Utjecaj predobrade celuloznog materijala s H2O2 na vezivanje ekološki povoljnijeg sredstva za smanjenje gorivosti

Biruš, Tea-Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:414716

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ PREDOBRADE CELULOZNOG MATERIJALA S H_2O_2 NA VEZANJE EKOLOŠKI POVOLJNIJEG SREDSTVA ZA SMANJENJE GORIVOSTI

Tea-Dora Biruš

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Studij: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo (TTI)

Smjer: Tekstilna kemija, materijali i ekologija (TKME)

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ PREDOBRADE CELULOZNOG MATERIJALA S H_2O_2 NA VEZANJE EKOLOŠKI POVOLJNIJEG SREDSTVA ZA SMANJENJE GORIVOSTI

Mentor:

doc. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac

Tea-Dora Biruš

Zagreb, rujan 2017.

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet,
Prilaz baruna Filipovića 28a, 10 000 Zagreb
Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju

Broj stranica:	28
Broj tablica:	4
Broj slika:	10
Broj jednadžbi:	7
Broj literaturnih izvora:	29

Povjerenstvo za ocjenu i obranu završnog rada:

1. Prof. dr.,sc. Tanja Pušić predsjednik
2. Doc. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac, član
3. Prof. dr. sc. Branka Vojnović, član
4. Doc. dr. sc. Anita Tarbuk, zamjenik člana

Zahvala

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Sandri Flinčec Grgac na stručnom vodstvu, razumijevanju i pomoći prilikom izrade završnog rada.

Također, zahvaljujem se stručnoj suradnici Rajni Malinar na brojnim savjetima, pomoći pri izradi ovog rada te na susretljivosti.

Tea-Dora

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju Tekstilno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u sklopu projekta Hrvatske zaklade zaznanost (HRZZ), br. 9967 Napredni tekstilni materijali dobiveni ciljanom modifikacijom površine (ADVANCETEX)

SAŽETAK

Mnogi tekstilni proizvodi podložni su zapaljenju, prvenstveno celulozni od kojih je potrebno zbog velike zastupljenosti izdvojiti pamuk. Pamučno vlakno je zapaljivo i lako gori te nastavlja gorjeti i izvan direktnog plamena. Zbog sve većih zahtjeva postavljenih na tekstilne materijale provode se različite obrade kojima bi se poboljšala svojstva. Cilj ovog rada je bio ispitati utjecaj predobrade u vodikovom peroksidu na vezivanje celuloznog materijal s hidroksifunkcionalnim bezhalogenidnim organofosfornim spojem (HFOP) u svrhu postizanja smanjene gorivosti. Navedeni HFOP je ekološki prihvatljiv te se koristi za postizanje negorivosti poliuretanskih pjena. U svrhu boljeg vezivanja korišten je ekološki povoljniji umreživač koji je u ranijim istraživanjima pokazao dobro svojstvo umrežavanja s komercijalnim sredstvom za postizanje negorivosti celuloznih materijala.

Nakon obrade i provedenog ciklusa pranja provedena su mehanička ispitivanja uzoraka koji jasno ukazuju da vodikov peroksid smanjuje čvrstoću u odnosu na uzorke neobrađene vodikovim peroksidom. Također je provedeno mjerenje graničnog indeksa kisika iz čijih se vrijednosti vidi da uzorci predobrađeni vodikovim peroksidom imaju viši LOI odnosno smanjenu gorivost nakon provedenog procesa ispiranja no nakon provedenog ciklusa pranja LOI vrijednosti uzoraka pripremljenih uz predobradu s H2O2 i bez predobrade su izjednačene.

Ključne riječi: celulozni materijal, vodikov peroksid, ekološki prihvatljiv hidroksifunkcionalni bezhalogenidni organofosforni spoj, mehanička svojstva, granični indeks kisika

SADRŽAJ

1.UVOD 1
2.TEORIJSKI DIO 2
2.1. Celulozna vlakna 2
2.1.1. Kemijska građa celuloze 2
2.1.2. Nadmolekularna struktura 3
2.1.3. Svojstva 4
2.2. Pamuk 4
2.3. Gorenje 5
2.3.1. Zapaljivost tekstilnog materijala 6
2.4. Proces gorenja celuloznog materijala 6
2.4.1. Uloga usporivača gorenja 9
2.4.2. Obrada sredstvima koja sadrže fosfor 10
2.5. Vodikov peroksid 10
2.5.1. Izbjeljivanje 11
2.6.Ekološki osvrt 13
3.EKSPERIMENTALNI DIO 15
3.1. Materijal 15
3.2. Opis metode rada 16
3.3. Metode obrade u fularu 17
3.4. Prekidna čvrstoća 18
3.5. Određivanje graničnog indeksa kisika prema ASTM D 2863-97 19
4. REZULTATI I RASPRAVA 22
5.ZAKLJUČAK 25
6.LITERATURA 26

1.UVOD

Kroz čitavu povijest laka zapaljivost celuloznih materijala smatrala se velikim problemom što je dovelo do istraživanja početkom 19. i tijekom 20. stoljeća o tvarima kojima bi se oblagale celulozne tkanine u svrhu smanjenja gorenja ukoliko se ne bi moga u potpunosti spriječiti. Tadašnja sredstva organofosforni spojevi temeljeni na umrežavanju kondenzata tetrakis˙(hidroksimetil)fosfonijevih soli i uree, derivati N-akril supstituiranih fosfonopropionamida, antimon-organohalogeni spojevi i klorirani parafinski voskovi bili su vrlo učinkoviti, ali su se pokazali nepostojani na pranje što im je bio glavni nedostatak. Tekstilni proizvodi često su podložni zapaljenju, što može dovesti do požara s velikom materijalnom štetom i velikim brojem ljudskih žrtava. Najčešće korišteni materijal i prisutan u mješavinama s različitim sintetskim vlaknima je pamuk koji je lako zapaljiv. Povećanjem opasnosti od gorenja na tekstilne materijale se postavljaju sve veći zahtjevi na postojanu obradu protiv gorenja za materijale koji mogu doći u direktan kontakt s izvorom vatre. Zato su u mnogim zemljama doneseni zahtjevi da tekstilni materijal iz celulozne koji se koristi u javnim prostorima i uređenju interijera bude obrađen apreturama protiv gorenja, te ovisno o njihovoj namjeni poželjna je što veća postojanost na procese održavanja. Ti su se zahtjevi uspjeli postići oplemenjivanjem celuloznih materijala raznim spojevima, pri čemu se prvenstveno primjenjuju spojevi koji sadrže fosfor. Zbog velikog utjecaja na okoliš i čovjeka javlja se potreba za potpunom ili djelomičnom zamjenom postojećih sredstava protiv gorenja ekološki povoljnima.[1][2]

Učinkovitost zaštite od gorenja ispitana je graničnog indeksa kisika (LOI; ASTM D 2863-97), dok utjecaj obrade na mehanička svojstva tkanine određeno je mjerenjem prekidne čvrstoće i istezanja prema EN ISO 13934-1: 1999 na obrađenim tkaninama prije i nakon provođenja ciklusa pranja u skladu s ISO 6330:2000.

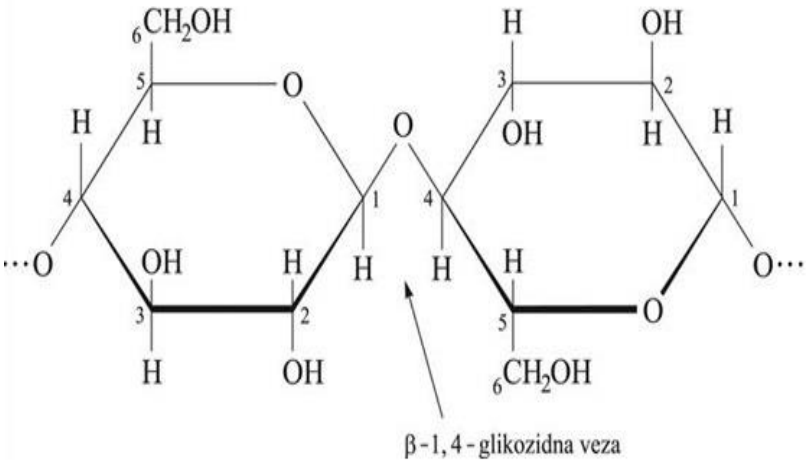
2.TEORIJSKI DIO

2.1. Celulozna vlakna

Prirodna celulozna vlakna su pretežno izgrađena od celuloze I, a u prirodi je nalazimo kao osnovnu građu biljaka. Uz celulozu u vlaknima nalazimo još i nevlaknate tvari u manjim ili većim količinama kao što su pigmenti, lignini, voskovi i anorganske tvari. Celulozna vlakna se dalje dijele s obzirom iz kojeg dijela biljke se dobivaju vlakna. Tako imamo sjemenska vlakna čiji je glavi predstavnik pamuk, stabljična vlakna čiji su predstavnici lan, kudelja, juta, itd., vlakna iz ploda čiji je predstavnik kokos i vlakna iz lišća čiji su predstavnici sisal, agava, abaka, itd.

2.1.1. Kemijska građa celuloze

Celuloza je polimerna tvar koja izgrađuje biljni svijet. Molekula celuloze građena je od kisika, ugljika i vodika. Polimer celuloze nastaje procesom fotosinteze iz vode i ugljikovog dioksida uslijed djelovanja UV-zračenja sunčevog spektra gdje se kao međuprodukt dobiva molekula glukoze. Makromolekula celuloze dobiva se isključivo kao produkt povezivanja β-D-glukoze gdje je hidroksilna skupina u *cis* položaju. Uslijed polimerizacije dolazi do stvaranja jake kovalentne eterske veze na prvom i četvrtom C-atomu uz izdvajanje vode u samoj reakciji. Nastala eterska veza još se naziva i kisikov most. Strukturna formula celulozne makromolekule sadrži *celobiozu* kao osnovnu strukturnu jedinicu tj. mer građen od dva glukozna ostatka. Građa makromolekule celuloze prikazuje se ponavljanjem celobioze čiji je položaj zakrenuti za 180° u odnosu na prethodni glukozni ostatak.



Slika 1. Molekula celuloze[3]

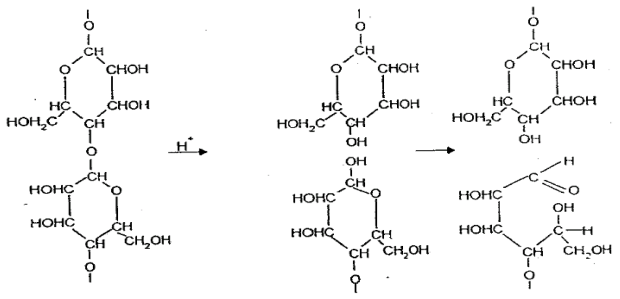
Svaki šesteročlani prsten ima na sebe vezane tri hidroksilne skupine (na C_6, C_2 i C_3). Na jednom kraju polimernog lanca nalaze se hidroksilne skupine, a na drugom kraju aldehidna skupina koje su odgovorne za reaktivnost celuloze. Svaki prsten je u obliku sedlaste konformacije jer se taj oblik smatra energetski najpovoljniji. [3]

2.1.2. Nadmolekularna struktura

Molekule celuloze orijentiraju se paralelno uzduž osi vlakna gdje blizak i pravilan smještaj dugačkih molekula celuloze pospješuje i činjenica da su prsteni glukoze u istoj ravnini s kisikom koji ih povezuje u celulozu. Dolazi do poprečnog povezivanja makromolekula vodikovim vezama između hidroksilnih skupina dvaju susjednih lanaca. Na taj način stvaraju se kristalna područja u celuloznim vlaknima. Uz kristalna područja koja su područja sređenosti unutar celuloze možemo naći i amorfna područja odnosno područja nesređenosti koja omogućavaju vezanje vanjskih kemijskih spojeva na ili u molekulu celuloze. U amorfnim područjima mogu se zbivati odgovarajući fizikalno-kemijski procesi. [3]

2.1.3. Svojstva

Celuloza je netopljiva u vodi i relativno otporna na djelovanje lužina dok je osjetljivija na djelovanje kiselina. Razrijeđene organske i anorganske kiseline oštećuju celulozu pri višim temperaturama. Koncentrirane anorganske kiseline razaraju celulozu pri sobnoj temperaturi. Tako oštećena celuloza naziva se hidroceluloza. Celuloza se može bijeliti oksidansima kao što su vodikov peroksid i natrijev hipoklorit u alkalnom mediju. Pri prevelikoj koncentraciji peroksida i previsokoj temperaturi na celulozi može doći do oksidativnog oštećenja pri čemu se stvara oksiceluloza stoga se mora optimizirati temperatura obrade i pH vrijednost kupelji. Procese oplemenjivanja celuloznih vlakana oksidansima treba provoditi pažljivo kako ne bi došlo do oštećenja celuloze.



Slika 2. Reakcija oksidacije celuloze u kiselom i lužnatom mediju [4]

2.2. Pamuk

Pamuk je najšire i najviše upotrebljavano tekstilno vlakno te jedna od najvažnijih sirovina za izradu tekstilnih materijala za raznovrsnu primjenu. Pamučno vlakno po kemijskoj strukturi je najvećim dijelom građeno od celuloze gdje se u primjesima mogu naći neke druge prirodne tvari kao što su pektini, voskovi, organske kiseline, proteini i minerali. Za razliku od kemijske građe koja je jednostavna pamučno vlakno je biološki složene građe. Pamučno vlakno ima vrlo specifičnu morfološku građu po kojoj je i prepoznatljivo. Građeno je od kutikule, primarne stjenke, sekundarne stjenke, tercijarne stjenke te lumena.

Ovisno o stupnju zrelosti pamučna vlakna svrstavamo u tri skupine:

- *Mrtva vlakna* su vlakna koja iz nekog razloga sadrže samo primarnu stjenku
- *Nezrela vlakna* su vlakna koja imaju slabo razvijenu sekundarnu stjenku
- *Zrela vlakna* su vlakna koja imaju dobro razvijenu sekundarnu stjenku

Relativno su kratka vlakna bijele odnosno blijedo žućkaste boje. Finoća vlakana kreće se od 1,5 do 2 dtex ali je moguć i širi raspon finoće. Čvrstoća pamučnih vlakana je velika iako varira ovisno o vrsti pamuka od 20 do 50 cN/tex. Zanimljivo je da su pamučna vlakna čvršća u mokrom stanju nego u suhom stanju ukoliko nema oštećenja. Kod neoštećenog vlakna omjer čvrstoće u mokrom i suhom stanju iznosi od 110 do 120 % pa zbog toga pamučna odjeća dobro podnosi mnogobrojan pranja tijekom upotrebe. Pamučno vlakno je relativno otporno i na deformacije. Istezanje pri prekidu je 5-10 %. Elastični oporavak kod 2% istezanje je 75%, a kod istezanja od 5% elastični oporavak je 45%. Pamučno vlakno je prilično higroskopno uz reprizu od 8,5% i apsorpciju vlage od 25-27% u prostoru 100% relativne vlažnosti zraka što je važna karakteristika za udobnost pri nošenju odjevnih predmeta. Nedostatak tekstilija od pamuka je njihova zapaljivost i podržavanje gorenja izvan direktnog plamena. Pri zagrijavanju suhom toplinom promjena boje moguća je na 120-150°C, a do oštećenja dolazi na temperaturi iznad 200°C, samozapaljenje vlakna može se dogoditi na 400°C, a pougljenje na 430°C. Pamučno vlakno osjetljivo je na gljivice, plijesni i bakterije u određenim uvjetima dok ga moljci ne oštećuju. Na mikroorganizme je naročito osjetljiv sirovi pamuk zbog raznih popratnih tvari. [3]

2.3. Gorenje

Gorenje je brza kemijska reakcija praćena pojavom topline i svjetlosti, a najčešće se s njom susrećemo u obliku plamena. To je ponajprije spajanje neke gorive tvari s kisikom u procesu oksidacije, uz stvaranje različitih reakcijskih produkata. Gorenje nastupa tek kada se goriva tvar zagrije do temperature zapaljenja koja je karakteristična za pojedine tvari. Gorenje može biti i eksplozivno te praćeno detonacijom. Prirodu gorenja objasnili su M. V. Lomonosov u 18. stoljeću , koji je tumačio da je to spajanje tvari nekog tijela s drugom tvari

izvan toga tijela, te A. L. de Lavoisier, koji je, utvrdivši sastav zraka i prirodu kisika, objasnio ulogu kisika u procesu gorenja. U današnje vrijeme velika je potreba za tekstilnim materijalima koji su otporni na toplinu i plamen.

Mnoge standardizirane metode koriste se za određivanje ponašanja tekstilija pri izlaganju otvorenom plamenu, gorenju i toplini. Jedna od brzih i ponovljivih metoda određivanja zapaljivosti materijala je određivanje graničnog indeksa kisika (LOI) koja je u ovom radu upotrjebljena za vrednovanje uzoraka s obzirom na zapaljivost.[2][5]

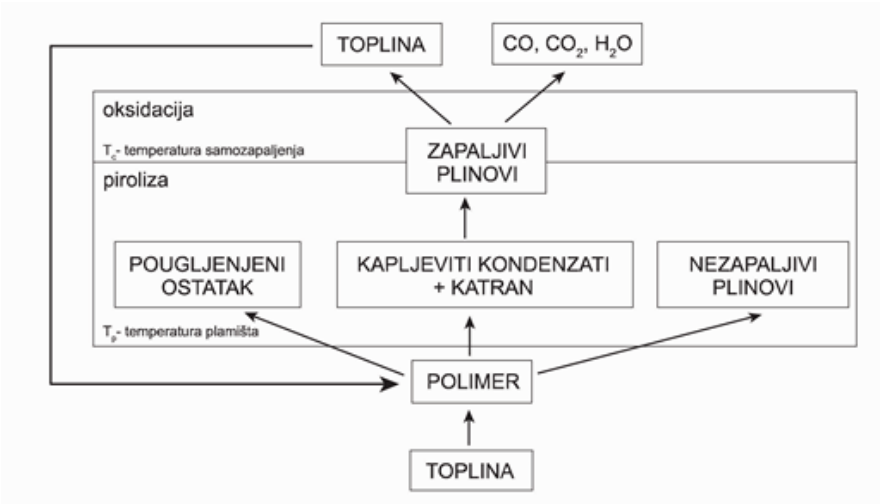
2.3.1. Zapaljivost tekstilnog materijala

Postojanost tekstilnog materijala prema zapaljivosti se definira kao sposobnost materijala da se suprotstavi širenju plamena iako može gorjeti i da dođe do pougljenja prilikom dužeg vremenskog perioda izloženosti istog plamenu. Tekstilni materijal može biti otporan prema širenju plamena, ali može doći do usijanja i nakon odmicanja izvora plamena iz površine tekstilnog materijala odnosno do sagorijevanja bez prisutnosti plamena. Neka od značajnijih ispitivanja na temu zapaljivosti proveli su Yang i suradnici na poliesterskim i celuloznim vlaknima [6], Olivera-Gracia i suradnici na akrilnim vlaknima [7], Moafi i suradnici na celuloznim tkaninama impergniranim nano-titan dioksidom [8], Dahiya i suradnici [9] te Katović i suradnici [10][11][12][13], proveli istraživanje na pamuku postupkom impregnacije. Dokazano ne postoji niti jedan postupak kojim se može tekstilni materijal zaštititi do te mjere da je potpuno otporan na djelovanje plamena i topline. [14]

2.4. Proces gorenja celuloznog materijala

Gorenje celuloznog materijala obuhvaća dva procesa: sagorijevanje i pirolizu. Termalnom razgradnjom celuloze kao produkti dobivaju se čvrste i tekuće komponente te plinoviti produkti razgradnje. Sagorijevanje celuloze je oksidacijski proces gdje prilikom djelovanja topline uz potrošnju zapaljivog plinai tekućine uz čvrsti ostatak kao produkt se otpušta velika količina topline. Prilikom procesa pirolize dolazi do razgradnje dugo lančane

polimerne molekule na kapljevite kondenzate i katran uz nezapaljive plinove i pougljeni ostatak. Smatra se da je piroliza proces koji teče u dva mehanizma. Prvi mehanizam je dehidracija i gužvanje celuloze dok je drugi mehanizam depolimerizacija. [1] [15]



Slika 3. Mehanizam gorenja tekstilnog vlakna [1]

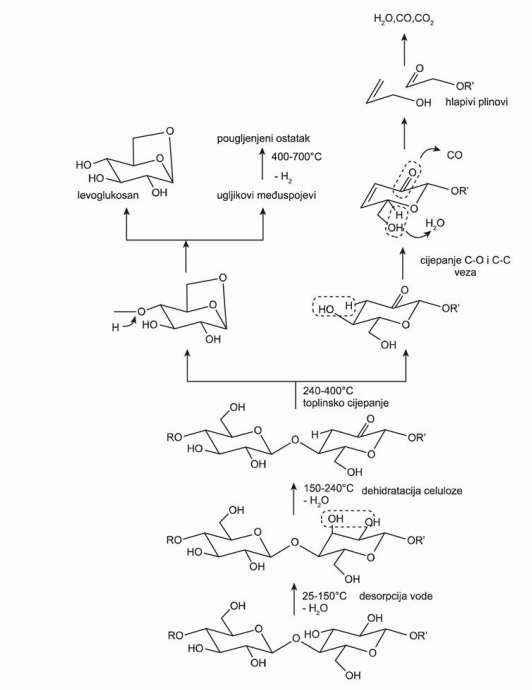
Na gorenje tekstilnog materijala utječu fizikalni i kemijski čimbenici, sastav i struktura tekstilnog materijala, kao i okoliš. Ponašanje vlakana pri gorenju ovisi o temperaturama toplinskih prijelaza (temperatura staklastog prijelaza (T_g), temperatura mekšanja (T_m), temperatura plamišta (Tp), temperatura samozapaljenja (Tc)) i termodinamičkim parametrima (toplini izgaranja ΔH_c, granični indeks kisika (LOI) i dr.).

U procesu pirolize dolazi do razgradnje dugolančanih polimernih molekula u niskolančane molekule kapljevitih kondenzata i katrana. Dodatno se stvaraju zapaljivi plinovi i pougljenjeni ostatak. Kondenzat u kapljevitoj fazi i katran se dalje razgrađuju u molekule zapaljivih plinova koji sa zrakom tvore zapaljivu smjesu u kojoj dolazi do oksidacije. Da bi materijal gorio tijekom procesa pirolize moraju nastati zapaljivi plinovi. Produkti gorenja celuloze u teoriji bi trebali biti voda i ugljični dioksid, no u stvarnosti još nastaju ugljični monoksid, policiklički i aromatski ugljikovodici, cijanovodik i drugi plinoviti produkti ovisno o porijeklu i fizikalno-kemijskom sastavu uzorka.

Kod toplinske razgradnje celuloze i zagrijavanjem celuloze u zraku na temperaturi između 25° C i 150 ° C dolazi do desorpcije vode. Dvije paralelne kemijske reakcije započinju tek na temperaturi od 240° C. Jedna je reakcija dehidratacije celuloze koja dovodi do stvaranja primarnog pougljenog ostatka uz stvaranje nezapaljivih plinova. Druga reakcija je reakcija depolimerizacije gdje dolazi do kidanja acetilne veze glukozidnih jedinica primarnog pougljenog ostatka uz stvaranje levoglukozana koji na temperaturi između 400° C i 700° C daje zapaljive plinove. Da bi se u potpunosti shvatio mehanizam djelovanja sredstva protiv gorenja, potrebno je znati kemiju sredstava, njihov način primjene i njihovu interakciju s pirolizom vlakana i kemijom gorenja a ne samo toplinsku degradaciju ili pirolitičko ponašanje vlakana.

Do gašenja plamena može doći na jedan od sljedećih načina:

1) uklanjanjem topline
2) povišenjem temperature razgradnje na kojoj dolazi do znatnog isparavanja gorivih plinova
3) smanjenjem hlapivih i gorivih plinova, te pospješivanjem karbonizacije
4) sprečavanjem prisutnosti kisika
5) povećanjem temperature na kojoj se pale razvijeni plinovi [1][5][16][17][18]

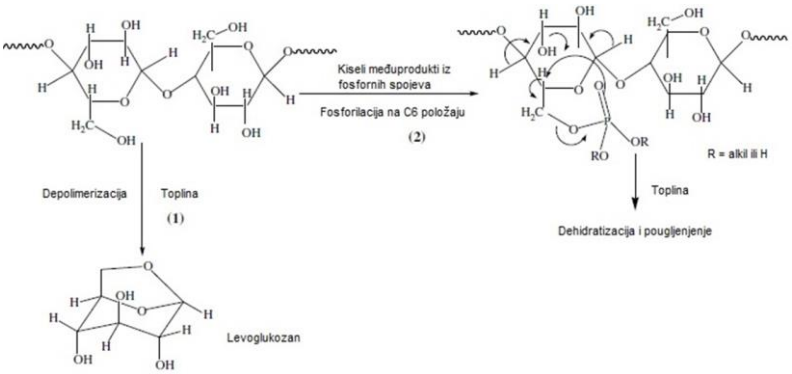


Slika 4. Toplinska razgradnja celuloze [1]

2.4.1. Uloga usporivača gorenja

Usporivači gorenja kemijskim i/ili fizikalnim djelovanjem usporavaju ili blokiraju proces gorenja na način da sprečavaju dovod topline na polimerni lanac, blokiraju pristup kisiku, povećavaju stvaranje nezapaljivih plinova ili smanjuju stvaranje zapaljivih i povećavaju stvaranje pougljenjenog ostatka djelovanjem u plinovitoj i kondenziranoj fazi. Djelovanjem u plinovitoj fazi tijekom gorenja, usporivači gorenja se vežu na slobodne radikale visoke energije koji su nastali oksidacijom. Na taj način stvaraju stabilne, nezapaljive plinove koji „ guše “ plamen. Na ovaj način djeluju halogeni usporivači gorenja, metalni hidroksidi te usporivači na bazi fosfora i dušika. Djelovanje u kondenziranoj fazi odvija se dehidracijom i umreživanjem, odnosno stvaranjem pougljenjenog ostatka koji smanjuje nastajanje zapaljivih plinova te se ograničava pristup kisiku. Na ovaj način djeluju usporivači gorenja na bazi fosfora te silikatni i silikonski usporivači gorenja. [1]

Bubreći usporivači gorenja prvenstveno su namijenjeni za zaštitu drva, poliuretana i plastike, a odlikuju se jednostavnim postupkom nanošenja na i u pojedine materijale. Takva sredstva pod utjecajem visoke temperature ekspandiraju i stvaraju izolacijski sloj na površini koji sprečava prodor topline i plamena u unutrašnjost materijala te ga na taj način štiti od gorenja i potpune pirolitičke razgradnje. Osim samog mehanizma usporavanja gorivosti različitih materijala primjenom različitih sredstava važno je sagledati i njegov utjecaj na okoliš odnosno cjeloživotni ciklus proizvoda.



Slika 5. Toplinska razgradnja celuloze bez i s usporivačem gorenja [19]

2.4.2. Obrada sredstvima koja sadrže fosfor

Većina sredstva za obradu protiv gorenja sadrži fosfor. Ukoliko spojevi nisu postojani kao što su to sredstva na bazi fosforamida i njegovih N-metil i N-klormetil derivata, spojevi metilol derivata s 2-amino-4,5-bis(dietoksifosfinil)-1,3,5-triazina i 2,4-diamin-6-dietoksifosfinil-1,3,5-triazina prisutnost fosfora će smanjiti njihovu efikasnost obrade protiv gorenja [2]. Jedna od najjednostavnijih obrada celuloznih materijala protiv gorenja je ona koja se dobiva fosforizacijom. Fosforna kiselina i njezini derivati u prisutnosti dušika esterificiraju celulozu pri povišenim temperaturama. Smatralo se da je urea otapalo koje otapa oslobođenu fosfornu kiselinu i bubri celulozu da bi se povećala prodornost reaktanata. U prisutnosti uree i drugih organskih dušikovih spojeva dolazi do reduciranja degradacije celuloze za kojom slijedi esterifikacija.

Obrada se može vršiti pomoću:

1) derivata tetrakis(hidroksimetil) fosfonija – obuhvaća komercijalno najraširenju grupu sredstava za obradu protiv gorenja celuloznih materijala, posebno za pamuk
2) derivati fosfonske kiseline
3) ostala sredstva koja sadrže fosfor

Mnoga sredstva za obradu protiv gorenja bazirana su na fosforu te se primjenjuju sa smolama koje sadrže dušik. Zbog toga se traži formulacija sredstva za obradu protiv gorenja bazirana na strukturama kao što su fosforom supstituirani triazini. [2]

2.5. Vodikov peroksid

Spojevi koji u sebi imaju kisik sa stupnjem oksidacije -1 zovu se peroksidi. Karakterizirani su vezom kisik-kisik koja se razbija tek pri visokim temperaturama. Čisti vodikov peroksid je bezbojna tekućina koja se vrlo lako razlaže po reakciji:

$$2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2\ (g) \qquad (1)$$

Reakcija razlaganja je prilično spora, ali ju ubrzavaju nečistoće kao što je prašina, alkalije iz stakla i svjetlost. Zbog tih razloga se vodikov peroksid čuva u tamnim bocama s dodacima koji inhibitorskim djelovanjem neutraliziraju utjecaj nečistoća. U vodenim otopinama vodikov peroksid je slaba kiselina koja disocira :

$$H_2O_2 \longleftrightarrow H^+ + HO_2^- \longleftrightarrow 2\,H^+ + O_2^{2-} \qquad (2)$$

Zbog male konstante disocijacije peroksidni ion je jaka baza koja protolitički reagira s vodom dajući vodikov peroksid i odgovarajući hidroksid :

$$O_2^{2-} + 2H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2OH^- \qquad (3)$$

Peroksidi mogu primiti elektrone i priječi u stupanj oksidacije -2 pa zbog toga djeluju kao oksidacijska sredstva. Također peroksidi mogu otpustiti elektrone i priječi u stupanj oksidacije kisika 0 što znači da djeluju kao redukcijska sredstva. Oksidacijske osobine peroksida jače su izražene u odnosu na redukcijske osobine. I u alkalnom mediju hidrogenperoksidni ion može djelovati kao oksidacijsko sredstvo, ali slabije nego u kiselom mediju :

$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \longleftrightarrow 3\,OH^- \qquad (4)$$

Hidrogenperoksidni ion ima jače izraženo redukcijsko djelovanje u lužnatom nego u kiselom mediju :

$$HO_2^- + OH^- \longleftrightarrow O_2\,(g) + H_2O + 2e^- \qquad (5)$$

[20]

2.5.1. Izbjeljivanje

U svrhu povećanja brige za okoliš kao i za zdravlje čovjeka nastojalo se zamijeniti sredstva za bijeljenje na bazi klora sa sredstvima kao što su: vodikov peroksid, sredstva na bazi formamid sulfinske kiseline ili ditionita. Vodikov peroksid je najučestalije sredstvo za bijeljene celuloznih materijala. Najveći ekološki problem u proizvodnji celuloze je upravo njeno izbjeljivanje te nastale otpadne vode, zbog toga se koristi vodikov peroksid koji je ekološki povoljniji u odnosu na ostala sredstva za bijeljenje. Postupak izbjeljivanja se može

vršiti u jednom koraku za veću učinkovitost, ali nižu potrošnju energije, posebno u slučajevima visokokvalitetnog pamuka koji sadrži male količine nečistoća. U takvom postupku nečistoće su uklonjene sinegrijskim djelovanjem sode, vodikovog peroksida i raznih tenzida. Apsorpcija vode i bjelila u unutrašnjost pamučno vlakno će biti olakšana. Čista otopina vodikovog peroksida je stabilna pri niskom pH, ali dokazalo se da se peroksid razgrađuje u prisutnosti alkalije. Da bi učinak izbjeljivanja bio optimalan pH kupelji u kojoj se obrađuje materijal treba imati pH raspon od 10-12. Ako je pH prenizak ne oslobađa se hidroksilni ion i izbjeljivanje se ne odvija. Sam postupak izbjeljivanja mora biti pažljivo vođen jer i najmanji tragovi katalizatora otežavaju izbjeljivanje. Kada je tekućina previše nestabilna cijeli oslobođeni kisik bježi u atmosferu prije nego što je djelovao na pamuk. S toga je bitno dodavanje stabilizatora u kupelj koji će kontrolirati raspadanje vodikovog peroksida. S obzirom na pH vodikov peroksid će oslobodit vodik i hidroksilne ione na sljedeći način :

$$H_2O_2 \longrightarrow H^+ + HO_2^- \qquad (6)$$

Prednosti u korištenju vodikovog peroksida:

1. može se koristiti za izbjeljivanje vlakana poput vune, svile i jute
2. nije potrebno mehaničko pokretanje uzoraka tijekom obrade
3. gubitak težine kod izbjeljivanja je manji u odnosu na izbjeljivanje s hipokloritom
4. potrebna je manja količina vode pri izbjeljivanju s vodikovim peroksidom
5. roba bijeljena s vodikovim peroksidom ima veću sposobnost upijanja
6. kontinuirano struganje i izbjeljivanje je moguće provesti istovremeno
7. izbjeljivanje vodikovim peroksidom je kemijski sigurnije

U ovom radu vodikov peroksid je korišten za čišćenje i aktiviranje celuloze neposredno prije same obrade celuloznog materijala s bezhalogenidnim hidroksifunkcionalnim organofosfornm spojem u svrhu praćenja njegovog utjecaja na postojanost željenih svojstava. [21][22][23][24]

2.6.Ekološki osvrt

Velik broj halogenih sredstava je toksičan ili potencijalno toksičan za organizme i okoliš. Zbog niza ekoloških dvojbi u pregledu proizvodnje, upotrebe i zbrinjavanja tekstilnih materijala obrađenih komercijalnim usporivačima gorenja javlja se potreba za njihovom djelomičnom ili potpunom zamjenom novim ekološki povoljnijim sredstvima. Pokazalo se da sredstva za obradu protiv gorenja u većoj ili manjoj mjeri ometaju rad imunološkog sustava i endokrilnog sustava, izazivaju neurološke promjene na mozgu, te fizičke malformacije ploda, zaostajanja u razvoju, depigmentaciju kože, inhibiraju rad enzima, izazivaju spontane pobačaje, gastroenterološke probleme, potencijalno su kancerogeni te mogu oštetiti i DNK strukturu. Europsko udruženje za fosforna, anorganska i dušična sredstva za obrade protiv gorenja koje čine Chemische Fabrik Budenheim, Ciba Inc., Clariant Produkte (D) GmbH, Italmach Chemicaks S.p.A., Lanxess Deutschland GmbH i Nabaltec) je 2009. godine donijelo kratak pregled o nehalogenim sredstvima protiv gorenja u kojima se vidi da su nehalogeni organofosforni spojevi sasvim sigurni za upotrebu s obzirom da je fosfor neophodan kemijski element svih živih bića. [1]

Usporivači gorenja celuloznih materijala u budućnosti moraju zadovoljavati sljedeće uvijete:

1. moraju biti netoksična
2. moraju biti ekonomski isplativa
3. ne smiju mijenjati izgled, boju ili ton obojene tkanine
4. moraju jamčiti ugodan opip, zadovoljavajuću čvrstoću, otpornost na habanje
5. moraju biti postojani na pranje u alkalnom mediju na visokim temperaturama, neovisno o tvrdoći vode. Ovisno o namjeni tako obrađenih materijala postojanost se ispituje i do 50 ciklusa pranja.
6. ne smiju otpuštati formaldehid tijekom i nakon obrade tkanine
7. obrađena tkanina ne smije izgubiti svojstva propusnosti zraka zbog nanosa usporivača gorenja [1]

Da bi se sredstvo za obradu protiv gorenja na bazi organofosfornih spojeva trajnije vezalo za celulozni materijal, potreban je umreživač. Većinom su u tu svrhu korištena sredstva za obradu protiv gužvanja celuloznih materijala. Prvotno su se koristili spojevi na bazi formaldehida koji se potpuno otpušta tijekom upotrebe. Međunarodna agencija za istraživanje

raka Svjetske zdravstvene organizacije označava formaldehid kao kancerogen. Zbog potencijalne ili dokazane toksičnosti navedena sredstva se ne primjenjuju već se primjenjuju reaktivni spojevi dimetiloletilen urea (DMEU), dimetilol-dihidroksietilen urea (DMDHEU) i dimetilol-propilen urea (DMPU) koji ne sadrže ili sadrže formaldehid u niskim koncentracijama. U radu je za umrežavanje ekološki povoljnog bezhalogenidnog organofosfornog spoja primijenjeno sredstvo s niskim sadržajem formaldehida. [1]

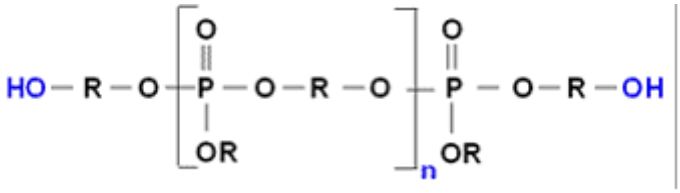
3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijal

U radu je korišten 100 % pamučni kemijski bjeljen materijal Mitja proizveden u Čateksu d.o.o. u platnenom vezu čija je površinska masa 133 g/ cm^2. Gustoća potkinih niti iznosi 22 niti cm^{-1}, a gustoća osnovnih niti iznosi 27 niti cm^{-1}. Materijal se u smjeru osnove skuplja 8%, a u smjeru potke 3%.

EXOLIT OP 550

Kemijski sastav: -fosfor (16 – 18 %)
Gustoća: 1,31 g/cm3
Viskoznost: max 3500 Pas
Kiselinski broj: (mg KOH/g) max 2
Hidroksilni broj: (mg KOH/g) max 170
Trgovački oblik: - obojena i bistra tekućina srednje viskoznosti.
Prikladan za proizvodnju protupožarnih poliuretanskih pjena. Proizvod se ističe visokim učinkom pri obradi protiv gorenja. [22]



Slika 6. Kemijska formula EXOLIT OP 550 [25]

KNITEX 7636

Sredstvo na bazi modificirane dimetilol-dihidroksi etilen uree koje posjeduje dobru otpornost na pranja i suhog čišćenja. Primjenjuje se u svrhu obrade celuloznih materijala protiv gužvanja i kao umreživač.

KATALIZATOR

Uloga katalizatora je da ubrza reakciju umrežavanja i vezanja s hidroksilnim grupama celuloze. Glavne karakteristike su mu da ne mijenja položaj kemijske reakcije, dovoljne su male količine i ostaje kemijski nepromijenjen. Katalizatori moraju biti prisutni u svakoj kupelji za visoko oplemenjivanje. Korišteni katalizator je fosforna kiselina. [26]

3.2. Opis metode rada

Impregnacija uzoraka se provodi pomoću dvije kupelji. Potrebno je pripremiti kupelji za impregnaciju materijala po diskontinuiranom postupku na laboratorijskom fularu. U kupelji za postizanje negorivost obrađeni su svi uzorci, ali samo polovica uzoraka je predobrađena s vodikovim peroksidom.

Sastav kupelji za predobradu:

TINOCLARIT CBB (organski stabilizator)	5 ml/l
NaOH 23%	4 g/l
Na_2CO_3	15 g/kg
BEIXON AB 200% (sekvestrant i raspršivač)	10 ml/l
H_2O_2 35% (dodati neposredno prije obrade)	20 ml/l

Sastav kupelji za obradu protiv gorenja:

EXOLIT OP 550 (retarder)	400 g/l
KNITEX 7636 (agens za povezivanje)	70 g/l
H_3PO_4 85 %	24 g/l
Neionski tenzid	2 g/l

Dio uzoraka (uzorci 7-12) pred obrađeno je u kupelji s H_2O_2 i provučeno kroz valjčiće fulara uz efekt cijeđenja 68,5% .Opterećenje na fularu iznosi 15 kg/cm, a brzina vrtnje valjčića 1 m/min. Materijali se nakon obrade na fularu stavljaju na odležavanje 15 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon postupka odležavanja uzorci su impregnirani u kupelji za obradu protiv gorenja uz efekt cijeđenja 100 %. pH pripremljene kupelji za obradu protiv gorenja iznosio je 1,8 a dodatkom 24 % NaOH vrijednost pH se povisila do 3,05.

Drugi dio uzorka je obrađen u kupelji za smanjenje gorivosti bez prethodne predobrade s H_2O_2.

Tako priređeni materijali su nakon impregnacije na fularu stavljeni na odležavanje u vremenu od 2 sata na sobnoj temperaturi. Nakon odležavanja materijala provedeno je sušenje u sušioniku tvrtke Scholl na 100 ^oC u vremenu od 4 minute. Tako osušeni materijali podvrgnuti su procesu termokondenzacije na rasteznom sušioniku tvrtke Benz na 175 ^oC u vremenu 2 x 2 minute za svaki uzorak.

Nakon provedenih postupaka, odvojili smo po 3 uzorka iz svake skupine i na njima proveli proces pranja u svrhu ispitivanja postojanosti nanesenog sredstva na celulozni materijal. Uzorci su oprani u uređaju tvrtke Mathis uz dodatak standardnog deterdženta bez optičkih bjelila. Proces pranja se vršio na 40 ^{o} C u vremenu od 30 minuta. Nakon pranja i ispiranja uzorci su osušeni u sušioniku tvrtke Scholl.

3.3. Metode obrade u fularu

Fular je diskontinuirani stroj za impregnaciju i cijeđenje sa mogućnošću primjene u procesima bojadisanja i oplemenjivanja. Materijal u raširenom stanju se provodi preko pokretnih valjčića te se suvišak pripremljene kupelji istiskuje podešavanjem opterećenja i brzine vrtnje valjaka. Rastezni sušionik je korišten za proces sušenja i termokondenzacije svih obrađenih uzoraka. [27]

Slika 7. Rastezni sušionik tvrtke Benz s fularom

Dio uzorka nakon provedenih postupka obrade je opran prema zahtjevima danim u ISO EN 6330: 2000 sa univerzalnim deterdžentom bez fosfata, ECE TEST DETERGENT 98 ISO 105-C08/C09. Postupak pranja proveden je na aparatu Mathis Polycolor prikazan na slici 15 uz dodatak deterdženta 2,5 g na litru vode . Omjer kupelji s obzirom na masu materijala je 1:20. Program pranja: 40° C, t= 30 min., meka voda, ispiranje u mekoj vodi.

Slika 8. Uređaj Mathis Polycolor

3.4. Prekidna čvrstoća

Prekidna sila (Fp) i prekidno istezanje (ε) neobrađene tkanine i tkanina nakon provedenih procesa impregnacija izmjereni su prema EN ISO 13934-1: 1999 na dinamometru MESDAN-

LAB Strenght Tester. Uzorci su prije ispitivanja kondicionirani pri 21 ^{o}C i 65 % relativne vlažnosti.

Uvjeti ispitivanja :

Dimenzije ispitivanog uzorka 250 mm x 50 mm

Brzina istezanja 100 mm/min

Razmak između stezaljki 100 mm

Predopterećenje 2 N

Iz dobivenih rezultata iščitali smo srednju vrijednost sile prekida i produljenja u smjeru osnovinih i potktkinih niti.

Slika 9. Dinamometar MESDAN-LAB Strength Tester

3.5. Određivanje graničnog indeksa kisika prema ASTM D 2863-97

Najčešće se zapaljivost različitih materijala brzo i precizno može odrediti primjenom metode za određivanje graničnog indeksa kisika tzv. LOI – indeks (engl. Limited Oxigen Index). Definira se kao udio kisika u smjesi kisika i dušika, koji je potreban da se određeni

materijal zapali. Kao granica za skupinu lako zapaljivih i teže zapaljivih vlakana uzima se vrijednost LOI ≈ 20.

Što znači da pri: LOI < 20 → lako zapaljiva vlakna

20 < LOI < 40 → sporo (teško) goriva vlakna

LOI > 40 → gotovo negoriva (samogaseća) vlakna [28]

Tablica 1. Vrijednosti graničnog indeksa kisika za različita vlakana

Vlakno	**LOI (%)**
Pamuk	18,4
Vuna	25
Viskoza	18,9
PES	20-21
PAN	18,2
Nomex	28,5-30

LOI je instrument koji omogućuje procjenu zapaljivosti materijala.

Početna koncentracija kisika za ispitivanje neobrađenog i obrađenih uzoraka tekstilnog materijala je nepoznata, odnosno prilikom ispitivanja koncentracija dušika i kisika se dobiva prema vrijednostima u tablici koja se nalazi u okviru standarda. Pomoću ventila se podesi propusnost određene koncentracije kisika i dušika. Uzorak se zapali i izlaže plamenu u trajanju od 5 s. Ukoliko uzorak gori slabim plamenom tj. tinja odabrana koncentraciju plinova u smjesi je dobivena i na taj način iz tablice se može očitati granični indeks kisika. Ako je plamen preslab, odnosno ugasi se prije nego dođe do linije mjerenja, granični indeks kisika se povećava, a što je granični indeks veći to je materijal otporniji na zapaljenje. U slučaju da je plamen prejak i uzorak brzo izgori, potrebno je smanji koncentraciju kisika. Kao granica za kategoriju lako zapaljivih i teže zapaljivih vlakana uzima se vrijednost indeksa kisika, tako slijedi:

S pomoću dobivenih vrijednosti volumnih protoka kisika i dušika se može izračunati karakteristični granični indeks kisika (LOI) prema danoj formuli [ASTM D 2863: Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index)]:

$$LOI[\%] = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \cdot 100 \qquad [7]$$

O_2 – volumni protok kisika, cm^3/s, pri određenim koncentracijama datim u tablicama iz standarda

N_2 – odgovarajući volumni protok dušika, cm^3/s, dat u tablicama iz standarda

Ispitivanje se provodilo na uređaju tvrtke Dynisco. Uređaj je opremljen dvostrukim ulaznim filtrom za plinove (kisik i dušik), dvostrukim mjeračem tlaka plina, napravom za paljenje, promjenjivim ventilom za kontrolu plinova i čvrstim držačem uzorka [26]. Na svakoj skupini uzoraka (neobrađeni, obrađeni uzorci bez H_20_2, obrađeni uzorci s H_20_2) provedena su 3 mjerenja kao bi na temelju srednje vrijednosti graničnog indeksa kisika i vremena potrebnog da materijal izgori od oznake do oznake sa sigurnošću utvrditi svojstva ispitivanih materijala s obzirom na gorivost.

Slika 10. Uređaj za mjerenje graničnog indeksa kisika [29]

4. REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 2. Tumač oznaka ispitivanih uzoraka

UZ1_N	Neobrađeni uzorak
UZ2_I	Uzorak bez H_2O_2 , neoprani
UZ2_IO	Uzorak bez H_2O_2, oprani
UZ3_II	Uzorak s H_2O_2 , neoprani
UZ3_IIO	Uzorak s H_2O_2 , oprani

U daljnjem tekstu navedeni su rezultati uzoraka obrađenih sa i bez vodikovog peroksida.

Tablica 3. Prikaz rezultata ispitivanja prekidne čvrstoće (F) i prekidnog istezanja (ε)

Uzorci	UZ1_N	UZ2_I	UZ2_IO	UZ3_II	UZ3_IIO
F osnove [N]	388	295	245	250	234
ε osnove [%]	6800	6800	6600	5000	6100
F potke [N]	417	230	247	178	248
ε potke [%]	15600	15300	14600	12500	13300

Prikazani rezultati direktno govore o stanju vlakana poslije obrade odnosno o oštećenjima koji su pratilac svih obrada, posebno ako su sredstva agresivna. Tkanina se ponaša kao monolitno tijelo pa je njeno kidanje uglavnom rezultat kidanja pojedinih vlakana. U tkaninama pojedinačna vlakna ili niti su međusobno isprepleteni pa djelovanjem naprezanja dolazi do preslagivanja u strukturi tkanine koje u manjoj ili većoj mjeri za posljedicu ima istezanje vlakana i niti duž njihove osi. Istezanju se suprostavljaju niti osnove ili potke kada se njihovi smjerovi poklapaju sa smjerom djelovanja sile kao i prestrojavanje u strukturi pod utjecajem sile čiji se smjer ne poklapa sa smjerom djelovanja sile. [14]

Iz dobivenih vrijednosti možemo vidjeti da neobrađeni uzorak ima najveću čvrstoću u smjeru osnovinih i potkinih niti. Možemo uočiti da uzorak koji je predobrađen s vodikovim peroksidom u smjeru potkinih niti pokazuje najveći pad čvrstoće u odnosu na neobrađeni

uzorak u smjeru potkinih niti. Uzorci koji su obrađivani bez vodikovog peroksida pokazuju slične vrijednosti prekidne sile i istezanja prije i nakon provedenog ciklusa pranja. Kod uzoraka prethodno obrađivanim vodikovim peroksidom vidljiv je pad čvrstoće u smjeru osnovinih i potkinih niti u usporedbi s opranim uzorcima. Taj se trend uočava i kod vrijednosti produljenja. Najveću čvrstoću i produljenje ima neobrađeni uzorak u smjeru osnove i u smjeru potke. Istezanje osnovinih i potkinih niti uzorka obrađenog s vodikovim peroksidom je smanjeno u odnosu na uzorke koji nisu obrađivani vodikovim peroksidom.

Tablica 4. LOI vrijednosti

UZORAK	SMJER	LOI	VRIJEM (srednja vrijednost) [s]
UZ1_N	Osnova	20	60,3
	Potka		60,3
UZ2_I	Osnova	27	50,3
	Potka		47,3
UZ2_IO	Osnova	25	52,7
	Potka		53,0
UZ3_II	Osnova	28	46,3
	Potka		47,7
UZ3_IIO	Osnova	25	58,3
	Potka		47,3

Najnižu vrijednost LOI indeksa ima neobrađena pamučna tkanina. Najvišu LOI vrijednost imaju materijali koji su neoprani jer u procesu ispiranja nije došlo do potpunog silaska kupelji s materijala. Vidimo da u oba slučaja nakon provedenog postupka pranja kod uzoraka dolazi do pada LOI vrijednosti koja iznosi 25.

Praćenjem vremena potrebnog da uzorak laganim plamenom izgori od oznake do oznake ucrtane na nosaču za uzorke prilikom mjerenja LOI-a možemo zaključiti da dolazi do odstupanja unutar tri mjerenja iste vrste uzoraka zbog kompleksnosti strukture tekstilnog materijala i same egalnosti obrade.

Rezultati obrade protiv gorenja su zadovoljavajući međutim mehaničke karakteristike prekidne čvrstoće i produljenja pokazuju pad prilikom obrada materijala aperturom protiv gorenja.[14]

5.ZAKLJUČAK

Kemijski bijeljena pamučna tkanina obrađena je s ekološki povoljnijim sredstvom za smanjivanje gorivosti uz predobradu jednog dijela uzoraka s vodikovim peroksidom u svrhu praćenja njegovog utjecaja na proces umrežavanja sredstva za smanjenu gorivost posredstvom umreživača na bazi modificirane DMDHEU s celulozom. Pretpostavljamo da je djelovanjem vodikovog peroksida na celulozu došlo do redukcije i pucanja veza unutar molekula celuloze što je rezultiralo smanjenjem čvrstoće. Visoke vrijednosti graničnog indeksa kisika na obrađenim uzorcima prije provedenog ciklusa pranja mogu biti zbog prisutnosti nevezanog odnosno naslojenog sredstvaza za obradu protiv gorenja na površini celuloznog materijal koje je zaostalo bez obzira na postupak ispiranja. Iz rezultata možemo vidjeti da se vrijednost LOI indeksa smanjuje nakon provedenog ciklusa pranja no izmjerene vrijednosti svrstavaju obrađene uzorke u skupinu teško gorivih materijala što ukazuje na povećanje njihove termičke stabilnosti. S obzirom na dobivena mehanička svojstva možemo zaključiti da je do većeg oštećenja došlo kod uzoraka predobrađenih u H_2O_2 te će se daljnja istraživanja provesti u smjeru optimiranja samog procesa predobrade. S obzirom na to možemo zaključiti da je došlo do umrežavanja bezhalonidnog organofosfornog spoja s celulozom te tako pripremljeni uzorci u daljnjim istraživanjima biti će podvrgnuti višestrukim ciklusima pranja i detaljnijem istraživanju fizikalno-kemijskih svojstava .

6.LITERATURA

[1] Magovac, E; Bischof, S; Nehalogena obrada protiv gorenja celuloznih tekstilnih materijala. // Tekstil 64 (9-10) (2015), 285-297

[2] Cetina, M; Grancarić, A.M:; Soljačić, I.: Problematika gorivosti tekstila od celuloznih i vunenih vlakana i mogućnost njihove zaštite od zapaljenja. // Tekstil 39 (11) (1990.), 678-686

[3] Čunko, R., Andrassy, M., Vlakna. Zagreb: Zrinski, 2005 (udžbenik).

[4] Interna skripta iz kolegija Vlakna II, Vujasinović, E. (2017)

[5] http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=22707 , 22.06.2017.

[6] Yang, S.C., Kim, J.P., Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 108, p., (2008), 2297-2300.

[7] Olivera-Garcia, M; Kryshtab, T; Paningau-Mercado, A.S; Aguilar-Hernandez, J: Materials Research Society Symposium Proceedings.// Materials Research Society,(2010), 1242 s. (p)

[8] Moafi, H.F; Shojaie, A.F; Zanjanchi, M.A.; J. Therm. Anal. Calorim, 104, p.,(2011), 717-724.

[9] Dahiya, J.B; Kumar, K; Journal of Scientific ¸& Industrial Researeh, 68, p.,(2009), 548-554

[10] Flinčec Grgac, S; Katović, A; Katović, D: Flame Retardant protection // Young scientists in the protective textiles rsearch / Bischof Vukušić, S ; Katović, D (ur.)., Zagreb : University of Zagreb, Faculty of textile technology, 2011. Str. 191-214.;

[11] Katović, D; Flinčec Grgac, S; Bischof Vukušić, S; Katović, A: Formaldehyde Free Binding System for Flame Retardant Finishing of Cotton Fabrics. // Fibres & textiles in Eastern Europe. 20 (2011) , 1; 94-98;

[12] Katović, D; Bischof Vukušić, S; Flinčec Grgac, S; Lozo, B; Banić, D: Flame Retardancy of Paper Obtained with Environmentally Friendly Agents. // Fibres & textiles in Eastern Europe. 17 (2009) , 3; 90-94

[13] Flinčec Grgac, S; Katović, D; Katović, A: Ekološke obrade celuloznih materijala u svrhu zaštite od gorenja. Zbornik radova 6.Međunarodnog stručno-znanstvenog skupa / Kirin, Snježana (ur.), Zagreb : Veleučilište u Karlovcu, 2016. 670-677

[14] Đorđević, D;Urošević, S; Miljković, M; Stamenković, M. Zaštita pamučnih tkanina protiv zapaljivosti. // Zaštita materijala. 53 (2012) broj 2

[15] Mostashari, S.M.; Moafi, H.F.; Mostashari, S.Z. TG comparison between the efficiency of deposited ammonium bromide and ammonium chloride on the flame-retardancy imparted to cotton fabric. // journal of thermal analysis and calorimetry. Vol. 96 (2009), 2; 535-540

[16] http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=temperatura+staklastog+prijelaza, 24.06.2017.

[17] http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49183 , 24.06.2017.

[18] http://struna.ihjj.hr/naziv/plamiste/4682/, 24.06.2017.

[19] Gaan, S., et al,: Thermal decomposition and burning behavior of celulose treated with ethyl ester phosphoramidates: Effect of alkyl substituent on nitrogen atom., Polym. Degrad. Stab., 94, (2009), 1125-1134

[20] Filipović, I., Lipanović, S.,Opća i anorganska kemija, II dio. Zagreb : Školska knjiga, 1991.

[21] Longyun, H; Rui, W; Li, Z; Kuanjun, F; Yajing, M; Zongzhong, Q; Peng, J; Jianwei, T; Jingquan, L. Utilizing cellulase as a hydrogen peroxide stabilizer to combine the biopolishing and bleaching procedures of cotton cellulose in one bath. // *Cellulose.* (2014), 21; 777-789

[22] Yangmei, C; Jinguan, W; Yongwen, M; Xinfa, D; Yan, W; Mingzhi, H. Fiber properties of De-inked old newspaper pulp after bleaching with hydrogen perokside. // BioResources. 10(1); 1857-1868

[23] Khakimova, F.Kh.; Nagimov, D.R.; Khakimov, R.R.; Noskova, O.A. New solutions in the technology of chlorine-free bleaching of cellulose. // Russian journal of applied chemestry. (2013.), Vol. 86. No. 10.

[24] http://textilelearner.blogspot.hr/2012/12/bleaching-of-cotton-fiberfabric-with.html, 08.07.2017.

[25] . [https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2014/03/18/16/31/Exolit-OP-550

[26]Filipović I., Lipanović S.: Opća i anorganska kemija, I dio, VIII izdanje, Školska knjiga Zagreb, 1991.].

[27] http://www.ts-rc.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=113%3Apadder&catid=45%3Aequipment&Itemid=76&lang=hr, 20.07.2017.

[28] Čunko R. : Kemijska vlakna smanjene gorivosti – dobivanje i ispitivanje, *Tekstil* 39 (1990) 11, 668-677

[29] https://www.theengineer.co.uk/supplier-network/product/dyniscos-loi-analyser-tests-for-flammability/, 20.07.2017.