

S. ILIEVSKA,  
LJ. SINADINOVSKA,  
I. SPIREVSKA,  
E. PETRUŠEVSKA

## Obrada vune kalijumheksafluortitanatom (IV) u cilju zaštite protiv zapaljivosti

UDK 677.862.516.22 Originalni naučni rad

- Ispitivana je mogućnost primene  $K_2TiF_6$  kao sredstva za zaštitu protiv zapaljivosti. Određeni su optimalni uslovi primene. Takođe, opisana je i analitička metoda za određivanje titana (IV) penetriranog u vuni.

### TREATMENT OF WOOL POTASSIUM HEXAFLUORTITANATE — FLAME RESISTANT FINISHING

- The possibility of application  $K_2TiF_6$  as flame retardant is examined. The optimum conditions of treatment were determined. Also, the analytical method of determination of Ti (IV) penetrated in wool is described

#### UVOD

Aktuelnost obrade protiv zapaljivosti vunelih tekstilnih materijala sastoji se u tome što vuna nalazi široku primenu u izradi čebadi, tepiha, dekorativnih tkanina i drugih proizvoda koji su u nekim zemljama zaštićeni protiv zapaljivosti (1, 2). Poznato je da će uskoro i u našoj zemlji biti donešeni takvi standardi koji će zahtevati određeni stepen zaštite protiv zapaljivosti.

Obrada tekstilnih materijala protiv zapaljivosti i gorenja postaje neophodna zbog toga, što nastaju velike štete kao rezultat lake zapaljivosti tekstilnih vlakana.

I pored velike ekspanzije hemijskih vlakana u tekstilnoj industriji, vuna je svojim kvalitetnim osobinama nezamenljiva za izradu najrazličitijih tekstilnih proizvoda.

Hemijska i morfološka struktura vunenog vlakna čine da vuna bude jedno od najstabilnijih vlakana u pogledu zapaljivosti (3, 4, 5). Vuna sadrži oko 16% N i 10—14%  $H_2O$ . U odnosu na druga vlakna vuna ima prednost zbog visoke temperature paljenja (iznad 843°K), visokog kiseoničnog indeksa, LOI (Limiting Oxygen Index), nisku toplotu sagorevanja (6).

Poznato je, da vunenno vlakno predstavlja prirodno makromolekularno jedinjenje, polimer aminokiselina, tj. belančevine poznate po imenu keratin. Glavne veze u keratinu su peptidne veze, a sporedne čine ostaci aminokiselina koje su međusobno povezane sonim, vodoničnim i cistijskim vezama.

Najnovija ispitivanja potvrđuju bilateralnu strukturu korteksa, odnosno postojanje orto- i para- korteksa (7). Zahvaljujući takvoj hemijskoj i morfološkoj strukturi, vuna se prema Preston-u topi na temperaturi nešto višoj od 533°K (8). Kod ove temperature vuna počinje istovremeno da se razgrađuje, a parakorteks ostaje nepromenjen. Prema drugim autorima, kod temperature od 528°K javljaju se strukturne promene u vunenom vlaknu. Ovome prethodi spori preobražaj poprečnih amidnih veza kod temperature 453°K, a već u intervalu 523—543°K nastaje kidanje disulfidnih veza. Na temperaturi 543°K počinje opšta pirolitička razgradnja.

Proces sagorevanja vlakana odvija se po različitim mehanizmima, uslovljeni prirodom vlakana kao i karakterom produkata termooksidacione destrukcije, zbog čega i ne postoji univerzalni postupak zaštite tekstilnih vlakana i materijala od zapaljivosti. Međutim, veći deo savremenih apreturnih postupaka obrade tekstilnih materijala u cilju smanjenja njihove zapaljivosti baziraju se na primeni različitih antipirena koji u svom sastavu sadrže fosfor, azot i halogene elemente (9). Za vunenno vlakna, koja spadaju među najstabilnija, sreću se kao retarderi i neki organometalni kompleksi među kojima i  $K_2TiF_6$ .

Ispitivanje Benisek-a (10, 11, 12) potvrđuju da su titanovi kompleksi efektivniji od cirkonijumovih verovatno zbog lakše penetracije. Ovo je razlog zbog čega se naša ispitivanja odnose na primenu  $K_2TiF_6$  u obradi vune protiv zapaljivosti a u cilju ispitivanja je određivanje optimalnih uslova obrade, kao i utvrđivanje najpogodnije analitičke metode za određivanje vezanog titana u obrađenim uzorcima.

Autori su saradnici Tehnološko-metalurškog fakulteta i Prirodno-matematičkog fakulteta, Skopje.



## EKSPERIMENTALNI DEO

Za ispitivanje je upotrebljeno vuneno vlakno (domaća vuna II klasa) i vunena tkanina sledećih karakteristika:

### vuneno vlakno:

finoća:	12,24 dtex
apsolutna jačina:	21,45 cN
relativna jačina:	1,62 cN
izduženje:	38,69 %

### vunena tkanina:

površinska masa:	195,13 gm <sup>-2</sup>
jačina kidanja:	
osnova	450 cN
potka	380 cN
izduženje:	
osnova	47,3 %
potka	33,3 %
gustina:	
osnova	21,7 ž/cm
potka	19,0 ž/cm

Stepen zaštite od zapaljivosti određivan je primenom vertikalnog testa (13) na osnovi: vreme paljenja, vreme gorenja, dužina gorenja. Uporedo je određivan i sadržaj titana obrađenih uzoraka primenom spektrofotometrijske metode.

Postupak za određivanje sadržaja titana je analogan postupak određivanja titana u biomaterijalima (14).

Količina od 2,0 g suvog uzorka u platinskoj zdeli (obrađeni uzorci vune K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-om, sušeni u toku 2 sata na 403°K) spale se i žare na temperaturi 1093°K u toku 2 sata i ponovo mere. Ostatak pepela rastvara se u konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i isparava do potpunog odstranjenja jakog pušenja. Postupak se ponavlja tri puta, a zatim se ostatak rastvara u konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> razređuje do postizanja kiselosti 1 mol/dm<sup>3</sup> i kuva do potpunog odstranjenja H<sub>2</sub>S.

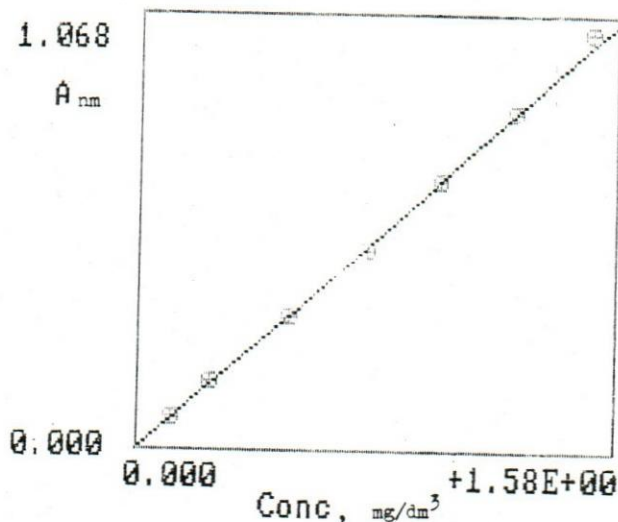
Ostatak se rastvara u 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:20) i dopunjava do 100 cm<sup>3</sup> destilovanom vodom.

Spektrofotometrijsko određivanje sadržaja titana vrši se na taj način, što se u kalibrisanom sudu od 25 cm<sup>3</sup> uzima 5 cm<sup>3</sup> ispitivane probe, do-

daje 3 cm<sup>3</sup>, 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i dopunjuje do oznake destilovanom vodom. Nastaje žuto obojenje i vrši se brzo spektrofotometrijsko merenje (u toku 3—5 min.), kako ne bi došlo do razgradnje titanovog kompleksa.

Spektrofotometrijska merenja vršena su na spektrofotometru HP- 8452A Diode Array Spectrofotometer, na talasnoj dužini 406 nm.

Kalibraciona kriva konstruisana na osnovu standardnih rastvora K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> i prikazana je na slici 1.



Sl. 1 - Kalibraciona kriva

Sadržaj titana u ispitivanim uzorcima je ocenjen pomoću navedene kalibracione krive.

Obrada vunelog vlakna i vunene tkanine izvedena je različitom koncentracijom K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (4, 6 i 8% u odnosu mase supstrata) u kiseloj sredini (pH = 2 i pH = 4). Podešavanje kiselosti vrši se razblaženom sirćetnom kiselinom. Varijana je, takođe, i temperatura obrade (293° i 318°K), dok vreme obrade u svim slučajevima iznosi 30 min., a modul banje je 1:30. Sušenje se izvodi na temperaturi 398°K do konstantne mase.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Benisek je u laboratorijama IWS-a napravio veliki broj ispitivanja koja se odnose na primenu organometalnih jedinjenja, među kojima i kalijumheksafluortitanat, kao retardera (6, 10—12). Stepem iscrpljenja titanovog jedinjenja u ovim radovima, uglavnom, se prati preko reakcija titana (IV) i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pri čemu nastaje žuto obojenje kao rezultat formiranja pertitanove kiseline, dok je kao direktna indikacija o količini vezanog titana za vunu uzet sadržaj pepela. Utvrđeno je da sadržaj pepela (TiO<sub>2</sub>) u vuni obrađenoj titanovim jedinjenjima treba da bu-



de 0,4 — 0,5%, što odgovara horizontalnom testu i 0,9 — 1,1%, da odgovara vertikalnom testu (12).

U ovom radu spektrofotometrijski postupak određivanje titana u biomaterijalima pomoću  $H_2O_2$  (14) je modifikovan i pojednostavljen. Naime, pokazalo se da prisustvo mikrokoličina drugih elemenata u vuni ne utiče na navedenu reakciju, pa nije potrebno prethodno odvajati titan pomoću kupferona. Takođe, našli smo da je tačnost ovakvog direktnog određivanja Ti (IV) u granicama tačnosti spektrofotometrijske metode.

Određeni su i optimalni uslovi obrade kalijumheksafluortitanatom. U tabelama 1, 2, 3 i 4 su prikazani rezultati određivanja titana u uzorcima vune obrađeni rastvorima  $K_2TiF_6$ , različitih koncentracija (4, 6 i 8%) kod pH = 2 i pH = 4, na temperaturi 293° i 318°K.

Rezultati iz tabela 2, 3 i 4 ukazuju da se povećanjem kiselosti banje povećava količina vezanog titana. To bi moglo poslužiti i kao potvrda pretpostavljenom mehanizmu vezivanja (6):



Pretpostavlja se da u kiseloj sredini negativno nabijeni  $TiF_6^{2-}$  joni reaguju sa pozitivnim  $NH_3^+$  jonima vune, a vezani heksafluortitanat u vlaknu, verovatno, pranjem hidrolizuje i prelazi u  $TiOF_2$ . Zagrevanje na temperaturi 593°K formira se titanilfluorid jedinjenje za koje se smatra da vrši zaštitu protiv zapaljivosti.

Rezultati ispitivanja, takođe, ukazuju da povećanjem temperature dolazi do većeg iscrpljenja titana.

Iz tabele 1 se može zaključiti da povećanjem koncentracije  $K_2TiF_6$  raste količina vezanog titana u vunenom vlaknu. Iz iste tabele se jasno vidi da iskorišćavanje titana u datim uslovima obrade varira od 44,93% do 76,43%, odnosno da je iskorišćenje najveće u slučaju obrade uzoraka 6%  $K_2TiF_6$  kod pH = 2 i temperature 318°K (u ovom slučaju iskorišćenje je 76,43%).

Na taj način, rezultati ispitivanja sadržaja titana, kao i rezultati vertikalnog testa (tabela 5) ukazuju da su to i optimalni uslovi obrade.

Na osnovu naših ranijih ispitivanja (15) utvrđeno je da su promene mehaničkih svojstava obrađenih uzoraka takvi, da u toku obrade ne dolazi do velikih oštećenja vunenog vlakna, odnosno obrađeni uzorci kalijumheksafluortitanatom zadržavaju svoju upotrebnu vrednost. Međutim, naša ispitivanja, kao i neka ranija ispitivanja ukazuju na to da nastaje izvesno požučenje vunenih tekstilnih materijala stajanjem, što ograničava mogućnost ove obrade za neobojene vunene materijale ili za svetlije nijanse obojenih proizvoda.

## ZAKLJUČAK

Kao rezultat navedenih ispitivanja su određeni optimalni uslovi obrade tj. uslovi u kojima je iskorišćenje  $K_2TiF_6$  kao retardera najveće uz postizanje zadovoljavajućeg stepena zaštite od zapaljivosti.

Takođe se može izvesti zaključak da je modifikirani postupak spektrofotometrijskog određivanja titana u vunanim tekstilnim materijalima pogodan način za kvantitativno određivanje vezanog titana u vuni.

Tabela 1.

Sadržaj titana u obrađenim uzorcima vune  $K_2TiF_6$

obrada	A <sub>4c</sub>	sadržaj vezanog Ti, %	iskorišćenje Ti, %
4% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 293 K	0.322	0.485	68.31
4% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 318 K	0.349	0.526	74.09
4% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 293 K	0.212	0.319	44.93
4% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 318 K	0.269	0.408	56.75
6% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 293 K	0.452	0.688	63.94
6% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 318 K	0.541	0.814	76.43
6% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 293 K	0.300	0.451	42.36
6% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 318 K	0.326	0.491	46.10
8% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 293 K	0.589	0.887	62.47
8% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 318 K	0.608	0.916	64.51
8% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 293 K	0.619	0.932	65.63
8% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 318 K	0.695	1.046	73.33



Tabela 5.

## Vertikalni test gorenja vunene tkanine

obrada	vreme palenja, s	vreme gorenja, s	dužina gorenja, cm
neobrađena	6	19	gori po celoj dužini, 17 cm
4% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 293 K	12	10	gori srednji deo uzorka, 8,7 cm
4% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 318 K	13	8	gori srednji deo uzorka, 6,3 cm
4% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 293 K	10	18	gori srednji deo uzorka, 17 cm
4% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 318 K	11	15	gori srednji deo uzorka, 13 cm
6% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 293 K	16	4	gori srednji deo uzorka, 1,2 cm
6% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 318 K	18	6	gori srednji deo uzorka, 1,0 cm
6% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 293 K	14	8	gori srednji deo uzorka, 3,0 cm
6% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 318 K	15	10	gori srednji deo uzorka, 4,5 cm
8% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 293 K	20		gori samo u prisustvu plamena
8% $K_2TiF_6$ pH = 2 T = 318 K	25		gori samo u prisustvu plamena
8% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 293 K	27		gori samo u prisustvu plamena
8% $K_2TiF_6$ pH = 4 T = 318 K	29		gori samo u prisustvu plamena

Tabela 2.

Sadržaj Ti (IV) u uzorcima vune obrađeni 4%  $K_2TiF_6$ , %

T, K	pH	pH = 2	pH = 4
293		0.485	0.319
318		0.526	0.403

Tabela 3.

Sadržaj Ti (IV) u uzorcima vune obrađeni 6%  $K_2TiF_6$ , %

T, K	pH	pH = 2	pH = 4
293		0.688	0.451
318		0.814	0.491

Tabela 4.

Sadržaj Ti (IV) u uzorcima vune obrađeni 8%  $K_2TiF_6$ , %

T, K	pH	pH = 2	pH = 4
293		0.887	0.932
318		0.916	1.046

## LITERATURA:

- Proposed Flammability Standard for Mattresses (DOL. PFF, 4-7) Federal Register, 1971, 36, No. 175, 18096
- Motor Vehicle Safety Standard, Federal Register, 1971, 36, No. 5, 290
- G. C. Tesero and C. H. Meiser, *Tex. Res. J.*, 40, 430, 1970
- E. R. Koswel, *Tex. Chem. Col.*, 4, 33, 1972
- P. Perrot, *Tex. Chim.*, 27, No. 7-8, 20, 1971
- P. G. Gordon, Mc Mahon, D. T. W. Stephans, *Tex. Res. J.*, 10, 699-711, 1977
- M. Hario and T. Kondo, *Tex. Res. J.*, 23, 373, 1963
- W. G. Kuryla, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, New York, vol. 1, 483, 1973
- Z. Kozinda, I. Gorbačeva, E. Surova, L. Suhova, *Metodi polučenja tekstilnih materijalov so specijalnim svojstvama antimikrobnimi i ognезastitnimi*, Preprobgizdat, 1988
- L. Benisek, *J. Soc. Dyrs. Col.*, 87, 277, 1971
- L. Benisek, *Melliand Textilber.*, 53, 931, 1972
- L. Benisek, *Textilveredlung*, 8, 318, 1973
- Standard DIN. 54336
- E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, New York, 1950
- S. Ilievska i sur., *Tekstilstvo*, 1, 19, 1989

Rad primljen 12. 04. 1991.