et al.*: National Institute of Standards and Technology -NIST Technical Note 1751: Accelerated Weathering of Firefighter Protective Clothing Containing Melamine Fiber Blends, 2012
- [40] Nayaknnis R., S. Ratnapandian: Care and Maintenance of Textile Products Including Apparel and Protective Clothing, CRC Press, Taylor and Franciss Group, London, 2018.
- [41] ASTM F1449 – 08(2015) Standard Guide for Industrial Laundering of Flame, Thermal, and Arc Resistant Clothing
- [42] ...: https://en.kreussler-chemie.com/products/product.html?tx_krproducts_products%5Bproduct%5D=108&tx_krproducts_products%5Bcontroller%5D=product&cHash=f1ae840ae207137d52909f77f4d80191, pristupljeno 27.4.2020.
- [43] ...: <https://www.hohenstein.com/en/certification/certification-of-ppe/>, pristupljeno 27.4.2020.
- [44] ASTM F2757 - 09(2016) Standard Guide for Home Laundering Care and Maintenance of Flame,

- Thermal and Arc Resistant Clothing
- [45] CEN/TR 14560:2018: Guidance for selection, use, care and maintenance of protective clothing against heat and flame
- [46] ISO/TR 2801:2007: Clothing for protection against heat and flame — General recommendations for selection, care and use of protective clothing
- [47] NFPA 1851: 2020: Standard on Selection, Care, and Maintenance of Protective Ensembles for Structural Fire Fighting and Proximity Fire Fighting
- [48] NFPA 1855:2013: Standard on Selection, Care, and Maintenance of Protective Ensembles for Technical Rescue Incidents
- [49] NFPA 2112:2018: Standard on Flame-Resistant Clothing for Protection of Industrial Personnel Against Short-Duration Thermal Exposures from Fire
- [50] NFPA 2113:2012: Standard on Selection, Care, Use, and Maintenance of Flame-Resistant Garments for Protection of Industrial Personnel Against Short-Duration Thermal Exposures from Fire
- [51] ISO 15797:2017: Textiles — Industrial washing and finishing procedures for testing of workwear
- [52] ISO 30023:2021: Textiles — Qualification symbols for labelling workwear to be industrially laundered
- [53] Arild A.H. et al.: An Investigation of Domestic Laundry in Europe: Habits, Hygiene and Technical Performance, SIFO, Statens Institut for Forbruksforskning Stensberggata, Norway 2003.
- [54] Soljačić I., T. Pušić: Tekstil i ekologija, Zbornik radova 4. međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje Tekstilna znanost i gospodarstvo, Zagreb 2011., 3-12
- [55] Annis P.: Understanding and improving the durability of textiles, Elsevier 2012
- [56] Pušić T. i sur.: Pojava iritativnog tekstilnog dermatitisa uzrokovanog nošenjem radne odjeće, *Tekstil* 54 (2005.) 1, 20-26
- [57] Seweryn A.: Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice, *Colloid and Interface Science* 256 (2018.) 242-255
- [58] Klimaszewska E. et al.: Reduction of Irritation Potential Caused by Anionic Surfactants in the Use of Various Forms of Collagen Derived from Marine Sources in Cosmetics for Children, *Tenside Surf. Det.* 56 (2019.) 3, 180-187
- [59] Hohenstein Institute Report, Nr. 128
- [60] Chaiyo N. et al.: Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 107 (2011.) 1023-1029
- [61] Yu B., W. Wang, Z. Cai: Application of sodium oxalate in the dyeing of cotton fabric with reactive red 3BS, *Journal of Textile Institute* 105 (2014.) 321-326
- [62] Li C. et al.: A New Route for Indirect Mineralization of Carbon Dioxide–Sodium Oxalate as a Detergent Builder, *Science Report* 9 (2019.) 1, 1-9.

SUMMARY

Guidelines for improving the formulation of detergents for washing flame-retardant textiles

T. Kaurin, T. Pušić

The resistance of flame-retardant (FR) textiles to washing depends on processing conditions, maintenance, use, wearing and storage. Sustainability imposes the need to extend their life cycle while maintaining technological characteristics, degree and level of FR protection, shape, dimensions, comfort and appearance. In the washing process of these textiles, it is necessary to remove stains and ensure a sufficient level of hygiene. In many cases, the use of high temperatures, excessive amounts of detergent and air treatments to remove soil, stains and odors can significantly impair their functional and aesthetic properties. Additionally, detergents containing surfactants, alkalis, bleaches, fragrances, softeners and other additives can leave residues on the surface of treated textiles, which in some cases are a potential cause of user skin irritation. This paper is focused on the significance of Sinner's circle factors in the FR textile washing process, where the emphasis will be placed on the significance of detergents, which makes it possible to maintain durability.

Keywords: textile, fire protection, washing, detergent

University of Zagreb

Faculty of Textile Technology

Zagreb, Croatia

University of Zagreb Faculty of Textile Technology

Zagreb, Croatia

e-mail: tea.kaurin@tf.unizg.hr

Received March 30, 2021

ZUSAMMENFASSUNG

Richtlinien zur Verbesserung der Formulierung von Waschmitteln für das Waschen von flammhemmenden Textilien

Die Waschbeständigkeit von flammhemmenden Textilien hängt von den Verarbeitungsbedingungen, der Pflege, dem Gebrauch, dem Verschleiß und der Aufbewahrung ab. Nachhaltigkeit erfordert eine Verlängerung des Lebenszyklus unter Beibehaltung der technologischen Eigenschaften, des Grades und des Niveaus des Flammschutzes, der Form, der Abmessungen, des Komforts und des Aussehens. Beim Waschen dieser Textilien ist es notwendig, Flecken zu entfernen und ein ausreichendes Maß an Hygiene zu gewährleisten. In vielen Fällen können hohe Temperaturen, übermäßige Mengen an Reinigungsmitteln und Luftbehandlungen zur Entfernung von Schmutz, Flecken und Gerüchen ihre funktionellen und ästhetischen Eigenschaften erheblich beeinträchtigen. Darüber hinaus können Reinigungsmittel, die Tenside, Alkalis, Bleichmittel, Duftstoffe, Weichmacher und andere Additive enthalten, Rückstände auf der Oberfläche behandelte Textilien hinterlassen, was in einigen Fällen eine potenzielle Ursache für die Hautreizung von Benutzern darstellt. Diese Arbeit konzentriert sich auf die Bedeutung der Faktoren des Sinner'schen Kreises im Waschprozess von flammhemmenden Textilien, wobei der Schwerpunkt auf der Bedeutung von Waschmitteln liegt, die den Erhalt der Haltbarkeit ermöglichen.