Depozicija kemijskih sredstava s antimikrobnim učinkom na tekstilni materijal primjenom plazme

Ziberi, Flora

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:494046

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

1. UVOD

S obzirom na dosadašnja istraživanja primjene plazme na modifikaciju svojstava tekstilnih materijala sa svrhom postizanja poboljšanih ili novih funkcionalnih svojstava (npr. antibakterijskih svojstava, hidrofilnih i sl.), postavljen je plan rada u okviru ovog diplomskog rada. U radu je istražena mogućnost primjene niskotlačne hladne plazme aktivacijom i modifikacijom površine tekstilnih materijala od liocelnih i modalnih vlakana, obradama kisikovom plazmom i nanošenjem (depozicijom) kemijskih sredstava ($AgNO_3$) direktnim postupkom u plazmi. Radi što boljeg vezanja kemijskog sredstva i stvaranja aktivnih centara na razini makromolekule, uvedene su obrade karboksilnim kiselinama (akrilnom kiselinom, sukcinskom kiselinom uz natrij hipofosfit monohidrat kao katalizator i heksametil-disiloksanom). Otopine $AgNO_3$ pripremljene su u apsolutnom etanolu i etilen-glikolu kao otapalima u različitim koncentracijama (0,05M i 0,1M). Parametri procesa aktivacije površine ispitivanih vlakana su optimirani kao i postupak depozicije sredstva uz argon kao nosivi plin. Za obrade je korišten niskotlačni plazma uređaj LF-40kHz tip Nano (Laboratorij za obradu plazmom, pri ZMVIT-u). Utjecaj provedenih obrada ispitan je primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) radi utvrđivanja promjena na razini morfologije liocelnih i modalnih vlakana, dok su promjene u kemizmu (na razini funkcionalnih skupina) utvrđene primjenom FTIR-ATR analize. Navedena ispitivanja i analize provedene su na Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju, pri TTF-u. Na Zavodu za mikrobiologiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu ispitana je antibakterijska učinkovitost otopine srebrovog nitrata metodom mikrodilucije u bujonu dok je antibakterijska učinkovitost obrađenih tkanina od liocelnih i modalnih vlakana ispitana kvantitativnom mikrobiološkom metodom naziva *time kill assay*. Dobivenim rezultatima utvrđena je antibakterijska učinkovitost liocelnih i modalnih tkanina na bakterijske vrste *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*, ovisno o primijenjenom prekursoru i/ili koncentraciji kao i otapalu srebrovog nitrata. U sljedećoj fazi potrebno je istražiti postojanost obrada plazmom radi trajnosti postignutih modifikacija i funkcionalnog svojstva.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Definicija plazme i podjela plazmi u prirodi

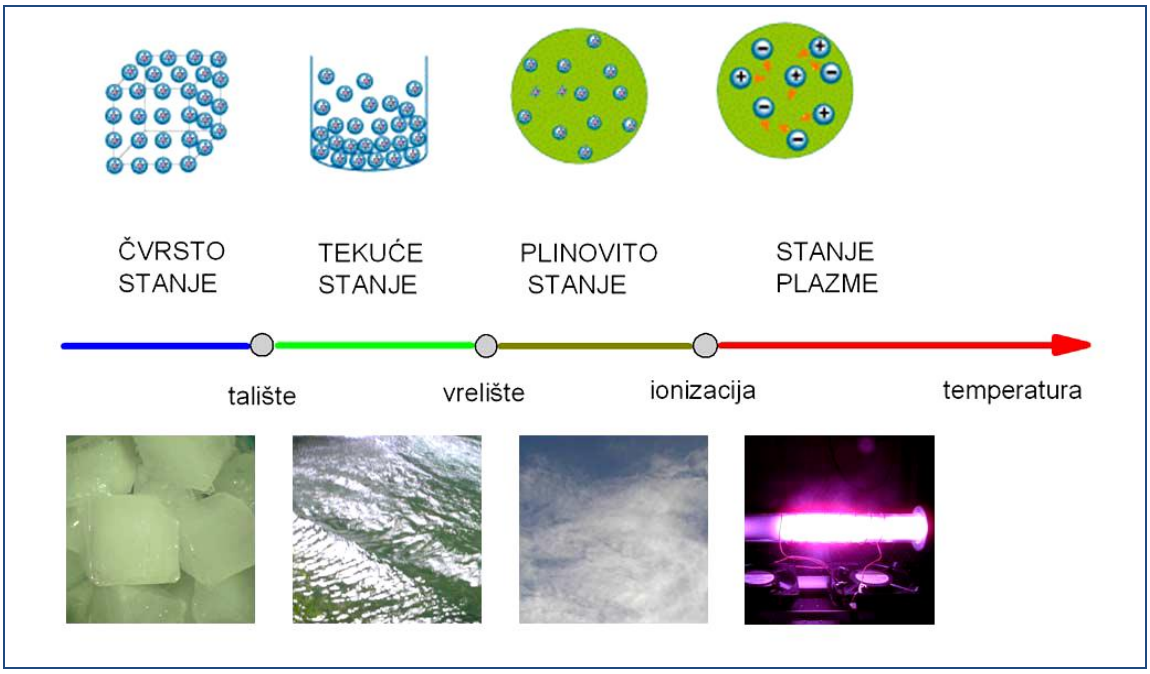
Plazma je najrasprostraniji oblik vidljive materije u svemiru koji se sastoji od nezavisno gibajućih, električki nabijenih sastavnica atoma: elektrona i iona. Nezavisno se gibaju, te nabijene čestice proizvode električna i magntska polja koja u povratku utječu na ponašanje plazme. Materija u takvom stanju zrači. Plazma je sveprisutna u svakodnevnom životu [1].

Plazma je mješavina nezavisno gibajućih čestica. U njoj se nalaze ioni, elektroni, neutroni, fotoni, slobodni radikali i drugi oblici materije. Uobičajeno je da se plazma zbog različitih svojstava u odnosu na krutine, tekućine i plinove smatra posebnim agregatnim stanjem tvari [2].

Riječ plazma dolazi od grčke riječi *plásma*, što u slobodnom prijevodu znači *samooblikovanje materijala*. Plazmu na znanstveni način prvi je opisao Sir William Crookes godine 1879. nazvavši je "materijom koja zrači" [1, 2].

Tri osnovna parametra koji opisuju plazme: temperature čestica, gustoće čestica i jačine stacionarnog magnetskog polja. Kao kompleksan sustav izrazito je nelinearan. Dovođenjem energije plinu nastaje plazma. Osnovni način stvaranja plazme pod ljudskom kontrolom je pomoću električnih izboja, po uzoru na ono što se neprestano odvija u prirodi. Plazma nastaje uz pomoć električne energije - električno polje prenosi energiju na elektrone u plinu (elektroni su najpokretljivije nabijene čestice). Energija elektrona prenosi se na neutralne čestice u plinu putem sudara. Pri tome sudari mogu biti elastični (kinetička energija se ne mijenja) i neelastični (elektroni gube energiju koja se prenosi na česticu) [3].

Povećanjem temperature krutim tvarima, odnosno dovođenjem energije, dolazi do intenzivnijeg gibanja molekula, te prelaza iz krutog u tekuće agregatno stanje, a daljnjim zagrijavanjem kinetička energija molekula postaje veća od potencijalne energije. Dolazi do pucanja veza u molekuli, atomi se međusobno sudaraju i prijelaze u plinovito agregatno stanje. Daljnjim povećanjem temperature dolazi do ionizacije i nastanka plazme. Plazma je općenito gledano manje ili više ionizirani plin. Sastoji se od elektrona, iona i neutralnih čestica koje mogu biti u osnovnom ili pobuđenom stanju [1,4,8].



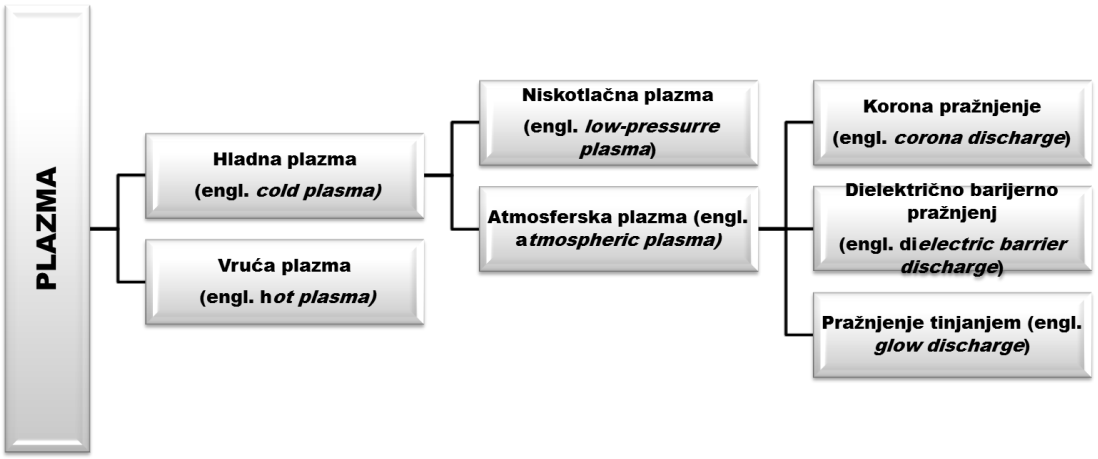
Slika 1. Prikaz prijelaza agregatnih stanja tvari [1]

U prirodi je plazma najzastupljenije fizikalno stanje i kao takva se ne može iskoristiti. U stanju plazme je 99% tvari u Svemiru, neki od primjera plazme u prirodi su: munje, Aurora Borealis, Aurora Australis, zvijezde, Zemljin omotač, ionisfera i dr. [5].

Slika 2. Munje (sijevanje munje) su primjer plazme u prirodi (lijevo), Aurora Borealis i Aurora Australis (sredina i desno) [13-15]

Mnogo je podjela umjetno stvorenih plazmi koje se stvaraju primjenom električnog ili magnetskog polja. One nastaje u laboratoriju, a za industrijsku primjenu karakterizirana je vrstom izvora energije koja se koristi za nastajanje plazme, tlakom, stupnjem ionizacije, temperaturom, konfiguracijom elektroda i magnetizacijom čestica u plazmi (magnetizirane čestice - ioni i elekroni su blokirani u magnetskom polju; djelomično magnetizirane čestice -

samo su elektroni blokirani u magnetskom polju; nemagnetizirane čestice - magnetsko polje je preslabo). Mikroelektronički elementi, izvori svjetlosti, veliki plazma zasloni, solarne ćelije, lopatice turbomotora, biokompatibilni ljudski umetci i razni tekstilni proizvodi, ili su bazirani na plazmi ili se ona koristi u njihovoj proizvodnji. Oblici i vrste plazmi klasificiraju se prema više kriterija, prikazano na sl.3. [8].



Slika 3. Temeljna klasifikacija plazme [8]

Za razlikovanje plazmi vrlo je važana temperatura pri kojoj nastaju i tlak. Prema temperaturi, plazme se dijele na:

- **hladne** (engl. *cold plasma*)
- **vruće** (engl. *hot plasma*).

Hladna plazma (engl. *cold plasma*) još se i naziva ne ravnotežna koja se dobiva eletričnim pražnjenjm plinova koji nastaju između dvije elektrode priključene na vanjski izvor energije. Elektroni imaju višu temperaturu od težinskih ionskih čestica u plazmi. Zbog toga prikladna je za obradu termički osjetljivih materijala, uključujući tekstilne materijal i polimere. Hladnom plazmom modificira se površina pri pri nižim temperaturama, učinkom koji je povezan s niskim temperaturama težih čestica u kombinaciji s visokim energijama elektrona, karakterističnim za hladnu plazmu [3].

Vruća plazma (engl. *hot plasma*) ili ravnotežna dobivaja se primjenom visoke temperature. Pri čemu temperatura elektrona i težih ionskih čestica je visoka time je kinetička energija svih čestica velika. Kod vrućih plazmi vrlo je teško kontrolirati energiju čestica i optimirati uvjete proizvodnje specifičnih radikala. To rezultira nemogućnošću obrađivanja termičkih nestabilnih materijala [8].

Za područje tekstilne industrije prikladna je primjena hladne plazme u odnosu na vruću zbog termičke osjetljivosti tekstilnih materijala.

Prednost hladne plazme je obrada svih vrsta vlakana i ne narušavanje osnovnih svojstava tekstilnim materijala [9].

Podijela plazmi prema tlaku, odnosno tlak neutralnog plina u kojem se kreću ionizirane čestice u odnosu na atmosferski tlak, dijelimo na:

- **niskotlačnu plazmu** (engl. *low-pressure plasma*)
- **visokotlačnu plazmu** (engl. *high-pressue plasma*) i
- **atmosfersku plazmu** (engl. *atmosferic plasma*).

Razlika navedenih plazmi je u tome što niskotlačni uređaj za plazmu posjeduje vakuumsku pumpu za obradu materijala. Ograničena je primjena ovoga tipa zbog financijskih ulaganja u vakuum pumpu.

Ravojem tehnologije i prilagodba niskotlačne plazme drugim granama industrije omogućili su obradu tekstilnih materijala, koji je u početku bio isključivo za mikroelektroniku [3].

Niskotlačni plazma uređaj ima vakuum komoru u kojoj su smještene elektrode i nosači. Tlak snižava vakuum pumpa do 0,1 do 0,01mbar do vakuuma. Pri čemu se ionizira plin koji se uvodi u komoru uz primjenu visoko frekventnog generatora. Razrijeđenjem plina čiji je tlak značajno niži od atmosferskog dobivaju se niskotlačne plazme. Unutar vakuum komore pri niskom tlaku dolazi do pobude elektromagnetsoga polja koji uzrokuje ubrzanje slobodnih elektrona i kada njihova kinetička energija bude dovoljno velika dolazi do procesa nastajanja same plazme uz pojavu svjetla [8].

Za obradu termičkih osjetljivijih materijala prikladna je niskotlačna plazma.

Tablica 1. Radne frekvencije reaktora plazma sustava i postignuti učinci [3, 8]

Radna frekvencija	**Područje radne frekvencije**	**Učinak**
10 – 50 kHz	pražnjenje koronom	aktivacija i modifikacija površine
od 50 – 450 kHz	područje niske frekvencije (engl. *low frequency- LF*)	aktivacija površine, slabiji stupanj naslojavanja u procesu polimerizacije
13,56 ili 27,12 MHz	područje radiovalova (engl. *radiofrequency- RF*)	aktivacija površine, visoki stupanj naslojavanja u procesu polimerizacije

915 MHz ili 2,45 GHz	područje mikrovalova (engl. *microwave plasma- MW*)	mikronagrizanje površine, polimerizacija

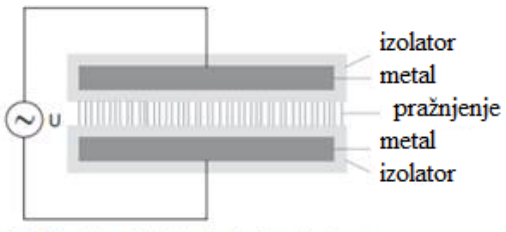
Atmosferska plazma prema načinu stvaranja plazme dijelimo na:

- **korona pražnjenje** (engl. *corona discharge*)
- **dielektrično barijerno pražnjenje** (engl. *dielectric barrier discharge*) i
- **peažnjenje tinjanjem** (engl. *glow discharge*).

Pri atmosferskum tlaku (tlak od 1bar) dolazi do nastaja plazme i nije potrebna vakuum komora i pumpa. Put slododnih čestica vrlo je kratak pri atmosferskom tlaku i time elektroni nemaju energije to se očituje kao pražnjenje tinjanjem. Jako električno polje može stvoriti plazmu u obliku pražnjenja iskrenjem [10].

Korona pražnjenje uzrokovano je električnim poljem visoke frekvencije pri čemu je materijal izložen direktnom djelovanju korone. Sustavi sa korona pražnjenjem sastoje se od dvije elektrode koje su odvojene prazninom u kojoj je plin. Ionizacijom uz visoki napon nastaje plazma. Nedostaci ovoga sustava su mali razmak između elektroda što onemogućuje debljim materijalima obradu (razmak između elektroda je oko 1mm) i ne može se osigurati jednoličnost same obrade jer se gustoća slobodnih elektrona ubrzano smanjuje udaljavanjem od izvora (gustoća slobodnih elektrona iznosi oko 108 elektrona po cm^2) [3].

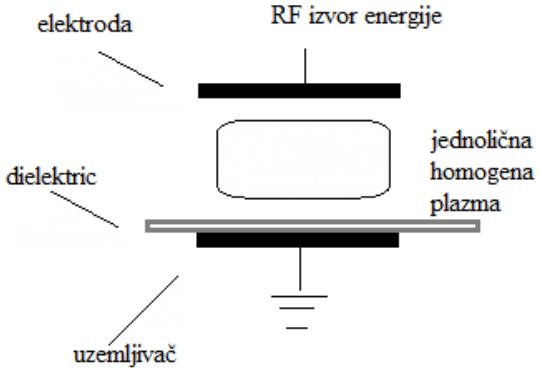
Dielektričnim barijernim pražnjenjem se dobiva vruća plazma i kao takva nije primjenjiva za tekstilni materijal. Kada se elektroda prekrije dielektričnim materijalom (keramika ili staklo) dobiva se hladna plazma koja se temelji na simetričnom rasporedu dviju paralelnih elektroda od kojih je jedna ili čak obije prekrivene izolacijskim materijalom kao što je prikazano na sl. 4. [3].



Slika 4. Shematski prikaz principa dielektričnog barijernog pražnjenja [3]

Pri atmosferskom tlaku pražnjenje tinjanjem je stabilno pražnjenje, jednolično i homogeno zbog dodatka helija, izvoru visoke frekvencije i izolirajućom pločom odnosno dielektričnom prevlakom elektroda. Za razliku od nehomogenih plazmi poput korona pražnjenja ili dielektričnog pražnjenja. Pražnjenje tinjanjem (engl. *atmospheric plasma glow discharge,*

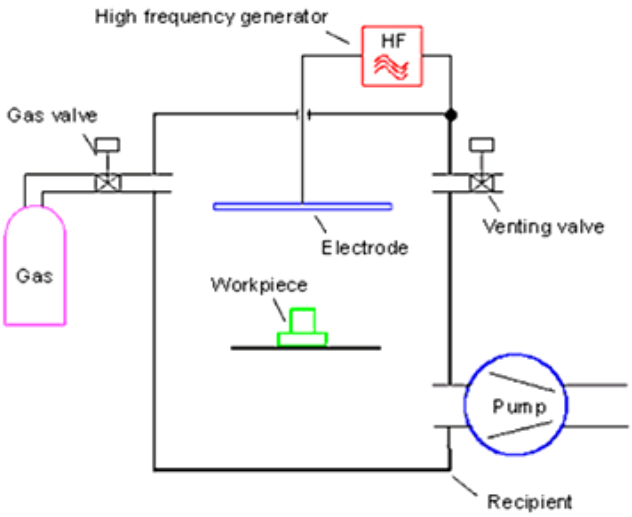
APGD) prikazano na sl.5., zahtjeva pristutnost helija koji disocira druge atome i molekule (kisik). Takav način pražnjenja je alternativni jednolični izvor hladne plazme i kao takav ima prednosti u odnosu na niskotlačnu plazmu jer djeluje pi atmosferskom tlaku [1].



Slika 5. Shematski prikaz pražnjenja tinjanjem odnosno APGD sustava [1]

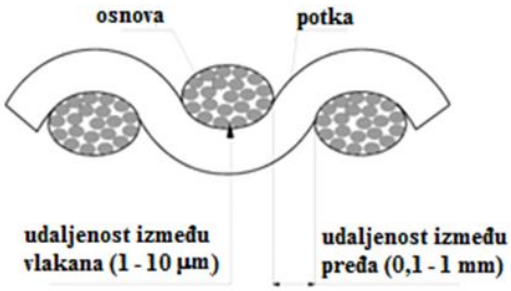
2.2. Djelovanje niskotlačne plazme na tekstilni materijal

Niskotlačni plazma sustavi imaju široku primjenu i koriste se za modifikaciju površinskih svojstava organskih i anorganskih supstrapa poput polimera, drva, folija, papira, tekstilnog materijala uključujući tkani i netkani tekstil bez obzira radi li se o predobradi materijala ili obradi u kombinaciji s drugim kemijskim sredstvim [8]. Cilj površinske modifikacije uvođenje je novih funkcionalnih skupina na površinu supstrata i time se utječe na svojstva poput hidrofilnosti površine,adhezije, bojadisarska svojstva i druga. Odgovarajućim reaktivnim plinom za stvaranjem plazme mogu se implementirati funkcionalne skupine za primjenjeni plin. Plinovi koji se primjenjuju za ionizaciju palzme uobičajeno su kemijski inertni plinovi poput argona i helija, reaktivni plinovi bez sposobnosti polimerizacije poput zraka, amonijaka i kisika, te reaktivni plinovi sa sposobnošću polimerizacije poput tetrafluoretilena i heksametildisiloksana [3].



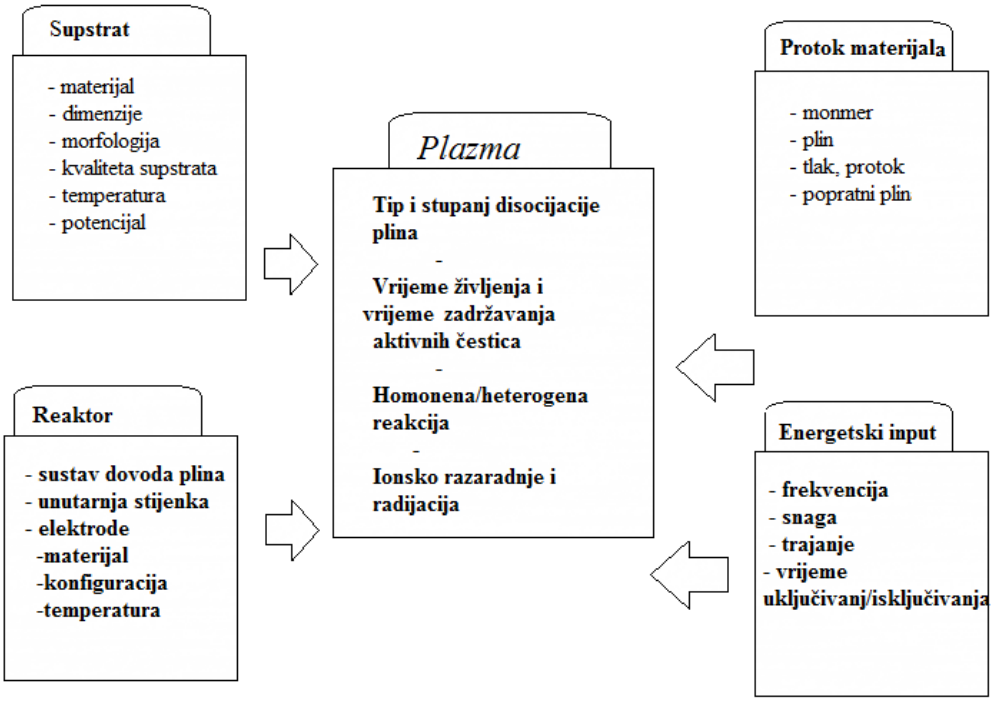
Slika 6. Shema niskotlačne plazme, tt. Diener [12]

Utjecaj tlaka u procesu obrade plazmom vrlo je važan parametar. Tlak kao veličina koja je obrnuto proporcionalna gustoći molekula plina. Plazmom nastaju aktivne čestice koji vrše površinsku modifikaciju. Tako kemijski aktivne čestice mogu reagirati same sa sobom ili sa suspstratom, kakva će reakcija biti ovisi o udaljenosti čestica jedne o drugih i udaljenosti vlakna u supstratu. Tlak utječe i na udaljenost čestica plazme obzirom na konstrukcijske karakteristike tkanine, kako je prikazano na sl. 7. [27].



Slika 7. Shematski prikaz osnovnog prepleta tkanine i geometrijska udaljenost između vlakana i pređe u tkanini [27]

Djelovanjem plazme može se utjecati na promjenu svojstava tekstilnih materijala. U plazmi su prisutne nabijene čestice, ioni, elektroni, radikali i fotoni koji mogu međudjelovati sa materijalom na specifičan način što dovodi do različitih fizikalnih i kemijskih površinskih procesa [11].



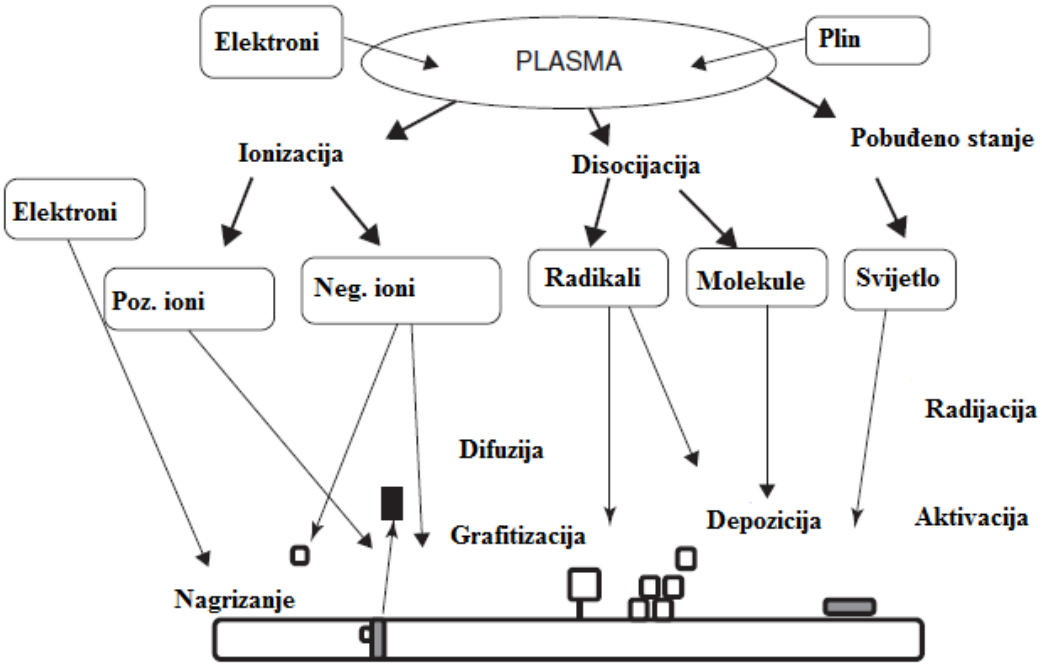
Slika 8. Shematski prikaz parametara koji utječu na uvjete u plazmi [3]

Procesi djelovanja plazme na površinu tekstilnog materijala mogu se promatrati kao:

1. postupci **čišćenja** (*engl. cleaning*) i **nagrizanja** površine (*engl. etching*), te
2. procesi **aktivacije** (*engl. activation*), **funkcionalizacija** površine (*engl. functionalisation*) i
3. Postupci **naslojavanja ili polimerizacije** (*engl. coating, polymerisation*) [4].

Prvi korak u obradi plazmom je proces **čišćenja** (*engl. cleaning*) površine materijala. Na površini neobrađenog materijala prisutne su mnoge nečistoće poput masti, ulja, oksidi ili silikona. Stoga u ovom koraku najpogodnija je primjena kisikove plazme i/ili plazme plemenitih plinova (Ar, He). Djelovanjem plazme dolazi do reakcije između kemijskih skupina na površini materijala i aktivnih čestica plazme. Rezultat je stvaranje funkcionalnih skupina na površini materijala [15].

U procesu **nagrizanja** (*engl. etching*) 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 [16]. Za selektivno nagrizanje površine može se, prije procesa obrade plazmom, nanijeti nagrizajuća maska na površinu supstrata. Svrha procesa nagrizanja je povećanje aktivne površine supstrata i dobivanje strukturirane površine materijala [15].



Slika 9. Shematski prikaz procesa nastalih tijekom obrade plazmom [3]

Procesom **aktivacije** površine (*engl. activation*), postiže se obrada supstrata sa reaktivnim plinovima poput kisika (O_2), amonijaka (NH_3), dušikovog monoksida (NO) i drugim plinovima koji ne sadrže ugljik [16]. 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 ($-NH_2$) ili nitratne skupine ($-NO_2$) i dr. čime se postiže povećavanje slobodne površinske energije čime i afinitet supstrata prema drugim tvarima. Od posebnog je 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 [17].

Funkcionalizacija površine (*engl. functionalisation, grafting*) odnosi na trajno nacjepljivanje funkcionalnih skupina na površinu supstrata, sl. 8. Proces se provodi primjenom inertnog plina argona (Ar) i helija (He) koji u interakciji sa supstratom na njegovoj površini tvori radikale. Uvođenjem određenog monomera sposobnog za reakciju s radikalskim skupinama dolazi do reakcije nacjepljivanja odnosno graftiranja (*engl. grafting*). Najčešće se kao monomeri primjenjuju akrilna kiselina (CH_2=CHCOOH) 3-amino-1-propene (CH_2=$C_2H_3NH_2$) i 2-propenol (CH_2=C_2H_3OH) [18, 19].

Postupci **naslojavanja ili polimerizacije** (*engl. coating, polymerisation*) mogu se postići nanošenjem sredstava (organskih i krutih anorganskih čestica) na površinu materijala [8]. Za polimerizaciju plazmom primjenjuju se tri postupka. Prvi postupak - primjena procesnog plina koji ima sposobnost polimerizacije u plazmi i to monomerni plinovi poput metana (CH_4), etilena (C_2H_4), tetrafluormetana (CF_4), tetrafluoretilena (C_2F_4), diklormetana (CH_2Cl_2) heksametildisiloksana (HMDSO, $C_6H_{18}OSi_2$) koji se cijepaju na manje čestice i imaju sposobnost stvaranja polimera [21]. Drugi postupak uključuje primjenu smjese procesnog plina i određenog plinovitog monomera. U ovom postupku dolazi do transformacije monomernih spojeva u polimere uz pomoć reaktivnih čestica plazme, poput elektrona, iona i radikala. 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 [16].

2.3. Pregled istraživanja o djelovanju plazme na svojstva celuloznih materijala

Jednoličnost obrade i učinkovitost djelovanja plazme o specifičnim tekstilnim svojstvima koja utječu na interakciju plazme i površine tekstila. Direktno se odnosi na svojstva poput kemijskog sastava, prisutnosti nečistoća, trodimenzionalna poroznost tekstilnog materijala, velika specifična površina, afinitet prema vodi i vlazi te druga svojstava [23].

Razvrstavanje vlakana u pojedine skupine može se izvršiti prema različitim kriterijima, a najčešći kriterij podjele jest *porijeklo vlakana*. Prema porijeklu sva se vlakna razvrstavaju u dvije skupine – skupinu prirodnih i umjetnih vlakana. Unutar svoje skupine prirodna su vlakna podijeljena prema vrsti prirodnog izvora u kojemu vlakno nastaje (biljno, životinjsko i mineralno), a u skupini umjetnih vlakana razlikujemo vlakna od organskih polimera i vlakna koja su građena od anorganskih tvari [24]. Različita sredstava na površini vlakana i materijala koja se dodaju u preradbenim postupcima vlakana, pređa i plošnih proizvoda mogu utjecati na proces obrade. Nejednoličnost kemijskog sastava utječe na postizanje jednoličnosti učinka obrade plazmom. Obrada plazmom je u principu ograničena na površinsku modifikaciju, zbog čega aktivne čestice plazme teško mogu prodrijeti kroz trodimenzionalnu strukturu tekstila. Površina tekstilnog materijala koju je potrebno obraditi veća je u usporedbi s drugim materijalima ravne površine poput metala ili folija [23].

Plazma sustavu bitno je optimizirati procesne parametre pri obradi tekstilnih materijala [25]. Kontrolom parametara i pogodnim plinom za obradu plazmom mogu se postići različita svojstva, već navedena poput adhezijskih svojstva, povećanje hidrofilnosti materijala i

bojadisarskih svojstava. Polimerizacijom u plazmi postižu se funkcionalna svojstva poput antimikrobnih svojstava, otpornosti na gorenje i dr. [26].

2.4. Primjena antimikrobnih sredstava na tekstilni materijal

Opće je poznato da su tekstilni materijal u prisutnosti povećane vlage zraka i povišene temperature podložni razvoju mikroorganizama pri čemu najčešće služe kao hrana. Već u tekstilnim pogonima materijal koji odležava vlažan neko vrijeme pogodan je za rast plijesni koje se naknadno mogu ukloniti obradom u otopini natijeva hipoklorita. Zaštita tekstila od mikroorganizama provodi se primjenom antiseptičkih sredstava [28]. Antiseptik spriječava rast ili djelovanje mikroorganizama inhibicijom rasta ili potpunim uništenjem, i primjenjuje se za djelovanje kemijskim agenasa na živom tkivu [29]. U početku bili su to derivati fenola (npr. pentaklor-fenol), koji su zbog toksičnosti zabranjeni, te sredstva na bazi salicinske kiseline (salicilanilidi) i formaldehida. Fenolni derivati su se mogu primjenjivati sami ili u kombinaciji sa drugim obradama (npr. hidrofobne apreture). Takve obrade bile su postojane. Ekološko štetno djelovanje derivata fenola rezultiralo je njihovim povlačenjem iz uporabe i primjenu novih proizvoda. Za zaštitu od mikroorganizama i plijesni koriste se derivati benzimidazola, kao i proizvodi na bazi mješavine derivata benzimidazola i aromatskih estera masnih kiselina. Takve mješavine su u emulzijama i mogu se nanjeti postupkom impregniranja na fularu. Antimikrobno djelovanje imaju kvaterni amonijevi spojevi kao što acetilpiridinijum-bromidi ili alkilirani dimetilbenzilamonijev-fosfati. Primijeniti se mogu i derivati nekih metalnih soli poput cirkonijeve soli, kalij-bromata i bakar-fluorida pa čak i neke živine soli. Ovakvim sredstvima ne dobiva se potpuna zaštita već se samo smanjuje osjetljivost na djelovanje mikroorganizama. Što se tiče higijenske zaštite upotrebljavaju se i klorni derivati hidroksil etera, fenolni derivati polioksimetilena, halogenirani fenoli i kvaterni amonijevi spojevi. Osim navedenih s učinkovitim djelovanjem koristi se organometalni spoj [28].

Antimikrobna sredstva mogu se svrstati u dvije kategorije i to [32]:

- **biostatici**
- **biocidi**.

Biostatici inhibiraju (usporavaju) rast i razmnožavanje mikroorganizama, a *biocidi* mikroorganizme u potpunosti uništavaju. Od dva antimikrobna sredstva koriste se biocidi za obradu tekstilnog materijala jer djeluju na staničnu stjenku mikroorganizma ili propusnost

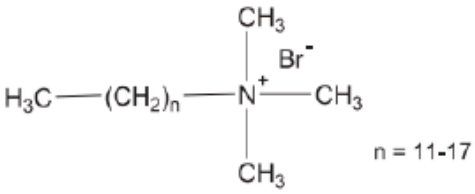
stanične membrane denaturiranjem proteina i smanjenjem enzimske aktivnosti ili sinteze lipida što je bitno za preživljavanje stanice mikroorganizma [30].

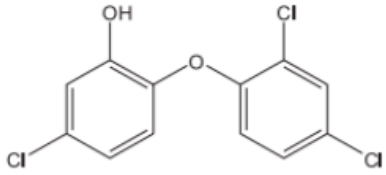
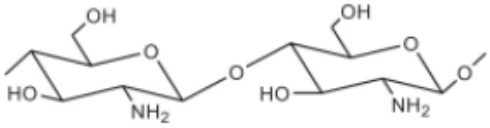
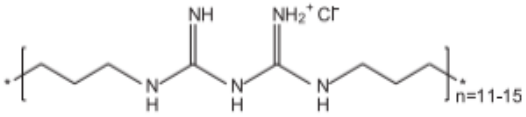
Većina antimikrobnih agenasa koji se koriste za tekstila su biocidi koji djeluju na različite načine u skladu sa njihovim kemijskim strukturama i afinitetom prema određenim ciljnim mjestima unutar mikrobnih stanica. Različiti načini djelovanja mogu biti:

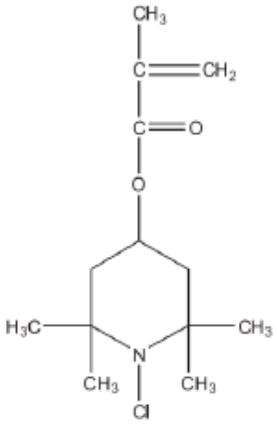
- Oštećenje ili inhibicija sinteze stanične stjenke, što je presudno za život i opstanak bakterijske vrste;
- Inhibicija funkcije stanične membrane, pri čemu je važna barijera koja regulira unutarnji i vanjski stanični protok tvari gdje može doći do istjecanja vitalnih otopljenih tvari za opstanak stanice;
- Inhibicija sinteze proteina, koji je osnova staničnih enzima i strukture, a time dovodi do smrti organizma ili inhibicijom njegovog rasta i razmnožavanja
- Inhibicija sinteze nukleinskih kiselina (DNA i RNA) zbog vezanja nekih antimikrobnim sredstva za komponente uključenih u proces sinteze DNK ili RNK. Ta inhibicija interferira sa normalnim staničnim procesima, što ugrožava množenja i opstanak mikroba;
- Inhibicija drugih metaboličkih procesa, na primjer poremećaj staze folne kiseline, koja je neophodna za bakterije koje proizvode prekursora važne za sintezu DNA.

U tab. 2. prikazan je sažetak glavnih antimikrobnih sredstava koji se koriste u tekstilstvu, njihova kemijskih struktura, načini djelovanja i vlakna koja su bila korištena.

Tablica 2. Kemijske strukture i načini djelovanja nekih antimikrobnih sredstava na vlakna

Biocid	**Strukturna formula**	**Način djelovanja**	**Vlakno**
Kvarterne amonijeve soli	 n = 11-17 (npr. monokvaterna amonijeva sol: alkilmetilamonijev bromid)	• oštećenje stanične membrane • denaturacija proteina • inhibira produkciju DNA, izbjegavanje multiplikacije	Pamuk Poliestersko Poliamidno Vuna

Triklosan		• blokira lipide za biosintezu koji utječu na integritet stanične membrane.	Poliestersko Poliamidno Polipropilensko Celulozno Acetatno Akrilno
Metali i metalne soli	npr. ZnO, TiO_2	• stvaranje reaktivnih kisikovih vrsta, oštećenja staničnih proteina, lipida i DNA	Pamuk Vuna Poliestersko Poliamidno
Hitosan		• niska molekulna masa: inhibira sintezu mRNA, sprječavanje sinteze proteina • visoka molekulna masa: uzrokuje curenje unutar staničnih tvari u prostore za transport važnih otopljenih tvari u stanicu	Pamuk Poliestersko Vuna
PHMB (poliheksa metilen bigvanid)		• Interakcija s membranskim fosfolipidima, rezultiralo je poremećajima i propuštanje citoplazmatske materije	Pamuk Poliestersko Poliamidno

N-halamini	 (npr. N-kloro-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil metakrilat)	• Isključuje stanice za enzimatske i metaboličke procese, uzrokujući uništenje mikroorganizma	Pamuk Poliestersko Poliamidno Vuna

Tablica 3. Komercijalno dostupni antimikrobna sredstva

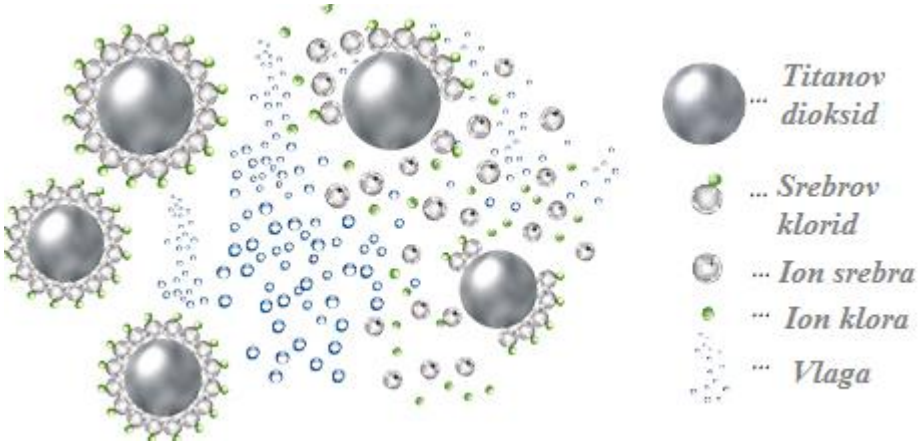
Naziv proizvoda	Tvrtka	Opis
Agion®	**Sciessent**	Aditiv na bazi srebra i zeolita
AlphaSan®	**Milliken Chemical**	Aditiv na bazi srebra
BioGuard®	**AEGIS Microbe Shield™**	Sredstvo na bazi 3-trimetoksisililpropildimetiloctadecil amonij klorid
Biozac ZS	**Zschimmer & Schwarz Mohsdorf, GmbH & CoKG**	Sredstvo na bazi PHMB
Cosmocil CQ™	**Lonza**	Sredstvo na bazi poliaminopropil biguanida
Eosy®	**Unitika**	Sredstvo na bazi hitosana
Irgaguard® 1000	**BASF (Ciba)**	Sredstvo na bazi triklosana
Irgasan	**Sigma Aldrich**	Sredstvo na bazi triklosana
Microban®	**Microban International**	Sredstvo na bazi triklosana
Reputex™	**Lonza**	Sredstvo na bazi PHMB
Sanigard KC	**L.N.Chemical Industries**	Sredstvo koje pripada u QAC grupi
Saniguard Nano-ZN	**L.N.Chemical Industries**	Otopina vodene nano disperzije cinkovog oksida

Sanitized®	**SANITIZED**	Sredstvo na bazi 3-trimetoksisililpropildimetiloctadecil amonij klorid
Silpure®	**Thomson Research Associates**	Sredstvo na bazi sitnim česticama srebra
Silvadur™	**The Dow Chemical Company**	Isprepletena polimerna mreža sa srebrnim ionima
SmartSilver®	**Nanohorizon Inc.**	Sredstvo na bazi srebrovih nanočestica
Silvérion 2400	**PURE Bioscience, Inc.**	Sredstvo koje se temelji na stabiliziranom srebrovom kompleksu

Antimikrobna sredstva na tekstilnom materijalu mogu djelovati **difuzijom** - difundiraju iz proizvoda i dolaze u kontakt sa mikroorganizmima pri čemu migriraju iz proizvoda u okolinu, mikroorganizmi ih konzumiraju, kemijski uništavaju stanicu i mogu se potrošiti. Ova sredstva nazivaju se još i migrirajuća po kemijskom sastavu mogu biti bis klorirani fenoli (triklosan), organski spojevi s kositrom (tributil kositar oksid), organo-kompleksi teških metala (Pb, Hg, As,…), Ag i Cu, zeoliti, hitin i dr.

Osim difuzije sredstva mogu djelovati **kontaktom** - nemigrirajuća antimikrobna sredstva. Vezana su na proizvod i uzrokuju kontakt s mikroorganizmima tako da su vezana na površinu proizvoda, mikroorganizmi ih ne konzumiraju, mehanički napadaju staničnu stjenku, ostaju djelotvorni za cijelog života proizvoda i ne stvaraju prilagodljive mikroorganizme. Nemigrirajuća antimikrobna sredstva organofunkcijski silani i N-halamini [31,33-35].

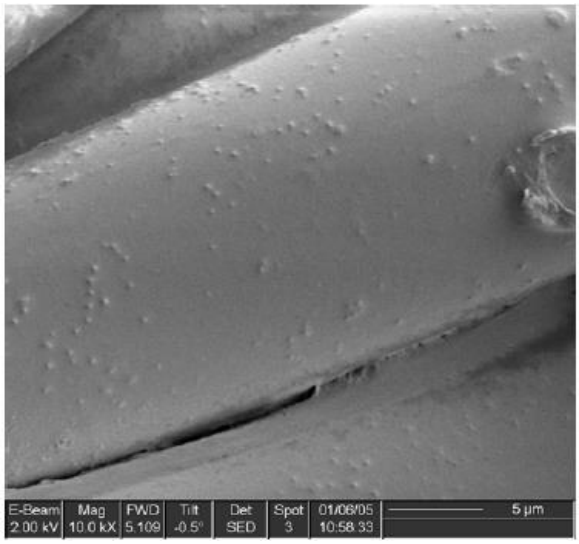
Tekstilije koje prijanjaju direktno uz kožu idealne su za razvoj mikroorganizama, tvrtka Rudolf Chemie sredstvom Silverplus® koje je obogaćeno pričuvnom količinom srebrovih iona sprječavaju razvoj bakterija. Mikrostrukturirani titanov dioksid je nosač aktivne komponente srebrovog klorida, na kojoj se temelji djelovanje sredstva Silverplus®, sl. 10. U slučaju vlage (npr. perspiracije) srebrovi ioni s antimikrobnim (fleksibilna reakcija) učinkom se oslobađaju iz gotovo neograničenog nanosa. Zbog svoje velike površine Silverplus® je vrlo djelotvoran u vrlo malim količinama [47].



Slika 10. Sredstvo Silverplus® koje se temelji na mikrostrukturiranom titanovom dioksidu koji je nosač aktivne komponente srebrovog klorida – načelo djelovanja u vlažnoj sredini [48].

2.4.1. Postupci nanošenja antimikrobnih sredstava na tekstil

Antimikrobno sredstvo se može dodati direktno u otopinu ili talinu polimera [30]. Tessier i sur. proveli su istraživanja primjene čestica srebra koje su inkorporirali u PA polimer prije ispredanja vlakana kako bi se osigurala trajnost antimikrobnog svojstva obrađenog materijala, pri čemu su posebnu pažnju posvetili izboru sredstva (čestica) i optimiranju parametara postupaka obrade. Na sl. 11. prikazana je SEM snimka ugrađenih nanočestica srebra (veličine od nekoliko desetaka do nekoliko stotina nm) na površini poliamidnog vlakna, čime je dobiveno biocidno vlakno velike trajnosti spram ispitivanih vrsta bakterija (*Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*) [49].



Slika 11. SEM snimka nanočestica srebra na poliamidnom vlaknu [49]

Osim postupaka i metoda ispredanja tekstilnih vlakana sa ugrađenim antimikrobnim sredstvima (česticama), postoje i postupci nanošanja antimikrobnog sredstva na površinu tekstilnog materijala [31]:

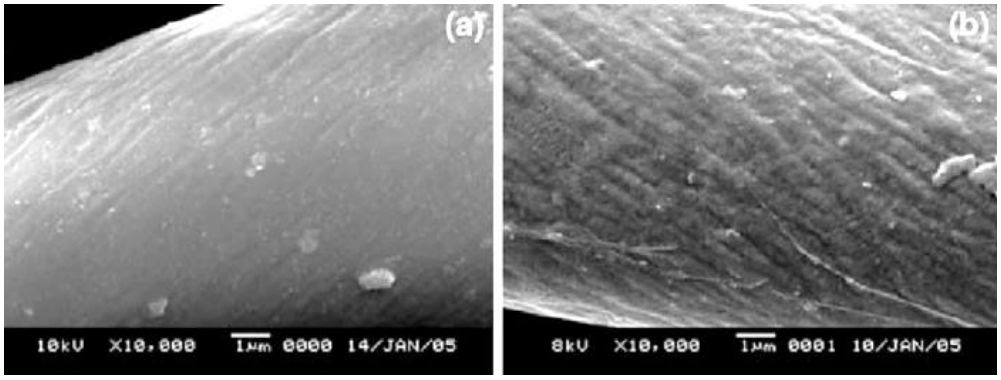
- **impregnacije na fularu**
- **iscrpljenjem kupelji**
- **sol-gel postupkom**
- **sloj po sloj**
- **naslojavanjem** ili **polimerizacijom primjenom plazme.**

Materijal se obrađuje otopinom koja sadrži nanočestice postupkom *impregniranja* (engl. pad-dry-cure process) kod kojeg se mogu primijeniti čestice srebra različitih veličina (od 6, 11, 30, 70 do 150 nm) i koncentracije 10, 20, 50 i 200 ppm na umjetne i prirodne (celulozne) materijale koji pokazuju jak antibakterijski učinak. Materijal obrađen srebrom otpušta srebro u različitim koncentracijama. Pamučni antimikrobni „Ag/Na-karboksi-metil“ zavoj za otvorene rane i opekline izmjenom Na kationa s Ag iz Na-karboksimetiliranog pamuka obrađenog u $AgNO_3$ u etanolu i vodi (85/15 - etanol/voda) pokazuje izuzetna antimikrobna svojstva [48].

Iscrpljenje kao drugi postupak obrade tekstilnih materijala omogućava iscrpljenje otopljenog aktivnog sredstva na/u materijal iz kupelji. Kupelji može sadržavati koloidne otopine, emulzije ili suspenzije odnosno disperzije, koje se odnose na suspenziju različitih veličina čestice (promjera 1 nm do 1mm) [49].

Sol-gel postupkom omogućava da se na materijal jednostavnim uranjanjem ili impregnacijom nanose nanočestice. Sol-gel postupak omogućava takvu obradu tekstilnih materijala kojom se postižu višefunkcionalna svojstva proizvoda npr. kod pamučnih materijala, ali i mješavine izrađene iz pamučnih/PES vlakana, kojim su dobivena antistatička i hidrofobna svojstva prikazana u radu skupine autora [50].

Antimikrobna obrada provedena je na pamučnom materijalu sa vodenim staklom postupkom uranjanja, a potom je materijal obrađen sa otopinom srebrovog nitrata. Antimikrobna učinkovitost utvrđena je na bakteriju *Escherichia coli*. Rezultati su pokazali odlična antibakterijska svojstva kao i postojanost obrade na pranje (50 ciklusa). Primjenom SEM analize dokazali su promjene morfologije površine pamučnih vlakana uvjetovane obradom vodenim staklom (sl.12.). Sloj srebra sadrži ione u obliku Ag^+ i Ag^{2+} koji doprinose antibakterijskoj učinkovitosti [51].



Slika 12. SEM snimke uzorka površine: a) prije obrade, b) nakon obrade s SiO_2 [51]

Čestice srebra mogu se nanositi *sloj po sloj*. *Dubas i sur.* nanose tanak film direktno sloj po sloj na tekstilni materijal. Metoda nanosa je nazvana tzv. *polyelectrolyte multilayer*. Nanočestice srebra nanesene su na PA i svilu uranjanjem u otopinu srebrova nitrata razrijeđene otopinom polimetakrilne kiseline i obrađene UV svjetlom. Broj uranjanja ovisi o tome koliko se slojeva želi dobiti, pri čemu antimikrobno djelovanje raste s brojem slojeva [52].

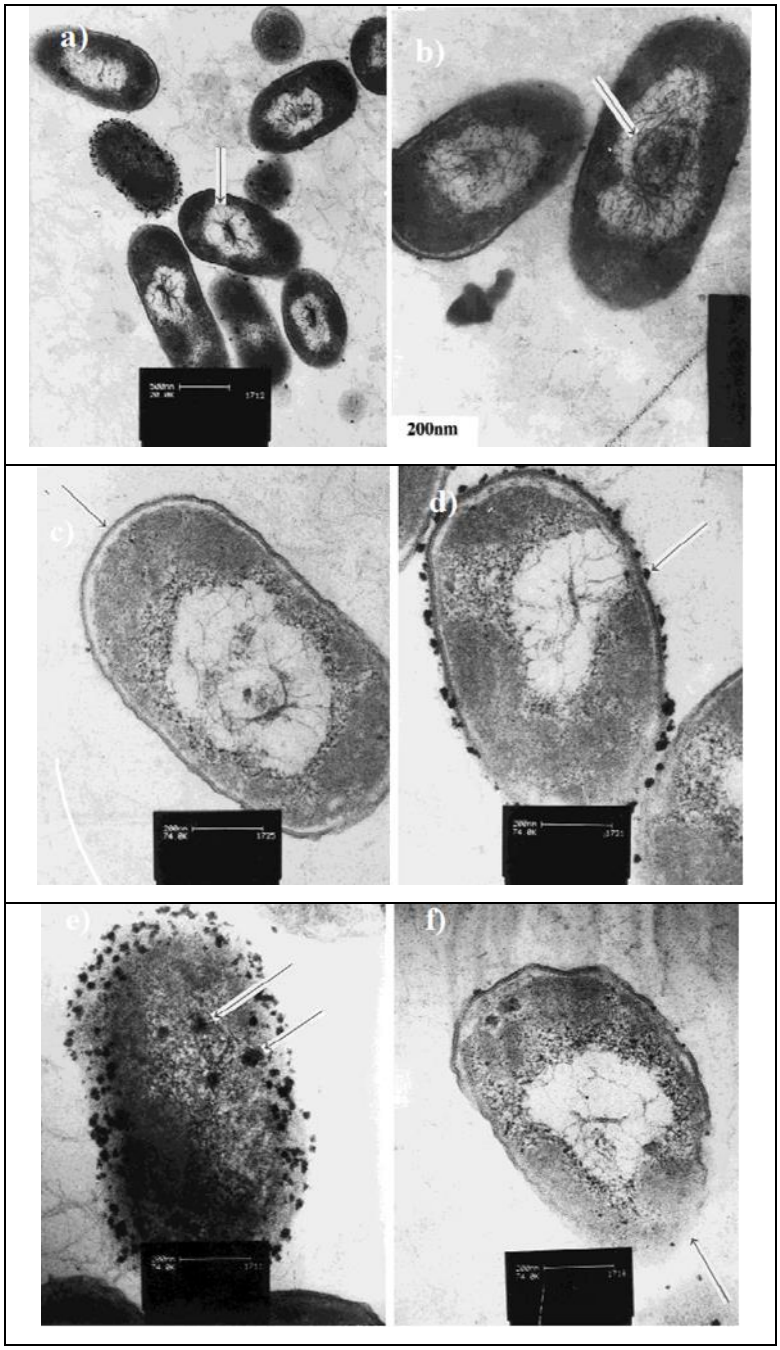
2.4.2. Mogućnost primjene srebra kao antimikrobnog sredstava postupcima u plazmi

Srebro je bilo poznato svim starim civilizacijama. Danas se koristi u obliku nanočestica (reda veličine 1 - 100 nm). Ioni srebra imaju široku primjenu zbog antimikrobnog djelovanja zahvaljujući velikoj specifičnoj površini koja im omogućuje bolji kontakt s mikroorganizmima. Srebro kao odličan vodić, kemijski je relativno inertan ali u ionskom obliku postaje reaktivan [36, 37].

Srebro se koristilo kao lijek za liječenje različitih bolesti koji je bio otopljen (koloidna otopina sreba) ili u krutom agregatnom stanju [36].

Srebro reagira s vlagom na koži i prelazi u ionizirajući oblik. Ionizirano srebro vrlo je reaktivno i dovodi do strukturnih promjena u staničnoj stijenci i membrani jezgre stanice, što dovodi do ugibanja bakterijske stanice. Srebro se također veže na DNA i RNA bakterije i inhibira umnožavanje njene stanice. Mehanizam djelovanja elementarnog srebra daje interakciju srebra s tiolnom skupinom spojeva koji se nalaze u respiratornim enzimima bakterijskih stanica. Srebro se veže na staničnu stijenku bakterijske stanice i inhibira proces disanja stanice. Kod bakterije *Escherichie coli* srebro djeluje tako da inhibira unos fosfata i glutamina u stanicama. Q. L. Feng i sur. pretpostavljaju da je molekula DNK spremna na replikaciju dok se nalazi u opuštenom stanju, dok kondenzirani oblik molekule DNK gubi sposobnost replikacije. Kada ioni srebra prodru u bakterijsku stanicu, molekula DNA se skupi

i gubi sposobnost replikacije. Srebrov ion Ag^+, zamjenjuje vodikov ion H^+, u sulfidnim i tiolnim skupinama pri čemu se smanjuje propusnost stanične membrane i dolazi do ugibanja stanice [53].



Slika 13. Prikaz unutarnje struktura stanica bakterije *Escherichia coli*, te tijek raspada stanice kroz faze nakon obrade ionima srebra (a) značajno vidljivo svijetlo područje u unutrašnosti stanice (strelica), (b) zgusnuti oblik DNA u središtu stanice (strelica), (c) prostor između membrane citoplazme i stanične stijenke (strelica), (d) nakupina ionskih čestica oko stanične stijenke (strelica),

(e) stanica sastavljena od velike gustoće ionskig čestica, (f) vidljivo oštećenje stanične stijenke, prikazano strelicom [53].

2.5. Umjetna celulozna vlakna – liocelna i modalna vlakna

Pod pojmom umjetna vlakna obuhvaćena su sva vlakna koja su nastala industrijskom proizvodnjom. Ishodna tvar koja se oblikuje u vlakno može biti talina ili otopina nekog prirodnog ili sintetskog polimera, a neka se umjetna vlakna dobivaju iz krutih anorganskih tvari i plinova [24, 40].

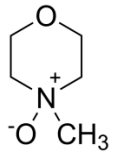
Umjetna celulozna vlakna pripadaju skupini umjetnih vlakna od prirodnih polimera kod koje se sva vlakna koja dobivaju od polimera celuloze. Prikladnim fizikalno-kemijskim procesima u industrijskoj preradbi te se polimerne tvari djelomično modificiraju i preoblikuju u nitasti oblik, tj. vlakna [40].

Iz drvne celuloze dobivaju se celulozna vlakna (viskozna (CV), bakarna (CUP), modalna (CMD), liocelna (CLY), acetatna (CA) i triacetatna (CTA). Ističu se dobrom apsorpcijom vode i vlage, što utječe na udobnost takve odjeće odn. tekstilnih proizvoda, dok su glavni nedostaci povećana sklonost gužvanju i smanjenje čvrstoće u mokrom stanju [24,40].

U novije se vrijeme (od 90-ih godina) koriste i otapala na bazi morfolin-oksida, a dobivena se vlakna nazivaju se liocelna vlakna. U ostalim tehnološkim postupcima celuloza se prevodi kemijskom reakcijom u lakše topljive spojeve - celulozni ksantogenat ili celulozni acetat. Iz njihove se otopine ispredaju acetatna i triacetatna vlakna ili se tijekom koagulacije stvoreni ksantat ponovno prevode u celulozu (regenerirana celuloza - viskozna i modalna vlakna) [24].

2.5.1.Liocelna vlakna

Liocelna vlakna (CLY) su umjetna celulozna vlakna dobivena izravnim otapanjem celuloze u organskom otapalu i ispredanjem mokrim postupkom iz otopine [24]. Postupak dobivanja zasniva se na primjeni N-metilmorfolin-N-oksida (NMMO) kao polarnog otapala za celulozu (sl. 14.) i sam postupak naziva NMMO postupak [24].



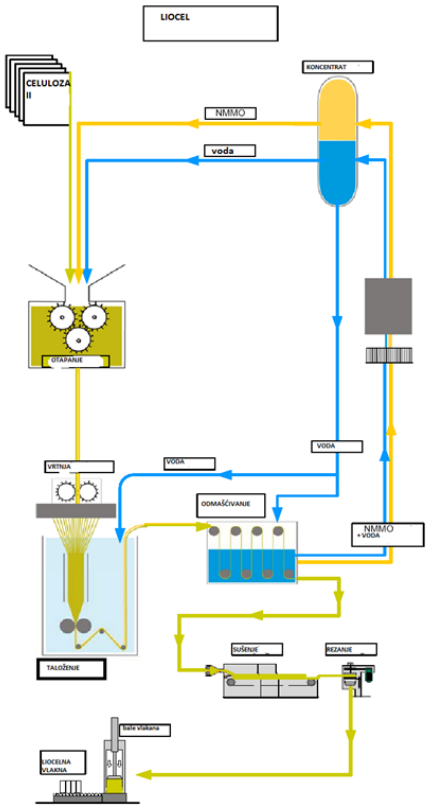
Slika14. Struktura otapala N-metilmorfolin-N-oksida [43]

Tvrtka Lenzing iz Austrije započela je proizvodnju liocelnih vlakana postupkom iz eukaliptusa kao celulozne sirovine. Danas je tvrtka svjetski proizvođač liocelnih vlakana, sa

trgovačkim nazivom vlakana Tencel® preuzetim iz tvrtke Courtalds. Proizvodnja liocelnih vlakana je visokoučinkoviti i ekološki prihvatljiv proces koji se provodi kroz nekoliko faza [40-43]:

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.

Shema proizvodnje liocelnih vlakana, sl. 15., proizvodnja se odvija u potpuno zatvorenom kružnom procesu uz gotovo potpunu regeneraciju otapala. Proces proizvodnje vremenski traje između 5-8 sati. Brzina ispredanja je 150-300 m/min, a pri proizvodnji ne nastaju toksični produkti kao kod npr. viskoznog postupka [24,40,41,43].



Slika 15. Shema tehnološkog procesa proizvodnje liocelnih vlakana (NMMO postupak) [43]

Liocelna vlakna značajno se razlikuju od drugih celuloznih vlakana. Značajno povećanje čvrstoće liocelnih vlakana u odnosu na viskozna vlakna posljedica je većeg stupnja polimerizacije (DP), kristalnosti i izrazite fibrilne strukture.

Zbog fibrilne strukture usmjerene prema uzdužnoj osi vlakna, liocelna vlakna imaju sklonost uzdužnom kalanju, tj. fibrilaciji do koje dolazi uslijed abrazije, osobito u mokrom stanju, pri povišenim temperaturama i pH vrijednosti. Sklonosti fibrilaciji može se riješiti na dva načina. Prvi uključuje primjenu enzima, smola ili umreživača sa svrhom sprječavanja pojave fibrilacije, a s druge strane taj nedostatak se može iskoristiti za dobivanje površina tekstilnih materijala izrazito dlakave površine i finog, mekanog dodira, tzv. površina breskvine kože [40,41,44].

Liocelna vlakna se pretežno proizvode kao vlasasta vlakna različitih finoća i duljina. Najpoznatiji proizvođač je *tt. Lenzing* koji proizvodi liocelna vlakna pod trgovačkim imenom *Tencel*®, ali i brojna druga vlakna specijalnih karakteristika. *Tencel*®*A100* i *Tencel*®*LF* su trgovački nazivi za liocelna vlakna smanjene sklonosti fibrilaciji koja je postignuta primjenom određenih sredstava za umrežavanje. *Tencel*®*C* je posebno liocelno vlakno koje na površini sadrži hitosan te prema tvrdnjama proizvođača obnavlja stanice kože i pruža odgovarajuću hidrataciju i njegu. *Tencel*® *SUN* je liocelno vlakno koje u svojoj strukturi sadrži inkorporirane mineralne pigmente koji pružaju trajnu zaštitu od ultraljubičastog zračenja. Također tt. Lenzing proizvodi i liocelna vlakna smanjene gorivosti Lenzing®FR [41].

Micro Tencel® je novo liocelno mikrovlakno koje se odlikuje u boljem prijenosu vlage i inhibicije rasta bakterija, vrhunske su mekoće i udobnosti. *Micro Tencel*® je finije vlakno od osnovnog *Tencel*® vlakna. Kao i ostala liocelna vlakna i *Micro Tencel*® je dobiven od drveta eukaliptusa. Odgovornim upravljanjem šumama i vođenjem procesa primjenom netoksičnih otapala, rezultat su vlakna koja se mogu obojati s manje bojila, manje vode i natrija, i u skaldu s ekološkim kriterijima posjeduju certifikat Öko-Tex standard 100 i FSC certifikat za pulpu koji su važne značajke *Micro Tencel*® [41,45].

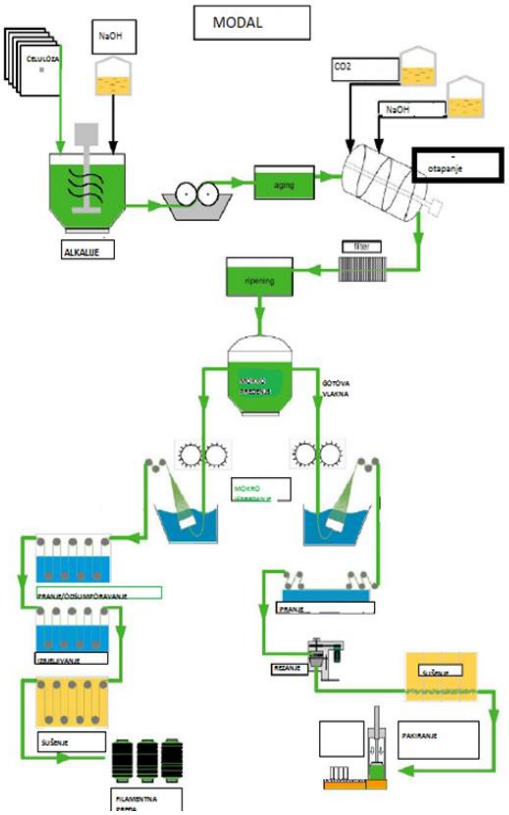
Slika 16. *Micro Tencel*® tvrtke Lenzing [45]

2.5.2. Modalna vlakna

Modalno vlakno (engl. *modal fibre*) je umjetno (regenrirano) celulozno vlakno druge generacije viskoznih vlakana koje se dobiva viskoznim postupkom ispredanja, uz modifikacije koje u usporedbi sa standardnim viskoznim vlaknom rezultiraju povećanjem čvrstoće i modula elastičnosti i u suhom, i u mokrom stanju. Po fizikalnim i kemijskim svojstvima ta su vlakna slična pamučnima; po kemijskom sastavu su čista celuloza, a kristalna građa im ima oblik celuloze II. Proizvode se u različitim duljinama i finoćama, uključujući i mikrovlakna, a uglavnom se koriste za izradu lagane i udobne odjeće [24].

Slika 17. Zaštitni znak tvrtke Lenzing Modal® [43]

Modalna vlakna se dobivaju viskoznim tehnološkim postupkom ispredanja iz otopine, iz drvne celuloze, prikazana na sl. 19. Proces razgradnje ksantata i skrućivanja niti je sporiji što rezultira poboljšanim svojstvima vlakana. Pritom nastaje kompaktnija struktura vlakna koju izgrađuju bolje i u duljim periodama orijentirani kristaliti i djelomično orijentirana i slabije pristupačna amorfna područja. Njihov poprečni presjek je približno kružna oblika u usporedbi sa viskoznima kod kojih je izrazito nepravilnog tzv. "zvjezdastog" oblika. Stupanj polimerizacije (DP) iznosi oko 400-550, po cijelom presjeku vlakno ima strukture „jezgre". Povećana je čvrstoća u mokrom stanju, a smanjeno prekidno istezanje. Modalna vlakna su vrlo slična viskoznima s obzirom na njihova kemijska i fizikalna svojstva. Prema morfološkim karakteristikama postoje stanovite razlike. Proizvode se uglavnom postupcima sličnim kao i vlasasta vlakna. Upotrebljavaju se sami ili u mješavini s pamukom, vunom i sintetskim materijalima. Proizvodi od modalnih vlakana su visoke kvalitete, postojanog su oblika, manje se gužvaju i lakši su za održavanje [24,41].



Slika 18. Shema tehnološkog procesa proizvodnje modalnih vlakana [42]

Proizvodi od modalnih vlakana su visoke kvalitete, postojanog su oblika, manje se gužvaju i lakši su za održavanje. Najpoznatiji proizvođač modala je Lenzing Modal®, iz Austrije. Postoje nekoliko podvrsta modala: *MicroModal®*, *MicroModal® AIR*, *ProModal®*. *MicroModal®* je globalno registrirana marka Lenzing AG. *ProModal®* je celulozna mješavina dvaju vlakana *Lenzing Modal®* i *Tencel* [41].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Plan rada - zadatak

U okviru ovog rada, provest će se obrade uzoraka tkanina od liocelnih i modalnih vlakana izrađenih su u tvrtki Čateks d.d. (Čakovec), za koje je pređu izradila Predionica Klanjec (Linztextil) primjenom kisikove niskotlačne plazme s ciljem funkcionalizacije površine i postizanja antibakterijskih svojstava tkanina. Preliminarnim ispitivanjima utvrdit će se uvjeti koji osiguravaju ponovljivost postignutih učinaka, kao i rezultata ispitivanja.

U prvom dijelu istraživanja provest će se predobrada uzoraka tkanina kisikovom plazmom pri optimalnim uvjetima radi pospješivanja vezanja kemijskih sredstava koji će se nanositi postupkom depozicije na aktiviranu površinu tekstilnih materijala.

U drugom dijelu rada provest će se obrade sa karboksilnim kiselinama (akrilna) i heksametildisiloksanom, postupcima u plazmi ali i postupkom iscrpljenja kupelji (sukcinska kiselina uz natrij hipofosfit monohidrat kao katalizator) koji mogu pridonijeti boljem vezanju srebrovog nitrata kao antimikrobnog sredstva.

Otopine srebrovog nitrata priredit će se u dvije različite koncentracije - 0,05 M i 0,1 M, uz etilen-glikol i apsolutni etanol kao otapala, kojima će se provoditi obrada predobrađenih uzoraka liocelnih i modalnih tkanina.

Ispitivanje utjecaja plazme na poboljšanje kemijskog vezanja i bolje depozicije antimikrobnog sredstva ispitat će se primjenom odgovarajuće mjerne tehnike. S tim u svezi analizirat će se morfologija površine i promjene na razini mikrostrukture vlakana ali i utvrditi prisutnost sredstva na površini vlakana primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) pri čemu će se načiniti mikroskopske slike pređe uz povećanje na razini vlakana 100x, 4000x i/ili 7000x (10 000x). Radi utvrđivanja eventualnih kemijskih promjena na razini strukture vlakana provest će se analiza uzoraka primjenom FTIR-ATR spektroskopske tehnike.

Antimikrobna učinkovitost otopina srebrovog nitrata u vodi, etanolu i etilen-glikolu ispitat će se metodom mikrodilucije u bujonu određivanjem minimalne inhibitorne koncentracije (MIK) za bakterijske vrste *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*, a za utvrđivanje antimikrobne učinkovitosti obrađenih tkanina primijenit će se kvantitativna mikrobiološka metoda naziva *time kill assay* na ciljane bakterijske vrste; gram-pozitivnu *Staphylococcus aureus* i gram-negativnu *Escherichia coli.*

Glavni dio istraživanja odn. obrade provest će se pri *Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila*, Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta, gdje je i smješten niskotlačni

plazma uređaj tip NANO LF-40kHz, tt. Diener Electronic GmbH, u *Laboratoriju za obradu plazmom*. 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.

3.2. Karakterizacija uzoraka

Istraživanje je provedeno na uzorcima tkaninama od liocelnih i modalnih vlakana (Lenzing, Austrija) na kojima su provedeni postupci predobrade (pranja i sušenja) u industrijskim uvjetima u tt. Čateks gdje su tkanine i proizvedene. Temeljne karakteristike tkanina navedene su u tab. 4.

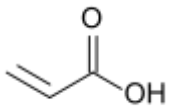
Tablica 4. Temeljne konstrukcijske karakteristike tkanina od liocelnih i modalnih vlakana

Uzorak	d [mm]	br. niti o/p [cm^{-1}]	m_A [g/m^2]
CLY	0,28	23/20	120,1
CMD	0,26	23/20	121,8

d – debljina tkanine [mm]; br. niti o, p – gustoća tkanine u smjeru osnove i potke (broj niti) [cm^{-1}]; m_A – plošna masa [g/m^2]

3.3. Sredstva za obradu i oprema

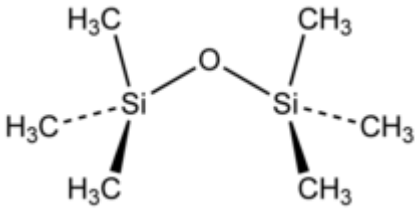
U radu je primijenjen sredstva srebrov nitrat za obradu tkanina u svrhu postizanja antibakterijskih svojstava. $AgNO_3$ puriss, p.a. (Sigma - Aldrich) je u obliku bijele krutine topive u etanolu, etilen-glikolu i vodi, primjenom kojih su pripremljene otopine koncentracija 0,05 M i 0,1 M $AgNO_3$. Kao otapalo korišten je apsolutno bezvodni etanol (Carlo Erba) i etilen-glikol puriss. p.a. (Fluka Analytical). Akrilna kiselina (CH_2 = CHCOOH, propenska kiselina), (AAc, Acros Organic, 99,5%, extra pure, stabilizirana, kemijske strukture prikazane na sl. 19.



Slika 19. Struktura akrilne kiseline

Kruta sukcinska kiselina ($C_4H_6O_4$, butandionska kiselina, SA, Acros Organic, 99%) i natrij hipofosfit monohidrat kao katalizator (SHP, Alfa Aesar, 97+%, voda 12-17%, $NaH_2PO_2 \cdot H_20$) otopljeni u 500 ml deionizirane vode, koncentracije otopine 0,6 M.

Organosilikonski spoj heksametildisiloksan, puriss ≥98,5%, ($C_6H_{18}OSi_2$, HMDSO, Fluka Analytical), kemijske strukturne formule prikazane na sl. 20., koji ima sposobnost tvorbe reakcije polimerizacije u plazmi na površini tekstilnog materijala.



Slika 20. Struktura heksametildisiloksana

U radu je primijenjen niskotlačni plazma uređaj (Diener Electronic GmbH) tip Nano LF-40 kHz (sl. 21.), uz karakteristike uređaja koje su podešavane s obzirom na tip obrade: protok plina podesiv do 400 cm^3/min, tlak od 0,1 do 10 mbar, snage 1kW, radne frekvencije 40 kHz, vrijeme obrade i vrste plina. Gotovo svi elementi nalaze se na prednjoj strani uređaja, osim otvora za plin koji su smješteni na stražnjem dijelu uređaja. U središnjem dijelu nalazi se vakuumska komora volumena 24 L unutar koje su smještene elektroda i metalni nosač za obradu materijala. Dva otvora za dovod plina smješten ina stražnjem dijelu uređaja cijevima su spojeni na boce s procesnim plinovima pod tlakom od 200 bar, kojih je sastavni dio redukcijski ventil koji ima ulogu redukcije tlaka na maks. 2 bara.

a b

Slika 21. a) Niskotlačni plazma uređaj (Diener Electronic GmbH) tip Nano LF-40 kHz; b) obrada uzorka u vakuumskoj komori kisikovom plazmom.

3.4. Postupci predobrada/obrada tkanina

Uzorci tkanina dimenzija 200x150 mm obrađeni su u niskotlačnom plazma uređaju u tri faze:

- aktivacija površine kisikovom plazmom,
- predobrade površine uzoraka tkanina primjenom prekursora,
- obrada površine uzoraka tkanina antimikrobnim sredstvom postupkom u plazmi.

4.4.1. Aktivacija površine kisikovom plazmom

Uzorci tkanina od liocelnih i modalnih vlakana su predobrađeni u plazmi uz kisik radi aktivacije površine u svrhu poboljšanja vezivanja sredstava tijekom provedbe obrada. Aktivacijom površine vlakana kisikovom plazmom osigurava se stvaranje novih funkcionalnih skupina koje nastaju kao rezultat reakcija između čestica plazme i aktivnih skupina na površini vlakna. Proces aktivacije kisikom proveden je uz definirane parametre:

- Tlak, *p*: 0,34 - 0,36 mbar
- Snaga, *P*: 1 kW
- Vrijeme obrade, *t*: 5min
- Protok plina, *q*: 40 m^3/min
- Radna frekvencija, *f:* 40 kHz
- Radni plin, kisik (O_2, 99,9%)

Proces završava ventiliranjem komore u vremenu od 10 sek.

3.4.1. Predobrada uz posrednike (prekursore)

Primijenjen je postupak predobrade uzoraka tkanina ciljanim kemijskim sredstvima, kao što su karboksilne kiseliname (akrilna i sukcinska kiselina) i HMDSO, a koje su prethodno aktivirane O_2 plazmom radi pospješivanja vezanja kemijskih sredstava (prekursora).
U radu su primijenjena dva postupka predobrade: plazmom i iscrpljenjem kupelji. Akrilna kiselina i HMDSO su nanešeni PE-CVD postupkom u plazmi, dok je sukcinska kiselina uz SHP kao katalizator nanešena konvencionalnim postupkom iscrpljenja kupelji u laboratoriju, pri definiranim parametrima procesa:
- *PE- CVD proces primjenom plazme*

- Protok plina, *q*= 40 m^3/min
- Tlak, *p*: 0,18 mbar
- Snaga, *P*: 150 W

- Vrijeme obrade, t: 20min
- Radna frekvencija, *f*: 40 kHz.

- *Iscrpljenje kupelji*

Obrada je provedena u laboratorijskim uvjetima uz omjer kupelji OK 1:20, pri temperaturi od 40 °C, u vremenu od 1h i uz pH 2,2. Uzorci su sušeni pri 100 °C u vremenu od 10min., nakon čega je provedeno termofiksiranje na 170 °C, u vremenu od 2min, i na kraju je provedeno ispiranje uzoraka demineraliziranom vodom, te sušenje na zraku.

Navedena sredstva koja su korištena kao posrednici (prekursori) nanošena su u tekućem obliku i njihova uloga je bolje vezivanje čestica srebra tj. srebrovih iona na uzorke tkanina od liocelnih i modalnih vlakana na kojima će takvom obradom postići antimikrobno djelovanje spram ciljanih balterijskih vrsta. Svaki prekursor na poseban način pospješuje vezivanje srebrovih iona, pri čemu dolazi do umrežavanja prekursora (dikiseline) sa funkcionalnim skupinama prisutnih na površini celuloznih tkanina.

3.4.2. Obrada antimikrobnim sredstvima postupkom depozicije u plazmi

Obrada uzoraka koji su prethodno aktivirani i predobrađeni ciljanim kemijskim sredstvima, obrađena su otopinama srebrovog nitrata različitih koncentracija (otopine $AgNO_3$ u etanolu i etilen-glikolu koncentracija 0,05 M i 0,1M) primjenom postupka *depozicije u plazmi* uz argon kao nosivi plin. Postupak se provodi uz tzv. *bobbler bottle* (reagens boca s nastavcima) koja se spaja na plazma uređaj posebno izrađenim cijevima od kojih je jedna spojena na uređaj, a druga na procesni plin, kako je prikazano na sl. 22. Procesni plin odn. argon se provodi kroz tekuće sredstvo u reagens boci i stvarajući mjehuriće omogućava prolaz sadržaja (reagensa) u plazma uređaj, odn. u komoru i reakciju sa supstratom.

Slika 22. Reagens boca s nastavcima (*engl. bubbler bottle*)

Parametri procesa:

- Protok plina, q= 400 m^3/min
- Tlak, p: 1,5 mbar
- Snaga, P: 150 W
- Vrijeme obrade, t: 20min
- Nosivi plin: argon

Proces završava ventiliranjem komore u vremenu od 10 sek.

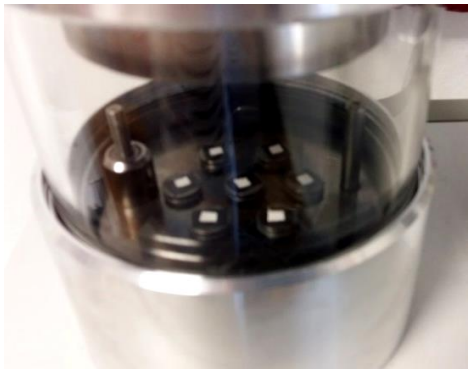
3.5. Metode analize

Nakon predobrada i obrada provednih postupcima u plazmi ali i konvencionalnim postupkom iscrpljenja kupelji, uz prethodnu aktivaciju površine O_2 plazmom u svrhu dobivanja bolje depozicije sredstva radi postizanja antibakterijske učinkovitosti uzoraka tkanina, provedene su analize površine vlakana primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa FE-SEM (*Field emission-scanning electron microscopy*); analiza funkcionalnih skupina primjenom FTIR-ATR (*Fourier transform infrared spectroscopy-Attenuated total reflection*) spektroskopije. Antimikrobna učinkovitost otopine sredstva (srebrovog nitrata) ispitana je metodom mikrodilucije u bujonu, a antibakterijska učinkovitost tkanina primjenom kvantitativne mikrobiološke metode u vremenu (*time kill assay*).

3.5.1. Morfološka analiza površine uzoraka primjenom FE-SEM mikroskopa

Mikromorfološka analiza površine uzoraka provedena je primjenom FE-SEM mikroskopa na Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju, Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta. Prije analize provedeno je naparivanje površine na naparivaču uzoraka (sl. 23.). jer se radi o nevodljivim uzorcima. Uzorci su naslojeni ionima metala (zlato, paladium) koji stvaraju stabilan film na površini, a visoka gustoća elektrona stvara elektrone za mjerenje koji detaljno ocrtavaju površinu ispitivanog uzorka. Naparivač radi pod atmosferom argona.

a

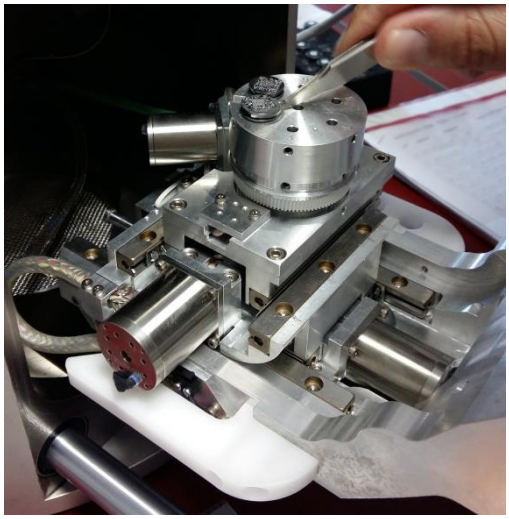


b

Slika 23. a) Naparivač uzoraka CS7620, Qourum Technologies (Velika Britanija), b) proces naparivanja uzoraka

Nakon naparivanja tekstilni materijal koji je slabi vodić postaje električki vodljiv i spreman je za mikroskopiranje na FE-SEM mikroskopu (oznaka: Tescan, MIRA\\LMU, Češka) prikazan na sl. 24-.a). Instrument ima mogućnost povećanja morfologija uzorka od 4x-1.000.000 x; a od tehničkih karakteristika: razlučivost je 1.0-3.0 nm, PC kontrola preko programa Mira TC, Win OS. Pažljivo pripremljen i naparen uzorak postavlja se u komoru mikroskopa (sl.24. .b)). Usko usmjereni snop elektrona pada na površinu uzorka pri čemu se reflektiraju elektroni visoke energije koji se prikazuje kao varijacija svjetline na katodnoj cijevi (CRT). Vrlo osjetljiv uređaj smješten je u klimatiziranom prostoru kontrolirane vlažnosti zraka i temperature.

a



b

Slika 24. a) FE-SEM mikroskop, tt. Tescan, MIRA\\LMU, Češka; b) komora mikroskopa

3.5.2. Analiza funkcionalnih skupina uzoraka primjenom FTIR – ATR spektroskopije

Analiza funkcionalnih skupina na ispitivanim uzorcima provedena je primjenom spektrofotometra oznake Spectrum 100S FT-IR (ATR tehnika) (Perkin Elmer) (sl. 25.). Instrument se koristi u infracrvenoj spektroskopiji za identifikaciju nepoznatih materijala, u određivanju omjera pojednih komponenti u uzorku, kao i određivanju njegove kavalitete i konzistentnost. Raspon valnih duljina kreće se u području od 8300-350 cm^{-1}. Infracrvene zrake prolaze kroz uzorak pri čemu se neke od zraka apsorbiraju u uzorku, a neke prolaze kroz uzorak stvarajući spektar jedinstven za svaki element.

Slika 25. Spektrofotometar Spectrum 100S FT-IR, Perkin Elmer (USA)

3.5.3. Određivanje antimikrobne učinkovitosti srebrovog nitrata metodom mikrodilucije

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*.

Metodom mikrodilucije u bujonu određena je *minimalna inhibitorna koncentracija*, MIK, odnosno najniža koncentracija sredstva koja može spriječiti rast mikroorganizama. Metoda se temelji na razrjeđenju sredstva u hranjivom mediju u mikrotitarskim pločicama, nakon čega se dodaje inokolum. Inokulum se priprimi prema McFarland standardu koji predstavlja seriju standarda različitog zamućenja i služi za određivanje gustoće bakteriijske suspenzije. Gustoća bakterijske suspenzije provjerava se usporedbom sa suspenzijom poznatog zamućenja sadržanom u ampuli jednakog promjera (sl. 26.). Ako nakon vremena inkubacije nema porasta broja kolonija mikroorganizma, koncentracija u jažici predstavlja minimalnu inhibitornu

koncentraciju. Primijenjene su mikrotitarske pločice s 96 jažica u koje je mikropipetom stavljeno 100 µl bujona.

Slika 26. Priprema gustoće bakterijske suspenzije po McFarland standardu

Antimikrobna učinkovitost otopine srebrovog nitrata ispitana je na dvije bakterijske vrste: *Escherichia coli* ATCC 10536 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. O vrsti mikroorganizma ovisi i izbor bujona, te je za bakterijske vrste korišten je Müeller-Hinton bujon (BBLTM Müeller-Hinton Broth – BD).

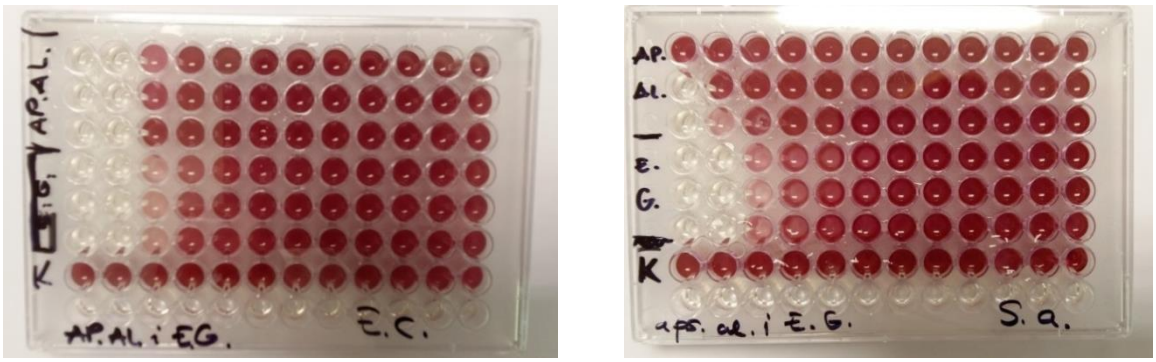
Slika 27. Inokulumi bakterija s hranjivim podlogama

U radu je ispitana otopina $AgNO_3$ u etanolu (konc. 0,05 M), etilen-glikolu (konc. 0,05 M) i deioniziranoj vodi (konc. 0,05 M). U prvi stupac mikrotitarske pločice stavljeno je 100 µl otopine $AgNO_3$. Polovica volumena iz prve jažice, prenesena je u drugu jažicu, pri čemu je dobiveno dvostruko razrjeđenje. Postupak se ponavljao sve do zadnje jažice u nizu te je na taj

način pripremljena serija otopina od 12 koncentracija odnosno razrjeđenja, tab. 5. Potom se u svaku jažicu dodaje 100 µl inokuluma nakon čega slijedi inkubacija u vremenu od 24 sata na temperaturi 37°C. U posljednjim redu mikrotitarske pločice stavljen je kontrolni uzorak odnosno kontrola u kojemu se promatra rast mikroorganizama na hranjivom podlozi bez dodatka otopine $AgNO_3$ tj. antimikrobnog sredstva.

Tablica 5. Koncentracijski niz otopina $AgNO_3$ radi utvrđivanja minimalne inhibitorne koncentracije sredstva

Broj jažice	**γ [µg/ml]**
1	$4146{,}75 \times 10^3$
2	$2123{,}37 \times 10^3$
3	$1061{,}68 \times 10^3$
4	$530{,}84 \times 10^3$
5	$265{,}42 \times 10^3$
6	$132{,}71 \times 10^3$
7	$66{,}35 \times 10^3$
8	$33{,}17 \times 10^3$
9	$16{,}58 \times 10^3$
10	$8{,}29 \times 10^3$
11	$4{,}14 \times 10^3$
12	$2{,}07 \times 10^3$



a) b)

Slika 28. Primjeri intenziteta obojenja otopina $AgNO_3$ na mikrotitracijskim pločicama definiranih koncentracija: a) E. coli i b) S. aureus

Prisutnost mikroorganizma u svakoj jažici dokazuje se bezbojnim redoks indikatorom TTC-om (2,3,5-trifeniltetrazolijev klorid). Prisutnost, odnosno dehidrogenazne aktivnosti

mikroorganizama reducirat će TTC u TPF (1,3,5-trifenil-formazan) spoj uz prijelaz obojenja iz bezbojnog u crveno (sl. 28.) Intenzitet obojenja na mikrotitracijskim pločicama očitava se na uređaju prikazanom na sl. 29.

Slika 29. Čitač Labsystems iEMS MF, tip 1404, F6 filtar

Prisutnost bakterijske vrste *Escherichia coli* ATCC 10536 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 očitana je primjenom navedenog uređaja na sl. 28.

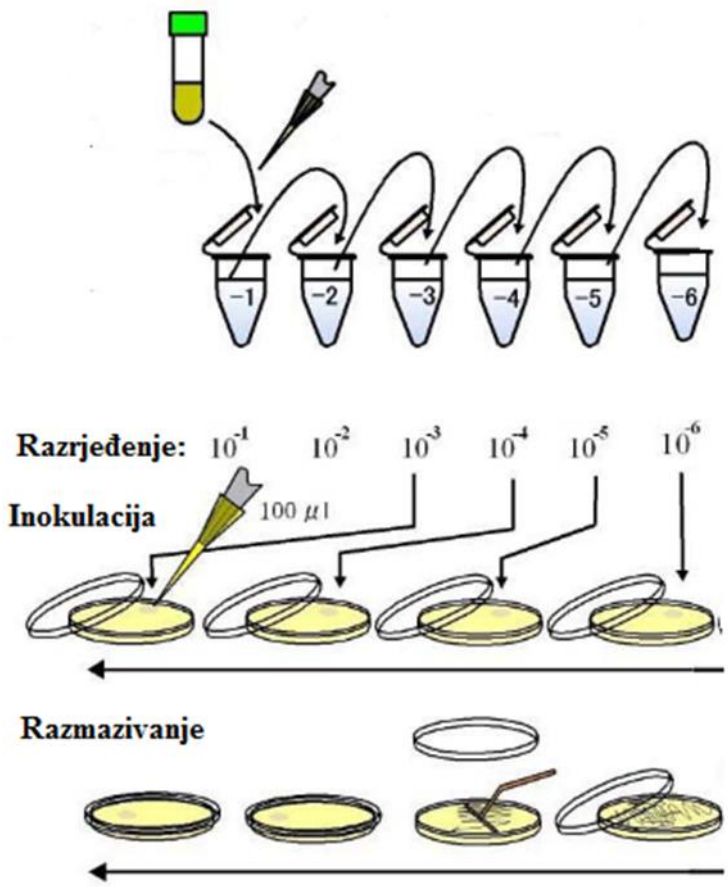
3.5.4. Kvantitativna mikrobiološka metoda *time kill assay*

Antimikrobna učinkovitost ispitana je metodom - time kill assay kao kvantitativnom mikrobiološkom metodom za određivanje broja kolonija mikroorganizama u cilajnim vremenskim intervalima. U ovom radu definirani su vremenski intervali od 0h, 6h i 18h, nakon kojih se pratila antimikrobna učinkovitost obrađenih i neobrađenih uzoraka tkanina od liocelnih i modalnih vlakana. Volumen inokuluma je iznosio 50 µl, a volumen fiziološke otopine 950 µl zajedno čine 1000 µl otopine inokuluma i fiziološke otopine. Uzorci tkanina liocelnih i modalnih vlakana režu se na dimenzije 1x1 cm, nakon čega su inokulirani s 50 µl otopine mikroorganizama u sterilnim Petrijevim zdjelicama. Primijenjeni inokulumi su otopina gram-negativne bakterije *Escherichia coli* ATCC 10536 i gram-pozitivne bakterije *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, prikazani na sl. 30.

Slika 30. Pripremljeni inokulumi bakterija

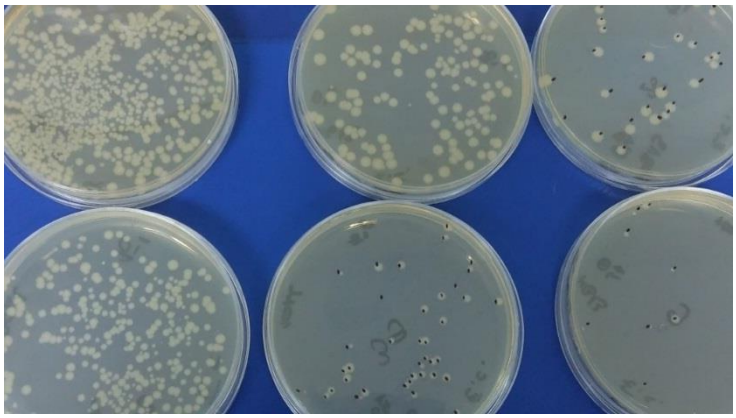
Petrijeve zdjelice su prethodno ispunjene agarom. Izbor agara ovisi o vrsti ispitivanog mikoorganizma. Kao podloga za ispitivane bakterijske vrste *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* korišten je Triptoza sojin agar 105458 (Merck Millipore).

Ispitana je antimikrobna učinkovitost obrađenog i neobrađenog uzorka tkanine u trenutku kontakta s otopinom mikroorganizama u vremenskom intervalu (0h) te nakon inkubacije na temperaturi 37 °C u definiranim vremenskim intervalima od 6h i 18h. Inokulirani uzorci tkanina su potom pomoću sterilne pincete preneseni u epruvete koje su prethodno bile napunjene s 1ml 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, a koja je prethodno bila napunjena s 950 µl fiziološke otopine. Time je otopina razrijeđena 10 puta. Iz prve Eppendorf epruvete uzet je volumen od 50 µl te je mikropipetom prenesen u drugu epruvetu koja također sadrži 950 µl fiziološke otopine. Postupak se ponavljao do 6. epruvete, odnosno posljednje epruvete u nizu iz koje je 100 µl otopine odbačeno. Na ovaj način pripremljena je serija otopina različitih koncentracija (shematski prikazana na sl. 31.). Iz Eppendorf epruveta 100 µl otopine preneseno je u Petrijeve zdjelice koje su prethodno punjene agarom.



Slika 31. Shematski prikaz metode time kill assay [54]

Nakon inkubacije na temperaturi od 37°C u određenom vremenu, slijedi kvantitativno određivanje (prebrojavanje) broja razvijenih kolonija mikroorganizama.

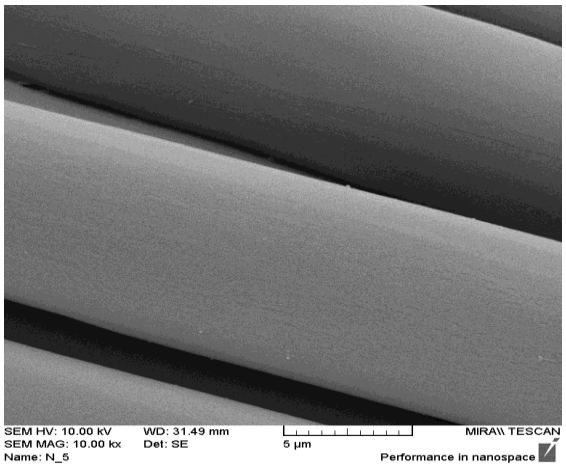


Slika 32. Razvijene kolonije bakterije *Escherichia coli* ATCC 10536 nakon definiranog vremena inkubacije

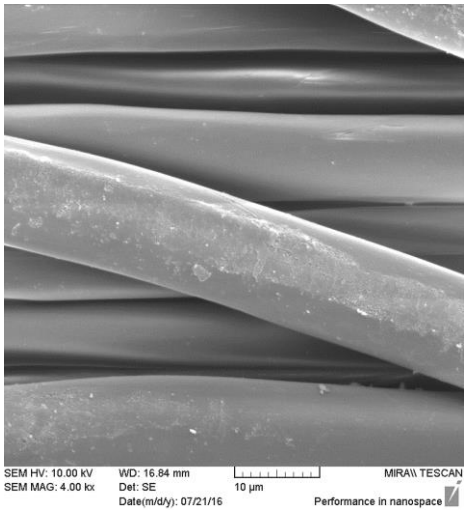
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati mikromorfološke analize površine vlakana primjenom SEM mikroskopa

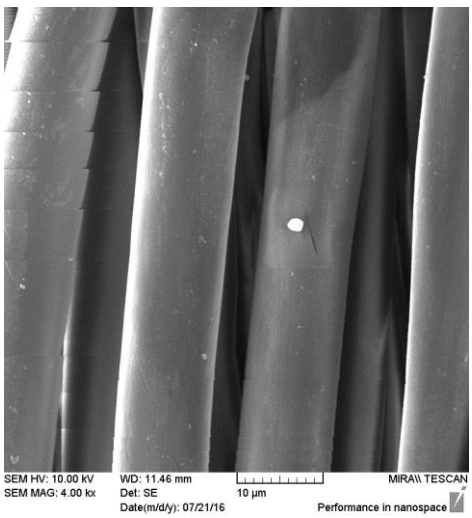
Analiza površine liocelnih i modalnih vlakana provedena je primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa kako bi se dobio uvid utjecaja plazme na mikromorfološke promjene površine na razini vlakana usporedbom obrađenih i neobrađenih uzoraka tkanina od liocelnih i modalnih vlakana. Analiza je provedena na neobrađenom uzorku liocelnih i modalnih vlakana, te na obrađenim uzorcima tkanina u plazmi. Načinjene su snimke pripremljenog (naparenog) preparata uz različita povećanja od 100x, 4000x i 7000x (10kx). U radu su prikazane mikroskopske snimke liocelnih i modalnih vlakana uz povećanje od 4000x i 7000x kako bi se dobio uvid o učinkovitosti provedenih obrada plazmom. Za usporedbu kod neobrađenog uzorka liocelnih vlakana uzeta je snimka povečanja 10kx.



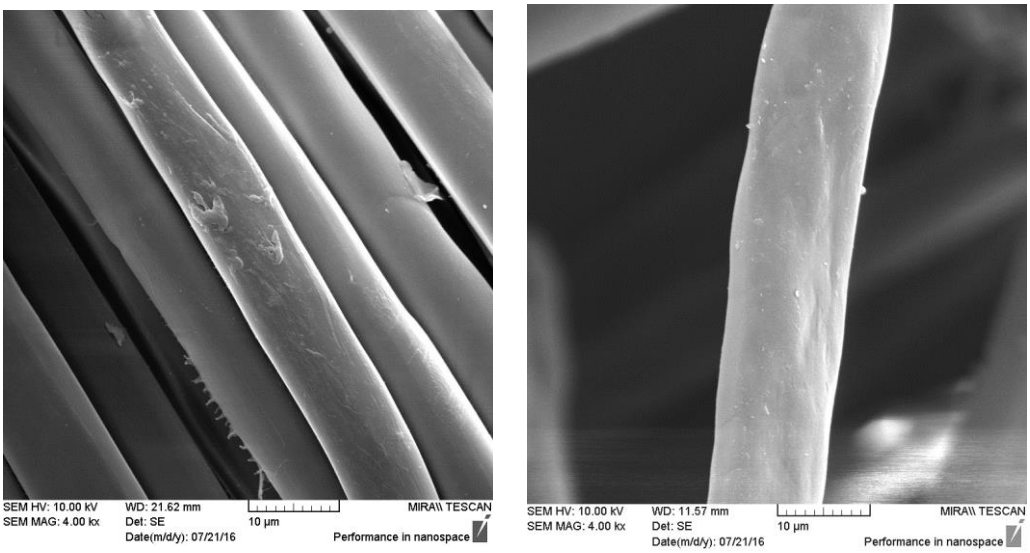
CLY_ neobrađeni uzorak, 10 kx



CLY_AAc_0,05M $AgNO_3$_EG



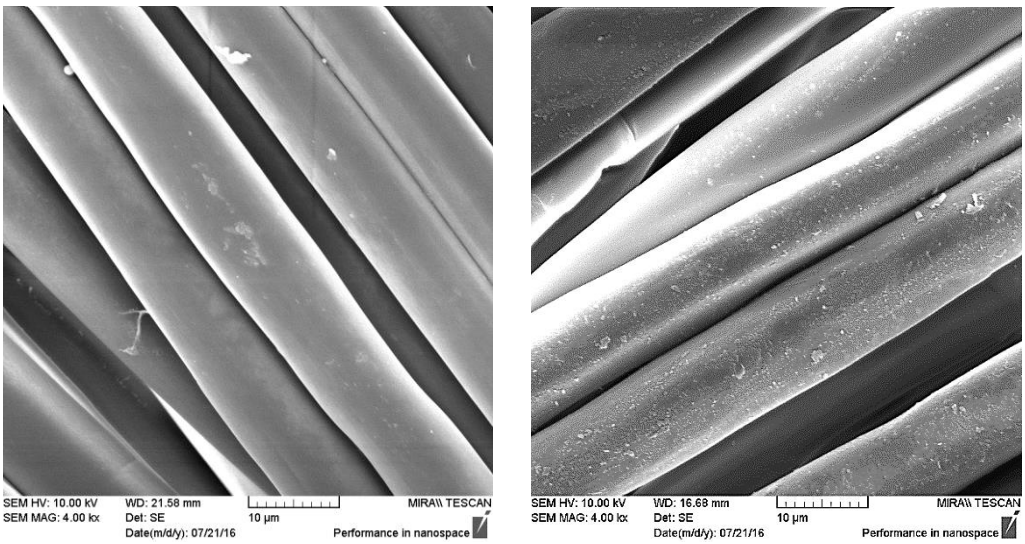
CLY_AAc_0,1M $AgNO_3$_EG



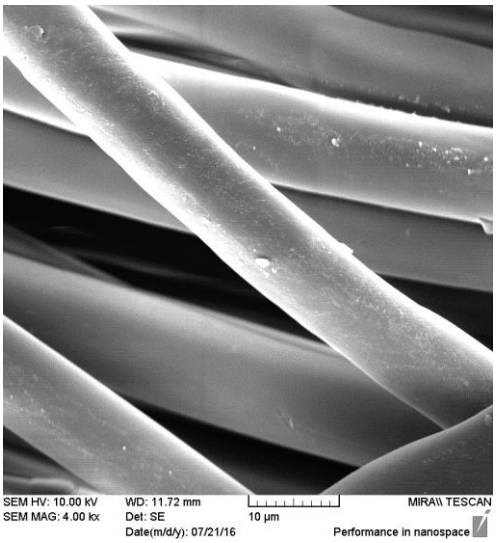
CLY_ AAc_0,05M $AgNO_3$_ET CLY_AAc_0,1M $AgNO_3$_ET

Slika 33. SEM snimke liocelnih vlakana prije i nakon provedenih obrada sa AAc i otopinama $AgNO_3$ u različitim otapalima, povećanje 4000x

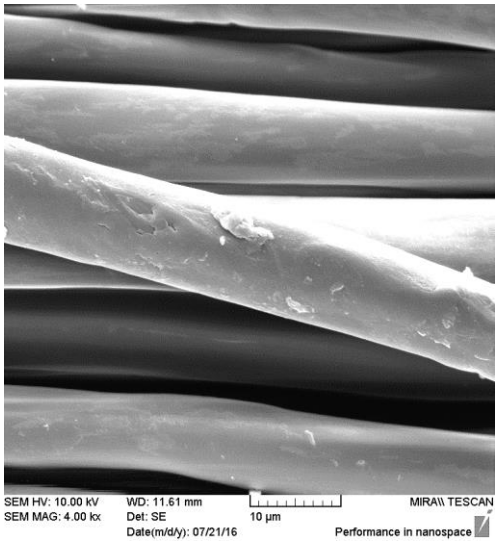
Provedenom mikroskopskom analizom površine liocelnih i modalnih vlakana kod neobrađenih i obrađenih uzoraka prate se mikromorfološke promjene na površini vlakana. Na sl. 33. prikazano je neobrađeno liocelno vlakno čija je površina glatka i čista, u usporedbi s uzorcima obrađenim AAc i otopinom $AgNO_3$ u etanolu i etilen-glikolu, pri čemu se po površini liocelnog vlakna uočava zaostalo sredstvo, osobito vidljivo nakon obrada $AgNO_3$ s etilen-glikolom.



CLY_HMDSO_0,05M $AgNO_3$_EG CLY_HMDSO_0,1M $AgNO_3$_EG



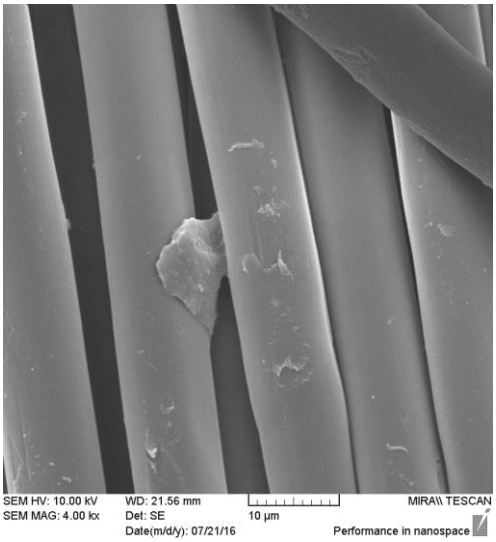
CLY_HMDSO_0,05M $AgNO_3$_ET



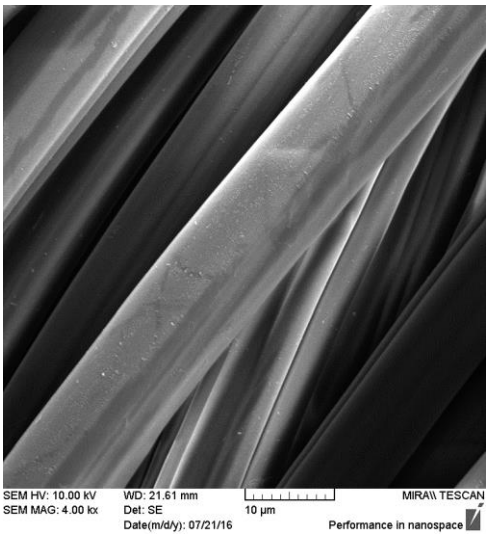
CLY_HMDSO_0,1M $AgNO_3$_ET

Slika 34. SEM snimke liocelnih vlakana prije i nakon provedenih obrada sa HMDSO i otopinama $AgNO_3$ u različitim otapalima, povećanje 4000x

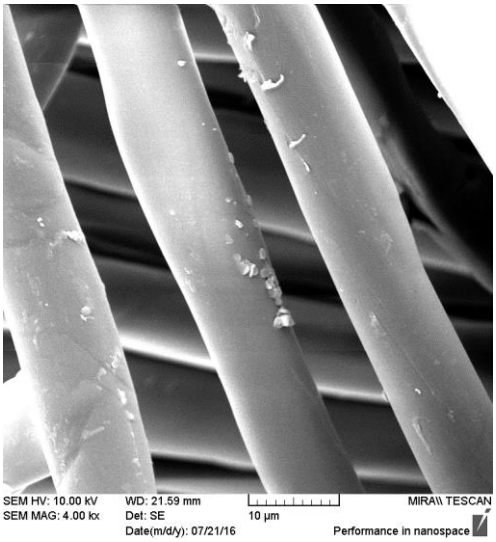
Na sl. 34. Prikazani su uzorci obrađeni s HMDSO i otopinom $AgNO_3$ u etanolu i etilen-glikolu. Na površini vlakna uočava se prisutnost čestica srebra pri čemu je površina liocelnih vlakna nemirnija i neravnomjernija, što je osobito vidljivo kod uzorka oznake CLY_HMDSO_0,1M $AgNO_3$_EG.



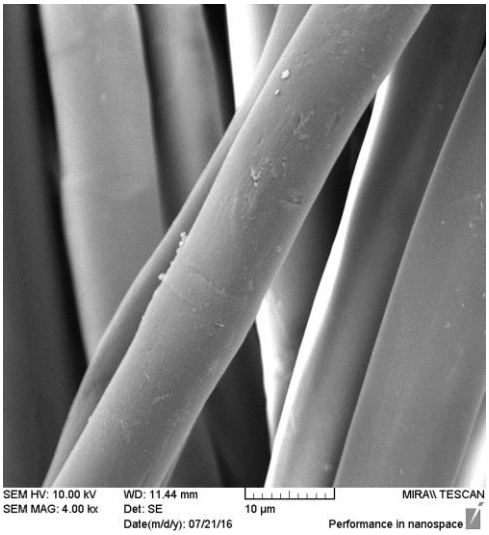
CLY_SA+SHP_0,05M $AgNO_3$_EG



CLY_ SA+SHP _0,1M $AgNO_3$_EG



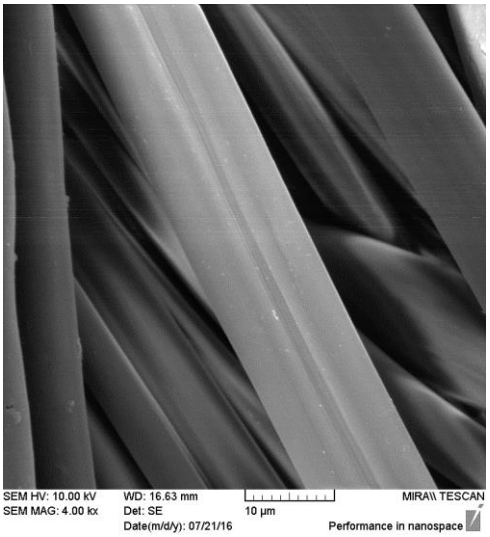
CLY_ SA+SHP_0,05M $AgNO_3$_ET



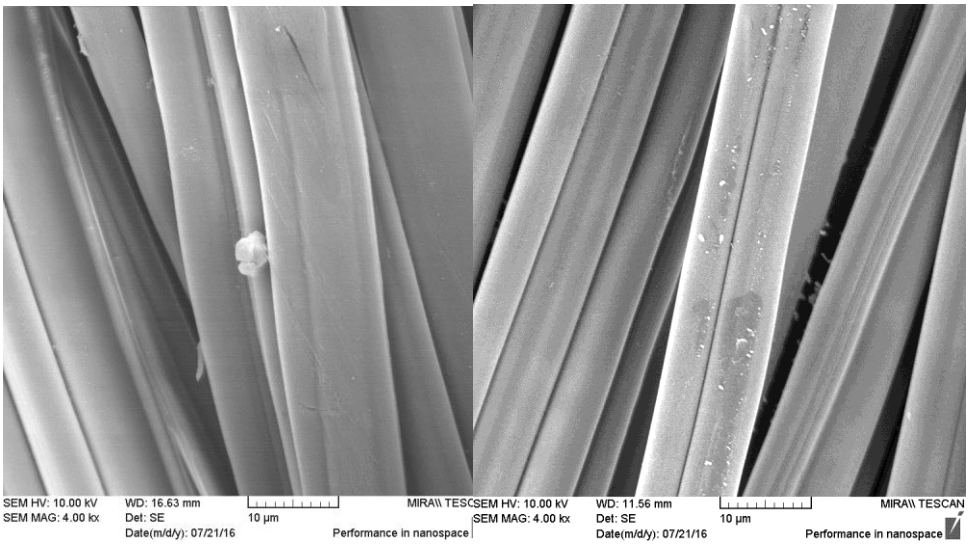
CLY_ SA+SHP _0,1M $AgNO_3$_ET

Slika 35. SEM snimke liocelnih vlakana prije i nakon provedenih obrada sa SA+SHP i otopinama $AgNO_3$ u različitim otapalima, povećanje 4000x

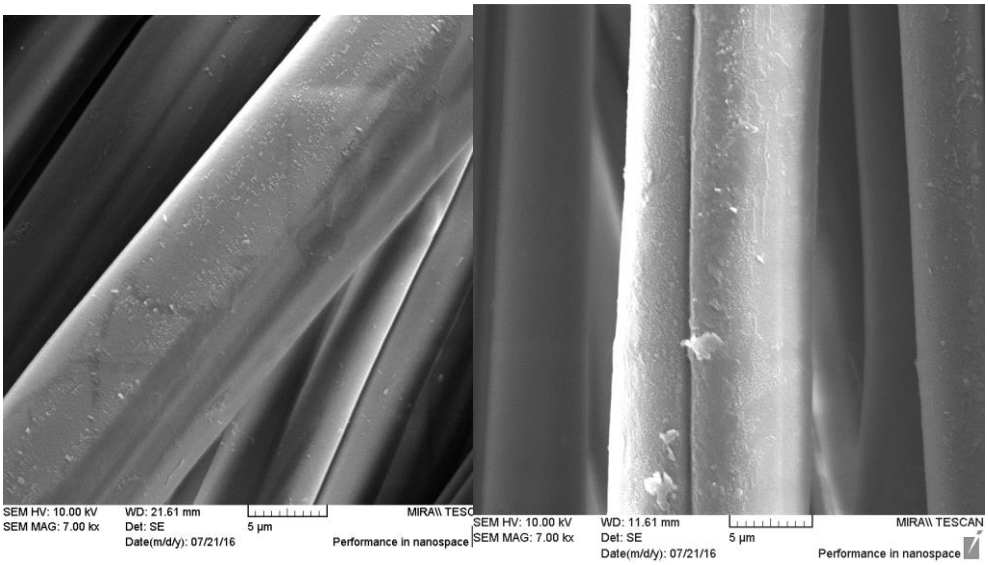
Pomjene površine vidljive su i na sl. 35. kod uzoraka liocelnih vlakana obrađenih SA+SHP i otopinom $AgNO_3$ Pritom se kod uzorka oznake CLY_ SA+SHP _0,1M $AgNO_3$_EG vidi veći udio čestica na površini. Kod uzoraka su vidljive mikromorfološkie promjene na vlaknu djelovanjem plazme, kao i čestice srebra po površini vlakna dajući im antibakterijsko svojstvo.



CMD_ neobrađeni uzorak, 4000x



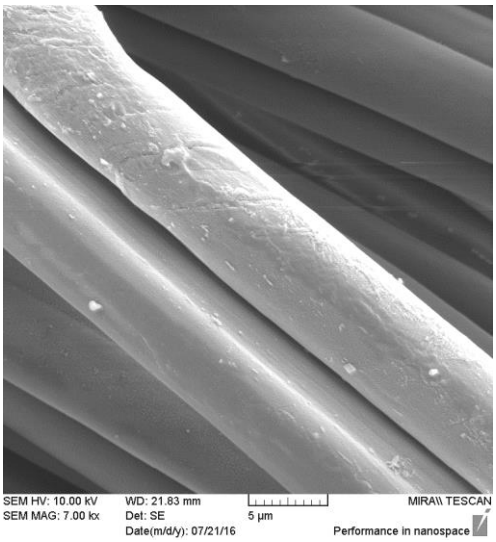
CMD _AAc_0,05M $AgNO_3$_EG CMD _AAc_0,1M $AgNO_3$_EG



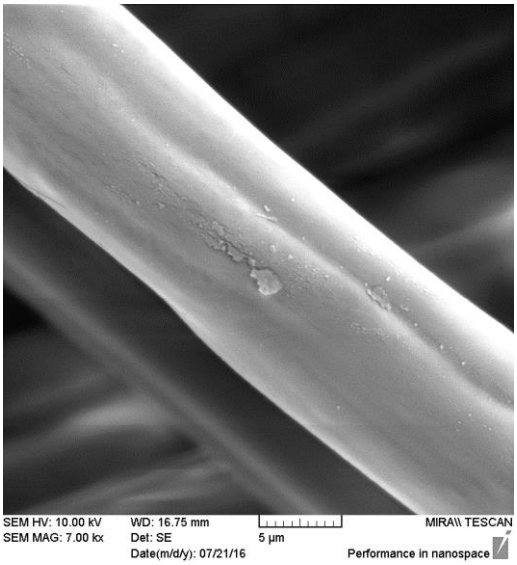
CMD _ AAc_0,05M $AgNO_3$_ET CMD _AAc_0,1M $AgNO_3$_ET

Slika 36. SEM snimke modalnih vlakana prije i nakon provedenih obrada sa AAc i otopinama $AgNO_3$ u različitim otapalima, povećanje 4000x i 7000x

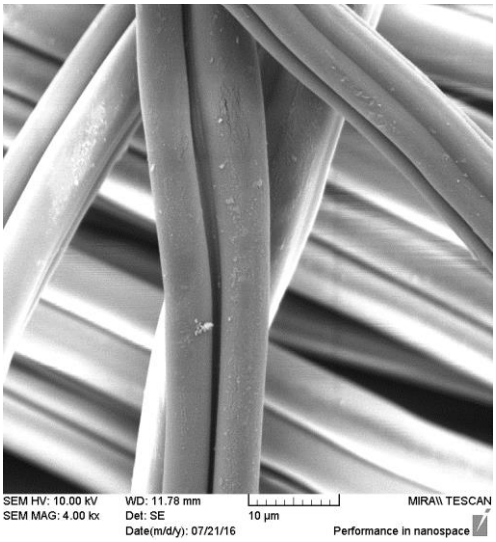
Za analizu snimljeni su neobrađenih i obrađenih uzorci modalnih vlakana pri čemu površina vlakana postaje vidljivo neravnomjernija zbog sadržaja sredstva nakon obrade, u odnosu na neobrađeni uzorak. Na slici. 36. prikazane su snimke modalnih vlakana obrađenih s AAc i otopinom $AgNO_3$ u etanolu i etilen-glikolu, pri čemu se kod otopine srebra u etanolu dobili bolji rezultati, odn. veća je prisutnost srebra na površini vlakna.



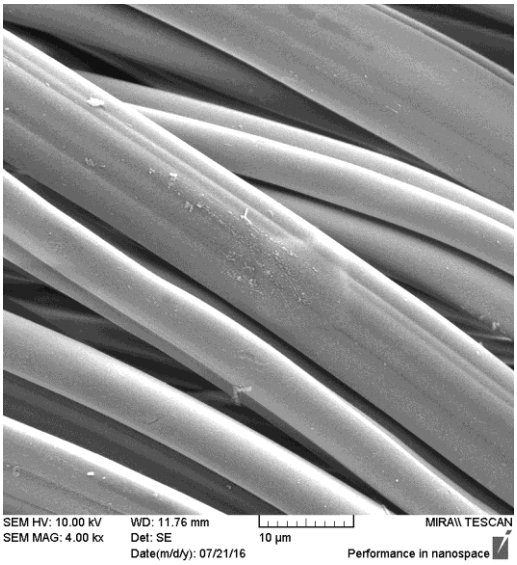
CMD_HMDSO_0,05M $AgNO_3$_EG



CMD _HMDSO_0,1M $AgNO_3$_EG



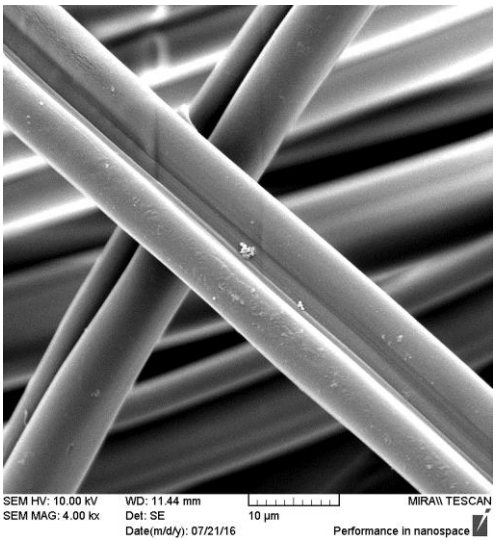
CMD _HMDSO_0,05M $AgNO_3$_ET



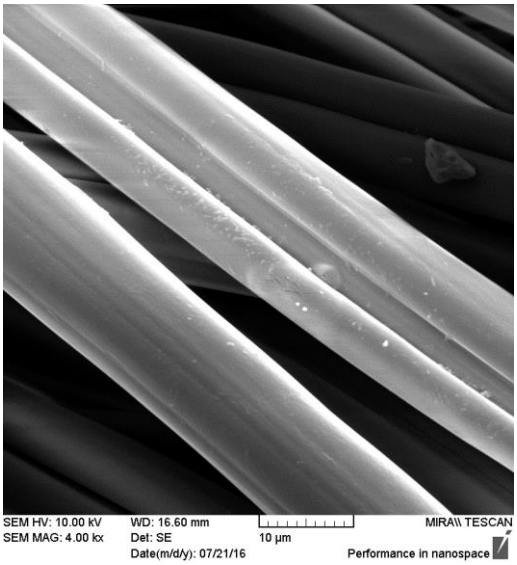
CMD _HMDSO_0,1M $AgNO_3$_ET

Slika 37. SEM snimke modalnih vlakana prije i nakon provedenih obrada sa HMDSO i otopinama $AgNO_3$ u različitim otapalima, povećanje 4000x.

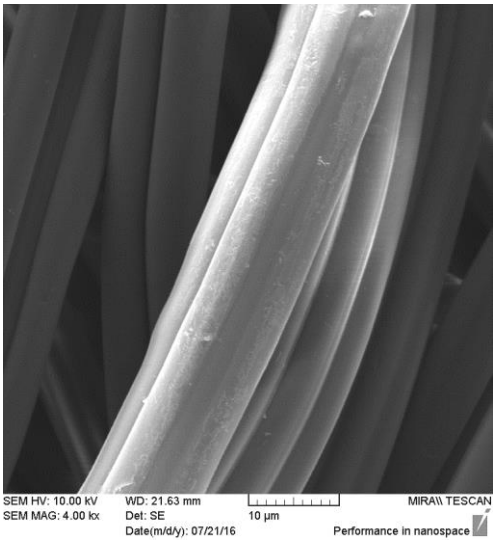
Mikroskopska snimka uzoraka modalnih vlakna obrađenih s HMDSO i $AgNO_3$ u različitim otapalima prikazana na sl. 37. iz kojih se po površini uočava manja količina organosilikonskog sredstva i prisustvo čestica srebra. Najbolja obrada pokazala se obrada pod oznakom CMD_HMDSO_0,05M $AgNO_3$_EG, kod koje se vidi zaostalog sredstva i hrapavija površina u usporedbi s neobrađenim uzorkom modalnog vlakna čije je površina relativno glatka i čišća.



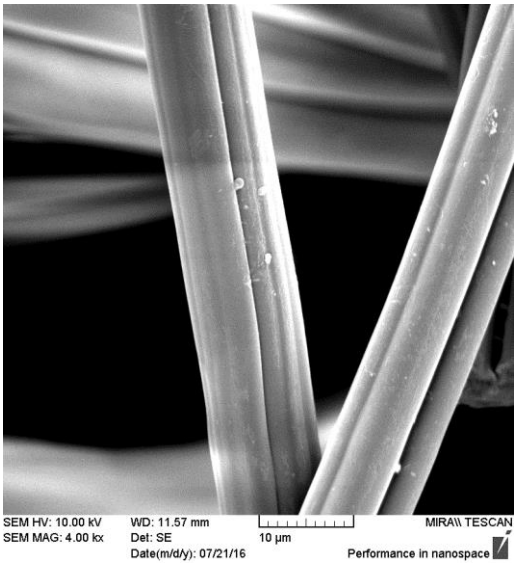
CMD_SA+SHP_0,05M $AgNO_3$_EG



CMD_SA+SHP_0,1M $AgNO_3$_EG



CMD_SA+SHP_0,05M $AgNO_3$_ET



CMD_SA+SHP_0,1M $AgNO_3$_ET

Slika 38. SEM snimke modalnih vlakana prije i nakon provedenih obrada sa SA+SHP i otopinama $AgNO_3$ u različitim otapalima

Uzorci modalnih vlakana obrađenih SA+SHP i AgNO3 u etilen-glikolu i etanolu prikazani su na sl. 38. Na temelju prikazanih snimki mikromorfološke karakteristike površine modalnih vlakana su izmijenjene. Vidljiva je prisutnost sredstva na površini vlakna uz čestice srebra koj esu raspoređene u organosilikonski sloj. Slični zaključci dobiveni su i u okviru rada skupine istraživača koji opisuju i prate promjene površine liocelnih vlakna, te analiziraju utjecaj kisikove plazme na efekt nagrizanja (*engl. etching*) površine čime je postignuto bolje

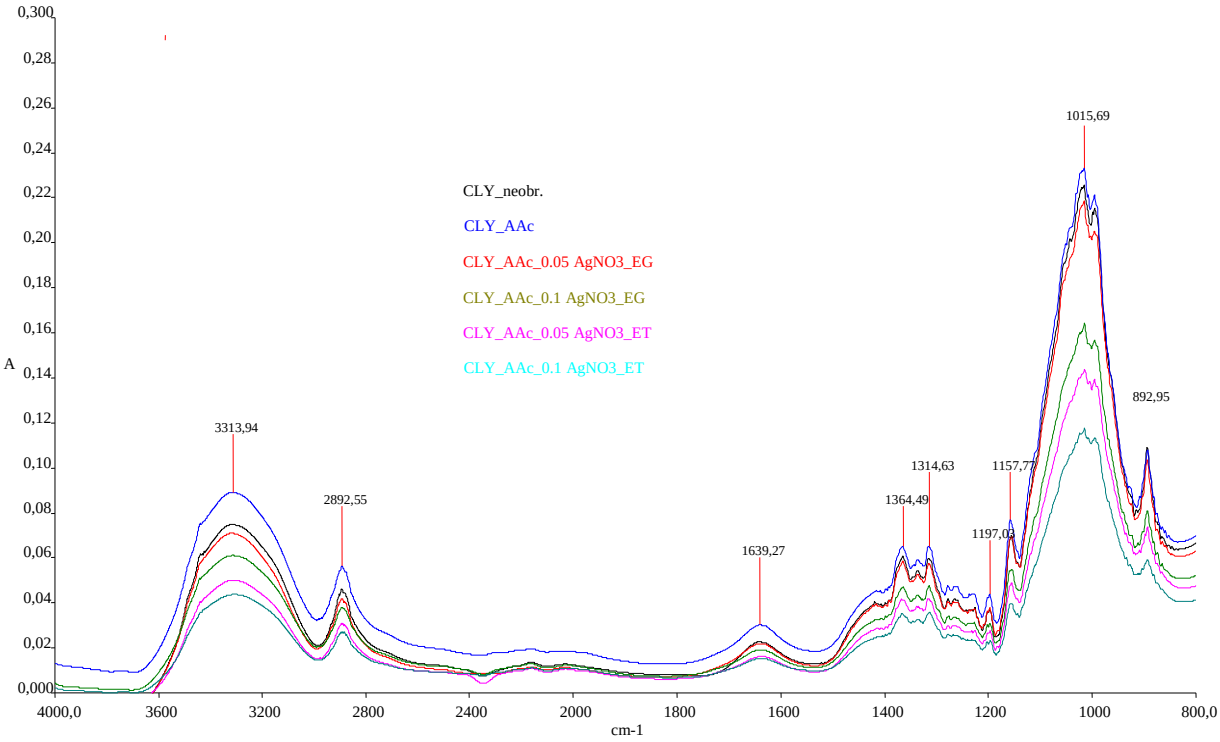
vezivanje sredstava kao što su HMDSO i Ag, kako na površinu vlakna, tako i ugradnjom u pukotine nastale po površini vlakana [55].

4.2. Rezultati FTIR-ATR analize kemijskih svojstava uzoraka

U ovom dijelu prikazani su rezultati FTIR-ATR analize kemijskih svojstava površine primjenom FTIR-ATR spektroskopije. Na slikama sl. 39.- 44. mogu se uočiti promjene koje na materijalu nastaju kao posljedica različitih obrada. Radi što bolje usporedbe, na svakoj slici prikazani su spektri neobrađenog uzorka (CLY_N i CMD_N) uz spektre uzoraka obrađenih akrilnom kiselinom, sukcinskom kiselinom i heksametildisiloksanom PE-CVD postupkom u plazmi, te srebrovim nitratom u etanolu i etilen-glikolu postupkom depozicije plazmom, u spektralnom području srednjeg dijela IR-a od 4000 cm^{-1} do 800 cm^{-1}. Na spektrima (sl. 39. i sl. 44.) označeni su valni brojevi karakterističnih apsorpcijskih vrpci (pikova), koji ovise o kemijskoj građi snimanog uzorka, odnosno prisustvu različitih kemijskih skupina.

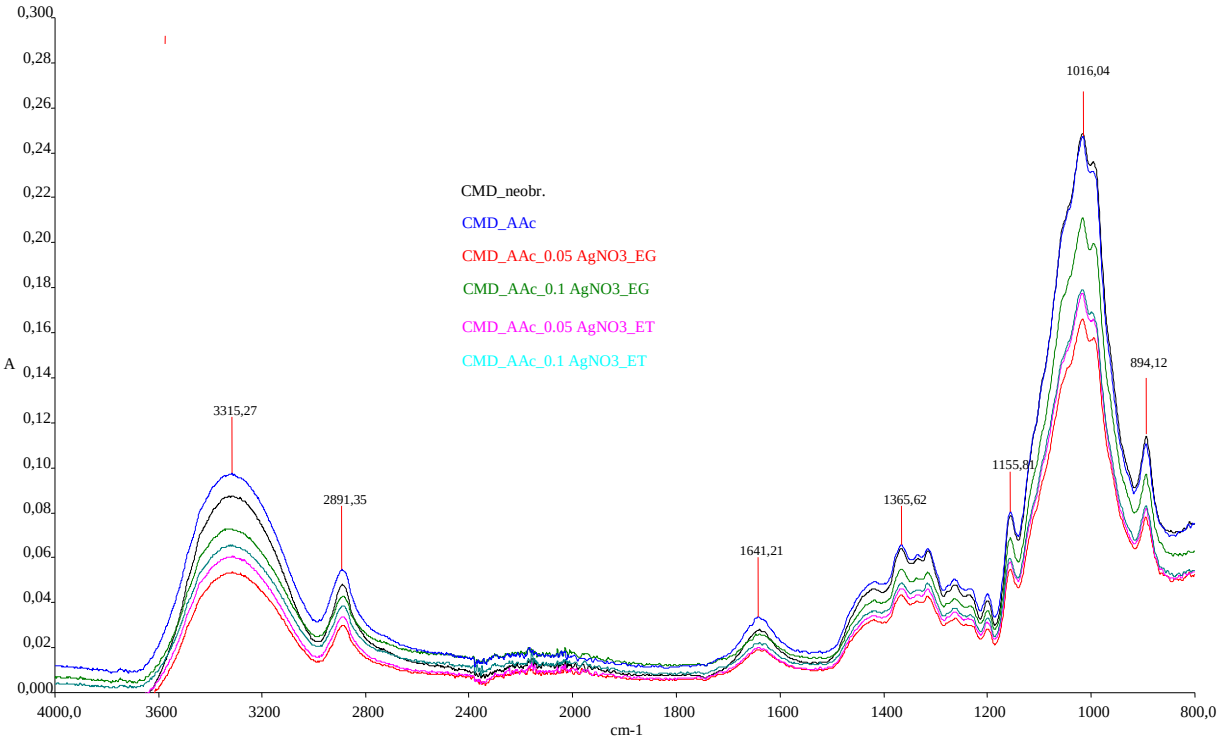
Na spektrima su označene apsorpcijske vrpce u području tzv. *otiska prsta* (1500 - 800 cm^{-1}) celuloze koje nastaju kao rezultat vibracija funkcionalnih skupina u glukozidnom prstenu (C–H, O–H, C–O, C–O–C skupina) pri karakterističnim valnim brojevima: oko 1200 cm^{-1} za –OH skupine, 1015-1020 cm^{-1} za C–OH sekundarne alkoholne skupine; te pri 892 - 894 cm^{-1} C(1)–O–C(4) simetrične veze u celulozi. Prisutne su i karakteristične aps. vrpce u području valnih brojeva 3500 - 3200 cm^{-1}, koje odgovara valentnim vibracijama vode, ν(OH···O); pri oko 2900 cm^{-1} području C–H veza ($\nu(CH_2)$; $\nu(CH_3)$), a područje oko 1639 cm^{-1} deformacijama uslijed vibracija molekula vode δ(OHO), a što je i u skladu s navodima iz literature [56, 57]. Kako su karakteristične vrpce za većinu organskih spojeva nepromjenljive, to odsutnost ili pomak pojedinih, kao i nastajanje novih vrpci u spektru ukazuje na promjene u kemijskoj strukturi, odn. promjene na razini funkcionalnih skupina. Stoga je snimanje FTIR-ATR spektara celuloznih vlakana prije i nakon obrade plazmom provedeno sa svrhom da se utvrde eventualne promjene u kemizmu, kao posljedica obrade plazme i kemijskih sredstava.

Iz spektara prikazanih na sl. 39. - 44., a koji se odnose na uzorke, obrađene srebrovim nitratom uz posrednike vidljivo je da područje otiska prsta celuloze nije značajno izmijenjeno nakon provedenih obrada, pri čemu nije uočena pojava novih apsorpcijskih vrpci, već samo promjene njihovog intenziteta u ovisnosti o koncentraciji sredstva i primijenjenom posredniku.

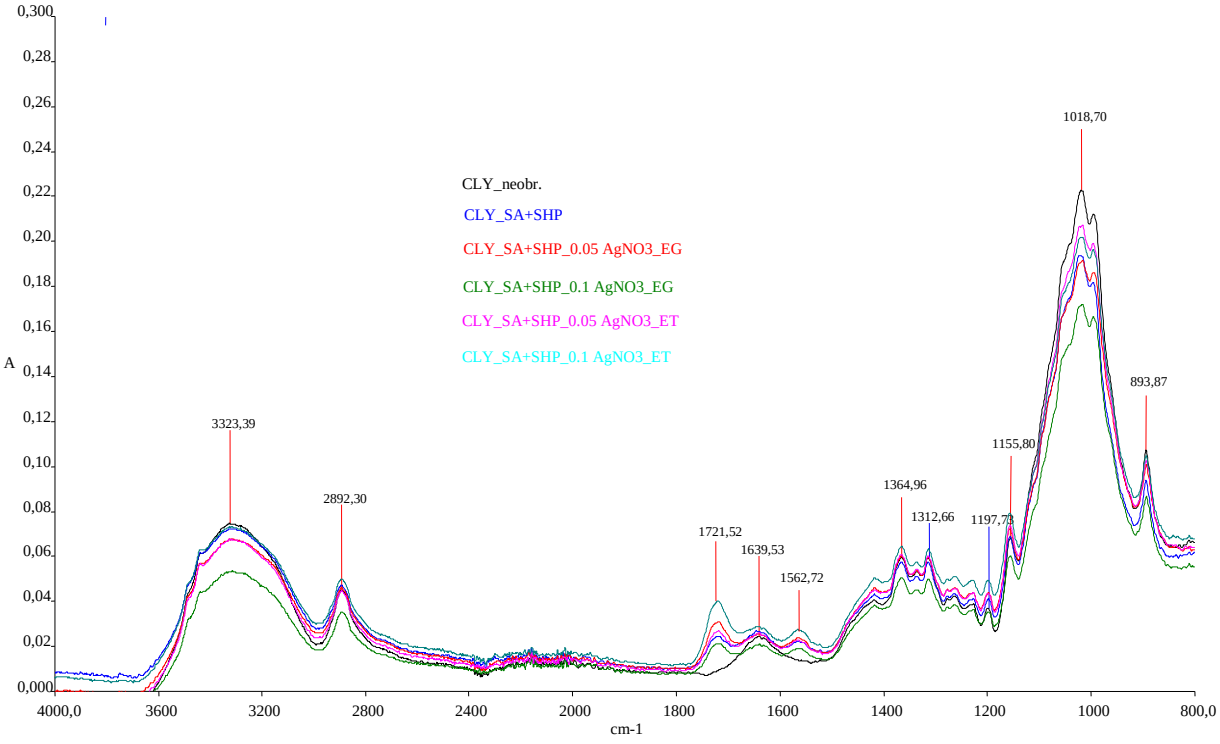


Slika 39. FTIR-ATR analiza funkcionalnih skupina liocelnih vlakana obrađenih s AAc i $AgNO_3$

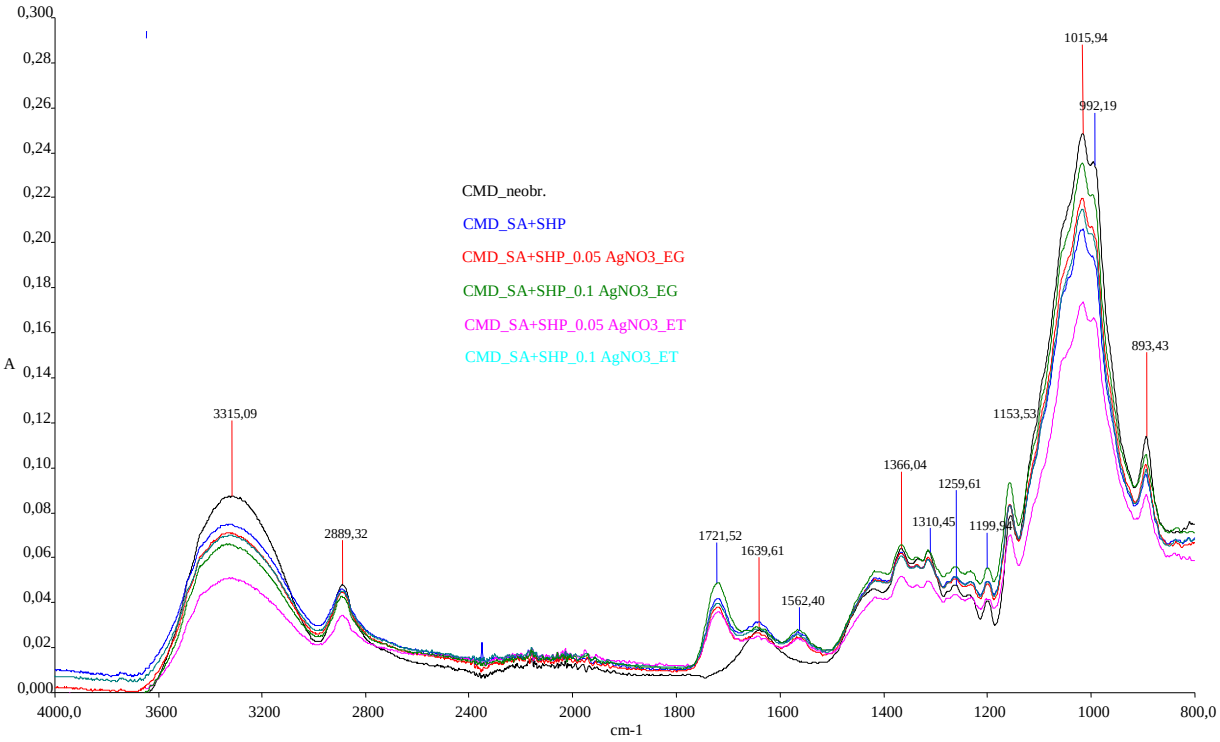
Uočena je aktivnost i intenzivnost apsorpcijskih vrpci izražena pri valnim brojevima 2892 cm^{-1}, 1639 cm^{-1}, 1314 cm^{-1} i 1157 cm^{-1}, 1015 cm^{-1}, što ukazuje da se intenzivne vibracije događaju na –OH funkcionalnim skupinama celuloze ali i deformacije pri δ(C–H), $\delta(CH_2)$, $\delta(CH_3)$ i δ(C–H), $\delta(CH_2)$ vezama. Ovakve promjene mogu biti rezultat inter- i intramolekulnih vodikovih veza koje nastaju tijekom transformacija djelovanjem plazme. Slične zabilješke navode se i u radu, na temelju povećanja sposobnosti upijanja vode kod liocelnih vlakana nakon obrade plazmom [55].



Slika 40. FTIR-ATR analiza funkcionalnih skupina modalnih vlakana obrađenih s AAc i $AgNO_3$

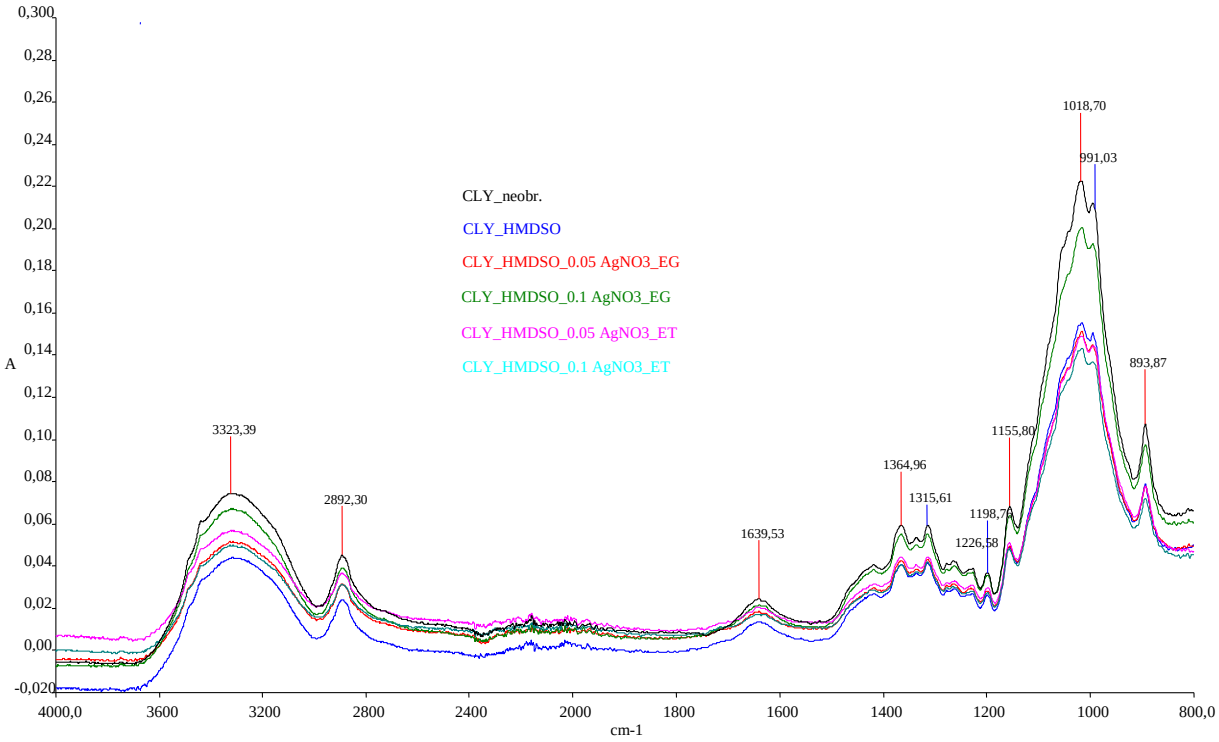


Slika 41. FTIR-ATR analiza funkcionalnih skupina liocelnih vlakana obrađenih s SA+SHP i $AgNO_3$

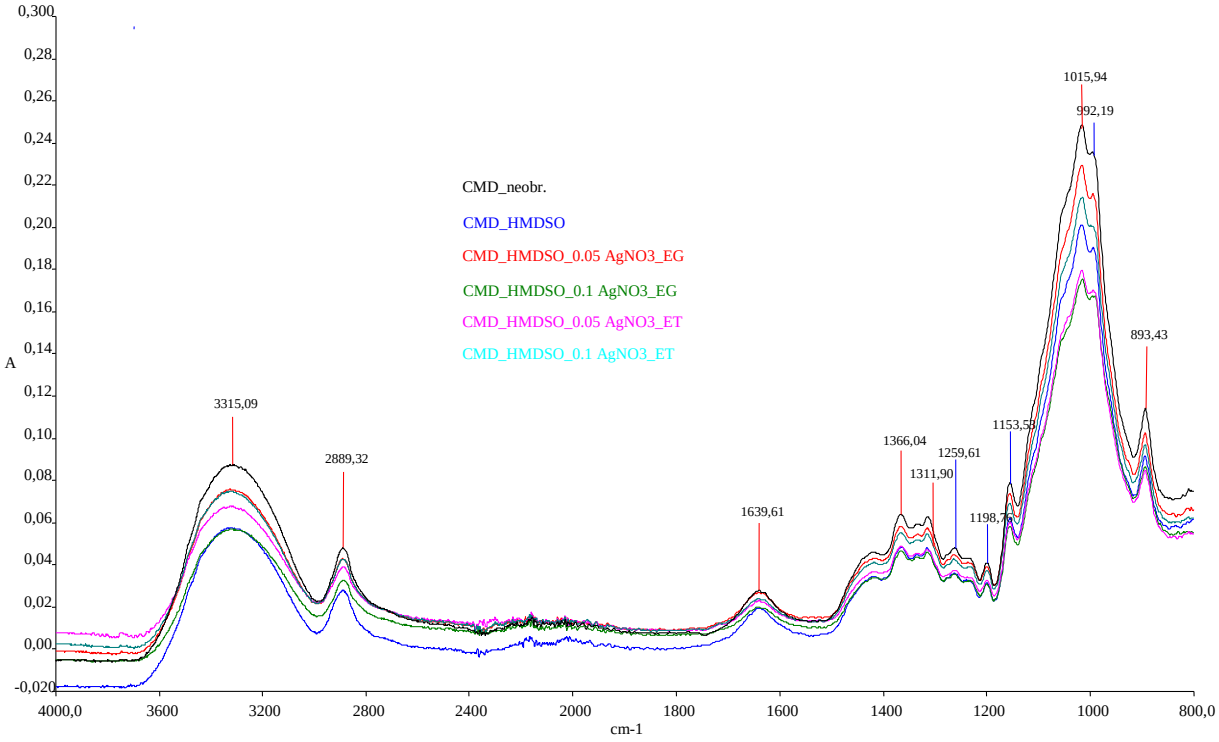


Slika 42. FTIR-ATR analiza funkcionalnih skupina modalnih vlakana obrađenih sa SA+SHP i $AgNO_3$

Kod uzorka obrađenih anhidridom sukcinske kiseline uz katalizator (SA+SHP) (sl. 41. i sl. 42.) uočava se aktivnost i pojavljivanje novih apsorpcijskih vrpci karakterističnih valnih brojeva pri 1721 cm^{-1} i 1562 cm^{-1}, različitog intenziteta kod liocelnih i modalnih vlakana. Prisustvo apsorpcijske vrpce pri valnom broju 1721 cm^{-1}, odgovara esteru karbonilne skupine i/ili karbonilnoj skupini karboksilne kiseline. Intenzitet apsorpcijske vrpce pri navedenom valnom broju može ukazivati na količinu stvorenih esterskih veza na modificiranoj celulozi. Pojavljivanje apsorpcijske vrpce pri valnom broju 1562 cm^{-1} odgovara karboksilatima koji nastaju tijekom obrade pri čemu se karboksilne skupine iz sukcinske kiseline transformiraju u karboksilate, a što omogućava identifikaciju apsorpcijskih vrpci estera karbonilnih skupina i karbonilnih skupina iz karboksilne kiseline. Na ovaj način može se utvrditi stupanj umrežavanja iz odnosa aps. vrpci estera 1721 cm^{-1}/ karboksilata 1562 cm^{-1}. Prema tom pristupu se može zaključiti da obrada anhidridom sukcinske kiseline uz katalizator i konvencionalno termofiksiranje rezultira većom brojnošću kemijskih vrsta na površini, koje mogu djelovati kao aktivni centri na celulozi u boljem vezanju raznih kemijskih sredstava, pa i metalnih iona.



Slika 43. FTIR-ATR analiza funkcionalnih skupina liocelnih vlakana obrađenih s HMDSO i $AgNO_3$

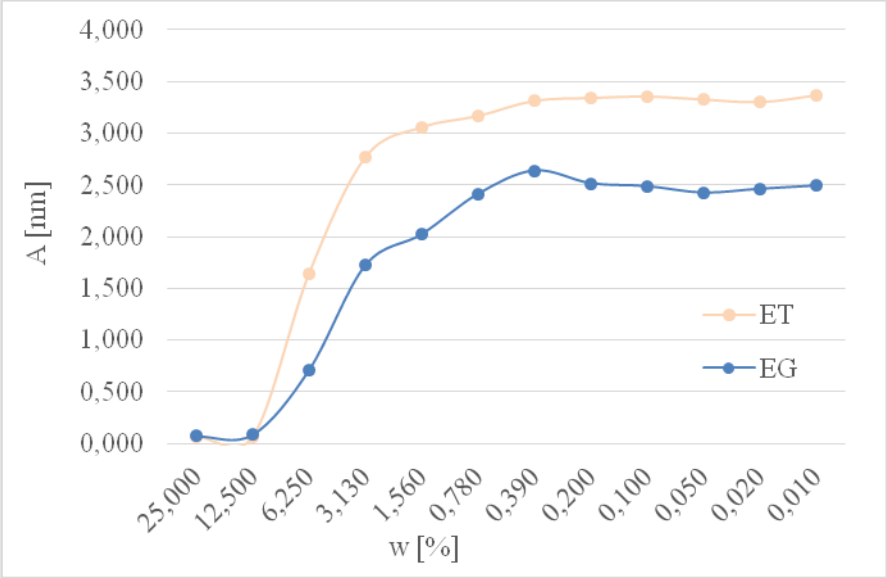


Slika 44. FTIR-ATR analiza funkcionalnih skupina modalnih vlakana obrađenih s HMDSO i $AgNO_3$

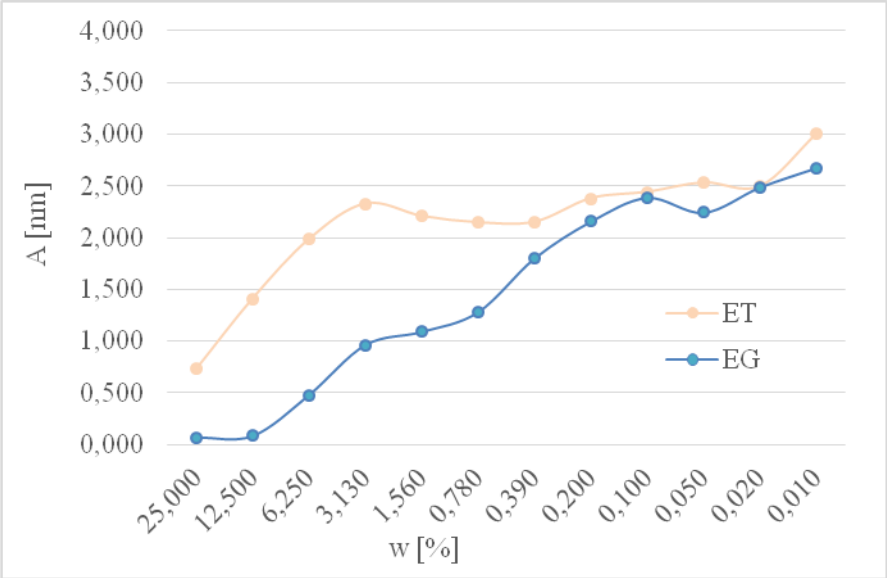
Usporedbom FTIR-ATR spektara prikazanih na sl.43. i 44. uočava se nepromijenjenost aps. vrpci, a koje bi mogle pokazati prisustvo polimernog filma HMDSO na površini vlakana. Iako je SEM analiza pokazala prisustvo sloja po površini vlakana, ovdje se nije uspio dokazati pojavljivanjem nekih karakterističnih vrpci za siloksane i sl., te se može pretpostaviti polimernog sloja ima, ali na nano razini i malo, da bi ga kao takavog uopće mogli detektirati FTIR-ATR spektroskopijom.

4.3. Rezultati određivanja antimikrobne učinkovitosti $AgNO_3$ metodom mikrodilucije

Metodom mikrodilucije u bujonu određena je minimalna inhibitorna koncentracija (MIK) otopina srebrovog nitrata koja inhibira rast mikroorganizama. Utvrđena je antimikrobna učinkovitost srebrovog nitrata na bakterije *Escherichia coli* ATCC 10536 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Rezultati ispitivanja prikazani su grafički na sl. 45.- 48., pri čemu je vrijednost apsorbancije [A] iskazana u nm i upućuje na aktivnost i vijabilnost mikroorganizama u odnosu na ispitivani koncentracijski niz otopina. Za potrebe rada ispitan je utjecaj čistih otapala etanola i etilen-glikola na vijabilnost dviju vrsta bakterija, prikazano na sl. 45.

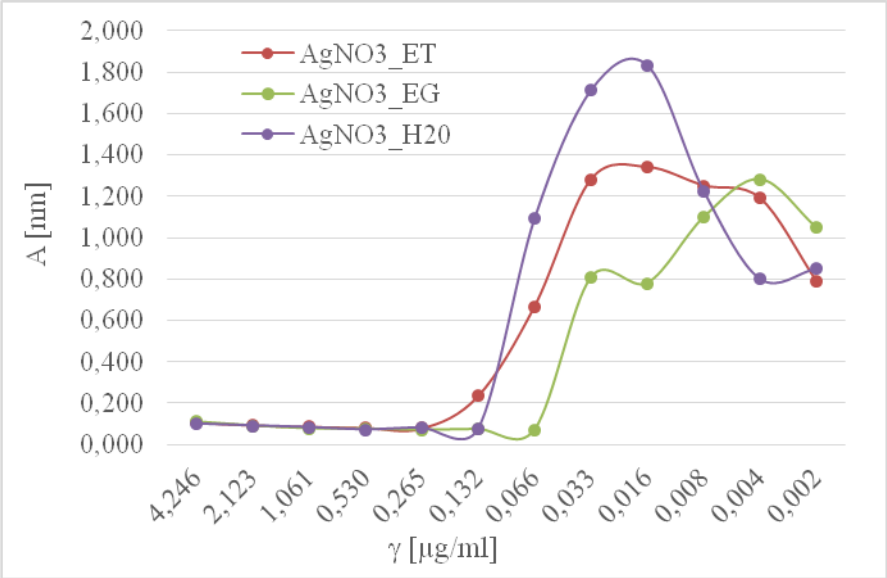


Slika 45. Grafički prikaz utjecaja otapala na vijabilnost baketrija *Escherichia coli* ATCC 10536



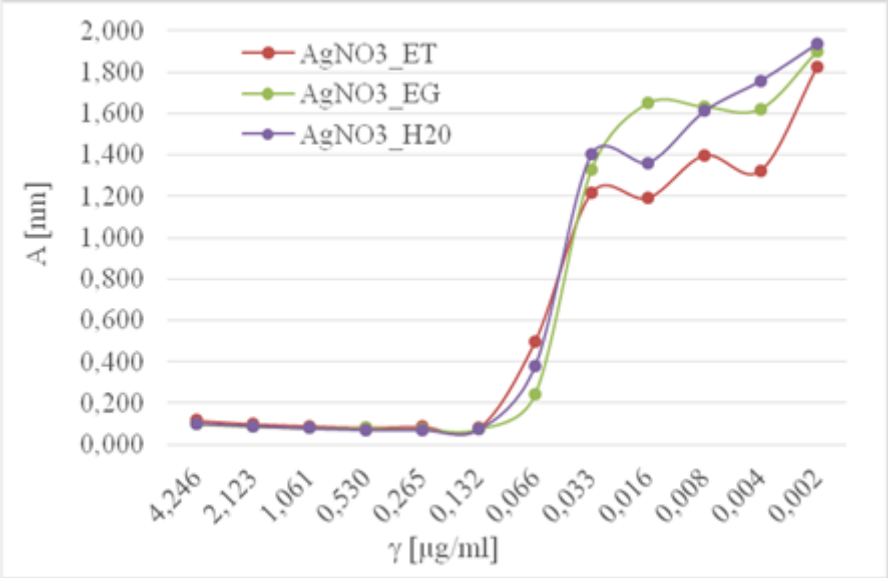
Slika 46. Grafički prikaz ujtecaja otapala na vijabilnost baketrije *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

Rezultati pokazuju da se antimikrobna učinkovitost otapala - etanola i etilen-glikola postiže već pri niskim koncentracijama, kao što je prikazano na sl. 45. i sl. 46. Pritom je određena minimalna inhibitorna koncentracija koja za bakterijsku vrstu *Escherichia coli* ATCC 10536 iznosi 12,50 %, dok je za bakteriju *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 minimalna inhibitorna koncentracija etanola 25,00 %, a etilen-glikol 12,50 %.



Slika 47. Grafički prikaz antimikrobne učinkovitosti $AgNO_3$ u različitim otapalima za bakteriju *Escherichia coli* ATCC 10536

Na slici 47. prikazana je antimikrobna učinkovitost $AgNO_3$ u različitim otapalima za bakterijsku vrstu *Escherichia coli* ATCC 10536 pri čemu minimalna inhibitorna koncentracija za otapalo etanol iznosi 0,265 µg/ml, za etilen-glikol iznosi 0,066 µg/ml i vodu kao otapalo iznosi 0,132 µg/ml.



Slika 48. Grafički prikaz antimikrobne učinkovitosti AgNO3 u različitim otapalima za bakteriju *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

Antimikrobna učinkovitost $AgNO_3$ u različitim otapalima za bakteriju *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 prikazana je na sl. 49. gdje minimalna inhibitorna koncentracija za sva tri otapala (etanol, etilen-glikol i vodu) iznosi 0,132 µg/ml. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti da je srebrov nitrat izvrsno antimikrobno sredstvo koje već u niskim koncentracijama pokazuje odličnu antimikrobnu učinkovitost.

4.4. Rezultati ispitivanja antibakterijske učinkovitosti obrađenih uzoraka

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. 6. i 7. te grafički na sl. 49.-52. Rezultati su iskazani brojem kolonija u mililitru uzorka, *CFU/ml* (eng. *colony forming unit*) preračunato u logaritamsku vrijednost (Prilozi), a u tablicama je navedena postotna redukcija bakterija u vremenu *CFU* [%] za obje bakterije, na obrađenim uzorcima u odnosu na neobrađeni uzorak.

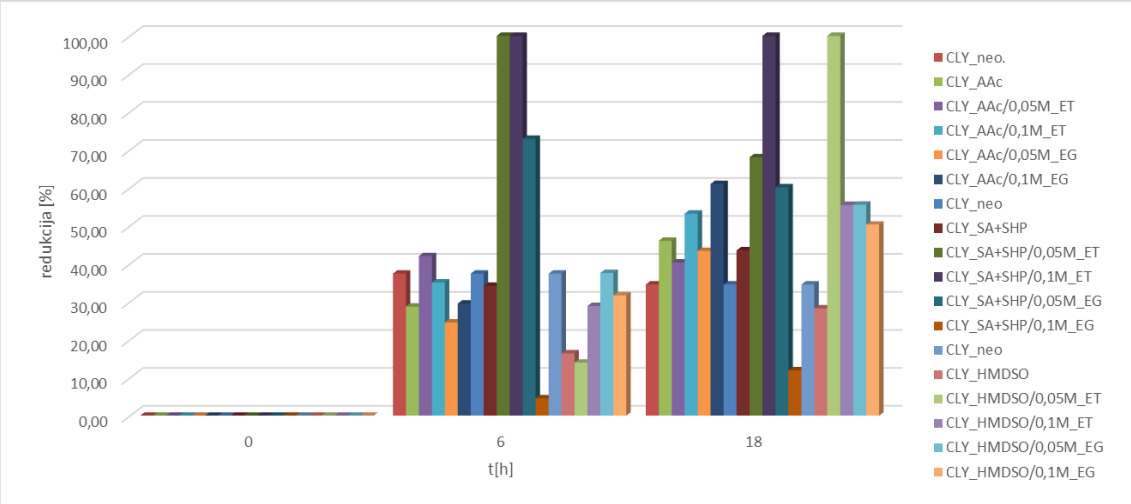
$$CFU/ml = \log_{10} \frac{broj\ kolonija}{nasađeni\ volumen * \frac{1}{vrijednost\ nasađenog\ decimalnog\ razrjeđenja}} \quad (1)$$

Tablica 6. Prikaz postotne redukcije kolonija bakterija u vremenu, *CFU* [%] kod neobrađenih i obrađenih liocelnih tkanina inokuliranih s bakterijama *Escherichia coli* ATCC 10536 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

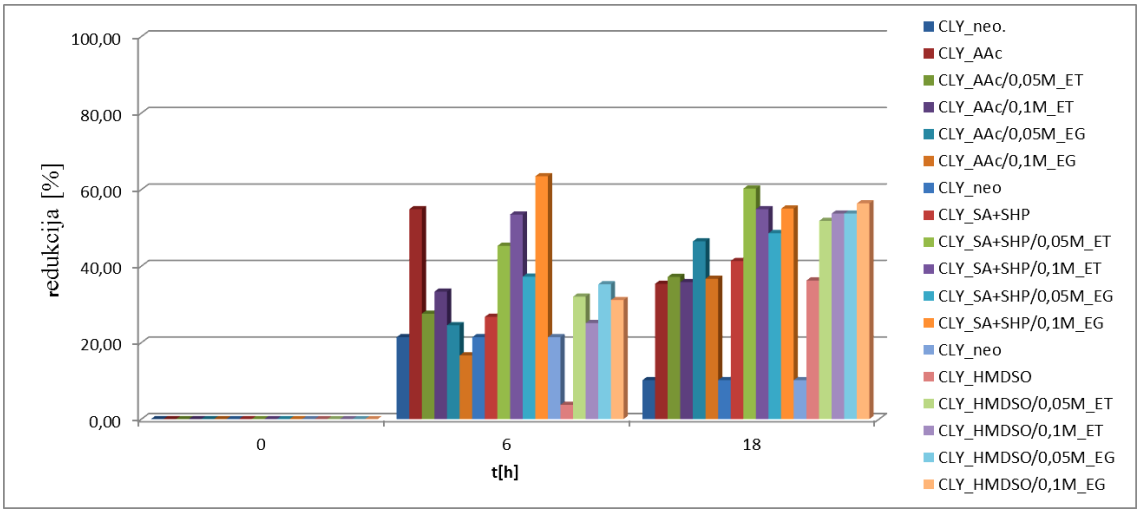
Obrada	***Redukcija CFU* [%]**					
	E.coli			***S.aureus***		
	0 h	**6 h**	**18 h**	**0 h**	**6 h**	**18 h**
CLY_neo	0,00	37,39	34,52	0,00	21,44	10,21
CLY_AAc	0,00	28,72	46,04	0,00	54,89	35,40
CLY_AAc/0,05M $AgNO_3$_ET	0,00	42,01	40,33	0,00	27,58	37,22
CLY_AAc/0,1M $AgNO_3$_ET	0,00	35,05	53,19	0,00	33,36	35,82
CLY_AAc/0,05M $AgNO_3$_EG	0,00	24,52	43,38	0,00	24,56	46,51
CLY_AAc/0,1M $AgNO_3$_EG	0,00	29,51	61,00	0,00	16,67	36,72
CLY_SA+SHP	0,00	34,21	43,51	0,00	26,77	41,36
CLY_SA+SHP/0,05M $AgNO_3$_ET	0,00	**100,00**	68,01	0,00	45,33	60,28
CLY_SA+SHP/0,1M $AgNO_3$_ET	0,00	**100,00**	**100,00**	0,00	53,50	54,91
CLY_SA+SHP/0,05M $AgNO_3$_EG	0,00	72,90	60,12	0,00	37,27	48,63
CLY_SA+SHP/0,1M $AgNO_3$_EG	0,00	4,56	11,94	0,00	**63,51**	**55,04**
CLY_HMDSO	0,00	16,38	28,24	0,00	3,77	36,27
CLY_HMDSO/0,05M $AgNO_3$_ET	0,00	13,96	**100,00**	0,00	32,06	51,81
CLY_HMDSO/0,1M $AgNO_3$_ET	0,00	28,89	55,50	0,00	25,12	53,77
CLY_HMDSO/0,05M $AgNO_3$_EG	0,00	37,58	55,54	0,00	35,29	53,74
CLY_HMDSO/0,1M $AgNO_3$_EG	0,00	31,69	50,31	0,00	31,13	56,40

Iz prikazanih rezultata vidljiv je dobar učinak svih obrađenih uzoraka na bakteriju *Escherichia coli* koji raste s vremenom inkubacije. Najbolja antimikrobna obrada time i mikrobiološka učinkovitost prikazana kao postotna redukcija kolonija bakterije *Escherichia coli* dobivena je kod liocelnog uzorka obrađenog sa SA+SHP uz $AgNO_3$ u etanolu konc. 0,05M nakon vremena inkubacije od 6 sati i 0,1M nakon 6 i 18 sati inkubacije, prikazano na sl. 49. Već i neobrađeni uzorak pokazuje antibakterijsku učinkovitost u vremenu pri čemu dolazi do redukcije oko 35% kolonija bakterija nakon prolongiranog vremena inkubacije.

Kod bakterije *Staphylococcus aureus* redukcija kod svih obrada je oko 60% pri čemu i neobrađeni uzorak pokazuje inhibiciju bakterija od 10-20%.



Slika 49. Usporedba postotne redukcije kolonija bakterija neobrađenih i obrađenih uzoraka liocelnih tkanina u vremenskim intervalima 0, 6 i 18 h na bakteriju *Escherichia coli*



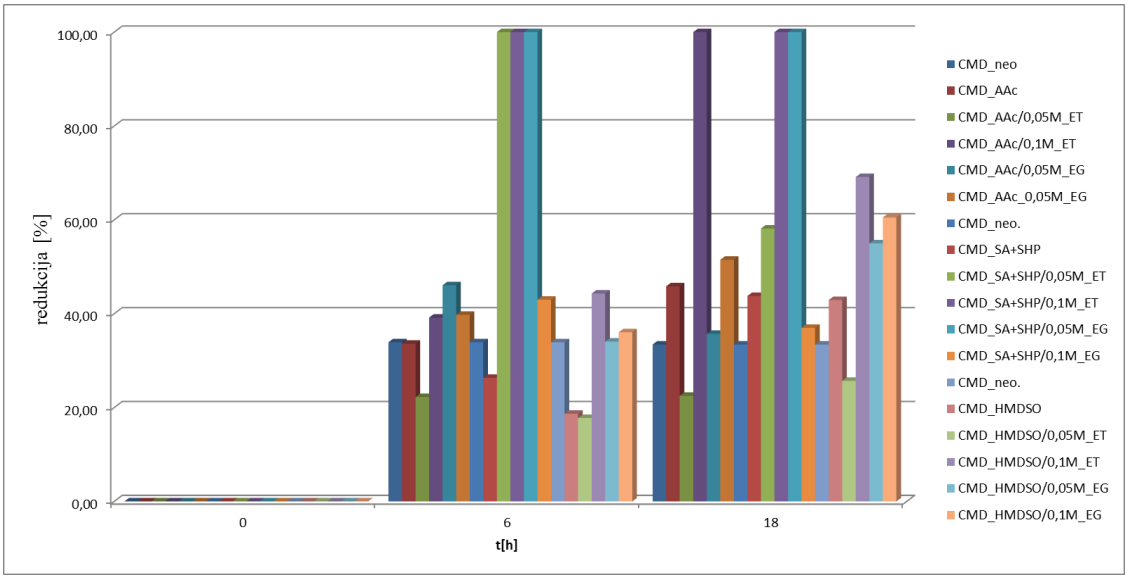
Slika 50. Usporedba postotne redukcije kolonija bakterija neobrađenog i obrađenih uzoraka liocelnih tkanina u vremenskim intervalima 0, 6 i 18 h na bakteriju *Staphylococcus aureus*

Tablica 7. Prikaz postotne redukcije kolonija bakterija u vremenu, *CFU* [%] kod neobrađenih i obrađenih modalnih tkanina inokuliranih s bakterijama *Escherichia coli* ATCC 10536 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

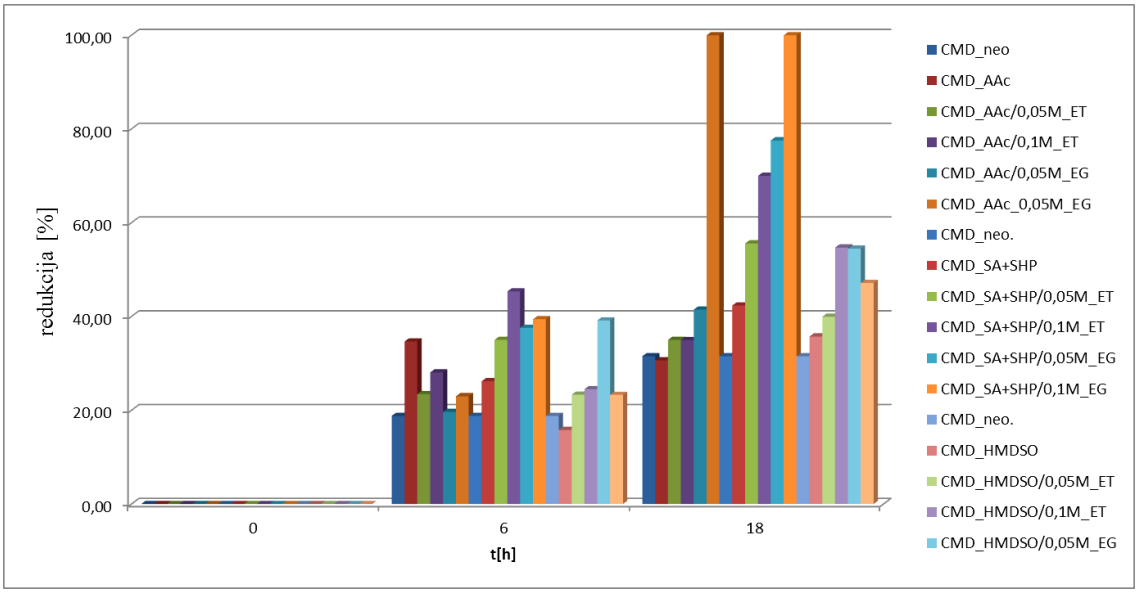
Obrada	***Redukcija CFU* [%]**					
	E.coli			***S.aureus***		
	0 h	**6 h**	**18 h**	**0 h**	**6 h**	**18 h**
CMD_neo	0,0	33,93	33,44	0,00	18,82	31,55
CMD_AAc	0,00	33,62	45,84	0,00	34,68	30,66
CMD_AAc/0,05M $AgNO_3$_ET	0,00	22,24	22,51	0,00	23,46	35,03
CMD_AAc/0,1M $AgNO_3$_ET	0,00	39,18	**100,00**	0,00	28,09	35,00
CMD_AAc/0,05M $AgNO_3$_EG	0,00	46,08	35,72	0,00	19,68	41,50
CMD_AAc/0,1M $AgNO_3$_EG	0,00	39,78	51,49	0,00	23,01	**100,00**
CMD_SA+SHP	0,00	26,33	43,78	0,00	26,21	42,37
CMD_SA+SHP/0,05M $AgNO_3$_ET	0,00	**100,00**	58,16	0,00	35,04	55,60
CMD_SA+SHP/0,1M $AgNO_3$_ET	0,00	**100,00**	**100,00**	0,00	45,36	70,01
CMD_SA+SHP/0,05M AgNO3_EG	0,00	**100,00**	**100,00**	0,00	37,61	77,59
CMD_SA+SHP/0,1M $AgNO_3$_EG	0,00	42,99	37,00	0,00	39,43	**100,00**
CMD_HMDSO	0,00	18,67	42,91	0,00	15,82	35,75
CMD_HMDSO/0,05M $AgNO_3$_ET	0,00	17,78	25,70	0,00	23,34	39,97
CMD_HMDSO/0,1M $AgNO_3$_ET	0,00	44,30	69,12	0,00	24,52	54,73
CMD_HMDSO/0,05M $AgNO_3$_EG	0,00	34,07	54,98	0,00	39,19	54,58
CMD_HMDSO/0,1M $AgNO_3$_EG	0,00	36,04	60,52	0,00	23,31	47,15

Na temelju dobivenih rezultata prikazanih u tab. 7. uočava se učinkovitost obrade sukcinskom kiselinom i srebrovim nitratom u etanolu i etilen-glikolu na maksimalnu redukciju bakterije E. coli nakon vremena inkubacije od 6 i 18h na uzorcima od modalnih vlakana. S. aureus pokazuje nešto veću otpornost na provedene obrade i razina antibakterijske učinkovitosti je nešto niža i kod modalnih vlakana. Kao i kod liocelnih vlakana i neobrađena modalna pokazuju antibakterijsku učinkovitost kod E. coli oko 33%, te za S. aureus od 18-31%.

Temeljem dobivenih rezultata vidljivo je da karboksilne kisleine i HMDSO pokazuju razinu antibakterijske učinkovitosti ali nedostatno bez primjene kemijskih sredstava na bazi metalnih iona kao što je srebro. Isto tako viša koncentracija sredstva (0,1M) je sigurnija u postizanju dobre razine antibakterijske učinkovitosti spram ispitivanih bakterijskih vrsta, iako rezultati nisu u potpunosti jednoznačni.



Slika 51. Usporedba postotne redukcije kolonija bakterija neobrađenog i obrađenih uzoraka modalnih tkanina u vremenskim intervalima 0, 6 i 18 h na bakteriju *Escherichia coli*



Slika 52. Usporedba postotne redukcije kolonija bakterija neobrađenog i obrađenih uzoraka modalnih tkanina u vremenskim intervalima 0, 6 i 18 h na bakteriju *Staphylococcus aureus*

5. ZAKLJUČCI

Analizom ispitivanih uzoraka liocelnih i modalnih tkanina predobrađenih kisikovom plazmom i obrađenih postupcima depozicije primjenom otopina srebrovog nitrata uz posrednike (akrilnu kiselinu, sukcinsku kiselinu i heksametildisiloksan), doneseni su sljedeći zaključci:

- kisikova plazma djeluje na modifikaciju površine ispitivanih tekstilnih materijala u optimalnim uvjetima obrade plazmom;
- SEM analizom uočavaju se promjene u strukturi površine vlakana pod utjecajem kisikove plazme, ali i nanesenih sredstava; plazma obrade djeluju na promjene na razini mikromorfologije u vidu povećanja hrapavosti i neravnomjernosti površine vlakana, koja je prije obrade kisikovom plazmom bila glatka i kod liocelnih i modalnih vlakana;
- provedenim obradama na tkaninama od liocelnih i modalnih vlakana s otopinama $AgNO_3$ (konc. 0,05M i 0,1M) u suštini je utvrđena bolja antibakterijska učinkovitost spram bakterija pri 0,1M koncentraciji otopina uz otapalo etanol za E. coli; dok je 100%-tna antibakterijska učinkovitost postignuta spram bakterije S. aureus s otopinom $AgNO_3$ u etilen-glikolu uz nižu koncentraciju i pri dužem vremenu inkubacije od 18 sati.
- obrade s karboksilnim kiselinama i HMDSO, postupcima u plazmi ali i postupkom iscrpljenja kupelji mogu pridonijeti boljem vezanju srebrovih iona na površinu liocelnih i modalnih vlakana i time pridonijeti boljoj razini mikrobiološke učinkovitosti uz nižu koncentraciju kemijskog sredstva.
- primjenom FTIR-ATR tehnike nisu uočene značajnije promjene funkcionalnih skupina celuloznih makromolekula nakon provedenih obrada osim kod obrada sa sukcinskom kiselinom gdje je utvrđeno da je došlo do reakcije esterifikacije i stvaranja karbonilnih skupina.
- minimalne inhibitorne koncentracije $AgNO_3$ kao antimikrobnog sredstva u različitim otapalima ukazuju na izvrsnu antimikrobnu učinkovitost već pri vrlo niskim koncentracijama;
- općenito se može zaključiti da rezultati pokazuju da se antimikrobna učinkovitost tekstilnih materijala od umjetnih celuloznih vlakana može postići pri niskim koncentracijama sredstva što je vrlo značajno zbog ekoloških, energetskih i

ekonomskih zahtjeva koji se danas postavljaju na određene skupine proizvoda koji ne zahtjevaju vrlo visoke zahtjeve u pogledu postojanosti i trajnosti.

6. LITERATURA

[1] http://www.azoo.hr/images/stories/dokumenti/Plazma-svjetlost-spektroskopija.pdf [02_08_2016]

[2] https://hr.wikipedia.org/wiki/Plazma_(fizika) Pristupljeno: [02_08_2016]

[3] Shishoo R.: Plasma technologies for textiles, Published by Woodhead Publising Limited in association with The Textile Institute, Abington Hall, Abington, Cambridge, England, (2007)

[4] Fridman, A.: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, New York, (2008)

[5] Čunko R. & Ercegović Ražić S.: Use of plasma Technology for modification of textiles, Annual 2010/2011 of the Croatian Academy of Engineering, 11, 199-212 (2012).

[6] http://www.hdwallpapers.in/purple_aurora_borealis-wallpapers.html Pristupljeno: [03_08_2016]

[7] https://hughsblog.wordpress.com/tag/aurora-australis/ Pristupljeno: [03_08_2016]

[8] Ercegović Ražić S. & Čunko R.: Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme, Tekstil Tekstil 58 (3) 55-74 (2009.)

[9] Stegmaier T. et. al.: Atmospheric pressure plasma systems: technologies for nano and micro coatings on textiles - chemical vapor deposition and thermal spraying, Institute for Textile Research and Process Engieering Denkendorf, Germany, AUTEX 2005, 60-64.

[10] http://www.me.ntut.edu.tw/introduction/teacher/lu/IC%20fabrication_GA/IC_ch07.pdf Pristupljen: [03.08.2016.]

[11] Buyle, G.: Nanoscale finishing of textiles via plasma treatment, Materials Technology 24 (2009) 1, 46-51.

[12] https://www.plasma.com/en/plasmatechnik/ Pristupljeno: [04_08_2016]

[13] https://hr.wikipedia.org/wiki/Plazma_(fizika) Pristupljeno: [02_08_2016]

[14] https://hughsblog.wordpress.com/tag/aurora-australis/ Pristupljeno: [03_08_2016]

[15] http://www.plasma.de/en/wage_labour/cleaning.html Pristupljeno: [25_10_2016]

[16] https://es.scribd.com/document/78643585/Cap-10 Pristupljeno: [25_10_2016]

[17] 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.

[18] Sparavigna, A.: Plasma treatment advantages for textiles, (2008), arXiv preprint arXiv:0801.3727.

[19] http://www.adhesivesmag.com/articles/83423-applications-for-plasma-surface-treatment-in-the-medical-industry Pristupljeno: [25_10_2016]

[20] Ercegović Ražić S. i sur.: Primjena niskotlačne plazme u antimikrobnoj modifikaciji celuloznih tkanina srebrovih spojeva, Tekstil 60 (9) 413-426 (2011.)

[21] M. M. Radetić et al.: Modificiranje vune niskotemperaturnom plazmom, Tekstil 54, (6) 266-278, (2005)

[22] Chunxia W., Qiu Y.: Influence of processing parameters on penetration of active species in atmospheric pressure plasma jet in wool fabrics, 3rd International textile, clothing & design conference - Magic World of Textiles, October 08th to 11th 2006, Dubrovnik, Croatia, 366-371.

[23] Rauscher, H., et. al. : Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces: Food, Biomedical and Textile Applications, (2010), John Wiley & Sons.

[24] Čunko R., Andrassy M.: Vlakna, Zrinski d.d., Zagreb, 2005.

[25] Hamerli, P.: Plasma aminofunctionalisation of polymeric membrane surfaces for tissue engineering applications, Dissertation (2004), Univesity of Veszprem.

[26] Morent, R. et. al.: Non-thermal plasma treatment of textiles, Surface and coatings technology, 202 (2008) 14, 3427-3449.

[27] Poll H. U. et. al.: Penetration of plasma effects into textile structures, Surface and Coatings Technology, 142 (2001), 489-493.

[28] Grancarić A., Soljačić I., Katović D., Osnove oplemenjivanja tekstila, Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1994.

[29] Duraković S.: Prehrambena mikrobiologija, Medicinska naklada, Zagreb, 1991.

[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).

[31] 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.

[32] Duraković S., Priručnik za rad u mikrobiološkom labaratoriju, Medicinska naklada, Zagreb, 1991.

[33] http://aegistg.com/advanced-technologies/ [25_10_2016]

[34] https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4529465/ [25_10_2016]

[35] http://bmcmicrobiol.biomedcentral.com/articles/10.1186/1471-2180-13-47 [25_10_2016]

[36] Emsley John, Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb 2005.

[37] Filipović I. i Lipanović S.: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb 1995.

[38] http://www.nature.com/news/silver-makes-antibiotics-thousands-of-times-more-effective-1.13232 [25_10_2016]

[39] Onsuratoom S. et. al.: Silver loading on dbd plasma-modified woven pet surface for antimicrobial property improvement, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **30** (2010) 1, 191-206.

[40] Čunko R.: Proces proizvodnje kemjskih vlakana, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 1993.

[41] http://www.lenzing-fibers.com/en/lenzing-modal/ [19_09_2016].

[42] Singha, K.: Importance of the Phase Diagram in Lyocell Fiber Spinning, International Journal of Materials Engineering, 2, (3) 10-16 (2012).

[43] http://www.wikiwand.com/sr/N-Metilmorfolin_N-oksid [3_10_2016].

[44] http://lenzinginnovation.lenzing.com/fileadmin/template/pdf/Texworld_USA_July_2010/13_July_2010_03pm_micro_tencel.pdf [3_12_2016].

[45] …..: Prednosti uporabe sredstva Silverplus® za higijensku obradu tekstilija prema konceptu tvrtke Rudolf Chemie, Tekstil 57 (8) 425-428 (2008.)

[46] http://www.rudolf-duraner.com.tr/en/technology/silverplusr.html [29_3_2016].

[47] http://nsti.org/publications/Nanotech/2005/pdf/198.pdf

[48] Parikh D.V. et al.: Antimicrobial Silver/Sodium Carboxymethyl Cotton Dressings for Burn Wounds, Textile Rescearch Journal 75 (2), 134-138 (2005).

[49] Yazdanshenas M. E. et al.: A New Method Based on Exhaustion for Immobilization of Silver Nanoparticles on The Surface of Cotton Fabrics, Asian Journal of Chemistry 21 (7), 5741-5748 (2009).

[50] Farouk A. et al.: Sol-Gel derived inorganic-organic hybrid polymers filled with ZnO nanoparticles as UV protection finish for texstiles, AUTEX Research Journal, Vol. 10, No.3, 2010.

[51] 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 (2) 187-192 (2007).

[52] Dubas S. T. et al.: Layer-by-Layer Deposition of Antimicrobial Silver Nanoparticles on Textile Fibers, Colloids and Surfaces, A Physicochemical and Engineering Aspects 289 (1-3), 105-109 (2006).

[53] Qing L. F. et al.: A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus, J Biomed Mater Res., 52 (4), 662-8, (2000).

[54] http://www.openwetware.org/wiki/IGEM:IMPERIAL/2009/M3/Assays/ColonyForming Units, [07_04_2017].

[55] Peran J.: Primjena plazme u svrhu postizanja antibakterijskih svojstava celuloznih materijala, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 2014.

[56] Tomšić B. i sur.: Uporaba ATR-IR spektroskopije pri proučevanju strukturnih sprememb celuloznih vlaken, *Tekstilec*, **50** (2007) 1-3, 3-15.

[57] 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.