

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Jelena Peran

**Antimikrobna učinkovitost umjetnih celuloznih materijala
postignuta modifikacijama površine plazmom i
organosilikonskim/Ag spojevima**

Zagreb, 2014

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila Tekstilno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Sanje Ercegović Ražić. Dio istraživanja proveden je u Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju Tekstilno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu uz pomoć dipl. ing. Zorane Kovačević i doc. dr. sc. Sandre Flinčec Grgac te u Zavodu za mikrobiologiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u suradnji s izv. prof. dr. sc. Ivanom Kosalecom, mr. pharm. Rad je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013./2014.

Popis simbola

t	<i>vrijeme</i>	[s, min, h]
q	<i>protok plina</i>	[cm ³ /min]
p	<i>tlak</i>	[mbar]
P	<i>snaga</i>	[W]
f	<i>frekvencija</i>	[kHz]
l	<i>dužina</i>	[mm]
h	<i>širina</i>	[mm]
C	<i>molarna koncentracija</i>	[M]
γ	<i>masena koncentracija</i>	[μ g/ml]
F_p	<i>prekidna sila</i>	[N]
CV	<i>koeficijent varijacije</i>	[%]
σ	<i>standardna devijacija</i>	[N]
ε	<i>prekidno istezanje</i>	[%]
h	<i>visina vodenog stupca (fronte)</i>	[mm]
$v_{maks.}$	<i>maksimalna brzina nadiranja vode</i>	[mm/min]
v_s	<i>srednja brzina nadiranja vode</i>	[mm/min]
$K\theta$	<i>vijabilnost mikroorganizama</i>	[%]
CFU	<i>količina kolonija bakterija u mililitru uzorka</i>	[ml ⁻¹]
CFU	<i>postotno smanjenje količine kolonija bakterija u vremenu</i>	[%]
ΔCFU	<i>razlika količine kolonija bakterija u vremenu</i>	[ml ⁻¹]

Sadržaj rada

1. UVOD	1
1.1. Hipoteza i ciljevi rada.....	2
TEORIJSKI DIO	3
2. PLAZMA - Četvrto agregatno stanje	3
2.1. Definicija i nastajanje plazme	3
2.2. Vrste i podjela plazmi	4
2.3. Fizikalno-kemijsko djelovanje plazme u interakciji s površinom tekstilnog materijala. 6	
2.4. Parametri obrade plazmom - utjecaj na svojstva materijala.....	10
2.4.1. Utjecaj vrste plina na svojstva tekstilnog materijala	10
2.4.2. Utjecaj tlaka u procesu obrade plazmom	11
2.4.3. Vrijeme obrade plazmom - utjecaj na postignute učinke	11
2.4.4. Protok plina	12
2.4.5. Specifičnosti tekstilnih materijala na učinkovitost djelovanja plazme	13
3. Antimikrobne obrade tekstilnih materijala.....	14
4. Liocelna vlakna – umjetna celulozna vlakna	18
EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
5. Materijali i metode ispitivanja.....	20
5.1. Plan rada.....	20
5.2. Karakterizacija uzoraka za ispitivanje.....	23
5.3. Niskotlačni plazma uređaj	23
5.4. Primijenjena sredstva za obradu.....	24
5.5. Postupci obrada u plazmi	25
5.5.1. Aktivacija površine kisikovom (O ₂) plazmom.....	25

5.5.2. Antimikrobna obrada primjenom PE-CVD postupka	26
6. Metode ispitivanja	28
6.1. Ispitivanje mehaničkih svojstava djelovanjem vlačne sile.....	28
6.2. Mjerenje hidrofilnosti uzoraka primjenom vertikalnog testa	29
6.3. Mikromorfološka analiza površine liocelnih vlakana primjenom SEM mikroskopije .	30
6.4. Analiza funkcionalnih skupina celuloze primjenom FTIR-ATR spektroskopije.....	31
6.5. Određivanje antimikrobne učinkovitosti srebrovog nitrata.....	31
6.6. Određivanje antimikrobne učinkovitosti obrađenih tekstilnih uzoraka	33
7. Rezultati i rasprava.....	35
7.1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava	35
7.2. Rezultati ispitivanja hidrofilnosti uzoraka primjenom vertikalnog testa	37
7.3. Rezultati karakterizacije površine vlakana primjenom SEM mikroskopije.....	39
7.4. Rezultati karakterizacije kemizma površine primjenom FTIR-ATR spektroskopije....	42
7.5. Rezultati određivanja antimikrobne učinkovitosti srebrovog nitrata	44
7.6. Rezultati ispitivanja antibakterijske učinkovitosti obrađenih uzoraka.....	47
8. Zaključci.....	53
9. Zahvale	56
10. Popis literature.....	57
11. Sažetak	62
12. Summary	64
13. Životopis.....	65

1. UVOD

U skladu sa smjericama održivog razvoja postavljaju se sve stroži ekološki zahtjevi na sve stupnjeve proizvodnje i prerade tekstilnih materijala. Stoga, potrebno je razvijati ekološki prihvatljive metode za procese tekstilne tehnologije. U posljednje vrijeme intenzivno se istražuje primjena plazme kao ekološki i ekonomski prihvatljivog medija kojim se modifikacijama površine postižu nova funkcionalna svojstva tekstilnog materijala. Konvencionalni postupci obrade tekstilija uključuju brojne termičke, mehaničke i kemijske procese od kojih su mnogi potencijalni zagađivači zraka, tla i vode. Prednosti hladne plazme nad konvencionalnim procesima su prije svega primjenjivost na svim vrstama materijala proizvedenih iz prirodnih ili umjetnih vlakana te mogućnost postizanja višefunkcionalnih svojstava bez utjecaja na osnovna svojstva tekstilnih materijala (čvrstoća, fleksibilnost, mekoća i dr.). Također, procesi uključuju nisku temperaturu i kratko vrijeme obrade, čime se postiže ušteda energije i smanjena potrošnja vode i kemikalija.

Tekstilni materijali izloženi djelovanju plazme prolaze kemijske i fizikalne transformacije u površinskom sloju, a dobivena krajnja svojstva uključuju povećanje hidrofilnosti i adhezijskih svojstava, poboljšana bojadisarska svojstva, promjenu električne vodljivosti, povećanje dimenzijske stabilnosti itd. Značajna je primjena plazme u modifikaciji svojstava materijala nanošenjem organskih i/ili anorganskih čestica na njihovu površinu. Ovim postupkom je moguća polimerizacija odgovarajućeg sredstva na površinu potpomognuta djelovanjem plazme. Na taj način mogu se postići trajna svojstva otpornosti na gorenje, prljanje, gužvanje, vodoodbojnost i dr. Spoznavanjem utjecaja mikroorganizama na ljudsko zdravlje kao i pojavu neugodnih mirisa i mrlja, na važnosti dobiva modifikacija tekstila sa svrhom postizanja antimikrobnih svojstava. Takve tekstilije nalaze primjenu u medicinskoj tehnologiji, zdravstvu, higijenskim proizvodima, kućanskom tekstilu, sustavima za pročišćavanje voda, ali i odjeći za svakodnevnu primjenu te osobnu zaštitu. U primjeni su različita antimikrobna sredstva, a jedno od najčešće primjenjivanih je srebro i spojevi na bazi srebra. Razlog tome su izvrsna antimikrobna svojstva. Primjenom direktnih postupaka naslojavanja (depozicije) plazmom (PE-CVD), moguća je zamjena klasičnih postupaka koji uključuju veliku potrošnju kemikalija, vode i energije uz veliko opterećenje otpadnih voda, ekološki prihvatljivim i ekonomski isplativim postupcima. U ovom radu primijeniti će se prethodno navedeni PE-CVD postupak nanašanja srebrovih iona iz pripremljene alkoholne otopine, u svrhu postizanja mikrobiološke učinkovitosti spram ciljanih bakterijskih vrsta ispitivanih na tkaninama od liocelnih vlakana. Liocelna vlakna predstavljaju novu generaciju umjetnih celuloznih vlakana koja se dobivaju u

potpunosti ekološki prihvatljivim tehnološkim postupkom, stoga je njihova primjena dodatno opravdana. Po kemijskoj građi su čista celuloza, a po svojstvima se značajno razlikuju od drugih celuloznih vlakana. Ističu se visokom čvrstoćom i sposobnosti upijanja vlage zbog čega se ne nabijaju statičkim električnim te je omogućeno postizanje visokog stupnja udobnosti odjeće. Uz to su i biorazgradiva vlakna, a zbog sklonosti fibrilaciji mogu se postići specijalne teksture i površine koje povećavaju udobnost odjeće. Naglasak ovog rada je na ekološki prihvatljivom pristupu u procesu obrade koji predstavlja jedan segment u cijelom „životnom ciklusu“ proizvoda (tzv. *Life Cycle Assessment*). Danas se kvalitetnim proizvodom može smatrati samo onaj proizvod koji u cijelom životnom ciklusu maksimalno pridonosi zadovoljstvu, zdravlju i sigurnosti svih ljudi uključenih u njegov razvoj, proizvodnju, korištenje, održavanje i uporabu (recikliranje). Cilj je doći do željenog rezultata uz što manji utrošak i maksimalno očuvanje svih prirodnih resursa i energije, pri čemu se proizvodnja odvija s prihvatljivim utjecajem na korisnika, okoliš i društvo uopće.

1.1. Hipoteza i ciljevi rada

Osnova istraživanja je hipoteza da se dosadašnjim znanstvenim spoznajama o utjecaju plazme na ciljanu modifikaciju površine i svojstava tekstilnih materijala može ostvariti još veći doprinos u postizanju antimikrobne učinkovitosti umjetnih celuloznih materijala sinergijom plazme i spojeva srebra uz organosilikonsko sredstvo kao prekursorom. Optimiranjem uvjeta predobrade O₂ plazmom postići će se funkcionalizacija površine celuloznih materijala kao supstrata za nanošenje organosilikonskog sredstva i srebrovog nitrata, modificiranim postupcima naslojavanja, odn. polimerizacijom u plazmi, čiji uvjeti će se utvrditi preliminarnim istraživanjima. Cilj je postići učinkovitije antimikrobne zaštite postupcima u plazmi, na ekološki i energetski povoljan način, ali i produbiti spoznaje o interakciji plazme i površine celuloznih materijala.

TEORIJSKI DIO

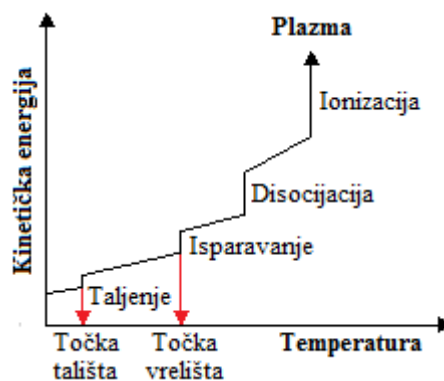
2. PLAZMA - Četvrto agregatno stanje

2.1. Definicija i nastajanje plazme

Riječ plazma dolazi od grčke riječi *plásma*, što u slobodnom prijevodu znači *samooblikovanje materijala*. Izraz plazma prvi je upotrijebio Irving Langmuir 1926. godine kako bi opisao pojavu električnog pražnjenja. Kasnije, definicija se širi i opisuje četvrto agregatno stanje materije [1, 2, 3].

Plazma je ionizirani ili djelomično ionizirani plin koji se sastoji od nabijenih čestica (elektrona, iona), radikala, fotona i neutralnih čestica (atoma, molekula) [1, 2, 3]. Ona je kvazineutralna, što znači da je koncentracija pozitivno nabijenih iona i negativno nabijenih čestica jednaka [4].

Materijali se sastoje od atoma i molekula te s povećanjem temperature prelaze iz krutog u tekuće i potom u plinovito stanje (sl. 1). S povećanjem temperature krutih materijala, dolazi do sve intenzivnijeg gibanja atoma tako da u jednom trenutku počinju napuštati svoje mjesto određeno potencijalnom energijom i dolazi do prijelaza u tekuće stanje. Daljnjim zagrijavanjem tekućine, kinetička energija molekula postaje veća od njihove potencijalne energije što uzrokuje ubrzano gibanje, međusobno sudaranje i prijelaz u plinovito stanje. S povećanjem temperature na više od nekoliko tisuća stupnjeva dolazi do ionizacije. Sudari atoma postaju toliko intenzivni da dolazi do oslobađanja elektrona pri čemu nastaju negativno nabijeni elektroni i pozitivno nabijeni ioni. Električki nabijene čestice u gibanju stvaraju električna i magnetska polja čime se dobiva energija potrebna za daljnju ionizaciju, odnosno nastajanje gotovo potpuno ionizirane tvari - *plazme* [1, 2].



Slika 1. Shematski prikaz prijelaza stanja materije [1, 2]

2.2. Vrste i podjela plazmi

Oblici i vrste plazmi su brojni zbog čega se plazme mogu klasificirati prema više kriterija: energiji i gustoći nabijenih čestica, temperaturi, tlaku plina pri kojem nastaje plazma te obliku supstrata. Osnova klasifikacija plazmi je prema temperaturi pri kojoj se provode obrade. Prema tom kriteriju plazme se svrstavaju u *vruće* (engl. *hot plasma, thermal plasma*) i *hladne* (engl. *cold plasma, non-thermal plasma*). Vruća plazma je primjer *ravnotežne plazme* (engl. *equilibrium plasma*) u kojoj je temperatura elektrona i težinskih ionskih čestica jednaka i u pravilu visoka. Dakle, stupanj ionizacije je vrlo visok i razvija se visoka temperatura stoga ovakva plazma nije prikladna za osjetljive (tekstilne) materijale. Vruće plazme koriste se u postupcima zavarivanja, toplinskog raspršivanja, kao metoda za utvrđivanje metala pri analizi vode itd. [1, 3].

S druge strane, elektroni u hladnoj plazmi imaju višu temperaturu od težinskih ionskih čestica u plazmi zbog čega se ova plazma još naziva i *neravnotežna plazma* (engl. *non-equilibrium plasma*). Moguće je ostvariti uvjete u kojima je temperatura plazme jednaka sobnoj temperaturi, dok je temperatura elektrona znatno viša zbog čega je ovaj tip plazme prikladan za obradu termički osjetljivih materijala [1, 3].

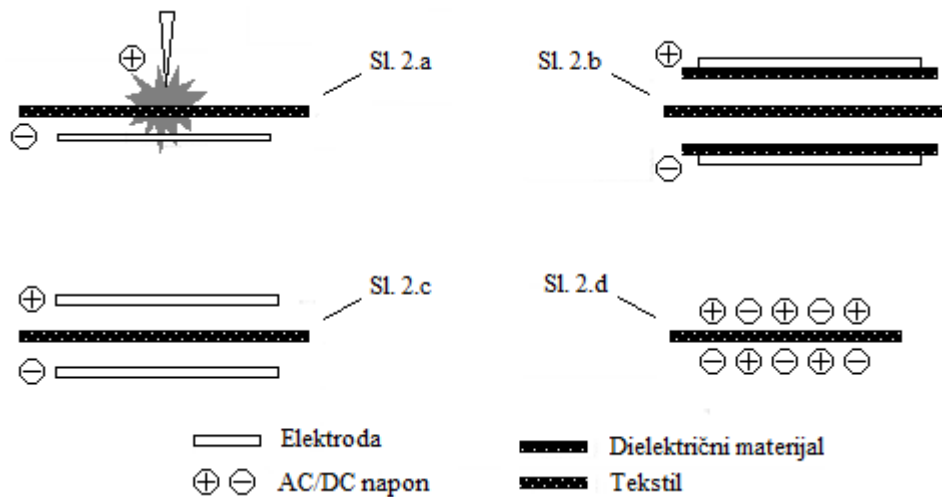
S obzirom na tlak neutralnog plina u kojem se kreću ionizirane čestice u odnosu na atmosferski tlak plazme se dijele na *niskotlačne, atmosferske, subatmosferske* i *visokotlačne plazme* [1, 3].

Općenito, kako bi došlo do stvaranja plazme, potrebno je atomima i molekulama u plinu osigurati dovod energije iz vanjskog izvora. Vruće plazme dobivaju se primjenom visoke temperature, a hladne plazme električnim pražnjenjem (izbijanjem) plinova koje nastaje između dviju elektrodi priključenih na vanjski izvor energije. Električni potencijal i odgovarajuće električno polje uzrokuju privlačenje elektrona prema anodi, dok jezgru atoma privlači katoda. Kako napon raste povećava se naprezanje u atomima, sve do dielektrične granice, kada se pojavljuje iskra i plin postaje ioniziran. Tada dolazi do lavine ionizacije, sudar elektrona i neutralnog atoma stvara nove elektrone i pozitivno nabijene ione [4, 5]. Uz ionizaciju, dolazi i do reakcija disocijacije, ekscitacije, rekombinacije i dr. Neke od reakcija elektrona i iona u plazma fazi dvoatomnog plina (npr. O_2) prikazane su u tab. 1 [6]. Nastanak plazme očituje se vidljivim sjajem, a boja plazme karakteristična je za primijenjeni plin [1, 2, 7]. Naime, boja nastaje kao rezultat relaksacije elektrona koji prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje, pri čemu emitiraju energiju u obliku vidljive svjetlosti [8].

Tablica 1. Primjeri mogućih reakcija u plazma fazi dvoatomnog plina [6]

Reakcije elektrona:	
Ionizacija:	$e^- + X - X \rightarrow X - X^+ + 2e^-$
	$e^- + X \rightarrow X^+ + 2e^-$
Disocijacija:	$e^- + X - X \rightarrow 2X + e^-$
Rekombinacija:	$e^- + X^+ \rightarrow X$
	$e^- + X - X^+ \rightarrow X - X$
Pridruživanje:	$e^- + X - X \rightarrow X - X^-$
	$e^- + X \rightarrow X^-$
Reakcije iona:	
Prijenos naboja:	$X^+ + X - X \rightarrow X - X^+ + X$
	$X - X^+ + X \rightarrow X - X + X^+$
Odcjepljenje:	$X^- + X \rightarrow X - X + e^-$
	$X^- + X - X \rightarrow X + X - X + e^-$
Ion-ion rekombinacija:	$X^- + X^+ \rightarrow X - X$
	$X^- + X - X^+ \rightarrow X - X + X$

Atmosferska plazma se dobiva pri standardnom atmosferskom tlaku, a klasificira se prema načinu dobivanja, odnosno načinu induciranja ionizacije plinova. Razlikujemo *pražnjenje koronom* (engl. *corona*), *dielektrično barijerno pražnjenje* (engl. *dielectric barrier discharge*, *silent discharge*) i *pražnjenje tinjanjem* (engl. *glow discharge*). Do pražnjenja koronom dolazi pri atmosferskom tlaku djelovanjem električnog polja niske frekvencije ili visokog impulsnog napona između para elektrodi. Uzorak je smješten između elektrodi, koje su najčešće različitog oblika, i izložen direktnom djelovanju plazme (sl. 2.a). Obrada koronom je jedna od najstarijih i najčešće primjenjivanih tehnika obrade plazmom uz okolni zrak kao radni plin. Ipak, tako proizvedena plazma je visoke nehomogenosti i niske snage što je čini neprikladnom za primjenu u djelatnostima tekstilne struke [1, 3, 9]. Dielektrično barijerno pražnjenje formira se primjenom visokog impulsnog napona i izmjenične struje između para elektrodi od kojih je barem jedna prekrivena izolirajućim (dielektričnim) materijalom (sl. 2.b) [3, 9, 10]. I ovim postupkom nastaje nehomogena plazma koja može uzrokovati nejednoličnu obradu materijala. Pražnjenje tinjanjem može se formirati pri niskom ili atmosferskom tlaku primjenom para ili serija elektroda (sl. 2.c, 2. d) [3]. Rezultat je jednolična i stabilna plazma [1].



Slika 2. Shematski prikaz različitih tipova atmosferskih plazmi [3]

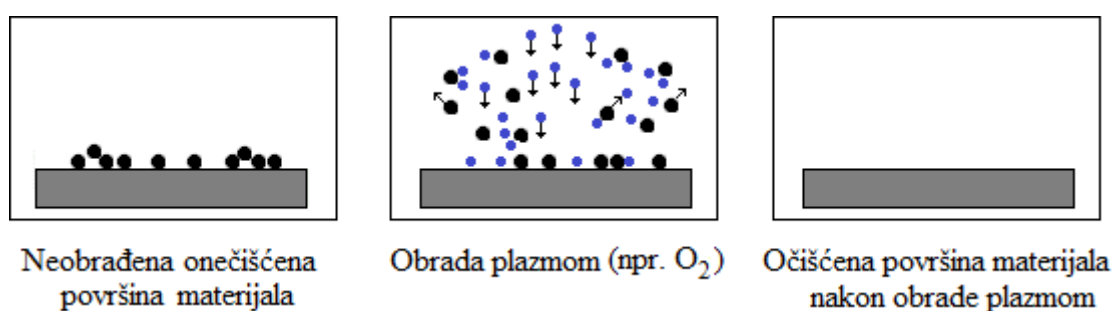
Niskotlačni plazma sustav sastoji se od pet osnovnih elemenata: vakuumske komore, pumpe, sustava za uvođenje plina, niskofrekventnog, visokofrekventnog ili mikrovalnog generatora i računalnog sustava. Pomoću vakuumske pumpe postiže se niski tlak, a u trenutku postizanja željenog tlaka u sustav, između dviju (jedne) elektroda, uvodi se plin koji se pomoću generatora potrebne frekvencije pobuđuje i prevodi u stanje plazme [11, 12]. Za tekstilnu primjenu prikladne su i niskotlačna i atmosferska hladna plazma.

2.3. Fizikalno-kemijsko djelovanje plazme u interakciji s površinom tekstilnog materijala

Za razumijevanje kako obrada plazmom može utjecati na promjenu svojstava tekstilnih materijala potrebno je promotriti njihovo međudjelovanje. Kako je prethodno objašnjeno, u plazmi su prisutne nabijene čestice, neutralni atomi i molekule, radikali te fotoni. Navedene čestice mogu međudjelovati sa materijalom na specifičan način što dovodi do različitih fizikalnih i kemijskih površinskih procesa [13]. Kemijske reakcije su rezultat interakcije plazme sa površinom ili česticama vezanim na površini supstrata. Tu su reakcije oksidacije i nagrizanja (*engl. chemical etching*) sa plinovima na bazi kisika, fluora ili klora. Do fizikalnih reakcija dolazi primjenom plemenitih (inertnih) plinova poput argona (Ar) ili helija (He). S obzirom na kemijsku inertnost ovih plinova, do reakcija dolazi samo prijenosom kinetičke energije, odnosno sudaranjem molekula sa površinom supstrata (*engl. physical sputtering*) [14, 15]. Plazma utječe samo na tanki vanjski sloj supstrata zbog čega se obrada plazmom i odvija isključivo u površinskom sloju čime se postiže modifikacija svojstava obrađenog supstrata. To je ujedno i prednost plazme u usporedbi s konvencionalnim postupcima dorade tekstila. Modifikacijom površine ne utječe se na osnovna svojstva tekstila - voluminoznost, čvrstoću, mekoću, fleksibilnost, teksturu i dr. [13, 16].

Interakcijom aktivnih čestica plazme sa supstratom može doći do modifikacije površine uklanjanjem čestica ili adicijom sredstava. U prvu skupinu procesa ubrajaju se postupci *čišćenja* (engl. *cleaning*) i *nagrizanja površine* (engl. *etching*), a u drugu skupinu procesa *aktivacija* (engl. *activation*), *funkcionalizacija površine* (engl. *functionalisation, grafting*) i *naslojavanje ili polimerizacija* (engl. *coating, deposition*) [4].

Na površini neobrađenog materijala prisutne su mnoge nečistoće u obliku smola, ulja, mikroorganizama, prašine i raznih drugih organskih komponenti. Stoga je prvi korak u obradi plazmom proces **čišćenja površine materijala** (sl. 3). U ovom procesu najpogodnija je primjena kisikove plazme i plazme plemenitih plinova (Ar, He) [12, 14].

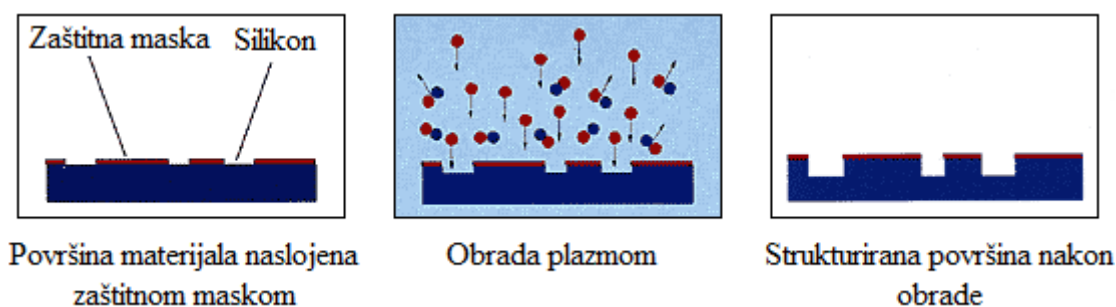


Slika 3. Shematski prikaz procesa čišćenja površine materijala primjenom plazme [17]

U trenutku kontakta supstrata s plazmom, površina supstrata postaje negativno nabijena. Uzrok tomu je visoka pokretljivost slobodnih elektrona što uzrokuje privlačenje pozitivno nabijenih iona na površinu supstrata. Razlika potencijala između plazme i supstrata je oko 15 V. Kemijske veze između organskih čestica i površine materijala imaju energiju između 3 i 5 eV [14]. Elektroni, ioni i druge akcelerirane čestice plazme imaju dovoljno energije za kidanje kovalentnih veza na polimernom lancu pri čemu uklonjene čestice isparavaju i uklanjaju se iz komore plazme [1, 6, 14]. Nastali plinoviti produkti najčešće su H₂O, CO₂, CO, O₂, H₂ i dr. [15, 18].

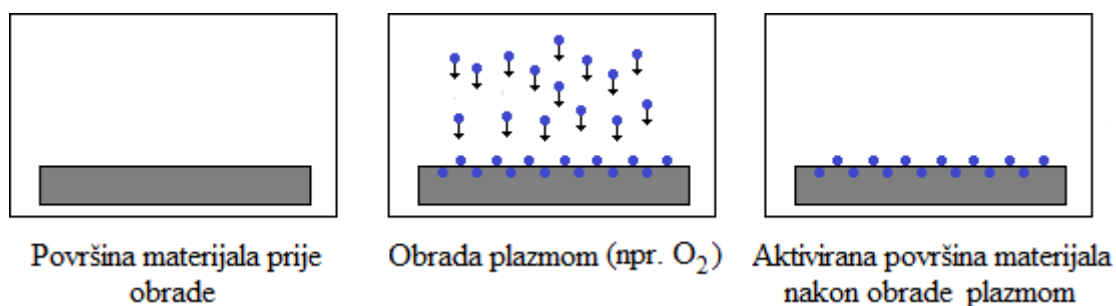
U sljedećem procesu, **procesu nagrizanja** dolazi do kemijske reakcije između aktivnih skupina polimera na površini supstrata i reaktivnih čestica plazme. Mehanizam nagrizanja sastoji se od adsorpcije reaktivnih čestica na površinu materijala i reakcije s aktivnim skupinama supstrata pri čemu se nastali produkt uklanja iz komore plazme [19]. Za selektivno nagrizanje površine može se, prije procesa obrade plazmom, nanijeti zaštitna maska na površinu supstrata kao što je prikazano na sl. 4. Svrha procesa nagrizanja je povećanje aktivne površine supstrata i

dobivanje mikroporozne (mikro- i nano- hrapavosti), odn. strukturirane površine materijala [14, 15].



Slika 4. Shematski prikaz selektivnog nagrizanja površine primjenom plazme [17]

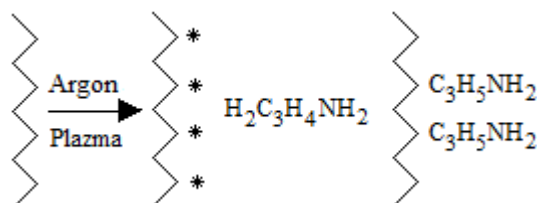
Aktivacijom površine kao jednim od mogućih postupaka djelovanja plazme postiže se obrada supstrata sa reaktivnim plinovima poput kisika, amonijaka, dušikovog monoksida i drugim plinovima koji ne sadrže ugljik [12]. Proces se temelji na ugradnji aktivnih skupina iz plazme što dovodi do stvaranja novih funkcionalnih skupina na površini materijala poput hidroksilne skupine (-OH), karbonilne skupine (-C=O), karboksilne skupine (-COOH), amino skupine (-NH₂) ili nitratne skupine (-NO₃) i dr. (sl. 5.) [11, 12, 13]. Takvim procesom postiže se povećavanje slobodne površinske energije čime se povećava afinitet supstrata prema drugim tvarima. To je od posebnog značaja za tekstilne materijale od umjetnih vlakana koji u svojoj strukturi ne sadrže veliki broj ili uopće ne sadrže aktivne skupine (npr. polipropilenska vlakna, PP i polietilenska vlakna, PE). Povećanje slobodne površinske energije je termodinamički nestabilno stanje, stoga sustav nastoji smanjiti površinsku energiju s ciljem ponovnog uspostavljanja ravnoteže [20]. Prema tome, ova obrada nije postojana te je po završetku aktivacije površine supstrata potrebno provesti završne obrade u jednom kontinuiranom procesu u plazmi ili primjenom konvencionalnih postupaka dorade [13].



Slika 5. Shematski prikaz procesa aktivacije površine [17]

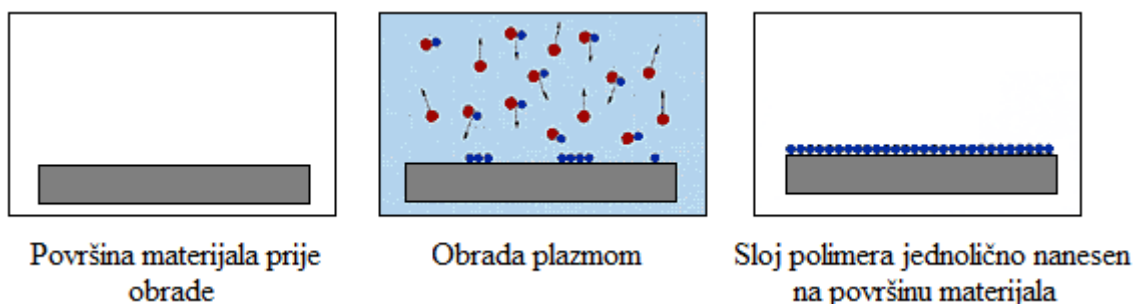
Sljedeća obrada primjenom plazme je **funkcionalizacija površine** koja se odnosi na trajno naciepljivanje funkcionalnih skupina na površinu supstrata (sl. 6) [13]. Provodi se primjenom

inertnog plina (Ar, He) koji u interakciji sa supstratom na njegovoj površini tvori radikale. Uvođenjem određenog monomera sposobnog za reakciju s radikalskim skupinama dolazi do reakcije nacjepljivanja (graftiranja). Najčešće se kao monomeri primjenjuju akrilna kiselina ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$), 3-amino-1-propene ($\text{CH}_2=\text{C}_2\text{H}_3\text{NH}_2$) i 2-propenol ($\text{CH}_2=\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$) [12].



Slika 6. Mehanizam graftiranja monomera na površinu supstrata; Ar plazma stvara radikale čime se omogućava reakcija nacjepljivanja na površinu [12]

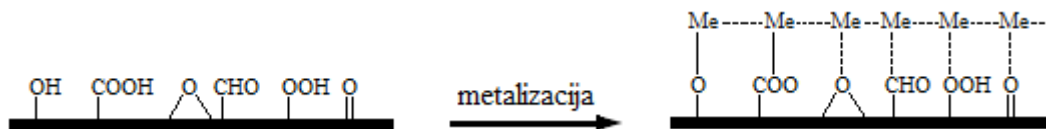
U novije vrijeme jedna od veoma važnih primjena plazme je modifikacija materijala nanošenjem organskih i anorganskih čestica na površinu materijala. To se postiže polimerizacijom odgovarajućeg sredstva u površinskom sloju uz sudjelovanje plazme [1]. Takav proces naziva se *postupak plazmom pospješene depozicije (PE-CVD)*, a često se naziva i postupak *polimerizacije plazmom* (sl. 7).



Slika 7. Shematski prikaz postupka polimerizacije plazmom [17]

Naslojavanje ili polimerizacija može se postići primjenom tri postupka [9]. Prvi postupak uključuje primjenu procesnog plina koji ima sposobnost polimerizacije u plazmi. U ovu svrhu mogu se primijeniti monomerni plinovi poput metana (CH_4), etilena (C_2H_4), tetrafluormetana (CF_4), tetrafluoretilena (C_2F_4), heksafluorpropena (C_3F_6), diklormetana (CH_2Cl_2) heksametildisiloksana ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}$) koji podliježu fregmentaciji na manje čestice koje su sposobne međusobno reagirati tvoreći polimer [9, 12, 21]. Drugi postupak uključuje primjenu smjese procesnog plina i određenog plinovitog monomera. Proces uključuje transformaciju monomernih spojeva u polimere uz pomoć reaktivnih čestica plazme, poput elektrona, iona i radikala. U prvom koraku obrade dolazi do aktivacije površine supstrata djelovanjem plazme

što uzrokuje adhezijsko vezanje monomernog spoja na površinu. Potom, daljnjim djelovanjem plazme, dolazi do polimerizacije [2, 7]. U tu svrhu mogu se primijeniti monomerni spojevi na bazi ugljikovodika, organosilikona, fluorokarbona i dr. u smjesi sa inertnim plinovima (Ar, He) ili reaktivnim plinovima (O₂, N₂, zrak). Treći postupak uključuje naslojavanje polimera, kemikalija i metalnih čestica primjenom standardnih plazma uređaja s dodatkom jedinice za uparivanje tekućeg prekursora. Izbor prekursora ovisi o željenim svojstvima [13]. Na sl. 8. prikazan je primjer vezivanja metalnih čestica (Me) na površinu supstrata prethodno aktiviranu kisikovom plazmom [18].



Slika 8. Shematski prikaz vezivanja metalnih čestica na aktiviranu površinu [18]

Nanošenjem tankih slojeva (μm ili nm debljine) različitih sredstava mogu se postići brojna svojstva poput *hidrofilnosti*, *hidrofobnosti*, *otpornosti na gorenje*, *poboljšanje adhezijskih i bojadiserskih svojstava*, *antimikrobna svojstva*, *UV zaštita*, *antibakterijska svojstva* itd. Postupak je primjenjiv na svim vrstama tekstilnih materijala, a zbog modifikacije površine ne utječe negativno na promjene osnovnih tekstilnih svojstva (čvrstoća, elastičnost, voluminoznost i dr.) [1-3, 7, 13].

2.4. Parametri obrade plazmom - utjecaj na svojstva materijala

Stupanj obrade i postignuta svojstva uvelike ovise o procesnim parametrima obrade plazmom i specifičnostima tekstilnog supstrata. Osnovni parametri plazme su: vrsta radnog plina, protok plina, vrijeme obrade, snaga i radna frekvencija uređaja, tlak i usisna snaga pumpe (kod niskotlačne plazme) te geometrijske karakteristike vakuum komore, elektroda i nosača (npr. razmak između elektroda) [2].

2.4.1. Utjecaj vrste plina na svojstva tekstilnog materijala

Prvi važan parametar je *vrsta primijenjenog plina* i njegova kemijska svojstva [7]. Plinovi koji se uobičajeno primjenjuju za ionizaciju plazme su [9]:

- kemijski inertni plinovi (helij, argon),
- reaktivni plinovi bez sposobnosti polimerizacije (zrak, amonijak, dušik, kisik),

- reaktivni plinovi sa sposobnošću polimerizacije (tetrafluoretilen, heksametildisiloksan).

Cilj površinske modifikacije je uvođenje novih funkcionalnih skupina na površinu supstrata kojima se utječe na hidrofilnost, adhezijska svojstva, bojadisarska i druga svojstva. Izborom odgovarajućeg kemijski reaktivnog plina za stvaranje plazme mogu se implementirati odgovarajuće funkcionalne skupine karakteristične za primijenjeni plin. Primjenom kemijski inertnih plinova nastaju čestice visoke energije koje se sudaraju sa površinom supstrata pri čemu kidaju slabe kovalentne veze što rezultira uklanjanjem vanjskog površinskog sloja. Ovaj postupak je isključivo fizikalni površinski proces [15]. Proces naslojavanja plazmom, odnosno polimerizacije plazmom (*PE-CVD*), sastoji se od nanašanja tankog polimernog sloja na površinu supstrata. To se postiže primjenom reaktivnih plinova sa sposobnošću polimerizacije koji podliježu polimerizaciji direktno na aktiviranoj površini supstrata [9, 12, 15, 21]. Kombinacijom ovih plinova i anorganskih reaktivnih plinova (zrak, amonijak, dušik) mogu se postići brojna funkcionalna svojstva [15].

2.4.2. Utjecaj tlaka u procesu obrade plazmom

Gustoća molekula plina direktno je proporcionalna *tlaku* koji predstavlja drugi važan faktor u procesu obrade plazmom [2]. Stvaranjem plazme nastaju kemijski aktivne čestice koje su odgovorne za površinsku modifikaciju supstrata. Nastale aktivne čestice mogu reagirati međusobno ili s površinom supstrata. Koja reakcija će uslijediti ovisi o međusobnoj udaljenosti čestica te udaljenosti vlakana (pređa) u tekstilnom supstratu. U području višeg tlaka ($p > 100$ mbar, atmosferske plazme) gustoća plina je velika te, zbog male udaljenosti, čestice većinom reagiraju međusobno. Nasuprot tome, u području niskog tlaka ($p < 1$ mbar, niskotlačne plazme) prevladavaju reakcije sa tekstilnim supstratom [22]. Ipak, potrebno je istaknuti da je u slučaju jako niskog tlaka premala koncentracija aktivnih čestica po jedinici volumena. Ovo ukazuje na važnost optimiranja tlaka tijekom obrade plazmom.

2.4.3. Vrijeme obrade plazmom - utjecaj na postignute učinke

Vrijeme obrade usko je povezano s primijenjenim radnim tlakom. Istraživanja su pokazala da se pri obradi s niskotlačnom plazmom ($p = \text{konst.}$) postiže određeno prodiranje plazme i u unutrašnje slojeve tekstilnog materijala, dok pri obradi atmosferskom plazmom dolazi samo do promjene površinskog sloja bez obzira na vrijeme obrade [1, 22]. Općenito, kod dužeg vremena

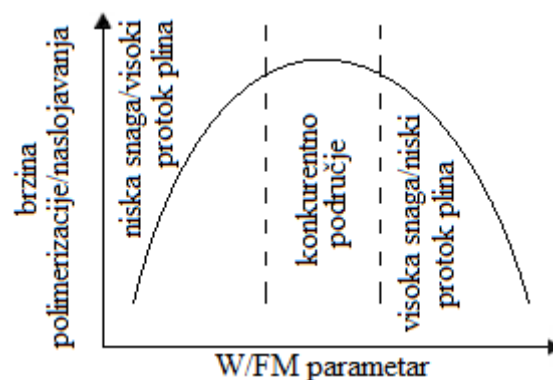
obrade aktivne čestice plazme prodiru sve dublje u strukturu materijala mijenjajući njegova svojstva.

Vremenom naslojavanja ili polimerizacije može se utjecati na debljinu nanesenog sloja. Istraživanja su pokazala da debljina nanesenog sloja raste s vremenom sve dok se ne postigne određena maksimalna vrijednost. Ipak, nakon postizanja određene debljine sloja može doći do porasta unutrašnje napetosti koje može rezultirati pucanjem ili delaminacijom filma [2, 23].

2.4.4. Protok plina

Sljedeći parametar koji utječe na proces obrade plazmom je *brzina protoka plina*. Provedeno je istraživanje utjecaja protoka plina (O_2) na brzinu nagrizanja filma na bazi poliamida 6 (atmosferska plazma, 40 W, 60 s, udaljenost izvora i supstrata 2 mm). Rezultati istraživanja pokazuju da s povećanjem protoka plina brzina nagrizanja raste, osobito na početku procesa [24].

Jedan od najčešćih parametara kojima se opisuje proces polimerizacije plazmom je omjer snage (W) i protoka plina (monomera) (F) te molekularne mase monomera (M) tj. W/FM . Može se pretpostaviti da su brzina naslojavanja, fizikalna i kemijska svojstva plazme konstantni ukoliko su drugi parametri konstantni (tlak, frekvencija i dr.). Stoga je omjer W/FM izravno proporcionalan koncentraciji aktiviranih čestica u plazmi. U slučaju niske snage ili visokog protoka plina (niski W/FM), koncentracija aktiviranih čestica manja je od koncentracije monomera. Dakle stupanj fragmentacije i polimerizacije su niski. U slučaju visoke snage ili niskog protoka plina, monomeri su podvrgnuti intenzivnoj fragmentaciji te je brzina polimerizacije također niska (sl. 9.) [2].



Slika 9. Mehanizam W/FM ; područje optimalnih učinaka polimerizacije/naslojavanja u ovisnosti o razini snage i protoka plina [2]

2.4.5. Specifičnosti tekstilnih materijala na učinkovitost djelovanja plazme

Učinkovitost djelovanja plazme i jednoličnost obrade ovisi i o *specifičnim tekstilnim svojstvima* koja utječu na interakciju plazme i tekstilne površine. To se odnosi na svojstva kao što su kemijski sastav, prisutnost nečistoća na površini materijala, trodimenzionalna porozna strukture tekstilije, velika specifična površina, afinitet prema vlazi i dr. [1, 24]. Tekstilni materijali mogu biti prirodnog (celuloza, proteini) ili umjetnog porijekla (PES, PA, PE, PP). Materijali iz umjetnih vlakana imaju točno definiran i ponovljiv kemijski sastav dok je sastav prirodnih vlakana kompleksan i ovisi o mnogim faktorima poput geografskog porijekla, klimatskih uvjeta, uvjetima uzgoja i sl. Dodatni izazov u obradi plazmom predstavlja prisutnost različitih sredstava na površini vlakana i materijala koja se dodaju u preradbenim postupcima vlakana, pređa i plošnih proizvoda. Ova sredstva dodatno utječu na različitost kemijskog sastava površine supstrata koji se može razlikovati od sastava unutrašnjosti. Nehomogenost kemijskog sastava utječe na postizanje jednoličnosti učinka obrade plazmom. Obrada plazmom je u suštini ograničena na površinsku modifikaciju, zbog čega aktivne čestice plazme teško mogu prodrijeti kroz trodimenzionalnu strukturu tekstila. To ovisi o životnom vijeku aktivne čestice u odnosu na srednju udaljenost čestica. Kako je prethodno objašnjeno, ova svojstva izravno ovise o primijenjenom tlaku. Nadalje, tekstilni materijali su sastavljeni od pojedinačnih isprepletenih vlakana koja utječu na neravnomjernost površine iz čega proizlazi velika specifična površina. Stoga je ukupna površina tekstilnog materijala koju je potrebno obraditi veća u usporedbi s drugim materijalima ravne površine (metali, folija) [24].

Svaki plazma sustav međusobno se razlikuje po osnovnim parametrima procesa stoga je bitno za svaki uređaj prethodno optimizirati parametre procesa [2]. Odabirom pogodnog plina i kontrolom parametara obrade plazmom može se postići široki spektar svojstava poput povećane hidrofilnosti, adhezijskih svojstava, bojadisarskih svojstava i dr. Primjenom postupaka polimerizacije/ naslojavanja mogu se postići brojna funkcionalna svojstva kao što su otpornost na gorenje i UV-zračenje, antibakterijska svojstva i dr. [25, 26].

3. Antimikrobne obrade tekstilnih materijala

Prirodni materijali podložni su djelovanju mikroorganizama, posebice u uvjetima odgovarajuće (povećane) vlage i topline. Proteini u keratinskim vlaknima i ugljikohidrati u pamuku mikroorganizmima mogu poslužiti kao izvor hrane i energije. Za razliku od prirodnih vlakana, sintetska vlakna su, zahvaljujući visokoj hidrofobnosti, otpornija na djelovanje mikroorganizama [27]. Mikrobi su mikroorganizmi poput bakterija, algi, gljivica i virusa. Bakterije su jednostanični organizmi koji se vrlo brzo razmnožavaju u odgovarajućim uvjetima. Razlikuju se gram pozitivne i gram negativne bakterije. Određeni tipovi bakterija su patogeni i mogu izazvati zdravstvene probleme. Gljivice su kompleksni organizmi koji se sporo razmnožavaju i aktivni su u pH području 6,5 [28]. Uzrokuju pojavu mrlja na tekstilu i neugodne mirise. Pregled određenih patogenih vrsta bakterija i gljivica dan je u tab. 2.

Tablica 2. Pregled određenih patogenih vrsta bakterija i gljivica [28, 29]

Vrsta bakterija	
Gram pozitivne bakterije	Gram negativne bakterije
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>Staphylococcus pyogenes</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	<i>Proteus vulgaris</i>
<i>Corynebacterium diphtheroids</i>	<i>Pseudomonas pyocynans</i>
<i>Streptococcus pneumoniae</i>	<i>Salmonella typhi</i>
<i>Streptococcus pyogenes</i>	<i>Vibrio cholerae</i>
Gljivice	
<i>Candida albicans</i>	<i>Trichoderma viride</i>
<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i>

Prisutnost određenih mikroorganizama na tekstilu može imati brojne negativne posljedice za čovjeka i tekstilne proizvode. Stoga se, u svrhu kontrole razvoja i razmnožavanja mikroorganizama, provode antimikrobne obrade tekstila. Na taj se način sprječava širenje zaraze, alergijske reakcije ili respiratorni problemi, ali i degradacija tekstilnih materijala u vidu obezbojenja, pojave mrlja i neugodnih mirisa te degradacije vlakana [28, 30]. Kako bi se postigla maksimalna učinkovitost, postavljaju se određeni zahtjevi na antimikrobne obrade [27, 28]:

1. Djelotvornost na široki spektar bakterijskih i gljivičnih vrsta, uz istovremenu neškodljivost za ljudsko zdravlje i okoliš.
2. Selektivnost djelovanja, tj. antimikrobna sredstva ne smiju uništiti floru nepatogenih bakterija koje se nalaze na ljudskoj koži i predstavljaju prirodnu zaštitu od patogenih mikroorganizama.
3. Postojanost na postupke njege i održavanja (pranje, profesionalna njega, glačanje).
4. Kompatibilnost s drugim kemijskim sredstvima i obradama koje se provode u postupcima oplemenjivanja tekstila.
5. Bez utjecaja na uporabna svojstva i kvalitetu tekstilnih materijala.
6. Otpornost na uvjete primjene i postupke sterilizacije/dezinfekcije (medicinski tekstil).
7. Jednostavnost primjene.

Ovisno o vrsti sredstva i tipu vlakana, razvijene su različite metode antimikrobnih obrada [27, 30]. Kod umjetnih sintetskih vlakana, antimikrobno sredstvo se može dodati direktno u otopinu ili talinu polimera neposredno prije postupka ispređanja [31]. Za prirodna, ali i umjetna vlakna, primjenjuju se postupci naknadnog nanašanja antimikrobnog sredstva na površinu tekstilnog materijala; klasičnim postupkom *impregnacije na fularu* [32] i *iscrpljenjem kupelji*, a u novije vrijeme *sol-gel postupkom* [33, 34, 35] i *naslojavanjem ili polimerizacijom primjenom plazme* [36, 37, 38].

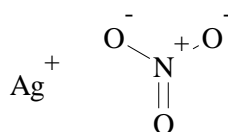
Antimikrobna sredstva mogu se svrstati u dvije kategorije. Prvoj kategoriji pripadaju sredstva koja inhibiraju rast i razmnožavanje mikroorganizama - *biostati*, a drugu kategoriju sredstva koja potpuno uništavaju ciljane mikroorganizme - *boicidi*. Danas gotovo sva sredstva koja se primjenjuju u antimikrobnim obradama tekstila su biocidi [27]. Mikroorganizmi (bakterije, gljivice) uglavnom imaju vanjsku staničnu stjenku koja je građena većinom od polisaharida, koja im osigurava stalan oblik stanice i te je štiti od nepovoljnih vanjskih utjecaja. Upravo prema obliku stanice razlikuju se štapičaste bakterije (lat. *bacillum*), kuglaste bakterije (lat. *coccus*), izvijeni oblici (lat. *spirillum*), slične kutijici (lat. *arcula*), te zvjezdasti oblici bakterija (lat. *astra*) [27, 39]. Enzimi su odgovorni za kemijske reakcije unutar stanice, a u nukleinskim kiselinama su pohranjene genetske informacije o organizmu. Antimikrobna sredstva (biocidi) djeluju na staničnu stjenku ili propusnost stanične membrane denaturiranjem proteina te smanjenjem enzimske aktivnosti ili sinteze lipida što je bitno za preživljavanje stanice [27]. Antimikrobna sredstva na tekstu mogu djelovati *kontaktom* (pasivna sredstva) pri čemu

aktivnost postižu u trenutku dodira s mikroorganizmima, te *difuzijom* (aktivna sredstva) pri čemu difundiraju iz tekstila u okolinu kako bi došla u kontakt s mikroorganizmima [28].

U antimikrobnim obradama tekstila primjenjuju se brojna sredstva koja se razlikuju po kemijskom sastavu i antimikrobnim djelovanjem [27, 28, 40]:

- kvarterni amonijevi spojevi,
- poliheksametilen biguanid (PHMB),
- triklosan (2,4,4'-trikloro-2'-hidroksidifenil eter),
- spojevi na bazi N-halamina i peroksi-kiselina,
- ciklodekstrini,
- hitin i hitosan,
- teški metali.

Mnogi *teški metali* već u niskim koncentracijama imaju izvrsna antimikrobna svojstva, kako u slobodnom stanju, tako i u obliku različitih spojeva [27]. Različiti metali imaju različiti mehanizam antimikrobnog djelovanja koji uključuje onemogućavanje enzimske aktivnosti, oštećenje membrane i/ili oštećenje DNA [41]. Metali poput *bakra, cinka kobalta i srebra* su poznata antimikrobna sredstva, a u području tekstilne industrije najčešće se primjenjuje srebro [27]. Razlog tome su izvrsna antimikrobna svojstva za široki spektar mikroorganizama [43]. Elementarno srebro je kemijski inertno, ali u obliku iona (Ag^+) postaje izuzetno reaktivno [42]. Ag^+ ioni lako se vežu na negativno nabijenu staničnu stjenku bakterija i difundiraju kroz polupropusnu membranu [42]. Sam mehanizam antimikrobnog djelovanja nije u potpunosti razjašnjen, no predloženi su određeni mehanizmi koji sugeriraju da srebro reagira s DNA i RNA unutar stanične stjenke i onemogućuje replikaciju [42, 44]. Također, pretpostavlja se reakcija srebra sa tiolnim skupinama (-SH) u proteinima pri čemu dolazi do deaktivacije proteina te smanjenja enzimske aktivnosti [42, 43, 44]. To uzrokuje promjene u metabolizmu, sprječava razmnožavanje i u konačnici dovodi do uništenja mikroorganizama [43]. Srebrov nitrat (AgNO_3) je jedno od prvih primjenjivanih ljekovitih sredstava na bazi srebra (sl. 10). 1700 godine primjenjivao se u krutom stanju za liječenje različitih bolesti (spolne bolesti, čir, lomovi kostiju), a u 19. stoljeću u obliku otopine za tretiranje opekline te u oftamologiji [42].



Slika 10. Struktura srebrovog nitrata

Ispitivanja antibakterijske učinkovitosti Ag^+ iona iz otopine AgNO_3 provedena su na poznate bakterijske vrste *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* [45]. Rezultati ukazuju na visoku antibakterijsku učinkovitost na ispitivane bakterije, a u skladu s dobivenim rezultatima predložen je i mehanizam djelovanja Ag^+ iona iz otopine AgNO_3 [45]:

1. Kao rezultat denaturiranja proteina, molekule DNA gube sposobnost replikacije.
2. Ag^+ ioni reagiraju s tiolnim skupinama proteina što uzrokuje njihovu deaktivaciju.

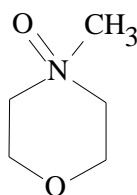
Ispitivanje antimikrobne učinkovitosti tekstila propisan je velikim brojem normi koje su izdale razne međunarodne organizacije (tab. 3). Najčešće se primjenjuju dvije skupine metoda za ispitivanje: kvalitativna metoda - *metoda agar difuzije* i kvantitativna metoda - *određivanjem redukcije broja bakterija u vremenskim intervalima* [27, 28]. Metoda agar difuzije je kvalitativna metoda koja je primjenjiva samo za tekstilije obrađene aktivnim antibakterijskim sredstvima koja difundiraju s tekstila u okolinu [28]. To je jednostavna metoda, prikladna za ispitivanje velikog broja uzoraka. Kvantitativna metoda, na temelju razlike između broja bakterija prije i poslije ispitivanja, daje kvantitativnu vrijednost antimikrobne učinkovitosti.

Tablica 3. Pregled nekih standardiziranih metoda ispitivanja antimikrobne učinkovitosti tekstila

Oznaka norme	Naslov norme	Metoda
AATCC 90 - 2011	Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Agar Plate Method	Kvalitativna metoda
AATCC 147 - 2011	Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method	
AATCC 30 - 2013	Antifungal Activity, Assessment on Textile Materials: Mildew and Rot Resistance of Textiles	
AATCC 174 - 2011	Antimicrobial Activity Assessment of Carpets	
EN ISO 20645:2004	Textile fabrics - Determination of antibacterial activity - Agar diffusion plate test	
AATCC 100 - 2012	Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment of	Kvantitativna metoda
EN ISO 20743:2013	Textiles - Determination of antibacterial activity of textile products	

4. Liocelna vlakna – umjetna celulozna vlakna

Težnja za razvitkom ekološki prihvatljivog postupka proizvodnje umjetnih celuloznih vlakana rezultirala je proizvodnjom liocelnih vlakana (CLY). To je skupni naziv za umjetna celulozna vlakna dobivena izravnim otapanjem celuloze u organskom otapalu i ispredanjem mokrim postupkom iz otopine [46]. Postupak dobivanja zasniva se na primjeni *N*-metilmorfolin-*N*-oksida (NMMO) kao polarnog otapala za celulozu, stoga se i sam postupak naziva NMMO postupak [47, 48]. Na sl. 11. prikazana je strukturna formula NMMO.



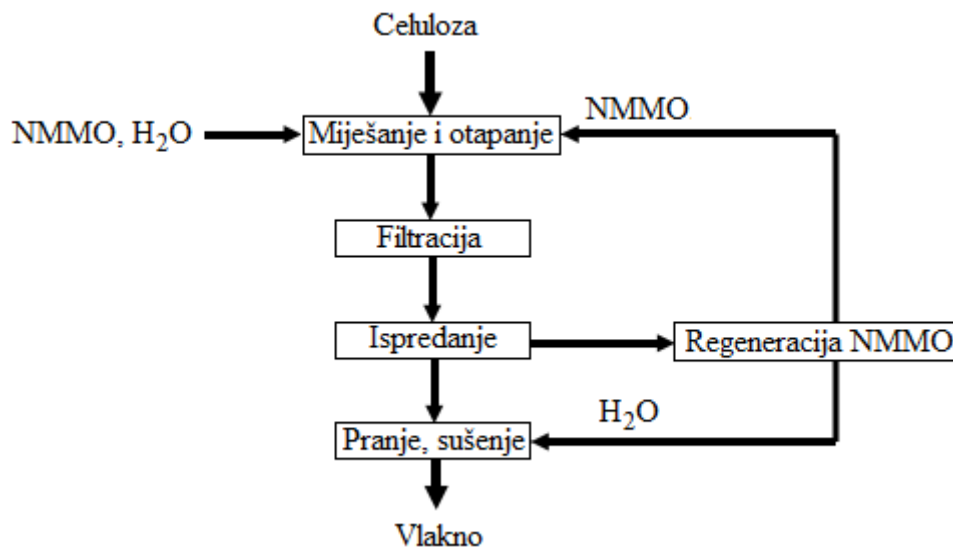
Slika 11. Struktura *N*-metilmorfolin-*N*-oksida [48]

Istraživanja primjene tercijarnih aminooksida kao otapala za celulozu započela su još 1938. godine (Graenacher, G., Sallmann, R.), ali tehnološki postupak razvila je tt. Courtaulds (Engleska) koja je tek 1992. godine započela komercijalnu proizvodnju liocelnih vlakana pod trgovačkim nazivom *Tencel* [48]. U isto vrijeme 1990-ih godina tt. Lenzing (Austria) je započela proizvodnju liocelnih vlakana istim postupkom iz eukaliptusa kao celulozne sirovine. Danas je ta tvrtka jedini svjetski proizvođač liocelnih vlakana, sa trgovačkim nazivom vlakana *Tencel*[®] preuzetim od tt. Courtaulds. Proizvodnja liocelnih vlakana je visokoučinkoviti i ekološki prihvatljiv proces koji se sastoji od nekoliko koraka [47, 48]:

1. Otapanje celuloze u otopini NMMO i vodi te priprema homogene otopine miješanjem i filtriranjem.
2. Mokri postupak ispredanja koji se sastoji od ekstruzije kroz mlaznicu na povišenoj temperaturi, kratkotrajnog kontakta sa zrakom radi stabilizacije strukture i skrutnjavanja u koagulacijskoj kupelji (tzv. *dry-jet-wet* postupak). Kao taložno sredstvo koristi se razrijeđeno otapalo.
3. Ispiranje i sušenje ispredenih vlakana.
4. Regeneracija NMMO čišćenjem i uklanjanjem vode te vraćanje u proces.

Na sl. 12. prikazana je procesna shema proizvodnje liocelnih vlakana [48]. Kao što je vidljivo proizvodnja se odvija u potpuno zatvorenom kružnom procesu uz gotovo potpunu regeneraciju

otapala (~99%) [46]. Proces proizvodnje je relativno kratak, između 5 - 8 sati. Brzina ispredanja je visoka, 150 - 300 m/min, a pri proizvodnji ne nastaju toksični produkti [48, 49].



Slika 12. Procesna shema NMMO postupka [48]

Iako imaju isti kemijski sastav, liocelna vlakna se značajno razlikuju od drugih umjetnih celuloznih vlakana. Visoka čvrstoća liocelnih vlakana u odnosu na druga umjetna celulozna vlakna posljedica je visokog stupnja polimerizacije (DP), kristalnosti i izrazito fibrilne građe. Upravo zbog fibrilne strukture usmjerene prema uzdužnoj osi vlakna, liocelna vlakna imaju sklonost uzdužnom kalanju, tj. fibriliranju do kojeg dolazi uslijed abrazije, posebice u mokrom stanju, pri povišenim temperaturama i pH [46, 49]. Problem sklonosti fibrilaciji može se riješiti na dva načina. Prvi uključuje primjenu enzima, smola ili umreživača sa svrhom sprječavanja pojave fibrilacije [49], a s druge strane taj nedostatak se može iskoristiti za dobivanje površina tekstilnih materijala izrazito dlakave površine i finog, mekanog dodira, tzv. površine breskvine kože. Sposobnost upijanja vlage iz zraka (repriza) je visoka te se ne nabijaju statičkim elektricitetom, što omogućuje dobru udobnost odjeće od liocelnih vlakana. Upijanjem vode vlakna veoma bubre uz povećanje promjera do 35 %. Glatke su površine, a presjek im je kružan do ovalan [46]. Liocelna vlakna se pretežno proizvode kao vlasasta vlakna različitih finoća i duljina.

EKSPERIMENTALNI DIO

5. Materijali i metode ispitivanja

5.1. Plan rada

Kada je o tekstilnim materijalima riječ, naročito su zanimljive mogućnosti modifikacije površine materijala, kako na fizikalno-kemijskoj razini tako i na razini mikromorfologije površine. Nastale promjene mogu rezultirati funkcionalizacijom površine, tj. povećanjem njene fizikalno-kemijske reaktivnosti i sposobnosti vezanja različitih vanjskih molekula. U tu svrhu koriste se razne vrste plazmi, raznovrsna tehnička rješenja za provedbu obrada te se istražuju različiti uvjeti obrada supstrata. U prilog povećanom zanimanju za plazmu ide i izrazito povoljan ekološki aspekt procesa obrade. Takav pristup istraživanju primijenjen je i u ovom radu.

U okviru ovog rada obrade će se provoditi na celuloznim materijalima kisikovom plazmom i agensima srebrovim nitratom (AgNO_3) uz heksametildisiloksan (HMDSO) kao prekursor, s ciljem funkcionalizacije površine i postizanja antimikrobnih svojstava. Preliminarnim ispitivanjima utvrdit će se postupci i uvjeti koji osiguravaju ponovljivost postignutih učinaka, kao i rezultata ispitivanja.

U skladu s postavljenom hipotezom i ciljevima rada razrađena je struktura istraživanja i provedbeni plan, prikazan na sl. 13. Primjenom plazme kao fizikalnog medija obrade će se provoditi u kontinuiranom procesu:

1. Predobrada kisikovom plazmom u svrhu aktivacije površine tkanine,
2. PE-CVD postupak obrade, primjenom sredstva HMDSO i/ili AgNO_3 ,
3. Fiksiranje sredstva plazmom.

Karakterizacija osnovnih svojstava tekstilnih materijala prije i nakon obrada provest će se primjenom pouzdanih i normiranih metoda te odgovarajuće mjerne tehnike za ispitivanje tekstila. U prvom dijelu rada utvrđivanje optimalnih uvjeta aktivacije površine liocelnih tkanina plazmom uz kisik provest će se ispitivanjem:

- promjena mehaničkih svojstava nakon obrade plazmom i optimiranje uvjeta obrade primjenom vlačnog testa - *metodom trake*, prema normi HRN EN ISO 13934-1:2013;
- promjena hidrofилnih svojstava (kapilarnih) primjenom pouzdane metode vrednovanja funkcionalnih svojstava - *vertikalnim testom*, prema normi HRN EN ISO 9073-6:2003;

U drugom dijelu rada učinkovitost obrada provedenih na uzorcima predobrađenih plazmom pri optimiranim uvjetima utvrdit će se primjenom sljedećih metoda:

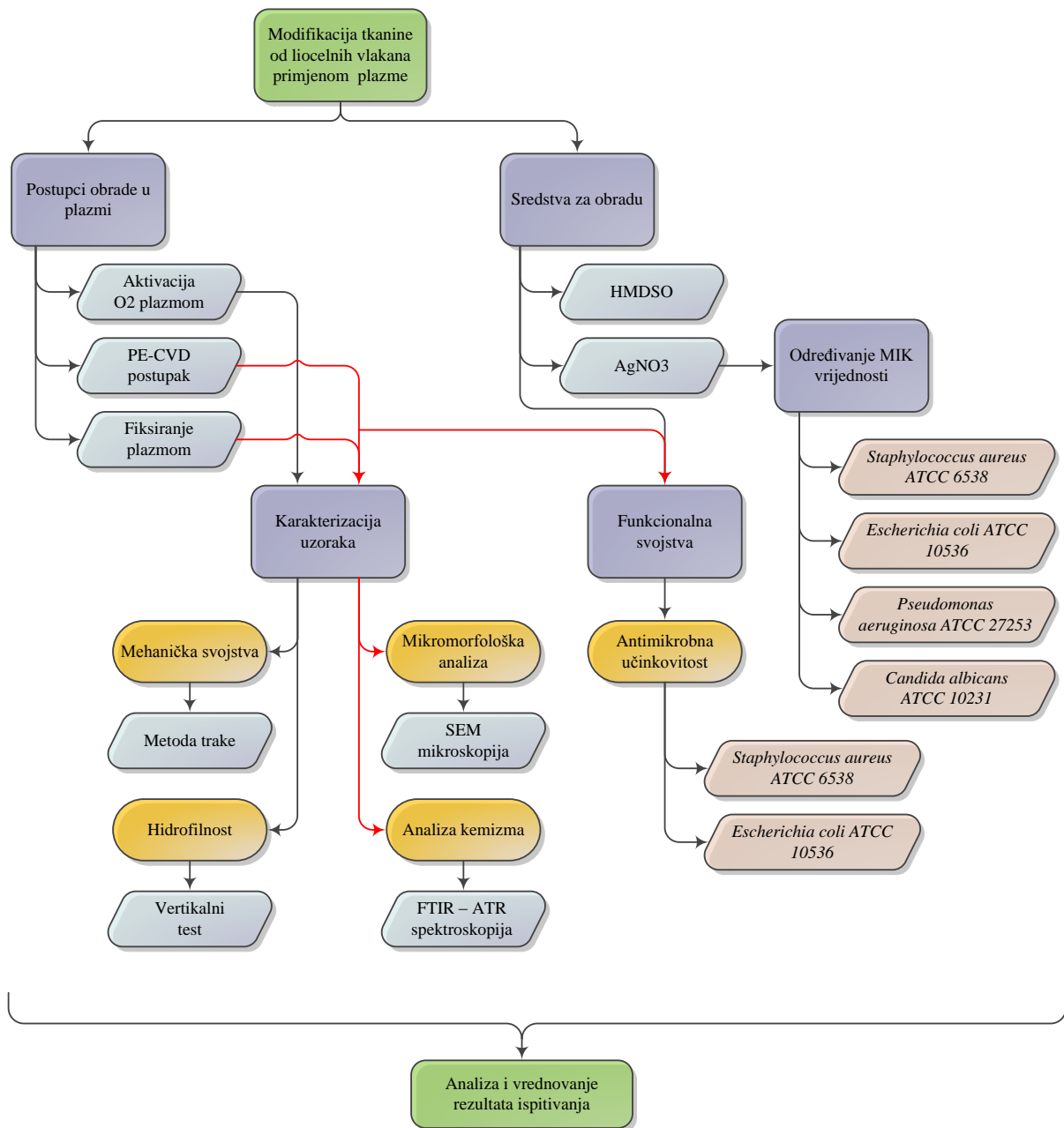
- mikromorfološke karakteristike površine liocelnih vlakana primjenom suvremene mikroskopske tehnike - *SEM mikroskopije*;
- promjene na razini kemizma (funkcionalnih skupina) nakon provedenih obrada, primjenom *FTIR-ATR spektroskopske* tehnike;
- antimikrobna učinkovitost srebrvog nitrata ispitat će se *metodom mikrodilucije u bujonu* određivanjem minimalne inhibitorne koncentracije (MIK) za bakterijske vrste *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa* te za gljivicu *Candida albicans*.
- antimikrobna učinkovitost obrađenih celuloznih tkanina kvantitativnom mikrobiološkom metodom - *time kill assay*, na ciljane bakterijske vrste; gram-pozitivnu *Staphylococcus aureus* i gram-negativnu *Escherichia coli*.
- U obradi, analizi i vrednovanju dobivenih rezultata primijenit će se odgovarajuće matematičko-statističke metode koje osiguravaju potreban stupanj pouzdanosti u donošenju zaključaka.

Glavni dio istraživanja provest će se pri *Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila*, Tekstilno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, gdje je i smješten niskotlačni plazma uređaj tip NANO LF-40kHz, tt. Diener Electronic GmbH, u *Laboratoriju za obradu plazmom*.

Uzorci tkanina od liocelnih vlakana izrađeni su u tvrtki Čateks d.d. (Čakovec), a pređu od liocelnih vlakana (tt. Lenzing, Austrija) izradila je Predionica Klanjec d.o.o.

Karakteristike površine primjenom SEM mikroskopije i promjene kemizma liocelnih tkanina FTIR-ATR tehnikom analizirane su u *Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju* Tekstilno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mikrobiološka ispitivanja provedena su u *Zavodu za mikrobiologiju* Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 13. Shematski prikaz provedbenog plana istraživanja

5.2. Karakterizacija uzoraka za ispitivanje

Istraživanje je provedeno na sirovoj tkanini od liocelnih vlakana koju je proizvela tvrtka Čateks. Prije samog procesa tkanja osnovine nite su škrobljene sa polivinilalkoholom (PVA) i karboksimetilcelulozom (CMC) po industrijskoj recepturi kako bi se smanjilo trenje između niti prilikom tkanja, a samim time i broj prekida niti. Nakon procesa tkanja na tkalačkom pneumatskom stroju Picanol omni+800, uslijedio je proces odškrobljavanja. Primijenjen je postupak pranja bez uporabe enzima, prolaskom tkanine kroz četiri kade različitih temperatura ($50\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 60\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 60\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), potom sušenje u napetom stanju pri temperaturi $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temeljne karakteristike tkanine navedene su u tab. 4.

Tablica 4. Temeljne konstrukcijske karakteristike primijenjenog uzorka tkanine

Svojstvo		Gustoća niti [cm ⁻¹]	Debljina [mm]	Plošna masa [g/m ²]	Finoća prede [tex]	Broj uvoja [m ⁻¹]	Finoća vlakana [dtex]	Duljina vlakana [mm]
Uzorak								
CLY	o	21	0,29	120,1	31,3	650	1,4	38
	p	19			25,0			

Prije obrada uzorci su sušeni na temperaturi $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ najmanje 24 sata kako bi se uklonio višak vlage i ubrzao postupak postizanja vakuuma, odnosno područja niskog radnog tlaka.

5.3. Niskotlačni plazma uređaj

Primijenjen je niskotlačni plazma sustav tip NanoLF-40 kHz, *tt.* Diener Electronic GmbH (sl. 14). Karakteristike uređaja: niskofrekventni generator radne frekvencije 40 kHz, maksimalna snaga uređaja 300 W, raspon radnog tlaka od 0,1 do 10 mbar, protok plina podesiv s maksimalnom vrijednošću 400 cm³/min.

Plazma uređaj se sastoji od osnovne jedinice aparata dimenzija 560 x 720 x 600 mm, čiji je sastavni dio vakuum komora volumena 24 litre, izrađena od nehrđajućeg čelika unutarnjih dimenzija 267 x 420 mm sa staklenim vratima unutar aluminijskog okvira. U središnjem dijelu komore smještena je elektroda te četiri simetrična nosača za istovremenu obradu više uzoraka. Sa stražnje strane aparata nalaze se dva otvora za dovod plina čiji protok kontroliraju igličasti ventili izrađeni od mesinga. Sigurnosne sklopke komore i vrata te pirani senzor osiguravaju sigurnost pri radu. Uređaj sadrži i otvor za odvođenje otpadnih plinova iz komore koji omogućava ventilaciju kroz fleksibilnu metalnu cijev unutarnjeg promjera 10 mm. Glavni dio

uređaja je generator niske frekvencije (40 kHz) i podesive snage (0 – 300 W). Vakuum crpka tip D&B (Leybold) usisne snage oko 8 m³/h osigurava postizanje tlaka od 0,1 do 10 mbar, čiji je sastavni dio elektromagnetski ventil koji onemogućava ulazak para ulja u vakuum komoru. Boce s procesnim plinovima su pod tlakom od 200 bar, a reduksijski ventil reducira tlak na 2 bara. Plin se dovodi do otvora za plin na osnovnoj jedinici plazma sustava pomoću poliamidnih cijevi promjera 6 mm.

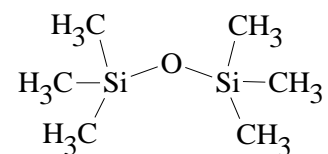


Slika 14. Niskotlačni plazma uređaj tip NANO LF-40 kHz, *tt.* Diener Electronic GmbH tijekom rada

5.4. Primijenjena sredstva za obradu

Za obradu tkanine u svrhu postizanja antibakterijskih svojstava primijenjen je srebrov nitrat, AgNO₃ p.a. (Aldrich) koji dolazi u obliku bijele krutine topive u vodi, etanolu i acetonu. Otapanjem u apsolutnom etanolu pripremljene su otopine AgNO₃ koncentracija 0,1 M i 0,2 M koje su postupkom naslojavanja u plazmi nanašane na tekstilni materijal.

Kao prekursor primijenjen je organosilikonski spoj heksametilidisiloksan (HMDSO, Sigma Aldrich, ≥ 98,5 %), C₆H₁₈OSi čija je struktura prikazana na sl. 15. To je hlapljiva, lako zapaljiva, bezbojna tekućina hidrofobnih svojstava. Primjenom naslojavanja pomoću plazme dolazi do polimerizacije monomernog spoja HMDSO koji se potom naslojava na površinu tekstilnog materijala.



Slika 15. Struktura heksametilidisiloksana

5.5. Postupci obrada u plazmi

5.5.1. Aktivacija površine kisikovom (O₂) plazmom

Kako bi se osiguralo poboljšano vezivanje primijenjenih sredstava za obradu na površinu tekstilnog materijala, u prvom koraku proveden je postupak aktivacije površine primjenom kisikove plazme. Proces se temelji na reakciji između kemijskih skupina na površini supstrata i reaktivnih čestica u plazmi pri čemu dolazi do stvaranja novih funkcionalnih skupina na površini materijala. Time se postiže povećani afinitet materijala prema drugim tvarima. Kako je prethodno objašnjeno (poglavlje 2.4.), svaki plazma sustav međusobno se razlikuje stoga je potrebno za svaki uređaj ispitati i optimirati proces. U tu svrhu provedena su preliminarna ispitivanja kojima se ispitivao utjecaj vremena obrade i protoka plina uz konstantne vrijednosti tlaka i snage. Primijenjene su četiri varijante postupka koje su prikazane u tab. 5. Po završetku svake obrade, vakuum komoru je bilo potrebno ventilirati zrakom u vremenu od 10 sekundi, nakon čega je proces aktivacije završen.

Tablica 5. Postupci aktivacije plazmom u svrhu optimizacije procesa

Parametri	<i>t</i> [min]	<i>q</i> [cm ³ /min]	<i>p</i> [mbar]	<i>P</i> [W]	<i>f</i> [kHz]	<i>l x h</i> [mm]
Obrada						
I.	5	40	0,36 – 0,38	300	40	350 x 200
II.	10	40				
III.	5	60				
IV.	10	60				

t [min] - vrijeme obrade, *q* [cm³/min] - protok plina, *p* [mbar] - tlak, *P* [W] - snaga, *f* [kHz] – frekvencija uređaja, *l x h* – duljina x širina (dimenzije uzoraka)

Na temelju saznanja dobivenih preliminarnim ispitivanjima i karakteristika raspoloživog plazma uređaja, definirani su sljedeći uvjeti obrade u svrhu aktivacije površine koja prethodi postupku polimerizacije (naslojavanja) plazmom (obrada I.):

- Vrijeme obrade, *t*: 5 min
- Protok plina, *q*: 40 cm³/min
- Tlak, *p*: 0,36 - 0,38 mbar
- Snaga, *P*: 300 W
- Radna frekvencija, *f*: 40 kHz
- Dimenzije uzoraka: 350 x 200 mm

5.5.2. Antimikrobna obrada primjenom PE-CVD postupka

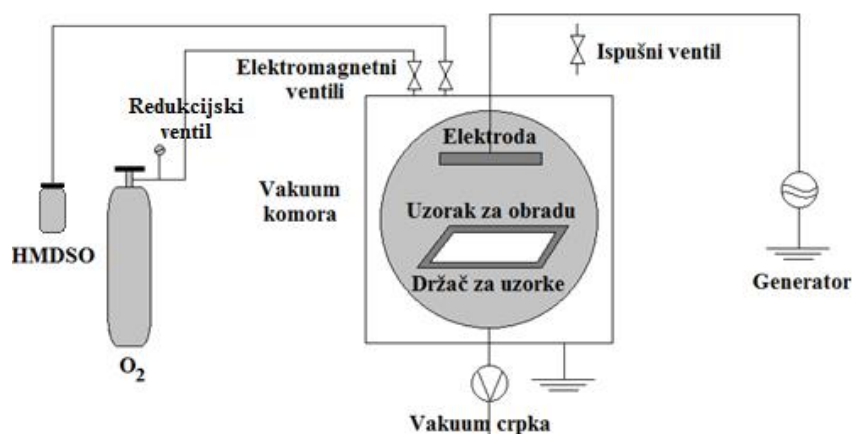
PE-CVD postupak je proveden odmah po završetku procesa aktivacije kisikovom plazmom, bez ventilacije vakuum komore između dviju obrada. Za provedbu procesa, na otvor za plin plazma uređaja potrebno je spojiti *monomer bocu* koja sadrži kemijsko sredstvo u tekućem stanju (sl. 16). Zbog razlike tlakova u monomer boci (atmosferski tlak) i komori plazme, pare kemijskog sredstva ulaze u komoru te se u plazmi ioniziraju i reagiraju s tekstilnim materijalom. Ukoliko se kao sredstvo primjeni monomer, dolazi do njegove polimerizacije na površini materijala.



Slika 16. Monomer boca u sustavu za PE-CVD postupak

U ovom radu, u svrhu postizanja antimikrobnih svojstava primijenjena je otopina srebrovog nitrata, AgNO_3 , koja je nanosena direktno nakon aktivacije plazmom u uvjetima navedenim u tab. 7. Također, primijenjen je postupak predobrade uzorka aktiviranog plazmom s heksametildisiloksanom (HMDSO), $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}$ kao prekursorom nakon kojeg je uslijedio postupak nanašanja 0,1 M otopine srebrovog nitrata, AgNO_3 (oznaka postupka $\text{O}_2/0,1 \text{ M AgNO}_3$). Predobrada je provedena kako bi se eventualno pospješilo vezivanje srebrovih iona na celulozu. Pretpostavka je da dolazi do umrežavanja HMDSO s celuloznim funkcionalnim skupinama što bi omogućilo stvaranje dodatnih aktivnih centara za vezanje metalnih iona (Ag^+). Primijenjena su dva postupka predobrade sa HMDSO u plazmi (tab. 6.):

- prvi postupak - predobrada sa HMDSO uhodanim PE-CVD postupkom polimerizacije odn. naslojavanja plazmom,
- drugi postupak - predobrada sa HMDSO nanešenim modificiranim PE-CVD postupkom uz O_2 kao nosivi radni plin, shematski prikazan na sl. 17.



Slika 17. Shematski prikaz postupka predobrade sa HMDSO uz O₂ kao nosivi plin

Tablica 6. Uvjeti predobrade uzoraka s heksametildisiloksanom PE-CVD postupkom

Obrada	O ₂ /HMDSO	O ₂ /HMDSO + O ₂
Parametri		
P [W]	150	150
t [min]	20	30
q [cm ³ /min]	40	40/40
p [mbar]	0,24 - 0,26	0,24 - 0,26
f [kHz]	40	40
$l \times h$ [mm]	150 x 150	150 x 150

P [W] - snaga, t [min] - vrijeme obrade, q [cm³/min] - protok plina, p [mbar] - tlak, f [kHz] - frekvencija uređaja, $l \times h$ - duljina x širina (dimenzije uzoraka)

Tablica 7. Uvjeti obrade uzoraka s AgNO₃ primjenom PE-CVD postupka

Obrada	O ₂ /0,1 M AgNO ₃	O ₂ /0,1 M AgNO ₃ /fiks.pl.	O ₂ /0,2 M AgNO ₃	O ₂ /0,2 M AgNO ₃ /fiks.pl.
Parametri				
C (AgNO ₃) [M]	0,1	0,1	0,2	0,2
t [min]	20	20	20	20
q [cm ³ /min]	40	40	40	40
p [mbar]	0,24 - 0,26	0,24 - 0,26	0,24 - 0,26	0,24 - 0,26
P [W]	150	150	150	150
f [kHz]	40	40	40	40
$l \times h$ [mm]	150 x 150	150 x 150	150 x 150	150 x 150
Fiksiranje		+		+

C (AgNO₃) [M] - koncentracija AgNO₃, t [min] - vrijeme obrade, q [cm³/min] - protok plina, p [mbar] - tlak, P [W] - snaga, f [kHz] - frekvencija uređaja, $l \times h$ - duljina x širina (dimenzije uzoraka)

Po završetku procesa obrada, proveden je i postupak fiksiranja plazmom kako bi se utvrdio mogući utjecaj fiksiranja na bolje vezivanje nanesenog sredstva, prema definiranim uvjetima:

- Vrijeme procesa, t : 12 s
- Tlak, p : 0,16 – 0,18 mbar
- Snaga, P : 300 W
- Radna frekvencija, f : 40 kHz

6. Metode ispitivanja

Karakterizacija osnovnih svojstava tkanine od liocelnih vlakana prije i nakon obrada u svrhu aktivacije površine i dobivanja antibakterijskih svojstava, provedena je primjenom pouzdanih i standardiziranih metoda te odgovarajuće mjerne tehnike. Nakon aktivacije uzoraka provedeno je ispitivanje mehaničkih svojstava i hidrofilitnosti kako bi se utvrdili optimalni uvjeti obrade. Mikromorfološke promjene površine uzoraka obrađenih PE-CVD postupkom ispitane su primjenom suvremene mikroskopske tehnike, SEM mikroskopije, dok je za utvrđivanje promjena na razini kemizma (funkcionalnih skupina) celuloznih vlakana primijenjena je FTIR-ATR spektroskopija. Antimikrobna učinkovitost otopine srebrovog nitrata ispitana je *metodom mikrodilucije u bujonu*, a za utvrđivanje antimikrobne učinkovitosti obrađenih celuloznih tkanina primijenjena je kvantitativna mikrobiološka metoda naziva *time kill assay* razrađena u Zavodu za mikrobiologiju, Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

6.1. Ispitivanje mehaničkih svojstava djelovanjem vlačne sile

Mehanička svojstva uzoraka aktiviranih kisikovom plazmom ispitana su određivanjem prekidne sile i prekidnog istezanja tkanine metodom trake u skladu s normom HRN EN ISO 13934-1:2013 [50], primjenom kidalice Tensolab 3000, *tt. Mesdan S.p.A., Italija* (sl. 18).

Ispitivanje je provedeno na uzorcima pripremljenim u obliku traka dimenzija 350 x 50 mm, na 5 paralelnih mjerenja posebno za smjer osnove i posebno za smjer potke. Mjerena duljina uzorka, tj. razmak između stezaljki iznosi 200 mm. Da bi se osigurala uvijek jednaka mjerna duljina pri ponovljenim mjerenjima, potrebno je podesiti predopterećenje koje ovisi o plošnoj masi tkanine i kreće se od 200 cN do 1500 cN. Brzina istezanja treba biti tolika da se prekid dogodi unutar 60 ± 5 s.

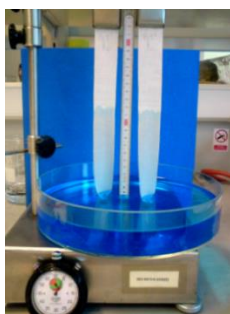


Slika 18. Kidalica Tensolab 3000, *tt.* Mesdan S.p.A., Italija

Rezultati ispitivanja daju se posebno za osnovu i potku u vidu sljedećih veličina: prekidne sile, F_p [N] i prekidnog istezanja ε [%] uz odgovarajuće statističke pokazatelje: standardnu devijaciju σ [%] i koeficijent varijacije CV [%].

6.2. Mjerenje hidrofilnosti uzoraka primjenom vertikalnog testa

Hidrofilnost uzoraka aktiviranih kisikovom plazmom ispitana je mjerenjem brzine nadiranja vodenog stupca, tj. vertikalnim testom. U skladu s normom HRN EN ISO 9073-6:2003 [51] na uzorcima definiranih dimenzija mjeri se visina koju u određenom vremenu dosegne fronta vode prilikom vertikalnog kvašenja uzorka. Za ispitivanje potrebno je pripremiti po pet epruveta u obliku traka, u smjeru osnove i potke, dimenzija 250 x 30 mm. Aparatura za mjerenje prikazana je na sl. 19.



Slika 19. Mjerenje visine nadiranja vodenog stupca – vertikalnim testom

Visina nadiranja vode [mm] mjeri se nakon 10 s, 30 s, 60 s, 1,5 min, 2 min te svake sljedeće minute sve dok tri uzastopna mjerenja ne rezultiraju istom vrijednošću. Visina vodene fronte i vrijeme u kojem je postignuta, pokazatelji su hidrofilnosti materijala.

6.3. Mikromorfološka analiza površine liocelnih vlakana primjenom SEM mikroskopije

Za ispitivanje karakteristika površine i promjena nakon provedenih obrada plazmom i antimikrobnim sredstvima na uzorcima liocelnih tkanina primijenjen je SEM mikroskop oznake Tescan, MIRA\\LMU, Češka (sl. 20). Za promatranje i analizu pripremljeni su preparati dimenzija 10 x 10 mm. Uzorci su prethodno napareni smjesom zlata i paladija pod utjecajem argonove plazme.



Slika 20. SEM mikroskop Tescan, MIRA \\LMU, Češka na Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju, Tekstilno-tehnološkog fakulteta (uz dopuštenje dipl. ing. Z. Kovačević)

Osnova rada skenirajućih elektronskih mikroskopa (*Scanning electron microscope, SEM*) sastoji se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona (primarni elektroni). Dolazi do interakcije između primarnih elektrona i atoma uzorka te pobuđivanja (izbijanja) sekundarnih elektrona u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa izravno je proporcionalna energiji pobuđenih elektrona iz uzorka. Ta energija se skuplja i mjeri specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudotrodimezionalna slika [52, 53]. S obzirom da su tekstilni materijali slabi vodiči električnog naboja, potrebno ih je pripremiti s tankim slojem električkih vodljivih metala. U tu svrhu, uzorci se obrađuju u specijalnom naparivaču u kojem se nalazi inertni plin koji se ionizira pomoću anode. Nastali pozitivno nabijeni ioni istiskuju vodljive metalne atome s površine katode. Istisnuti atomi silaze u obliku plazme kompletno pokrivajući uzorak. Dobra priprema uzorka je nužna za postizanje visoke kvalitete slike [53].

6.4. Analiza funkcionalnih skupina celuloze primjenom FTIR-ATR spektroskopije

Istraživanja su provedena na FTIR spektrofotometru *Spectrum 100S FTIR-ATR* Perkin Elmer, SAD (sl. 21). Karakteristike uređaja su: raspon valnih duljina od 8300 cm^{-1} do 350 cm^{-1} uz preciznost valnih duljina $0,008\text{ cm}^{-1}$ na 2000 cm^{-1} .

Infracrvena spektroskopija je nedestruktivna analitička tehnika koja primjenjuje infracrveno zračenje (IR) u analizi strukture spojeva. Spektrofotometri s Fourierovom transformacijom (*Fourier Transform InfraRed spectrophotometer*, FTIR) najčešće mjere u srednjem infracrvenom području koje obuhvaća elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Infracrveno zračenje u interakciji s tvari uzrokuje vibracije kemijskih veza. Funkcionalne skupine unutar spojeva apsorbiraju IR zračenje uvijek u istom, za tu skupinu karakterističnom, valnom području. Na taj način omogućena je identifikacija strukture nepoznatih spojeva [54].



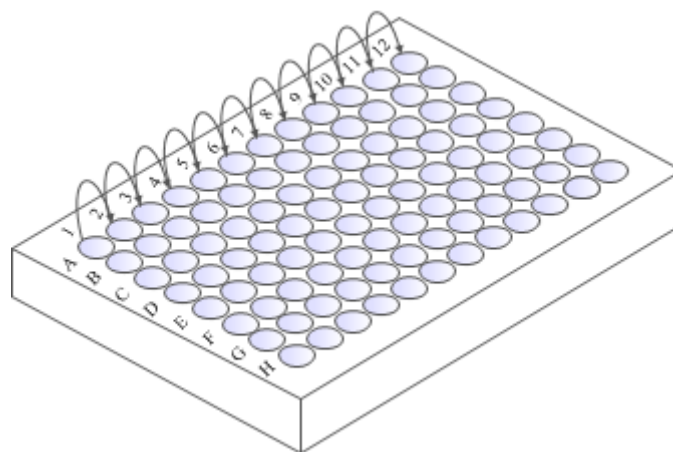
Slika 21. FTIR spektrofotometar *Spectrum 100S FTIR-ATR*, Perkin Elmer, SAD [55]

6.5. Određivanje antimikrobne učinkovitosti srebrovog nitrata

Antimikrobna učinkovitost otopine srebrovog nitrata ispitana je metodom *mikrodilucije u bujonu*¹ kojom je određena minimalna inhibitorna koncentracija (MIK). To je minimalna koncentracija sredstva koja ima antimikrobni učinak, odnosno inhibira rast određenog mikroorganizma. Metoda se temelji na razrjeđenju antimikrobnog sredstva u hranjivom mediju u mikrotitarskim pločicama, nakon čega se dodaje inokulum². Ukoliko nakon inkubacije nema porasta broja kolonija mikroorganizma, koncentracija u jažici predstavlja minimalnu inhibitornu koncentraciju. Primijenjene su mikrotitarske pločice s 96 jažica ravnog dna u koje je mikropipetom stavljeno $100\text{ }\mu\text{l}$ bujona (sl. 22).

¹ *bujon* - bakteriološka podloga, tekući hranjivi medij koji svojim sastavom omogućuje rast bakterija

² *inokulum* - suspenzija ispitivanog mikroorganizma



Slika 22. Shematski prikaz metode mikrodilucije u bujonu

Izbor bujona ovisi o vrsti ispitivanog mikroorganizma, stoga je Sabouraudov bujon primijenjen kao hranjiva podloga za gljivicu *Candida albicans* ATCC 10231, a Müller-Hintonov bujon (BBL™ Müller-Hinton Broth – BD, United States) kao hranjiva podloga za bakterijske vrste *Escherichia coli* ATCC 10536, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 i *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27253.

U prvi stupac mikrotitarske pločice stavljeno je 100 μ l otopine AgNO_3 . Potom je polovica ukupnog volumena iz prve jažice, prenesena u drugu pri čemu je dobiveno dvostruko razrjeđenje. Postupak se ponavljao sve do 11. jažice u nizu te je na taj način pripremljena serija otopina od 11 koncentracija (tab. 8). U sljedećem koraku u svaku jažicu dodano je 100 μ l inokuluma nakon čega je slijedila inkubacija u vremenu od 24 sata na temperaturi 37 °C. U posljednjim jažicama nalazio se kontrolni uzorak pomoću kojega se promatra rast mikroorganizama u hranjivom bujonu bez dodatka antimikrobnog sredstva. Za utvrđivanje prisutnosti, odnosno dehidrogenazne aktivnosti mikroorganizama, primijenjen je redoks indikator 2,3,5 – trifeniltetrazolijev klorid (TTC). Dehidrogenazna aktivnost mikroorganizama upućuje na inhibitorско djelovanje antibakterijskog sredstva. TTC indikator je bezbojan spoj čijom redukcijom nastaje 1,3,5-trifenil-formazan (TPF) koji je crvene boje. Jačina obojenja (odnosno dehidrogenazna aktivnost mikroorganizama) očitana je primjenom čitača mikrotitarskih pločica pri 540 nm (Labsystems iEMS MF, tip 1404). Prisutnost gljivice *Candida albicans* ATCC 10231 utvrđena je nasađivanjem pripremljenih serija otopina na sektore.

Tablica 8. Koncentracijski niz ispitivane otopine AgNO₃

Broj jažice	γ [$\mu\text{g/ml}$]
1	$4146,53 \times 10^3$
2	$2073,41 \times 10^3$
3	$1036,71 \times 10^3$
4	$518,35 \times 10^3$
5	$259,18 \times 10^3$
6	$129,59 \times 10^3$
7	$64,79 \times 10^3$
8	$32,40 \times 10^3$
9	$16,20 \times 10^3$
10	$8,10 \times 10^3$
11	$4,05 \times 10^3$
12	0

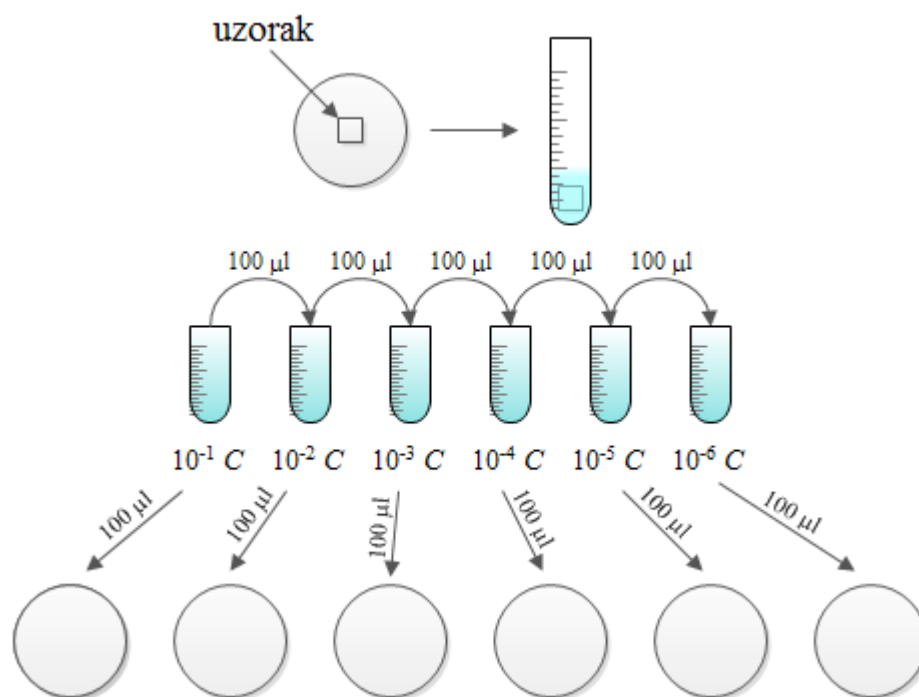
γ [$\mu\text{g/ml}$] – masena koncentracija AgNO₃

6.6. Određivanje antimikrobne učinkovitosti obrađenih tekstilnih uzoraka

Za ispitivanje antimikrobne učinkovitosti obrađenih uzoraka primijenjen je postupak *time kill assay*. To je kvantitativna metoda ispitivanja kojom se određuje broj razvijenih kolonija mikroorganizama nakon inkubacije uzoraka u definiranim vremenskim intervalima. Na taj način može se pratiti antimikrobna učinkovitost uzoraka u vremenu. Postupak se sastoji od sljedećih koraka shematski prikazanih na sl. 23.:

1. Priprema tekstilnih uzoraka za ispitivanje.
2. Inokulacija uzoraka sa suspenzijom mikroorganizama (inokulum).
3. Inkubacija uzoraka u definiranim vremenskim intervalima.
4. Unos inokuliranog uzorka u epruvetu s fiziološkom otopinom.
5. Metoda serijalnog razrjeđenja.
6. Nasađivanje serijalno razrijeđenih otopina mikroorganizama u Petrijevu zdjelicu obloženu agarom.
7. Inkubacija u vremenu od 24 sata.
8. Kvantitativno određivanje razvijenih kolonija mikroorganizama.
9. Statistička obrada rezultata.

Uzorci za ispitivanje, dimenzija 1x1 cm, inokulirani su s 50 μl otopine mikroorganizama u sterilnim Petrijevim zdjelicama. Primijenjeni inokulum su otopina gram-negativne bakterije *Escherichia coli* ATCC 10536 i gram-pozitivne bakterije *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.



Slika 23. Shematski prikaz mikrobiološke kvantitativne metode *time kill assay*

Ispitana je antimikrobna učinkovitost obrađenog tekstilnog materijala u trenutku kontakta s otopinom mikroorganizama ($t_0 = 0$) te nakon inkubacije na temperaturi $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ u definiranim vremenskim intervalima ($t_1 = 6$ sati, $t_2 = 18$ sati). Inokulirani uzorci su potom pomoću sterilne pincete preneseni u epruvete koje su prethodno napunjene s 1 ml fiziološke otopine. Nakon miješanja primjenom vibromiksera – *Vortex* miješalica *Genius 3*, Ika, Njemačka, u vremenu od 30 sekundi, 100 µl otopine je mikropipetom preneseno u Eppendorf epruvetu od 2 ml koja je prethodno napunjena s 900 µl fiziološke otopine. Na taj način otopina je razrijeđena 10 puta. Iz prve Eppendorf epruvete uzet je alikvot od 100 µl te je mikropipetom prenesen u drugu epruvetu koja također sadrži 900 µl fiziološke otopine. Postupak se ponavljao do 6. epruvete, odnosno posljednje epruvete u nizu iz koje je 100 µl otopine odbačeno u dezinficijens. Na ovaj način pripremljena je serija otopina različitih koncentracija. Iz Eppendorf epruveta 100 µl otopine preneseno je u Petrijeve zdjelice koje su prethodno obložene agarom. Izbor agara ovisi o vrsti ispitivanog mikroorganizma. Triptoza sojin agar (105458 Tryptic soy agar, Merck Millipore, Germany) primijenjen je kao hranjiva podloga za ispitivane bakterijske vrste *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. Nakon inkubacije na temperaturi $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ u vremenu od 24 sata uslijedilo je kvantitativno određivanje broja razvijenih kolonija mikroorganizama.

7. Rezultati i rasprava

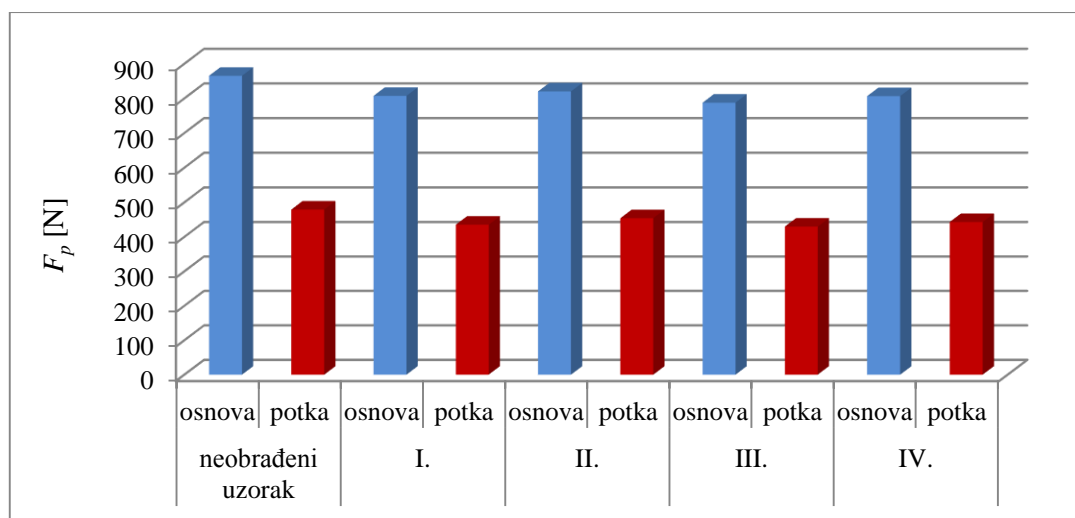
7.1. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

Od mehaničkih svojstava ispitan je utjecaj aktivacije kisikovom plazmom na prekidnu silu i prekidno istežanje djelovanjem vlačne sile jer se vlačna svojstva najčešće ispituju u karakterizaciji otpornosti tekstilnih materijala na djelovanje opterećenja. Ispitivanjem mehaničkih svojstava liocelnih tkanina prije i nakon obrade može se utvrditi utjecaj obrade plazmom na čvrstoću uzoraka. Rezultati ispitivanja vlačnih svojstava prikazani su u tab. 9. te grafički na sl. 24. i sl. 25.

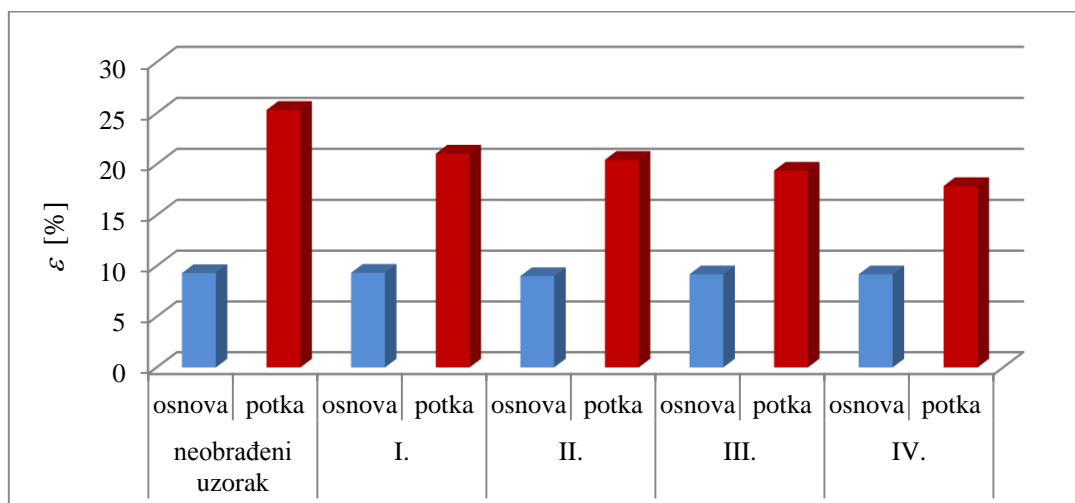
Tablica 9. Rezultati ispitivanja utjecaja aktivacije O₂ plazmom na vlačna svojstva obrađenih uzoraka

Ispitivano svojstvo		F_p [N]	CV [%]	σ [N]	ε [%]	CV [%]	σ [N]
Obrada							
N	o	865,2	2,08	18,36	9,30	2,794	0,260
	p	479,2	1,03	4,66	25,32	1,214	0,307
I.	o	807,2	2,85	23,14	9,33	2,670	0,249
	p	435,4	2,47	10,50	21,04	4,815	1,013
II.	o	820,2	2,31	19,02	9,00	3,909	0,352
	p	454,2	4,33	19,61	20,43	8,260	1,687
III.	o	787,6	4,74	37,21	9,18	1,819	0,167
	p	429,8	2,55	10,66	19,37	8,111	1,571
IV.	o	806,6	0,33	2,70	9,18	1,387	0,127
	p	443,2	3,88	17,12	17,86	5,555	0,992

N - neobrađeni uzorak, F_p [N]- prekidna sila, CV [%] - koeficijent varijacije, σ [%] - standardna devijacija, ε [%] - prekidno istežanje



Slika 24 Usporedba prekidne sile, F_p [N] neobrađenog i obrađenih uzoraka



Slika 25. Usporedba prekidnog istezanja, ε [%] neobrađenog i obrađenih uzoraka

Dobiveni rezultati ukazuju na to da aktivacija kisikovom plazmom utječe na mehanička svojstva ispitivanih uzoraka liocelnih tkanina. Prekidna sila se nakon obrade kisikovom plazmom smanjuje se u rasponu od 5,20 % do 8,97 % u smjeru osnove te 5,22 % do 10,31 % u smjeru potke. To ukazuje na lagano oštećenje vlakana pri obradi plazmom. Može se uočiti smanjenje vrijednosti prekidne sile s povećanjem protoka plina, dok nije jasno izražen utjecaj vremena obrade na prekidnu silu. Izračunate vrijednosti standardne devijacije ukazuju na varijabilnost prekidne sile što može upućivati na zaključak da se nejednoličnost tekstilnih materijala nakon obrade kisikovom plazmom povećava. Liocelna vlakna su izrazite mikrofibrilarne strukture koja je djelomično narušena djelovanjem čestica plazme, a što se može povezati s nastalim mikrobrazdama u smjeru osi vlakna i ukupnoj povećanoj hrapavosti površine. Takva zapažanja dobivena su i od skupine hrvatskih istraživača [56] istraživanjem

utjecaja prirode plina na promjene mehaničkih svojstava različitih celuloznih materijala. Vrijednosti prekidnog istežanja nakon obrade kisikovom plazmom ukazuju na neznatne promjene u smjeru osnove (1,29 % - 3,22 %), dok se u smjeru potke zamjećuje izvjesno smanjenje u rasponu od 16,90 % do 29,50 %. Iz rezultata se uočava obrnuta proporcionalnost protoka plina i vremena obrade sa vrijednostima prekidnog istežanja. Utvrđene promjene mehaničkih svojstava ispitivanih uzoraka ipak ne bi trebale narušiti uporabna svojstva materijala, ali svakako upućuje na važnost optimizacije procesnih parametara obrade plazmom.

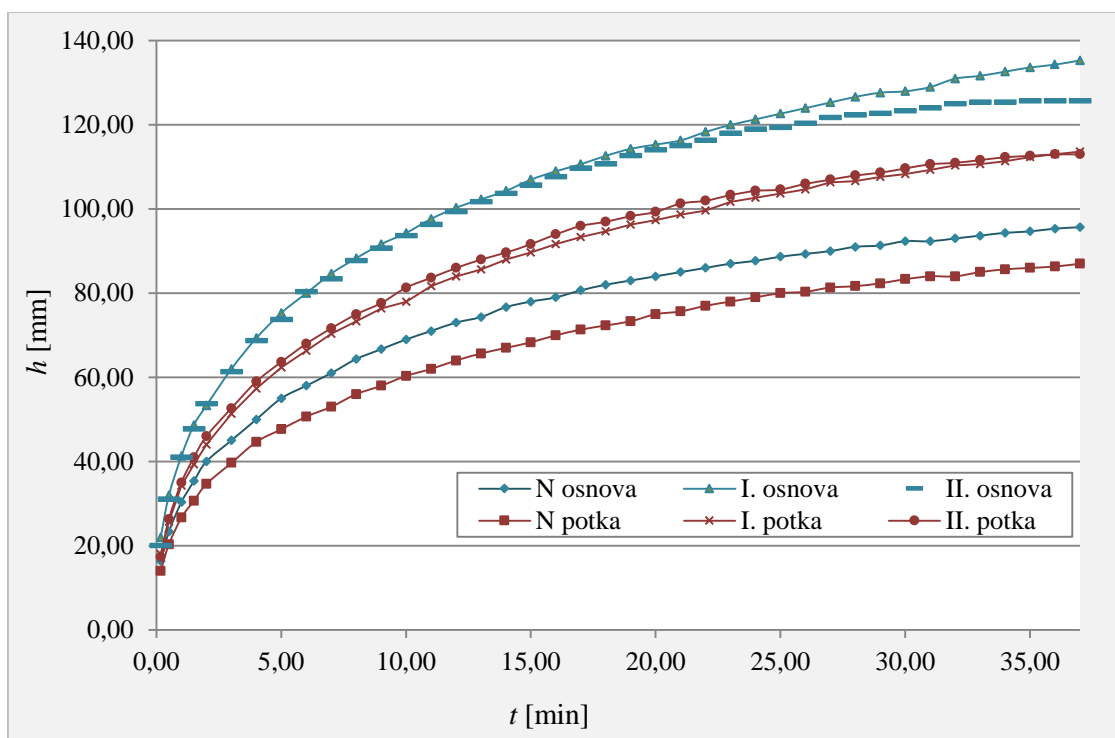
7.2. Rezultati ispitivanja hidrofилности uzoraka primjenom vertikalnog testa

Ovaj postupak je primijenjen za ispitivanje utjecaja obrade kisikovom plazmom na promjenu hidrofилности obrađenih liocelnih tkanina. Uz mehanička svojstva, to je drugi parametar koji utječe na odabir optimalnih uvjeta provedbe procesa aktivacije kisikovom plazmom. Rezultati ispitivanja prikazani su tablično u tab. 10 i grafički na sl. 26. i sl. 27.

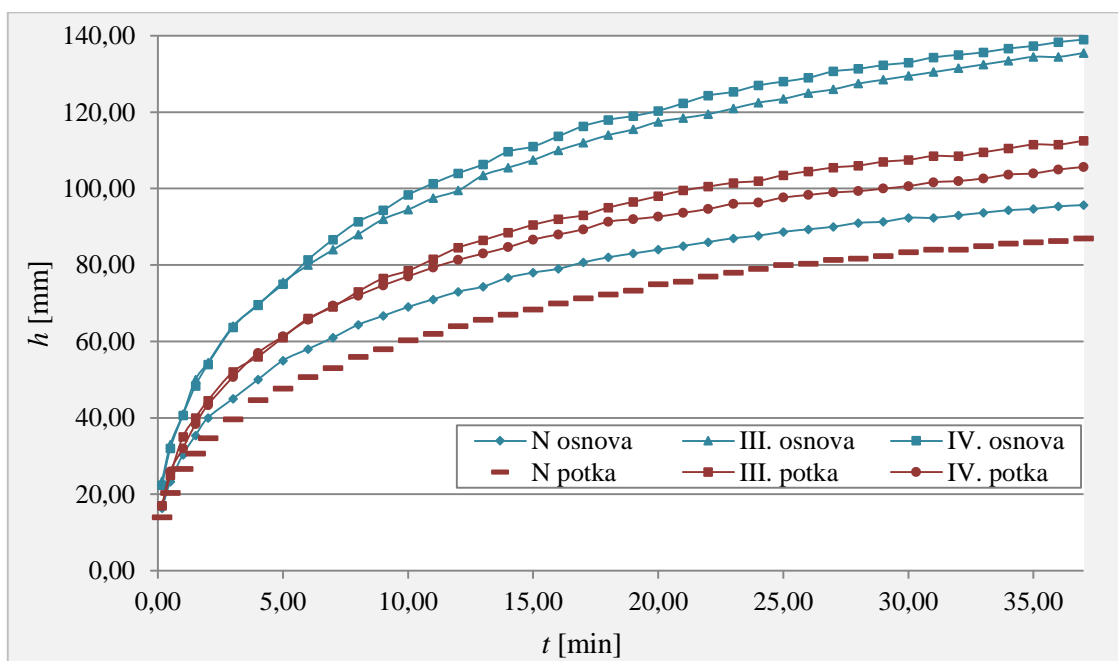
Tablica 10. Visina fronte, h [mm] u određenim vremenima i brzina nadiranja vode, v [mm/min]

Obrada		t [s]						$v_{maks.}$ [mm/min]	$v_s.$ [mm/min]
		10	60	120	300	1800	2220		
N	o	16,3	30,3	40,0	55,0	92,3	95,7	97,80	10,10
	p	14,0	26,7	34,7	47,7	83,3	87,0	83,83	8,83
I.	o	22,0	41,3	53,3	75,3	128,0	135,3	131,74	13,81
	p	18,0	34,3	44,0	62,3	108,3	113,7	107,78	11,40
II.	o	20,0	41,0	53,7	73,7	123,3	125,7	119,76	13,33
	p	17,3	35,0	46,0	63,7	109,7	113,0	103,79	11,51
III.	o	23,5	41,0	54,5	75,5	129,5	135,5	140,72	14,16
	p	17,0	35,0	44,5	61,0	107,5	112,5	101,80	11,23
IV.	o	22,3	40,7	54,0	75,0	133,0	139,0	133,73	14,05
	p	17,0	32,0	43,3	61,3	100,7	105,7	101,80	11,00

t [s] – vrijeme mjerenja vertikalnog nadiranja fronte, $v_{maks.}$ [mm/min] – maksimalna brzina, $v_s.$ [mm/min] – srednja brzina nadiranja vode



Slika 26. Visina vodenog stupca, h [mm] neobrađenog uzorka i uzorka nakon I. i II. obrade



Slika 27. Visina vodenog stupca, h [mm] neobrađenog uzorka i uzorka nakon III. i IV. obrade

Rezultati ispitivanja brzine nadiranja vodenog stupca pokazuju da je proces aktivacije kisikovom plazmom rezultirao značajnim povećanjem hidrofilnosti svih ispitanih uzoraka i u smjeru osnove i potke. U tab. 10. su prikazane visine fronte u vremenima 10, 60, 120, 300, 1800

i 2220 sekundi (37 min) s istaknutim vrijednostima srednje i maksimalne brzine nadiranja vode za tkanine obrađene različitim postupcima. Promatrajući rezultate (tab. 10.) visine fronte za smjer osnove može se uočiti da kraće vrijeme obrade plazmom (5 min), uz isti protok plina, rezultira povećanjem hidrofilnosti ispitivanih uzoraka. Rezultati u smjeru potke ne upućuju jasno na utjecaj vremena obrade i protoka plina na promjenu hidrofilnosti. Iako je primjenom IV. obrade ($t = 10$ min., $q = 60$ cm³/min) ostvarena najveća hidrofilnost u smjeru osnove, ne smije se zanemariti najniža postignuta vrijednost u smjeru potke. Vidljiva je neujednačenost rezultata koju je moguće opravdati uzme li se u obzir specifičnost tekstilnih materijala opisana u poglavlju 2.4.5. U prvom redu to su složenost kemijskog sastava prirodnih vlakana, trodimenzionalna porozna struktura tekstilnih materijala i konstrukcijske karakteristike, a što može utjecati na pristupačnost pojedinih mjesta u strukturi tkanine djelovanju česticama plazme.

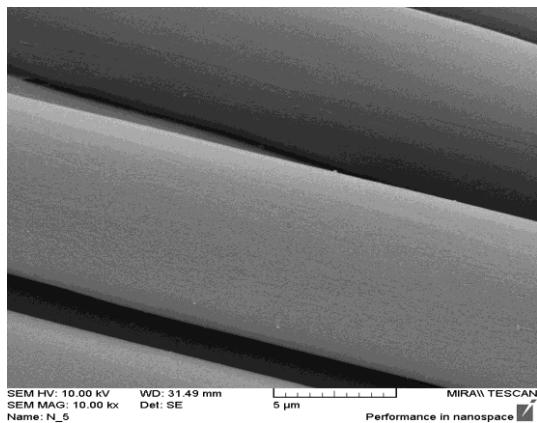
Na temelju rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava i brzine nadiranja vodenog stupca, uzimajući u obzir smjer osnove i smjer potke, odabrani su optimalni uvjeti procesa aktivacije površine ispitivanih tkanina plazmom:

- Vrijeme obrade, t : 5 min
- Protok plina, q : 40 cm³/min
- Tlak, p : 0,36 - 0,38 mbar
- Snaga, P : 300 W
- Radna frekvencija, f : 40 kHz

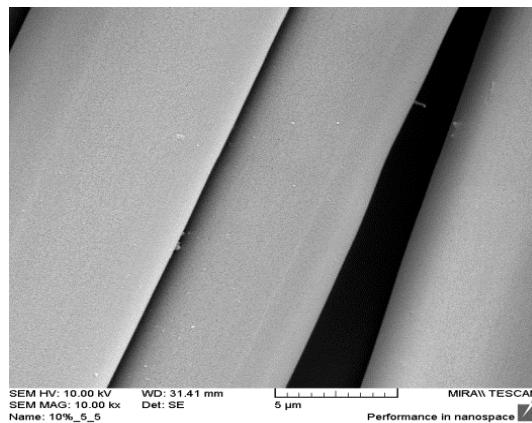
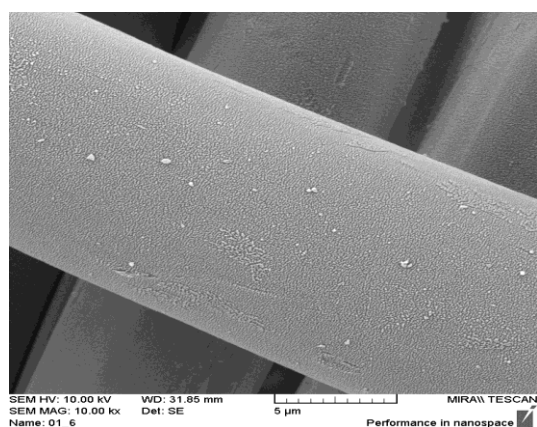
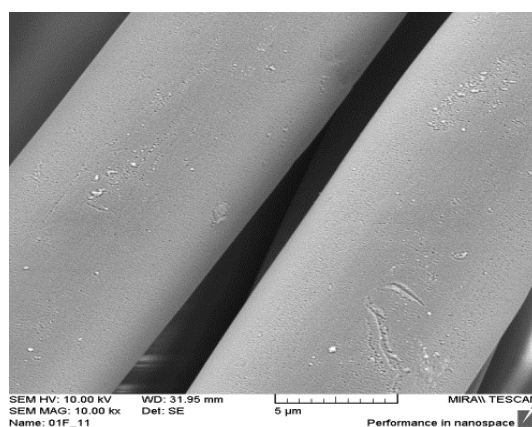
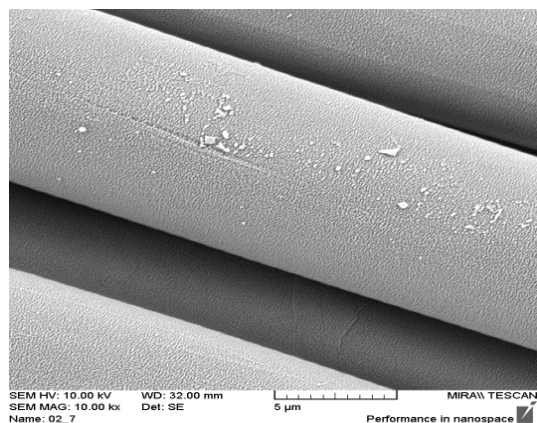
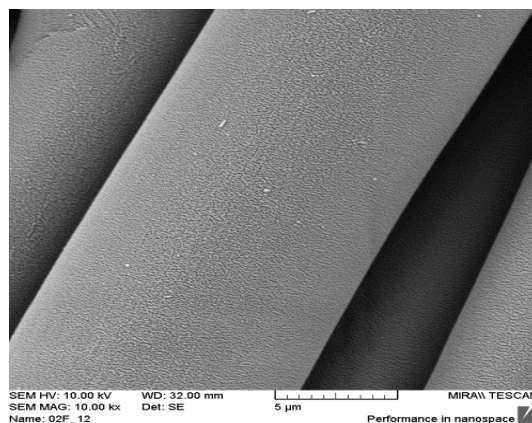
7.3. Rezultati karakterizacije površine vlakana primjenom SEM mikroskopije

Analiza površine liocelnih vlakana provedena je primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa kako bi se dali što jasniji zaključci o utjecaju plazme na mikromorfološke promjene površine na razini vlakana usporedbom obrađenih i neobrađenih uzoraka liocelnih tkanina. Analiza je provedena na neobrađenom uzorku, uzorcima aktiviranim kisikovom plazmom pri optimiranim parametrima te uzorcima obrađenim PE-CVD postupkom. Na svakom uzorku načinjeno je po deset snimki sa različitih mjesta po preparatu uz različita povećanja od 100x do 10000x, radi dobivanja zaključaka o učinkovitosti provedenih obrada plazmom. U radu su prikazane mikroskopske snimke snimljene na liocelnim vlakanima uz povećanje 5000x i 10000x i prikazane suna sli. 28. a) do f) i sl. 2. a) do d).

- SEM snimke liocelnih vlakana prije i nakon obrada AgNO_3 , PE-CVD postupkom



a) Neobrađeni uzorak

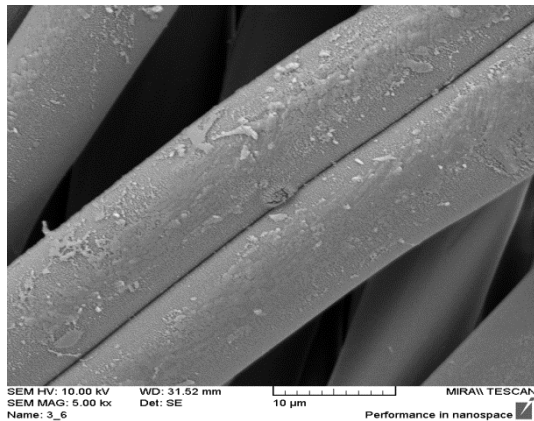
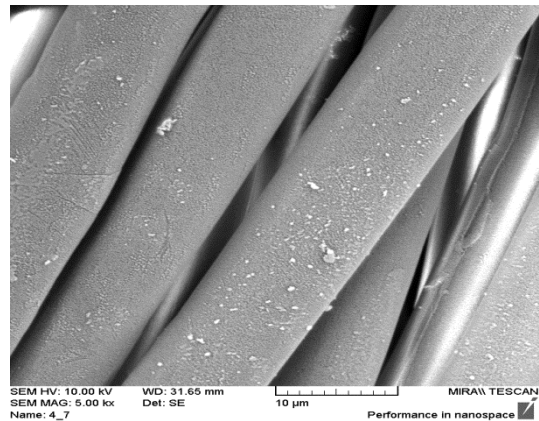
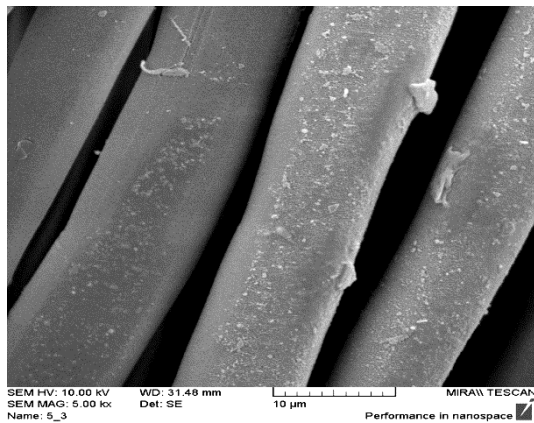
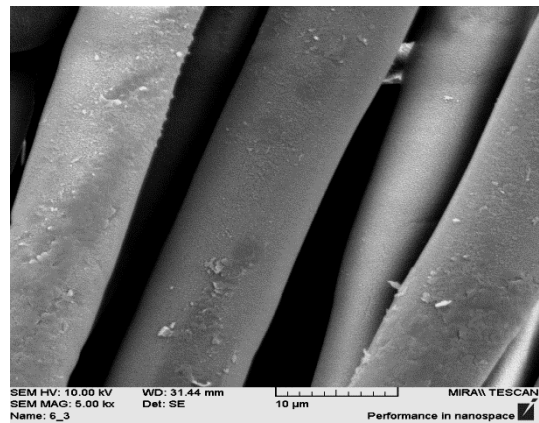
b) Uzorak aktiviran O_2 plazmomc) Obrada $\text{O}_2/0,1 \text{ M AgNO}_3$ d) Obrada $\text{O}_2/0,1 \text{ M AgNO}_3/\text{fiks.pl.}$ e) Obrada $\text{O}_2/0,2 \text{ M AgNO}_3$ f) Obrada $\text{O}_2/0,2 \text{ M AgNO}_3/\text{fiks.pl.}$

Slika 28. SEM snimke vlakana (a) neobrađenog uzorka, (b) uzorka aktiviranog O_2 plazmom i (c - f) uzorka obrađenih AgNO_3 PE-CVD postupkom, uz povećanje 10000x

Mikroskopskom analizom površine liocelnih vlakana obrađenih postupkom $\text{O}_2/0,1 \text{ M AgNO}_3$ i $\text{O}_2/0,2 \text{ M AgNO}_3$ uočava se značajna prisutnost čestica srebra po površini. Pored toga, površina

vlakana je hrapavija u odnosu na neobrađeni uzorak i uzorak aktiviran kisikovom plazmom. Hrapavost i izbrazdanost površine jače je izražena zbog ukupne dužine procesa obrade plazmom. Na površini vlakana koja su nakon PE-CVD postupka s AgNO_3 prošla proces fiksiranja, uočava se zaglađenija površina, pojava mikrobrazdi te manja količina čestica srebra na površini. To ukazuje na to da je djelovanjem snage plazme u procesu fiksiranja došlo do ugradnje čestica srebra u samu unutrašnjost vlakna što može rezultirati redukcijom bakterija kroz duže vrijeme ali i boljom postojanošću obrade u postupcima njege.

- SEM snimke liocelnih vlakana nakon obrada $\text{O}_2/\text{HMDSO}/\text{AgNO}_3$, PE-CVD postupkom

a) O_2/HMDSO b) $\text{O}_2/\text{HMDSO}/0,1 \text{ M AgNO}_3/\text{fiks.pl.}$ c) $\text{O}_2/\text{HMDSO} + \text{O}_2$ d) $\text{O}_2/\text{HMDSO} + \text{O}_2/0,1 \text{ M AgNO}_3/\text{fiks.pl.}$

Slika 29. SEM snimke vlakana nakon obrada (a) postupkom O_2/HMDSO (150 W, 20 min), (b) postupkom $\text{O}_2/\text{HMDSO}/0,1 \text{ M AgNO}_3/\text{fiks.plazmom}$, (c) postupkom $\text{O}_2/\text{HMDSO} + \text{O}_2$ (150 W, 30 min) i (d) postupkom $\text{O}_2/\text{HMDSO} + \text{O}_2/0,1 \text{ M AgNO}_3/\text{fiks.plazmom}$, uz povećanje 5000x.

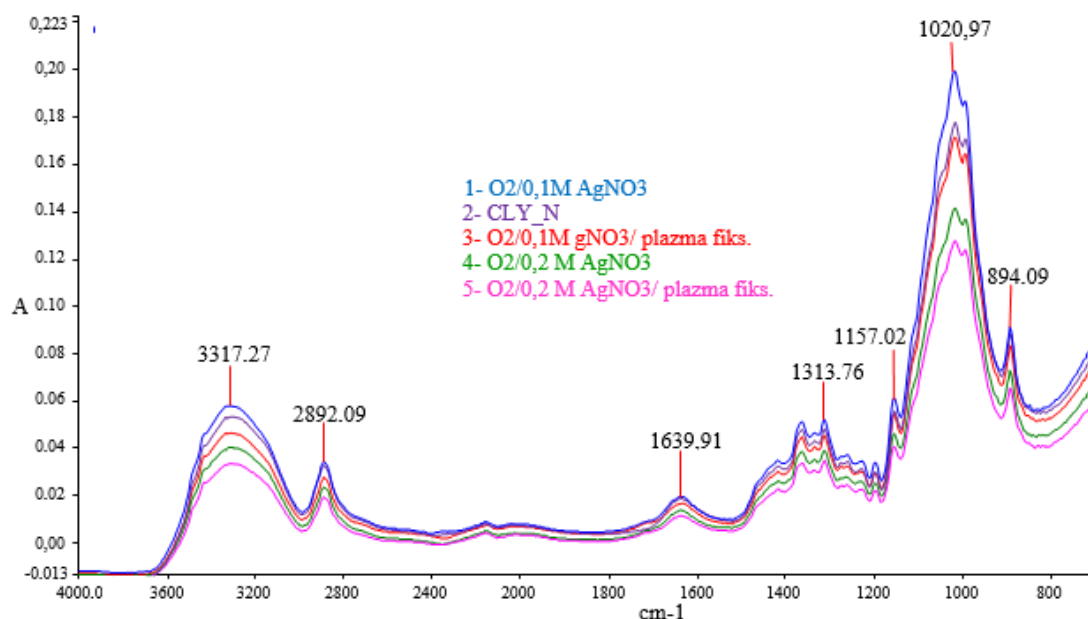
Analizom mikroskopskih snimki uzoraka liocelnih vlakana prikazanih na sl. 29. a) i c) uočava se velika količina organosilikonskog sredstva po cijeloj površini vlakna nanesenog nakon

aktivacije površine O₂ plazmom, što potvrđuje učinkovitost provedenih obrada primjenom PE-CVD postupka. Pored toga na snimkama prikazanim na sl. 29. b) i d) uz nešto manju količinu organosilikonskog sredstva vidljivo je i prisustvo čestica srebra. Usporedbom ovako dobivenih mikroskopskih snimki sa snimkama vlakana obrađenih samo s 0,1 M AgNO₃ PE-CVD postupkom na sl. 28. c) i d) vidljiva je značajnija količina srebra po površini što opravdava uvođenje heksametildisiloksana kao prekursora za obradu tekstilne površine postupcima u plazmi. Na temelju rezultata dobivenih mikrobiološkom metodom najpovoljnija obrada je O₂/HMDSO/0,1 M AgNO₃ uz fiksiranje plazmom, a koja je potvrđena i SEM analizom mikromorfoloških karakteristika površine liocelnih vlakana. Nagriženost (*engl.* etching process) površine vlakana postignuta aktivacijom uzoraka plazmom uz kisik kao radnim plinom omogućava bolju hidrofilnost i kapilarnost time i bolje vezanje heksametildisiloksana tako predobrađene površine, što ukupno pridonosi većoj količini srebrovog nitrata na površini obrađenih vlakana. Hidrofilnost površine nije narušena ni nakon provedenih obrada, što ukazuje o mogućem naslojavanju sredstva na nanometarskoj razini. Do sličnih zapažanja došli su i španjolski istraživači Bautista L. i sur. [21] obradama PET i CLY tkanina organosilikonskim spojevima primjenom plazme.

7.4. Rezultati karakterizacije kemizma površine primjenom FTIR-ATR spektroskopije

Primjenom FTIR spektroskopije analizirana je kemijska struktura površine obrađenih uzoraka, odnosno prisutnost funkcionalnih skupina. Ovom metodom lako se mogu uočiti promjene koje na materijalu nastaju kao posljedica različitih obrada. Radi što bolje usporedbe, na svakoj pojedinoj slici prikazani su spektri neobrađenog uzorka (CLY_N) uz spektre uzoraka obrađenih srebrovim nitratom i heksametildisiloksanom PE-CVD postupkom, u spektralnom području od 4000 cm⁻¹ do 800 cm⁻¹. Na spektrima (sl. 30. i sl. 31.) su označeni valni brojevi karakterističnih apsorpcijskih vrpca (pikova), koji ovise o kemijskoj građi snimanog uzorka, odnosno prisustvu različitih kemijskih skupina.

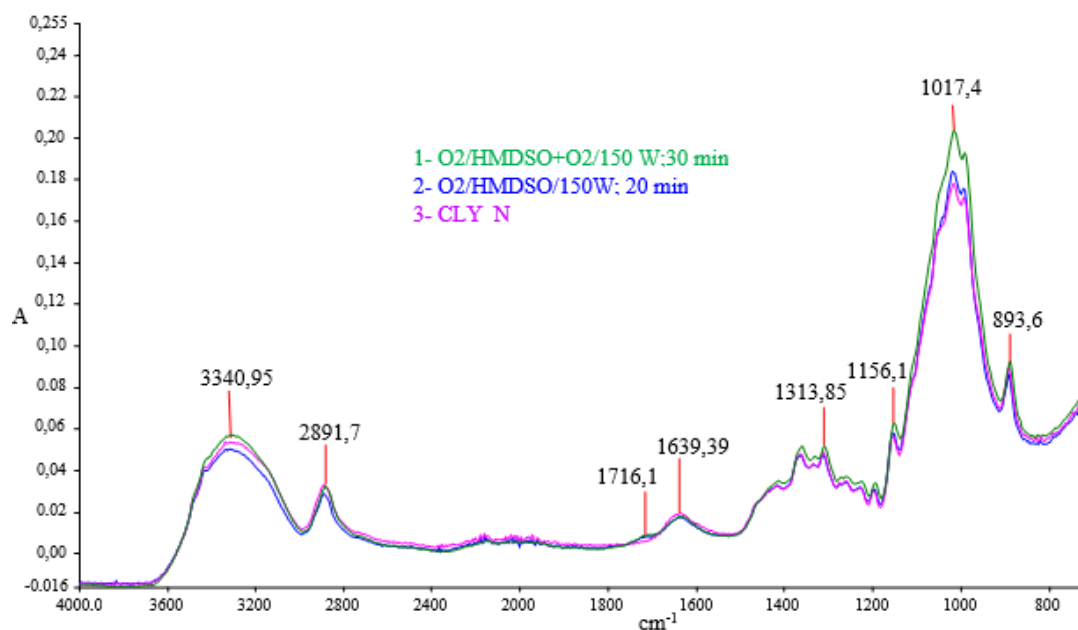
▪ *FTIR-ATR analiza kemijskih svojstava uzoraka obrađenih srebrovim nitratom*



Slika 30. FTIR-ATR spektri uzoraka obrađenih sa AgNO_3 različitim koncentracija

Na spektrima su označene apsorpcijske vrpce u području tzv. otiska prsta celuloze pri karakterističnim valnim brojevima; 1200 cm^{-1} za $-\text{OH}$ skupine, 1020 cm^{-1} za $\text{C}-\text{OH}$ sekundarne alkoholne skupine; te pri 895 cm^{-1} $\text{C}(1)-\text{O}-\text{C}(4)$ simetrične veze u celulozi. Prisutne su i karakteristične vrpce u području valnih brojeva $3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$, koje odgovara valentnim vibracijama vode, $\nu(\text{OH}\cdots\text{O})$; pri 2900 cm^{-1} području $\text{C}-\text{H}$ veza ($\nu(\text{CH}_2)$; $\nu(\text{CH}_3)$), a područje oko 1640 cm^{-1} deformacijama uslijed vibracija molekula vode $\delta(\text{OHO})$, što je i u skladu s navodima iz literature [57, 58]. Iz spektara prikazanih na sl. 30. i sl. 31, a koji se odnose na uzorke, obrađene srebrovim nitratom i HMDSO vidljivo je da područje otiska prsta celuloze nije značajno izmijenjeno nakon provedenih obrada, nije uočena pojava novih apsorpcijskih vrpca, već samo promjene njihovog intenziteta u ovisnosti o primijenjenoj koncentraciji sredstva i ovisno o fiksiranju plazmom. Veća intenzivnost apsorpcijskih vrpca je izražena pri valnim brojevima 2892 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} i 1157 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , što ukazuje da se intenzivne vibracije događaju na $-\text{OH}$ funkcionalnim skupinama celuloze ali i deformacije pri $\delta(\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$ i $\delta(\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{CH}_2)$ vezama. Ovakve promjene mogu biti rezultat inter- i intramolekulnih vodikovih veza koje nastaju tijekom transformacija djelovanjem plazme. Slične konstatacije navode se i u literaturi, na temelju utvrđenog povećanja sposobnosti kvašenja i upijanja vode kod celuloznih regenerata nakon obrade plazmom [59].

▪ *FTIR-ATR analiza kemijskih svojstava uzoraka obrađenih heksametildisiloksanom*

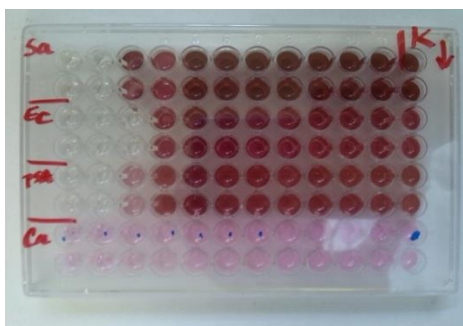


Slika 31. FTIR-ATR spektri uzoraka obrađenih sa HMDSO postupcima u plazmi

Kod uzoraka obrađenih HMDSO postupcima u plazmi, nije utvrđena značajna razlika FTIR-ATR spektrima u pojavi novih aps. vrpci koje bi dokazale prisustvo polimernog filma naslojenog PE-CVD postupkom u plazmi. Uzimajući u obzir SEM snimke površine vlakana obrađenih sa HMDSO (sl. 29 a) i c)) pretpostavlja se da je debljina sloja na površini vlakna tekstilnih tkanina nanometarske razine i ne može se analizirati ovom metodom. Uočava se prisustvo aps. pika pri $1716,1 \text{ cm}^{-1}$ koje odgovara karbonilnoj skupini, i dokaz je reakcije esterifikacije, a ovdje se javlja iz etanola koji se može oksidirati u plazmi sve do octene kiseline i reagira sa celulozom.

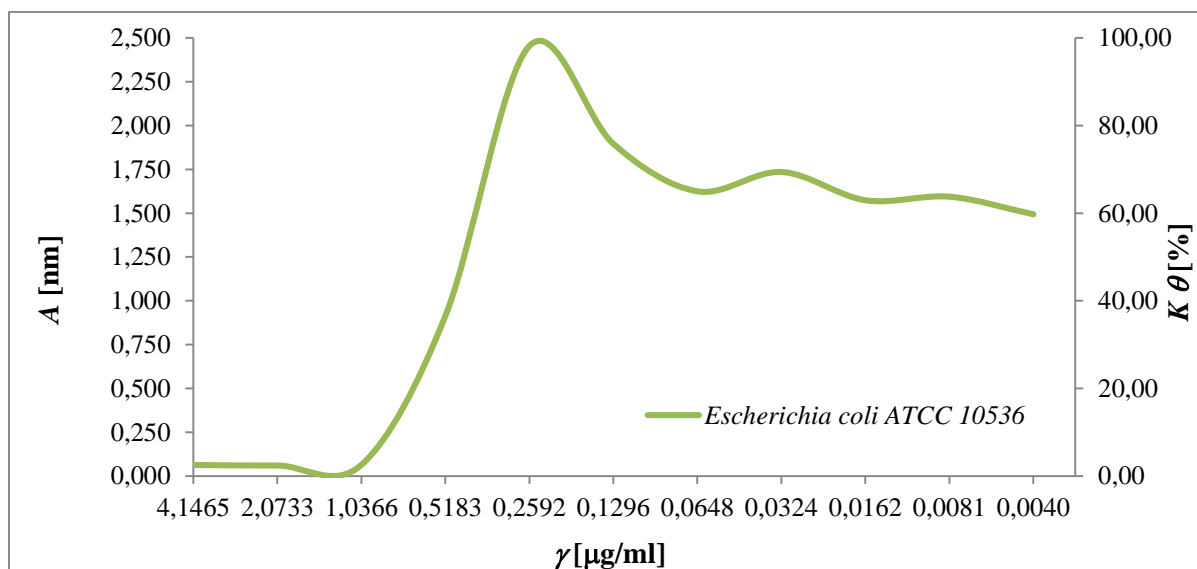
7.5. Rezultati određivanja antimikrobne učinkovitosti srebrovog nitrata

Metodom mikrodilucije u bujonu određena je minimalna inhibitorna koncentracija (MIK) srebrovog nitrata koja inhibira rast mikroorganizama (sl. 32).

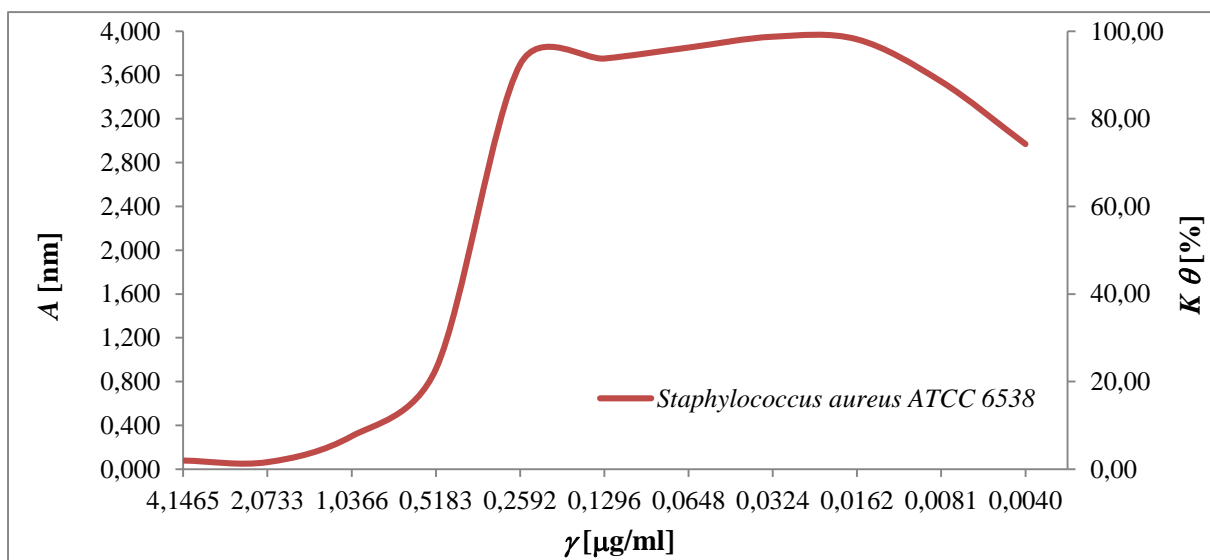


Slika 32. Prikaz metode mikrodilucije u bujonu u mikrotitarskoj pločici

Na ovaj način utvrđena je antimikrobna učinkovitost srebravog nitrata na bakterijske vrste *Escherichia coli* ATCC 10536, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 i *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27253 te gljivicu *Candida albicans* ATCC 10231. Rezultati ispitivanja prikazani su grafički na sl. 33.-36. Na grafovima je prikazana vrijednost apsorbancije A [nm] koja upućuje na aktivnost i vijabilnost³ mikroorganizama $K\theta$ [%] u odnosu na ispitivani koncentracijski niz otopina γ [$\mu\text{g/ml}$].

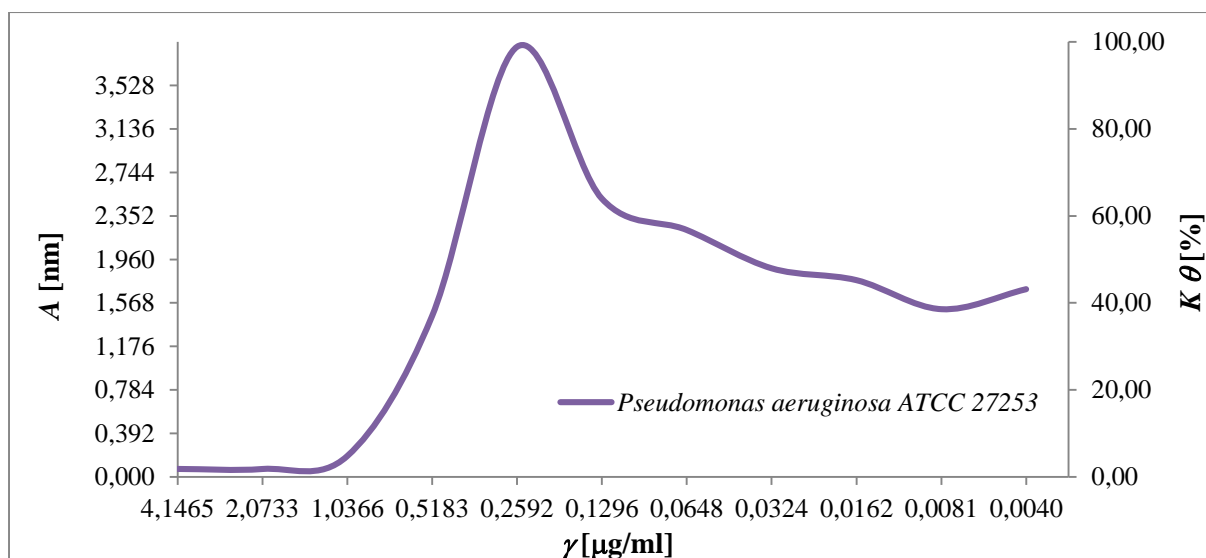


Slika 33. Grafički prikaz antimikrobne učinkovitosti AgNO_3 za *Escherichia coli* ATCC 10536

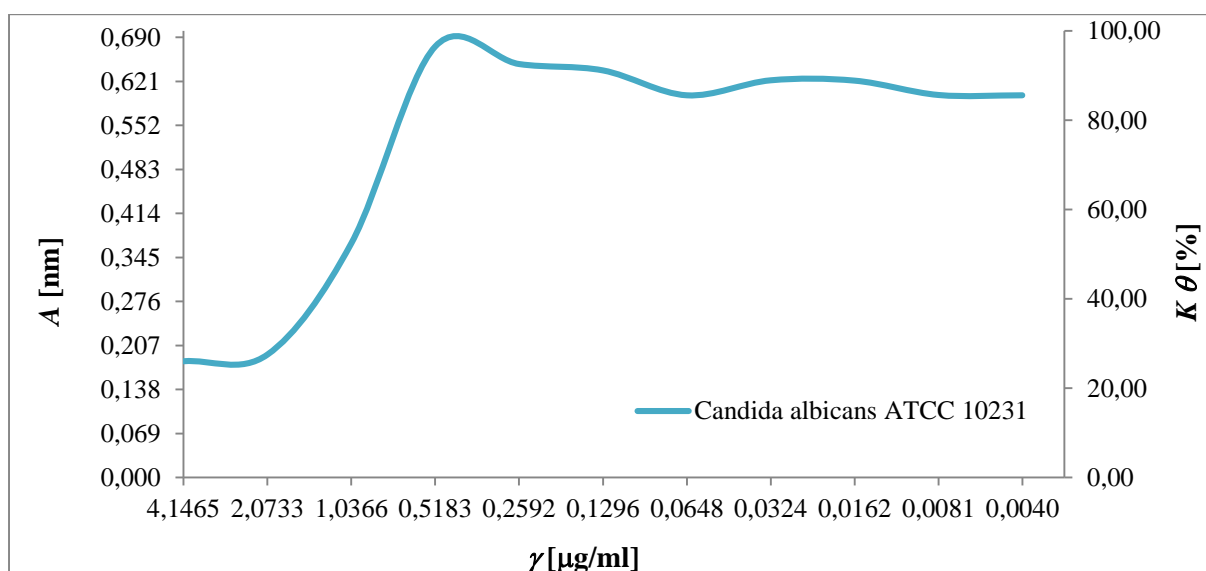


Slika 34. Grafički prikaz antimikrobne učinkovitosti AgNO_3 za *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

³ vijabilnost – sposobnost mikroorganizama za život ili preživljavanje



Slika 35. Grafički prikaz antimikrobne učinkovitosti AgNO₃ za *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27253



Slika 36. Grafički prikaz antimikrobne učinkovitosti AgNO₃ za gljivicu *Candida albicans* ATCC 10231

Iz rezultata je vidljivo da se antimikrobna učinkovitost postiže već pri vrlo niskim koncentracijama srebrovog nitrata. Minimalna inhibitorna koncentracija za bakterijske vrste *Escherichia coli* ATCC 10536, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 i *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27253 iznosi 1,0366 µg/ml, dok za gljivicu *Candida albicans* ATCC 10231 iznosi 2,0733 µg/ml. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je srebrov nitrat izvršno

antimikrobno sredstvo koje već u niskim koncentracijama pokazuje odličnu antimikrobnu učinkovitost.

7.6. Rezultati ispitivanja antibakterijske učinkovitosti obrađenih uzoraka

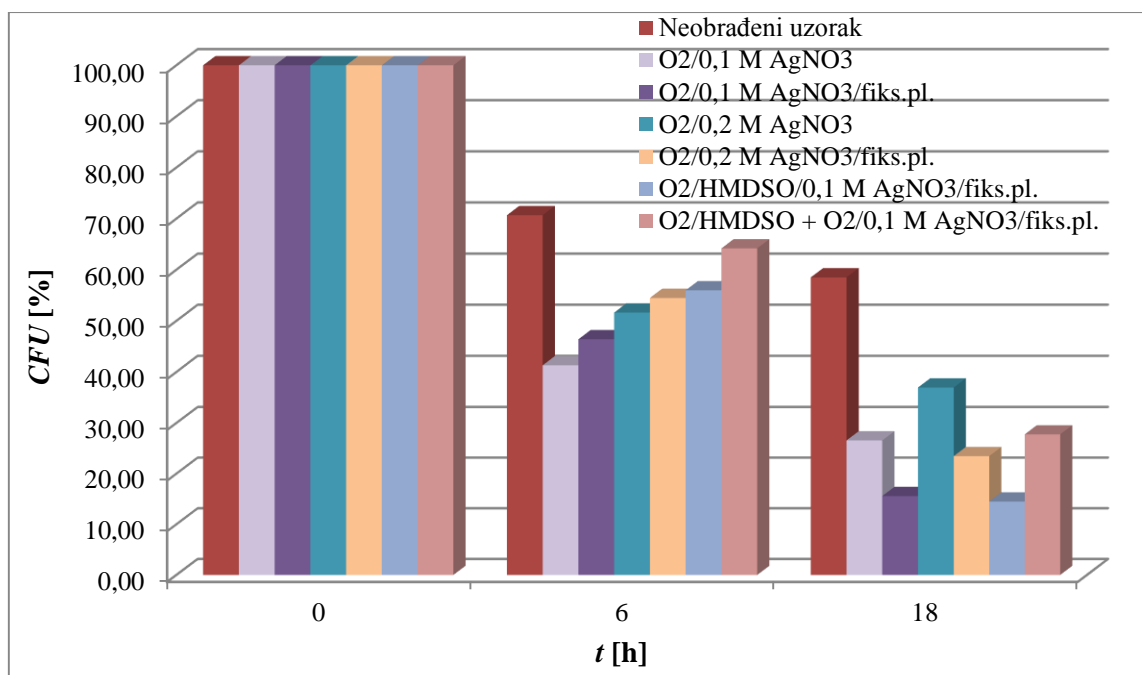
Primarni cilj obrade tkanine od liocelnih vlakana srebrovim nitratom primjenom PE-CVD postupka uz predobrade kisikovom plazmom i heksametildisiloksanom bio je postizanje antibakterijskih svojstava. Rezultati ispitivanja antibakterijske učinkovitosti obrađenih uzoraka primjenom kvantitativne mikrobiološke metode *time kill assay* na bakterijske vrste *Escherichia coli* ATCC 10536 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 prikazani su tablično u tab. 11. i 12. te grafički na sl. 39.-42. Rezultati su iskazani brojem kolonija u mililitru uzorka, *CFU/ml* (eng. *colony forming unit*) preračunato u logaritamsku vrijednost.

$$CFU/ml = \log_{10} \frac{\text{broj kolonija}}{\text{nasadeni volumen} * \frac{1}{\text{vrijednost nasadenog decimalnog razrjeđenja}}} \quad (1)$$

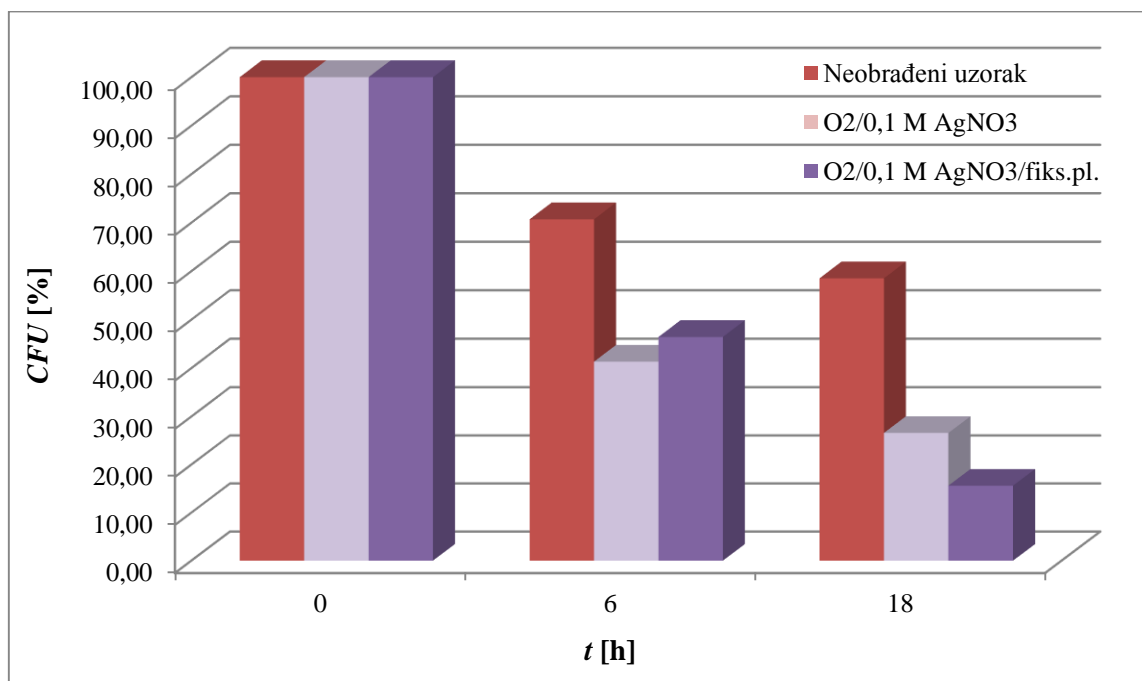
Tablica 11. Prikaz razlike, Δ *CFU/ml* i postotnog smanjenja količine kolonija bakterija, *CFU* [%] u vremenu, neobrađenog i obrađenih uzoraka inokuliranih s *Escherichia coli* ATCC 10536

<i>t</i> [h]		0	6	18
Obrada				
Neobrađeni uzorak	<i>CFU</i> [%]	100 %	70,68 %	58,51 %
	Δ <i>CFU/ml</i>	-	1,839	2,602
O ₂ /0,1 M AgNO ₃	<i>CFU</i> [%]	100 %	41,32 %	26,57 %
	Δ <i>CFU/ml</i>	-	3,913	4,897
O ₂ /0,1 M AgNO ₃ /fiks.pl.	<i>CFU</i> [%]	100 %	46,42 %	15,59 %
	Δ <i>CFU/ml</i>	-	3,437	5,415
O ₂ /0,2 M AgNO ₃	<i>CFU</i> [%]	100 %	51,63 %	36,97 %
	Δ <i>CFU/ml</i>	-	3,137	4,088
O ₂ /0,2 M AgNO ₃ /fiks.pl	<i>CFU</i> [%]	100 %	54,49 %	23,46 %
	Δ <i>CFU/ml</i>	-	3,002	5,049
O ₂ /HMDSO/0,1 M AgNO ₃ /fiks.pl.	<i>CFU</i> [%]	100 %	55,99 %	14,50 %
	Δ <i>CFU/ml</i>	-	3,035	5,896
O ₂ /HMDSO + O ₂ /0,1 M AgNO ₃ /fiks.pl.	<i>CFU</i> [%]	100 %	64,18 %	27,75 %
	Δ <i>CFU/ml</i>	-	2,472	4,986

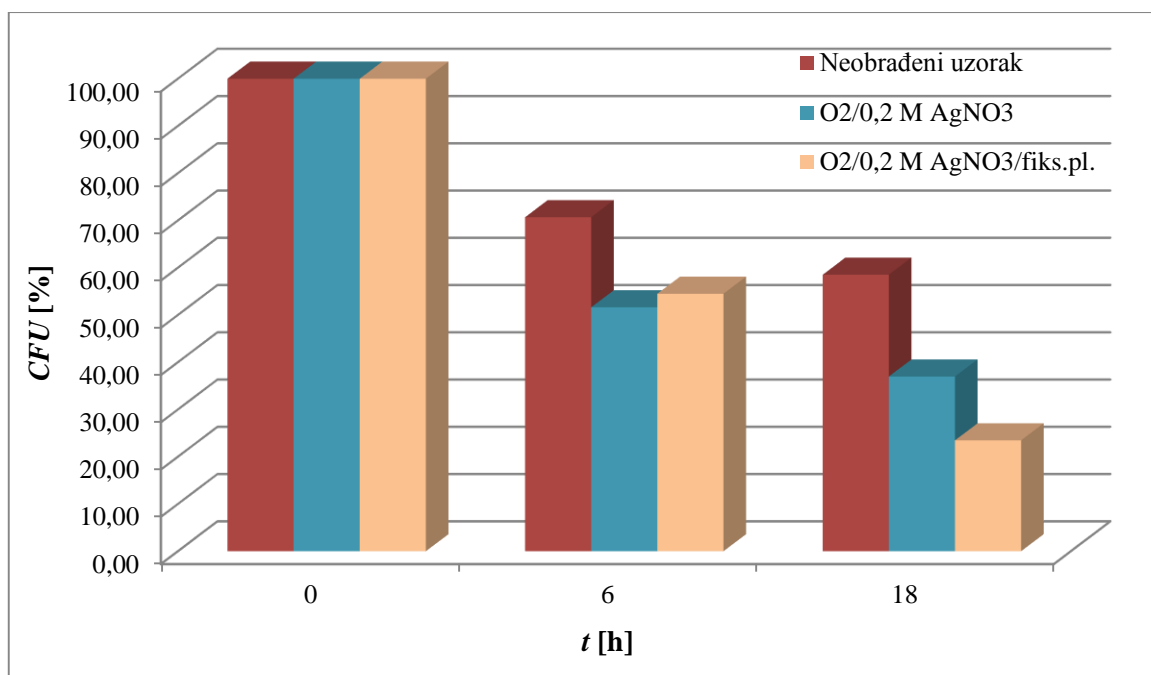
t [h]- vrijeme inkubacije, *CFU* [%] - postotno smanjenje količine kolonija bakterija u vremenu, Δ *CFU/ml* - razlika količine kolonija bakterija u vremenu



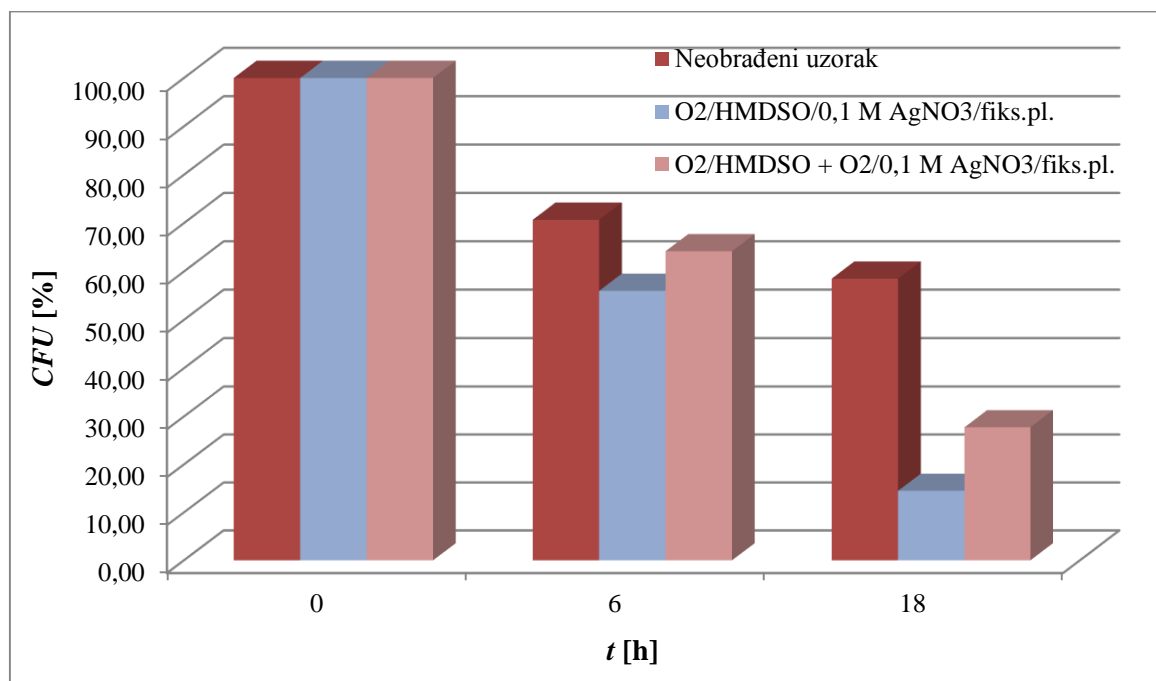
Slika 37. Usporedba antibakterijske učinkovitosti neobrađenog i obrađenih uzoraka u vremenskim intervalima 0, 6 i 18 h na bakterijsku vrstu *Escherichia coli* ATCC 10536



Slika 38. Usporedba antibakterijske učinkovitosti neobrađenog uzorka i uzorka obrađenih s 0,1 M AgNO₃ sa i bez fiksiranja plazmom na bakterijsku vrstu *Escherichia coli* ATCC 10536

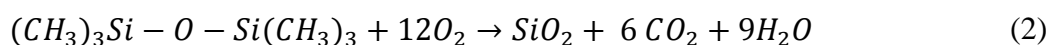


Slika 39. Usporedba antibakterijske učinkovitosti neobrađenog uzorka i uzorka obrađenih s 0,2 M AgNO₃ sa i bez fiksiranja plazmom na bakterijsku vrstu *Escherichia coli* ATCC 10536



Slika 40. Usporedba antibakterijske učinkovitosti neobrađenog uzorka uzorka obrađenih postupcima O₂/HMDSO/0,1 M AgNO₃/fiks.pl. i O₂/HMDSO + O₂/0,1 M AgNO₃/fiks.pl. na bakterijsku vrstu *Escherichia coli* ATCC 10536

Iz danih rezultata u tab. 11. i grafičkog prikaza na sl. 37. vidljiv je nedvojbena pozitivna učinka svih obrađenih uzoraka na bakteriju *Escherichia coli* koji raste s vremenom inkubacije. Zanimljivo je da i neobrađeni uzorak pokazuje antibakterijsku učinkovitost u vremenu pri čemu nakon 18 sati inkubacije dolazi do redukcije čak 41,49 % kolonija bakterija. Iz grafičkih prikaza na sl. 38. i sl. 39. vidljivo je da je obrada aktiviranih uzoraka s 0,1 M AgNO₃ dala bolje rezultate nego primjenom 0,2 M AgNO₃. Također, jasno je vidljiv utjecaj fiksiranja na antibakterijsku učinkovitost. S dužim vremenom inkubacije (18 sati) fiksirani uzorci daju bolji učinak u usporedbi s nefiksiranim uzorcima. Razlog tome može biti da je došlo do ugradnje čestica srebra u unutrašnjost vlakna koja daje bolju postojanost, ali je i potrebno dulje vrijeme inkubacije za inhibiranje rasta bakterija. Ova teza postavljena je promatranjem snimki pod SEM mikroskopom (poglavlje 7.3., sl. 28). Učinak predobrade s HMDSO vidljiv je tek nakon 18 sati inkubacije (sl. 40). Razlog tome može biti da je tvorbom hidrofilnog polimernog filma na površini vlakna postignuta bolja postojanost te je potrebno dulje vrijeme da se postigne antibakterijski učinak. Morent *et. al.* [60, 61] istraživali su organsku/anorgansku strukturu polimernog filma koji nastaje polimerizacijom HMDSO primjenom plazme. Naslojavanjem HMDSO uz različite plinove kao nosioce, došli su do zaključka da je, ukoliko se primjeni argon kao inertni nosivi plin, nastali polimerni film organske strukture [(CH₃)₂-Si-O]_n i hidrofobnog karaktera. S druge strane, povećavanjem udjela zraka, koji je reaktivni plin, nastaje hidrofilan polimerni film anorganske strukture. Prema [62] nastali film anorganske strukture sadrži mrežu SiO₂ koja nastaje reakcijom:

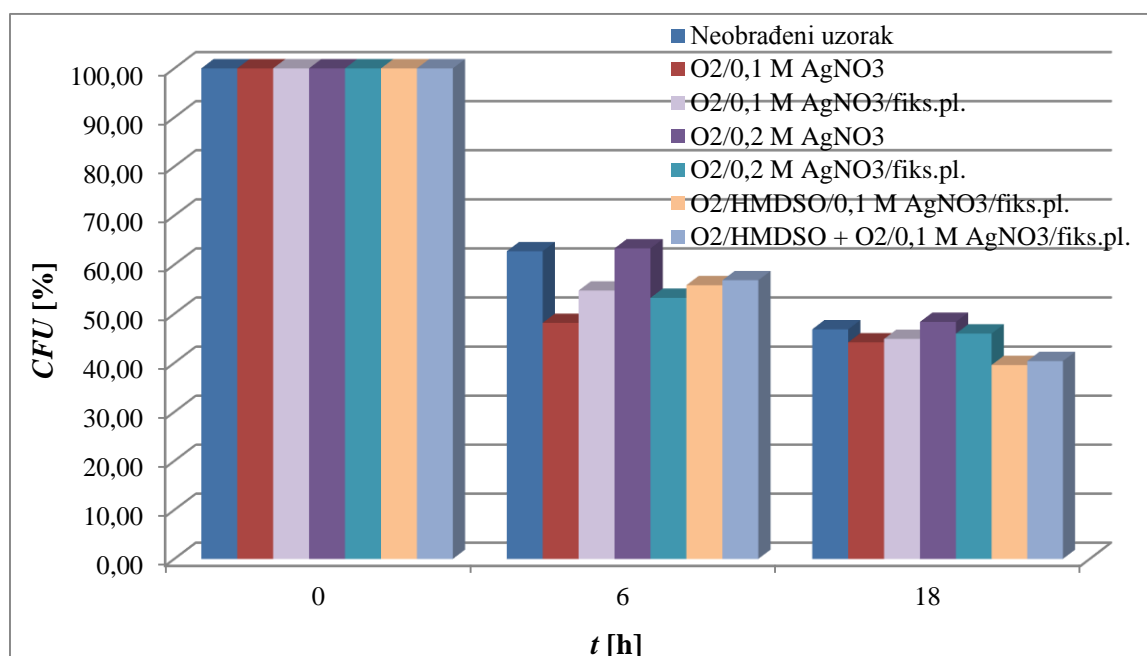


Takav polimerni film ima dobra adhezijska svojstva, stoga je predložena njegova primjena za stvaranje polimernih filmova primjenom plazme koji će biti podloga za vezivanje metalnih čestica [62]. Iz tog razloga u ovom radu primijenjena su dva postupka naslojavanja HMDSO opisana u poglavlju 5.5.2. Iz rezultata vidljivo je da je postupkom O₂/HMDSO/0,1 M AgNO₃/fiks.pl. postignuta najbolja antibakterijska učinkovitost na bakteriju *Escherichia coli*.

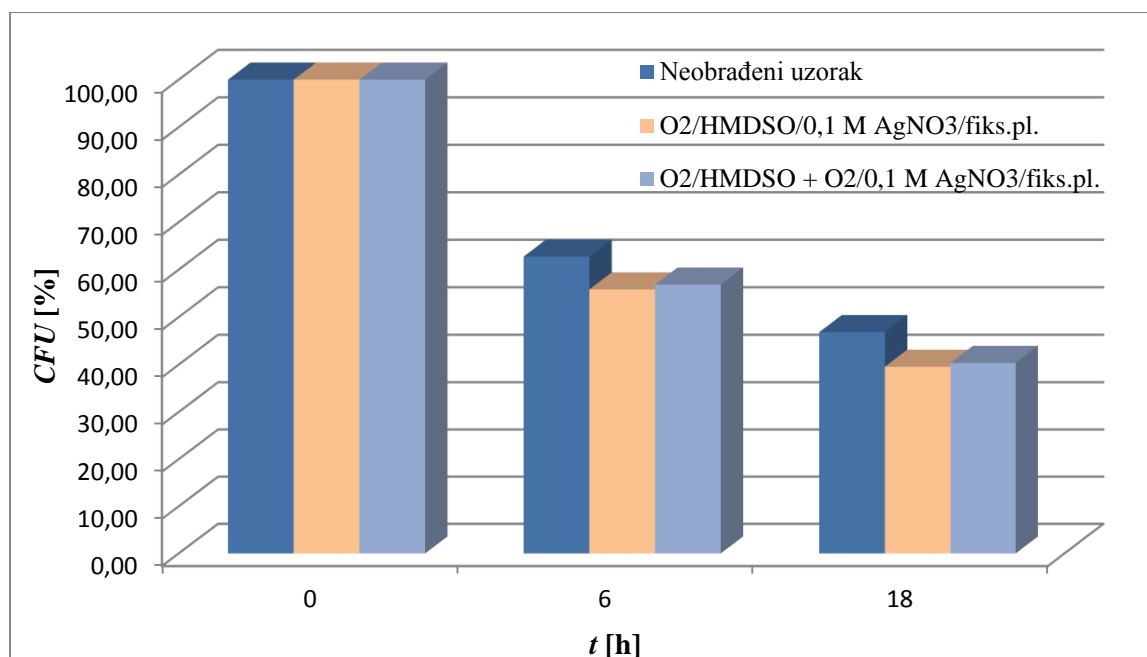
Tablica 12. Prikaz razlike, Δ CFU/ml i postotnog smanjenja količine kolonija bakterija, CFU [%] u vremenu, neobrađenog i obrađenih uzoraka inokuliranih s *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

t [h]		0	6	18
Obrada				
Neobrađeni uzorak	CFU [%]	100 %	62,74 %	46,83 %
	Δ CFU/ml	-	1,839	2,602
O ₂ /0,1 M AgNO ₃	CFU [%]	100 %	48,14 %	44,18 %
	Δ CFU/ml	-	3,913	4,897
O ₂ /0,1 M AgNO ₃ /fiks.pl.	CFU [%]	100 %	54,73 %	44,88 %
	Δ CFU/ml	-	3,437	5,415
O ₂ /0,2 M AgNO ₃	CFU [%]	100 %	63,33 %	48,35 %
	Δ CFU/ml	-	3,137	4,088
O ₂ /0,2 M AgNO ₃ /fiks.pl.	CFU [%]	100 %	53,25 %	45,97 %
	Δ CFU/ml	-	3,002	5,049
O ₂ /HMDSO/0,1 M AgNO ₃ /fiks.pl.	CFU [%]	100 %	55,82 %	39,56 %
	Δ CFU/ml	-	3,035	5,896
O ₂ /HMDSO + O ₂ /0,1 M AgNO ₃ /fiks.pl.	CFU [%]	100 %	56,83 %	40,37 %
	Δ CFU/ml	-	2,472	4,986

t [h]- vrijeme inkubacije, CFU [%] - postotno smanjenje količine kolonija bakterija u vremenu, Δ CFU/ml - razlika količine kolonija bakterija u vremenu



Slika 41. Usporedba antibakterijske učinkovitosti neobrađenog i obrađenih uzoraka u vremenskim intervalima 0, 6 i 18 h na bakterijsku vrstu *Staphylococcus aureus* ATCC 6538



Slika 42. Usporedba antibakterijske učinkovitosti neobrađenog uzorka uzoraka obrađenih postupcima O₂/HMDSO/0,1 M AgNO₃/fiks.pl. i O₂/HMDSO + O₂/0,1 M AgNO₃/fiks.pl. na bakterijsku vrstu *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

Rezultati prikazani u tab. 11. i grafički na sl. 41. ukazuju da neobrađeni uzorak pokazuje antibakterijsku učinkovitost i na bakteriju *Staphylococcus aureus* koja raste s vremenom inkubacije te je nakon 18 sati broj kolonija bakterija reduciran za 53,17 %. Kod obrađenih uzoraka nije jasno izražen efekt antibakterijske učinkovitosti u usporedbi s neobrađenim uzorkom. Ističu se uzorci obrađeni postupcima O₂/HMDSO/0,1 M AgNO₃/fiks.pl. i O₂/HMDSO + O₂/0,1 M AgNO₃/fiks.pl. koji nakon 18 sati inkubacije uklone 7,27 %, odnosno 6,46 % više kolonija bakterija u odnosu na neobrađeni uzorak (sl. 42).

Za gram-negativnu bakteriju *Escherichia coli* i gram-pozitivnu bakteriju *Staphylococcus aureus* obrada O₂/HMDSO/0,1 M AgNO₃/fiks.pl. pokazala se kao najučinkovitija što potvrđuje hipotezu da primjenom PE-CVD postupka nastaje hidrofilan polimerni film koji stvara dodatne aktivne centre za vezivanje metalnih iona (Ag⁺). Dodatno, fiksiranjem plazmom postigla se ugradnja čestica u unutrašnjost što rezultira dobrom antibakterijskom učinkovitosti nakon dužeg vremena inkubacije (18 h).

8. Zaključci

Na temelju dobivenih rezultata i u skladu s postavkama i ciljevima hipoteze mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- obrade u plazmi uz kisik kao reaktivni plin svakako utječu na promjene svojstava tekstilnih površina koja postaje reaktivnija i time dostupnija za vezanje organosilikonskog sredstva i srebrovog nitrata s ciljem dobivanja razine antimikrobne zaštite;
- varijacijama protoka plina i vremena obrade optimirani su uvjeti predobrade O₂ plazmom - $t = 5$ min. i $q = 40$ cm³/min, utvrđeni na temelju rezultata ispitivanja mehaničkih (vlačnih) i hidrofilnih svojstava. Iako se prati trend laganog smanjenja prekidne sile i porasta prekidnog istezanja uzoraka liocelnih tkanina nakon provedenih obrada dobivena smanjenja neće narušiti osnovna uporabna svojstva liocelnih tkanina. Suprotno tomu, povećanje hidrofilnosti, odn. kapilariteta rezultat su kemijskih, ali i fizikalnih promjena koje se javljaju nakon obrada plazmom po površini liocelnih vlakana;
- na razini mikromorfoloških svojstava, plazmom je postignuto čišćenje površine vlakna, a relativno glatka površina liocelnih vlakana, nakon obrade O₂ plazmom postala je neravnomjernija i hrapavija. Takvi zaključci potvrđeni su SEM snimkama i svakako su doprinos povećanju hidrofilnosti površine ispitivanje tkanine;
- obradama liocelnih tkanina srebrovim nitratom različitih koncentracija utvrđeno je da se bolja antibakterijska učinkovitost postiže nižom konc. 0,1 M otopine AgNO₃ gdje dolazi do redukcije 73,43 % bakterija *Escherichia coli*, te 55,82 % bakterija *Staphylococcus aureus*, u vremenu inkubacije 18 sati;
- obrade tkanine od liocelnih vlakana srebrovim nitratom, primjenom poznatog i modificiranog PE-CVD postupka naslojavanja nakon predobrada O₂ plazmom i heksametildisiloksanom, provedene su radi postizanja antimikrobnih svojstava; SEM snimke potvrđuju učinkovitost provedenih obrada;
- količina srebrovog nitrata po površini vlakana nakon predobrade sa HMDSO direktno na površinu aktiviranu O₂ plazmom je veća, što se pokazalo opravdano na temelju rezultata antimikrobne učinkovitosti spram *Escherichie coli* kod koje je utvrđena redukcija za 85,50 %, te *Staphylococcus aureus* kod koje je utvrđena redukcija bakterija za 60,44 % (vrijeme inkubacije 18 h, postupak O₂/HMDSO/0,1 M AgNO₃/fiks.pl.)

- na temelju rezultata antimikrobne učinkovitosti najučinkovitija se pokazala obrada $O_2/HMDSO/0,1\text{ M AgNO}_3/$ uz fiksiranje plazmom spram obje vrste bakterija *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*;
- antibakterijska učinkovitosti obrađenih uzoraka provedena je primjenom kvantitativne mikrobiološke metode *time kill assay* na bakterijske vrste *Escherichia coli* ATCC 10536 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, razrađene na Zavodu za mikrobiologiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta, za ispitivanje mikrobiološke učinkovitosti tekstilnih materijala.
- provedena je i metoda *mikrodilucije u bujonu* radi utvrđivanja minimalne inhibitorne koncentracije (MIK) srebrovog nitrata kao antimikrobnog sredstva koje inhibira rast mikroorganizama, a što je vrlo značajno zbog sve strožih ekoloških i ekonomskih zahtjeva koji se postavljaju na ovakve obrade; bitno je postići antimikrobnu učinkovitost uz što manju koncentraciju sredstva;
- rezultati utvrđivanja minimalne inhibitorne koncentracije srebrovog nitrata ukazuju na izvrsnu antimikrobnu učinkovitost spram ispitivanih mikroorganizama;
- uvođenje postupka fiksiranja plazmom pokazalo se dosta učinkovito jer se snagom plazme postigla svojevrsna ugradnja čestica srebra u unutrašnjost vlakna što je rezultiralo redukcijom bakterija nakon dužeg vremena inkubacije (nakon 18 sati);
- iako se primjenom FTIR-ATR analize nisu uočile značajnije promjene u kemizmu celuloznih makromolekula nakon provedenih obrada, ne može se govoriti o neučinkovitosti provedenih obrada već o stvaranju polimernih filmova na nanometarskoj razini što je ranijim istraživanjima i dokazano;

Provedena istraživanja nastavak su opsežnih istraživanja koja su se nekoliko godina provodila u okviru projekta „*Višefunkcionalnih tekstilnih materijala za osobnu zaštitu*“ na Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila Tekstilno-tehnološkog fakulteta, primjenom hladne niskotlačne plazme kao medija za postizanje zaštitnih (antimikrobnih) svojstava celuloznih materijala primjenom spojeva na bazi srebra.

Primjena plazma tehnologije uklapa se u europske i svjetske istraživačke pravce pronalaženja novih ekološki i ekonomski prihvatljivih tehnologija za postizanje funkcionalnih svojstava, a time i antimikrobnih svojstava ciljanim modifikacijama svojstava površine, što utječe na svojstva tekstilnih materijala s ciljem stvaranja proizvoda dodane uporabne vrijednosti.

Temeljem dobivenih rezultata istraživanja vidljivo je da postoji potreba nastavka istraživanja kako bi se postignuta funkcionalna svojstva učinila trajnijima tijekom primjene i održavanja, a što bi bila dobra osnova za praktičnu primjenu obrada plazmom kako u svrhu ciljane modifikacije svojstava, tako i predobrade u svrhu pospješivanja neke druge fizikalno-kemijske obrade. Time bi se implementacija plazma sustava kao suhih, zatvorenih, potpuno sigurnih i ekološki vrlo prihvatljivih procesa u industriji mogla pokazati kao povoljna zamjena za konvencionalne postupke obrada.

9. Zahvale

- ⊗ *Zahvaljujem svima koji su svojim savjetima, strpljenjem i podrškom pridonijeli izradi ovog znanstvenog rada.*

- ⊗ *Posebno zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Sanji Ercegović Ražić na ukazanom povjerenju i nesebičnoj pomoći pri izradi rada, na pruženoj potpori i slobodi pri njegovu razvoju te ustupanju svih potrebnih informacija za njegovu izradu.*

- ⊗ *Iskreno zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Ivanu Kosalecu, mr. pharm, teh. suradnici Štefci Babić, asist. Danijeli Jakšić, mr. pharm i svim članovima Zavoda za mikrobiologiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta na suradnji, ustupljenom povjerenju, savjetima i pomoći.*

- ⊗ *Zahvaljujem dipl. ing. Zorani Kovačević i doc. dr. sc. Sandri Flinčec Grgac na pomoći i suradnji.*

- ⊗ *Hvala Borisu na beskrajnom razumijevanju, strpljenju i pomoći te mojoj obitelji na ljubavi i povjerenju.*

10. Popis literature

- [1] Ercegović Ražić, S. & Čunko, R.: Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme, *Tekstil* **58** (2009) 3, 55-74.
- [2] Hamerli, P.: Plasma aminofunctionalisation of polymeric membrane surfaces for tissue engineering applications, Dissertation (2004), Univesity of Veszprem.
- [3] Kutlu, B. & Cireli, A.: Plasma technology in textile processing, Dokuz Eylul University, Textile Engineering Department, 35100, Bornova-IZMIR.
- [4] Fridman, A.: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, New York, (2008)
- [5] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Plazma>, preuzeto 05.12.2013.
- [6] Functionalisation of polymer surfaces, technical paper, *Europlasma*, (2004), Qudenaarde, Belgium.
- [7] Plasmapolymerisation pretreatment and finishing of polymeric surfaces in the field of medical plastics, technical paper, *Europlasma*, (2004), Qudenaarde, Belgium.
- [8] Čunko, R. & Ercegović Ražić, S.: Use of plasma Technology for modification of textiles, *Annual 2010/2011 of the Croatian Academy of Engineering*, 199-212.
- [9] Shishoo, R.: Plasma technologies for textiles, Published by Woodhead Publishing Limited in association with Textile Institute, Abington Hall, Abington, (2007) Cambridge, England.
- [10] Cui, N. & Brown, N.: Modification of the surface properties of polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma, *Applied Surface Science* **189** (2002), 31-38.
- [11] A new alternative for better modification of medical surfaces and textiles, techical paper, *Europlasma*, (2004), Oudenaarde, Belgium.
- [12] Sparavigna, A.: Plasma treatment advantages for textiles, (2008), *arXiv preprint arXiv:0801.3727*.
- [13] Buyle, G.: Nanoscale finishing of textiles via plasma treatment, *Materials Technology* **24** (2009) 1, 46-51.
- [14] Nickerson, R: Plasma surface modification for cleaning and adhesion, *POLYMERS LAMINATIONS AND COATINGS CONFERENCE*, (1998), TAPPI PRESS, 1101-1108.
- [15] Hossain, M. M.: Plasma technology for deposition and surface modification (Vol. 4), (2008), Logos Verlag Berlin GmbH.
- [16] Vihodceva, S. & Kukle, S.: Low-pressure air plasma influence on cotton textile surface morphology and evaporated cooper coating adhesion, *American Journal of Materials Science and Technology* (2013) 1, 1-9.

- [17] <http://www.plasma.de/en/plasmatechnique/cleaning.html>, 5.12.2013.
- [18] Friedrich, J.: The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design, (2012), John Wiley & Sons.
- [19] Verdonck, P.: Plasma Etching, *V Oficina de Microeletrônica*, (1996).
- [20] Rombaldoni, F. et. al.: Adhesion enhancement of electrospun nanofiber mats to polypropylene nonwoven fabric by low-temperature oxygen plasma treatment, *Surface and Coatings Technology*, **216** (2013), 178-184.
- [21] Bautista, L. et. al.: Development of multifunctional polyester and lyocell fabrics by fluorocarbon films using PECVD technique, *21th IFATCC Congress 2008*, LEITAT Technological Centre, R&D Department, Passeig 22 de Juliol, 218-08221 Terrassa (Barcelona) Spain.
- [22] Poll, H. U. et. al.: Penetration of plasma effects into textile structures, *Surface and Coatings Technology*, **142** (2001), 489-493.
- [23] Os, M. T.: Surface modification by plasma polymerization: film deposition, tailoring of surface properties and biocompatibility, (2000), Universiteit Twente.
- [24] Rauscher, H., et. al. : Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces: Food, Biomedical and Textile Applications, (2010), John Wiley & Sons.
- [25] Radetic, M. et. al.: Environmental impact of plasma application to textiles, *Journal of Physics: Conference Series*, **71** (2007) 1, p. 012017, IOP Publishing.
- [26] Morent, R. et. al.: Non-thermal plasma treatment of textiles, *Surface and coatings technology*, **202** (2008) 14, 3427-3449.
- [27] Gao, Y. & Cranston, R.: Recent advances in antimicrobial treatments of textiles, *Textile Research Journal*, **78** (2008) 1, 60-72.
- [28] Ramachandran, T. et. al.: Antimicrobial Textiles – an Overview, IE (I), *Journal – TX*, **84** (2004), 42-47
- [29] http://textbookofbacteriology.net/medical_4.html, preuzeto 22.2.2014.
- [30] Dastjerdi, R. & Montazer, M.: A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **79** (2010) 1, 5-18.
- [31] Struszczyk, H. et. al.: New bioactive synthetic fibres developed in the institute of chemical fibres, *FIBRES AND TEXTILES IN EASTERN EUROPE*, **11** (2003) 2, 96-99.
- [32] Grancarić, A. M. i sur.: Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita, *Tekstil*, **56** (2007) 9, 543-553.

- [33] Daoud, W. A. & Xin, J. H.: Low temperature sol-gel processed photocatalytic titania coating, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **29** (2004) 1, 25-29.
- [34] Mahltig, B. et. al.: Antimicrobial sol-gel coatings, *Journal of sol-gel science and technology*, **32** (2004) 1-3, 219-222.
- [35] Xing, Y. et. al.: Antimicrobial finishing of cotton textile based on water glass by sol-gel method, *Journal of sol-gel science and technology*, **43** (2007) 2, 187-192.
- [36] Raslan, W. M. et. al.: Ultraviolet Protection, Flame Retardancy and Antibacterial Properties of Treated Polyester Fabric Using Plasma-Nano Technology, *Materials Sciences and Applications*, **2** (2011) 10, 1432-1442.
- [37] Ercegović Ražić, S. et. al.: Primjena niskotlačne plazme u antibakterijskoj modifikaciji celuloznih tkanina srebrovim spojevima, *Tekstil*, **60** (2011) 9, 413-440.
- [38] Yim, J. H. et. al.: Development of Antimicrobial Coatings by Atmospheric Pressure Plasma Using a Guanidine-Based Precursor, *ACS applied materials & interfaces*, **5** (2013) 22, 11836-11843.
- [39] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=5395>, preuzeto 23.2.2014.
- [40] Hongu, T. et. al.: New millennium fibers, Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2005
- [41] Lemire, J. A. et. al.: Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications, *Nature Reviews Microbiology*, **11** (2013) 6, 371-384.
- [42] Rai, M., et. al.: Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology advances*, **27** (2009) 1, 76-83.
- [43] Dastjerdi, R. & Montazer, M.: A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **79** (2010) 1, 5-18.
- [44] Yuranova, T. et. al.: Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **161** (2003) 1, 27-34.
- [45] Feng, Q. L. et. al.: A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *Journal of biomedical materials research*, **52** (2000) 4, 662-668.
- [46] Čunko, R. & Andrassy, M.: Vlakna, sveučilišni udžbenik, ZRINSKI d.d., (2005), Čakovec, Hrvatska.

- [47] Čunko, R.: Procesi proizvodnje kemijskih vlakana, Sveučilište u Zagrebu/Tekstilno-tehnološki fakultet, (1993), Zagreb, Hrvatska.
- [48] Lewin, M. (Ed.): Handbook of fiber chemistry, CRC Press, (2010), NW, USA.
- [49] Singha, K.: Importance of the Phase Diagram in Lyocell Fiber Spinning, *International Journal of Materials Engineering*, **2** (2012) 3, 10-16.
- [50] HRN EN ISO 13934-1:2013: Tekstilije – Vlačna svojstva plošnih tekstilija – 1. dio: Određivanje maksimalne sile i istezanja pri maksimalnoj sili metodom trake.
- [51] HRN EN ISO 9073-6:2003: Tekstil – Metode ispitivanja netkanog tekstila – 6 dio: Apsorpcija.
- [52] Mršić, G. & Žugaj, S.: Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), *Policija i sigurnost*, **16** (2008) 3-4, 179-200.
- [53] Turalija, M. i sur.: Primjena skenirajućeg elektronskog mikroskopa za tekstil, *Tekstil: Journal of Textile & Clothing Technology*, **58** (2009) 12, 640-649.
- [54] Smith, B. C.: Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy, (2011), CRC press.
- [55] http://www.ts-rc.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=88%3Aftir&catid=45%3Aequipment&Itemid=76&lang=hr, preuzeto 16.3.2014.
- [56] Ercegović Ražić, S., & Čunko, R.: Impact of Nature of the Gases on some Mechanical Properties of Plasma-Treated Cellulosic Fabrics, *6th International Textile, Clothing & Design Conference*, (2012).
- [57] Tomšić, B. i sur.: Uporaba ATR-IR spektroskopije pri proučavanju strukturnih sprememb celuloznih vlakna, *Tekstilec*, **50** (2007) 1-3, 3-15.
- [58] Sun, D. & Stylios, G.K.: Investigating the Plasma Modification of Natural Fiber Fabrics - The Effect on Fabric Surface and Mechanical properties, *Textile Research Journal*, **75** (2005) 9, 639-644.
- [59] Karahan, H.A.: Effects of Atmospheric plasma treatment on the dyeability of cotton fabrics by acid dyes, *Coloration Technology, Society of Dyers and Colourists*, **124** (2008), 106-110.
- [60] Morent, R. et. al.: Deposition of HMDSO-based coatings on PET substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge, *Progress in Organic Coatings*, **6** (2009) 4 2, 304-310.
- [61] Morent, R., et. al.: Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure, *Surface and Coatings Technology*, **203** (2009) 10, 1366-1372.

- [62] Wagh, V. H.: Vapor-Phase Silanation of Plasma-Polymerized Silica-Like films by γ -Aminopropyltriethoxysilane, work for a degree of Master of science, (2005), University of Cincinnati.

11. Sažetak

Jelena Peran

Antimikrobna učinkovitost umjetnih celuloznih materijala postignuta modifikacijama površine plazmom i organosilikonskim/Ag spojevima

Istraživanja vezana uz primjenu plazme posebno su aktualna u razvoju ekološki i ekonomski prihvatljivih postupaka predobrade i oplemenjivanja tekstilnih materijala sa svrhom dobivanja proizvoda dodane vrijednosti i novih funkcionalnih svojstava. Tekstilni materijali izloženi djelovanju plazme prolaze kemijske i fizikalne transformacije u površinskom sloju, a dobivena krajnja svojstva uključuju povećanje hidrofилности i adhezijskih svojstava, poboljšana bojadisarska svojstva, promjenu elektrostatičkih svojstava, povećanje dimenzijske stabilnosti itd. Posebno je značajna primjena plazme u modifikaciji svojstava materijala nanošenjem organskih i/ili anorganskih čestica na njihovu površinu sa svrhom postizanja novih funkcionalnih svojstava poput otpornosti na gorenje, gužvanje i prljanje, vodoodbojnosti i u novije vrijeme antimikrobne učinkovitosti. U ovom radu istražena je mogućnost primjene niskotlačne plazme u svrhu modifikacije svojstava i funkcionalizacije površine tkanine od liocelnih vlakana nanošenjem čestica srebra. Prvi dio istraživanja odnosi se na utvrđivanje utjecaja postupka aktivacije površine kisikovom plazmom na temelju čega su ustanovljeni optimalni procesni parametri obrade. Drugi dio istraživanja uključuje nanašanje srebrovog nitrata (AgNO_3) u kombinaciji sa heksametildisiloksanom ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}$) primjenom postupka plazmom pospješene depozicije (PE-CVD) s ciljem funkcionalizacije površine i postizanja antibakterijske učinkovitosti. Promjene mehaničkih svojstava i hidrofилности materijala utvrđene su primjenom pouzdanih i standardiziranih metoda (metodom trake i vertikalnim testom). Promjene morfoloških karakteristika utvrđene su SEM mikroskopijom, a promjene u kemizmu primjenom FTIR-ATR analize. Antimikrobna učinkovitost srebrovog nitrata ispitana je metodom mikrodilucije u bujonu, a antibakterijska učinkovitost obrađenih tkanina od liocelnih vlakana ispitana je kvantitativnom mikrobiološkom metodom - time kill assay. Obradom, analizom i vrednovanjem dobivenih rezultata primjenom matematičko-statističkih metoda utvrđeno je da je primijenjenim postupcima postignuta antibakterijska učinkovitost liocelnih tkanina na bakterijske vrste *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Najbolji rezultati postignuti su primjenom heksametildisiloksana u predobradi materijala klasičnim PE-CVD postupkom nakon kojega je uslijedilo nanašanje čestica srebra iz 0,1 M otopine AgNO_3 primjenom plazme uz postupak fiksiranja plazmom.

Ključne riječi: Obrade plazmom, modifikacija površine, PE-CVD postupak, antimikrobna učinkovitost

12. Summary

Jelena Peran

Antimicrobial Effectiveness of Man-made Cellulose Materials by Surface Modifications using Plasma and Organosilicone/Ag Compounds

Researches related to the application of plasma are particularly actual in the development of environmentally and economically acceptable processes in the pretreatment and finishing of textile materials in order to obtain a product with added value and new functional properties. Textile materials exposed to plasma undergo chemical and physical transformations in the surface layer and the resulting final properties include increased hydrophilicity and adhesion properties, improved dyeing properties, change in electrostatic properties, increased dimensional stability, etc. Particularly noteworthy is the use of plasma for modification of material properties by implementing organic and/or inorganic particles on their surfaces in order to achieve new functional properties such as fire and soil resistance, resistance to creasing, water repellency and more recently antibacterial activity. In this paper, the possibility of using low-pressure plasma for modification and functionalization of lyocell fabrics by implementing silver particles was explored. The first part of the study was to determine the influence of oxygen plasma activation process on surface properties and to establish optimal process parameters. The second part includes application of silver nitrate (AgNO_3) in combination with hexamethyldisiloxane ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}$) by Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition Process (PE-CVD) for surface functionalisation and achieving antibacterial activity. Modifications in mechanical properties and hydrophilicity of lyocell fabrics were determined using reliable and standardized methods (strip method and wicking test). Changes of morphological characteristics were determined by SEM microscopy, and changes in chemistry by FTIR-ATR analysis. Antibacterial efficacy of silver nitrate was determined by broth microdilution method and antibacterial activity of lyocell fabrics by quantitative microbiological method – time kill assay. Mathematical and statistical methods were used for processing, analysis and evaluation of obtained results and it was found that antibacterial activity was achieved against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. Best results were achieved by using hexamethyldisiloxane as liquid precursor in PE-CVD process followed by implementation of silver particles using 0,1 M AgNO_3 solution and plasma fixation process.

Key words: Plasma treatment, surface modification, PE-CVD process, antibacteria activity

13. Životopis

Jelena Peran, rođena je 14. svibnja 1990. godine u Rijeci, gdje je završila osnovnu i srednju školu gimnazijskog usmjerenja. 2009. godine maturirala je u Prvoj sušačkoj hrvatskoj gimnaziji u Rijeci, prirodoslovno-matematički smjer. Iste godine upisuje Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer Tekstilna tehnologija i inženjerstvo, modul Tekstilna kemija, materijali i ekologija. 2012. godine završila je preddiplomski studij, s prosjekom ocjena 4,971, obranom završnog rada naslova „*Sinteza i karakterizacija novih heteroaromatskih višenamjenskih bojila*“, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Livia Racanéa. Tijekom preddiplomskog studija bila je stipendistica Državne stipendije Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta te je dobitnica Dekanove nagrade za postignut izvrstan uspjeh ostvaren na trećoj godini. 2012. god. upisuje diplomski studij na Tekstilno-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu tijekom kojega je na prvoj godini ostvarila pravo na stipendiju Nacionalne zaklade za potporu učeničkom i studentskom standardu, a na drugoj godini pravo na stipendiju Sveučilišta u Zagrebu iz Fonda za stipendiranje darovitih studenata. Također, dobitnica je i Dekanove nagrade za postignut izvrstan uspjeh tijekom diplomskog studija s prosjekom ocjena 5,000. Kao koautor objavila je jedan pregledni rad 2013. god. naslova „*Enzimi – bioinovatori u pranju*“ u časopisu *Tekstil*, a drugi joj je u postupku prihvatanja, naslova „*Mikrovlakna - proizvodi visoke tehnologije*“. Znanstveni rad naslova „*Optimising of inductively coupled RF oxygen plasma parameters for hydrophilicity improvement of cellulose based materials*“ prihvaćen je za objavu i prezentirat će se na 7. međunarodnom kongresu ITC&DC - International Textile, Clothing & Design Conference, 2014. Trenutno radi kao demonstrator iz kolegija Matematika II.