

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ana D. Kramar

**MODIFIKOVANJE POVRŠINE
CELULOZNIH VLAKANA PRIMENOM
DIELEKTRIČNOG BARIJERNOG
PRAŽNENJA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ana D. Kramar

**SURFACE MODIFICATION OF
CELLULOSE FIBERS USING
DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015.

Mentor:

dr Mirjana Kostić, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

dr Bratislav Obradović, van. prof.
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Koviljka Asanović, van. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Suzana Dimitrijević, van. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Svjetlana Janjić, docent
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija je urađena u laboratorijama Katedre za tekstilno inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta i Laboratoriji za fiziku i tehnologiju plazme Fizičkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Pojedine analize su urađene u saradnji sa: Fizičkim fakultetom, Katedrom za biohemijско inženjerstvo i biotehnologiju TMF-a, Centrom za hemiju IHTM-a u Beogradu, Jožef Stefan Institutom u Ljubljani i “Christian Doppler Laboratory for Advanced Cellulose Chemistry and Analytics” BOKU univerziteta u Beču. Rad na doktorskoj disertaciji je proistekao iz rada na projektu koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Posebnu i neprocenjivu zahvalnost dugujem mom mentoru, dr Mirjani Kostić, red. prof. TMF-a, na ukazanom poverenju, neprocenjivoj podršci i pomoći, stručnoj i prijateljskoj saradnji tokom svih faza izrade doktorske disertacije, kao i na vremenu i predanosti mom celokupnom naučno-istraživačkom radu;

Veliko hvala dr Bratislavu Obradoviću, van. prof. Fizičkog fakulteta, na stručnim savetima, idejama, poverenju i nesebičnoj pomoći tokom svih faza izrade doktorske disertacije;

Iskreno se zahvaljujem dr Koviljki Asanović, van. prof. TMF-a, na izuzetnoj podršci, pomoći i savetima tokom izrade i finalizacije doktorske disertacije;

Veliko hvala dr Suzani Dimitrijević, van. prof. TMF-a, na pomoći, korisnim savetima i sugestijama tokom eksperimentalnog rada i finalizacije doktorske disertacije;

Zahvaljujem se dr Svjetlani Janjić, docentu Tehnološkog fakulteta u Banja Luci, na stručnim savetima prilikom finalizacije doktorske disertacije i učešću u Komisiji;

Takođe se zahvaljujem dr Miloradu Kuraici, red. prof. Fizičkog fakulteta, na iskrenoj podršci, savetima i pomoći tokom izrade doktorske disertacije;

Posebnu zahvalnost dugujem dr Antje Potthast, prof. BOKU u Beču, Katedra za Hemiju bioobnovljivih sirovina, koja mi je omogućila da tokom boravka u “Christian Doppler Laboratory for Advanced Cellulose Chemistry and Analytics”, steknem neprocenjivo profesionalno iskustvo u analizi celuloze GPC-MALLS metodom;

Iskreno se zahvaljujem na prijateljskoj saradnji i stručnoj pomoći prilikom analiza dr Andrijani Žekić, docentu Fizičkog fakulteta (SEM), dr Biljani Dojčinović, višem naučnom saradniku IHTM-a Centra za Hemiju (ICP-OES), dr Ivanu Belči, van. prof. Fizičkog fakulteta (AFM), mr Katarini Mihajlovska, istraživaču saradniku TMF-a (ispitivanje antimikrobnih svojstava), dr Alenki Vesel, Jožef Stefan Institut u Ljubljani (XPS), dr Nini Radić i dr Vadym Prysiashnyi, sa Masaryk Univerziteta u Češkoj, dr Sonja Schiehser, stručnom saradniku u “Christian Doppler Laboratory for Advanced Cellulose Chemistry and Analytics” (GPC-MALLS), dr Ute Henniges, sa BOKU u Beču (ATR-FTIR).

Veliko hvala nastavnicima, istraživačima i tehničaru sa Katedre za tekstilno inženjerstvo TMF-a, kao i kolegama iz Laboratorije za fiziku i tehnologiju plazme, Fizičkog fakulteta, na podršci, interesovanju i pomoći tokom eksperimentalnog rada na doktorskoj disertaciji;

Veliku zahvalnost dugujem prijateljima i porodici na podršci, savetima i strpljenju koje su mi pružili tokom izrade ove doktorske disertacije; posebno zahvaljujem bratu Vladimiru, snaji Vanji i bratanici Mii, na podršci i trenucima predaha tokom izrade doktorske disertacije uz koje je sve bilo mnogo lakše i lepše; najveću zahvalnost dugujem Velimiru, na ljubavi, neprocenjivoj pomoći i bezgraničnom strpljenju, uz čiju podršku radim ono što volim i bez koga moj privatni i profesionalni život ne bi bio isti.

Na kraju, neizrecivu zahvalnost dugujem mojim roditeljima, na beskrajnoj ljubavi, divnom, srećnom detinjstvu i odrastanju, zahvaljujući kojima sam se formirala i profesionalno i kao ličnost.

Ovu doktorsku disertaciju posvećujem mami Biljani i tati Draganu!

Nomenklatura

% (w/v)		masena koncentracija
AFM	atomic force microscopy	mikroskopija atomskih sila
APGD	atmospheric pressure glow discharge	tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku
ATR-FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy - attenuated total reflectance	infracrvena spektroskopija sa <i>Fourier</i> -ovom transformacijom- prigušena totalna refleksija
CA	static contact angle	statički ugao kvašenja
CCOA	carbazole-carbonyl-oxamine	karbazol-9-karboksilna kiselina [2-(aminooksi-etoksi)etoksi]amid
Cell	cellulose	celuloza
C=O		karbonilne grupe
Co		pamuk
COOH		karboksilne grupe
CV		viskoza
DMAc	dimethylacetamide	N, N-dimetilacetamid
DBD	dielectric barrier discharge	dielektrično barijerno pražnjenje
DP	degree of polymerization	stepen polimerizovanja
DS	degree of substitution	stepen supstitucije
EDX	energy dispersive x-ray analysis	energetski disperzivna spektroskopija X-zračenja
FDAM	9H-fluoren-2-yl-diazomethane	9H-fluoren-2-il-diazometan
GPC	gel permeation chromatography	gel propusna hromatografija
HBI	hydrogen bond intensity	intenzitet vodoničnih veza
ICP-OES	inductively coupled plasma-optical emission spectrometry	induktivno spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom
LOI	lateral order index	indeks bočne sredenosti
MALLS	multiple angle laser light scattering	detektor višeugaonog rasejanja laserske svetlosti
MBC	minimum biocidal concentration	minimalna biocidna koncentracija
MIC	minimum inhibitory concentration	minimalna inhibitorna koncentracija
M_n		srednja numerička molekulska masa
M_w		srednja masena molekulska masa
MWD	molecular weight distribution	raspodela molekulskih masa
N ₂ (A)		metastabilni molekul azota
NP	nanoparticles	nanočestice
OH		hidroksilne grupe
PDI	polydispersity index	indeks polidisperznosti
R		refleksija
R_x		zapreminska električna otpornost uzorka, Ω
R^2		koeficijent determinacije linearne regresije
REG	reducing end groups	redukujuće krajnje grupe
SEM	scanning electron microscopy	skenirajuća elektronska mikroskopija
SZV		sposobnost zadržavanja vode, %
TCI	total crystallinity index	indeks kristalnosti
w		sadržaj vlage, %
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy	rendgen-indukovana fotoelektronska spektroskopija
ρ		specifična zapreminska električna otpornost uzorka, $\Omega \cdot \text{cm}$

– REZIME –

U teorijskom delu doktorske disertacije sistematizovani su najznačajniji literaturni podaci vezani za strukturu i reaktivnost celuloze i celuloznih vlakana. Posebna pažnja je posvećena mogućnostima modifikacije celuloznih vlakana sa akcentom na sve više zastupljeno korišćenje netermalne plazme u obradi celuloznih tekstilnih materijala. Dat je uporedni pregled karakteristika uređaja za dobijanje netermalne plazme kao i karakteristika same plazme dobijene u različitim konfiguracijama i tehničkim rešenjima. Posebna pažnja je posvećena dielektričnom barijernom pražnjenju (DBD), kao trenutno najperspektivnijoj tehnici dobijanja plazme na atmosferskom pritisku imajući u vidu potencijalnu primenu u obradi tekstilnih materijala. Proučeni su literaturni navodi i sistematizovani rezultati drugih istraživačkih grupa dobijeni proučavanjem interakcije tekstilnih materijala sa DBD-em u različitim gasovima (vazduh, azot i kiseonik).

U eksperimentalnom delu doktorske disertacije proučavan je uticaj DBD-a na strukturu, svojstva i reaktivnost prirodnih i regenerisanih celuloznih vlakana, odnosno pamuka i viskoze. Kao izvor plazme, korišćena su dva uređaja, prvi u kome se kao radni gas koristi vazduh, uz dodatak zeolita u radno polje pražnjenja radi kontrole vlažnosti prilikom pražnjenja i u kome razmak između elektroda iznosi 3 mm; drugi koji pruža mogućnost obrade u različitim gasovima, od kojih su korišćeni vazduh, azot i kiseonik i gde je razmak između elektroda podešen na 0,5 mm u cilju dobijanja homogenijeg pražnjenja. Nakon modifikovanja DBD-em ispitivane su morfološke promene (SEM, AFM), promene u strukturi uzorka (GPC-MALLS), promene u strukturi površine uzorka (ATR-FTIR, XPS), promene u sorpcionim svojstvima (brzina kvašenja, sadržaj vlage, sposobnost zadržavanja vode). Na odabranim uzorcima vršena je sorpcija srebra, bakra i cinka, u cilju dobijanja biološki aktivne celuloze. Utvrđeno je da predtretman DBD-em poboljšava sorpciju pomenutih jona u uzorcima, shodno čemu je i antimikrobna aktivnost poboljšana. Takođe, uvođenjem jona Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} snižava se specifična zapreminska električna otpornost uzoraka, što je takođe eksperimentalno utvrđeno. Starenje uzoraka nakon tretiranja plazmom dovodi do povećane sorpcije jona metala što može imati značajnu ulogu u industrijskoj primeni. Pored povećane sorpcije, utvrđena je i selektivnost u antimikrobnoj aktivnosti prema određenim patogenima u

zavisnosti od vremena starenja nakon tretiranja plazmom koje prethodi sorpciji metala iz vodenih rastvora.

Kao posledica delimičnog uklanjanja primarnog zida sa pamučnih vlakana tokom obrade plazmom u kiseoniku, došlo je do značajnog poboljšanja rastvorljivosti pamučnih vlakana u sistemu DMAc/LiCl. Istovremeno, modifikovan je postupak rastvaranja vlakana viskoze u pomenutom sistemu čime se pruža mogućnost nesmetanog rastvaranja vlakana viskoze bez destrukcije celuloznih lanaca.

Veoma značajnom se pokazala obrada celuloze u DBD-u sa azotom kao radnim gasom, pri čemu su dobijena multifunkcionalna svojstva ispitivanih celuloznih vlakana. Visokofunkcionalizovana površina vlakana utiče na redukovanje jona srebra te dolazi do *in situ* formiranja čestica nanometarskih dimenzija nakon sorpcije jona srebra na modifikovanim uzorcima. Takođe, uz obradu jonima bakra, na površini vlakana viskoze nakon obrade DBD plazmom u N₂ i nakon sorpcije jona kalcijuma, dolazi do formiranja mikročestica bakra zvezdastog oblika. Mikročestice su nastale spajanjem mikropločica bakra i vezane za funkcionalizovanu površinu vlakana pokazale su odličnu stabilnost pri pranju. Celulozna vlakna, nakon obrade plazmom u N₂, pokazuju smanjenu hidrofilnost i smanjenu moć sorpcije metalnih jona što je direktna posledica ablacije hidroksilnih grupa sa površine materijala pomoću plazme, bez narušavanja drugih značajnih sorpcionih svojstava (sposobnosti zadržavanja vode, sadržaja vlage). Uprkos smanjenoj sorpciji jona metala, antimikrobna aktivnost uzoraka obrađenih u DBD plazmi u N₂ ostaje skoro nepromenjena. Posebno je značajno što se kod uzoraka viskoze nakon tretiranja pomoću N₂ DBD i jonima bakra javlja takozvani efekat „latice ruže” (eng. petal effect), gde se kapi vode zadržavaju na površini materijala bez kvašenja. Predloženi način obrade omogućava dobijanje hidrofobnog materijala korišćenjem netoksičnih hemikalija tokom jednostavnog postupka modifikovanja.

Ključne reči: celulozna vlakna, pamuk, viskoza, modifikovanje, DBD plazma, joni metala, biloški aktivna vlakna, O₂ plazma, N₂ plazma

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo
Uža naučna oblast: Tekstilno inženjerstvo
UDK broj: 66-96-037.45:537.5

– ABSTRACT –

In the theoretical part of doctoral dissertation, the most significant literature data concerning cellulose structure and properties have been systematically reviewed. Special attention has been given to the possibilities of cellulose fibers modification with an emphasis on more and more popular use of non-thermal plasma for cellulosic textile materials treatment. Comparative overview of various devices and characteristics of non thermal plasmas, obtained in different device configuration and technical characteristics, is given. Having in mind potential industrial application, special attention is devoted to the most perspective technique for obtaining atmospheric pressure plasma, so called dielectric barrier discharge (DBD). Literature data and results from other research groups regarding interaction of textile materials with DBD obtained in various gasses (air, nitrogen and oxygen) were studied systematically.

The influence of DBD treatment on the structure, properties and reactivity of natural and regenerated cellulose fibers, i.e. cotton and viscose, was studied in the experimental part of doctoral dissertation. Two types of devices were used as plasma source; first device was operating in atmospheric air, with addition of zeolite granules in the field of discharge for the humidity control during the discharge and in which electrode gap was 3 mm; second device offers possibility of using different gasses for treatment, of which air, nitrogen and oxygen were used and electrode gap was 0.5 mm for obtaining more homogenous discharge. After DBD treatment, morphological changes (SEM, AFM), changes in the samples structure (GPC-MALLS), surface changes (ATR-FTIR, XPS), changes in sorption properties (wettability, moisture sorption, water retention value) have been investigated. On the chosen samples, a sorption of silver, copper and zinc has been performed in order to obtain biologically active cellulose. It was found that DBD pretreatment significantly improves sorption of aforementioned ions, and consequently, the antimicrobial activity is also improved.

Also, addition of Ag^+ , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions to the cellulose leads to a decrease of volume resistivity of samples which was also measured. The ageing of samples after plasma treatment leads to improved sorption of metal ions and this can have serious impact in industrial application. Beside improved sorption of ions, selectivity of antimicrobial activity against specific pathogens has been determined and found to be

dependent on days of ageing after the plasma treatment which precedes sorption of metals from aqueous solution.

As a consequence of partial removal of primary wall in cotton fibers during plasma treatment in oxygen, significant improvement of solubility was achieved in DMAc/LiCl solvent. At the same time, the standard procedure of viscose dissolution in the above mentioned solvent has been modified which provided easier dissolution of viscose fibers without destruction of cellulose chains.

Cellulose treatment in nitrogen DBD proved to be a very significant for obtaining multifunctional properties of cellulose fibers. Highly functionalized surface of fibers induces reduction of silver ions on modified samples and *in situ* formation of silver particles of nanometer size. Also, treatment with copper ions, after N₂ DBD plasma treatment and calcium sorption, leads to the formation of star-shaped microparticles of copper on the viscose fibers surface. Microparticles were formed by assembling of trigonal microplates of copper and bonded to the functionalized surface of fibers exhibited excellent stability toward washing. Cellulose fibers, after nitrogen plasma treatment, show reduced hydrophilicity and reduced ability to bind metal ions from solution which is direct consequence of etching and ablation of hydroxyl groups from the surface of fibers using plasma, without significant deterioration of other sorption properties (water retention value, moisture sorption). However, antimicrobial activity of samples treated in N₂ DBD plasma, despite decreased metal ions sorption, remains almost unchanged, with a much lower consumption of ions. Especially significant result is the appearance of so called “petal effect” after N₂ DBD treatment of viscose with subsequent sorption of copper, when during wetting of modified viscose, a drop of water sticks to the surface. Proposed procedure enables obtaining hydrophobic material using non-toxic chemicals during simple process of modification.

Keywords: *cellulose fibers, cotton, viscose, modification, DBD plasma, metal ions, biologically active fibers, O₂ plasma, N₂ plasma*

Scientific field: Technological engineering
Special topics: Textile engineering
UDC number: 66-96-037.45:537.5

SADRŽAJ:

UVOD	xi
-------------------	-----------

I TEORIJSKI DEO

1. STRUKTURA I SVOJSTVA CELULOZE I CELULOZNIH VLAKANA	1
--	----------

1.1. Molekulska struktura celuloze.....	2
1.2. Nadmolekulska struktura celuloze	3
1.3. Struktura i svojstva pamuka i viskoze	5
1.4. Reaktivnost celulozних vlakana	10
1.4.1. Interakcija sa vodom i bubrenje.....	10
1.4.2. Interakcija sa alkalijama-mercerizovanje	11
1.4.3. Rastvaranje celuloze	11
1.4.4. Degradacija celuloze.....	15
1.4.4.1. Hemijska degradacija	16
1.4.4.2. Mehanička degradacija	17
1.4.4.3. Termička degradacija - piroliza.....	17
1.4.4.4. Degradacija elektromagnetnim zračenjem	18
1.4.5. Tipične hemijske reakcije celuloze.....	19
1.5. Modifikovanje i funkcionalizacija celulozних materijala	21

2. MODIFIKOVANJE TEKSTILNIH MATERIJALA PLAZMOM.....	23
--	-----------

2.1. Netermalna plazma na atmosferskom pritisku	25
2.1.1. Korona	27
2.1.2. Dielektrično barijerno pražnjenje	27
2.1.3. Homogeno tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku	31
2.2. Obrada tekstilnih materijala pomoću atmosferskog DBD-a u različitim gasovima	32
2.2.1. DBD u vazduhu	35

2.2.2. DBD u azotu	38
2.2.3. DBD u kiseoniku	41
3. MODIFIKOVANJE TEKSTILNIH MATERIJALA METALIMA	45
3.1. Mehanizmi vezivanja metala za celulozna vlakna	47
3.1.1. Vezivanje srebra za celulozna vlakna.....	47
3.1.2. Vezivanje bakra za celulozna vlakna.....	51
3.1.3. Vezivanje cinka za celulozna vlakna.....	55
3.1.4. Vezivanje kalcijuma za celulozna vlakna.....	58
3.2. Biološki aktivna vlakna na bazi celuloze modifikovane metalima	59
3.2.1. Dobijanje antimikrobnih vlakana sa srebrom.....	63
3.2.2. Dobijanje antimikrobnih vlakana sa bakrom.....	67
3.2.3. Dobijanje antimikrobnih vlakana sa cinkom	68
3.3. Upotreba metala za smanjenje električne otpornosti vlakana	69
II EKSPERIMENTALNI DEO	
4. EKSPERIMENTALNI MATERIJAL.....	75
4.1. Celulozni supstrati	75
4.2. Hemikalije	76
4.3. Indikatorski mikroorganizmi i hranljive podloge	77
5. POSTUPCI MODIFIKOVANJA CELULOZNIH VLAKANA	78
5.1. Modifikovanje dielektričnim barijernim pražnjenjem.....	78
5.2. Sorpcija jona srebra, bakra, cinka i kalcijuma.....	82
6. METODE KARAKTERIZACIJE CELULOZNIH UZORAKA	83
6.1. Dovodjenje uzoraka i epruveta u standardno stanje	83
6.2. Određivanje sadržaja vlage.....	83
6.3. Određivanje sposobnosti zadržavanja vode.....	83
6.4. Određivanje brzine kvašenja	84

6.5. Određivanje stepena hidrofobnosti	85
6.6. Ispitivanje morfologije uzoraka (optička mikroskopija, SEM, AFM)	86
6.7. Ispitivanje promena hemijskog sastava površine i celih vlakana	87
6.7.1. XPS analiza površine uzoraka	87
6.7.2. ATR-FTIR analiza površine uzoraka i određivanje kristalnosti uzoraka	87
6.7.3. GPC-MALLS analiza sa CCOA i FDAM metodologijom.....	88
6.8. Određivanje količine jona metala u uzorcima	90
6.8.1. ICP-OES analiza.....	90
6.8.2. Analitičke metode - volumetrijske titracije	91
6.9. Određivanje inhibitorne aktivnosti uzoraka prema indikatorskim mikroorganizmima i postojanosti antimikrobne obrade	93
6.10. Određivanje specifične zapreminske električne otpornosti	93

III REZULTATI I DISKUSIJA

7. MODIFIKOVANJE CELULOZNIH VLAKANA DIELEKTRIČNIM

BARIJERNIM PRAŽNENJEM U VAZDUHU (UREĐAJ I).....96

7.1. Kvašenje i sorpciona svojstva nemodifikovanih i modifikovanih celulozних vlakana.....	96
7.2. Morfološke karakteristike nemodifikovanih i modifikovanih celulozних vlakana	102
7.3. Strukturne i hemijske karakteristike nemodifikovanih i modifikovanih celulozних vlakana.....	103
7.3.1. XPS analiza površine celulozних vlakana.....	103
7.3.2. ATR-FTIR analiza celulozних vlakana.....	107
7.3.3. GPC – MALLS analiza celulozних vlakana	110
7.4. Sorpcija Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ i Ca ²⁺ jona pomoću nemodifikovanih i modifikovanih celulozних vlakana	116

7.5. Antimikrobna aktivnost modifikovanih celuloznih vlakana sa vezanim Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} jonima.....	119
7.6. Uticaj modifikovanja na specifičnu zapreminsku električnu otpornost celuloznih tekstilnih materijala	122
7.6.1. Uticaj modifikovanja DBD-em i vezivanja Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na specifičnu zapreminsku električnu otpornost viskoze	124
7.6.2. Uticaj modifikovanja DBD-em i vezivanja Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na specifičnu zapreminsku električnu otpornost pamuka.....	128
7.7. Uticaj starenja na celulozna vlakna modifikovana dielektričnim barijernim pražnjenjem u uređaju I	132
7.7.1. Uticaj starenja na kapilarnost DBD modifikovanih celuloznih vlakana	132
7.7.2. Uticaj starenja na sorpciju Ag^+ i Cu^{2+} jona DBD modifikovanim celuloznim vlaknima	134
7.7.3. Uticaj starenja na antimikrobnu aktivnost DBD modifikovanih celuloznih vlakana sa vezanim Ag^+ i Cu^{2+} jonima.....	138
8. MODIFIKOVANJE CELULOZNIH VLAKANA DIELEKTRIČNIM BARIJERNIM PRAŽNENJEM U VAZDUHU, KISEONIKU I AZOTU (UREĐAJ II)	145
8.1. Kvašenje i sorpciona svojstva modifikovanih celuloznih vlakana.....	145
8.2. Morfološke karakteristike modifikovanih celuloznih vlakana	151
8.3. Strukturne i hemijske karakteristike modifikovanih celuloznih vlakana	155
8.3.1. XPS analiza površine modifikovanih celuloznih vlakana	155
8.3.2. ATR-FTIR analiza modifikovanih celuloznih vlakana	160
8.3.3. GPC-MALLS analiza modifikovanih celuloznih vlakana.....	162
8.3.3.1. Uticaj modifikovanja DBD-em na rastvorljivost vlakana pamuka u DMAc/LiCl.....	172
8.4. Interakcija Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Ca^{2+} jona i celuloznih vlakana modifikovanih u DBD uređaju II	175

8.4.1. Sorpcija jona srebra i cinka modificovanim celuloznim vlaknima	175
8.4.1.1. <i>In situ</i> sinteza čestica srebra nanometarskih dimenzija na celuloznim vlaknima modificovanih dielektričnim barijernim pražnjenjem u azotu	177
8.4.2. Sorpcija jona kalcijuma i bakra modificovanim celuloznim vlaknima.....	179
8.4.2.1. <i>In situ</i> sinteza mikročestica bakra na celuloznim vlaknima pomoću dielektričnog barijernog pražnjenja u azotu i kombinovane sorpcije bakra i kalcijuma	180
8.4.2.2. Dobijanje superhidrofobnog efekta „latice ruže” na vlaknima viskoze modificovanih pomoću DBD-a u azotu i naknadnim vezivanjem Cu^{2+} jona...	187
8.5. Antimikrobna aktivnost modificovanih celuloznih vlakana sa vezanim Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} jonima.....	190
8.6. Uticaj modificovanja DBD-em i vezivanja Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na specifičnu zapreminsku električnu otpornost celuloznih tekstilnih materijala	193
8.7. Uticaj starenja na celulozna vlakna modificovana dielektričnim barijernim pražnjenjem u uređaju II.....	199
8.7.1. Uticaj starenja na kvašenje DBD modificovanih celuloznih vlakana	199
8.7.2. Uticaj starenja na sorpciju Ag^+ jona i antimikrobnu aktivnost DBD modificovanih celuloznih vlakana.....	200
ZAKLJUČAK	203
LITERATURA	208

UVOD

Celulozna vlakna se, zbog svojih jedinstvenih hemijskih i fizičko-mehaničkih karakteristika i rasprostranjenosti, sve više koriste kao polazna sirovina za dobijanje funkcionalnih vlakana specijalnih svojstava. Usled dobre reaktivnosti i širokog spektra reakcija kojima podležu, za celulozna vlakna se, u izvornom ili modifikovanom obliku, mogu vezati različiti preparati koji im pružaju namensku funkciju, a posebnu pažnju privlači obrada celuloznih materijala jonima i nanočesticama metala čime se dobija antimikrobni tekstilni materijal širokog spektra dejstva.

Predtretman celuloznih materijala se uglavnom obavlja u cilju poboljšanja sorpcionih svojstava za različite namene, kao što je recimo poboljšana sorpcija i vezivanje antimikrobnih preparata za vlakna ili povećanje sorpcione moći celuloze za upotrebu u oblasti higijenskog i medicinskog tekstila. Konvencionalni postupci modifikacije celuloze se baziraju na hemijskim reakcijama oksidacije, esterifikacije i sličnih reakcija gde se menja struktura celuloze i gde se uvode nove funkcionalne grupe. Međutim, korišćenje konvencionalnih postupaka modifikovanja neretko dovodi do značajnog narušavanja nadmolekulske strukture i pogoršanja drugih, posebno fizičko-mehaničkih svojstava celuloze.

U protekloj deceniji, sve više je zastupljeno istraživanje u oblasti primene gasova u stanju plazme za tretiranje tekstilnih materijala. Iako je primena plazme za obradu mikročipova i elektronskih kola već uveliko prisutna više od 50 godina, primena u tekstilnoj industriji je relativno nova. Transfer tehnologije na industrijski nivo je još uvek komercijalno nedostupan, iako postoje već značajni, obećavajući rezultati istraživanja na laboratorijskom nivou.

Princip tretiranja tekstilnih materijala plazmom je izuzetno pogodan za očuvanje glavnih karakteristika materijala, jer se prilikom tretiranja plazmom obrađuje samo površina materijala, dok unutrašnja struktura ostaje nepromenjena. Potrebno je naglasiti da se najveći broj istraživanja i trenutno dostupnih naučnih rezultata, odnosi na tretman materijala plazmom na sniženom pritisku, s obzirom da se parametri plazma pražnjenja na sniženom pritisku lakše kontrolišu u poređenju sa plazmom dobijenom na atmosferskom pritisku. Sa druge strane, korišćenje uređaja za dobijanje plazme na

atmosferskom pritisku prilikom obrade materijala, olakšalo bi uvođenje novih tehnologija u već postojeća industrijska postrojenja. Jedan od načina dobijanja plazme na atmosferskom pritisku je pomoću dielektričnog barijernog pražnjenja (DBD). Ova konfiguracija ima dosta prednosti u odnosu na slične uređaje koji takođe rade na atmosferskom pritisku (poput korone i homogenog tinjavog pražnjenja) jer se u dosadašnjim istraživanjima pokazalo da su efekti obrade homogeniji (u poređenju sa koronom) i uređaj je fleksibilniji sa aspekta mogućnosti korišćenja različitih gasova (za razliku od homogenog tinjavog pražnjenja gde tehnološki parametri uređaja omogućavaju korišćenje za sada samo helijuma, što je ekonomski neisplativo).

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su usmerena na funkcionalizaciju celuloze plazmom dobijenom pomoću dielektričnog barijernog pražnjenja na atmosferskom pritisku. Kao supstrat korišćene su dve vrste celulozne tkanine, pamučna i viskozna. Izbor pomenutih materijala izvršen je kako zbog mogućnosti komparacije uticaja postupka modifikovanja na dve različite vrste celuloznih vlakana i njihovih karakteristika, u pogledu fizičko-mehaničkih, hemijskih i komfornih svojstava, tako i zbog nedostatka naučnih podataka o uticaju atmosferske plazme u različitim gasovima na vlakna pamuka i, u većoj meri, na vlakna viskoze. Od radnih gasova u DBD-u korišćeni su vazduh, kiseonik i azot. Po prvi put za tretiranje tekstilnih celuloznih materijala korišćena je posebna konfiguracija DBD uređaja koja podrazumeva mali razmak između elektroda (reda veličine debljine tekstilnog materijala), veoma nisku frekvenciju naizmjenične struje (50 Hz) i vrlo kratka vremena obrade (nekoliko desetina sekundi). Na ovaj način, proučen je uticaj različitih gasova na promene u morfologiji i hemijskom sastavu površine vlakana, kao i promene sorpcionih svojstava tkanina nakon obrade plazmom.

Usled različitih svojstava plazma pražnjenja u pomenutim gasovima, promene na vlaknima su veoma različite, a takođe utvrđeno je i da uprkos istom molekulskom sastavu, plazma drugačije stupa u interakciju sa celulozom I i celulozom II, odnosno sa prirodnim i regenerisanim celuloznim vlaknima. Komparativna analiza strukture i svojstava prirodnih i regenerisanih celuloznih vlakana modifikovanih DBD plazmom doprinela je unapređenju fundamentalnih znanja o nadmolekulskoj strukturi i reaktivnosti celuloze I i II. Promene u strukturi celuloze su praćene kroz tri nivoa organizovanosti, površinski analizom XPS (dubine oko 5 nm), zatim FTIR analizom u

ATR modu (do 2 μm), pri čemu je određen i indeks kristalnosti uzoraka, i zaključno sa analizom GPC u sprezi sa metodom markiranja funkcionalnih grupa, gde je dobijen profil raspodele funkcionalnih grupa po molekulskoj masi u celom uzorku.

Kao posledica površinskog modifikovanja celuloznih vlakana, utvrđena je promena sorpcionih svojstava kroz promenu brzine kvašenja, sadržaja vlage i sposobnosti zadržavanja vode. Pored strukturnih promena utvrđene su i morfološke promene praćene SEM i AFM tehnikama mikroskopiranja u vidu povećanja hrapavosti površine vlakana.

Nakon obrade plazmom, odabrani uzorci su obrađeni rastvorima srebra, bakra, cinka i kalcijuma, da bi se proučila interakcija modifikovane površine vlakna i jednovalentnih i dvovalentnih jona metala. Količina jona u uzorcima određena je optičkom emisionom spektrometrijom, ICP-OES (Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+}) kao i analitičkim volumetrijskim metodama (Ca^{2+}).

Zbog biocidne prirode pomenutih jona metala, uzorci obrađeni plazmom i jonima metala su pokazali dobru antimikrobnu aktivnost prema gram (+) bakteriji *S. aureus*, gram (-) bakteriji *E. coli* i gljivici *C. albicans*. Ispitana je i postojanost antimikrobne obrade na pranje i utvrđeno je da je zadovoljavajuća do 3 ciklusa pranja.

Pored gore navedenog, tekstilni materijali su po prirodi izolatori i skloni pojavi statičkog naelektrisanja. Uzorci sa vezanim jonima metala pokazali su, pored antimikrobne aktivnosti, i manju sklonost ka stvaranju statičkog naelektrisanja, usled smanjenja specifične zapreminske električne otpornosti, što je veoma bitna karakteristika za dalju preradu i eksploataciju tekstilnih proizvoda. Specifična zapreminska električna otpornost materijala izmerena je na uređaju razvijenom na Katedri za tekstilno inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu.

Posebna pažnja je posvećena proučavanju starenja uzoraka nakon obrade plazmom i utvrđeno je da korišćenjem uređaja predstavljenih u ovoj disertaciji, efekti obrade, pored trajnosti, pokazuju i poboljšanje postignutih svojstava tokom vremena, pri čemu se naročito ističe izuzetno poboljšanje sorpcije jona metala starenjem a posledično i poboljšanje antimikrobne aktivnosti.

I TEORIJSKI DEO

Struktura i svojstva celuloze i celuloznih vlakana

Modifikovanje tekstilnih materijala plazmom

Modifikovanje tekstilnih materijala metalima

1. STRUKTURA I SVOJSTVA CELULOZE I CELULOZNIH VLAKANA

Celuloza je najrasprostranjeniji prirodni polimer i predstavlja osnovu građe ćelija biljnog sveta. Prema nekim izvorima, celuloza predstavlja možda najznačajnije hemijsko jedinjenje u ljudskoj istoriji i kulturi [1]. Istorijski gledano, upotreba celuloze datira od samih začetaka civilizacije, gde je ljudima vekovima služila kao izvor materijala i energije. U savremenom svetu, usled rastuće ekološke svesti, celuloza takođe predstavlja značajan bioobnovljiv izvor sirovina u industriji, posebno papirnoj i tekstilnoj. U nauci o celulozi, sve su aktuelnija istraživanja iz oblasti dobijanja i definisanja potpuno novih proizvoda na bazi celuloze, tzv. „biopolimera za budućnost“, odnosno celuloze specijalnih svojstava.

Celulozna vlakna su veoma zastupljena u tekstilnoj industriji. Upravo usled rastućeg tržišta hidrofilnih, prirodnih, obnovljivih, biokompatibilnih i biorazgradivih vlakana, očekuje se da će do 2050. god tražnja za celuloznim vlaknima dostići nivo od 38 miliona tona godišnje [2]. Proizvodnja pamuka je dostigla maksimum u sezoni 2011./12. sa preko 125 mil. bala da bi posle toga u narednoj sezoni značajno opala na oko 120 mil. bala [3]. Prema projekcijama Agencije za Poljoprivredu Sjedinjenih Američkih Država (USDA, *United States Department of Agriculture*) u sezoni 2014/2015 doći će do smanjenja globalne proizvodnje pamuka na procenjenih 119 mil. bala. Razlozi za smanjenje proizvodnje pamuka su izuzetan pad potražnje u prethodne četiri godine što je uslovalo proizvodne gubitke. Istovremeno, potrošnja pamuka je i dalje na visokom nivou i pored pokušaja, poslednjih pedesetak godina, da se pamuk zameni hemijskim vlaknima. Najveći svetski proizvođači pamučnih vlakana su Indija i Kina koje učestvuju u ukupnoj svetskoj proizvodnji pamuka sa 51 % udela [3,4].

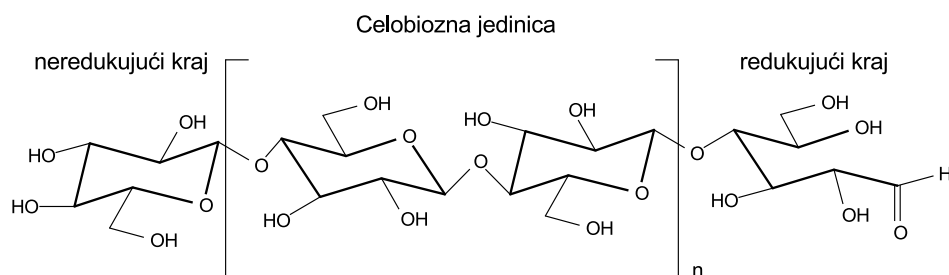
U poređenju sa ekspanzivnim razvojem sintetizovanih vlakana, hemijska celulozna vlakna su duži niz godina ostala na istom nivou proizvodnje od oko 2,4 mil. tona. Proizvodnja hemijskih celuloznih vlakana, komercijalno najstarijih hemijskih vlakana, rasla je sve do 1970. godine kada je dostigla oko 3,7 mil. tona, od toga 3,5 mil. tona vlakana viskoze [5]. Potom je došlo do zastoja u svetskoj proizvodnji ovih vlakana, pa čak i pada, usled burnog razvoja sintetizovanih vlakana na bazi petrohemijskih sirovina. Ipak, proizvodnja hemijskih celuloznih vlakana je ostala konstantna u

poslednjih nekoliko decenija, a 2002. god proizvodnja hemijskih celuloznih vlakana je dostigla 2,8 mil. tona. Od toga štapel vlakna čine 62 %, a najveći udeo među njima čine vlakna viskoze [6]. S obzirom da se predviđa porast potražnje za pamučnim, celuloznim vlaknima, pri čemu je proizvodnja pamučnih vlakana ograničena mnogim faktorima (dostupnost obradivog zemljišta, vode itd.) predviđa se da će doći do tzv. „netašice pamuka“ kada će potražnja za pamukom biti veća od proizvodnje i tu takoreći prazninu trebalo bi da popune hemijska celulozna vlakna [7].

Sasvim je sigurno da će u budućnosti pamučna i ostala celulozna vlakna zadržati vodeću poziciju u proizvodnji i potrošnji među tekstilnim vlaknima zbog svojih jedinstvenih fizioloških, hemijskih i mehaničkih karakteristika. Ona trenutno čine čak 35 % celokupnog tržišta tekstilnih vlakana, a predviđa se da će se takav trend održati i u narednim decenijama [6,7].

1.1. Molekulska struktura celuloze

Celuloza je sindiotaktni, stereoregularni prirodni polimer, linearne strukture, čija je osnovna jedinica glukopiranozni prsten, a osnovne jedinice su međusobno povezane $\beta(1,4)$ D- glikozidnim vezama. Celuloza po sastavu sadrži oko 44 % C, 49 % O i 6,2 % H. Smatra se da se makromolekul celuloze sastoji iz 99 % glukozidnih jedinica, a na pojedinim mestima u amorfnim oblastima, mogu se naći ostaci ksiloze, manoze i glukuronske kiseline [5,8]. Eksperimentalno određena molekulska masa se kreće od 300 000 do 2 500 000 u nativnoj celulozi (pamuk) i oko 30 000 do 40 000 za regenerisanu celulozu u hemijskim celuloznim vlaknima. Na osnovu toga, stepen polimerizovanja u nativnoj celulozi iznosi od 2000-10 000, a u regenerisanoj celulozi 200-600 [5].



Slika 1.1. Molekulska struktura celuloze

Na slici 1.1. prikazana je struktura makromolekula celuloze. Na glukozidnom ostatku celuloze $C_6H_{10}O_5$ nalaze se tri hidroksilne grupe, dve sekundarne (C2 i C3) i jedna primarna (C6). Sekundarne OH grupe ispoljavaju kiseli karakter i u znatnoj meri disosuju, posebno OH grupa na C2 atomu. Zbog toga se celuloza može posmatrati kao polikiselina sa slabo kiselim karakterom. Krajnji glukozidni ostaci se razlikuju, na jednom kraju se nalaze četiri hidroksilne grupe koje su po reaktivnosti identične ostalim hidroksilnim grupama, dok drugi kraj sadrži redukujuću aldehidnu grupu (eng. *reducing end group*) u poluacetalnom (hemiacetalnom) obliku. Redukujuće krajnje grupe (REG) su jedine karbonilne funkcionalne grupe prisutne u celulozi i mogu se oksidisati do odgovarajuće aldonske kiseline. Osim hidroksilnih i aldehidnih grupa, u celulozi se nalazi i izvesna količina keto, karboksilnih i metoksilnih grupa [8]. Hidroksilne grupe utiču na formiranje vodoničnih veza, kako unutar molekula tako i između dva susedna molekula, a takođe i na reakcije kojima celuloza podleže, a koje su tipične reakcije OH grupa, kao što su esterifikovanje (pri čemu se dobijaju acetilceluloza, nitroceluloza) i eterifikovanje (metilceluloza, etilceluloza, karboksimetil celuloza).

Po prostornom rasporedu, konformaciji i obliku makromolekula, celuloza pripada grupi polukrutih makromolekula. Povećana krutost makromolekula celuloze je posledica ciklične strukture osnovnog motiva i prisustva polarnih hidroksilnih grupa. Glukopiranozni prsten može da zauzme 8 energetski povoljnih konformacionih položaja „stolice“ i „kade“. $\beta(1-4)$ glikozidna veza određuje linearno prostiranje makromolekula, njegovu konformaciju i uvijanje makromolekula celuloze oko ose simetrije drugog reda. Uvijeni oblik se karakteriše torzionim uglovima φ i ψ uz svaku glikozidnu vezu (C1-O1 i O1-C4) koji iznose -25° i 146° , respektivno. Ovakva orijentisanost omogućuje stvaranje intramolekulske veze O5---H-O3 koja uzrokuje uvijanje makromolekula celuloze [5,8].

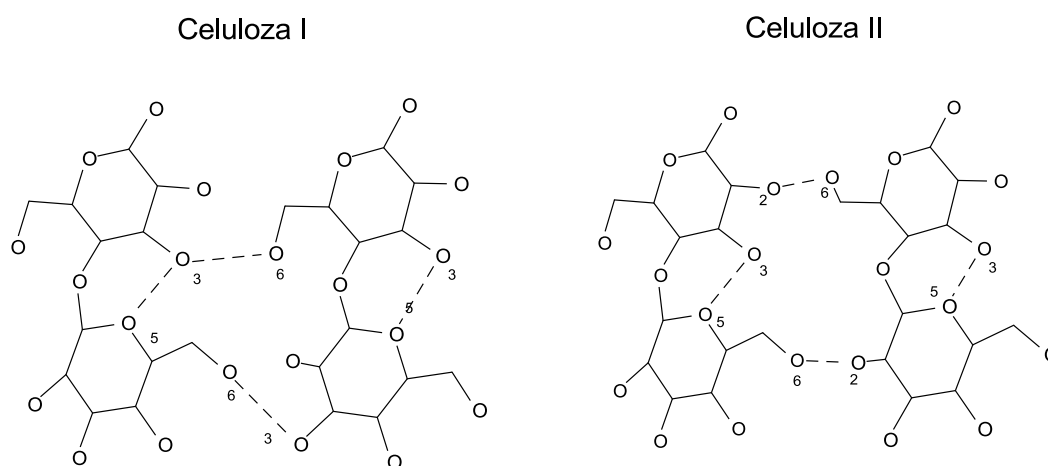
1.2. Nadmolekulska struktura celuloze

Nadmolekulsku strukturu čine makromolekuli organizovani u više strukturne oblike. Kod celuloze, polimorfnog jedinjenja, može se javiti više oblika kristalne strukture, koji su nazvani celuloza I, II, III, IV i V. Pored kristalne forme, u celulozi se

mogu javiti i tzv. defekti u pakovanju makromolekula u kristalnim područjima i oni predstavljaju amorfnu celulozu [1,5,8].

Celuloza I je oblik koji se nalazi u prirodi i takođe se javlja u dva alomorfna oblika I_α i I_β . U prirodi se ova dva oblika celuloze I pojavljuju zajedno, ali jedan je uvek dominantiji u zavisnosti od porekla celuloze. Celuloza I_α se javlja kao skoro čisto kristalna forma i dominira kod nekih vrsta algi i bakterija. Celuloza I_β se javlja u ćelijskim zidovima viših biljaka, kod pamuka, ramije i u drveću [8].

Mercerizovanjem ili rekristalizacijom celuloze I, nastaje termodinamički najstabilniji oblik celuloza II. Na slici 1.2. prikazane su celuloza I i II. Kao što se vidi sa slike, ono što je zajedničko kod obe celuloze, to je intramolekulska veza O5---H-O3 i upravo je ona odgovorna za krutost lanca i uvijen oblik makromolekula celuloze. Glavna razlika između prirodne i regenerisane celuloze leži u intermolekulskim vezama. Kod celuloze I je prisutna veza O6---H-O3, a kod celuloze II O6---H-O2. Takođe, kod celuloze I makromolekulski lanci se pakuju paralelno u kristalna područja, a kod celuloze II antiparalelno [1].



Slika 1.2. Intra i intermolekulske vodonične veze u celulozi I i II

Celuloza III_I i III_{II} nastaju tretiranjem celuloze I ili II, respektivno. Tretiranje se vrši amonijakom na niskoj temperaturi, a nakon tretmana celuloza rekristalizuje u oblik III nakon isparavanja amonijaka [5,8]. Celuloza IV nastaje termičkim tretmanom celuloze I, II ili III [1,5]. Celuloza V nastaje obradom pamuka ili pulpe jakom fosfornom ili hlorovodoničnom kiselinom [5].

Manje sređena (amorfn) područja nalaze se unutar i između fibrila, što je posledica dislokacija u kristalnoj rešetki, postojanja savijenih delova i krajeva makromolekula. Amorfn mesta predstavljaju tzv. slaba mesta, kako u hemijskom, tako i u mehaničkom pogledu, jer ona najlakše bubre i hemijski reagensi u njih najlakše prodiru. Gipkost, jačina i elastičnost vlakana, kao i otpornost vlakana prema hemikalijama, takođe zavise od procentnog udela amornih i kristalnih područja. Iz toga sledi da amorfna područja u celulozi imaju isto tako veliki uticaj na skoro sva fizička i hemijska svojstva celuloznih materijala kao i kristalna područja. Interakcije između čvrstih celuloznih materijala i vode, enzima ili drugih reaktivnih ili adsorptivnih supstanci pojavljuju se prvo u amornim područjima i na površini kristala [5].

1.3. Struktura i svojstva pamuka i viskoze

Pamuk i viskoza su tipični predstavnici prirodne i regenerisane celuloze. Iako molekulski istog sastava, vlakna pamuka i viskoze se suštinski razlikuju usled razlika u parametrima nadmolekulske strukture i morfologije površine, što uslovljava i različito ponašanje tokom prerade i eksploatacije [8,9]. U tabeli 1.1. dat je uporedni pregled nekih značajnih karakteristika ovih vlakana.

Tabela 1.1. Uporedni pregled nekih karakteristika pamuka i viskoze [8]

	pamuk	viskoza štapel
vrsta celuloze	celuloza I (I_{β})	celuloza II
stepen polimerizovanja	10^3 - 10^4	250-500
stepen kristalnosti *, %	50-75	25-40
zapremina pora **, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,045-0,087	0,018
unutrašnja površina ***, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	0,60-0,72	0,3-0,4
sadržaj vlage, %	6,70	12,00-12,70
zadržavanje vode, %	40-50	85-120
specifična el. otpornost, $\Omega \cdot \text{cm}$	10^6 - 10^8	10^7 - 10^8
koeficijent toplotne provodljivosti, $\text{W} \cdot (\text{mK})^{-1}$	0,45	0,54-0,62

* stepen kristalnosti dobijen difrakcijom X-zraka;

** zapremina pora dobijena Hg porozimetrijom;

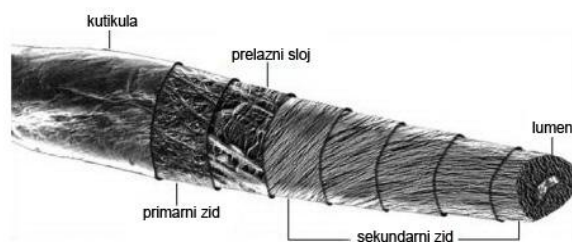
*** specifična unutrašnja površina dobijena merenjem sorpcije azota [8].

Pamuk je elementarno biljno vlakno (jednoćelijsko biljno vlakno) koje se dobija iz biljke pamukovac. Sa semena biljke vlakna se odvajaju mehaničkom obradom – egreniranjem [5,10]. Sirovo pamučno vlakno se sastoji iz celuloze i pratećih supstanci, a njihov procentualni sadržaj u strukturi vlakna prikazan je u tabeli 1.2.

Pamučno vlakno je slojevite strukture (slika 1.3.) i podužni izgled pamučnog vlakna karakteriše uvijenost po dužini, čiji intenzitet zavisi od stepena zrelosti vlakna (zrela vlakna imaju veći broj uvoja po jedinici dužine, dok nezrela mogu biti i bez uvoja).

Tabela 1.2. Hemijski sastav pamuka[10]

Hemijski sastav	sadržaj, %	raspon sadržaja, %
Celuloza	95,0	88,0-96,0
Proteini	1,3	1,1-1,9
Pektin	0,9	0,7-1,2
Pepeo	1,2	0,7-1,6
Voskovi	0,6	0,4-1,0
Šećeri	0,3	0,1-1,0
Organske kiseline	0,8	0,5-1,0
Pigment	u tragovima	-
Ostalo	1,4	-



Slika 1.3. Slojevita struktura pamučnog vlakna [10]

Kutikulu čini veoma tanak spoljašnji sloj koji je bogat čvrsto povezanim voskovima i pektinom. Primarni zid, čija je debljina mala (samo 0,1-0,2 μm) u poređenju sa celokupnom debljinom vlakana od oko 20 μm , sadrži oko 50 % celuloze, zatim pektin (10 %), voskove (8 %) i proteine (13 %), pepeo (3 %), azot (6,25 %) i oko 165 neispitanih supstanci. Celulozu u primarnom zidu čine fibrili koji su orijentisani skoro upravno na osu vlakna. Unutar ovakve fibrilne mreže moguće je prisustvo

nečistoća. To su uglavnom pektinske supstance i masnoće [8]. Sekundarni zid čini približno 90 % ukupne mase vlakana. Po hemijskom sastavu i strukturi sekundarni zid se značajno razlikuje od primarnog zida, jer se sastoji od 95 % i više celuloze, dok ostatak čine prateće supstance. U sekundarnom zidu makromolekuli celuloze gušće se slažu idući od periferije ka centru vlakna i obrazuju bolje orijentisane fibrile u odnosu na osu vlakna. Fibrili u sekundarnom zidu postavljeni su u slojevima ili lamelama i spiralno se uvijaju oko ose vlakna [8]. Sekundarni zid se sastoji iz tri podsloja: spoljašnjeg, centralnog i unutrašnjeg (naziva se i tercijarni sloj). U spoljašnjem sloju sekundarnog zida središnost makromolekula celuloze veća je nego u primarnom zidu. Fibrili spoljašnjeg sloja orijentisani su pod uglom od 40° do 60° prema osi vlakna i obrazuju S zavojnicu (desna spirala), dok fibrili u centralnom sloju obrazuju ugao od 10° do 30° prema osi vlakna u Z pravcu (leva zavojnica). Tercijarni zid vlakna nije dovoljno proučen, ali bi takođe trebalo da ima spiralno raspoređene fibrile natopljene ostacima protoplazme [5]. Lumen je kanal koji se proteže celom dužinom vlakna, od korena vlakna pa do vrha, gde se i zatvara. Lumen sadrži protoplazmatični materijal koji je esencijalan za rast ćelije, koji ostaje u lumenu i nakon što se vlakno osuši [5,8].

Bubrežasti oblik poprečnog preseka vlakana pamuka, koji se često opisuje kao bilateralna struktura, posledica je postojanja zona različite gustine pakovanja celuloznih lanaca u sekundarnom zidu. Fibrili su mnogo gušće pakovani u zrelih vlaknima, zatim na konveksnoj (ispupčenoj) strani poprečnog preseka, kao i u sekundarnom zidu, u odnosu na pakovanje u primarnom zidu. Ovakav raspored fibrila uzrokuje različitu pristupačnost reagensima po poprečnom preseku vlakna. Složena fibrilna struktura vlakana pamuka još uvek nije u potpunosti opisana. Različiti modeli, koji opisuju ovu strukturu, mogu da se sumiraju na sledeći način:

- jedno pamučno vlakno ima 15 000 mikrofibrila,
- jedan mikrofibril ima 400 elementarnih fibrila,
- jedan elementarni fibril ima 100 celuloznih lanaca uređenih u 6-8 paketa,
- prečnik makrofibrila je 400 nm,
- prečnik mikrofibrila je 20 nm,
- prečnik elementarnih fibrila je 3,5 nm [8,10].

Hemijska celulozna vlakna su komercijalno najstarija vlakna. Naime, 1891. godine engleski istraživači *Ch.F. Cross*, *E.J. Bevan* i *C. Beadle* su otkrili da se celuloza

iz drveta rastvara u ugljendisulfidu u prisustvu alkalija, pri čemu se dobija viskozna masa koju je moguće oblikovati u filament („beskrajno” dugačka nit). Vlasak tj. štapelvlakno dobijeno je sečenjem filameta i vlakno je dobilo ime viskoza. Komercijalnu masovnu proizvodnju vlakna viskoze započela je 1921. godine britanska firma *Courtaulds* [5]. Šema viskoznog postupka za dobijanje viskoznog filameta data je na slici 1.4.



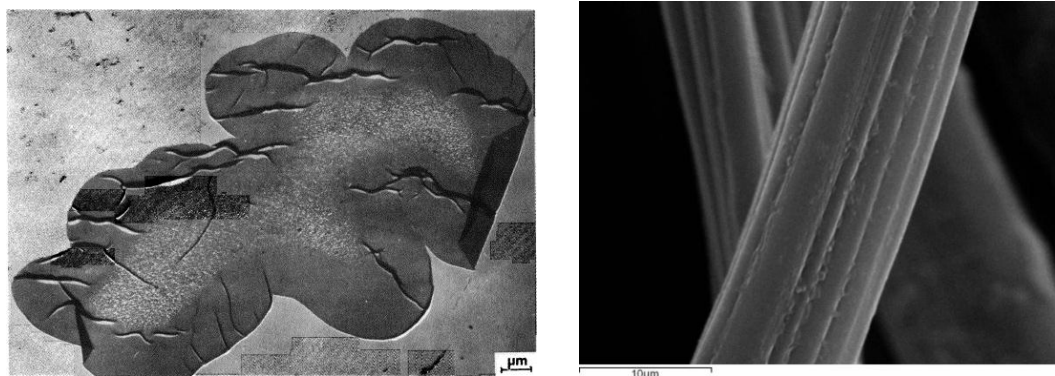
Slika 1.4. Šema viskoznog postupka proizvodnje hemijskih celuloznih vlakana

Proizvodnja vlakna viskoze se zasniva na prevođenju celulozne pulpe u rastvor iz koga je moguće ispredanje viskoznog filameta. Kao sirovina za proizvodnju viskoze koristi se drvena pulpa iz koje se iskuvavanjem uklanjaju prateće supstance (lignin, masti, voskovi i sl.) pre potapanja. Potapanje se odvija u rastvorima alkalija gde se dobija alkaliceluloza koja se zatim usitjava i tretira ugljendisulfidom (ksantogenovanje) da bi se alkaliceluloza prevela u rastvorljiv oblik, kiseli estar celuloze i ditiougljene kiseline čija je natrijumova so celulozni ksantogenat. Tehnički ksantogenat sadrži samo 20-30 % ksantogenata celuloze, ostalo sačinjavaju NaOH, voda i primese. Ova reakcija je povratna i razlaganjem ksantogenata kiselinom, dolazi do regenerisanja viskoze. U toku razlaganja ksantogenata dolazi do formiranja osnovnih osobenosti molekulske i nadmolekulske strukture. Iz viskoze, ksantogenat se taloži smanjenjem parametara rastvorljivosti putem neutralisanja rastvarača, desolvatovanjem

ili povišenjem temperature. Rastvor polimera se raspada na dve faze, niskomolekulsku tečnu i polimernu čvrstu fazu. Kinetika formiranja strukture vlakana viskoze se sastoji iz tri faze:

- presičenja rastvora ksantogenata,
- stvaranje nukleusa rasta polimerne faze i
- rasta polimerne faze [5].

Na graničnoj površini taložna kupka-viskoza dolazi do skoro trenutnog presičenja, pri čemu se formiraju nukleusi strukture. Oko njih počinje rast fibrilne strukture gela. Fibrili sudaranjem usporavaju rast u svim pravcima osim u pravcu upravnom na površinu granice taložna kupka-viskoza. Radijalni rast elemenata strukture uzrokovan je postojanjem gradijenta koncentracije i upravo je to uzrok postojanja strukture pokorica-kora-jezgro kod vlakana viskoze [5]. Poprečni presek vlakna predstavljen je na slici 1.5. *levo*. Kao što se vidi sa slike vlakno je nepravilnog oblika, nastalog usled kontrakcija čvrste faze prilikom koagulacije i formiranja vlakna [8]. Ovo uslovljava i pojavu uzdužnih brazdi na vlaknu koje su karakteristične za vlakna viskoze (slika 1.5. *desno*).



Slika 1.5. Poprečni presek (levo) [8] i podužni izgled (desno) vlakna viskoze

Pokorica je tanak sloj debljine 1-2 nm, ispod koje se nalazi kora. Kora čini oko 2-60 % površine preseka ispod koje se nalazi jezgro [5]. Varijacija u debljini sloja na površini jeste posledica uslova pod kojima su vlakna formirana (sastav taložne kupke i mehanizam taloženja). U kori se nalazi veći broj kristalita, središnje je strukture nego jezgro i jača je od jezgra [11].

1.4. Reaktivnost celuloznih vlakana

1.4.1. Interakcija sa vodom i bubrenje

Interakcija celuloznih vlakana sa vodom predstavlja jedan od najvažnijih i najviše izučavanih fenomena u hemiji celuloze. Zbog velikog broja OH grupa na celuloznom lancu, celuloza je veoma hidrofilna. Međutim, iako izuzetno hidrofilna, voda ne može rastvoriti celulozu [5]. Interakcija između celuloze i vode je određena, između ostalog, nadmolekulskom strukturom vlakna, a kako je ona različita kod native i regenerisane celuloze, jasno je da njihove interakcije sa vodom imaju različite efekte kako je i prikazano u tabeli 1.1. Interakcija celuloza-voda se može posmatrati kao kompetitivna reakcija u formiranju vodoničnih veza između OH grupa u celulozi ili između OH grupa celuloze i molekula vode [8].

Kod celuloze interakcija sa vodom je rezervisana isključivo za amorfna područja, površinu kristalita i sistem pora i kapilara [8,10]. S obzirom da molekuli vode reaguju sa OH grupama celuloze, interakcija sa vodom i bubrenje nije u potpunosti reverzibilan proces, odnosno javlja se sorpcioni histerezis [5,8,10,11]. Kod vlakana viskoze, kora manje bubri od jezgra, dok jezgro sadrži i više amorfni područja sa većim kristalinitima. Iz tih razloga, sposobnost zadržavanja vode je mnogo manja u kori nego u jezgri, dok je sadržaj vlage veći u kori. Ovo se objašnjava većim brojem OH grupa dostupnim za interakciju sa molekulima vode, a koje su prisutne u većem broju zbog postojanja velikog broja manjih kristalita koji zajedno daju i veću specifičnu površinu [11].

U radovima [12,13], Široka i saradnici su ispitali uticaj kontrolisanih ciklusa pranja/sušenja, odnosno sorpcije/desorpcije vode na sorpciona i mehanička svojstva regenerisanih celuloznih materijala i upoređivali su sorpciona svojstva vlakana u slobodnoj formi i u formi tkanine. Nađeno je da u slučaju vlakana viskoze, tokom vremena dolazi do pogoršanja sorpcionih svojstava pri čemu je pogoršanje izraženije kada je ispitivano vlakno u slobodnoj formi [12]. Manja dostupnost vlakana u formi tkanine na mestima gde dolazi do preklapanja žica i slično, dovela je do toga da ta mesta imaju slabiju interakciju sa vodom, pa su i generalno tkanine pretrpele manju promenu u sorpcionim svojstvima. Ciklusi pranja/sušenja su imali veći uticaj na

sposobnost zadržavanja vode, nego na sadržaj vlage, pri čemu je došlo do smanjenja vrednosti oba parametra nakon 20 ciklusa pranja [12].

Kao što je već pomenuto, interakcija sa vodom može da utiče i na mehanička svojstva celuloze upravo zbog promene vodoničnih veza, promene dimenzija samog vlakna usled bubrenja i promene u amorfnim područjima vlakna. U radu [13] praćene su promene molekulske mase i prekidne jačine nakon ponovljenih ciklusa pranja/sušenja. Nakon samo 15 ciklusa pranja, došlo je do značajne promene u molekulskoj masi, pri čemu je došlo do pomeranja raspodele molekulskih masa kod uzoraka viskoze ka oblasti niže molekulske mase. Takođe, došlo je do linearnog smanjenja prekidne jačine i izduženja vlakana što ukazuje da je prilikom interakcije sa vodom došlo do reorganizacije unutrašnje strukture vlakana viskoze i promene u kristalnim i amorfnim područjima.

1.4.2. Interakcija sa alkalijama-mercerizovanje

Obrada celuloze alkalijama poznata je pod nazivom *mercerizovanje* po engleskom hemičaru *John Mercer*-u koji je prvi izložio pamuk dejstvu natrijum-hidroksida. Pri obradi rastvorom NaOH, pamučno vlakno bubri, povećava se debljina vlakna i smanjuje njegova dužina, menja se nadmolekulska i morfološka struktura i rastvaraju se niskomolekulske frakcije – hemiceluloze [5]. Mercerizovanje dovodi do konverzije iz celuloze I u celulozu II, pri čemu se smanjuje veličina kristalita, smanjuje se ukupna kristalnost vlakana i povećava se sadržaj vlage. Poprečni presek pamučnog vlakna poprima okrugli oblik, a lumen se smanjuje. Dejstvo NaOH na pamuk zavisi i od forme supstrata, pa se tako bubrenje u rastvoru NaOH smanjuje sledećim redosledom vlakno > pređa > tkanina [10]. Postupak mercerizovanja ima izuzetan industrijski značaj pri oplemenjivanju tkanina jer ovim postupkom pamučna tkanina dobija poboljšan opip i sjaj. Tople alkalije oštećuju celulozu izazivajući gubitak njene mase, dok obrada hladnim alkalijama ne dovodi do destrukcije celuloze ali izaziva niz fizičko - hemijskih promena [5].

1.4.3. Rastvaranje celuloze

Celuloza je, uprkos velikom sadržaju polarnih hidroksilnih grupa, nerastvorljiva u vodi i u običajenim polarnim rastvaračima. Nerastvorljivost je posledica

konformacionih smetnji i dipolnog sadejstva bočnih grupa, tačnije postojanje mreže intra i intermolekularnih vodoničnih veza u celulozi [5]. Da bi se celuloza rastvorila, teoretski, potrebno je protonovati funkcionalne grupe i prevesti ih u polielektrolit čije se jonske grupe solvatuju i prevode u rastvor. Prevođenje molekula celuloze u polielektrolit se može odigrati preko dva mehanizma; ili putem obrazovanja solvatisanog kompleksa ili stvaranjem derivata koji je rastvorljiv. Upravo se ovaj način rastvaranja celuloze koristi za dobijanje viskoze vlakana, pri čemu se celuloza prevodi do alkaliceleuloze, zatim se alkaliceleuloza prevodi u derivat-ksantogenat koji je rastvorljiv u alkalijama [5]. Celuloza se, kao donor nesporenog elektronskog para, može rastvoriti dejstvom jakih kiselina poput HCl, HBr, H₂SO₄ itd. međutim kiseline raskidaju glikozidne veze u celulozi i vrše degradaciju polimera, što je nepogodno za regenerisanje celuloze. Alkalije mogu dovesti do bubrenja celuloze ali ne mogu u potpunosti penetrirati unutar kristala celuloze i raskinuti veze pa se rastvori alkalija smatraju slabim rastvaračima. Jedan od najznačajnijih postupaka, koji široku primenu ima u dobijanju rastvora celuloze iz koga bi se mogla regenerirati celuloza, dakle za dobijanje celuloznih vlakana jeste rastvaranje u NMMO (N-metilmorfolin-N-oksidi). U postupku direktnog rastvaranja celuloze u vodenom sistemu oksida cikličnog amina – NMMO dobijaju se vlakna generičkog imena *Liocell* [14]. Postupak rastvaranja celuloze koji je takođe veoma zastupljen u praksi je rastvaranje celuloze korišćenjem nevodenog sistema DMAc/LiCl (litijum-hlorid u N, N – dimetilacetamidu) [15,16]. Maksimalno rastvaranje litijum-hlorida je postignuto pri koncentraciji LiCl od 8,46 %. Pri korišćenju ovog postupka, maksimalan sadržaj vode u celulozi, da bi se uspešno rastvorila pri temperaturi od 25 °C, ne sme preći 3 % v/w. Ovo se postiže tzv. aktivacijom celuloze kada se celuloza prvo tretira acetonom, a zatim DMAc [16].

Intenzivna istraživanja se sprovode u oblasti mehanizma rastvaranja celuloze u organskim rastvaračima, vodenim i nevodenim sistemima. Za rastvaranje celuloze, kao što je već pomenuto, veliku ulogu imaju inter i intra-molekulske veze kao i prisustvo nečistoća, hemiceluloza, pektina, voskova i ostalo [17]. Dostupnost hidroksilnih grupa za reakciju sa molekulima rastvarača je važna i u slučaju native celuloze zavisi od prisutne vode u vlaknima. Zbog toga je, kao što je već pomenuto, potrebno aktivirati celulozno vlakno. Hemijskim putem, ovo se postiže najčešće izmenom rastvarača, odnosno tretiranjem vlakana u organskim jedinjenjima poput etanola, acetona i DMAc.

Bubrenjem u organskim rastvaračima dolazi do povećanja mobilnosti celuloznih molekula i uklanjanja značajne količine molekula vode iz vlakna. Takođe, hemijska aktivacija može da podrazumeva i predtretman alkalijama, zagrevanje, zatim tretman zračenjem, redukciju karbonilnih grupa u celulozi do hidroksilnih (jer je poznato da veliko prisustvo karbonilnih grupa dovodi do umrežavanja celuloze) i derivatizacija kao već opisan postupak prevođenja celuloze u derivate koji su rastvorljivi. Pored navedenog, pre rastvaranja, može se koristiti i mehanički postupak kako bi se olakšalo prodiranje rastvarača u celulozu poremećajima u pakovanju mikrofibrila u ćelijskim zidovima. Mehanička aktivacija međutim, ne sme dovesti do hemijskih promena. U ovu svrhu se najčešće koristi mlevenje, liofilizacija, ultrazvučna dezintegracija i slično. Ove promene rezultiraju većom dostupnošću celuloze molekulima rastvarača [17]. U slučaju regenerisanih celuloznih vlakana, rastvaranje je, kako se pokazalo otežano. Razlog ovome verovatno leži u kompleksnijoj mreži intermolekulskih vodoničnih veza, uprkos činjenici da regenerisana celulozna vlakna imaju mnogo manji stepen polimerizovanja od prirodnih. Stoga standardne procedure i aktivacije se u velikom broju slučajeva ne mogu primeniti u slučaju regenerisane celuloze [17]. *Siller* i saradnici [18] su predložili dodatni korak u aktivaciji celuloze pomoću dimetilsulfoksida (DMSO) kojim se ubrzava i povećava rastvorljivost vlakana viskoze u sistemu DMAc/LiCl, a koji se primenjuje pre aktivacije DMAc prilikom rastvaranja kao i produženu aktivaciju samo DMAc tokom nedelju dana pre rastvaranja na povišenoj temperaturi od 40 °C. Rezultati su pokazali da produžena aktivacija koristeći samo DMAc na povišenoj temperaturi dovodi do otežanog rastvaranja kod uzoraka oksidisanih perjodatom verovatno zbog prisustva velikog broja aldehidnih grupa koje umrežavaju celulozu, a da se postupak koji uključuje aktivaciju sa DMSO, pokazao pogodnijim za vlakna viskoze i neoksidisana i oksidisana perjodatom.

Navard je predložio nekoliko mehanizama koji se mogu odigravati prilikom stavljanja celuloznih vlakana u odabrani rastvarač:

Mehanizam 1: brzo rastvaranje fragmenata celuloze (pamuk ili pulpa u sistemu NMMO-voda pri koncentraciji vode od 17 %);

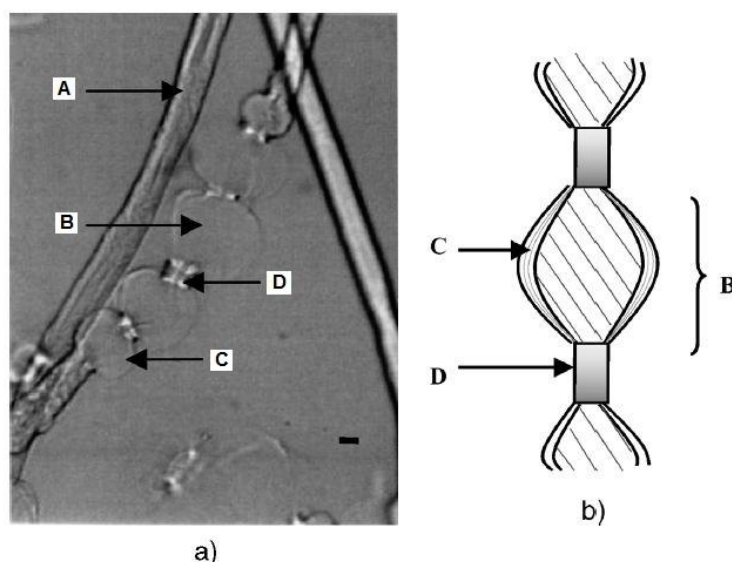
Mehanizam 2: bubrenje i rastvaranje (pamuk ili pulpa u sistemu NMMO-voda pri koncentraciji vode od 19 % - 23 %; sistem LiCl/DMAc);

Mehanizam 3: bubrenje bez rastvaranja (pamuk ili pulpa u 7,6 % rastvoru NaOH);

Mehanizam 4: homogeno bubrenje, bez rastvaranja (pamuk ili pulpa u NMMO – koncentracija vode veća od 45 %);

Mehanizam 5: bez bubrenja, bez rastvaranja [19,20].

Bubrenje celuloznih vlakana prilikom rastvaranja je jedan od najinteresantnijih fenomena u hemiji celuloze. Bubrenje se može pratiti povećanjem prečnika vlakna koje se odigrava pod dejstvom rastvarača. Prilikom bubrenja pamuka dolazi do delimičnog ispravljanja spiralne strukture mikrofibrila duž ose vlakana i stvaranja tzv. balona duž vlakna kako je prikazano na slici 1.6. [20].



Slika 1.6. a) Nabubrelo pamučno vlakno u rastvaraču NMMO-voda 23,5 %, snimljeno optičkim mikroskopom; A- nenabubrelo vlakno, B-balon, C- membrana, D-nenabubrela fragmenta vlakna između dva balona. b) Šematski prikaz bubrenja pamučnog vlakna [20]

Baloni su, kako je navedeno okruženi membranom gde su mikrofibrili još uvek pod određenim uglom uvijeni oko ose vlakana. Faze koje se javljaju tokom bubrenja i rastvaranja su sledeće:

Faza 1: tokom ove faze dolazi do formiranja balona duž vlakana pamuka; baloni se ne formiraju istovremeno duž vlakna, već postepeno i kinetika formiranja balona zavisi od kvaliteta rastvarača i strukture vlakna;

Faza 2: tokom ove faze baloni bubre, povećava im se prečnik, dok ne dođe do pucanja balona; prilikom pucanja, membrana balona slabi i dolazi do izlaska sadržaja

balona u okolinu; ova faza se takođe odigrava postepeno, odnosno baloni ne pucaju istovremeno duž vlakna;

Faza 3: tokom faze 3 dolazi do rastvaranja nenabubreljih fragmenata koji su se nalazili između balona duž vlakana; rastvaranje započinje na površini nenabubrelog fragmenta, a ne na krajevima;

Faza 4: rastvaranje ostataka membrane koja je okruživala balon [20].

Kako je istaknuto u radu, faza 3 i faza 4 su zbunjjuće jer pre rastvaranja membrane balona, dolazi do rastvaranja nenabubreljih delova vlakana. Bubrenje, tačnije pojava balona je ranije opisana kao rastvaranje i bubrenje celuloze u sekundarnom zidu vlakna koje je ograničeno primarnim zidom na svojoj površini koji se ponaša kao polupropustljiva membrana i koji ne dozvoljava da sadržaj celuloze iz unutrašnjosti vlakna izađe u okolinu, čime se stvara pritisak i formiranje balona. Nakon pucanja balona, membrana se povlači ka nenabubreljim delovima vlakna stvarajući omotač zbog čega se oni teže rastvaraju. Pretpostavlja se da je, kod delova vlakna gde ne dolazi do formiranja balona, uklonjen deo primarnog zida vlakna procesima obrade i prerade vlakana.

Fenomen rastvaranja celuloznih vlakana je veoma značajan sa aspekta prerade celuloznih vlakana, zatim mogućnostima njihove analize različitim instrumentalnim metodama koje zahtevaju celulozu u rastvornom obliku, kao i sa aspekta proučavanja strukture celuloznih vlakana.

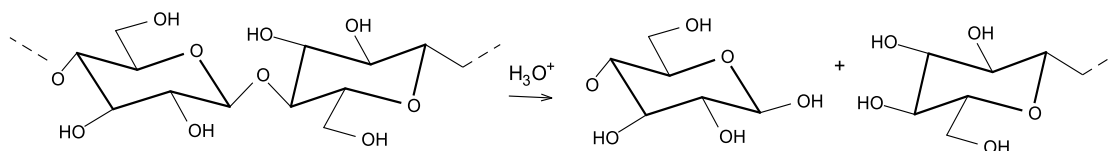
1.4.4. Degradacija celuloze

Degradacija celuloze može biti uzrokovana raznim faktorima, pri čemu se tokom degradacije raskidaju glikozidne veze u celulozi, skraćuju se makromolekulski lanci i u finalnoj fazi dolazi do kompletne degradacije do prostih šećera. Degradacija se može i zaustaviti na određenom stupnju, pri čemu dolazi do značajnog smanjenja stepena polimerizovanja. Degradacijom mogu nastati nove funkcionalne grupe u celulozi, a takođe može doći i do umrežavanja pri čemu se proces degradacije usporava [8]. Brzina, stepen i mehanizam degradacije u velikoj meri zavisi od nadmolekulske strukture supstrata i što je viši stepen kristalnosti, degradacija je sporija. U tabeli 1.3. dat je prikaz vrsta i načina degradacije celuloze.

Tabela 1.3. Vrste degradacije celuloze

Vrsta degradacije	Način degradacije
Hemijska	kisela hidroliza enzimska hidroliza alkalna degradacija oksidativna degradacija
Mehanička	suvo mlevenje mokro mlevenje i striženje ultrazvučna agitacija
Termička	obrada na različitim temperaturama
Zračenjem	izlaganje UV/vidljivom zračenju izlaganje visokoenergetskom zračenju

Pod hidrolizom se podrazumeva postupak raskidanja glikozidnih veza u celulozi, kada se jedan molekul vode dodaje celobioznoj jedinici, pri čemu se glukozne jedinice razdvajaju (slika 1.7.) i nastaju samostalni glukopiranozni prstenovi [8].



Slika 1.7. Šematski prikaz hidrolize celuloze

1.4.4.1. Hemijska degradacija

Hemijskom degradacijom mogu nastati razni produkti, što zavisi od vrste korišćenog sredstva. Kisela hidroliza dovodi do raskidanja glikozidnih veza, a kiselina u ovom slučaju služi kao katalizator reakcije hidrolize, pri čemu reakcija podleže zakonu brzine prvog reda, a konstanta brzine k zavisi od koncentracije H_3O^+ jona i temperature, pri čemu se povećanjem oba parametra, hidroliza ubrzava [8].

Enzimaska hidroliza je posebno interesantna jer spada u procese koji su ekološki prihvatljiviji. Enzimaska degradacija se obično izvodi pri pH 4-9 (najčešće oko pH 5), a koncentracija enzima se kreće oko 1 %. Enzimski sistemi koji se najčešće koriste

uključuju endoglukanaze (dovode do skraćivanja lanaca makromolekula), egzoglukanaze (odvajaju celobiozne jedinice sa krajeva lanaca) i $\beta(1-4)$ -glukozidaze (razaraju celobiozu do glukoze) [8].

Tople koncentrovane alkalije, kao što je već pomenuto, ne oštećuju značajno celulozu, međutim podizanjem temperature preko 100 °C prilikom obrade alkalijama, nastaje degradacija celuloze pri čemu se formiraju niskomolekulske frakcije i to najčešće karboksilne kiseline. Tokom alkalne degradacije dolazi i do skraćivanja lanaca pri čemu nastaju nove redukujuće krajnje grupe [8].

Oksidaciona degradacija nastaje kada se celuloza, koja je inače inertna prema atmosferskom kiseoniku, izloži istom pri jako alkalnim uslovima ($\text{pH} \geq 14$). Tada dolazi do kidanja lanaca makromolekula i otvaranja prstena. Ovaj proces se industrijski koristi u viskoznom postupku prilikom faze predzrenja celuloze kada se alkaliceluloza izloži vazduhu [8]. Oksidacija može dovesti i do otvaranja prstena na anhidroglukoznoj jedinici, gde mogu nastati aldehidne i karboksilne grupe, a prilikom depolimerizacije lanaca, uz pomenute, mogu se formirati i keto grupe. Određivanjem sadržaja ovih grupa nakon oksidacije celuloze, može se proceniti stepen degradacije [10].

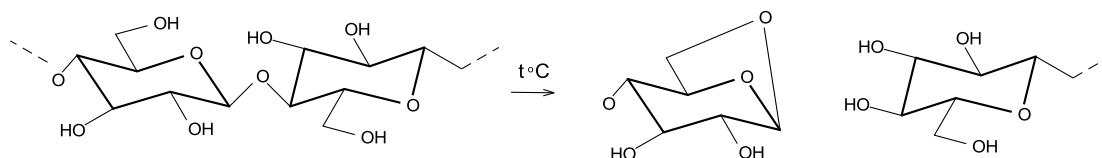
1.4.4.2. Mehanička degradacija

Primenom mehaničke energije na celulozu različitim postupcima poput mlevenja i slično, može se uticati na strukturu celuloze kako na makroskopskom tako i na fibrilarnom i nadmolekulskom nivou. Suvo mlevenje dovodi do intenzivnijeg smanjenja stepena polimerizovanja kod drvene pulpe u poređenju sa mokrim postupkom. Kod mokrog mlevenja češća je pojava intenzivne fibrilacije vlakana i pulpe, uz sporije smanjenje stepena polimerizovanja. Ultrazvučna (UZ) degradacija se može primeniti na celulozu prethodno suspendovanu u alkalnom rastvoru ili na rastvor nekog celuloznog derivata. Korišćenjem UZ degradacije, stepen polimerizovanja se u oba slučaja intenzivno smanjuje [8].

1.4.4.3. Termička degradacija - piroliza

Celuloza je relativno stabilan polimer, koji se ne topi, a temperatura degradacije se nalazi u rasponu od 250-350 °C. Termička degradacija celuloze u inertnoj atmosferi je proces koji se odigrava po veoma složenom mehanizmu, no može se sažeti u dve faze:

- I. uklanjanje vode duž lanca, pri čemu se skraćuje lanca odigrava u vrlo maloj meri, odnosno struktura osnovnog lanca je očuvana;
- II. pirolitička degradacija lanca (slika 1.8.) [8].



Slika 1.8. Šema termičke degradacije celuloze

Produkti termičke degradacije u prvoj fazi (200-300 °C) su gasoviti proizvodi, u drugoj fazi (300-400 °C) nastaju gasoviti proizvodi i destilat (tečna faza). Na temperaturama iznad 400 °C jedini čvrsti ostatak je čađ [10]. Savremena istraživanja pirolize i produkata pirolize celuloze se odvijaju u cilju potencijalnog dobijanja bioobnovljivog goriva (gasoviti i tečni produkti pirolize) kao i dobijanja novih materijala karbonizovanjem vlakana, karbonskih vlakana [21].

1.4.4.4. Degradacija elektromagnetnim zračenjem

Interakcija celuloze sa elektromagnetnim (EM) zračenjem se najčešće istražuje u vidljivoj i UV oblasti, a ređe pri interakcijama u drugim oblastima elektromagnetnog spektra. Naime, vekovima je poznato da sunčevo zračenje pod određenim uslovima (npr. kada je materijal u mokrom stanju) može da ošteti celulozu, posebno pamučna vlakna [8]. Takođe, boje i razni aditivi koji se nalaze na pamučnoj tkanini, mogu da značajno ubrzaju proces degradacije celuloze, preuzimajući ulogu katalizatora u tzv. fotodegradaciji [10]. S toga je potrebno ispitati i upoznati ne samo interakcije celuloznih vlakana sa EM zračenjem, već i potencijalne interakcije EM talasa i drugih jedinjenja koja mogu biti prisutna na vlaknima. Prema dosadašnjim saznanjima, čista celuloza nije podložna degradaciji običnom svetlošću ili IR zracima, međutim celuloza postaje značajno osetljiva na zračenja u UV oblasti, posebno ona ispod 300 nm [8]. Tokom fotodegradacije, može doći do smanjenja stepena polimerizovanja, formiranja karbonilnih i karboksilnih grupa, smanjenja jačine celuloznih proizvoda itd. [8,10]. Takođe, dodaci metalnih jona poput bakra i gvožđa, upotreba antrahinonskih boja može

ubrzati proces ali i pomeriti granicu degradacije od 300 nm ka nešto višim talasnim dužinama [8].

Pored interakcija u UV/vidljivoj oblasti, istraživanja celuloze su usmerena i na interakcije sa γ zracima izuzetno malih talasnih dužina i visoke frekvencije [8,22]. Mikrokristalna celuloza nakon reakcije sa γ zracima pokazuje smanjen stepen polimerizovanja, smanjenje termičke stabilnosti, povećanje sadržaja redukujućih grupa, ali i očuvanje mikrokristalne strukture. Ovako predtretirana celuloza sa smanjenim stepenom polimerizovanja se može iskoristiti za dalju preradu [22].

Predtretiranje celuloze i priprema za druge procese prerade može se takođe izvesti mikrotalasima niskih frekvencija i velikih talasnih dužina. Mikrotalasni tretman se pokazao efikasnim prilikom hidrolize celuloze do prostih šećera, pri čemu se dobija tzv. biomasa, odnosno industrijski materijal za dobijanje biogoriva i drugih hemikalija [23].

1.4.5. Tipične hemijske reakcije celuloze

Celulozna vlakna, zbog prisustva tri hidroksilne grupe po glukozidnom ostatku, podležu reakcijama tipičnim za alkohole, poput eterifikacije, esterifikacije, oksidacije i acetalizacije, pri čemu nastaju celulozni derivati.

Eterifikacija celuloze dovodi do stvaranja celuloznih etara, koji su vrlo stabilni i upravo zbog te stabilnosti, mnoge reakcije eterifikacije se dosta koriste u industrijskoj i istraživačkoj praksi. Najčešće korišćena reakcija eterifikacije je karboksimetilovanje celuloze koja se izvodi hloracetatnom kiselinom u prisustvu alkalija (NaOH), pri čemu nastaje karboksimetil celuloza. Celulozni etri se obično prikazuju opštom formulom Cell-OR, gde je R alkil, aromatični, heterociklični ili neki drugi supstituent [10].

Esterifikacija se takođe izuzetno mnogo koristi, a najvažnija primena je upravo u viskoznom postupku, kada tokom procesa ksantogenovanja nastaje celulozni ksantogenat, estar ditiokarbonske kiseline. Drugi derivati, odnosno celulozni estri koji se najviše proizvode su celulozni acetat, celulozni nitrat i mnogi drugi [8].

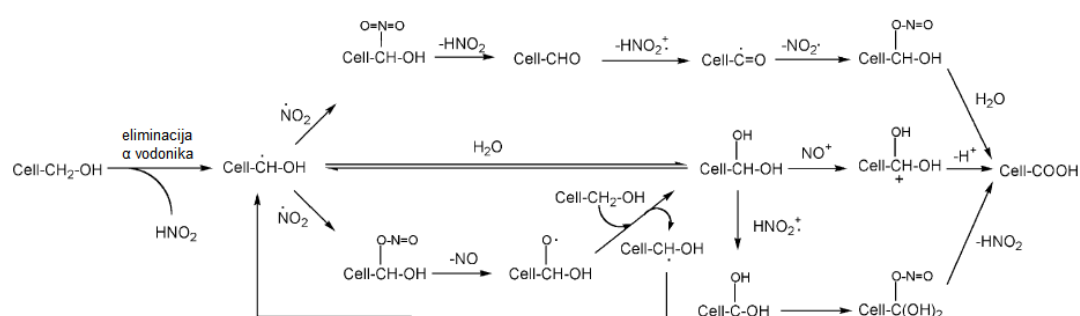
Oksidacija predstavlja jednu od najviše izučavanih reakcija kojima celuloza podleže. Celuloza je izuzetno pogodan supstrat za modifikovanje zbog prisustva tri hidroksilne grupe na glukopiranoznom prstenu, jedne primarne i dve sekundarne. U zavisnosti od korišćenog oksidacionog sredstva, moguće je oksidisati jednu, dve ili sve

tri hidroksilne grupe. Neka oksidaciona sredstva oksidišu samo primarnu OH grupu u celulozi ili samo sekundarne OH grupe i takva sredstva se nazivaju *selektivna oksidaciona sredstva*. Takva su npr. perjodatna jedinjenja, sistem 2,2',6,6'-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal (TEMPO)/NaClO/NaBr i druga [24-26].

Neselektivna oksidaciona sredstva, poput peroksida i permanganata, mogu da, u zavisnosti od uslova pod kojima se vrši oksidacija, oksidišu OH grupe na različitim C-atomima i do različitog stepena. Sekundarne hidroksilne grupe, na C2 i C3 atomu, mogu se oksidisati do keto grupa uz očuvanje strukture prstena, odnosno do aldehidnih grupa uz otvaranje glukopiranoznog prstena. Primarne hidroksilne grupe oksiduju do karboksilnih, preko karbonilnih grupa kao intermedijera oksidacije [5].

Oksidacija nitro-oksidima je takođe komercijalno značajna. Poznata je upotreba NO_2 (tačnije mešavine NO_2 i N_2O_4) za oksidaciju celuloze, pri čemu je sadržaj karboksilnih (COOH) grupa u oksidisanjoj celulozi značajno veći [27].

Takođe, za oksidaciju i prevođenje OH grupa na C6 atomu u COOH grupe može se uspešno koristiti mešavina $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$. Mehanizam ove oksidacije prikazan je na slici 1.9. Tokom oksidacije dolazi do formiranja elektronegativnog NO_2 *in situ*, koji je u stanju da privuče vodonik na C atomu za koji je vezana OH grupa, te nastaje $\text{cell-}\dot{\text{C}}\text{-OH}$ prema mehanizmu koji je tipičan za oksidaciju alkohola u prisustvu HNO_3 . Dalja oksidacija, odnosno napad $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ radikala dovodi do formiranja intermedijera cell-CH(OH)_2 i cell-CHO , koji se dalje prevode do cell-COOH [28].



Slika 1.9. Mehanizam oksidacije celuloze pomoću mešavine $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$ [28]

Oksidaciona sredstva, pored uticaja na postojeće funkcionalne grupe, imaju uticaj i na glikozidne veze u celulozi. U zavisnosti od jačine primenjenog sredstva, može doći do kidanja celuloznih lanaca na više mesta, pri čemu se na krajevima takođe

mogu formirati aldehidne grupe, uz smanjenje kristalnosti uzorka, odnosno povećanja amorfnih područja u vlaknu i smanjenja stepena polimerizovanja. Svi ovi efekti oksidacije se, pored sadržaja funkcionalnih grupa, ispoljavaju kroz promenu u sorpcionim svojstvima vlakana kao i afinitetu vlakana prema raznim sredstvima za doradu.

1.5. Modifikovanje i funkcionalizacija celuloznih materijala

U nauci o materijalima modifikovanje podrazumeva postupak kojim se menja određeno svojstvo materijala, uglavnom u cilju poboljšanja datog svojstva ili davanja novih svojstva materijalu. Modifikovanje tekstilnih materijala se sprovodi najčešće u cilju čišćenja površine, poboljšanja kvašenja, adhezije i obojivosti. Modifikovanje se odvija kroz fizičke odnosno hemijske interakcije tekstilnih materijala sa sredstvima za modifikovanje. Kroz ove interakcije se menja hemijski sastav, morfologija površine i površinska energija. Kada se menja hemijski sastav, odnosno kada se stvaraju nove funkcionalne grupe onda se govori o funkcionalizaciji kao jednom od postupaka modifikacije.

Metode za modifikovanje materijala se mogu posmatrati sa aspekta postupka koji će biti primenjen odnosno sa aspekta željene funkcije odnosno namene krajnjeg proizvoda. Kada se radi o postupcima za modifikovanje tekstilnih materijala postoji nekoliko najznačajnijih a to su:

- mokri hemijski postupci, koji podrazumevaju hemijske reakcije na površini vlakana poput beljenja, oksidacije, depozicije jedinjenja na površinu materijala, sol gel postupci, enzimsko modifikovanje, modifikovanje funkcionalnim nanočesticama itd;
- suvi postupci kao što su modifikovanje plazmom, modifikovanje UV zračenjem, modifikovanje laserom, toplotna obrada i drugi [29].

Modifikovanje se, pored čišćenja, aktivacije i funkcionalizacije, obavlja sa ciljem da se dobiju nova svojstva materijala kao što su: biološka aktivnost, zaštita od ultravioletnog zračenja, zaštita od atmosferilija (kiša, vetar, niske ili visoke temperature), termička zaštita, balistička zaštita, hemijska zaštita, zaštita od elektromagnetnog zračenja i mnoge druge [8,10,30].

Celuloza je, zbog svoje reaktivnosti, pogodan supstrat za modifikovanje i dobijanje specijalnih materijala. Funkcionalizacija celuloze se odvija u cilju izmene strukture u meri kojom bi naknadno manipulisanje materijalom bilo lakše, produktivnije, efektivnije i efektnije. Reakcije navedene u okviru poglavlja 1.4. se podjednako koriste za unapređenje svojstava celuloznih materijala (bilo da je reč o rastvorljivosti, sposobnosti sorpcije, obojivosti i slično) i za pripremu materijala za dalje modifikovanje. Jedno od najšire korišćenih i najznačajnijih postupaka modifikovanja odnosno funkcionalizacije celuloznih vlakana čine postupci oksidacije kojima se uvode nove grupe u celulozno vlakno [14,31]. Za funkcionalizovanu površinu celuloznih vlakana moguće je vezati biološki aktivne preparate i time dobiti nove funkcionalne celulozne materijale [24,25].

Usled rastuće ekološke svesti i činjenice da mokri postupci dorade tekstilnih materijala, uprkos dosadašnjim odličnim rezultatima, donose mnoge ekološke probleme u tekstilnoj industriji, istraživanja se sve više usmeravaju ka suvim postupcima modifikovanja koji bi dali iste, ako ne i bolje rezultate modifikovanja. U narednom poglavlju biće predstavljen jedan od najznačajnijih suvih postupaka modifikovanja tekstilnih materijala, modifikovanje plazmom, koje se svakodnevno usavršava i unapređuje, a koje je i predmet istraživanja ove doktorske disertacije.

2. MODIFIKOVANJE TEKSTILNIH MATERIJALA PLAZMOM

”...It is a question whether the residual gas in the apparatus, when so highly attenuated as to . . . be capable of acquiring molecular movement palpable enough to overcome the inertia of a plate of metal, should not be considered to have got beyond the gaseous state, and to have assumed a fourth state of matter, in which its properties are as far removed from those of a gas as this is from a liquid...”

reči su koje je davne 1876. godine napisao u svom radu *Ser William Crooks* kada je prvi put naučnoj javnosti predstavio svoj koncept o četvrtom stanju materije [32]. Američki hemičar *Irving Langmuir* 1928. godine je prvi upotrebio naziv „plazma“ za četvrto stanje materije koji se i danas koristi [33].

Plazma je jonizovan gas, koji sadrži veliki broj aktivnih čestica, slobodnih radikala, elektrona, jona i pobuđenih molekula. Naime, pri normalnim uslovima, gas se ponaša kao izolator. Međutim, ukoliko se uspostavi dovoljno visoka vrednost napona na elektrodama između kojih se nalazi gas ili gasna mešavina, doći će do proboja gasa i gas će postati elektroprovodan. U tom slučaju, elektroneutralni atomi i molekuli gasa se jonizuju i dolazi do razdvajanja na negativno naelektrisane elektrone i pozitivno naelektrisane jone.

Priroda električnog pražnjenja i napona pri kome dolazi do proboja gasa zavisi od: vrste gasa, pritiska gasa, brzine protoka gasa, materijala od kojih su napravljene elektrode, geometrije i razmaka između elektroda i prirode izvora visokog napona (jednosmerni, naizmjenični, radiofrekventni, mikrotalasni itd.) [33-35].

Potrebno je naglasiti razliku između termalne i netermalne plazme. Kod termalne plazme, elektroni, joni i ostale pobuđene čestice imaju istu temperaturu i tada se čestice nalaze u termalnoj ravnoteži i smatra se da je gas potpuno jonizovan. Jasno je da ovakve plazme nisu pogodne za tretiranje materijala jer se u njima razvijaju visoke temperature (reda veličine 10^4 K) [34,36]. Netermalna plazma nastaje delimičnom jonizacijom gasa i sadrži elektrone visokih temperatura (10 000-50 000 K), ali su joni i druge teže čestice znatno hladnije (obično na sobnoj temperaturi), a kako slobodni elektroni čine mnogo manje od milionitog dela ukupne mase sistema, ova vrsta plazme

u celini je hladna (netermalna, kvazineutralna) [34,37]. Upravo zbog pomenutog svojstva, netermalna plazma je našla široku primenu u procesnoj industriji jer aktivne čestice plazme mogu da stupaju u reakcije bez zagrevanja supstrata i posledično, njegovog oštećenja [37].

U zavisnosti od prirode pražnjenja, na površini materijala koji se tretira plazmom, mogu se postići različiti efekti, kao što su: nagrizanje, čišćenje, aktivacija (povećanje površinske energije), funkcionalizacija (uvođenje novih funkcionalnih grupa), naslojavanje (depozicija funkcionalnih tankih filmova) [34].

Zbog velikog potencijala, plazma se već koristi u mnogim procesnim industrijama^a. Za upotrebu u tekstilnoj industriji, istraživanja su počela da se vrše ranih 80-ih godina prošlog veka. Posebno dobri rezultati su dobijeni korišćenjem plazme na niskom pritisku, međutim transfer na industrijski nivo je doživeo poteškoće. U narednih 15 godina, do sredine 90-ih godina 20. veka, napravljeno je mnogo prototipova diskontinualnih i kontinualnih mašina koje rade na principu plazme, međutim rasprostranjena komercijalna upotreba je izostala [33,34]. U poslednje vreme se sve više istražuje plazma dobijena na atmosferskom pritisku. Upoređivanje plazme koja se dobija pri niskim pritiscima i atmosferskom pritisku može se vršiti sa više aspekata, a uporedni pregled nekih karakteristika obe vrste plazme dat je u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Uporedni pregled nekih karakteristika plazme dobijene na niskom i atmosferskom pritisku

Karakteristike	Uslovi dobijanja plazme	
	niski pritisak	atmosferski pritisak
potrošnja energije	veća	manja
potrošnja gasa	manja	veća
homogenost pražnjenja	veća	manja
vrsta procesa	diskontinualan	kontinualan

Kako je prikazano u tabeli, obe vrste plazme imaju svoje prednosti i mane, no ipak zbog lakšeg rukovanja i robustnosti, plazma na atmosferskom pritisku polako preuzima primat kako u naučno-istraživačkom tako i u proizvodnom pogledu. S toga će u okviru ovog poglavlja detaljno biti obrađen način dobijanja netermalne plazme na

^a Industrijska aplikacija plazme datira još od 60-ih godina 20. veka kada počinje intenzivno da se koristi u mikroelektronskoj industriji.

atmosferskom pritisku, sa posebnim osvrtom na dobijanje plazme u različitim gasovima i na pregled rezultata dosadašnjih istraživanja uticaja plazme na svojstva tekstilnih materijala.

2.1. Netermalna plazma na atmosferskom pritisku

Dobijanje plazme na atmosferskom pritisku zavisi od nekoliko faktora a najvažniji su:

- a) zavisnost napona proboja od pritiska gasa,
- b) zavisnost veličine (zapremine) plazme od pritiska i
- c) prelaz tinjavo-lučno pražnjenje [34].

a) Da bi se dobila plazma, potrebno je da se prekorači napon proboja gasa V_b , koji predstavlja funkciju razmaka između elektroda (d) i pritiska gasa (p):

$$V_b = f(p, d) \quad (1)$$

Posledica ove zavisnosti je da, za postizanje plazme pri fiksnom primenjenom naponu, razmak između elektroda mora da se smanjuje kako pritisak gasa raste. Dakle, pri niskim pritiscima razmak između elektroda može biti širi, dok pri višim pritiscima, razmak se mora smanjiti da bi pražnjenje prešlo u plazmu [34].

b) Plazma na atmosferskom pritisku ima tendenciju da se kontrahuje. Naime, kako pritisak raste, volumen plazme se rapidno smanjuje prema fizičkoj relaciji:

$$J_n \propto p^2 \quad (2)$$

gde je: J_n - gustina struje ($A \cdot m^{-2}$), p - pritisak (Pa).

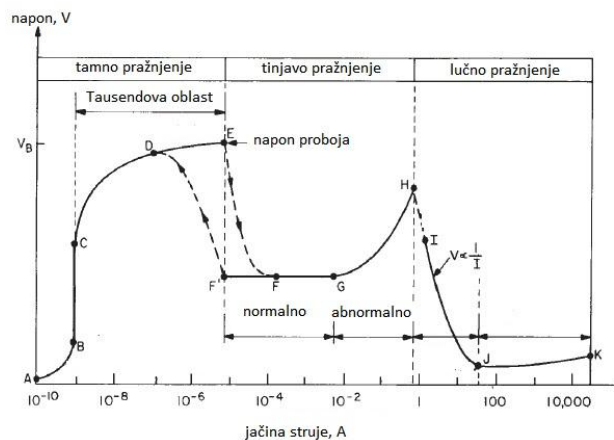
Za konstantnu struju, ova relacija označava da se gustina struje povećava sa kvadratom pritiska, odnosno da se poprečni presek pražnjenja smanjuje. Na niskim pritiscima, poprečni presek plazme je reda veličine cm^2 , dok je na atmosferskom pritisku nekoliko mm^2 [34].

c) Prelaz tinjavo-lučno pražnjenje predstavlja važan fenomen i praktično označava nestabilnost plazme na atmosferskom pritisku. Ovaj fenomen je u vezi sa gustinom struje i dokle god gustina struje ne pređe kritičnu, plazma će ostati stabilna, tačnije ravnomerna i netermalna. Ukoliko gustina struje pređe kritičnu, dolazi do smanjenja zapremine pražnjenja i do prelaska iz netermalne u termalnu plazmu, što je nepovoljno za tretman tekstilnih materijala. S toga inženjerska rešenja uređaja koji proizvode stabilnu plazmu na atmosferskom pritisku, moraju biti pažljivo razmotrena [34].

Danas postoje tri najznačajnije tehnike dobijanja plazme na atmosferskom pritisku koje su dale dobre rezultate vezane za pomenute probleme, a to su:

- korona,
- dielektrično barijerno pražnjenje (DBD - *dielectric barrier discharge*) i
- homogeno tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku (APGD – *atmospheric pressure glow discharge*) [34,36].

Na slici 2.1. dat je dijagram zavisnosti struja-napon i oblasti pražnjenja.

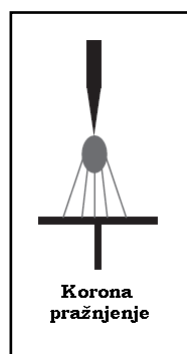


Slika 2.1. Oblasti pražnjenja u zavisnosti od jačine struje i napona [38]

Korona obuhvata oblast od D – E, DBD obuhvata oblast C – G, a tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku pokriva oblast D – G. Prelaz između I – J i J – K predstavlja promenu iz tinjavog u lučno pražnjenje [38].

2.1.1. Korona

Korona predstavlja najstariji način dobijanja plazme [34,36]. Dobija se kada se visok napon priključi na dve elektrode od kojih je jedna u obliku šiljka (slika 2.2.) [34]. Do 10 kV je potrebno da bi se postiglo koronarno pražnjenje, a razmak između elektroda je obično oko 1 mm i ispunjen je gasom. Generisana plazma prikazana je na slici 2.3. Korona je generalno slabo i nedovoljno homogeno pražnjenje. Gustina elektrona u koroni iznosi 10^8 elektrona \cdot cm $^{-3}$, dok je poređenja radi u DBD-u na atmosferskom pritisku gustina elektrona do 10^{12} elektrona \cdot cm $^{-3}$ [36].



Slika 2.2. Šema pražnjenja u koroni [34]



Slika 2.3. Fotografija korone [39]

Korona je strogo netermalna, sa nešto visokoenergijskih elektrona čije temperature idu i do 100 000 K, što uzrokuje nehomogenost i posledično nejednaku obradu materijala [34].

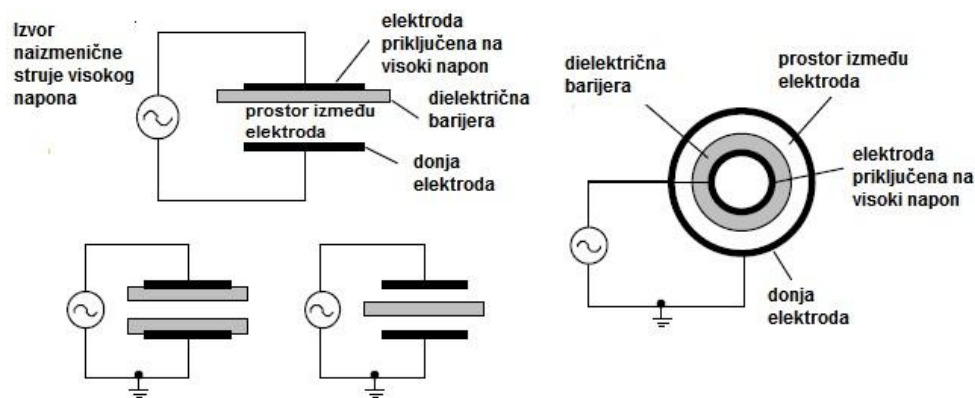
2.1.2. Dielektrično barijerno pražnjenje

Istorijat primene DBD-a datira još iz 1857. godine, kada je *Siemens* predložio nov način za dobijanje ozona pomoću električnog pražnjenja koje je dobijeno između dve staklene cevi. Tada je izvršena konverzija kiseonika u ozon, a staklene cevi su imale ulogu dielektrika između kojih je dobijeno pražnjenje, te je zato ovaj vid pražnjenja dobio naziv DBD – dielektrično barijerno pražnjenje. Kasnije, 1860. godine *Andrews* i *Tait* su predložili nov naziv za DBD, koji je i danas u upotrebi u nekim zemljama, tiho pražnjenje – SD (silent discharge). Od tada, proizvodnja ozona i oksida azota u DBD-u, kao i primena DBD-a u drugim industrijskim procesima, postaju glavni predmet istraživanja mnogo decenija nakon *Siemens*-ovog otkrića. Proizvodnja ekscimera kao

izvora UV i VUV zračenja, proizvodnja CO₂ lasera, plazma ekrana, uređaja za prečišćavanje otpadnih voda, tretiranje površina materijala su samo neke od mnogobrojnih primena DBD-a u industrijskom svetu [40].

Dielektrično barijerno pražnjenje nastaje kada se visok napon (1 – 20 kV) primeni između dve paralelne elektrode na razmaku do 10 mm, između kojih se nalazi bar jedan dielektrični sloj^b. Od dielektrika se najčešće koriste staklo, keramika i neki polimeri, a između elektroda može se koristiti bilo koji gas. Izvor DBD-a je obavezno napon naizmjenične struje, frekvencije od nekoliko Hz do nekoliko MHz. Gustina elektrona je veća nego kod korone i iznosi 10¹⁰ elektrona·cm⁻³ s tim što su slobodni elektroni nešto hladniji nego kod korone, od 20 000 do 50 000 K [34]. Na slici 2.4. prikazana je šema konfiguracije DBD-a.

DBD može postojati u dva oblika, tj. dva moda (režima) pražnjenja, filamentarnom i homogenom (difuznom) modu [34,40,41]. Homogeno DBD se suštinski razlikuje od APGD, o čemu će biti reči kasnije, iako se ponekad greškom homogeni DBD naziva APGD.



Slika 2.4. Šema konfiguracije DBD-a sa plan-paralelnim i sfernim elektrodama [41]

Filamentarni oblik je najčešći, a pražnjenje se javlja u vidu malih mikropražnjenja, tzv. filamenata, kanala kroz koje protiče struja od jedne do druge elektrode i koji su normalni na elektrodi. Filamenti su prečnika reda veličine 10² μm, gustine struje oko 10⁶ A·m⁻² ali su izuzetno kratkoživeći, svega nekoliko nanosekundi

^b Ukoliko ni jedna elektroda ne bi bila prekrivena nekim dielektrikom, došlo bi do prelaska dielektrično-barijernog pražnjenja u lučno što nije primenljivo za tretiranje materijala, a posebno tekstilnih materijala [34].

[34,41,42]. Rezultat nije kontinualan izgled plazme, već se, po poprečnom preseku može uočiti, mnoštvo paralelnih malih mikrokanala, od kojih se neki naizgled pomeraju po površini elektrode, a neki naizgled miruju [34,42].

Izgled filamentarnog pražnjenja prikazan je na slici 2.5. Posebno je interesantan fenomen da povećanjem napona dolazi do generisanja filamentarnog pražnjenja praktično po celoj površini elektroda, pa tako pražnjenje vizuelno izgleda uniformno, kako je prikazano u donjem delu slike 2.5.



Slika 2.5. Izgled filamentarnog pražnjenja sa povećanjem napona na elektrodama [42]

Ukoliko se primeni visok napon, a mala frekvencija, pražnjenje teži da se proširi po površini elektroda i formiraju se novi kanali mikropražnjenja, a obrnuto ukoliko je napon niži a frekvencija veća, novi kanali se formiraju na mestima starih kanala [41].

Difuzni DBD se vizuelno ne razlikuje od filamentarnog DBD-a, međutim postoji značajna razlika, a to je da se jedan puls filamentarne plazme sastoji iz sume malih individualnih strujnih mikro-pulseva, dok se kod difuznog DBD-a javlja samo jedan strujni puls po poluciklusu frekvencije, što znači da je pražnjenje difuzno raspoređeno po čitavoj zapremini između elektroda [34]. Međutim, nije uvek lako utvrditi da li je pražnjenje difuzno ili filamentarno, kao i uslove i parametre pražnjenja pod kojima dolazi do prelaska iz filamentarnog u difuzno pražnjenje.

Prema jednom od modela, za dobijanje homogenog DBD-a, do proboja gasa je potrebno da dođe po tzv. *Townsend*-ovom mehanizmu. Naime, primenom spoljašnjeg električnog polja, dolazi do jonizacije neutralnih čestica gasa kroz sudare sa slobodnim elektronima koji potiču od primenjenog električnog polja. Takvi sudari slobodnih elektrona i neutralnih čestica generišu nove slobodne elektrone sposobne za dalje sudare i tako dalje. Prema pomenutom modelu, proboj gasa je moguće kontrolisati pažljivim odabirom dielektričnog sloja i parametara spoljašnjeg izvora naizmjenične struje.

Dielektrične barijere su ključne za homogeni DBD. Prvo, sprečavaju brzo generisanje velike gustine struje, zatim nosioci naelektrisanja su uskladišteni kao zarobljeno površinsko naelektrisanje dielektika. Ovi zarobljeni elektroni se lako pokrenu i oslobode usled termalne emisije nastale primenom spoljašnjeg električnog polja i postaju primarni elektroni *Townsend*-ovog proboja pri stvaranju difuzne plazme [34].

Prema drugom modelu, do formiranja difuznog pražnjenja dolazi zbog postojanja kritične količine slobodnih elektrona u gasu koji uzrokuju jonizaciju gasa po čitavoj zapremini plazme. Poreklo ovih slobodnih elektrona se objašnjava tzv. *Penning*-ovom jonizacijom. Mehanizam pomenute jonizacije se bazira na postojanju dugoživećih metastabilnih stanja nekog atoma (plemeniti gas), koji se formiraju primenom spoljašnjeg električnog polja i služe kao izvori naelektrisanja. Pri sudaru sa neutralnim molekulima drugog gasa, jonizuju čestice drugog gasa čiji je stepen jonizacije niži, pri čemu se stvara naelektrisan par, jon i slobodan elektron. Jonizovane čestice sudarima sa ostalim neutralnim molekulima formiraju hladnu, stabilnu, difuznu plazmu. Prema ovom modelu dolazi do formiranja homogenog tinjavog pražnjenja u helijumu (APGD) koje će biti detaljnije objašnjeno u narednom poglavlju i za sada se jedino mehanizam pražnjenja u helijumu objašnjava ovim modelom [34].

Mnoga istraživanja su usmerena na dobijanje homogenog DBD-a u različitim gasovima i na iznalaženje optimalnih parametara pod kojima je lako kontrolisati dielektrično barijerno pražnjenje. Tako se recimo, u nekim istraživanjima, za dobijanje homogenog DBD-a pominju uslovi poput korišćenja izvora napona visoke frekvencije (većeg od 1 kHz), umetanje sloja dielektrika između elektroda i korišćenja helijuma kao radnog gasa [43].

Okazaki i saradnici [41] su uspeli da dobiju homogeno pražnjenje na atmosferskom pritisku koristeći izvor naizmeničnog napona frekvencije 50 Hz u vazduhu, argonu i kiseoniku. Stabilizaciju pražnjenja su postigli ubacivanjem metalne mrežice između elektroda i dielektrika, što je poslužilo kao osnova za istraživanje i drugim timovima koji rade na ovom problemu [44,45].

Takođe, u radu [46] ispitivan je uticaj radnog gasa (mešavine azota i kiseonika) na prelazak iz difuznog u filamentarno barijerno pražnjenje i nađeno je da je pri jako niskim koncentracijama kiseonika u mešavini (< 500 ppm) pražnjenje difuzno, kao i u

čistom azotu sa vrlo malo nečistoća, dok pri povećanju koncentracije O₂, pražnjenje postepeno prelazi u filamentarno.

Osawa i saradnici [47] su ispitivali uticaj dielektrika i radnog gasa na homogenost pražnjenja u DBD-u korišćenjem niske frekvencije (32 Hz - 1 kHz). Kao radni gas koristili su vazduh, kiseonik, azot i helijum, razmak između elektroda je iznosio 2 mm, a kao dielektrik koristili su kombinaciju barijere od aluminijum(III)-oksida i barijere od silikatnog stakla. Istraživanje je pokazalo da je moguće dobiti homogeno pražnjenje u svim korišćenim gasovima i da je za homogenost ključna kombinacija barijernog materijala, a da se stabilnost plazme može postići za svaki gas posebno primenom odgovarajuće frekvencije i napona.

2.1.3. Homogeno tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku

Homogeno tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku (APGD) je treći tip plazme koji ima potencijal za upotrebu u tekstilnoj industriji. Pražnjenje analogno APGD-u, koje se već decenijama koristi u mikroelektronskoj industriji, je poznato tinjavo (sjajno) pražnjenje na niskom pritisku [34].

APGD se dobija primenom niskog napona (oko 200 V) izuzetno visoke frekvencije, reda veličine MHz, na dve paralelne elektrode koje se nalaze na rastojanju od nekoliko mm. Elektrode su od metala, za razliku od DBD-a nisu prekrivene dielektrikom i količina elektrona je dosta veća nego kod DBD-a, $\sim 10^{12}$ elektrona·cm⁻³. Ova vrsta plazme je dosta gušća u poređenju sa plazmom dobijenom u DBD-u, ali su temperature elektrona niže, 10 000 – 20 000 K [34,36].

Pražnjenje u APGD je prilično ravnomerno i relativno stabilno. Primenom napona između dve metalne elektrode došlo bi do stvaranja nepovoljnog termalnog lučnog pražnjenja, međutim optimalan razmak između elektroda i veoma visoka frekvencija, a iznad svega upotreba helijuma kao radnog gasa, čini da se ovakvom konfiguracijom dobije ravnomerna plazma bogata elektronima. Helijum je gas sa posve jedinstvenim karakteristikama. Naime, iako ima najvišu energiju jonizacije od drugih elemenata, te bi zbog toga trebalo da bude veoma teško dobiti hladnu stabilnu plazmu u helijumu, verovatnoća jonizacije (verovatnoća sudara sa drugom česticom koja bi mogla da odvoji elektron iz atoma helijuma i jonizuje ga) je najveća kod helijuma zbog jednostavne strukture atoma. Zbog toga je vrlo lako jonizovati helijum čak pri malom

naponu, uprkos visokoj energiji jonizacije. Mehanizam formiranja difuznog pražnjenja se objašnjava time da se u helijumu primenom niskog napona, stvaraju dugoživeći metastabilni atomi koji postaju izvori *Penning*-ove jonizacije. Pri sudaru sa neutralnim molekulima drugog gasa (najčešće nečistoća, kao što je azot u tragovima), koji po pravilu ima nižu energiju jonizacije od helijuma, dolazi do jonizacije molekula tog drugog gasa, čiji produkti predstavljaju dalji izvor naelektrisanja. Primenjen nizak napon obezbeđuje homogenost pražnjenja. Pored dobijenog homogenog pražnjenja, hemijska inertnost helijuma čini istraživanje interakcija APGD plazme i materijala interesantnim. Međutim, upravo je upotreba helijuma i glavni nedostatak ove vrste plazme, jer je gas skup, a potrošnja velika. Potencijalno bi se problem mogao prevazići recikliranjem gasa u postrojenju ili iznaženjem načina da se i drugi, komercijalno jeftiniji gasovi koriste kao izvori plazme u APGD modu [34].

2.2. Obrada tekstilnih materijala pomoću atmosferskog DBD-a u različitim gasovima

Iz prethodnog poglavlja se vidi da je, od tri vrste plazme, DBD najperspektivnija i najfleksibilnija tehnika dobijanja plazme na atmosferskom pritisku, sa veoma širokim dijapazonom mogućnosti u pogledu konfiguracije uređaja, radnog gasa koji se koristi, vremena tretiranja i efekata koji se mogu postići na materijalu tretiranjem u DBD-u.

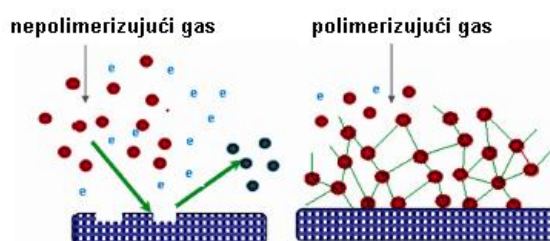
Tretiranjem tekstilnih materijala plazmom može se postići izuzetno mnogo efekata, poput: promene sposobnosti kvašenja, tačnije promene hidrofilnosti/hidrofobnosti; promene sposobnosti adhezije, odnosno sposobnosti interakcije sa drugim jedinjenjima; poboljšanje sposobnosti bojenja i štampanja; depozicije funkcionalnih slojeva; polimerizacije; čišćenja površine; dezinfekcije-sterilizacije.

Plazma se, zbog izuzetnih efekata, primenjuje za: odskrobljavanje tkanina, obradu vune protiv skupljanja, obradu protiv gužvanja, obradu protiv zapaljivosti, dobijanje biološki aktivnih vlakana i mnoge druge [34,36,37,48].

Efekti na materijalima zavise prvenstveno od korišćenog gasa, ravnomernosti obrade i vremena tretiranja, a dobijaju se preko različitih mehanizama interakcije plazme i tekstilnog materijala, a koji se mogu klasifikovati u četiri opšte grupe, a to su:

- 1) čišćenje i nagrizanje,
- 2) aktivacija površine,
- 3) depozicija tankih filmova na površinu materijala (polimerizacija) i
- 4) kalemljenje.

Čišćenje, nagrizanje i aktivacija se postižu plazmom koja se dobija korišćenjem tzv. nepolimerizujućih gasova kao što su kiseonik, azot, inertni gasovi, vazduh. Gasovi koji sadrže ugljenik, silicijum ili fluor se koriste za dobijanje tankih filmova - prevlaka na materijalima [33]. Za kalemljenje se koriste inertni gasovi poput argona [36]. Na slici 2.6. prikazan je princip interakcije površine tekstilnih materijala i polimerizujućih i nepolimerizujućih gasova.



Slika 2.6. Šema interakcije nepolimerizujućeg i polimerizujućeg gasa sa površinom materijala [33]

U procesu čišćenja uglavnom se koriste inertni gasovi (He, Ar) i kiseonik koji odstranjuju nečistoće sa površine (ulja, masti i druge organske molekule) tako što molekuli nečistoća, u interakcijama sa česticama iz plazme, gube vodonik uz formiranje radikala i daljim reakcijama dolazi do skraćivanja lanaca i lakog uklanjanja depolimerizovanih nečistoća sa površine materijala [48].

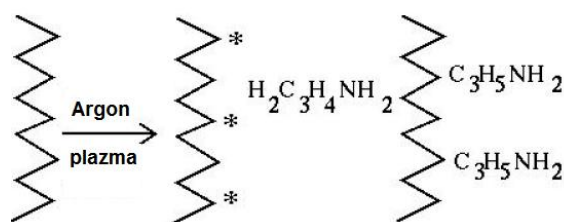
Proces nagrizanja se odvija kroz bombardovanje površine materijala česticama iz plazme pri čemu dolazi do uklanjanja površinskog sloja vlakana. Na površini vlakana se može odigrati čitava serija promena poput povećanja hrapavosti površine, formiranja mikropora i mikropukotina. Selektivnost nagrizanja u plazmi se iskazuje kroz interakcije delova vlakna različitih gustina pakovanja makromolekula, sa česticama iz plazme, tačnije čestice će različito reagovati sa kristalnim i amornim područjima u vlaknu. Pomoću SEM i AFM moguće je delimično ispratiti ove promene, i to tako što se na SEM mikrofotografiji kristalna gušća pakovanja, netaknuta u interakciji sa plazmom, mogu videti kao svetlije oblasti pored tamnijih delova koji su nagriženi tokom

interakcije sa plazmom. Naravno, pri proučavanju ovih pojava, mora se uzeti u obzir i energija čestica u plazmi, jer visokoenergetske čestice mogu čak narušiti poredak u kristalnim područjima a ne samo amorfnim [49].

Aktivacija površine se odigrava kroz uvođenje novih funkcionalnih grupa u vlakna pri interakciji sa gasovima koji ne sadrže ugljenik (kiseonik, azot, azot-dioksid, amonijak i drugi). Kroz reakcije sa radikalima i ekscitovanim molekulima gasa, na površini vlakana mogu se formirati funkcionalne grupe, poput karbonilnih, karboksilnih, amino itd. Novoformirane funkcionalne grupe mogu poslužiti kao aktivna mesta za vezivanje drugih jedinjenja kako bi se vlaknima obezbedila nova svojstva [48].

Depozicija filmova se vrši gasovima koji u plazmi reaguju sami sa sobom, formirajući polimer i to direktno na površini materijala koji se tretira. Gasovi koji se koriste su metan, tetrafluorometan i tetrafluoroetan. Na ovaj način ostvaruje se depozicija tankih funkcionalnih filmova na površinu materijala [48].

Kalemljenje se sprovodi tako što se materijal prvo tretira inertnim gasom gde dolazi do stvaranja slobodnih radikala na površini materijala. Nakon ovakvog aktiviranja površine, materijal se izloži vinil monomeru koji se zatim polimerizuje i kalemi se na površinu supstrata [36]. Monomeri koji se najčešće koriste su akrilna kiselina, akrilamid, akrilonitril, a mehanizam kalemljenja monomera na površinu materijala dat je na slici 2.7. [48].



Slika 2.7. Mehanizam kalemljenja monomera na plazma aktiviranu površinu [48]

Starenje predstavlja fenomen koji se javlja nakon tretiranja plazmom, kada je zabeleženo da se postignuti efekti kod tekstilnih materijala gube. Nakon tretiranja plazmom, prilikom čuvanja uzoraka može doći do interakcije aktivirane površine sa česticama iz ambijenta u kome se uzorak čuva, kao i do rekombinacije nastalih funkcionalnih grupa i radikala na površini. Dakle, nakon tretiranja plazmom, nastale funkcionalne grupe su uglavnom nestabilne prirode i efekti koje one prouzrokuju mogu

nestati vremenom, što znači da obrada plazmom u slučajevima korišćenja nepolimerizujućih gasova, nije trajna [33]. Predloženo je da se ovaj problem delimično prevaziđe, odnosno da se gubitak plazma efekata starenjem uspori tako što će se koristiti plazma u inertnom gasu (He, Ar) u kombinaciji sa plazmom u drugom reaktivnom gasu, jer su mnogi autori zapazili sporije starenje efekata kod uzoraka tretiranih kombinovanim plazma tretmanima [49].

Iz izloženog se može zaključiti da interakcija plazme i površine materijala u velikoj meri zavisi od radnog gasa i konfiguracije plazma uređaja. S toga će rezultati najnovijih istraživanja iz ove oblasti biti klasifikovani prema korišćenom radnom gasu.

2.2.1. DBD u vazduhu

DBD u vazduhu je trenutno najpopularnija vrsta plazme na kojoj intenzivno rade istraživačke grupe širom sveta [50-57]. DBD u vazduhu, zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti, odnosno korišćenja ambijentalnog vazduha kao radnog gasa i niske jačine struje, ima široku primenu ne samo u tretiranju materijala već se može koristiti i kao dezinfekciono sredstvo u tretiranju kože kod ljudi [50].

U radu [51] su autori ispitivali modove DBD-a pražnjenja u vazduhu i bezbednost upotrebe DBD-a na koži i pokazano je da je zbog niske struje DBD potpuno bezbedan i može imati primenu u medicini i dermatologiji, jer se tokom DBD-a pražnjenja u vazduhu generišu dezinfekcioni gasovi, ozon i oksidi azota. Interesantno je i to da na ljudskoj koži, DBD menja modove pražnjenja, što je, pretpostavlja se, posledica visoke električne otpornosti kože i praktično ponašanje ljudske kože kao dielektričnog sloja.

Pored ozona i azotovih oksida, pražnjenje u vazduhu proizvodi i UV zračenje [51,52]. Ozon nastaje serijom reakcija od atomskog kiseonika i interakcijama kiseonika i ekscitovanih molekula azota, a u radu [52] autori naglašavaju da nastale promene na polimernim materijalima potiču od interakcija sa atomskim kiseonikom, koji će brže stupiti u interakciju sa površinom materijala nego sa drugim atomima u cilju formiranja ozona. No, ozon jeste jedan od produkata DBD-a u vazduhu i sigurno je da stupa u neku vrstu interakcije sa materijalom koji se tretira.

Pored kiseonika i azota, vazduh takođe sadrži vlagu, CO₂, vodonik i svi oni se uključuju u mehanizme reakcija u plazmi i interakcija sa materijalom koji se tretira, što

čini proučavanje interakcija plazme dobijene u vazduhu i tekstilnih materijala dosta komplikovanijom [34].

Tretiranje tekstilnih materijala, bilo sintetičkih bilo prirodnih vlakana, uzrokuje oksidaciju površine zbog postojanja kiseoničnih vrsta i oksida azota. Oksidacijom se uvode polarne funkcionalne grupe na površinu tretiranog materijala čime se značajno povećava hidrofilitnost i druga sorpciona svojstva supstrata.

U radu [53] ispitivan je uticaj DBD-a u vazduhu na sposobnost kvašenja, stepen kristalnosti i sadržaj funkcionalnih grupa tkanina čistog lana i tkanina izrađenih od mešavine lana sa pamukom, viskozom ili poliestrom. Pokazano je da tretman plazmom dovodi do povećanja hrapavosti površine, smanjenja stepena kristalnosti kod svih ispitivanih uzoraka usled radikalske depolimerizacije, oksidacije i nagrivanja. Takođe, tretman plazmom dovodi do značajnog povećanja sposobnosti kvašenja koje je posledica formiranja polarnih karboksilnih grupa na površini ispitivanih tkanina. U radu je korišćen DBD sa dve paralelne elektrode od nerđajućeg čelika, između kojih je postavljen razmak od 2 mm. Upoređena su i dva različita izvora plazme, prvi naizmeničan izvor frekvencije 50 Hz i napona do 15 kV, i drugi takođe naizmeničan izvor frekvencije 20 kHz, napona 5 kV. Izvor više frekvencije je za kraće vreme doveo do promena koje su se mogle uočiti tretiranjem materijala izvorom niže frekvencije pri mnogo dužem vremenu (oko 50 puta), što znači da veća frekvencija značajno skraćuje vreme tretmana potrebno za postizanje željenih efekata.

Vander Wielen i saradnici [54] su ispitivali uticaj DBD-a na površinsku energiju i funkcionalne grupe vlakana iz drvene pulpe koji su pre tretmana plazmom ispresovani u formi papira. DBD elektrode su bile izrađene od aluminijuma, a energija korišćena pri tretmanu je iznosila 1 i 5 kW·m⁻² min. Istraživanje je pokazalo da tretman DBD-em dovodi do povećanja površinske energije, poboljšanja kvašenja, kao i povećanja prekidne jačine u mokrom stanju, što su autori objasnili posledicom formiranja polarnih funkcionalnih grupa (karbonilnih i karboksilnih) i umrežavanjem celuloze.

U radu [55] autori su ispitivali uticaj plazme u zavisnosti od forme tretiranog supstrata, odnosno da li je PES u formi filma, netkanog tekstila ili tkanine. Konfiguracija korišćenog DBD-a se sastojala iz dve metalne elektrode i jedne kontra-elektrode između kojih je materijal prolazio brzinom od 2 m·min⁻¹, a kao dielektrik je korišćena keramička obloga. Razmak između elektroda i kontra-elektrode je bio

podešen na 1,5 mm i korišćen je izvor frekvencije 30 kHz, napona 15 kV. Nakon tretmana ugao kvašenja se drastično smanjio kod svih uzoraka, pri čemu je najmanje smanjenje nađeno kod netkanog PES, a najveće smanjenje ugla kvašenja zabeleženo je kod PES filma. Povećanje kvašljivosti, kapilarnosti i površinske energije je objašnjeno uvođenjem funkcionalnih polarnih grupa reakcijom oksidacije tokom tretiranja plazmom. Kako je najbolji efekat u pogledu kvašenja postignut kod uzorka u obliku filma, autori su naveli da je to posledica boljeg efekta tretiranja plazmom kod uzoraka koji imaju gušće pakovanje molekula, i posledično gušću strukturu. Usled toga, plazmom se efikasnije tretira površina materijala.

Mnogi autori su ispitivali efekte modifikovanja proizvoda izrađenih od pamuka i mešavina sa pamukom DBD-em u vazduhu. *Kostić* i saradnici [56] su ispitivali uticaj plazme na kapilarnost i sorpciju srebrno-nitrata tkanine izrađene od mešavine pamuk/PES. U radu je korišćena konfiguracija DBD-a sa aluminijumskim elektrodama i razmakom od 3 mm. S obzirom da je pražnjenje u sredini povećane vlažnosti filamentarno, sa širokim filamentima, autori su koristili granule zeolita^c umetnute na donju elektrodu, kako bi smanjili vlažnost sredine i povećali homogenost pražnjenja. Tekstilni materijal se postavlja između granula zeolita i gornje elektrode. Na ovaj način, površinska gustina energije u plazmi sa zeolitom iznosi $0,1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Rezultati su pokazali da se, nakon tretiranja plazmom, kapilarnost uzoraka povećava, kao i sposobnost sorpcije srebra iz srebrno-nitrata. Posebno se ističe pozitivan efekat starenja kod tretiranih uzoraka, gde je 7 dana nakon tretiranja plazmom, sorpcija srebra tretiranim uzorcima bila veća nego kada je sorpcija vršena odmah nakon modifikovanja plazmom, što može biti posebno značajno u industrijskim uslovima dorade materijala gde postoji diskontinualan sistem tehnoloških procesa i gde nije uvek moguće obavljati operacije jednu za drugom.

Karahan i saradnici [57] su ispitivali, između ostalog, uticaj tretiranja plazmom na otpornost prema pilingu, toplotnu otpornost i propustljivost vazduha beljene pamučne tkanine. Nakon tretiranja plazmom uzorci su pokazali povećanu otpornost prema pilingu, povećanu toplotnu otpornost, povećanu relativnu propustljivost vlage i nešto malo smanjenu relativnu propustljivost vazduha. Uvidom u morfologiju uzoraka,

^c Zeolit je izrazito hidrofilno jedinjenje sposobno da upija vlagu iz okoline [56].

nađeno je da nakon tretiranja plazmom, dolazi do povećane hrapavosti površine pamučnog vlakna.

Iz datog pregleda značajnih literaturnih izvora o efektima dielektričnog barijernog pražnjenja u vazduhu, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- DBD u vazduhu generiše atomski kiseonik, ozon, okside azota, ekscitovane molekule O₂ i N₂, kao i UV zračenje;
- DBD u vazduhu dovodi do nagrizanja površine materijala i oksidacije postojećih funkcionalnih grupa i uvođenje novih polarnih grupa kod materijala koji su izrazito nepolarni;
- interakcija plazme i tekstilnog materijala dovodi do promene u svojstvima tretiranih materijala;
- hidrofilnost kod svih vrsta materijala se povećava, bilo da već sadrže polarne hidrofilne grupe (celuloza), bilo da su hidrofobni (polietilen, polipropilen);
- vezano za povećanje hidrofilnosti i uvođenje funkcionalnih grupa, kod tretiranih uzoraka javlja se smanjenje ugla kvašenja i povećanje površinske energije;
- komforna svojstva tekstilnih materijala (propustljivost vlage, vazduha, termička otpornost) se poboljšavaju;
- plazmu u vazduhu je lako dobiti pomoću DBD-a, ne troše se hemikalije, postupak je ekonomičan, a postižu se značajni efekti modifikovanja površine materijala u željenom pravcu.

2.2.2. DBD u azotu

Dielektrično barijerno pražnjenje na atmosferskom pritisku u azotu kao radnom gasu je sa aspekta fenomena plazme i vrsta čestica koje se generišu tokom pražnjenja zadovoljavajuće okarakterisano u savremenim literaturnim izvorima [46,58-60] međutim interakcija plazme dobijene u azotu i površine tekstilnih materijala je još uvek nedovoljno ispitana. U naučnoj literaturi postoji nekoliko radova vezanih za upotrebu plazme u azotu, dobijene na niskom pritisku i nekoliko na atmosferskom pritisku, na svojstva tekstilnih materijala, te će oni zajedno biti izloženi u okviru ovog poglavlja, kao polazna osnova za tumačenje budućih rezultata dobijenih tokom izrade ove doktorske disertacije.

Kao što je već pomenuto u poglavlju 2.1.2., istraživači su u radu [46] ispitivali DBD u mešavinama N_2/O_2 i došli do zaključka da se atmosferski DBD u azotu, koji sadrži ispod 500 ppm O_2 , javlja u difuznom, homogenom modu što predstavlja vrlo interesantnu karakteristiku plazme u azotu koja bi mogla imati potencijal u tretiranju tekstilnih materijala.

Grupa autora je u radu [58] ispitivala prirodu DBD-a u azotu na atmosferskom pritisku i nađeno je da homogena plazma može da se postigne povećanjem frekvencije spoljašnjeg izvora. Takođe, korišćenje dielektrika sa što većim dielektričnim konstantama uslovljava homogenije pražnjenje. Sa druge strane, molekuli kiseonika negativno utiču na homogenu prirodu pražnjenja time što „guše“ elektrone i metastabilne čestice, stupajući u interakciju sa njima, što rezultuje smanjenjem gustine elektrona, a posledično i gustine plazme i pojavom filamentarnog pražnjenja. Naime, molekularni kiseonik zbog svoje elektronegativnosti privlači slobodne elektrone, te se ukupna gustina elektrona smanjuje, a samim tim i gustina metastabilnih čestica koje potencijalno mogu nastati iz sudara tih elektrona i drugih molekula gasa, u ovom slučaju azota. Upravo „gušenje“ sudara, odnosno smanjenje broja sudara uzrokuje promenu režima pražnjenja, koje prelazi iz homogenog u filamentarno. Zato je pri radu sa azotom neophodno obezbediti uslove u kojima će radni gas biti potpuno čist, bez prisustva kiseonika, da bi se postiglo homogeno pražnjenje [46,58]. U radu [59] autori su ispitivali aktivne čestice koje se nalaze u plazmi dobijenoj dielektričnim barijernim pražnjenjem u azotu i došli do zaključka da čestice koje dominiraju su atom azota, N i metastabilni molekul azota, N_2 (A).

Mnogi autori DBD u azotu na atmosferskom pritisku karakterišu kao *Townsend*-ovo pražnjenje (*Atmospheric Pressure Townsend Discharge* – APTD) [58,60]. U radu [60] autori su ispitivali prirodu pražnjenja u azotu između dve paralelne elektrode, razmaka 1 mm, pokrivene keramičkim dielektričnim slojem. Frekvencija naizmeničnog napona, jačine do 24 kV, varirala je između 200 Hz i 20 kHz. Kod *Townsend*-ovog pražnjenja, nakon proboja gasa, jačina struje varira oko 20 %, dok je napon kvazi-konstantan. Step en jonizacije nije dovoljno visok da se dostigne tinjavo pražnjenje te je i jačina struje dosta manja. Upravo kvazi-konstantnost napona nakon proboja gasa razlikuje APTD i APGD, koje pri razvijanju pokazuje znatan pad napona. Autori pražnjenje u azotu karakterišu istovremeno i kao *Townsend*-ovo pražnjenje i DBD,

odnosno pulsno pražnjenje. *Townsend*-ovo pražnjenje je tzv. tamno pražnjenje jer je stepen jonizacije toliko nizak da je emisija svetlosti izuzetno ograničena. Međutim, na atmosferskom pritisku pražnjenje u azotu je vrlo svetlo. *Townsend*-ovo pražnjenje je najsvetlije kod anode, što znači da je gustina elektrona maksimalna na anodi i energija elektrona je ista svuda jer je električno polje kvazi-homogeno [60].

Interakcije plazme u azotu i tekstilnih materijala je bila predmet istraživanja grupe autora u radu [53] uporedo sa ispitivanjem uticaja DBD-a u vazduhu. U poređenju sa vazduhom, kod lanenih tkanina i njihovih mešavina došlo je do manjeg poboljšanja kvašenja, kao i do manjeg narušavanja kristalnosti uzoraka. Ono što je značajno je da je došlo do povećanja sadržaja azota u uzorcima te se pretpostavlja da je došlo do uvođenja funkcionalnih grupa koje sadrže azot. Bitno je napomenuti, da i u slučaju tretiranja plazmom u vazduhu, u uzorcima je nađena određena količina azota, no ona je znatno viša kod uzoraka tretiranim plazmom u azotu.

Do sličnog zapažanja su dosli i autori u radu [61] koji su tretirali papir od čiste celuloze plazmom u azotu ali na niskom pritisku. Koristeći posebnu vrstu masene spektrometrije (TOF-SIMS), na spektrima je uočeno da se u celulozi javljaju fragmenti C_xH_xON i $C_xH_xO_2N$. Ovo je objašnjeno interakcijom krajeva lanaca u celulozi, što postojećih, što novoformiranih usled skraćivanja lanaca, sa atomima azota.

Pertile i saradnici [62] su ispitivali uticaj tretmana plazmom u azotu na niskom pritisku na neka svojstva bakterijske celuloze. Istraživanja su pokazala da modifikovanjem nije poboljšano kvašenje materijala, ali je povećana poroznost i poboljšana adhezija. Ispitivanjem površine je ustanovljeno da su tretiranjem takođe uvedene funkcionalne grupe koje sadrže azot, gde se posebno navode amidne grupe i nitrili.

U radu [63] ispitivan je uticaj plazme dobijene u azotu na hidrofilnost netkanog polipropilena. Plazma je dobijena na pritisku od 100 kPa, pri naponu od 8 kV, frekvencije 2,5 i 6 kHz. Tretman je doveo do povećanja hidrofilnosti netkanog tekstila, a proučavanjem površinskih funkcionalnih grupa nađeno je da su na površinu materijala uvedene grupe sa azotom, kao i karbonilne i karboksilne grupe. Formiranje karbonilnih i karboksilnih grupa je objašnjeno oksidacijom u prisustvu kiseonika iz vazduha kome su uzorci izloženi odmah nakon oksidacije, kao i prisustvom kiseoničnih nečistoća koje ne mogu biti potpuno eliminisane u komori sa plazmom tokom tretmana.

Uprkos vrlo oskudnim literaturnim izvorima o uticaju plazme dobijene u azotu na atmosferskom pritisku, na neka svojstva tekstilnih materijala, iz postojećih referenci se mogu izvući određeni zaključci, a to su:

- DBD u čistom azotu predstavlja homogeno pražnjenje posebnih karakteristika, a koje se vrlo često poistovećuje sa specifičnim *Townsend*-ovim pražnjenjem;
- čestice koje dominiraju u plazmi su atom azota, N , i metastabilni molekul azota, $N_2(A)$;
- ukoliko postoje molekuli O_2 u tragovima u azotu, može doći do narušavanja homogenosti pražnjenja i prelaska iz difuznog u filamentarno pražnjenje;
- uprkos malom broju literaturnih izvora, dosadašnja istraživanja su pokazala specifičnu karakteristiku interakcije plazme i površine materijala, a to je uvođenje značajnog sadržaja funkcionalnih grupa koje sadrže azot, odnosno povećanje sadržaja azota u uzorcima;
- kod celuloznih materijala, plazma u azotu ima ili vrlo mali uticaj ili nema uopšte uticaja na poboljšanje kvašenja materijala;
- kod celuloznih materijala azot iz plazme na niskom pritisku reaguje sa krajnjim grupama u lancu, stvarajući nove grupe, C_xH_xON i $C_xH_xO_2N$;
- kod polipropilena tretiranje u plazmi u azotu na atmosferskom pritisku dovodi do povećanja hidrofилности usled uvođenja polarnih nitro, karbonilnih i karboksilnih grupa.

2.2.3. DBD u kiseoniku

Dielektrično barijerno pražnjenje na atmosferskom pritisku u kiseoniku je, kao i u slučaju azota, slabo istraženo u pogledu interakcije sa tekstilnim materijalima. Verovatno je uzrok velika reaktivnost čistog kiseonika i stvaranje ozona [40], koji mogu, u nekontrolisanim uslovima, da izazovu oštećenja na tekstilnim materijalima, pa čak i da ga degradiraju. Međutim, upravo ova karakteristika bi mogla otvoriti interesantne pravce istraživanja, jer bi bilo vrlo korisno optimizovati proces kojim se uvode polarne funkcionalne grupe kiseonika u materijal, pri čemu bi proces bio brz, efikasan i ekonomski isplativ, što i karakteriše plazma procese generalno. S toga će, kao i u slučaju azota, zajedno biti predstavljeni dostupni rezultati dosadašnjih istraživanja na polju plazme u kiseoniku na niskom pritisku, sa tek dva rada [53,64] u kojima se mogu

naći rezultati vezani za tretman celuloznih materijala DBD-em u kiseoniku na atmosferskom pritisku.

Ranije je pomenuto da je u radu [46] praćena promena moda DBD-a u mešavini N_2/O_2 i istaknuto je da se samo pri odsustvu kiseonika iz mešavine, odnosno kada je koncentracija $O_2 < 500$ ppm, pražnjenje javlja u difuznom obliku, a da sa povećanjem koncentracije O_2 , DBD prelazi u filamentarni mod, što znači da je pražnjenje u kiseoniku filamentarno.

Sa druge strane, autori su, u već pomenutom radu [47], uspeli da dobiju difuzno pražnjenje čak i u kiseoniku, pri niskoj frekvenciji i razmaku između elektroda od 1,95 mm, za šta tvrde da je ključan odabir dielektrika, odnosno korišćenje kombinacije dielektrika od Al_2O_3 (aluminijum(III)-oksida) i silikatnog stakla. Ono što je posebno interesantno je da je dobijeno difuzno pražnjenje najslabije svetlelo u kiseoniku, a najjače u vazduhu.

U radu [53] plazma u kiseoniku na atmosferskom pritisku dovodi do značajnog povećanja hidrofилnosti kod lanenih tkanina, do smanjenja stepena kristalnosti kao i do izuzetnog povećanja sadržaja karboksilnih grupa, u nekim slučajevima i do tri puta. U poređenju sa plazmom u vazduhu i azotu, tretman DBD-em u kiseoniku je dao mnogo veće efekte.

Grupa autora je u radu [64] ispitivala efekat plazme u kiseoniku na atmosferskom pritisku na hidrofилnost pamučne tkanine i pokazano je da pod ovim uslovima, plazma i naknadno starenje, izaziva hidrofobno ponašanje pamučnih uzoraka. Autori su ovu pojavu objasnili time da se tokom tretmana u O_2 plazmi najpre formiraju karboksilne grupe oksidacijom primarnih OH grupa. Međutim, tokom stajanja, dolazi do inverzije površinskog polariteta i formiranja alifatičnih ugljovodonika na površini, što je utvrđeno FTIR analizom. Tokom tretiranja plazmom, stvaraju se slobodni radikali na površini materijala, koji imaju tendenciju umrežavanja i koji mogu biti odgovorni za formiranje alifatičnih ugljovodonika. Takođe, autori sugerišu da i nagrivanje odnosno povećanje hrapavosti površine može imati uticaja na pomenutu hidrofobnost. Nastale pukotine, pore i druge nepravilnosti u strukturi mogu biti inhibitori prodiranja kapi u materijal.

U značajnom broju radova je proučavan uticaj O₂ plazme, tačnije RF (radiofrekventne) plazme u O₂ na niskom pritisku, na svojstva prirodnih celuloznih vlakana [65-70].

Grupa autora [65] je ispitivala uticaj O₂ plazme na niskom pritisku takođe na lanene tkanine i istraživanjem su utvrdili da nije došlo do značajnijeg narušavanja kristalnosti uzorka, kao ni značajne promene u sadržaju vlage, ali jeste došlo do uvođenja većeg sadržaja funkcionalnih grupa u uzorke, posebno karboksilnih, koje su dobijene oksidacionim procesima indukovanim plazma pražnjenjem. Nakon tretiranja plazmom primećene su i novoformirane pukotine i pore na površini vlakana, nastale usled pojačanog efekta nagrizanja površine plazmom.

U radu [66] sprovedeno je opširno ispitivanje uticaja RF O₂ plazme na niskom pritisku na površinske promene filter papira od čiste celuloze. Autori su koristili XPS (ESCA-elektronska spektroskopija za hemijsku analizu) za ispitivanje površine uzoraka. Ispitivanja su pokazala da aktivacijom površine celuloze RF O₂ plazmom dolazi do intenzivnog smanjenja sadržaja OH grupa, do raskidanja glikozidne veze C1-O-C4, otvaranja prstena raskidanjem C1-O-C5 veze i stvaranja COO i C=O grupa koje se formiraju ili oksidacijom postojećih OH grupa ili na krajevima lanaca.

Peršin i saradnici [67] su ispitivali uticaj RF plazme na tkanine od regenerisane celuloze. Korišćene su tkanine izrađene od tri različite vrste celuloznih vlakana - viskoze, modalnog i liocel vlakna. Za površinski tretman korišćena je O₂ RF plazma na pritisku od 75 Pa. Uzorci su nakon tretmana pokazali drastično smanjenje ugla kvašenja i povećanje površinske energije. Autori su upoređivali tretman plazmom sa tretmanom beljenja i obradom alkalijama i uzorci tretirani plazmom su dali najbolje rezultate u pogledu kvašenja i površinske energije.

Grupa autora je u istraživanju [68] koristila mikrotalasnu O₂ plazmu (plazmu čiji izvor radi na frekvenciji reda veličine GHz) na pritisku od čak 0,16 mbar za tretiranje celofana. Analizom površine utvrđen je povišen sadržaj kiseonika u uzorcima, što znači da su uvedene polarne funkcionalne grupe tokom tretiranja plazmom. Posebno je istaknuto da je došlo do povećanja sadržaja aldehidnih grupa, što može biti posledica formiranja tih istih grupa na novonastalim krajevima lanaca. Takođe, primećeno je povećanje hrapavosti površine i promena teksture uzorka.

Uticaj RF O₂ plazme je posmatran i kroz dalju doradu vunene i pamučne tkanine [69], kada je utvrđeno da tretman plazmom poboljšava hidrofilitnost tkanina i povećava efikasnost pranja i bojenja tokom operacija dorade za skoro 50 %.

Fras Zemljič i saradnici [70] ispitivali su efikasnost vezivanja hitozana za viskoznu tkaninu i antimikrobnu aktivnost uzoraka netretiranih i tretiranih RF O₂ plazmom i nađeno je da se za uzorke koji su prethodno obrađeni plazmom vezuje 20 % veća količina hitozana kao i da ti uzorci pokazuju veću antimikrobnu aktivnost.

Iako u savremenoj literaturi nema mnogo izvora koji se bave problematikom uticaja DBD-a u kiseoniku na atmosferskom pritisku na tekstilne materijale, obim radova koji pokrivaju radiofrekventno pražnjenje na niskom pritisku i efekte koje izaziva na materijalima, posebno celuloznim, je značajan. Iz datog pregleda može se izvući nekoliko zaključaka koji bi mogli poslužiti kao osnova za očekivanje i tumačenje rezultata budućih istraživanja baziranih na DBD-u u kiseoniku:

- pražnjenje u kiseoniku je filamentarne prirode, osim u slučaju korišćenja posebne konfiguracije DBD-a [47] kada je moguće dobiti difuzno pražnjenje;
- čestice koje se stvaraju u O₂ plazmi su atomski kiseonik i ozon;
- usled reaktivnosti kiseonika, materijali tokom i nakon tretiranja plazmom podležu oksidaciji;
- tretiranje plazmom omogućuje uvođenje polarnih funkcionalnih grupa, COOH i C=O, skraćenje lanaca i formiranje novih krajnjih grupa, nagrizanje površine i promenu morfologije;
- u zavisnosti od dominantnog efekta tokom tretiranja plazmom, kod tekstilnog materijala se može javiti izrazito povećanje hidrofilitnosti ili povećanje hidrofobnosti;
- pažljiva optimizacija procesa tretiranja materijala u O₂ plazmi je neophodna, jer se formira ozon, koji lako može da degradira materijale, posebno celulozne;
- plazma u kiseoniku čini efikasnijom i naknadnu obradu celuloznih materijala upravo zbog uvođenja novih funkcionalnih grupa u materijal.

3. MODIFIKOVANJE TEKSTILNIH MATERIJALA METALIMA

Modifikovanje tekstilnih materijala metalima predstavlja atraktivno polje istraživanja zbog moguće široke primene proizvoda. Naime, metali poput Ag, Au, Pt, Cu, Zn, Ti, Fe itd. pokazuju izuzetna biološka, UV zaštitna, elektroprovodljiva, senzorska i mnoga druga svojstva. Obrada tekstilnih materijala se najčešće vrši metalima u obliku jona, nano i mikročestica metala i metalnih oksida. U tabeli 3.1. prikazani su metali koji se najčešće primenjuju u modifikovanju tekstilnih materijala, kao i oblik u kome se vezuju za vlakno i oblast primene kompozita tekstil-metal.

Tabela 3.1. Primena metala u tekstilnim proizvodima za različite namene

Metal	Oblik u kom se upotrebljava	Primena kompozita	Reference
Ag	jon, nanočestica	antimikrobna, antistatička	[71-73]
TiO ₂	nanočestica	antimikrobna, fotokatalitička, samočišćenje, UV zaštitna, degradacija boja	[73,74]
Zn	nanočestica oksida, jon	antimikrobna, UV zaštitna	[73,75]
Cu	jon, nanočestica, oksid	antimikrobna, UV zaštitna, antistatička	[73,76,77]
Au	nanočestica	antimikrobna	[73,78]

Za ispoljavanje određenih svojstava koja metal poseduje, vrlo je bitan oblik i način vezivanja metala za vlakno, odnosno tekstilni supstrat. Interakcije između metala i njihovih jedinjenja i tekstilnih vlakana mogu biti fizičke, hemijske i kombinovane prirode.

Fizičko uključivanje metala u vlakno se bazira na deponovanju čestica metala. Ovakvo fizičko deponovanje za posledicu ima nestabilne kompozite metal-vlakno koji mogu imati primenu samo u proizvodima za jednokratnu upotrebu jer se pranjem i eksploatacijom tekstilnog materijala desorbuje velika količina metala.

Hemijska priroda interakcija između vlakana i metala se zasniva na uspostavljanju hemijskih, tačnije molekulskih ili atomskih veza. Jonske i kovalentne veze najčešće se uspostavljaju kada se metal i funkcionalne grupe na vlaknu nalaze u obliku pogodnom za ovu vrstu interakcije. Kada se uspostavi jaka veza između metala i vlakna, govori se o trajnom vezivanju i proizvodi bazirani na takvim kompozitima metal-vlakno mogli bi se višekratno koristiti jer bi posedovali otpornost na pranje. Pored jakih hemijskih veza, moguće je uspostavljanje i slabijih međumolekulskih interakcija i ovakve veze se vrlo često uspostavljaju između nanočestice i funkcionalnih grupa vlakna.

Kombinovane interakcije podrazumevaju i fizičko deponovanje i hemijsko vezivanje metala za vlakno. Imajući u vidu prirodu tekstilnih vlakana, veliku specifičnu površinu, prisustvo različitih funkcionalnih grupa i poroznost, može se zaključiti da je svaka interakcija između metala i vlakna kombinovanog tipa, ali da će uvek jedan tip preovladati. Koji tip preovlađuje je odlučujuće i za buduću primenu pomenutih proizvoda, jer ukoliko preovlađuju jake hemijske veze, metal će biti čvršće vezan za vlakno i manje će se trošiti u procesu pranja i eksploatacije. Ukoliko trajnost proizvoda nije bitna, odnosno ukoliko će se proizvod jednokratno koristiti, kao što su upravo antimikrobni materijali za tretiranje rana, onda je u tom slučaju povoljnije da preovlađuje fizičko deponovanje jer će se aktivna supstanca lakše otpustiti sa materijala.

Proučavanje interakcije između metala i tekstilnih vlakana je vrlo značajno sa aspekta projektovanja multifunkcionalnog tekstila i s obzirom na kompleksnost mogućih interakcija ova oblast je vrlo zastupljena u istraživanjima sa rastućim interesovanjem svetske naučne javnosti, posebno imajući u vidu izuzetna svojstva kompozita vlakno-metal.

Pored funkcionalizacije celuloznih vlakana i uvođenja novih funkcionalnih grupa pomoću plazme, predmet ove doktorske disertacije je i praćenje interakcije celuloznih vlakana sa jonima metala. Zbog izuzetne multifunkcionalne prirode, izabrani su joni srebra, bakra, cinka i kalcijuma. U narednim podpoglavljima biće dat literaturni pregled trenutnih istraživanja u ovoj oblasti, sa posebnim akcentom na radove u kojima je kao supstrat zastupljena celuloza.

3.1. Mehanizmi vezivanja metala za celulozna vlakna

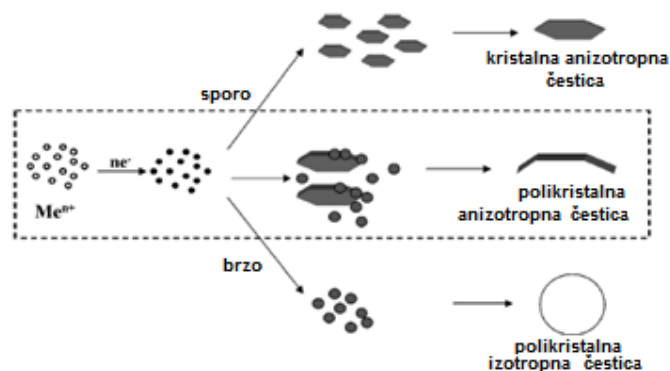
3.1.1. Vezivanje srebra za celulozna vlakna

Srebro je plemeniti metal i u prirodi se javlja u obliku dva izotopa, Ag^{107} i Ag^{109} . Srebro se javlja u tri oksidaciona stanja, Ag^+ , Ag^{2+} i Ag^{3+} , s tim što je Ag^+ jedini dovoljno stabilan za upotrebu kao antimikrobno sredstvo. U formi katjona, srebro može da stupa u interakcije sa anjonima, proteinima i negativno naelektrisanim ćelijama. Metalno srebro i mnoga jedinjenja srebra imaju sposobnost jonizacije u vodi i drugim fluidima, pri čemu se oslobađa Ag^+ koji je biološki aktivan [79].

Veliki broj istraživanja je usmeren na dobijanje nanočestica srebra koje bi se mogle uspešno i trajno imobilisati na vlakno čime bi se dobio dugotrajan antimikrobni tekstilni materijal kroz kontrolisano otpuštanje jona sa površine čestica.

Nanočestice se generalno definišu kao strukture veličine od 1 – 100 nm [80-82]. Karakteristike nanočestica se značajno razlikuju od standardnih materijala makro veličine, zbog velike specifične površine tj. velikog odnosa površina/zapremina. Kod nanočestica je broj atoma izuzetno veliki na površini, a njihove karakteristike značajno variraju sa promenom dimenzija [82,83]. Njihov oblik takođe varira, te nanočestice mogu biti trodimenzionalnog sfernog oblika, u obliku kocke, oktaedra i drugih poliedara. Takođe, neki izvori navode i dvodimenzionalni oblik, oblik trougla, kvadrata i drugih poligona. Oblik i veličina nanočestica zavisi od prirode atoma od kojih su sačinjene i metode sinteze [83].

U savremenoj literaturi predloženo je mnogo načina za sintezu nanočestica, od kojih je najrasprostranjenija sol - gel tehnika [84]. Mehanizam sinteze nanočestica se bazira na redukciji katjona do atoma i stvaranja nukleusa, daljeg rasta i formiranja nanočestice (slika 3.1.) [85]. Nakon formiranja nanočestica, može doći do grupisanja i stvaranja klastera nanočestica, a spontana aglomeracija se može sprečiti dodavanjem stabilizujućih agenasa, najčešće polimera poput polivinilpirolidina (PVP) [86,87], kontrolisanjem jonske jačine polaznog rastvora iz koga se sintetišu nanočestice [82,88] ili primenom drugih stabilizujućih agenasa poput soli citratne kiseline. Klasteri nanočestica bivaju okruženi funkcionalnim grupama stabilizujućeg agensa, čime dolazi do međusobnog elektrostatičkog odbijanja i stabilizovanja nanočestica [81].



Slika 3.1. Mehanizam formiranja nanočestica metala [85]

Song i saradnici [89] su ispitivali depoziciju AgNP (nanočestice srebra, eng. Ag nanoparticle) na karboksimetil celulozi (CMC). Nanočestice srebra su sintetisane tako što je u rastvor AgNO_3 dodat redukujući agens NaBH_4 i natrijum-citrat kao stabilizator. U radu se posebno ističe uloga funkcionalnih grupa CMC na stabilizaciju nanočestica. Funkcionalne grupe na površini materijala imaju dvostruku ulogu. Prva je da se putem vodoničnih veza inicira aglomeracija AgNP, a druga da karboksimetil grupe služe kao stabilizatori nastalih AgNP aglomerata. CMC vlakna su potopljena u koloidne rastvore AgNP pri različitim pH (od kisele do bazne sredine) i stajala su u rastvoru tokom 24 h, nakon čega su isprana, osušena i okarakterisana. Rezultati istraživanja su pokazali da pri pH većem od 7, dolazi do ravnomerne depozicije AgNP na površinu CMC vlakana, pri čemu nije uočeno postojanje aglomerata čestica. Takođe, što je gušća raspodela AgNP po površini vlakana, to su vlakna imala tamniju boju (slika 3.2.).



Slika 3.2. Promena boje CMC vlakana sa srebrom u zavisnosti od pH koloidnih rastvora AgNP [89]

Autori su predložili mehanizam vezivanja AgNP za CMC vlakna preko interakcije čestica sa karboksilnim grupama. U kiseljoj sredini, COOH grupe su protonovane i pri ovim uslovima interakcija između AgNP i CMC se zasniva na formiranju vodoničnih

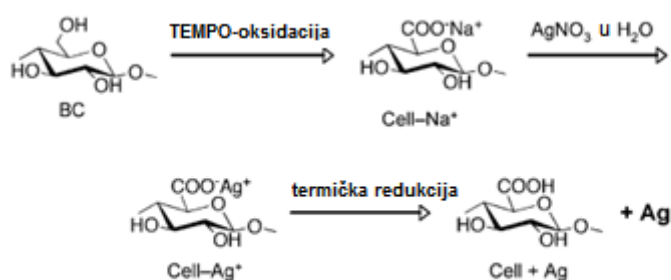
veza između COOH grupa CMC i COOH grupa citrata koji oblaže nanočestice. Pri višem pH ($\text{pH} > 4,4$), karboksimetil celuloza postaje negativno naelektrisana usled deprotonovanja COOH grupa u COO^- i očekivano je da će doći do elektrostatičkog odbijanja CMC i AgNP obloženih citratnim COO^- grupama. Međutim, prema predloženom mehanizmu, dolazi do zamene COO^- grupa citrata i celuloze, kada AgNP bivaju takoreći zarobljene COO^- grupama u celulozi koje sada preuzimaju ulogu stabilizatora. Autori navode da postoji nekoliko izvora koji podržavaju mehanizam stabilizacije AgNP pomoću COO^- grupa celuloze.

Postoji nekoliko literaturnih izvora u kojima se navodi *in situ* sinteza nanočestica na tekstilnim materijalima, sa ili bez dodataka redukujućih agenasa i stabilizatora, što predstavlja veoma interesantan način dobijanja kompozita vlakno-nanočestice [90-94]. Ovaj postupak bi mogao, zbog svoje jednostavnosti, imati veliki potencijal u doradi tekstilnih materijala u budućnosti. U radu [90] autori su za sintezu nanočestica srebra iskoristili aldehidne grupe dobijene oksidacijom mikrokristalne celuloze, jer je poznato da aldehidne grupe imaju izuzetnu redukcionu sposobnost. Da bi pripremili mikrofibrilnu celulozu za sintezu, uzorci su prethodno osidisani NaIO_4 kako bi se uvele aldehidne grupe na C2 i C3 atomu u glukopiranozni prsten celuloze. Nakon oksidacije, u suspenziju mikrokristalne celuloze dodat je rastvor $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ (aq) i suspenzija je zagrevana tokom 5 minuta na $100\text{ }^\circ\text{C}$, tokom čega je boja suspenzije promenjena iz prozirne u braon. Dobijeni uzorci mikrokristalne celuloze su karakterisani i nađena je prilično uniformna raspodela nanočestica po površini uzoraka, dok je veličina nanočestica varirala između 5 – 25 nm. Autori su istakli da je za sintezu nanočestica u ovom slučaju zaslužno prisustvo redukujućih aldehidnih grupa, kao i temperatura i vreme reakcije između oksidisane celuloze i amonijačnog rastvora srebra. Duže vreme reakcije dovodi do formiranja većeg broja nanočestica, ali i stvaranja većih aglomerata.

Porozna struktura celuloznog vlakna i prisustvo funkcionalnih grupa bogatih kiseonikom, iskorišćeno je u radu [91] za *in situ* sintezu nanočestica srebra na celuloznom papiru. Uzorci papira su tretirani u rastvoru srebro-nitrata 1 minut, a zatim u rastvoru redukujućeg sredstva, NaBH_4 , tokom 10 minuta. Autori pretpostavljaju da Ag^+ joni reaguju sa hidrosilnim grupama preko jon-dipol interakcije. Koristeći različite koncentracije AgNO_3 (1-100 mM), rezultati su pokazali da veća koncentracija rastvora

dovodi do sinteze nanočestica većeg prečnika. Takođe, upoređujući rezultate dobijene primenom iste procedure na neporozne filmove polivinilalkohola (PVA) i skroba, nađeno je da je količina nanočestica na neporoznim filmovima praktično zanemarljiva. Ovo ukazuje na jako važan uticaj nanopora, u celuloznim vlaknima, na postupak *in situ* sinteze AgNP, te su autori porozna celulozna vlakna, bogata hidroksilnim grupama, nazvali *nanoreaktori*.

Ifuku i saradnici [92] su ispitivali mogućnost *in situ* sinteze nanočestica srebra na TEMPO-oksidisana nanovlakna bakterijske celuloze (BC). TEMPO-oksidacijom se u celulozu uvode karboksilne grupe na C6 atomu. Oksidisana nanovlakna su potopljena u rastvor AgNO_3 i nakon jonske izmene, vlakna su podvrgnuta termoobradi, da bi se indukovala termo redukcija jona srebra do elementarnog srebra (slika 3.3.). Tokom termičke redukcije vlakana, primećena je promena boje iz bele u tamno braon. Ovim postupkom dobijena je ravnomerna raspodela nanočestica na vlaknima, veličina od 10 – 20 nm.



Slika 3.3. Mehanizam *in situ* sinteze AgNP na oksidisanjoj celulozi [92]

Nam i Condon [93] su ispitivali mogućnost *in situ* sinteze nanočestica srebra u pamučnim vlaknima. Za razliku od ostalih izvora, autori su pokušali da sintetizuju nanočestice srebra u unutrašnjosti vlakna kako ne bi dolazilo do prevelikog otpuštanja nanočestica sa površine u okolinu. Sinteza je izvedena tako što je pamučno vlakno prvo mercerizovano rastvorom natrijum-hidroksida na sobnoj temperaturi, kako bi nabubrilo i kako bi unutrašnjost vlakna postala dostupnija. Nakon mercerizovanja, vlakno je stavljeno u rastvor $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ dodata je askorbinska kiselina kao redukujuće sredstvo i sinteza nanočestica je praćena tokom pola sata. Utvrđeno je da je za *in situ* sintezu nanočestica AgNP veličine 11-13 nm potrebno 20 minuta. Takođe je utvrđeno da kada je pamuk mercerizovan, nanočestice su stabilnije vezane u unutrašnjosti vlakna za

mikrofibrile, dok je kod nemergerizovanog pamuka prilikom pranja ispran sa vlakna veći deo sintetizovanih nanočestica.

Ashraf i saradnici [94] su ispitivali nekoliko metoda za sintetizovanje AgNP i nađeno je da tretiranje pamučnih vlakana u alkalnom rastvoru soli srebra na temperaturi ključanja dovodi do *in situ* formiranja i imobilizacije nanočestica srebra na vlaknima. Kada su pamučna vlakna predtretirana lecitinom i tiolom, formiranje i imobilizacija AgNP na vlaknima se može postići i na sobnoj temperaturi. Redukcija srebra do nanočestica pomoću redukcionog sredstva bor-hidrida je dovela do manjeg prinosa i široke distribucije veličine AgNP na celuloznim vlaknima u poređenju sa gorepomenutim metodama.

U poslednje vreme raste zabrinutost u naučnim i medicinskim krugovima vezano za potencijalnu toksičnost srebra, jedinjenja srebra i nanočestica srebra. Istraživanja su pokazala da duža upotreba srebra može da izazove deponovanje u koži pri čemu dolazi do trajnog obojenja kože poznato pod nazivom *argirija*, zatim taloženje u drugim organima, posebno u očima kada nastaje *argiroza*. Takođe, poznata je i alergijska reakcija na srebro kod ljudi. Srebro se iz organizma izbacuje preko bubrega. Ipak, navodi se da problem taloženja srebra u živim organizmima, kao i u okolini (otpadne vode, zemljište), još uvek nije zabrinjavajuć, te da je toksičnost zanemarljiva zbog veoma malih koncentracija koje se koriste ili će se u budućnosti koristiti. Osim određenog broja populacije kod kojih se javlja alergijska reakcija na srebro, upotreba srebra kao antimikrobnog sredstva se za sada smatra bezbednom [79].

Kada su u pitanju nanočestice srebra, u poslednje vreme se sve više ispituje njihova toksičnost, kao i zavisnost toksičnosti od veličine, hemijskih karakteristika (rastvorljivosti, oksido-redukcionog potencijala) i koncentracije nanočestica [95-97]. Istraživanja ukazuju da smanjenjem veličine nanočestica i povećanjem koncentracije, njihova toksičnost raste [96,97]. Uzimajući u obzir oksido-redukциони potencijal, koji je povezan sa stabilnošću, manje stabilne nanočestice većeg redoks potencijala (u koje spada i Ag⁰) mogu ispoljiti citotoksičnu i genotoksičnu prirodu [96].

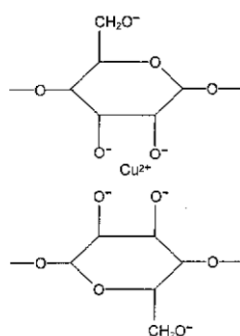
3.1.2. Vezivanje bakra za celulozna vlakna

Bakar, u formi jona ili kompleksa, vekovima se, poput srebra, koristio kao dezinfekciono sredstvo za tečnosti, površine, za tretiranje rana itd. Danas se bakar

koristi za prečišćavanje vode, kao algicid, fungicid i antibakterijsko sredstvo, a primećena je i aktivnost bakra prema virusima [98,99].

Bakar gradi jedinjenja sa oksidacionim brojevima I i II. Jedinjenja bakra sa oksidacionim brojem I su manje stabilna od jedinjenja Cu(II) i lako disproporcionišu. Cu(I) jedinjenja su obično bezbojna ili sa primesama žuto-zelene zbog prisustva Cu(II) u tragovima. Neka od najznačajnijih jedinjenja bakra su bakar (I) – oksid, Cu₂O (crvene boje), bakar (II) – oksid, CuO (crne boje) i bakar-hidroksid, Cu(OH)₂ (plave boje). Soli Cu(II) su uglavnom plave ili zelene boje.

U savremenim istraživanjima na polju tekstila, bakar postaje sve zastupljeniji kao alternativa srebru u antimikrobnim doradama tekstilnih materijala. U slučaju bakra su takođe u upotrebi kako joni tako i nano i mikročestice imobilisane na tekstilnom materijalu. Mnogi autori su se bavili ispitivanjem mehanizama vezivanja bakra za celulozna vlakna [100-105]. *Norkus* i saradnici [100] su ispitivali interakciju između Cu²⁺ jona i celulozne pulpe u zavisnost od pH vrednosti rastvora u kome se odigrava reakcija. Autori su istakli da OH grupe celuloze imaju sposobnost formiranja kompleksa sa katjonom bakra samo pri višim pH vrednostima, jer su tada OH grupe deprotonovane (slika 3.4.). Minimalna pH vrednost potrebna za stvaranje stabilnog kompleksa bakra i celuloze, prema autorima, iznosi pH 12, i pored hidroksilnih, u vezivanju mogu učestvovati i druge grupe koje sadrže OH, poput karboksilnih.



Slika 3.4. Predloženi mehanizam koordinativnog vezivanja jona bakra za celulozu preko deprotonovanih OH grupa [100]

Interakcija celuloze sa jonima bakra pri nižim pH vrednostima se uglavnom odigrava preko jonske izmene sa delimično deprotonovanim karboksilnim grupama [101-103].

Autori su u radu [102] naveli da dvovalenti joni bakra mogu reagovati sa jednom ili dve karboksilne grupe pri čemu nastaju $\text{COO}^-\text{Cu}^{2+}$ ili $(\text{COO}^-)_2\text{Cu}^{2+}$ od kojih je drugi oblik $(\text{COO}^-)_2\text{Cu}^{2+}$ termodinamički stabilniji. Međutim, autori ističu, da bi došlo do pomenute jonske interakcije, karboksilne grupe moraju biti u bliskom, povoljnom položaju da bi mogle da vežu isti jon. Takođe, *Druz* i saradnici [103] smatraju da prilikom sorpcije joni bakra “biraju” mesta na celulozi koja su im dostupna i sa kojima formiraju stabilne komplekse i da su mesta na kojima se nalaze funkcionalne grupe vrlo važna za tok i rezultat sorpcije jona.

Autori su u radovima [104,105] ispitivali kinetiku sorpcije jona bakra u celuloznoj pulpi. Joni bakra su sorbovani iz vodenog rastvora $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pri pH 5, da bi se sprečila hidroliza jona bakra. Koncentracija polaznog rastvora je varirana od 5 - 10 mM i nađeno je da se, u slučaju upotrebe bilo koje koncentracije, sorpciona ravnoteža postiže nakon 10 minuta. Takođe, veća koncentracija bakra u polaznom rastvoru uzrokuje i veću koncentraciju sorbovanog bakra u pulpi. Ispitivan je i uticaj temperature, za opseg od 20 - 50 °C i nađeno je da temperatura ne utiče značajno na sorbovanu količinu bakra u uzorcima.

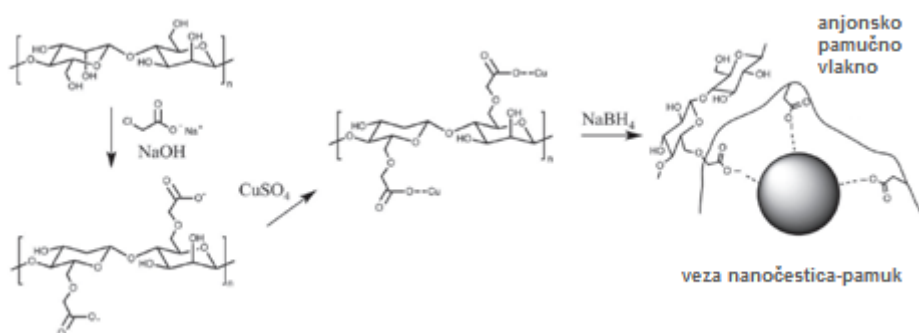
Kao što je ranije pomenuto, nano i mikročestice bakra se mogu sintetisati iz rastvora njihovih soli redukcijom [106-108]. U radu [106] su ispitani uslovi sinteze nanočestica bakra iz različitih rastvora Cu soli (CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$) koncentracije 0,01 M, u prisustvu hidrazina kao redukujućeg agensa i stabilizatora, citratne kiseline i cetil-trimetil-amonijum-bromida. Veličina dobijenih čestica zavisi, na prvom mestu, od vrste soli, pa je tako dobijen trend da se veličina smanjuje, za oko 5 nm, u poretku $\text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$.

Grupa autora je u radu [107] sintetisala nanočestice bakra različitih morfoloških oblika, nazvavši ih nanopločice i nanožice (nanowires). Kao polazni rastvor korišćen je rastvor CuCl , tako da je polazni jon bakra jednovalentan, Cu^+ , za razliku od drugih radova gde se uglavnom koriste soli bakra(II). Redukcija do nanočestica je vršena askorbinskom kiselinom, a kao stabilizatori korišćeni su cetil-trimetil-amonijum-bromid ili cetil-trimetil-amonijum-hlorid. Nanopločice bakra, koje su dobijene koristeći cetil-trimetil-amonijum-bromid kao stabilizator, bile su dimenzija od 800-1200 nm. Autori su istakli uticaj Br^- jona na oblik, a koncentraciju sredstva doveli u vezu sa stabilnošću nanopločica. Ovo je pokazano korišćenjem drugog stabilizatora (Cl^- jona) pri istim

uslovima, pri čemu su dobijene tzv. nanožice, što znači da izbor stabilizatora ima ključnu ulogu u morfologiji nanočestica.

Fan i saradnici [108] su sintetisali mikrokristale bakra koristeći formaldehid u rastvoru NaOH kao redukujući agens, uz polietilenglikol kao stabilizator. Ovako dobijeni mikrokristali su imali oblik heksagonalnih pločica prosečne širine 0,5-4 μm , debljine od 250-350 nm. Autori takođe ističu značaj porekla stabilizujućeg agensa na oblik i dimenzije dobijenih mikrostrukture.

Sposobnost celuloze za redukciju jona i stabilizaciju nanočestica iskorišćena je kao osnova za sintetisanje nanočestica bakra direktno na celuloznim supstratima [76,109]. *Cady* i saradnici [76] su ispitivali mogućnost *in situ* sinteze nanočestica bakra na celulozi. Kao supstrat korišćen je karboksimetilovan pamuk, dobijen tretiranjem pamuka hlor-sirćetnom kiselinom. Ovako aktiviran pamuk iskorišćen je za vezivanje jona metala iz rastvora bakar-sulfata, stvarajući helatne komplekse sa jonima Cu^{2+} preko metil grupa celuloze. Kompleks M^{n+} -karboksimetil celuloza tretiran je redukcionim sredstvom, natrijum-borhidridom, pri čemu je došlo do formiranja nanočestice (slika 3.5.).



Slika 3.5. Mehaniizam *in situ* formiranja nanočestice bakra u karboksimetil celulozi [76]

Autori su zabeležili interesantan fenomen tokom sinteze nanočestica bakra. Naime, prilikom redukcije došlo je do promene boje uzorka iz svetlo plave u tamno sivu (što je karakterističan prelaz boje tokom redukcije do elementarnog bakra), međutim nakon izlaganja vazduhu, došlo je do reoksidacije redukovanog bakra (pretpostavlja se do Cu_2O), što je praćeno promenom boje iz tamno sive u svetlo zelenu i formirane čestice bakar(I)-oksida imale su oko 5 nm u prečniku.

Vainio i saradnici [109] su kao supstrat koristili mikrokristalnu celulozu dobijenu blagom kiselim hidrolizom pamučnih vlakana. Ovako pripremljena celuloza tretirana je rastvorom bakar-acetata ili bakar-sulfata uz amonijum-hidroksid ili glicerol. Joni bakra su direktno redukovani pomoću redukujućih grupa celuloze, natrijum-borohidrida (NaBH_4) ili hidrazin-sulfata ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$). Rezultati su pokazali da, prilikom korišćenja NaBH_4 , nastaju čestice Cu_2O , korišćenjem hidrazin-sulfata nastaje ili Cu_2O samostalno ili zajedno sa Cu^0 . Ukoliko se ne koristi nikakvo redukciono sredstvo osim celuloze, na mikrokristalnoj celulozi nastaje CuO .

U poslednje vreme takođe raste zabrinutost oko potencijalne toksičnosti nanočestica bakra. Rezultati dobijeni u istraživanjima [97,110] ne idu u prilog nanočesticama Cu i CuO , jer je nađena visoka toksičnost ovih čestica prema humanim i životinjskim ćelijama. Čestice CuO nanodimenzija ($< 100 \text{ nm}$) i mikrodimenzija ($< 5 \mu\text{m}$) ispitane su i nađeno je da su nanočestice izrazito toksične prema humanim ćelijama i da izazivaju značajno oštećenje DNK u poređenju sa mikročesticama CuO koje su pokazale veoma malu toksičnost i oštećenje [110]. Toksičnost Cu nanočestica ispitana je na eksperimentalnim životinjama i nađeno je da čestice manjih dimenzija uzrokuju oštećenja organa, dok su mikrometarske Cu čestice označene kao potpuno bezbedne po organizam životinje [97].

3.1.3. Vezivanje cinka za celulozna vlakna

Cink je element 12. grupe periodnog sistema elemenata sa oksidacionim brojem (II). Lako oksidiše na vazduhu pri čemu nastaje smeša oksida i karbonata. Cink je vrlo važan biohemijski mikroelement i ima važnu ulogu u metabolizmu živih bića i funkcionisanju brojnih enzima, posebno enzima koji učestvuju u zarastanju rana [111].

Cink i jedinjenja cinka, posebno zink-oksidi (ZnO), koriste se u mnogim industrijskim proizvodima, zbog svojih antimikrobnih i UV zaštitnih svojstava. ZnO se upotrebljava kao aditiv u hrani zbog svojih antimikrobnih svojstava i prema US FDA (*United States Food and Drug Administration*) klasifikovan je kao generalno siguran materijal za aplikaciju u industriji hrane [112]. Poznata je upotreba ZnO u sredstvima za oralnu higijenu, posebno u pastama za zube, zbog sposobnosti oksida da inhibira razmnožavanje nekih vrsta oralnih streptokoka, kao i da inhibira kiselo-bazne produkte ovih bakterija i spreči stvaranje zubnog plaka [113]. Upotreba cink-oksida u

kozmetičkim preparatima je veoma rasprostranjena, posebno u preparatima za sunčanje, jer je ZnO poznat blokator UVB zračenja [114]. Sposobnost UV zaštite oksida cinka već nalazi primenu u doradi tekstilnih materijala, kako bi im se obezbedila UV zaštitna uloga [115].

Savremeni literaturni izvori sadrže vrlo malo informacija o upotrebi jona cinka u tekstilnoj industriji. Primena cinka u oblasti tekstila se uglavnom zasniva na imobilizaciji nanočestica ZnO na tekstilnom materijalu. U dostupnoj literaturi predstavljeno je dosta različitih metoda dobijanja nanočestica cink-oksida, a pregled najvažnijih metoda dat je u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Metode sinteze ZnO nanočestica [112]

Metoda	Polazni rastvor	Rastvarač	Veličina NP, nm	Oblik NP
koprecipitacija	cink-acetat	destilovana voda	dužina 80, prečnik 30-60	nanotuba
mikrotalasna depozicija	cink-acetat dihidrat	1-butil-3-metilimidazolium bis (trifluorometilsulfonil)imid	37-47	sfera
hidrotermički proces	cink-acetat dihidrat	polivinilpirolidin (PVP)	dužina 5000, prečnik 50-200	nanotuba
hemijska	zink-nitrat heksahidrat	NaOH i skrob	20-30	igličast kristal
sol-gel tehnika	zink-nitrat	destilovana voda i želatin	30-60	kružni i heksagonalni

Obrada tekstilnih materijala jedinjenjima cinka, u cilju dobijanja antimikrobnih proizvoda, do sada je slabo istražena, sa malo naučnih literaturnih izvora. Ipak, veoma dobra svojstva jedinjenja cinka mogu u budućnosti zauzimati značajnije mesto u oblasti dorade tekstilnih materijala, što ovu problematiku čini interesantnom za dalja istraživanja. U nastavku će biti predstavljeno nekoliko značajnih naučnih radova iz oblasti imobilizacije nanočestica cink-oksida na vlaknima.

Imobilizacija ZnO na pamučnoj tkanini je bila predmet istraživanja grupe autora u radu [116]. ZnO nanočestice su hemijskim putem sintetisane koristeći cink-nitrat, NaOH i skrob. U rastvor nanočestica dodato je akrilno vezivo (1 %) i uzorci pamučne tkanine su potopljeni tokom 5 minuta, nakon čega su izvađeni, iscedeni i zagrevani 3 minuta na 140 °C. Nakon termičke obrade, uzorci su isprani u rastvoru natrijum-dodecil-sulfata da bi se uklonile slabo vezane nanočestice, a zatim je tkanina oprana destilovanom vodom.

U radu [117] ispitivana je sposobnost samočišćenja pamučnih vlakana nakon obrade nanočesticama ZnO. Nanočestice su sintetisane sol-gel tehnikom, tako što su napravljena dva rastvora, prvi je napravljen zagrevanjem, na 50 °C tokom 60 minuta, mešavine rastvora cink-nitrata dihidrata i metanola, dok je drugi napravljen mešanjem rastvora natrijum-hidroksida i metanola, takođe na 50 °C tokom 60 minuta. Sol je napravljen tako što je rastvor natrijum-hidroksida polako dodat u rastvor cink-nitrata, uz konstantno mešanje tokom pola sata i naknadno zagrevanje na 50 °C tokom 30 minuta. Celulozna vlakna su potopljena u pripremljen sol i nakon 5 minuta izvađena su i termalno obrađena na 150 °C tokom 15 minuta. Na ovaj način su dobijena celulozna vlakna impregnisana nanočesticama cink-oksida, sfernog oblika i prosečne veličine 10-15 nm. Kako je navedeno, čestice ZnO poseduju i fotokatalitičku aktivnost pri UV/Vis osvetljavanju, te je ispitana sposobnost samočišćenja vlakana nakon sorpcije boja metilenplavo i eozina. Uzorci su pokazali jako dobru sposobnost samočišćenja pod dejstvom UV/Vis zračenja što znači da bi materijal mogao biti upotrebljen za izradu visoko-funkcionalnih tekstilnih proizvoda, otpornih na prljanje.

U preglednom radu [75] *Montazer* i *Amiri* naveli su najznačajnija istraživanja na polju upotrebe ZnO u tekstilnoj industriji. Pored pomenutih hemijskih postupaka sinteze nanočestica cink-oksida, dati su najrelevantiji rezultati istraživanja vezanih za *in situ* sintezu nanočestica ZnO direktno na tekstilnim materijalima.

U radu [118] je pomenuta procedura kojom je moguće direktno sintetisati čestice ZnO na vunenim vlaknima tako što se vlakna potope u rastvore koji sadrže različite koncentracije $Zn(CH_3COO)_2$, zatim se polako dodavanjem amonijaka i NaOH podiže pH vrednost rastvora iznad 9, pri čemu dolazi do precipitacije $Zn(OH)_2$. Nakon određenog vremena, vlakna se suše na 90 °C. Dobijene su nanočestice veličine oko 70 nm, koje su posedovale i fotokatalitičku aktivnost i sprečavale žućenje vunene tkanine.

Pored antimikrobnog i UV zaštitnog, ZnO nanočestice poseduju i izuzetan fotokatalitički efekat te je moguće dobiti multifunkcionalan tekstilni materijal širokih mogućnosti primene. Iz ovih razloga je očekivano da se u narednom periodu intenziviraju istraživanja vezana za primenu cinka u tekstilnoj industriji, a svakako je potrebno i ispitati mogućnosti vezivanja i upotrebe ne samo nanočestica već i jona cinka za dobijanje tekstilnih materijala specijalnih svojstava.

3.1.4. Vezivanje kalcijuma za celulozna vlakna

Kalcijum je metal koji ima veoma značajnu ulogu u biohemiji živih bića. To je možda najznačajniji makroelement u ljudskom organizmu i nalazi se u čvrstim tkivima (99 % kalcijuma je deponovano u kostima, a preostalih 1 % se nalazi u vanćelijskoj i unutarćelijskoj tečnosti) [119]. Kalcijum je ključni faktor epitelizacije i igra veliku ulogu u procesu hemostaze, odnosno zgrušavanja krvi [111]. Kalcijum, kao zemnoalkalni metal, ima stepen oksidacije +2, jon Ca^{2+} ima izražen afinitet prema kiseoniku i lako ostvaruje jonske interakcije. Kako je celuloza bogata kiseonikom, jon Ca^{2+} takođe ima izražen afinitet prema celulozi.

Mnogi autori su istraživali prirodu interakcije između jona kalcijuma i celuloznih funkcionalnih grupa [102,120-124]. *Fitz-Binder* i saradnici [120] su ispitivali sorpciju Ca^{2+} jona na regenerisanim celuloznim vlaknima i nađeno je da se jedan jon kalcijuma vezuje za jednu deprotonovanu COOH grupu, međutim radi stabilnosti naelektrisanja $\text{COO}^-\text{Ca}^{2+}$, potrebno je da postoji kontra jon za X^- . Autori su predložili da ulogu kontra jona u sistemu preuzima HCO_3^- anjon.

Kalcijum vezan za celulozu, bez kontra jona, može se smatrati pozitivnim centrom vezivanja u celulozi i upravo su ovu pretpostavku iskoristili *Paul* i saradnici [123]. U pomenutom radu autori su za celulozu prvo vezali kalcijum, a zatim su ispitivali uspešnost sorpcije alginata, pektina i ksantana. Nađeno je da je sorpcija polisaharida za celulozna vlakna poboljšana usled prisustva kalcijuma, koji služi za povezivanje polisaharida.

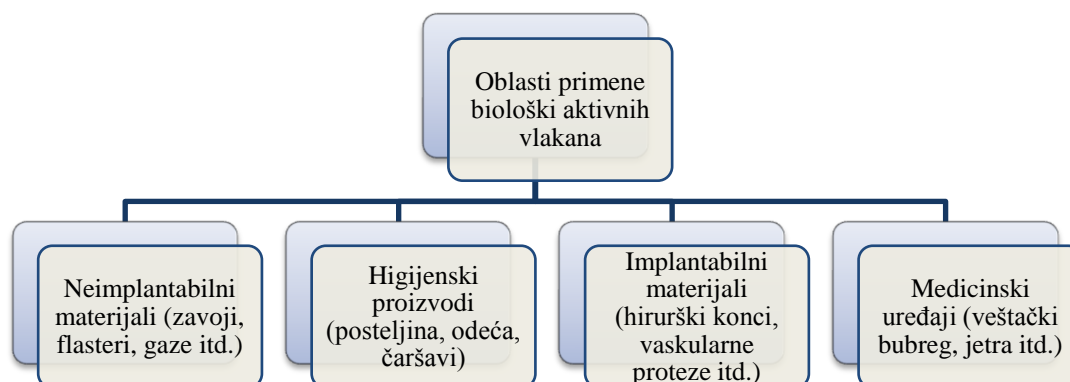
Pored pomenutih, kalcijum se može koristiti i kao indikator sadržaja karboksilnih grupa u celulozi, upravo zbog osobine da se kalcijum vezuje za karboksilne grupe celuloze u molarnom odnosu 1:1 [124], te se u mnogim radovima kalcijum koristi u tu svrhu a način na koji će se kalcijum odrediti u vlaknima se može

razlikovati. U nekim radovima autori koriste volumetrijsku titraciju za određivanje sadržaja kalcijuma u tekstilnim vlaknima [14,24,105] koja se bazira na jonskoj izmeni Ca^{2+} sa H^+ karboksilnih grupa i titraciji kiseline iz rastvora bazom ili spektrometrijski ekstrakcijom kalcijuma iz uzorka i ispitivanja dobijenog rastvora [121,123].

Bez obzira na korišćenu metodu, pokazano je u pomenutim radovima da je sadržaj jona kalcijuma u celuloznim vlaknima proporcionalan sadržaju karboksilnih grupa, što vezivanje kalcijuma čini pogodnim indikatorom za praćenje promena u sadržaju COOH grupa u celulozi.

3.2. Biološki aktivna vlakna na bazi celuloze modifikovane metalima

Oblasti primene biološki aktivnih vlakana obuhvataju zavoje i gaze za rane, higijenske proizvode, bolničke posteljine i odevne predmete, hiruršku odeću i ostalu hiruršku tekstilnu opremu, kao i implantabilne proizvode raznovrsne namene (slika 3.6.). Usled raznovrsnosti biološki aktivnih vlakana, podela ovih vlakana može se vršiti prema različitim kriterijumima. Jedna od podela je na neimplantabilna i implantabilna [125].



Slika 3.6. Oblasti primene biološki aktivnih vlakana

Neimplantabilna vlakna su vlakna koja se primenjuju vantelesno i tu spadaju vlakna za zavoje, obloge, posteljine, pelene i bolničku odeću, kako za pacijente tako i za medicinsko osoblje. Implantabilna vlakna su vlakna koja se koriste u telu, i tu spadaju vlakna za konac za ušivanje, vlakna za transplantacionu hirurgiju i slično [125,126].

Biološki aktivna vlakna se mogu podeliti i prema načinu dejstva na vlakna za profilaksu i vlakna za terapijske svrhe [127]. Materijali napravljeni od vlakana za profilaksu štite korisnika od oboljenja, a vlakna za terapijske svrhe se u određenoj formi koriste direktno za terapiju, poput vate, gaze, zavoja, konaca za ušivanje i slično.

Biološki aktivna vlakna se prema tipu dejstva, mogu podeliti na: antimikrobna, anestezijska, radioaktivna, hemostatička, protivzapaljenska, antikoagulativna, enzim-aktivna vlakna, vlakna kao depoi hormona, vlakna sa kombinovanom aktivnošću [127,128].

Osnova dobijanja svih biološki aktivnih vlakana je vezivanje biološki aktivnog preparata za vlakno bilo u toku samog procesa izrade sintetičkih vlakana, bilo doradom prirodnih i sintetičkih vlakana. U skladu sa krajnjom primenom i potrebnom jačinom veze između vlakna i biološki aktivnog preparata, bira se i postupak uključivanja preparata u vlakno [127,128].

Antimikrobna vlakna predstavljaju trenutno najznačajnija biološki aktivna vlakna, a na metodama dobijanja vlakana visoke efikasnosti i kvaliteta intenzivno rade mnoge istraživačke grupe širom sveta. Antimikrobna vlakna su vlakna koja imaju sposobnost da suzbiju i inhibiraju razmnožavanje i aktivnost mikroorganizama, tačnije virusa, bakterija i gljivica. Antimikrobna vlakna su od velikog značaja za higijenu i sprečavanje prenošenja i širenja infekcije u bolničkim uslovima i drugim ustanovama. Prema izvorima i podacima Svetske zdravstvene Organizacije – SZO, hospitalne infekcije (*Health-care/hospital Associated Infections* – HAI) su veoma učestala pojava u bolnicama i drugim zdravstvenim centrima [129]. Statistički podaci govore da od 100 hospitalizovanih pacijenata, njih 7 u razvijenim i njih 10 u zemljama u razvoju, biva inficirano nekom bolničkom infekcijom. Stotine miliona pacijenata širom sveta se zarazi nekom bolničkom infekcijom svake godine, što dovodi do smrtnosti pacijenata ali i finansijskih gubitaka zdravstvenog sistema [129,130]. Razvojem kvalitetnih antimikrobnih tekstilnih proizvoda, borba protiv bolničkih infekcija bi sigurno bila mnogo uspešnija.

Primarna istraživanja antimikrobnih tekstilnih materijala su usmerena na proizvode za spoljašnju upotrebu koji bi sprečavali adheziju mikroorganizama na površine, posebno kožu i sluzokožu kod ljudi [131]. Naime, smatra se da se bakterije poput *Staphylococcus aureus* najčešće mogu naći u bolničkom okruženju, na različitim

površinama i da se najlakše prenose kontaktom pacijenta sa kontaminiranom površinom ili kontaktom pacijent/zdravstveni radnik. Pranje ruku može suzbiti infekciju, međutim u teško kontaminiranim okruženjima kakve su nažalost bolnička okruženja, pranje ruku nije dovoljno [131,132]. Takođe, Page i saradnici [131] navode da oko 65 % bolničkog osoblja ima kontaminirane uniforme, a da je bakterija *S. aureus* nađena na 42 % rukavica kod bolničkog osoblja koji nisu došli u direktan kontakt sa zaraženim pacijentima, ali su imali kontakt sa površinama u pacijentovoj sobi. S toga autori ističu vezu kontaminiranih površina u bolničkim okruženjima sa široko rasprostranjenim HAI. Navodi se takođe da *S. aureus* može da preživi do 9 nedelja u isušenom stanju na nekoj površini, pri određenim uslovima spoljne temperature, vlažnosti i stepena izloženosti suncu [131].

Svojstva koja je potrebno da jedan antimikrobni tekstilni proizvod poseduje, da bi se ostvarila zaštitna uloga materijala su:

- efektna inhibicija razmnožavanja patogenih mikroorganizama,
- netoksičnost po korisnika, proizvođača i okruženje,
- trajnost,
- kompatibilnost sa prirodnom florom kože,
- odsustvo alergijskih i iritirajućih komponenti,
- antimikrobna obrada ne sme negativno da utiče na izgled i ponašanje tekstilnog proizvoda generalno [133-136].

Antimikrobna aktivnost se može ispoljiti na dva načina, kroz biocidni i biostatički efekat. Biocidni efekat se postiže potpunim uništenjem mikroorganizama izloženim antimikrobnom preparatu, a biostatički efekat se ispoljava kroz inhibiciju razmnožavanja mikroorganizama bez njihovog uništenja [133,135]. Preparati koji deluju na bakterije nazivaju se antibakterijski preparati, baktericidi ili bakteriostati, a oni koji deluju na gljivice nazivaju se antimikotici, fungicidi, odnosno fungostati [135].

Minimalna koncentracija antimikrobnog agensa – MIC (*Minimum inhibitory concentration*- minimalna inhibitorna koncentracija) je koncentracija antimikrobnog agensa koja je potrebna za izazivanje biostatičkog efekta, a minimalna biocidna koncentracija – MBC (*Minimum biocidal concentration*) je koncentracija antimikrobnog agensa potrebna za izazivanje biocidnog efekta pri kontaktu sa mikroorganizmima [135].

Postoje aktivni i pasivni antimikrobni tekstilni materijali. Pasivni antimikrobni materijali ne sadrže nikakve antimikrobne supstance, već je njihova sama struktura takva da negativno deluju na mikroorganizme. Takvi su npr. materijali koji imaju tzv. strukturu Lotosovog lista, izrazito hidrofobni i antiadhezivni, te sprečavaju adheziju mikroorganizama na svojoj površini [133]. Kod ovakvih materijala, površina je izrazito hrapava i kada se kap vode ili nekog drugog fluida, spusti na površinu, ona lako može da sklizne sa materijala te se time sprečava adhezija fluida kontaminiranog mikroorganizmima [131].

Aktivni materijali koji sadrže antimikrobne preparate deluju na bakterije tako što sprečavaju razmnožavanje, uništavaju ćelijske zidove bakterija, denaturišu proteine, blokiraju enzime i dovode mikroorganizme do stadijuma uništenja. Pretpostavljeni mehanizam po kome se odvija antimikrobna aktivnost se sastoji iz nekoliko faza:

- adsorpcija na površinu ćelije,
- difuzija kroz ćelijski zid,
- vezivanje za citopolazmičnu membranu,
- poremećaj funkcionisanja citoplazmične membrane,
- ispuštanje citoplazmičnih komponenti, K^+ jona, DNA ili RNA i
- odumiranje ćelije [135].

Antimikrobna aktivnost tekstilnog materijala može se ispoljiti putem dve vrste mehanizama:

- kontaktno, gde je antimikrobna aktivnost izražena samo na površini materijala na kome je vezan antimikrobni preparat trajnom vezom i
- difuzijom, gde se antimikrobni preparat kontrolisano otpušta sa površine tekstilnog materijala [135].

Kod antimikrobnih materijala koji deluju kontaktno, preparat je trajno vezan za supstrat, s toga nema otpuštanja aktivnog preparata u okolinu i verovatnoća da mikroorganizmi razviju rezistentnost prema datom preparatu je izrazito mala. Ovakvi antimikrobni tekstilni proizvodi su trajni. Međutim, ne postoji garancija da će tokom eksploatacije zadržati svoju antimikrobnu aktivnost, jer vremenom gube na aktivnosti, s obzirom da je preparat vezan za vlakno hemijskom vezom, što na neki način ograničava njegovu funkciju.

Drugi tip proizvoda, koji sadrže antimikrobne preparate koji rade po principu difuzije, polako otpuštaju preparat u okolinu, te se njegova koncentracija, a samim tim i antimikrobna aktivnost, vremenom smanjuje. Nadalje, antimikrobni preparati otpuštanjem u okolinu, mogu da naruše prirodnu floru kože korisnika, te izazovu iritacije i ostale negativne efekte. Trajnost ovakvih proizvoda u smislu održavanja i eksploatacije je vrlo mala [135]. Ipak, postoje oblasti primene gde su ovakva svojstva antimikrobnih materijala poželjna, kakva je recimo primena u tretiranju površinskih rana, gde je potrebno da aktivni preparat difunduje sa materijala na ranu.

Da bi se tekstilnom materijalu obezbedila antimikrobna svojstva, može se primeniti jedan od dva načina, uvođenje antimikrobnog preparata u rastvor polimera pre formiranja vlakna, što je primenljivo samo na hemijska i sintetička vlakna ili naknadna obrada vlakana antimikrobnim sredstvom, što se može primeniti na sva vlakna, uključujući i prirodna.

Posebnu grupu antimikrobnih preparata, koji se u poslednje vreme sve više istražuju u smislu postojane imobilizacije na tekstilnom materijalu i interakcije sa mikroorganizmima, čine metali u formi jona, soli, oksida i nanočestica. Trenutno najaktuelniji antimikrobni metali su srebro, bakar, živa, titan, kadmijum, cirkonijum. Aktivnost metala kao antimikrobnih sredstava naziva se *oligodinamička aktivnost*, što označava sposobnost malih koncentracija metala da izazovu letalni efekat kod mikroorganizama. Metali poput srebra i bakra mogu da izazovu uništenje mikroorganizama pri koncentracijama 1000 puta manjim od onih koje izazivaju toksični efekat kod ljudi [137].

3.2.1. Dobijanje antimikrobnih vlakana sa srebrom

Upotreba srebra kao antimikrobnog sredstva traje stotinama godina. Vekovima je korišćeno kao sredstvo za prečišćavanje vode, zbrinjavanje rana, za obradu hirurške opreme i mnoge druge [79]. Tačan mehanizam interakcije srebra i mikroorganizama nije u potpunosti razjašnjen. Jedan od mogućih mehanizama je denaturisanje proteina vezivanjem za aktivna mesta što rezultuje njihovom inaktivacijom. Veliki afinitet celularnih proteina ka pozitivno naelektrisanom jonu uzrokuje taloženje srebra u ćelijama i njihovo odumiranje. Takođe, jon srebra se lako vezuje za sulfhidrilnu grupu – SH što izaziva deaktivaciju enzima, kao i za grupe koje sadrže kiseonik. Ono što je

ključno za jedinjenje srebra kao potencijalnog biocida, jeste sposobnost jonizacije i otpuštanja Ag^+ jona u okolinu [79,137]. U tabeli 3.3. dati su podaci o sposobnosti jonizacije različitih jedinjenja srebra, što i potencijalno karakteriše njihovu antimikrobnu aktivnost.

Tabela 3.3. Jedinjenja srebra koja se koriste u antimikrobnim tekstilnim proizvodima [79]

Jedinjenje srebra	Sposobnost jonizacije
metalno srebro	niska
fosfat	osrednja
nitrat	veoma visoka
hlorid	niska
sulfat	osrednja
koloidne čestice	osrednja do veoma visoka
oksid (Ag_2O)	niska

Antimikrobna vlakna sa srebrom nisu novost u naučnoj i stručnoj javnosti i već postoji izvestan broj proizvoda za komercijalnu upotrebu. Neki od proizvoda koji su trenutno dostupni na tržištu su: Contreet® (proizvod za rane, sadrži jone srebra u poliuretanskoj matrici); Acticoat® (proizvod za rane, izrađen od mešavine viskoza/PES sa nanočesticama srebra); Dover® (silikonski kateter obložen srebrom); Mersilk® (hirurški konac sa srebro-oksdom) [79].

Bez obzira na neke od već dostupnih tekstilnih proizvoda sa srebrom, konstantan rad na usavršavanju i iznalaženju novih postupaka njihovog dobijanja i kvaliteta je veoma aktuelan, jer trenutno tržište nije pokriveno značajnijim proizvodima na bazi biološki aktivnih vlakana. Kako je ranije pomenuto, u trenutno dostupnim literaturnim izvorima postoji mnogo radova koji se bave dobijanjem antimikrobnih vlakana sa srebrom, s toga će u daljem izlaganju ona biti ograničena na radove u kojima se kao tekstilni supstrat koristi celuloza [24,138-143].

Dobijanje antimikrobnih celuloznih vlakana vezivanjem jona srebra za vlakna liocela bila je predmet istraživanja autora *Praskalo-Milanović* i saradnika [24]. Pomoću TEMPO-oksidacije poboljšana su sorpciona svojstva celuloznih vlakana jer TEMPO-oksidisana celuloza sadrži karboksilne grupe, a takođe, karboksilne grupe, putem jonske izmene mogu da vežu jone srebra za celulozu. Tretiranje TEMPO-oksidisanih uzoraka

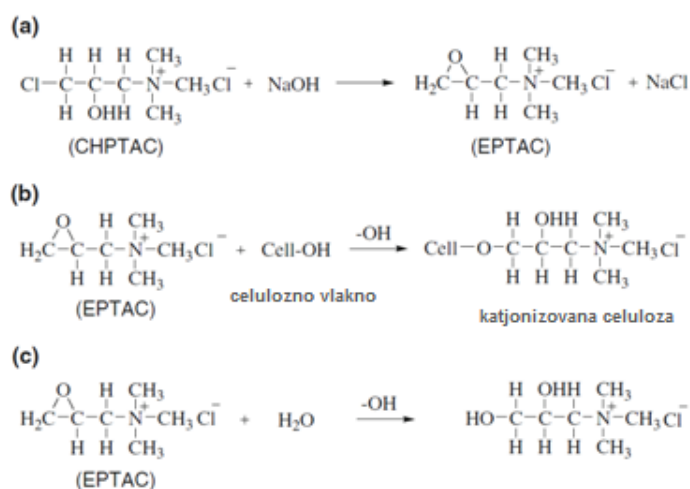
srebrom vršeno je u rastvoru srebro-nitrata, koncentracije 10 mM, tokom 4 h. Vlakna liocela sa vezanim jonima srebra su pokazala antimikrobnu aktivnost prema bakterijama *S. aureus* i *E. coli*, kao i prema gljivici *C. albicans*. Najveću aktivnost vlakna su pokazala prema *S. aureus*, zatim *C. albicans*, a najmanju prema *E. coli*.

Depozicija prethodno pripremljenih nanočestica srebra na celulozne materijale obezbeđuje dobru antimikrobnu aktivnost uzoraka. *Montazer* i saradnici su u radu [138] ispitivali efikasnost procesa u kome su pamučnu tkaninu tretirali koloidnim rastvorom nanočestica srebra pomešanim sa rastvorom butan-tetra-karboksilne kiseline koja služi za umrežavanje celuloze, u prisustvu natrijum-hipofosfita kao katalizatora reakcije umrežavanja. Umrežena celuloza bi trebalo da posluži kao stabilizator nanočestica srebra i da poboljša postojanost antimikrobne obrade na pranje. Antimikrobna aktivnost je testirana i kvantitativno određena na bakterijama *S. aureus* i *E. coli* posle 10, 20 i 30 ciklusa pranja. Uzorci koji su tretirani samo nanočesticama srebra pokazali su smanjenje antimikrobne aktivnosti već nakon 10 ciklusa pranja, a nakon 30 ciklusa, aktivnost je opala u slučaju *S. aureus* na oko 50 %, a u slučaju *E. Coli* na 70 %. Uzorci koji su tretirani AgNP i sredstvom za umrežavanje celuloze, pokazali su 100 % aktivnost i nakon 30 ciklusa pranja.

U radu [139] ispitivan je uticaj nanočestica srebro-oksida na antimikrobnu aktivnost pamučne gaze. Ispitivanje antimikrobne aktivnosti sa nanočesticama srebro-oksida pokazalo je veću biološku aktivnost pamučne gaze prema gram (+) *S. aureus* nego prema gram (-) *S. typhimurium*. Pamučna gaza je zadržala istu antimikrobnu aktivnost nakon 10 ciklusa pranja, dok je nakon 30 ciklusa ona neznatno opala na 96 % i 93 % prema *S. aureus* i *S. typhimurium*, respektivno. U istraživanju je ispitana i sigurnost proizvoda na eksperimentalnim životinjama i utvrđeno je da je dobijeni antimikrobni tekstilni proizvod siguran za upotrebu i da ne izaziva iritaciju.

U radu [140] autori su tretirali pamučnu tkaninu koloidnim rastvorima AgNP, različitih koncentracija. Antimikrobna aktivnost ovako pripremljenih pamučnih tkanina ispitana je prema *S. aureus* i *E. coli* i nađeno je da što je veća koncentracija nanočestica u koloidnom rastvoru, to je veća koncentracija AgNP na pamučnim tkaninama, a samim tim je i antimikrobna aktivnost veća. Antimikrobna aktivnost pamučne tkanine je ostala ista nakon 5 ciklusa pranja, da bi nakon 10 ciklusa opala, i to značajnije prema *S. aureus*.

U radu [141] autori su ispitivali uticaj katjonizacije pamuka na vezivanje nanočestica srebra i antimikrobnu aktivnost ovako dobijenih uzoraka. Katjonizacija pamuka je vršena 3-hloro-2-hidroksipropil-trimetil amonijum-hloridom u prisustvu natrijum-hidroksida, u cilju uvođenja katjonskih grupa u celulozu. Šema katjonizovanja pamuka prikazana je na slici 3.7. Nakon katjonizacije, uzorci su potopljeni u rastvore AgNP različitih koncentracija. Katjonizacija pamuka je doprinela većoj sorpciji nanočestica srebra i posledično, antimikrobna aktivnost katjonizovanog pamuka prema *E. coli* je bila veća.



Slika 3.7. Proces katjonizacije celuloze a) konverzija hlorohidrida (CHPTAC) u prisustvu NaOH i dobijanje epoksi intermedijera (EPTAC); b) katjonizacija celuloze pomoću epoksi intermedijera (EPTAC); c) sporedna reakcija konverzije EPTAC intermedijera do nereaktivnog 2,3-dihidroksi-propil-trimetil amonijum hlorida [141]

U radu [142] je ispitana antimikrobna aktivnost nanočestica srebra koje su direktno sintetisane na pamučnoj tkanini. Antimikrobna aktivnost je ispitana odmah i nakon 3 ciklusa pranja, prema bakterijama, gram-pozitivnim *S. aureus* i *B. subtilis*, gram-negativnoj *E. coli* i gljivici *C. albicans*. Iznenadujuće, rezultati su pokazali da se posle pranja antimikrobna aktivnost prema mikroorganizmima povećava, što su autori objasnili disagregacijom nanočestica na vlaknima tokom pranja i čvrstom vezom za supstrat, pri čemu nanočestice srebra ubijaju mikroorganizme na površini materijala i istovremeno ostaju čvrsto vezane za materijal, stoga ne gube na aktivnosti tokom pranja.

Jiang i saradnici [143] su ispitivali antimikrobnu aktivnost pamučne tkanine sa nanočesticama srebra koje su sintetisane direktno na materijalu. Dobijene nanočestice

srebra, veličine od 40-100 nm, imobilisane na pamučnoj tkanini, pokazale su nešto širu zonu inhibicije prema *E. coli* (2,5 mm) u poređenju sa zonom inhibicije prema *S. aureus* (2 mm). Antimikrobna aktivnost pamučne tkanine, predstavljene u ovom radu, je ostala postojana nakon 20 ciklusa pranja, da bi nakon 30 ciklusa opala na oko 50 % u slučaju *S. aureus*, a u slučaju *E. coli* na oko 70 %.

3.2.2. Dobijanje antimikrobnih vlakana sa bakrom

Bakar se, poput srebra, može upotrebiti u obliku jona i nanočestica kao antimikrobni preparat. Mehanizam antimikrobnog dejstva bakra se zasniva na interakciji Cu^{2+} jona sa ćelijskom membranom mikroorganizama, ometajući njen rad. Jon bakra je sposoban za denaturaciju proteina i uzrokuje poremećaje u radu DNK preko oštećenja nukleinskih kiselina i umrežavanja lanaca DNK. Postoje neki mikroorganizmi kod kojih je zabeležena rezistentnost, ali je njih vrlo malo, dok su gljivice i virusi potpuno neotporni na bakar [98,99]. Bakar bi, zbog svoje antimikrobne aktivnosti, mogao da se iskoristi za obradu tekstilnih materijala koji se koriste u bolničkom okruženju, radi sprečavanja širenja infekcija, kao i u terapeutske svrhe zbog izraženog antifungalnog dejstva [99]. Bakar je bezbedan za upotrebu kod ljudi, potpuno je netoksičan po organizam i poznato je da se koristi u izradi intrauterinskih kontraceptivnih sredstava [98]. Još jedna od potencijalnih primena bakra je vezana za astmu i alergije jer je poznato da tkanine obrađene bakrom imaju sposobnost da unište kućne grinje, koje obično nastanjuju dušeke, jastuke, posteljinu i izazivaju jaku alergijsku reakciju kod onog dela populacije osetljivih na njih [98].

Pored jonskog bakra, pokazano je i da nanočestice bakra ispoljavaju antimikrobnu aktivnost prema gram (-) *E. coli* i gram (+) *S. aureus* i *B. subtilis*, pri čemu je utvrđeno da je najniža MIC koncentracija CuNP potrebna za biostatički efekat prema *E. coli* i *B. subtilis* $3 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, a najniža MBC koncentracija potrebna za biocidni efekat takođe prema *E. coli* je $7,5 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ [144]. Zbog pokazane antimikrobne prirode bakra, sve je više radova u kojima se bakar koristi kao sredstvo za antimikrobnu doradu tekstilnih materijala.

Antibakterijska aktivnost pamučnih i viskoznih tkanina aktiviranih dikarboksilnom kiselinom i obrađenih rastvorom bakra, bila je predmet istraživanja grupe autora u radu [145]. Predtretman kiselinom je rađen u cilju poboljšane sorpcije

jona bakra. Nađeno je da veća količina Cu^{2+} jona u uzorcima uslovljava i veću antibakterijsku aktivnost prema *S. aureus*, dok prema *K. pneumoniae* i prema MRSA (*Methicillin resistant Staphylococcus aureus*) slična zavisnost nije primećena, odnosno aktivnost se ne povećava povećanjem koncentracije Cu^{2+} jona. Autori dodaju da antimikrobna aktivnost ne zavisi od oblika celuloznog supstrata (tkanina platno prepletaj ili netkani tekstil). Postojanost antimikrobne obrade je ispitana nakon 10 pranja i ustanovljeno je da nije narušena mokrom obradom.

U radovima [146,147] ispitivana je antimikrobna aktivnost pamučnih vlakana i tkanine, respektivno, obrađenih alginatom koji ima izuzetnu sorpcionu sposobnost i prema jonima i nanočesticama bakra. Umrežavanjem alginata sa vlaknima, dobijeni su materijali velike sorpcione moći. Na polaznim uzorcima, uzorcima obrađenim alginatom i bakrom u jonskom obliku i uzorcima obrađenim alginatom i nanočesticama bakra ispitana je antibakterijska aktivnost prema *E. coli*. Utvrđeno je da je antibakterijska aktivnost uzoraka sa nanočesticama nešto slabija od antibakterijske aktivnosti uzoraka sa jonskim bakrom, što autori objašnjavaju time da je direktno otpuštanje vezanih jona bakra sa uzoraka lakše, nego otpuštanje sa nanočestice, gde se javlja konverzija između dva oksidaciona stanja bakra, $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

U radu [148] grupa autora je ispitivala antibakterijsku aktivnost celuloznih vlakana modifikovanih hitozanom i jonima i nanočesticama bakra. Pre vezivanja hitozana, pamučna vlakna su oksidisana perjodatnom kiselinom kako bi se OH grupe na C2 i C3 atomu prevele u aldehidne, a vezivanje hitozana za celulozu ostvarilo kovalentnim vezivanjem aldehidnih grupa celuloze i amino grupa hitozana. Na ovako modifikovana celulozna vlakna, sorbovani su joni Cu^{2+} i vezane nanočestice CuNP. Na polaznim uzorcima, uzorcima obrađenim hitozanom i bakrom u jonskom obliku i uzorcima obrađenim hitozanom i nanočesticama bakra ispitana je antibakterijska aktivnost prema *E. coli*. Kod uzoraka sa vezanim jonima bakra i kod uzoraka sa vezanim CuNP, zabeležena je približno ista antibakterijska aktivnost.

3.2.3. Dobijanje antimikrobnih vlakana sa cinkom

Antimikrobna celulozna vlakna sa cinkom se mogu dobiti vezivanjem jona ili nanočestica ZnO za vlakno.

Antimikrobna aktivnost celuloznih vlakana sa vezanim jonima cinka je ispitana u već pomenutom radu [145], uporedo sa antimikrobnim vlaknima sa vezanim bakrom. Celulozne tkanine, predtretirane dikarboksilnom kiselinom, obrađene su u rastvoru $ZnSO_4$ i ispitana je njihova antimikrobna aktivnost prema *S. aureus*, *K. pneumoniae* i *MRSA*. Uzorci sa cinkom su pokazali dobru antimikrobnu aktivnost prema pomenutim mikroorganizmima, s tim što je aktivnost bila nešto niža u poređenju sa uzorcima obrađenim jonima bakra.

Rajendran i saradnici [149] su ispitivali antimikrobnu aktivnost pamučnih tkanina sa vezanim nanočesticama ZnO prema bakterijama *S. aureus* i *E. coli*. Sinteza nanočestica ZnO i obrada pamučnih tkanina vršena je prema proceduri navedenoj u radu [127]. Uzorci impregnirani nanočesticama ZnO su pokazali značajnu antimikrobnu aktivnost, pri čemu je aktivnost bila veća prema *S. aureus* (94,16 %) nego prema *E. coli* (86,5 %). Antimikrobna obrada je ostala postojana na mokro pranje do 10 ciklusa, nakon čega je značajno opala za *S. aureus* na 74,36 %, a za *E. coli* na 69,54 %.

Uprkos oskudnim literaturnim izvorima vezanim za dobijanje antimikrobnih celuloznih vlakana sa cinkom, dalja istraživanja u oblasti dobijanja antimikrobnih vlakana sa cinkom su vrlo atraktivna mogućnost, zbog izuzetnih karakteristika cinka, kojima bi se obezbedila ne samo antimikrobna, već multifunkcionalna svojstva tekstilnih materijala.

3.3. Upotreba metala za smanjenje električne otpornosti vlakana

Tekstilni materijali su veoma slabi provodnici električne struje te kao takvi spadaju u tipične dielektrike (izolatore) [9,150]. Kontakt tekstilnog materijala sa drugim dielektrikom prouzrokuje generisanje statičkog naelektrisanja. Statičko naelektrisanje je prisutno na tekstilnom materijalu kada je narušena ravnoteža između procesa stvaranja (generisanja) naelektrisanja i procesa odvođenja (disipacije) naelektrisanja. Intenzitet i brzina odvođenja generisanog naelektrisanja sa tekstilnog materijala su obrnuto srazmerni njegovoj električnoj otpornosti. Smatra se da granična vrednost specifične električne otpornosti tekstilnih materijala, pri kojoj se još ne manifestuju fiziološke smetnje, iznosi $10^{11} - 10^{12} \Omega \cdot m$ [151].

Električna otpornost karakteriše sposobnost materijala da se suprotstavi proticanju struje, odnosno kretanju naelektrisanja kroz uzorak. Kako su tekstilni materijali dielektrici (izolatori), oni kao takvi poseduju veoma velike električne otpornosti [9]. Kretanje naelektrisanja može se odvijati kako po celoj zapremini vlakna, tako i po njegovoj površini. Stoga se uzimaju u obzir dve vrste električne otpornosti: unutrašnja ili zapreminska električna otpornost (R) i površinska električna otpornost (R_A). *Unutrašnja (zapreminska) električna otpornost* je definisana jačinom struje koja protiče kroz unutrašnjost dielektrika, odnosno količnikom napona primenjenog na krajevima dve elektrode između kojih se nalazi ispitivani uzorak i jačine jednosmerne stacionarne struje između elektroda, uz eliminaciju struje koja teče po površini uzorka. *Površinska električna otpornost* odgovara površinskoj struji, koja teče po površini dielektrika, a može se iskazati odnosom napona primenjenog između dve elektrode na površini uzorka i jačine struje između elektroda. Međutim, pored toga što struja pri određivanju površinske električne otpornosti uglavnom teče po površini uzorka, mali deo ove struje teče i kroz zapreminu uzorka usložnjavajući iz tog razloga njeno određivanje [151,152]. Ukupna električna otpornost dielektrika (ili kako se još naziva *izolaciona otpornost*) rezultat je ove dve vrste otpornosti.

Električna otpornost uzorka je određena svojstvima materijala i dimenzijama uzorka. Uobičajeni način prikazivanja zavisnosti električne otpornosti od geometrije i vrste materijala je preko *zapreminske specifične električne otpornosti* ρ (izražena u $\Omega \cdot m$) definisane odnosom jačine jednosmernog električnog polja i vremenski stabilizovane gustine struje unutar dielektrika. U praksi se zapreminska specifična električna otpornost definiše kao otpornost između naspramnih strana kocke čija je svaka stranica jediničnih dimenzija, a može se izraziti sledećim izrazom:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (3)$$

gde je: R - zapreminska električna otpornost (Ω), l - dužina uzorka u pravcu proticanja struje - rastojanje između elektroda (m), a A - površina poprečnog preseka uzorka (m^2).

Površinska specifična električna otpornost ρ_A (izražena u Ω) je data odnosom jačine jednosmernog električnog polja i linearne gustine struje na površinskom sloju

dielektrika. To je površinska električna otpornost redukovana na jedinicu spoljašnje površine uzorka, a može se izračunati iz izraza:

$$\rho_A = \frac{R_A \cdot l_A}{l} \quad (4)$$

gde je: R_A - površinska električna otpornost u Ω , l_A – perimetar - obim, odnosno dužina spoljašnje ivice uzorka u pravcu normalnom na pravac proticanja struje (m), a l - dužina površine materijala u pravcu proticanja struje, odnosno rastojanje u m (ili cm) između elektroda [150,151].

Mehanizam provođenja električne struje u tekstilnim materijalima je veoma složen. U zavisnosti od prirode nosilaca naelektrisanja koji se kroz uzorak tekstilnog materijala usmereno kreću pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja, elektroprovodnost može da se javi u sledeća tri oblika, tj. kao:

1. elektronska,
2. jonska ili elektrolitička; proticanje struje u tom slučaju se ostvaruje elektrolizom,
3. elektroforetska; uslovljena pojavom elektroforeze [151].

Električna otpornost tekstilnih materijala zavisi od nekoliko faktora. Faktori se, u slučaju posmatranja električne otpornosti, mogu podeliti na unutrašnje i spoljašnje.

- Unutrašnji faktori:
 - Sirovinski sastav - kada je reč o sirovinskom sastavu, električna otpornost je manja kod prirodnih nego kod sintetizovanih vlakana.
 - Sadržaj vlage u vlaknima - potvrđeno je mnogobrojnim eksperimentima da elektroprovodnost vlakana zavisi od sadržaja vlage sa čijom promenom se elektroprovodnost kao i električna otpornost menja za nekoliko redova veličine. Razlog tome je što molekuli vode u vlaknu neposredno učestvuju u prenošenju naelektrisanja kroz uzorak.
 - Sadržaj elektrolita - istraživanja su pokazala da mali sadržaj elektrolita u higroskopnom vlaknu može značajno da snizi električnu otpornost, ali samo do izvesnog nivoa. Naime, pri malom sadržaju soli elektroprovodnost je proporcionalna sadržaju elektrolita. Međutim, pri velikom sadržaju soli (>1 %) električna otpornost vlakana postaje nezavisna od prirode ili procentnog udela soli [150].

- Spoljašnji faktori:
 - Vlažnost vazduha – vlažnost vazduha ima isti uticaj na električnu otpornost vlakana kao i vlažnost vlakana, tj. električna otpornost se smanjuje sa porastom vlažnosti vazduha.
 - Temperatura - na električnu otpornost utiče, ali u znatno manjoj meri nego vlažnost vazduha, temperatura sredine (T_s) koja okružuje tekstilni materijal. Pri konstantnoj relativnoj vlažnosti vlakana M , njihova električna otpornost se smanjuje pri porastu temperature.
 - Efekat polarizacije - prilikom merenja električne otpornosti tekstilnih materijala, primećeni su efekti polarizacije usled kojih se stvara električno polje u materijalu. Ova pojava je izazvana nastankom povratne elektromotorne sile. Zato se električna otpornost mnogih vrsta vlakana od momenta uključivanja napona tokom vremena postepeno menja, čak i ako se veličina primenjenog napona ne menja. Ovaj efekat se detektuje na tri načina: povećanjem električne otpornosti tokom vremena (kako se razvija povratna elektromotorna sila), opadanjem električne otpornosti povećanjem mernog napona i povratnom elektromotornom silom koja postepeno opada kada se napon na uzorku isključi iz mernog kola [150].

Električna otpornost je, kako je već rečeno, faktor koji utiče na brzinu generisanja i disipacije statičkog naelektrisanja na tekstilnim materijalima. Borba sa statičkim naelektrisanjem na tekstilnom materijalu uključuje skup metoda koje imaju za cilj smanjenje statičkog naelektrisanja na tekstilnim materijalima radi suzbijanja njegovih negativnih uticaja u proizvodnji i eksploataciji, što podrazumeva sniženje električne otpornosti tekstilnih materijala. Dobijanje tekstilnih materijala sa antistatičkim svojstvima, odnosno sniženom električnom otpornošću, se postiže na dva načina:

- davanjem antistatičkih svojstava gotovim proizvodima njihovim tretiranjem antistatičkim sredstvima i
- uključivanjem u tekstilne materijale vlakana i niti koje imaju stabilna antistatička svojstva [151,153].

Po karakteru antistatičkog dejstva svi antistatički preparati se mogu podeliti u dve grupe:

- vremenski nestabilne i
- permanentne (koji obezbeđuju dugotrajan antistatički efekat).

Kada se koriste za normalizaciju tehnološkog procesa, primenjuju se antistatički preparati koji su nestabilni prema dejstvu vode i hemijskih agenasa, dok postojeći preparati treba da obezbede očuvanje antistatičkih svojstava gotovog proizvoda tokom dužeg vremenskog perioda. Vremenski nestabilni preparati moraju da zadovolje neke osnovne zahteve, kao što su: efikasnost pri malim koncentracijama, niska cena, odsustvo boje i mirisa, fiziološka neutralnost, mogućnost jednostavnog udaljavanja iz otpadnih voda, rastvorljivost u vodi i jednostavnost udaljavanja sa tekstilnog materijala. Ove zahteve u najvećoj meri zadovoljavaju neke površinski aktivne materije (tenzidi). Neki od kriterijuma koje moraju da zadovolje permanentni antistatički preparati podrazumevaju netoksičnost, ravnomernost raspoređivanja po tekstilnom materijalu i rentabilnost [151,153].

Kako je poznato da su metali odlični provodnici električne struje, očekivano je da bi se oni mogli iskoristiti kao antistatički preparati na tekstilnom materijalu. Međutim, primena metala za snižavanje električne otpornosti tekstilnih materijala se dosada bazirala na fizičkom uključivanju metalnih niti u tekstilni proizvod [152,154-156] ili na depoziciji metalnih prevlaka na površini vlakna [157]. U radovima [152,154-156] je pokazano da dodatak vlakana od nerđajućeg čelika, koja se na tržištu sreću pod nazivom *Bekinox^R*, od nekoliko procenata pamučnim vlaknima, intenzivno snižava zapreminsku električnu otpornost pamučnih pređa. Međutim, uključivanje metala u izvesnom obliku u samu strukturu tekstilnog vlakna, je u savremenim naučnim istraživanjima veoma slabo zastupljeno. U radu [71] autori su ispitivali uticaj oksidacije i dodatak jona srebra na zapreminsku električnu otpornost pamučne pređe. Pokazano je da se oksidacijom i naknadnom sorpcijom srebra u jonskom obliku, zapreminska električna otpornost pamučnih pređa značajno snižava, posebno u oblasti niže vlažnosti vazduha, čime je pokazano da joni srebra vezani za pamučnu pređu imaju važnu ulogu u provođenju struje kroz uzorak. Takođe je predstavljena i zavisnost izmerene zapreminske električne otpornosti pri vlažnosti vazduha $\varphi = 65 \%$, od sadržaja jona srebra u pamučnim uzorcima pri čemu je utvrđeno da u slučaju pamučne pređe, dodatak

srebra do 1,5 % snižava zapreminsku električnu otpornost, dok se daljim povećanjem sadržaja srebra zapreminska električna otpornost ne menja.

Autori su u radu [77] modifikovali liocel tkaninu jonima bakra nakon čega je, pored ostalih svojstava, ispitivan uticaj sadržaja bakra na površinsku električnu otpornost tkanine. Utvrđeno je da se povećanjem količine vezanog bakra na tkanini snižava površinska električna otpornost. Postignuto sniženje površinske električne otpornosti je iznosilo oko 50-85 % u odnosu na polazni uzorak, međutim kako autori naglašavaju, površinska električna otpornost je ostala visoka uprkos tretiranju jonima bakra (reda veličine $1 \times 10^9 \Omega$).

Metali i joni metala, kao što je prikazano u ovom poglavlju, mogu tekstilnim materijalima dati izuzetna funkcionalna svojstva, poput antimikrobnih i antistatičkih. Jedan od ciljeva ove doktorske disertacije je i proučavanje multifunkcionalnosti celuloznih materijala sa jonima metala srebra, bakra i cinka. U eksperimentalnom delu će biti prikazani rezultati pripreme celuloznih supstrata pomoću plazme za kasniju doradu jonima metala i svojstva dobijenih celuloznih proizvoda.

II EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni materijal

Postupci modifikovanja vlakana

Metode karakterizacije uzoraka

4. EKSPERIMENTALNI MATERIJAL

4.1. Celulozni supstrati

Kao celulozni supstrati u ovom istraživanju korišćena su vlakna u formi sirove, prirodne (pamučne) i regenerisane (viskozne) celulozne tkanine. Konstrukcioni parametri korišćenih tkanina dati su u tabeli 4.1. Tkanine su, nakon nabavke, oprane hladnom destilovanom vodom a zatim testirane na skrob [158] koji se uobičajeno koristi pri šlihtanju za operaciju tkanja, pri čemu je pamučna tkanina dala pozitivan rezultat na skrob te je podvrgnuta postupku odskrobljavanja.

Tabela 4.1. Konstrukcioni parametri celuloznih supstrata

Celuloza	Vrsta prepletaja	Površinska masa, g·m ⁻²	Debljina, mm	Gustina tkanine u pravcu osnove, cm ⁻¹	Gustina tkanine u pravcu potke, cm ⁻¹
Pamuk	platno	137	0,487 ± 0,022	24	22
Viskoza	platno	150	0,460 ± 0,004	22	20

Odskrobljavanje je vršeno u kupatilu koje je sadržalo enzim amilazu (1g/L), NaCl (2g/L) i sredstvo za kvašenje NaDBS (1g/L) pri modulu kupatila 1:30. Proces odskrobljavanja je započet na 70 °C tokom 30 minuta, da bi se zatim tokom 15 minuta temperatura povisila do 90 °C i na toj temperaturi tretman je trajao još 10 minuta. Nakon odskrobljavanja proces ispiranja materijala se sastojao iz 3 dela:

- 3 minuta ispiranja ključalom vodom;
- 3 minuta ispiranja vodom na 60 °C;
- 3 minuta ispiranja hladnom vodom.

Nakon odskrobljavanja materijal je ostavljen da se suši na vazduhu na sobnoj temperaturi.

4.2. Hemikalije

- Azot, gas – 99,995 % čistoća, „Messer Tehnogas”
- Azotna kiselina (65 %), HNO_3 – p.a. čistoća, „Carlo Erba”, Italija
- Bakar-sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – p.a. čistoća, „Zorka”, Šabac, Srbija
- Cink-acetat dihidrat, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – p.a. čistoća, „Kemika”, Zagreb, Hrvatska
- Enzim amilaza, Demil 15
- Fenolftalein indikator, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ – p.a. čistoća, „Kemika”, Zagreb, Hrvatska
- Hlorovodonična kiselina, HCl – 0,1 M titrival, „Mol d.o.o.”, Srbija
- Kalcijum-acetat monohidrat, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ – p.a. čistoća, „Moss”, Srbija
- Kalijum-jodid, KI – p.a. čistoća, „Lachner”, Češka
- Kiseonik, gas – 99,95 % čistoća, „Messer Tehnogas”
- Litijum-hlorid, LiCl – p.a. čistoća, „Analar Normapur VWR”
- Multi-element Plasma Standard Solutions 4, Specpure®, $1000 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ – „Alfa Aesar GmbH & Co KG”, Nemačka
- Natrijum-dodecil-benzensulfonat, NaDBS – 0,91 % NaOH i 45,11 % DBS , „BASF”, Nemačka
- Natrijum-hidroksid, NaOH – 0,1 N titrival, „Moss”, Srbija
- Natrijum-hlorid, NaCl – kristalna so, p.a. čistoća, „Zorka”, Šabac, Srbija
- Natrijum-hlorit, NaClO_2 – tehnička čistoća (80 %), „Acros Organics”
- Natrijum-tiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – titrival, 0,1 M, „Alfapanon”, Novi Sad, Srbija
- N,N-dimetilacetamid (DMAc), $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ – p.a. čistoća, „Sigma Aldrich”
- Rastvorljivi skrob, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ – „Alkaloid”, Skopje, FYR Makedonija
- Sapun (standard soap) – „SDC enterprises limited”, Velika Britanija
- Sirćetna kiselina, CH_3COOH – glacijalna, „Carlo Erba”, Italija
- Srebro-nitrat, AgNO_3 – p.a. čistoća, „Azot”, Goražde, BiH
- Sumporna kiselina, H_2SO_4 – titrival 0,1 N, „Alfapanon”, Novi Sad, Srbija
- Vodonik-peroksid (30 %), H_2O_2 – p.a. čistoća, „Carlo Erba”, Italija

4.3. Indikatorski mikroorganizmi i hranljive podloge

- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923
- *Escherichia coli* ATCC 25922
- *Candida albicans* ATCC 24433
- Tripton soja bujon, Torlak, Srbija
- Ekstrakt kvasca MC001, Torlak, Srbija
- Hranljivi agar, Torlak, Srbija

5. POSTUPCI MODIFIKOVANJA CELULOZNIH VLAKANA

5.1. Modifikovanje dielektričnim barijernim pražnjenjem

Modifikovanje celuloznih vlakana vršeno je pomoću dva tipa DBD uređaja (**I** i **II**) koji rade na atmosferskom pritisku.

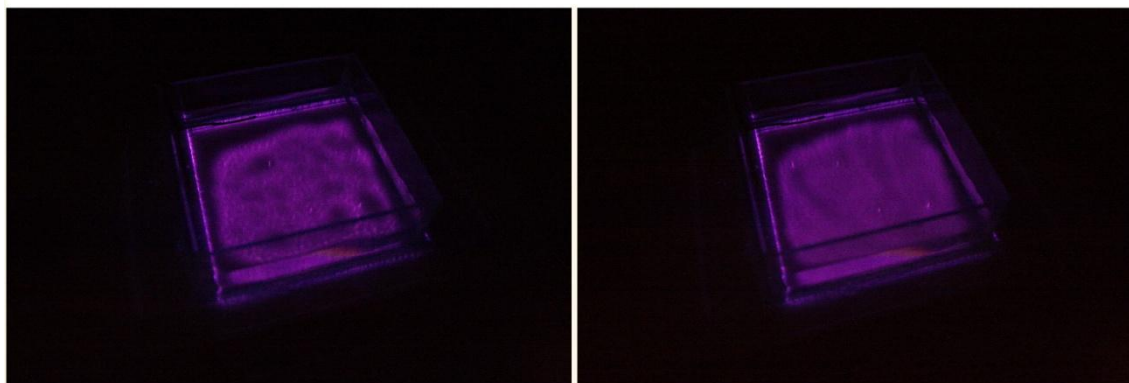
DBD uređaj **I** (slika 5.1.) se sastoji iz tri para plan-paralelnih aluminijumskih elektroda (8 cm x 8 cm) prekrivenih slojem dielektrika Al_2O_3 (10 cm x 10 cm). Razmak između elektroda je fiksiran staklenim držačima na 3 mm. Za napajanje je korišćen transformator čiji je primar priključen na izvor napona 220 V i na frekvenciji od 50 Hz. Kao radni gas korišćen je vazduh.



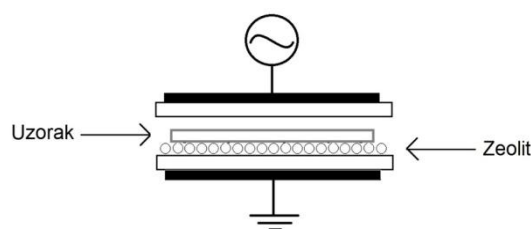
Slika 5.1. Izgled DBD uređaja I (levo); tri donje elektrode prekrivene dielektrikom (desno)

S obzirom da se uređaj ne nalazi u komori, da je pražnjenje u vazduhu na atmosferskom pritisku filamentarne prirode a da gustina filamenata zavisi od vlažnosti vazduha, može se javiti problem izmenjenog pražnjenja pri različitim vlažnostima vazduha (slika 5.2.) kao i smanjenje strimera pri većoj vlažnosti što direktno utiče na homogenost obrade materijala. S toga je, u cilju smanjenja vlažnosti, u prostor između elektroda umetnut sloj zeolita granulacije 2,0-2,4 mm. Pre upotrebe zeolit se sušio na temperaturi od 150 °C tokom 3 sata i čuvao u eksikatoru do upotrebe. Pokazano je da korišćenje zeolita povećava gustinu filamenata, snižava napon proboja kao i snagu pražnjenja i da sveukupno utiče da pražnjenje bude homogenije. Ovo za posledicu ima i homogeniju

obradu uzoraka. Uzorci tkanina dimenzija 8 cm x 2 cm (u pravcu osnove) tretirani su u plazmi (šema 5.3.) pri različitim vremenima kako je prikazano u tabeli 5.1.

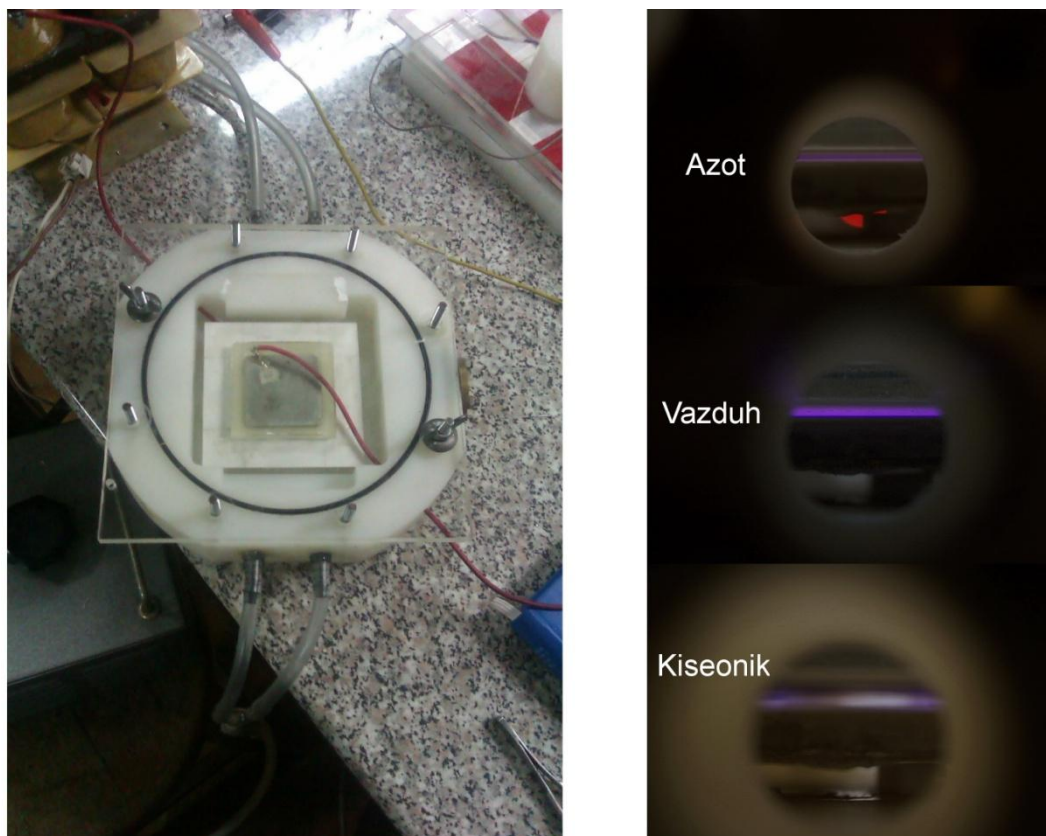


Slika 5.2. Izgled pražnjenja u DBD uređaju I pri povećanoj vlažnosti (levo) i smanjenoj vlažnosti vazduha dodatkom zeolita (desno)



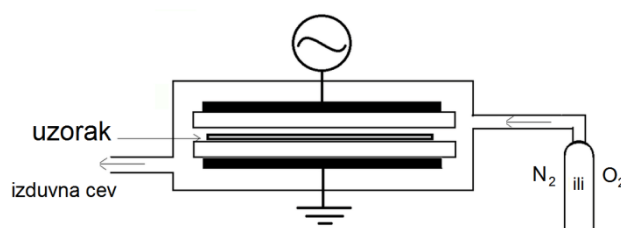
Slika 5.3. Šema tretmana uzoraka tkanina u DBD uređaju I

U cilju ispitivanja drugog načina povećanja homogenosti DBD-a pražnjenja, smanjenjem razmaka između elektroda, uzorci su tretirani u DBD uređaju II prikazanom na slici 5.4. Ovaj uređaj se sastoji iz jednog para plan-paralelnih elektroda prekrivenih slojem dielektrika Al_2O_3 pri čemu je razmak između elektroda fiksiran na 0,5 mm. Uz to, čitava konfiguracija je smeštena u komori čime je omogućeno da se koriste i drugi gasovi pored vazduha, a takođe postoji i mogućnost snižavanja pritiska, no u ovom radu je korišćen isključivo atmosferski pritisak radnog gasa. Sa jedne strane komore se nalazi 10 manjih otvora kroz koje ulazi gas u komoru, a protok gasa se podešava pomoću ventila na boci gasa. Sa suprotne strane komore se nalazi jedan veći otvor kroz koji gas izlazi iz komore te je na ovaj način obezbeđen neometan i ravnomeran protok gasa kroz komoru. U izradi eksperimenata korišćeni su azot, kiseonik i vazduh kao radni gasovi brzine protoka 6 L/min.



Slika 5.4. Izgled DBD komore uređaja II (levo) i izgled pražnjenja u različitim gasovima (desno)

Tokom pražnjenja u vazduhu komora je bila otvorena, dok je zatvarana u slučaju korišćenja azota ili kiseonika. Uzorci tkanina dimenzija 4 cm x 4 cm tretirani su u različitim gasovima pri različitim vremenima, a šema uređaja je prikazana na slici 5.5. Neposredno pred uspostavljanje samog pražnjenja, nakon postavljanja uzorka u radno polje, rađeno je prođuvavanje komore radnim gasom (azotom ili kiseonikom) tokom 60 sekundi kako bi se postigli potrebni uslovi u vidu čistoće komore i stabilnog protoka gasa.



Slika 5.5. Šema tretmana uzoraka u DBD uređaju II

U tabeli 5.1. data je šema tretiranja uzoraka u DBD uređajima, sa osnovnim parametrima pražnjenja i oznakama uzoraka koje će biti korišćene dalje u radu.

Tabela 5.1. Šema modifikovanja uzoraka pomoću DBD-a i njihove oznake

Oznaka uzoraka		Uslovi modifikovanja pomoću DBD-a				
Pamuk	Viskoza	Radni gas (oznaka uređaja)	Razmak između elektroda, mm	Gustina energije, J·cm ⁻²	Vreme, s	Snaga, W
Co	CV	/	/	/	/	/
Co + AirZ _I	CV + AirZ _I	Vazduh (I)	3	1,8	15	20
Co + AirZ _{II}	CV + AirZ _{II}			3,6	30	
Co + AirZ _{III}	CV + AirZ _{III}			7,2	60	
Co + AirZ _{IV}	CV + AirZ _{IV}			14,4	120	
Co + Air _I	CV + Air _I	Vazduh (II)	0,5	0,16	10	0,40
Co + Air _{II}	CV + Air _{II}			0,4	25	
Co + Air _{III}	CV + Air _{III}			0,8	50	
Co + Air _{IV}	CV + Air _{IV}			1,6	100	
Co + N _I	CV + N _I	Azot (II)	0,5	0,1	18	0,14
Co + N _{II}	CV + N _{II}			0,25	45	
Co + N _{III}	CV + N _{III}			0,5	90	
Co + N _{IV}	CV + N _{IV}			1	180	
Co + O _I	CV + O _I	Kiseonik	0,5	0,1	10	0,25
Co + O _{II}	CV + O _{II}	(II)		0,25	25	
Co + O _{III}	CV + O _{III}			0,5	50	
Co + O _{IV}	CV + O _{IV}			1	100	

Potrebno je naglasiti, da usled različitih tehničkih rešenja korišćenih uređaja, odnosno različitih veličina elektroda uređaja **I** i **II**, neka ispitivanja koja zavise od dimenzije uzoraka, poput kapilarnosti, nisu mogla biti urađena na svim uzorcima što će biti posebno naglašeno u poglavlju 6. Takođe, zbog efekta starenja, uzorci su ispitivani odmah nakon tretmana, a odabrani uzorci (tretirani najdužim vremenima) ostavljeni su da stare pri standardnim uslovima temperature i vlažnosti vazduha, 1, 7, 14 i/ili 21 dan i nakon isteka vremena dalje modifikovani jonima metala i karakterisani.

5.2. Sorpcija jona srebra, bakra, cinka i kalcijuma

Sorpcija srebra, bakra i cinka je vršena na netretiranim i tretiranim uzorcima iz 0,01 M rastvora srebro-nitrata, bakar-sulfata i cink-acetata pri pH 5,0 pri čemu je sorpcija srebra trajala 240 minuta [24,56], sorpcija bakra 10 min [98] i 240 min [159], i sorpcija cinka 10 minuta [160]. Sorpcija je vršena pri modulu kupatila od 1:1000 na sobnoj temperaturi. Nakon sorpcije uzorci su ocedeni i ostavljeni da se suše na vazduhu.

Sorpcija kalcijuma je rađena prema metodi koja se inače koristi za određivanje COOH grupa u celulozi, tzv. *kalcijum-acetatna metoda* [14,24] jer se time obezbeđuje maksimalna jonska izmena H iz COOH i jona Ca^{2+} . Oko 0,5 g uzorka je potopljeno u 0,01 M HCl tokom 60 minuta i zatim temeljno ispran destilovanom vodom. U sledećoj fazi, uzorak je stavljen u rastvor mešavine 30 ml 0,25 M $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i 50 ml vode. Uzorci su stajali u rastvoru 120 min nakon čega su ocedeni i sušeni na vazduhu.

Na odabranim uzorcima urađena je kombinovana sorpcija kalcijuma i bakra u cilju ispitivanja međusobnog uticaja dva jona. Bakar je odabran za kombinovanu sorpciju sa kalcijumom zbog mehanizma vezivanja za supstrat, jer, kako je naglašeno u teorijskom delu, kalcijum i srebro se primarno vezuju za celulozu u odnosu 1:1 za COOH grupe dok se u slučaju bakra i cinka vezivanje ostvaruje kroz interakcije sa OH grupama u većoj meri i nešto manjoj meri kroz vezivanje sa COOH, koje moraju biti u bliskom, tačno određenom međusobnom položaju da bi poslužile za vezivanje jona.

Tokom ovog postupka, najpre je za nemodifikovane i modifikovane uzorke vezan kalcijum prema gore opisanom postupku, a zatim je na osušanim uzorcima sa vezanim kalcijumom sorbovan bakar (pH 5,0 sobna temperatura, modul kupatila 1:1000, vreme sorpcije 240 minuta).

6. METODE KARAKTERIZACIJE CELULOZNIH UZORAKA

6.1. Dovođenje uzoraka i epruveta u standardno stanje

Uzorci i epruvete dovode se u standardno stanje prema SRPS EN ISO 139.

6.2. Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage u polaznim i uzorcima tretiranim DBD-em određen je termogravimetrijski pomoću uređaja za određivanje vlage marke *Sartorius - Infrared Moisture Analyzer MA35*. Uređaj se sastoji iz vage na koju se postavi uzorak i automatskog infracrvenog grejača, pri čemu postoji mogućnost izbora nekoliko režima rada pri zadatim parametrima (temperatura, vreme, promena mase). Za ispitivanje odabran je režim rada koji podrazumeva sušenje uzoraka na 105 °C do konstantne mase što znači da vaga automatski detektuje promenu mase nastalu sušenjem i kada se masa uzorka ne menja, uređaj automatski prestaje sa zagrevanjem i ispisuje rezultate sadržaja vlage. Izračunavanje sadržaja vlage se vrši prema formuli:

$$w = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100, \% \quad (5)$$

gde je : m_p – početna masa uzorka pre sušenja (g), m_k – konstantna masa dobijena sušenjem (g).

Prikazane vrednosti sadržaja vlage predstavljaju srednju vrednost tri merenja po uzorku.

6.3. Određivanje sposobnosti zadržavanja vode

Sposobnost zadržavanja vode (SZV) nemodifikovanih i modifikovanih uzoraka određivana je standardnom metodom merenja količine vode koju uzorci mogu da apsorbuju i zadrže nakon potapanja u destilovanoj vodi tokom 60 minuta.

Nakon isteka 60 minuta, uzorci se prebacuju u staklene kivete i centrifugiraju 5 min pri brzini od 5500 o/min, nakon čega se meri njihova masa.

Sposobnost zadržavanja vode se izračunava iz formule:

$$SZV = \frac{m_k \cdot 100}{m_p} - 100, \% \quad (6)$$

gde je: m_k – masa uzorka posle potapanja u vodu i centrifugiranja (g), m_p – masa suvog uzorka pre potapanja u vodu (g).

6.4. Određivanje brzine kvašenja

Brzina kvašenja je korišćena kao metoda za brzo ispitivanje nastalih promena na površini materijala nakon modifikovanja plazmom. Kako je navedeno u poglavlju 5.1., za eksperimente su korišćena dva tipa uređaja, pri čemu u uređaju **I** može da se tretira veća površina uzoraka od uređaja **II**, jer je veća radna površina (elektrode). Iz ovih razloga, kapilarnost, kao veoma pogodna metoda za određivanje ne samo brzine kvašenja, već i drugih parametara kvašenja (koeficijent difuzije, ugao kvašenja) mogla je biti upotrebljena samo za uzorke tretirane u uređaju **I**.

Kapilarnost je ispitana na uzorcima koji su tretirani u DBD uređaju **I**. Polazni i modifikovani uzorci tkanine veličine 8 cm x 2 cm (u pravcu osnove) su potopljeni jednim krajem u 0,05 % rastvora crvene boje *azogermanine* ili 0,1 % rastvor *eosin*, kako bi očitavanje visine stuba tečnosti bilo olakšano^d. Visina tečnosti je merena na svakih 15 sekundi u prvom minutu, a zatim je visina očitavana na svakih 30 sekundi do 7 cm visine tj. do maksimuma koji je mogao biti izmeren na uzorcima zbog dimenzija. Za svaki uzorak urađeno je 10 merenja, a rezultati su iskazani kao srednja vrednost tih merenja.

Jedna od karakterističnih veličina koja se može izvesti iz merenja kapilarnosti jeste koeficijent difuzije D ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) dobijen pomoću tzv. *Washburn*-ove formule koja važi samo za veoma kratka eksperimentalna vremena, a koji predstavlja nagib krive zavisnosti kvadrata visine (h^2) od vremena (t) [161]:

$$h^2 = D \cdot t \quad (7)$$

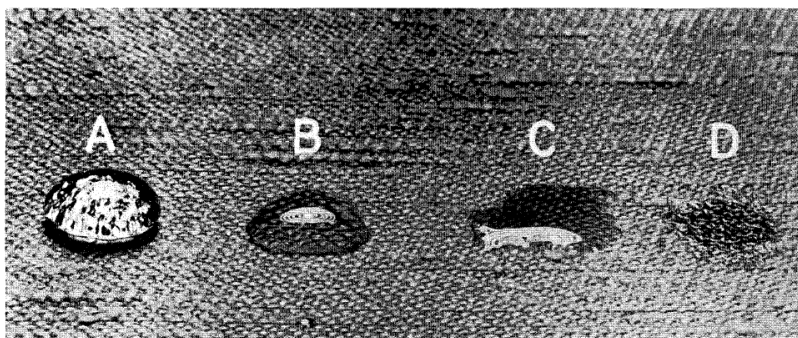
^d *Eosin* se koristi za određivanje kapilarnosti zbog male molekulske mase i jakog obojenja koje daje čak i vrlo mala koncentracija rastvora. Međutim, preliminarna ispitivanja vršena na uzorcima viskoze pokazala su da tokom vertikalnog penjanja tečnosti uz uzorke, dolazi do zadržavanja boje na materijalu, odnosno dolazi do pojave granice između obojenog rastvora i čiste vode (visina stuba vode se nalazi iznad visine stuba boje, što znači da se rastvor eosina sporije penje od vode), pa je iz tog razloga kod uzoraka viskoze korišćena boja *azogermanine* radi lakšeg očitavanja visine.

gde je: h – visina stuba tečnosti, mm; t – vreme penjanja tečnosti, s.

Za uzorke tretirane u oba uređaja korišćena je i druga metoda određivanja brzine kvašenja prema standardu AATCC 79-2007. Ova metoda se zasniva na merenju vremena koje protekne od momenta kontakta kapi vode sa površinom materijala do njenog potpunog upijanja. Kap vode se ispušta iz birete čiji je vrh udaljen od površine materijala $9,5 \text{ mm} \pm 1,0 \text{ mm}$. Urađeno je 5 merenja po svakom uzorku. Na odabranim uzorcima su urađene fotografije prilikom kvašenja pomoću Canon 750 D aparata i, gde je bilo moguće, određen je statički ugao kvašenja (CA) pomoću računarskog programa *Infinity Analyze*. Prikazane vrednosti CA su srednje vrednosti 5 merenja.

6.5. Određivanje stepena hidrofobnosti

Hidrofobnost je određivana metodom AATCC 193-2007 kojom se ispituje stepen odbojnosti materijala prema vodenim rastvorima. Kapi tečnosti, koje se sastoje iz serije rastvora za ispitivanje, različitih udela voda/izopropil alkohol, spuštaju se na površinu materijala sa visine od 6,0 mm. Posmatra se ugao kvašenja tokom 10 sekundi pri čemu može doći do delimičnog ili potpunog kvašenja. Prema standardu, stepen hidrofobnosti se ocenjuje ocenom čija vrednost odgovara etalonu (slika 6.1.).



Slika 6.1. Izgled etalona za ocenu stepena hidrofobnosti prema standardu AATCC 193-2007

Prilikom ispitivanja, rastvori različitog sastava nose različite ocene (tabela 6.1.), a ispitivani uzorak dobija *ocenu hidrofobnosti* prema odgovarajućem rastvoru koji sadrži najveći udeo izopropila, za koji je dobio *ocenu stepena hidrofobnosti* A ili B.

Tabela 6.1. Standardni test rastvori i odgovarajuće ocene prema standardu AATCC 193-2007

Ocena hidrofobnosti	Sastav rastvora, voda:izopropil alkohol (vol:vol)	Površinski napon, mN·m ⁻¹ (na 25 °C)
0	100:0	
1	98:2	59
2	95:5	50
3	90:10	42
4	80:20	33
5	70:30	27,5
6	60:40	25,4
7	50:50	24,5
8	40:60	24

6.6. Ispitivanje morfologije uzoraka (optička mikroskopija, SEM, AFM)

Za ispitivanje morfologije uzoraka pre i nakon modifikovanja plazmom korišćeni su optički mikroskop, skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i mikroskop atomskih sila (AFM).

Trinokularni optički mikroskop proizvođača Kruss Optronic (Nemačka) sa četiri objektivna 4/0.1, 10/0.25, 40/0.65, 100/1.25, korišćen je za preliminarna ispitivanja površine uzoraka i praćenje rastvaranja uzoraka. Uzorci su posmatrani pri uvećanjima od 40x, 100x i 400x.

Skenirajući elektronski mikroskop marke JEOL 840A. Uzorci su pre snimanja podvrgnuti naparavanju zlatom na uređaju za naparavanje JFC 1100. Za ispitivanje hemijskog sastava površine, mikroskop je spregnut sa uređajem za analizu X-zraka (EDX) oznake INCA-PentaFETx3.

Mikroskopija atomskih sila je urađena pomoću mikroskopa marke Veeco Instruments, model Dimension V. Mikrografije su urađene u dinamičkom kontaktnom modu pod standardnim ambijentalnim uslovima, koristeći TAP300 vrhove (frekvencija oscilovanja 300 kHz, konstanta sile 40 N·m⁻¹).

6.7. Ispitivanje promena hemijskog sastava površine i celih vlakana

Za ispitivanje promena hemijskog sastava vlakana korišćeno je nekoliko instrumentalnih metoda i sorpciona metoda, koje se međusobno razlikuju po selektivnosti, specifičnosti i granici detekcije. Kako je obrada plazmom površinska obrada, a DBD koji je korišćen u radu je zapreminski, što znači da se ceo uzorak tretira ali po površini, bilo je potrebno odabrati najpogodniju tehniku za karakterizaciju hemijskih promena vlakana. Iz tih razloga su upotrebljene tri metode koje imaju različit domet analize materijala, te su tako promene na vlaknima praćene na tri nivoa strukture:

- površinski (do 10 nm [162-164]) – XPS,
- površinski ($\sim 0,5 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$ [1,165]) – ATR-FTIR,
- ceo uzorak – GPC-MALLS.

6.7.1. XPS analiza površine uzoraka

Hemijski sastav površine uzoraka ispitivan je rendgen indukovanom fotoelektronskom spektroskopijom pomoću uređaja *TFA XPS Physical Electronics*. Pritisak u komori uređaja je iznosio oko $6 \cdot 10^{-10}$ mbar i uzorci su izloženi X-zracima pokrivajući površinu od oko $400 \mu\text{m}$ i približno 5 nm po dubini koristeći monohromatski izvor zračenja Al $K\alpha_{1,2}$ na 1486.6 eV. Fotoelektroni su detektovani pomoću detektora postavljenog pod uglom od 45° u odnosu na površinu uzorka. Spektri su snimljeni u opsegu od 0-1100 eV koristeći energiju prolaza od 187.85 eV, dok je za spektar visoke rezolucije C 1s korišćena energija prolaza od 23.5 eV. Elektronski uređaj za neutralizaciju površine je korišćen tokom merenja jer su uzorci po prirodi izolatori. Spektri su analizirani pomoću MultiPak v7.3.1 softvera kompanije *Physical Electronics*.

6.7.2. ATR-FTIR analiza površine uzoraka i određivanje kristalnosti uzoraka

ATR-FTIR analiza je urađena na spektrometru marke *Perkin-Elmer*. Merenja su urađena u spektralnom opsegu od 600 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} . Za svaki pojedinačan uzorak snimljen je spektar na tri različita mesta na površini uzorka radi dobijanja usrednjenih rezultata. Spektri su procesirani na softveru *KnowItAll® Academic Edition* (Bio Rad Laboratories). Za grafički prikaz, sirovi spektri su normalizovani i bazna linija je korigovana.

Parametri koji se mogu dobiti iz FTIR analize, kristalnost uzoraka (TCI), stepen bočne središnjosti (LOI) i jačina vodoničnih veza (HBI) su takođe praćeni u funkciji od uslova modifikovanja DBD-em i proračunati su kao odnos između intenziteta sledećih pikova:

- TCI za cell I (cell II): 1372/2900 (1364/2892)
- LOI za cell I (cell II): 1429/897 (1418/894)
- HBI za cell I (cell II): 3338/1334 (3336/1336) [165-170].

6.7.3. GPC-MALLS analiza sa CCOA i FDAM metodologijom

GPC-MALLS analiza predstavlja najšire korišćenu tehniku za karakterisanje celuloze sa aspekta molekulske mase i raspodele molekulskih masa. U sprezi sa CCOA/FDAM metodama markiranja funkcionalnih grupa postaje moćna tehnika za određivanje ukupne količine karboksilnih i karbonilnih grupa u uzorku i profila funkcionalnih grupa u odnosu na raspodelu molekulskih masa [26]. Šema uređaja za GPC analizu prikazana je na slici 6.2.



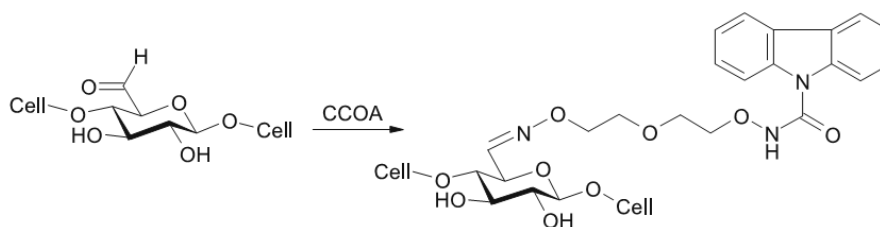
Slika 6.2. Šema elemenata i merenja pomoću GPC sistema

Pokretna faza se pomoću sistema za dovod rastvarača, dovodi do sistema za ubrizgavanje gde se uzorak uvodi u pokretnu fazu i dalje pumpom dovodi do kolone. Potrebno je da se pumpom obezbedi stabilan i kontinualan tok pokretne faze, jer i najmanje varijacije brzine toka mogu drastično da utiču na rezultate merenja. Na izlasku iz kolone se nalazi jedan ili više detektora koji su direktno povezani sa računarskim sistemom gde se obrađuju signali dobijeni tokom merenja. Obrada dobijenih podataka je rađena pomoću programa *Astra* i *GRAMS/32*.

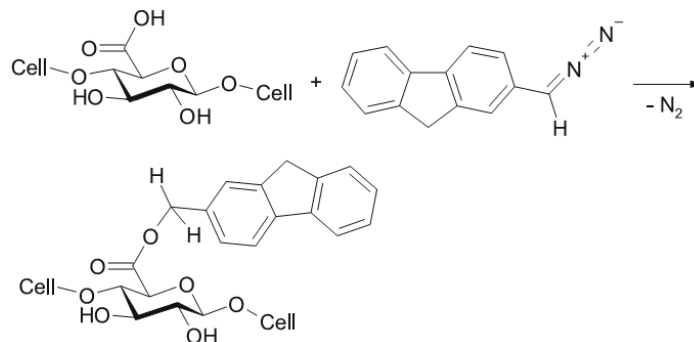
Sledeći elementi i parametri su korišćeni za GPC analizu:

- *Rastvarač (pokretna faza):* DMAc/LiCl (0,9 % w/v) filtriran pomoću 0,02 μm filtera Anodisc (Whatman)
- *Protok:* 1,0 ml·min⁻¹,
- *Zapremina ubrizgavanja:* 100 μl
- *GPC kolone:* 4 x PL-gel Mixed A AS 7.5x300 mm, Polymer Laboratories
- *Temperatura:* 25 °C
- *Detektori:* Fluorescentni - MALLS - RI
- *Fluorescentni detektor:* TSP FL2000 (CCOA, $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm}$) i Shimadzu RF535 (FDAM, $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 312 \text{ nm}$)
- *RI-detektor:* Shodex RI-71
- *MALLS detektor:* Wyatt Dawn DSP sa argonskim laserom ($\lambda_0 = 488 \text{ nm}$)
- *Vreme po uzorku:* 45 min

Markiranje C=O i COOH grupa celuloze rađeno je prema standardnom postupku pomoću CCOA [171] i FDAM [26] respektivno, prema šemama datim na slici 6.3. i 6.4.



Slika 6.3. Primer markiranja C=O grupa na C6 atomu celuloze pomoću CCOA markera [171]



Slika 6.4. Primer markiranja COOH grupa na C6 atomu celuloze pomoću FDAM markera [26]

Nakon markiranja, potrebno je uzorak celuloze rastvoriti u rastvaraču DMAc/LiCl (9 % w/v) primenjujući standardnu proceduru opisanu u radovima [26,171]. Ukratko procedura podrazumeva, nakon markiranja sa CCOA, razmenu rastvarača stajanjem uzoraka u čistom DMAc tokom 24 h, a zatim stavljanje profiltriranog uzorka DMAc/LiCl, na sobnoj temperaturi preko noći da se rastvori. Međutim za rastvaranje viskoze sa markiranim C=O grupama primenjen je izmenjen postupak [18], jer je preliminarnim eksperimentima utvrđeno da se viskoza dosta teže rastvara od pamuka, a posebno kada je za grupe vezan CCOA. Stoga je, u odnosu na standardnu metodu rastvaranja markiranih uzoraka, viskoza prošla kroz vremenski duži period izmene rastvarača (5 dana), tokom kojih su uzorci tri puta filtrirani i stavljeni u svež DMAc. Nakon petog dana, uzorci su profiltrirani i stavljeni u DMAc/LiCl (9,4 % w/v) na 40 °C u čemu su se za oko 24 - 48 h i rastvorili.

6.8. Određivanje količine jona metala u uzorcima

Za određivanje količine jona metala u uzorcima korišćene su laboratorijske metode i instrumentalna metoda ICP-OES.

6.8.1. ICP-OES analiza

Sadržaj metala u uzorcima tkanine je određen tako što je prvo poznata masa uzorka tkanine totalno mineralizovana postupkom mikrotalasne digestije. Digestija je urađena u sistemu za digestiju koristeći HPR-1000/10S rotor pod visokim pritiskom. Oko 0,25 g uzorka je stavljeno u mešavinu 7 ml HNO₃ (65 %) i 1 ml H₂O₂ (30 %) i zagrevan tokom 30 minuta u mikrotalasnom sistemu. U prvih 15 minuta temperatura je rasla do 200 °C, a tokom narednih 15 minuta održavana je ista temperatura i nakon 30 minuta uzorci su naglo ohlađeni. Nakon hlađenja uzorci rastvora su razblaženi u normalnom sudu do 25 ml.

Za određivanje koncentracije jona srebra, bakra i cinka u tečnim uzorcima koji su dobijeni posle mineralizacije uzoraka tkanine korišćena je analitička tehnika induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisijom spektrometrijom, ICP-OES. Analiza je rađena na instrumentu Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP. U ovom instrumentu se koristi poboljšani *charge injection device* (CID) detektor koji omogućava bolju

rezoluciju i niži šum signala u odnosu na predhodnu generaciju detektora. Optički sistem je bio ispran sa argonom, a Echelle polihromator je termostatiran na 38 °C. Instrumentalni operacioni uslovi su optimizovani za dobijanje dovoljne osetljivosti i preciznosti i prikazani su u Tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Operacioni uslovi za ICP-OES analizu

Parametar	Vrednost
Snaga RF generatora	1150 W
Orijentacija plazme	aksijalno
Raspršivač	standardni koncentrični (stakleni)
Raspršivačka komora	standardni ciklonski (stakleni)
Creva za pumpu (Tygon)	Uzorak (Narandžasto-Belo) Otpad (Belo-Belo)
Centralna keramička cev	2 mm
Gas	Argon
Protok argona kroz raspršivač	0,5 L · min ⁻¹
Protok argona za formiranje plazme	0,5 L · min ⁻¹
Protok argona za hlađenje	12 L · min ⁻¹
Vreme ispiranja	40 s
Broj obrtaja pumpe tokom analize	50 rpm
Vreme integracije	
Niske (166 -230 nm)	15 s
Visoke (230-847 nm)	5 s
Softver za analizu	iTeVa

Kalibracija je rađena koristeći standardnu seriju rastvora u očekivanom opsegu koncentracija ispitivanih metala. Kvantifikacija je rađena na emisionim linijama: Ag **I** 328,068 nm, Cu **II** 224,700 nm i Zu **II** 202,548 nm. Prilikom merenja sadržaja jona u uzorcima, koeficijent varijacije je iznosio 1,1 %, 0,3 % i 1,3 % pri određivanju količine srebra, bakra i cinka, respektivno.

6.8.2. Analitičke metode - volumetrijske titracije

Određivanje sadržaja bakra u odabranim uzorcima rađeno je, pored instrumentalne, i volumetrijskom metodom, odnosno korišćena je modifikovana jodometrijska titracija [159]. Nakon procesa sorpcije, opisanog u poglavlju 5.2., rastvor

je ispitivan tako što je analiziran alikvot jodometrijskom titracijom. Od 100 ml rastvora, 20 ml alikvota je prebačeno pipetom u suv erlenmajer i dodato je 2 g čvrstog KI uz 2-3 kapi 0,1 M H₂SO₄. Erlenmajer je potom prebačen u mešalicu gde je stajao 5 minuta u mraku uz mešanje. Nakon toga, rastvor je titrisan 0,01 M Na₂S₂O₃ dok nije postao svetlo žut. U tom trenutku dodaje se 2-3 ml 5 % rastvora skroba kao indikator i titracija se nastavlja dok se plava boja rastvora ne obezboji. Tokom titracije odigravaju se sledeće reakcije:



Urađena je i slepa proba, a količina Cu²⁺ jona u uzorcima je određena pomoću sledeće jednačine:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{100/20 \times C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times (V_0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3))}{m_s}; \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \quad (10)$$

gde je: $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – koncentracija Na₂S₂O₃ korišćena za titraciju, $V_0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – zapremina Na₂S₂O₃ utrošena za slepu probu (ml), $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – zapremina Na₂S₂O₃ utrošena za titraciju rastvora uzorka (ml), m_s – masa apsolutno suvog uzorka (g).

Za svaki uzorak, urađene su po tri titracije, a prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost merenja.

Određivanje sadržaja kalcijuma je rađeno analizom rastvora nakon sorpcije kalcijum-acetata prema proceduri datoj u radu [24]. Imajući u vidu da COOH grupe celuloze reaguju sa rastvorom kalcijum-acetata formirajući Cel-COO⁻Ca²⁺X⁻ uz istovremeno otpuštanje slabe kiseline u rastvor, 20 ml alikvota rastvora je titrisano pomoću 0,01 M NaOH uz fenolftalein kao indikator. Količina titrisane slabe kiseline u rastvoru ekvivalentna je količini Ca²⁺ jona u uzorcima i izračunava se pomoću formule:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{80/20 \times 0,01\text{M}(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})}{m_s}; \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \quad (11)$$

gde je: 0,01M (NaOH) – koncentracija NaOH korišćena za titraciju, $V(\text{NaOH})$ – zapremina NaOH utrošena za titraciju (ml), m_s – masa apsolutno suvog uzorka (g).

6.9. Određivanje inhibitorne aktivnosti uzoraka prema indikatorskim mikroorganizmima i postojanosti antimikrobne obrade

Ispitivanje inhibitorne aktivnosti, odnosno supresije rasta patogenih mikroorganizama, vršena je metodom difuzije na agarnoj ploči. U sterilne Petri šolje razlivena je agarna podloga (TSA-tripton soja agar + 0,6 % kvašćevog ekstrakta) i ostavljena 24 h da se osuši na 30 °C. Nakon toga vršeno je prelivanje Petri šolja tzv. soft agarom (6 g·L⁻¹ agara u odgovarajućoj podlozi) koji je inokulisan odgovarajućim indikatorskim sojem. Ovakva agarna podloga, sa manjom koncentracijom dodatog agara, omogućava lakše difundovanje aktivne komponente. Preko očvrstlog soft agara postavljeni su test uzorci kružnog oblika, prečnika 10 mm. Petri šolje su inkubirane na 37 °C tokom 24 h nakon čega je vršeno merenje prečnika zone inhibicije (bistre zone) rasta mikroorganizama oko uzoraka. Urađeno je najmanje 3 merenja prečnika zone po uzorku, a rezultati predstavljaju srednju vrednost tih merenja.

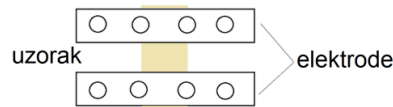
Postojanost antimikrobne obrade na pranje ispitana je na odabranim uzorcima, korišćenjem postupka za pranje iz standarda ISO 105-C01. Uzorci su oprani u kupatilu sa 0,5 % standardnog sapuna na povišenoj temperaturi (40 °C) tokom 30 minuta. Nakon pranja, uzorci su ispirani 1 min destilovanom, a zatim još 1 min tekućom vodom. Nakon ispiranja uzorci su osušeni u sušnici na 40 °C. Antimikrobna aktivnost je ispitana nakon 1 i 3 ciklusa pranja.

6.10. Određivanje specifične zapreminske električne otpornosti

Za određivanje zapreminske električne otpornosti nemodifikovanih i plazmom modifikovanih uzoraka, kao i uzoraka sa vezanim jonima metala, korišćen je uređaj razvijen na Katedri za tekstilno inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, a primenjena je stacionarna naponska metoda [151]. Naponska metoda je zasnovana na merenju napona (U_m) na krajevima otpornika poznate električne otpornosti ($2R_p$). Otpornik otpornosti ($2R_p$) vezan je na red sa uzorkom tkanine zapreminske električne otpornosti (R_x) koju treba odrediti.

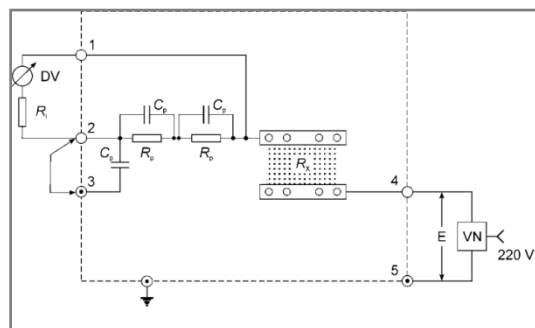
Postupak je sledeći: uzorak nepoznate zapreminske električne otpornosti R_x fiksira se između pločica elektroda (slika 6.5.). Posrebrene pločice elektroda priključene

su na izvor visokog napona VN (400 - 2000 V), čija je unutrašnja otpornost daleko manja od merene zapreminske električne otpornosti R_x tako da se može u odnosu na nju zanemariti.



Slika 6.5. Šema postavljanja uzorka tekstilne površine između dve elektrode u uređaju za merenje zapreminske električne otpornosti

Ceo sistem za fiksiranje uzoraka smešten je u transparentnoj komori uređaja koja je obložena sa spoljne strane metalnom mrežom koja predstavlja *Faraday* – ev kavez. U atmosferi uređaja je moguće menjati sadržaj vlage pomoću sistema ovlaživača i ventilatora. Napon u kolu meri se digitalnim milivoltmetrom koji se vezuje u kolo struje preko klem 1 i 2 kao što je prikazano na slici 6.6. [71] pri čemu je klem 2, radi uzemljenja, kratko vezana jahačem za klemu 3.



Slika 6.6. Električna šema uređaja za određivanje nepoznate zapreminske električne otpornosti (R_x) tkanina pri korišćenju stacionarne naponske metode [71]

Prema šemi predstavljenoj na slici 6.6. može se odrediti vrednost nepoznate zapreminske električne otpornosti R_x :

$$R_x = \frac{2R_p R_i}{2R_p + R_i} \left(\frac{E}{U_m} - 1 \right) \approx \frac{2R_p R_i}{2R_p + R_i} \cdot \frac{E}{U_m} \quad (12)$$

gde je: $E = 1200 \text{ V}$; $E \gg U_m$; $2R_p = 1,64 \text{ M}\Omega$; $R_i = 10 \text{ M}\Omega$.

Specifična zapreminska električna otpornost uzoraka ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] se može izračunati iz jednačine [151]:

$$\rho = \frac{R_x \cdot S}{L} \quad (13)$$

gde je: R_x – izmerena zapreminska električna otpornost uzorka (Ω), S – površina poprečnog preseka uzorka (m^2), L – dužina uzorka (m).

Rezultati zapreminske električne otpornosti prikazani u radu predstavljaju zapreminsku električnu otpornost merenu u pravcu osnove. Preliminarna ispitivanja su pokazala da zbog konstrukcije celuloznih tkanina, odnosno bliskih vrednosti gustine tkanina u pravcu osnove i potke, vrednosti zapreminske električne otpornosti u pravcu osnove i potke se vrlo malo razlikuju, te se može smatrati da je specifična zapreminska električna otpornost ista u pravcu osnove i potke.

III REZULTATI I DISKUSIJA

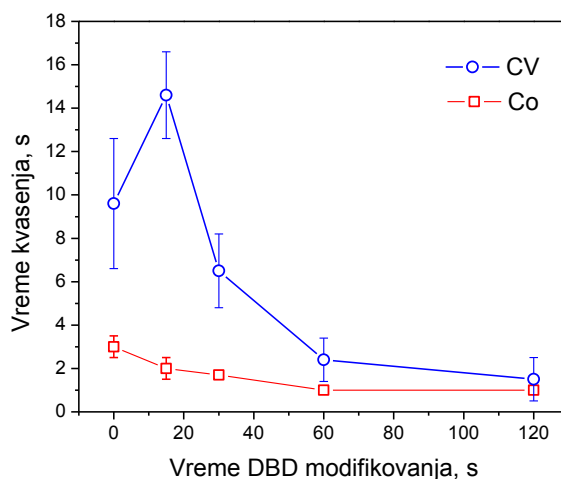
*Modifikovanje celuloznih vlakana dielektričnim
barijernim pražnjenjem u vazduhu (uređaj I)*

*Modifikovanje celuloznih vlakana dielektričnim
barijernim pražnjenjem u vazduhu, kiseoniku i azotu
(uređaj II)*

7. MODIFIKOVANJE CELULOZNIH VLAKANA DIELEKTRIČNIM BARIJERNIM PRAŽNENJEM U VAZDUHU (UREĐAJ I)

7.1. Kvašenje i sorpciona svojstva nemodifikovanih i modifikovanih celulozних vlakana

U teorijskom delu ove doktorske disertacije izloženo je da modifikovanje plazmom utiče na površinu vlakana na način kojim se menja površinska energija, morfologija površine i funkcionalne grupe na površini vlakana. Ove promene u strukturi najizrazitije utiču na sposobnost kvašenja tekstilnih materijala. Iz navedenih razloga, kao vrsta skrining testa, tokom ispitivanja i određivanja optimalnih parametara plazma pražnjenja, korišćena je brzina kvašenja tzv. metoda kapi kao primarna metoda detekcije promena na površini uzoraka (slika 7.1.). Ovom metodom se može proceniti promena površinske energije uzorka, jer se pomenuta metoda zasniva na praćenju ponašanja prilikom kontakta vode i površine materijala.



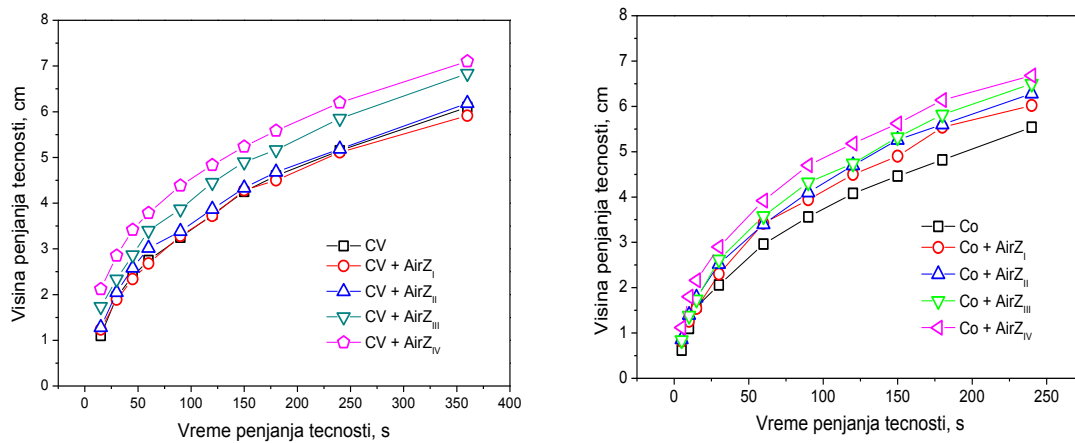
Slika 7.1. Promena brzine kvašenja viskoze (CV) i pamuka (Co) u zavisnosti od vremena modifikovanja DBD plazmom

Idealno bi bilo kada bi bilo moguće izmeriti kontaktni ugao između tekstilne površine i vode. Međutim, usled konstrukcione poroznosti (poroznost same tkanine odnosno tekstilne površine uopšte) i izrazite hidrofилности većine tekstilnih materijala, kontaktni ugao odnosno ugao kvašenja, a samim tim i tačno merenje površinske energije uzoraka, nije bilo moguće obaviti. Iz navedenih razloga je odabrana metoda određivanja brzine kvašenja kao mogućnost procene promene površinske energije tekstilnog uzorka.

Ono što je postalo najuočljivije tokom merenja jeste vrlo mala promena kod pamuka i veoma izrazita promena kod viskoze. Naime, kod pamuka se brzina kvašenja kretala od 3 s za nemodifikovan uzorak do 1 s za uzorak tretiran plazmom tokom 120 s što predstavlja povećanje brzine kvašenja za oko 67 %. Sa druge strane kod viskoze je zabeleženo povećanje brzine kvašenja od oko 84 % uz anomaliju koja se pojavljuje kod uzorka tretiranog 15 s. Naime, uzorak viskoze tretiran 15 s DBD-em pokazuje negativnu promenu brzine, odnosno povećanje vremena kvašenja u odnosu na nemodifikovan uzorak i to za čak 52 %. Ovaj rezultat je u skladu sa rezultatom dobijenim u radu [172] s razlikom što je u pomenutom radu korišćena mešavina PP/CV (polipropilen/viskoza). Ovo dovodi do zaključka da se tokom kratkog vremena tretmana odnosno korišćenjem male energije pražnjenja, izaziva smanjenje hidrofилности u slučaju viskoze, odnosno dolazi do snižavanja površinske energije uzoraka viskoze. Ovo takoreći odstupanje, odnosno neočekivano ponašanje uzoraka viskoze za niske energije plazma pražnjenja je nadalje ispitano kroz poređenje karakteristika viskoze modifikovane u DBD uređaju II u različitim gasovima gde su korišćene niske energije pražnjenja, a predstavljeno je u narednom poglavlju. U ovom poglavlju, za dalje modifikovanje jonima metala, biće korišćeni uzorci najduže tretirani u plazmi, odnosno korišćenjem najveće energije pražnjenja od $14,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

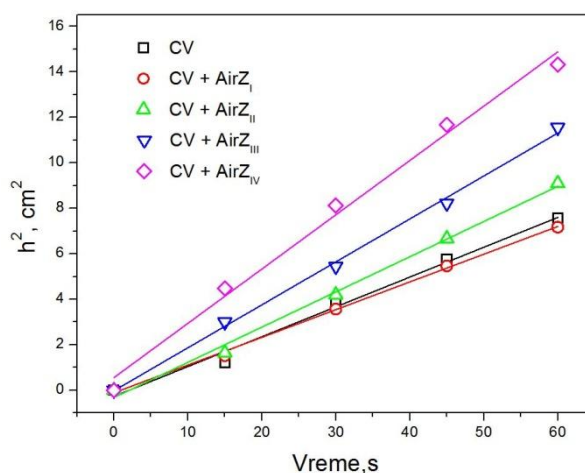
DBD uređaj I, zbog većih dimenzija elektroda, omogućava određivanje kapilarnosti. Kapilarnost obuhvata nekoliko fenomena prilikom penjanja tečnosti uz vertikalno postavljen uzorak. Kapilarnost je uslovljena ne samo sirovinskim sastavom tekstilnih materijala, već i poroznošću samih vlakana i sistemom kapilara na materijalu. S obzirom da se konstrukcioni parametri uzoraka ne menjaju tokom obrade DBD-em, može se reći da razlike u kapilarnosti nemodifikovane i modifikovane viskoze i pamuka direktno potiču od promene u površinskoj energiji i promene poroznosti površine

vlakana, odnosno morfologije. Na slici 7.2. prikazani su rezultati određivanja kapilarnosti nemodifikovane i modifikovane viskoze i pamuka.

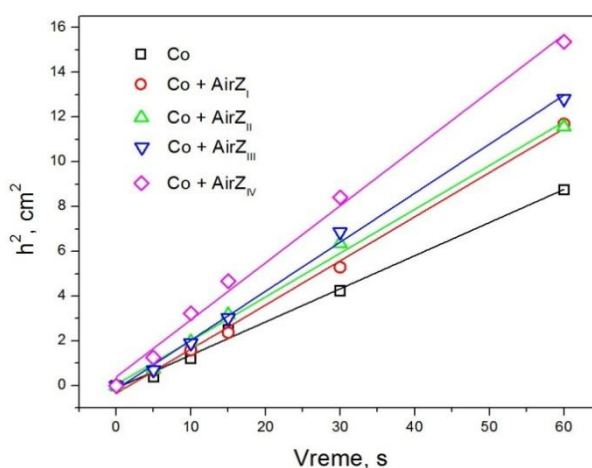


Slika 7.2. Kapilarnost viskoze (CV) za različita vremena tretmana DBD-em (levo) i kapilarnost pamuka (Co) za različita vremena tretmana DBD-em (desno)

Kao što se vidi, tretiranje celuloze DBD-em značajno utiče na povećanje brzine kapilarnog penjanja, pri čemu je u slučaju oba vlakna ova promena najveća kada se uzorci tretiraju najduže, 120 s, odnosno kada korišćena energija po jedinici površine iznosi $14,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. S obzirom na veliku brzinu penjanja tečnosti, na veliku kapilarnost uzoraka i na ograničene dimenzije uzorka, bilo je moguće meriti brzinu penjanja tečnosti samo do 7 cm visine. Vreme za koje se tečnost u uzorku popne do određene visine je mnogo kraće kod pamučnih uzoraka, odnosno brzina kapilarnog penjanja je mnogo veća kod pamuka nego kod viskoze. Ovo je najverovatnije posledica predtretmana, odnosno enzimskog odskrobljavanja pamučne tkanine na povišenoj temperaturi, pre modifikovanja plazmom, čime je najveća količina nečistoća uklonjena. Da bi se stekao dublji uvid u promene nastale plazmom, iscrtani su grafici zavisnosti h^2 od vremena penjanja tečnosti t , i linearno fitovani (slike 7.3. i 7.4.), pri čemu nagib krive predstavlja vrednost koeficijenta difuzije D .



Slika 7.3. Zavisnost h^2 od vremena penjanja tečnosti t za uzorke viskoze (CV) tretirane različitim vremenima u DBD uređaju I



Slika 7.4. Zavisnost h^2 od vremena penjanja tečnosti t za uzorke pamuka (Co) tretirane različitim vremenima u DBD uređaju I

Ako se pogledaju rezultati dobijeni fitovanjem (tabela 7.1.) može se uočiti da se koeficijenti difuzije kod netretirane viskoze i netretiranog pamuka vrlo malo razlikuju. Takođe, kako je i očekivano, koeficijent difuzije kod uzoraka se povećava sa povećanjem vremena tretiranja DBD-em. Međutim, ono što odstupa od uočenog trenda jeste ponašanje vrednosti koeficijenata difuzije kod viskoze tretirane 15 s, slično kao što je dobijeno pri određivanju brzine kvašenja korišćenjem metode kapi. Zabeleženo je da u prvih 15 s tretiranja dolazi do blagog opadanja vrednosti koeficijenta difuzije kod

viskoze, a produženjem vremena tretiranja DBD-em, koeficijent difuzije se dalje povećava.

Tabela 7.1. Koeficijent difuzije (D) i koeficijent determinacije (R^2) jednačine (7) pri merenju kapilarnosti nemodifikovane i modifikovane viskoze i pamuka

Vreme tretiranja DBD-em, s	CV		Co	
	$D, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	R^2	$D, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	R^2
0	$0,13 \pm 0,01$	0,98815	$0,15 \pm 0,01$	0,99409
15	$0,12 \pm 0,01$	0,99755	$0,20 \pm 0,01$	0,99604
30	$0,15 \pm 0,01$	0,99357	$0,20 \pm 0,01$	0,99522
60	$0,19 \pm 0,01$	0,99656	$0,22 \pm 0,01$	0,99643
120	$0,24 \pm 0,01$	0,98916	$0,25 \pm 0,01$	0,99331

Tretiranjem pamuka i viskoze tokom 120 s dolazi do značajnog povećanja brzine kapilarnosti i do značajnog povećanja koeficijenta difuzije, koji se u slučaju pamuka povećava za 67 % u odnosu na vrednost netretiranog pamuka, a kod viskoze ovo povećanje iznosi oko 57 %. Ako se uporede ove vrednosti, sa vrednostima povećanja brzine kvašenja metodom kapi, može se zaključiti da u slučaju pamuka, određivanje kapilarnosti prikazuje mnogo značajnije i finije promene na površini pamučnog vlakna nastale tretmanom u DBD-u, s obzirom da metoda kapi ne kvantifikuje dovoljno specifično promene na površini pamučnog vlakna. Za razliku od pamuka, pri ispitivanju viskoze pomenuta metoda pokazuje izrazitije promene na površini vlakna, dok pri određivanju kapilarnosti i koeficijenta difuzije, pamuk i viskoza pokazuju slično ponašanje. Imajući u vidu posebno komplikovanu strukturu pamučnog vlakna kao i činjenicu da je obrada plazmom ograničena na površinske slojeve vlakana u uzorku, može se zaključiti da plazma pražnjenje u DBD uređaju **I** sa dodatkom zeolita, više utiče na promenu površinske energije i ugao kvašenja vlakana viskoze, samim tim što je celuloza u vlaknima viskoze dostupnija za interakciju sa česticama iz plazme. Za razliku od viskoze, kod pamuka, pored celuloze, sa česticama iz plazme u interakciju stupaju i mnoge primese koje mogu da se nalaze u kutikuli i primarnom zidu pamučnog vlakna. Može se zaključiti da duže vreme tretmana dovodi do povećanja površinske energije, povećanja poroznosti odnosno povećanja brzine kvašenja. Promena koeficijenta difuzije, kao posledica promene poroznosti nakon modifikovanja, je praktično ista kod

viskoze i pamuka dok je promena površinske energije (procenjena kroz merenje brzine kvašenja metodom kapi) veća kod viskoze nego kod pamuka.

Od sorpcionih svojstava, pored brzine kvašenja i parametara kvašenja, ispitani su sadržaj vlage i sposobnost zadržavanja vode. Rezultati su prikazani u tabeli 7.2.

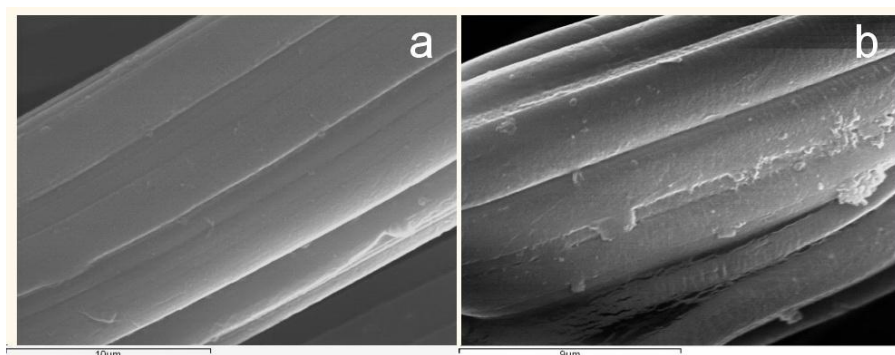
Tabela 7.2. Rezultati određivanja sposobnosti zadržavanja vode (SZV) i sadržaja vlage (w) u viskozi (CV) i pamuku (Co) modifikovanih u DBD uređaju I

Vreme tretiranja DBD-em, s	SZV, %		w , %	
	CV	Co	CV	Co
0	62 ± 3	24 ± 8	8,09 ± 0,24	4,67 ± 0,41
15	59,3 ± 0,3	24 ± 3	8,47 ± 0,19	4,71 ± 0,21
30	62 ± 3	21 ± 2	8,98 ± 0,02	4,88 ± 0,57
60	62 ± 4	24 ± 3	8,61 ± 0,39	4,26 ± 0,32
120	63 ± 2	25,0 ± 0,5	8,11 ± 0,17	5,22 ± 0,08

Kako se može videti iz tabele 7.2., tretiranje plazmom u vazduhu ne dovodi do značajnije promene SZV i sadržaja vlage, w , viskoze i pamuka, što je povezano sa činjenicom da je tretiranjem postignuta površinska modifikacija, dok su vrednosti w i SZV karakteristike celog uzorka. Izuzetak je, kao i u slučaju kapilarnosti, uzorak viskoze tretiran 15 s DBD-em. Jasno je da u slučaju ovako kratkog vremena modifikovanja, odnosno niske korišćene energije pražnjenja, dolazi do promena u strukturi vlakna viskoze koje dovode do smanjenja moći kvašenja i sposobnosti zadržavanja vode. S druge strane, sadržaj vlage je ostao nepromenjen u odnosu na netretirani uzorak. Može se uočiti da je vrednost standardne devijacije σ , u rezultatima određivanja sposobnosti zadržavanja vode netretiranog pamuka, veoma visoka (oko 30 %) dok je nakon modifikovanja plazmom varijacija znatno niža što je posledica uklanjanja neceluloznih komponenti sa površine pamučnog vlakna i čišćenja površine čime se postiže ravnomernost u sposobnosti upijanja odnosno zadržavanja vode.

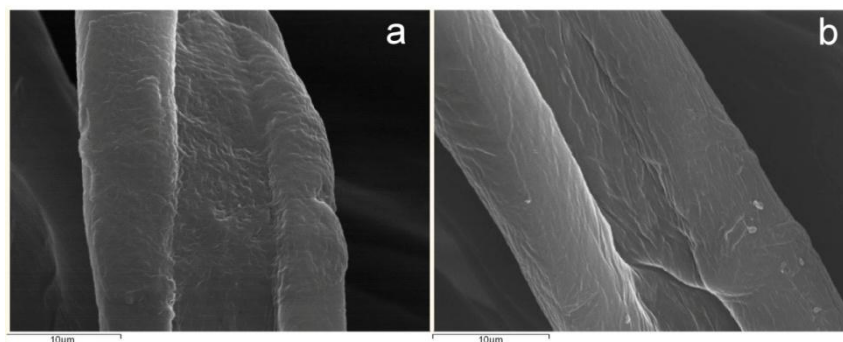
7.2. Morfološke karakteristike nemodifikovanih i modifikovanih celuloznih vlakana

Površina vlakana viskoze i pamuka je proučavana skenirajućom elektronskom mikroskopijom pre i nakon modifikovanja DBD-em. Na slici 7.5. date su fotografije uzoraka netretirane viskoze (a) i viskoze tretirane u DBD uređaju I (b).



Slika 7.5. Izgled površine a) netretirane viskoze i b) viskoze tretirane 120 s u DBD uređaju I [173]

Kao što se može primetiti na fotografiji 7.5. tipičan izgled vlakana viskoze je, nakon obrade DBD-em u vazduhu (uz korišćenje zeolita), izmenjen u smislu povećane hrapavosti, zatim prisustva delića vlakna po površini i periodičnih pukotina. Ove promene su posledica tzv. efekta nagrizanja površine gde dolazi do izmene izgleda površine bombardovanjem visokoenergetskim česticama. Kao posledica nagrizanja javlja se i ablacija površine koja je potvrđena delićima vlakana rasutih po uzorku i pukotinama koje se javljaju na vlaknu. Naravno, zapažene promene su lokalizovane i nedovoljno velike da bi se moglo zaključiti da obrada plazmom dovodi do značajnijeg oštećenja vlakana ali svakako da upravo ove morfološke promene doprinose povećanju sorpcionih svojstava uzoraka.



Slika 7.6. Izgled površine a) netretiranog pamuka i b) pamuka tretiranog 120 s u DBD uređaju I

Na slici 7.6. dat je prikaz površine pamuka pre i nakon tretiranja DBD-em u vazduhu i ne mogu se uočiti promene kao u slučaju viskoze, u smislu povećanja hrapavosti što je verovatno posledica složenije strukture pamučnog vlakna, zatim uvijenosti samih vlakana i nehomogene strukture površine za razliku od viskoze. S tim u vezi razlog za povećanu sorpciju površine pamučnih vlakana je u najvećoj meri hemijske prirode, što će biti prodiskutovano u narednom poglavlju.

7.3. Strukturne i hemijske karakteristike nemodifikovanih i modifikovanih celuloznih vlakana

7.3.1. XPS analiza površine celuloznih vlakana

Na početku eksperimentalnog poglavlja izloženo je da je analiza uzoraka rađena na tri nivoa strukture, pri čemu je XPS analiza u ovom radu obuhvatila atomske vrste na površini materijala do dubine ~ 5 nm. XPS analiza je rađena na nemodifikovanim i uzorcima modifikovanim najdužim vremenom tretiranja, odnosno najvećom energijom pražnjenja od $14,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Rezultati elementarne analize vlakana dobijeni XPS metodom dati su u tabeli 7.3. Kako je prikazano u tabeli, tretiranjem dolazi do izrazitog porasta sadržaja kiseonika u uzorcima, odnosno do porasta O/C odnosa na površini što je posebno izraženo kod pamuka. Povećanje O/C odnosa sa 38,6 % na 57,9 % na površini pamučnih vlakana uslovljeno je povećanjem sadržaja atoma O (%) uz istovremeno smanjenje sadržaja C (%).

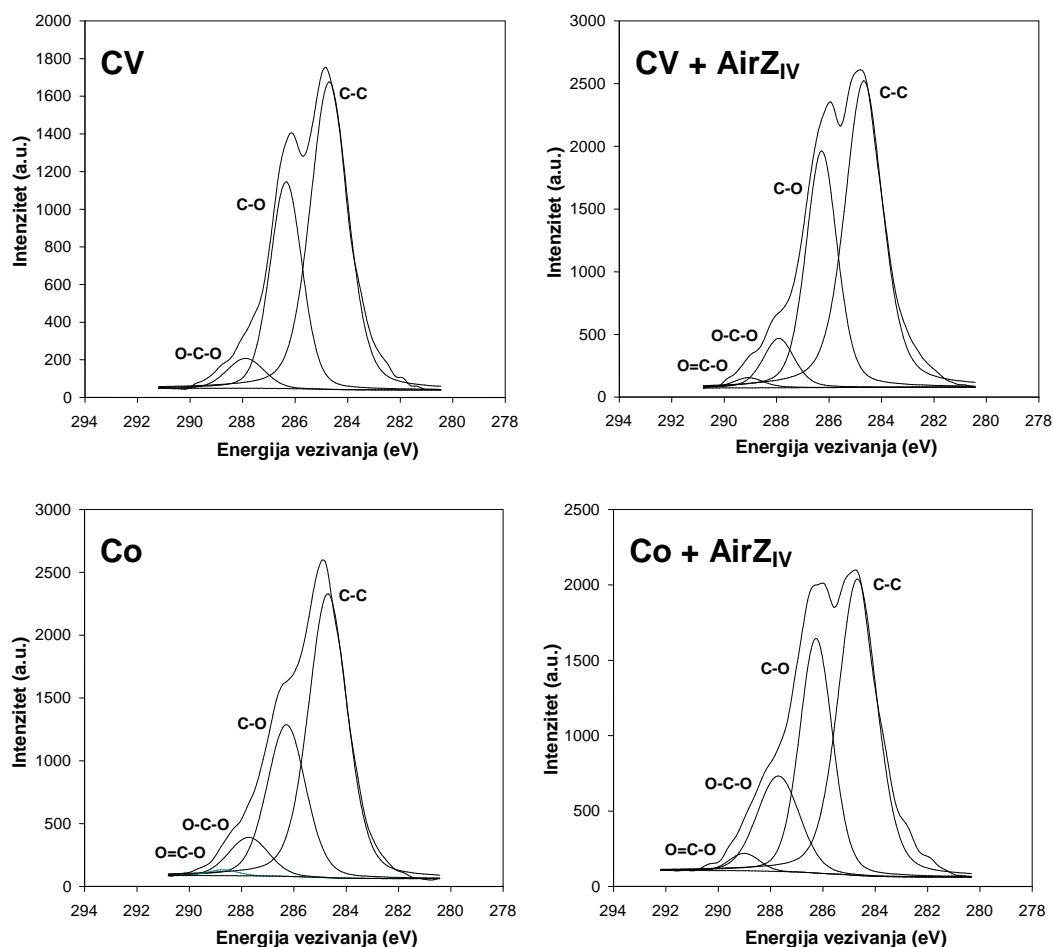
Tabela 7.3. Hemijski sastav površine vlakana viskoze (CV) i pamuka (Co) tretiranih DBD-em u vazduhu koristeći energiju pražnjenja od $14,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$

Oznaka uzoraka	C (at%)	O (at%)	N (at%)	Si/P/S/Ca ^c (at%)	O/C (at%)
CV	69,3	30,0	/	0,7	43,3
CV + AirZ _{IV}	65,9	33,7	/	0,4	51,1
Co	70,2	27,1	1,1	1,6	38,6
Co + AirZ _{IV}	60,5	35,0	2,0	2,5	57,9

Ovi rezultati predstavljaju potvrdu da je došlo do uvođenja funkcionalnih grupa u celulozna vlakna, s razlikom što je kod viskoze zabeležena manja promena sadržaja u odnosu na pamuk. Atomički sadržaji Si, S, P i Ca potiču od neceluloznih nečistoća prisutnih na vlaknima, koje potiču kako od porekla vlakna tako i do uslova eksploatacije uzoraka i postupka analize vlakana. Kod pamučnih vlakana nečistoće delimično potiču od porekla vlakna, a delom od uslova eksploatacije i uzorkovanja, a kod viskoze teoretski XPS analiza bi trebalo da prikaže isključivo C 1s i O 1s pikove, što znači da atomski pikovi Si/P verovatno potiču od nečistoća nastalih kako tokom modifikovanja DBD-em tako i tokom naknadne manipulacije.

Da bi se stekao dublji uvid u nastale promene zabeležene elementarnom analizom površine i da bi se ispitala priroda uvedenih funkcionalnih grupa, urađena je dekonvolucija C 1s spektra visoke rezolucije (slika 7.7.). Dekonvolucijom je utvrđeno da se C 1s spektar netretiranih uzoraka celuloznih vlakana sastoji, u slučaju viskoze iz tri, odnosno u slučaju pamuka iz četiri komponente (tabela 7.4.). Komponenta C1 odgovara energiji veze od 284,8 eV i potiče od jednostruke veze C – C odnosno C – H, dok druga komponenta C2 odgovara energiji veze od 286,3 eV i potiče od ugljenika vezanog za atom kiseonika jednostrukom vezom C – O, odnosno odgovara energiji veze hidroksilnih grupa u celulozi.

^c Pikovi koji potiču od nečistoća na vlaknima, pri čemu su u slučaju vlakana viskoze prisutni samo Si i P pikovi, a u slučaju pamučnih vlakana Si, S i Ca



Slika 7.7. C 1s spektri visoke rezolucije za viskozu (CV), viskozu tretiranu DBD-em u vazduhu tokom 120 s (CV + AirZ_{IV}), pamuk (Co) i pamuk tretiran DBD-em u vazduhu tokom 120 s (Co + AirZ_{IV})

Komponenta C3 odgovara energiji veze od 287,7 eV i pripisuje se atomu ugljenika vezanom za dva atoma kiseonika jednostrukim vezama ili jednom dvostrukom vezom za jedan atom kiseonika. Smatra se da u celulozi ovaj pik prikazuje sadržaj karbonilnih grupa. Komponenta C4 (288,8 eV) se može pripisati karboksilnim grupama u celulozi odnosno estarskoj vezi.

Analizom spektara visoke rezolucije, slika 7.7. i podataka iz tabele 7.4. može se zaključiti da u slučaju viskoze, tokom modifikovanja DBD-em, dolazi do oksidacije OH grupa uglavnom do karbonilnih (C=O) i u manjoj meri karboksilnih (COOH) jer postoji povećanje intenziteta C3 komponente i pojava C4 komponente praćeno smanjenjem intenziteta C2 komponente koja odgovara OH grupama. Uočeno smanjenje intenziteta C1 komponente ukazuje na raskidanje C – H i/ili C – C veza, što je posledica uvođenja

keto grupa ili aldehidnih grupa uz otvaranje anhidroglukoznog prstena. Na osnovu izloženih rezultata može se zaključiti da tretiranjem viskoze DBD-em u vazduhu, istovremeno sa oksidacijom hidroksilnih grupa, dolazi i do skraćivanja lanaca i stvaranja novih redukujućih aldehidnih grupa.

Tabela 7.4. Intenziteti pikova različitih vrsta veza ugljenik – kiseonik dobijeni dekonvolucijom C 1s spektara uzoraka viskoze (CV) i pamuka (Co)

Oznaka uzoraka	C1 (C – C) (284,8 eV)	C2 (C – O) (286,3 eV)	C3 (O – C – O) (287,7 eV)	C4 (O = C – O) (288,8 eV)
CV	58,5	36,3	5,2	/
CV + AirZ _{IV}	56,8	34,7	7,2	1,3
Co	60,6	31,5	7,2	0,8
Co + AirZ _{IV}	50,7	34,8	13,5	1,0

Analizom spektara visoke razolucije pamučnih vlakana (slika 7.7.) postaje uočljivo da se intenziteti C2 i C3 komponentata koje odgovaraju sadržaju hidroksilnih i karbonilnih grupa u celulozi značajno povećavaju uz istovremeno smanjenje C1 komponente. C – C (C – H) komponenta se modifikovanjem smanjuje za oko 16 %, dok se C2 i C3 povećavaju za 10 % i 88 % respektivno, upoređujući sa netretiranim pamučnim vlaknom. Ovo pokazuje da se tretiranjem pamuka pomoću DBD-a u vazduhu u značajnoj meri uvodi kiseonik odnosno funkcionalne grupe bogate kiseonikom. Takođe, smanjenje C1 uz istovremeno povećanje C2 komponente je posledica i čišćenja površine od neceluloznih organskih nečistoća čime hidroksilne grupe celuloze postaju dostupne na površini pamučnih vlakana.

Imajući u vidu rezultate XPS analize, može se zaključiti da je povećana sposobnost kvašenja celuloznih vlakana, pored već pomenutih morfoloških promena u slučaju viskoze, posledica uvedenih funkcionalnih grupa u vlakno, i to u slučaju pamuka povećanje sadržaja polarnih OH, C=O i COOH grupa uz čišćenje površine vlakna, a u slučaju viskoze uvođenje određene količine karbonilnih i karboksilnih grupa oksidacijom OH grupa na površini vlakana.

7.3.2. ATR-FTIR analiza celuloznih vlakana

U prethodnom poglavlju su predstavljani i prodiskutovani rezultati analize celuloznih vlakana XPS-om metodom koja je osetljiva na promene površine uzorka do dubine od 5 nm, kako je predstavljeno na početku poglavlja eksperimentalnog dela. ATR-FTIR metodom moguće je obuhvatiti veći deo uzorka, u proseku dubine oko 1-2 μm i može se odrediti indeks kristalnosti zbog čega ova metoda pruža značajne informacije o promeni u nadmolekulskoj strukturi uzorka na površini i o mogućnostima tretiranja plazmom da utiče ili ne utiče na kristalne oblasti u celulozi. ATR-FTIR analiza je rađena na nemodifikovanim i uzorcima modifikovanim najdužim vremenom tretiranja, odnosno najvećom energijom pražnjenja od $14,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

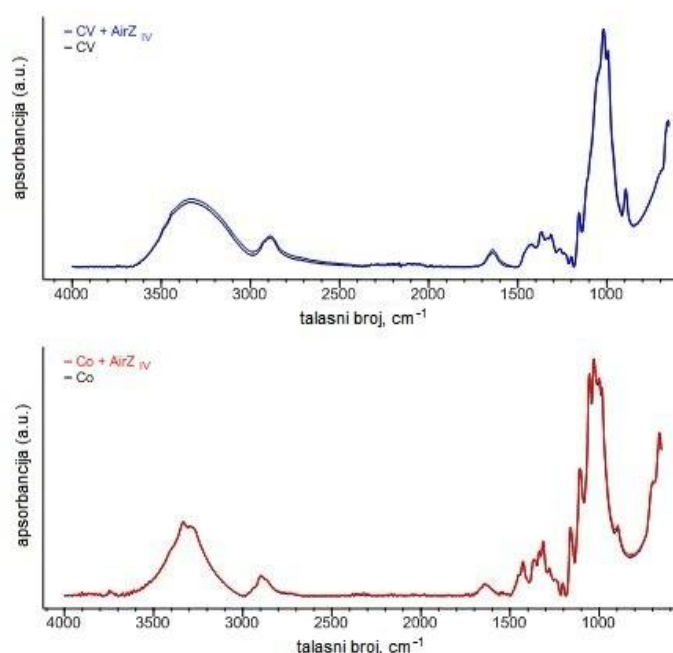
U tabeli 7.5. prikazane su vrednosti karakterističnih traka za celulozu [167].

Tabela 7.5. Karakteristične trake IR spektara za celulozu I i celulozu II [167]

Talasni broj, cm^{-1}	Funkcionalna grupa
3488-3447 + ~3175	- OH istezanje (intramolekularno, cell II)
~3405	- OH istezanje (intramolekularno, cell I)
~3350	- OH istezanje (intramolekularno, cell I i cell II)
~1635	- OH (od apsorbovane vode)
2970-2900	- CH istezanje (cell I i cell II)
~2853	- CH_2 asim. istezanje (cell I i cell II)
1455-1200	- OH savijanje u ravni (cell I i cell II)
~1420	- CH_2 sim. savijanje (cell I i cell II)
1317/1315	- CH_2 ljuljanje (cell I / cell II)
1278 – 1375	- CH savijanje (cell I i cell II)
1155/1162	C – O – C asimetrično istezanje (cell II / cell I)
1111/1007	Asimetrično istezanje prstena
1035-1055	C – O istezanje
895/893	Grupna C_1 frekvencija (cell I / cell II)

Na slici 7.8. prikazani su uporedni spektri nemodifikovanih i modifikovanih uzoraka pamuka i viskoze. Spektri na slici predstavljaju tipične spektre celuloze I (pamuka) i celuloze II (viskoze) sa karakterističnim pikovima. U području od $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ javlja se široka traka i kod pamuka i kod viskoze, karakteristična za hidroksilne grupe [165,167,170]. U spektru viskoze karakteristični pik na 3321 cm^{-1} može se pripisati intramolekulskoj vodoničnoj vezi $\text{O}(3)\text{H}\dots\text{O}(5)$. Uz ovaj pik javljaju se dva proširenja između $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, koja se mogu pripisati $\text{O}(2)\text{H}\dots\text{O}(6)$ intramolekulskoj vodoničnoj vezi [165]. Kod pamuka je pik karakterističan za intramolekulsku vodoničnu vezu $\text{O}(3)\text{H}\dots\text{O}(5)$ pomeren na 3335 cm^{-1} . Za razliku od

viskoze, kod pamuka se javlja i proširenje trake na 3296 cm^{-1} koja se može pripisati O(6)H...O(3) intermolekulskoj vodoničnoj vezi koja se javlja kod celuloze I.



Slika 7.8. ATR-FTIR spektri viskoze (CV), viskoze tretirane DBD-em u vazduhu tokom 120 s (CV + AirZ_{IV}), pamuka (Co) i pamuka tretiranog DBD-em u vazduhu tokom 120 s (Co + AirZ_{IV})

Pik slabog intenziteta na 3566 cm^{-1} je karakterističan za slabo vezanu apsorbovanu vodu [170]. Pik na 2891 cm^{-1} kod viskoze, odnosno 2900 cm^{-1} kod pamuka odgovara CH istezanju. Kako su celulozna vlakna hidrofilna, kod njih se u FTIR analizi javlja pik između $1635\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara apsorbovanoj vodi. Ako se posmatra područje od 1430 cm^{-1} do 850 cm^{-1} , uočavaju se značajne razlike između celuloze I i celuloze II pojavom traka različitih intenziteta i talasnih brojeva, čime se olakšava i identifikacija. Pik na 1430 cm^{-1} , koji odgovara simetričnom savijanju CH₂ [167], pripisuje se celulozi I, dok je u slučaju celuloze II ovaj pik uvek pomeren na 1420 cm^{-1} . Nadalje, pik na 1364 cm^{-1} se javlja kod celuloze II, a kod celuloze I pik na oko 1370 cm^{-1} . U tabeli 7.5. su navedene i ostale vrednosti pikova karakterističnih za celulozu i kojima se može razlikovati celuloza I i celuloza II. Pik na 1156 cm^{-1} može se pripisati C – O – C asimetričnom istezanju u celulozi II koji se pomera na 1160 cm^{-1} u celulozi I. Takođe, pik na $895\text{ (}896\text{) cm}^{-1}$ predstavlja vibraciju glukozidnog prstena u celulozi [165,167,170,174]. Nadalje, kao što se može uočiti sa slike 7.8., spektri

nemodifikovanih i modifikovanih uzoraka se ne razlikuju međusobno. Ovo je posledica toga što je promena funkcionalnih grupa površinska i moguće ju je detektovati XPS-om, a posmatrajući veličinu uzorka koja je obuhvaćena ATR-FTIR analizom, dolazi se do zaključka da su promene nastale modifikovanjem DBD-em isuviše površinski specifične da bi mogle biti i kvalitativno i kvantitativno detektovane ATR-FTIR uređajem.

Pikove karakteristične za celulozu I i II, odnosno za kristalnu i amorfnu celulozu mnogi autori su pokušali da iskoriste za izračunavanje stepena kristalnosti kod celuloznih uzoraka [165-167,169,170]. Odnos intenziteta pikova 1372 i 2900 cm^{-1} prihvaćen je kao indeks "totalne kristalnosti" (total crystallinity index-TCI) i proporcionalan je stvarnoj kristalnosti uzorka [165,167]. Dalje, odnos pika na 1418 (1429) cm^{-1} (tipičnog za kristalna područja) i odnos pika na 894 (897) cm^{-1} koji je tipičan za sadržaj amorfni područja predstavlja indeks bočne sredečnosti (lateral order index-LOI), odnosno pakovanje lanaca u kristalna područja normalno na osu vlakna [166,167]. U uzorcima u kojima dominira celuloza II, LOI raste sa opadanjem stepena kristalnosti [167]. Konačno, intenzitet vodoničnih veza (hydrogen bond intensity-HBI) je veoma važan parametar vezan za kristalnost i stepen međumolekulske sredečnosti kao i za količinu vezane vode u celulozi [169]. Pik na oko 1336 cm^{-1} odgovara C-OH deformaciji, a 3336 cm^{-1} istezanju hidroksilnih grupa vezanih vodoničnim vezama [165,168,169]. Odnos intenziteta pikova 3336/1336 opada sa povećanjem TCI, odnosno raste sa smanjenjem kristalnosti ili sa mercerizovanjem celuloze I [168,169]. U tabeli 7.6. prikazani su rezultati indeksa kristalnosti (TCI), bočne sredečnosti (LOI) i intenziteta vodoničnih veza (HBI).

Tabela 7.6. Parametri kristalnosti (TCI), bočne sredečnosti (LOI) i jačine vodoničnih veza (HBI) nemodifikovane i modifikovane viskoze (CV) i pamuka (Co) dobijeni ATR – FTIR metodom

Oznaka uzoraka	TCI	LOI	HBI
CV	1,28 ± 0,02	0,44 ± 0,01	1,34 ± 0,02
CV + AirZ _{IV}	1,29 ± 0,01	0,45 ± 0,03	1,38 ± 0,01
Co	1,36 ± 0,03	0,59 ± 0,01	1,23 ± 0,01
Co + AirZ _{IV}	1,35 ± 0,01	0,59 ± 0,02	1,23 ± 0,01

Iz tabele 7.6. se može zaključiti da modifikovanje DBD-em u vazduhu ne dovodi do promene kristalnosti ni kod pamučnih niti kod vlakana viskoze i može se zaključiti da Obrada DBD-ema ne dovodi do narušavanja kristalnosti uzoraka. Izuzetak predstavlja HBI parametar koji se kod vlakana viskoze povećava nakon modifikovanja, što može značiti da dolazi do reorganizacije amorfnih područja i uspostavljanja novih vodoničnih veza između OH grupa viskoze.

7.3.3. GPC – MALLS analiza celuloznih vlakana

GPC-MALLS analiza u sprezi sa markiranjem funkcionalnih grupa po prvi put je iskorišćena za praćenje promena nastalih u celom uzorku nakon modifikovanja DBD-em.

Tabela 7.7. Rezultati određivanja molekulskih masa, karbonilnih i karboksilnih grupa dobijenih GPC-MALLS analizom u uzorcima viskoze (CV) i pamuka (Co) pre i nakon modifikovanja plazmom

	CV	CV + AirZ _{IV}	Co	Co + AirZ _{IV}
<i>M_n</i> , kg·mol ⁻¹	37,37	34,76	421,8	721,5
<i>M_w</i> , kg·mol ⁻¹	58,75	63,3	1255	1212
<i>M_z</i> , kg·mol ⁻¹	82,85	101,9	1771	1550
C=O grupe, μmol·g ⁻¹	14,91	20,09	3,09	1,86
REG grupe *, μmol·g ⁻¹	26,76	28,77	2,37	1,39
COOH grupe, μmol·g ⁻¹	32,64	33,77	26,55	24,93
PDI:	1,57	1,82	2,97	1,68
1. DP < 100 (16,216 kg·mol ^{-1**})	6,27 %	8,87 %	/	/
2. DP < 200 (16,216 – 32,432 kg·mol ⁻¹)	19,38 %	18,99 %	1,37 %	0 %
3. DP < 2000 (32,432 – 324,32 kg·mol ⁻¹)	74,33 %	72,11 %	9,85 %	6,26 %
4. DP > 2000 (324,32 - 20000 kg·mol ⁻¹)	/	/	88,78 %	93,73 %

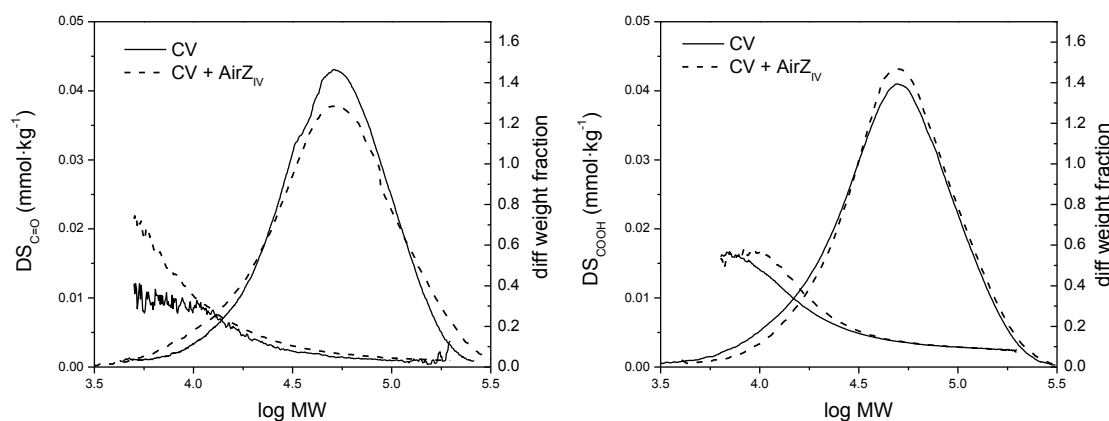
* Sadržaj krajnjih grupa preračunat na osnovu eksperimentalno određene srednje numeričke molekulske mase *M_n*

** Vrednosti molekulske mase koje odgovaraju datom rasponu stepena polimerizovanja

Iz rezultata prikazanih u tabeli 7.7. se može zaključiti da vezano za molekulske mase ne dolazi do značajnije promene usled tretmana DBD-em što je bilo očekivano jer se plazmom tretira površina uzorka i ne bi trebalo da dođe do značajnijeg narušavanja raspodele masa, što bi posledično uticalo i na fizičko-mehanička svojstva.

Kada je reč o modifikovanju vlakana viskoze, nakon tretiranja plazmom, sadržaj karbonilnih grupa se povećava za 35 %, a sadržaj karboksilnih grupa za 3,5 %. Povećanje C=O grupa od 35 % detektovano GPC-em je vrlo uporedivo sa rezultatima XPS analize, kojom je takođe detektovan porast od 38,5 %. Bitno je istaći da sadržaj C=O grupa dobijen CCOA metodom markiranja obuhvata i krajnje aldehidne grupe (REG) i keto/aldehidne grupe duž lanaca celuloze. Međutim, ukoliko pogledamo teorijske vrednosti REG dobijene na osnovu eksperimentalno određene vrednosti M_n (tabela 7.7.) može se zaključiti da je njihov broj znatno veći od eksperimentalno određenog sadržaja C=O grupa.

Prema proračunu, C=O grupe duž lanaca imaju negativnu vrednost što naravno nije moguće. Iz tih razloga potrebno je istražiti moguć uzrok ovakvog rezultata. Dublji pogled na date promene može se ostvariti ukoliko se uzme u obzir i raspodela grupa po frakcijama molekulske mase (slika 7.9.).



Slika 7.9. Stepen supstitucije (DS) C=O i COOH grupa i raspodela molekulske mase uzorka viskoze (CV) pre i nakon modifikovanja DBD-em u vazduhu

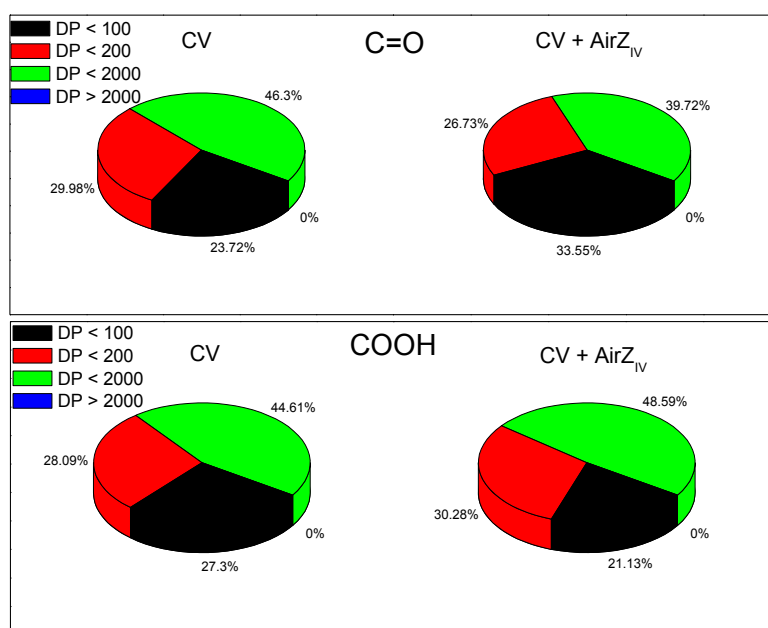
Kako se može uočiti, sadržaj karbonilnih (C=O) grupa u viskozi je u značajnom porastu u niskomolekulskim frakcijama nakon modifikovanja DBD-em, što znači da su čestice plazme uticale na kraće molekule celuloze, a imajući u vidu da je i raspodela molekulske mase nešto šira nakon modifikovanja, može se zaključiti da je tokom

tretiranja plazmom došlo i do skraćivanja lanaca i stvaranja novih redukujućih krajnjih grupa. I zaista teoretska vrednost REG se povećava nakon tretiranja plazmom, međutim još uvek postoji negativna vrednost karbonilnih grupa duž lanaca. Ovo se može objasniti time da je došlo do uvođenja novih karbonilnih grupa u vrlo kratke frakcije i skraćivanja lanaca prilikom reakcije beta eliminacije, odnosno raskidanja glikozidnih veza pored karbonilne funkcionalne grupe. Naime, prilikom reakcije beta eliminacije, obično u alkalnim rastvorima, dolazi do raskidanja glikozidne veze na položaju pored karbonilne funkcionalne grupe (C2, C3 ili C6 položaju) pri čemu u svim slučajevima dolazi do odvajanja alkoksi supstituenta u beta položaju u odnosu na karbonilnu grupu, tačnije ostatak lanca se odvaja [175]. Dalje, ukoliko se reakcija beta eliminacije odvija blizu kraja celuloznog lanca, frakcija nakon oksidacije može biti vrlo mala, možda čak i sastavljena od nekoliko anhidroglukoznih jedinica, tako da su ove niskomolekulske frakcije ispod granice detekcije GPC i značajnija promena u molekulskoj masi ne može biti detektovana [175]. Slično se mogu objasniti dobijeni rezultati vezani za povećanje ukupnih karbonilnih grupa i povećanje REG iznad vrednosti ukupnog sadržaja C=O grupa i posledično negativne vrednosti C=O grupa duž lanca. Verovatno je tokom modifikovanja DBD-em došlo do skraćivanja lanaca celuloze i to blizu krajeva lanaca i do uvođenja novih karbonilnih grupa, pri čemu se skraćivanje lanaca odigralo verovatno vrlo blizu već postojećem kraju lanca, pa su dobijene male frakcije (možda tek nekoliko anhidroglukoznih jedinica) koje su ostale ispod granice detekcije GPC odnosno nisu uticale na vrednosti molekulske mase M_w i M_n .

Takođe, podaci o indeksu polidisperzije (PDI) i udela frakcija različitog stepena polimerizovanja (tabela 7.7.) potvrđuju da je došlo do povećanja udela frakcija malog stepena polimerizovanja ($DP < 100$) uz istovremeno smanjenje udela visokomolekulskih frakcija $200 < DP < 2000$.

Ukoliko se ukupan sadržaj karbonilnih i karboksilnih grupa posmatra po frakcijama različitog stepena polimerizovanja (DP) (slika 7.10.) može se utvrditi da je došlo do porasta sadržaja karbonilnih grupa u frakcijama $DP < 100$. Istovremeno, sadržaj COOH grupa se vrlo malo promenio nakon modifikovanja DBD-em (povećan je za $1,13 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$). Uočava se povećanje COOH u oblasti $200 < DP < 2000$ uz istovremeno smanjenje C=O grupa u pomenutim frakcijama, što dovodi do zaključka da

je povećanje sadržaja COOH grupa posledica prevođenja karbonilnih u karboksilne grupe oksidacijom usled tretiranja plazmom.

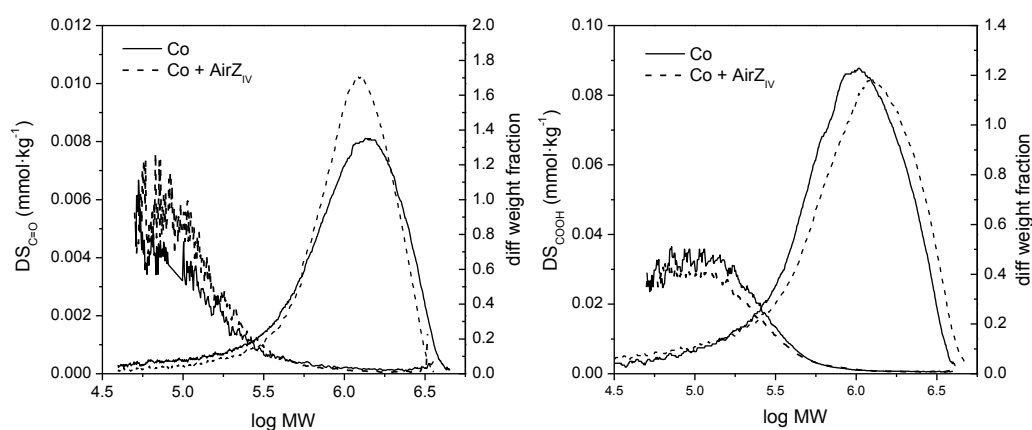


Slika 7.10. Promena sadržaja karbonilnih (C=O) i karboksilnih (COOH) grupa u viskozi (CV) po frakcijama različitog stepena polimerizovanja

Konačni zaključak može biti da je tokom tretiranja vlakana viskoze plazmom došlo do frakcionalizacije i skraćivanja celuloznih lanaca i do stvaranja novih redukujućih krajnjih grupa pri čemu se skraćivanje lanaca odigralo vrlo blizu krajeva lanaca. Ove promene je pratila zanemarljiva promena srednje masene molekulske mase i raspodele molekulskih masa. Takođe, deo karbonilnih grupa koje su postojale u vlaknu viskoze su oksidisane do karboksilnih grupa u oblasti $200 < DP < 2000$.

Analiza pamučnih vlakana je pokazala drugačije promene nakon modifikovanja u poređenju sa vlaknima viskoze (tabela 7.7.) Naime GPC-em je detektovano smanjenje ukupnih karbonilnih grupa, za oko 40 %, sa $3,09 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ na $1,86 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, što na prvi pogled nije u skladu sa rezultatima XPS koji su pokazali izrazito povećanje C=O grupa na površini vlakana čak 87,5 %. Dalje, teoretska vrednost krajnjih grupa (REG) kako za netretirani tako i za tretirani pamuk pokazuje da postoji manje karbonilnih grupa na krajevima lanaca od ukupnog sadržaja C=O grupa, što znači da i u polaznom pamuku postoje C=O grupe duž lanca čiji se sadržaj nanovo smanjuje modifikovanjem u DBD-u. Pored smanjenja C=O, detektovano je i smanjenje COOH grupa (tabela 7.7).

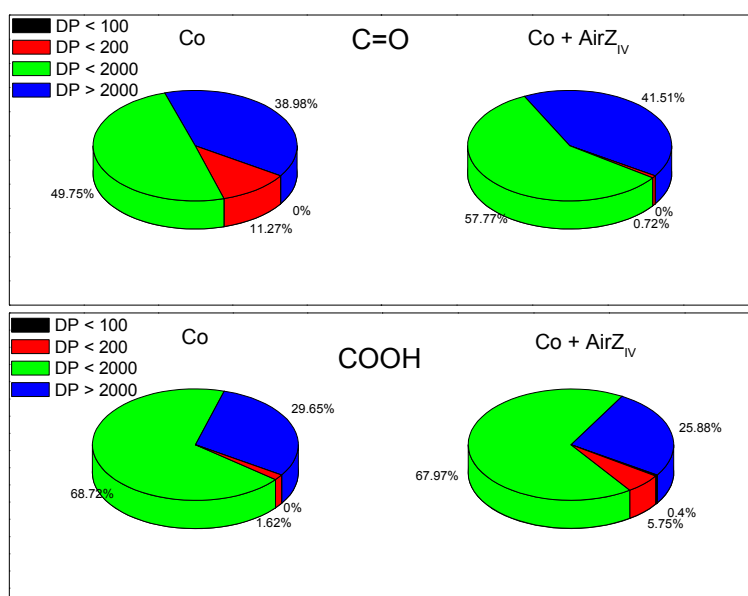
Postavlja se pitanje šta se desilo sa funkcionalnim grupama u vlaknu i zašto je GPC-em detektovano smanjenje ovih grupa, a XPS analizom izrazito povećanje ovih grupa? Odgovor može biti u samoj prirodi pamučnih vlakana. Naime, stepen polimerizovanja u pamučnim vlaknima je izuzetno visok. Kao što se može videti iz podataka u tabeli 7.7. najveći udeo imaju frakcije koje se nalaze u oblasti molekulske mase od 324,32 - 20000 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, oko 89 % za netretirani pamuk, do čak 94 % za pamuk modifikovan DBD-em. Znači da se uzorak sastoji iz veoma dugačkih lanaca izrazito velikog stepena polimerizovanja. Ako se pogledaju rezultati raspodele molekulskih masa (slika 7.11.) može se uočiti da raspodela nakon modifikovanja DBD-em postaje neznatno uža (slika 7.11. levo), ali i da pokazuje tendenciju blagog pomeranja ka frakcijama veće srednje molekulske mase (slika 7.11. desno). Male razlike u raspodelama molekulskih masa dobijenih pri određivanju karbonilnih i karboksilnih grupa, posledica su različitih protokola za markiranje i pripremu uzoraka pre merenja.



Slika 7.11. Stepen supstitucije (DS) C=O i COOH grupa i raspodela molekulskih masa uzoraka pamuka (Co) pre i nakon modifikovanja DBD-em u vazduhu

Takođe, podaci iz tabele 7.7. ukazuju da je došlo do značajnog smanjenja niskomolekulskih frakcija i to u oblasti $DP < 200$ frakcije su potpuno uklonjene a u oblasti $200 < DP < 2000$ udeo frakcija je smanjen za oko 3,5 %. Imajući u vidu činjenicu da tretiranje plazmom utiče na samu površinu vlakana, potrebno je sagledati i strukturu površine vlakana. Naime, za razliku od viskoze, pamuk kao prirodno vlakno, u površinskim slojevima (kutikula i primarni zid) sadrži oko 50 % celuloze dok ostatak čine hemiceluloze, pektin, voskovi, pigmenti i ostale primese [14]. Uz činjenicu da je u radu korišćena sirova pamučna tkanina, opravdano je smatrati da je tretiranje plazmom

uticalo najviše na čišćenje površine od neceluloznih komponenti, a posebno imajući u vidu da većina pektinskih susptanci poseduje stepen polimerizovanja $100 < DP < 200$ [14] postaje jasno zašto je zabeleženo smanjenje funkcionalnih grupa u frakcijama pomenutog stepena polimerizovanja. Ova pretpostavka o uklanjanju niskomolekulskih frakcija sa površine vlakana je u skladu sa literaturnim izvorima u kojima su izneti podaci da plazma u vazduhu izaziva nagrivanje i posledično ablaciju površinskih slojeva [34,53,57]. Naravno, uticaj modifikovanja DBD-em na celulozu i celulozne funkcionalne grupe u pamuku se ne može zanemariti i on se može sagledati kroz upoređivanje raspodele funkcionalnih grupa po frakcijama različitog stepena polimerizovanja (slika 7.12.).



Slika 7.12. Promena sadržaja karbonilnih (C=O) i karboksilnih (COOH) grupa u pamuku (Co) po frakcijama različitog stepena polimerizovanja

Udeli karbonilnih grupa u visokomolekulskim frakcijama (zelene i plave boje) se menjaju nakon modifikovanja DBD-em i to tako što je udeo C=O grupa u frakcijama stepena polimerizovanja do 2000 povećan za skoro 10 % nakon tretiranja uz istovremeno smanjenje C=O grupa u frakcijama DP < 200 za oko 10%. Ovo potvrđuje pretpostavku da je došlo do uklanjanja C=O grupa u niskomolekulskim frakcijama, pri čemu je ostatak karbonilnih grupa isključivo celuloznog porekla, odnosno nalaze se u visokomolekulskim frakcijama celuloze. Takođe, prema tabeli 7.7., nakon modifikovanja ukupan sadržaj C=O grupa iznosi $1,86 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, od čega $1,39 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$

predstavlja sadržaj krajnjih redukujućih grupa, a ostatak čine karbonilne grupe duž lanaca celuloze. Posmatrajući rezultate za karboksilne grupe na slici 7.12., može se uočiti da je došlo do smanjenja COOH grupa u visokomolekulskim frakcijama DP > 2000 nakon tretiranja DBD-em. Ovo može biti posledica skraćivanja lanaca, slično kao kod viskoze, gde dolazi do prekida celuloznog lanca vrlo blizu kraja pri čemu je odlazeći deo lanca stepena polimerizovanja DP < 200 i DP < 100 i koji može da sadrži karboksilne grupe na sebi, a što potvrđuje i povećanje sadržaja COOH grupa u pomenutim frakcijama DP < 200 sa 1,62 na 5,75 % i čak DP < 100 sa 0 na 0,4 %.

Može se zaključiti iz svega izloženog, da se GPC analiza u sprezi sa metodom markiranja karbonilnih i karboksilnih grupa može koristiti za praćenje promena u profilu funkcionalnih grupa i molekularskih masa nastalih modifikovanjem DBD-em kod vlakana viskoze, s obzirom da su u pitanju 100 % celulozna vlakna, i takođe da su rezultati saglasni sa rezultatima dobijenim XPS-om, a da bi u slučaju pamučnih vlakana primenu i tumačenje rezultata trebalo ograničiti na visokomolekulske frakcije.

7.4. Sorpcija Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Ca^{2+} jona pomoću nemodifikovanih i modifikovanih celuloznih vlakana

Sorpcija jona vlaknima je kako je istaknuto u teorijskom delu, vrlo atraktivno polje izučavanja zbog višestruke primene koju ovi postupci mogu imati. Ispitivanje i optimizacija uslova pod kojima se proces sorpcije pokazao najefikasnijim je bila predmet mnogobrojnih radova navedenih u teorijskom delu, kako istraživačkih grupa u svetu, tako i kolega sa Katedre za tekstilno inženjerstvo TMF. Cilj ovog istraživanja je bio da se ispita uticaj uslova modifikovanja plazmom na promenu u sorpciji jona metala. Rezultati određivanja sadržaja jona srebra, bakra i cinka u celuloznim vlaknima prikazani su u tabeli 7.8. Sorpcija jona srebra je višestruko poboljšana modifikovanjem DBD-em kod pamuka. Kod viskoze je poboljšanje sorpcije manje (4,4%) međutim nije zanemarljivo. Vrlo mala sorpcija jona srebra nemiđifikovanim pamučnim vlaknima se može objasniti prisustvom nečistoća na površini.

Tabela 7.8. Sadržaj jona metala u nemodifikovanim i modifikovanim vlaknima viskoze (CV) i pamuka (Co) određen ICP-OES analizom

Vreme tretiranja DBD-em, s	Ag ⁺ , µg · g ⁻¹		Cu ²⁺ , µg · g ⁻¹		Zn ²⁺ , µg · g ⁻¹	
	CV	Co	CV	Co	CV	Co
0	2426	11,96	2040	2479	2041	2475
120	2533	5215	1970	2497	1926	2543

Posebno interesantni rezultati su dobijeni za sorpciju bakra i cinka kod obe vrste vlakana. Kao što se vidi iz tabele, količine bakra i cinka su skoro identične u viskozi i pamuku. Ovo navodi na zaključak da je interakcija bakra i cinka sa celulozom vrlo slična. Da bi se bolje sagledali aspekti interakcije, količine vezanih jona su preračunate u µmol po gramu materijala (tabela 7.9.)

Tabela 7.9. Sadržaj jona metala u nemodifikovanim i modifikovanim vlaknima viskoze (CV) i pamuka (Co) određen ICP-OES analizom i preračunat u µmol · g⁻¹ materijala

Vreme tretiranja DBD-em, s	Ag ⁺ , µmol · g ⁻¹		Cu ²⁺ , µmol · g ⁻¹		Zn ²⁺ , µmol · g ⁻¹	
	CV	Co	CV	Co	CV	Co
0	22,49	0,111	32,10	39,01	31,22	37,86
120	23,48	48,35	31,00	39,29	29,46	38,90

Posmatrajući rezultate sadržaja jona preračunatih u µmol, zaključuje se da postoji vrlo mala razlika u sorpciji Cu²⁺ i Zn²⁺ u celuloznim uzorcima koja je u granicama varijacije rezultata merenja. Nakon modifikovanja DBD-em, kod viskoze je došlo do blagog opadanja sorpcije Cu²⁺ i Zn²⁺, a kod pamuka do rasta količine sorbovanih jona bakra i cinka. Ovo je opet verovatno posledica prvo toga što se tretiranjem čisti površina pamuka i grupe postaju dostupne za interakciju sa jonima, a drugo promena sadržaja grupa kod viskoze utiče i na promenu sadržaja jona. U slučaju netretiranog pamuka redosled količine sorbovanih jona je Cu²⁺ ≈ Zn²⁺ >> Ag⁺, a nakon modifikovanja DBD-em redosled se menja Ag⁺ > Cu²⁺ ≈ Zn²⁺. Kod viskoze je nešto drugačija situacija, pre i nakon modifikovanja redosled sorpcije je ostao isti Cu²⁺ ≈ Zn²⁺ > Ag⁺ pri čemu je kao što se vidi kod netretiranih uzoraka redosled isti bilo da se radi o pamuku bilo o viskozi.

Ovo može dovesti do zaključka da u slučaju pamuka joni metala, posebno Ag^+ , stupaju u interakciju sa celulozom, a ne neceluloznim komponentama. Imajući u vidu teoretske pretpostavke o vezivanju jona srebra, bakra i cinka za celulozu količina sorbovanih jona se može uporediti sa sadržajem karboksilnih grupa određenih GPC i povećanjem OH i COOH grupa dobijenim pomoću XPS (tabela 7.10.). Kako je navedeno u literaturi, u kiseloj sredini, srebro se vezuje kovalentno za celulozu preko delimično deprotonovanih COOH grupa u odnosu 1:1 ili preko jon-dipol interakcije sa OH grupama [24,56,91,92,124]; bakar se vezuje za celulozu preko dve deprotonovane COOH koje se nalaze u međusobno povoljnom položaju ili za dostupne tri hidroksilne grupe preko jon-dipol ili *Van der Waals*-ovih interakcija [76,100,102,104,124]. Kako je veća verovatnoća da se vezivanje bakra ostvari preko OH grupa i kako je količina cinka u uzorcima ista kao i bakra, pretpostavlja se da se i cink vezuje za celulozu na isti način. Kako kod oba uzorka postoji povećanje količine vezanog srebra na uzorcima može se zaključiti da je to u najvećoj meri posledica uvođenja COOH grupa na površinu kako je i pokazano XPS analizom. Sa druge strane, smanjenje sorpcije Cu^{2+} i Zn^{2+} kod viskoze je praćeno i smanjenjem sadržaja OH grupa na površini i uprkos povećanju COOH grupa, smanjenje sadržaja hidroksilnih centara za vezivanje uticalo je na moć vezivanja dvovalentnih jona. Može se uz ovo zaključiti i da povećanje karbonilnih grupa na površini oba vlakna detektovano XPS (tabela 7.4.) koje je izraženije i od promena u hidroksilnim i karboksilnim grupama, ne utiče na mehanizam vezivanja jona pomenutih metala.

Tabela 7.10. Sadržaj karboksilnih (COOH) i hidroksilnih (OH) grupa dobijen pomoću XPS

Vreme tretiranja DBD-em, s	OH, %		COOH, %	
	CV	Co	CV	Co
0	36,3	31,5	/	0,8
120	34,7	34,8	1,3	1,0

Pored pomenuta tri jona, rađene su probe i sa sorpcijom jona kalcijuma u uzorcima i rezultati su predstavljeni u tabeli 7.11. Ono što je najuočljivije je da je promena sadržaja jona Ca^{2+} u vlaknima uporediva sa promenom u karboksilnim

grupama detektovanom GPC (tabela 7.11.). Ipak, kod vlakana pamuka se dobija skoro duplo veći sadržaj jona kalcijuma od sadržaja karboksilnih grupa u vlaknu određen GPC metodom. Ovakav rezultat je verovatno posledica nedovoljne osetljivosti kalcijum-acetatne metode pri niskim sadržajima COOH grupa u celulozi, a posebno činjenice da je pamuk vrlo kompleksno vlakno i da pored celuloze sadrži i izvesnu količinu hemiceluloza. Slično neslaganje rezultata određivanja sadržaja COOH grupa titracijskom i instrumentalnom metodom je nađeno u radu [14].

Tabela 7.11. Sadržaj jona Ca^{2+} u nemodifikovanim i modifikovanim celuloznim uzorcima određen Ca-acetatnom metodom i sadržaj COOH grupa određen GPC analizom

Vreme tretiranja DBD-em, s	Ca^{2+} , $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$		COOH (GPC), $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	
	CV	Co	CV	Co
0	48,9	48,8	32,64	26,55
120	47,0	43,8	33,77	24,93

Ukoliko se uporede vrednosti sadržaja jona Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} (tabela 7.9.) i Ca^{2+} (tabela 7.11.) može se uočiti veći sadržaj jona kalcijuma od jona srebra, bakra i cinka. Ovo je najverovatnije posledica korišćenja različitih metoda određivanja sadržaja jona u uzorcima, ali i činjenice da, uprkos tome što je po strukturi Ca^{2+} jon veći od sva tri prethodno pomenuta jona, očigledno je da jon kalcijuma ima veći afinitet ka celulozi, što je u skladu sa literaturnim podacima [122,124].

7.5. Antimikrobna aktivnost modifikovanih celuloznih vlakana sa vezanim Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} jonima

Antimikrobna aktivnost je ispitivana kvalitativno pomoću metode difuzije na agarnoj ploči. Antimikrobna aktivnost polaznih uzoraka i uzoraka viskoze modifikovanih plazmom sa vezanim jonima srebra, bakra i cinka, prikazana je u tabeli 7.12. Antimikrobna aktivnost uzoraka viskoze, koja se ispoljava širinom zone inhibicije, je najveća sa vezanim srebrom, nešto manja sa vezanim bakrom, a najmanja sa vezanim cinkom. Modifikovanje DBD-em dovodi do porasta antimikrobne aktivnosti prema gljivici *C. albicans* kada je za uzorke vezano srebro i cink.

Tabela 7.12. Antimikrobna aktivnost uzoraka viskoze (CV) sa vezanim jonima srebra, bakra i cinka prema *S. aureus*, *E. coli* i *C. albicans*

Oznaka uzorka	Širina zone inhibicije + zona difuzije, mm		
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
CV	/	/	/
CV + Ag ⁺	2	1,5	1,5
CV + AirZ _{IV} + Ag ⁺	1,5	1	2,75
CV + Cu ²⁺	CI* + 5	CI + 5	CI + 5
CV + AirZ _{IV} + Cu ²⁺	CI + 7	CI + 5	CI + 5
CV + Zn ²⁺	/	CI	/
CV + AirZ _{IV} + Zn ²⁺	/	CI	CI

*Inhibicija u zoni kontakta

Nakon tretmana DBD-em, vezivanjem srebra, povećava se zona inhibicije *C. albicans* skoro 85 %. U slučaju cinka, kod netretiranog uzorka ne postoji nikakva inhibicija dok se kod tretiranog javlja inhibicija u zoni kontakta materijala sa *C. albicans*. Antimikrobna aktivnost prema *E. coli* postoji, bez značajne raliike, i kod netretiranih i uzoraka tretiranih DBD-em. Takođe, može se uočiti da je inhibicija kulture *E. coli* prisutna kod svih uzoraka, bez obzira na korišćeni jon. *S. aureus* je osetljiva samo na viskozu obrađenu bakrom i nađeno je da se širina zone difuzije povećava ako su uzorci predtretirani dielektričnim barijernim pražnjenjem. Nasuprot tome, u slučaju srebra dolazi do smanjenja zone inhibicije prema *S. aureus* nakon predtretmana sa DBD.

Kod pamučnih uzoraka (tabela 7.13.) antimikrobna aktivnost, prema svim test mikroorganizmima, raste nakon predtretmana plazmom i vezivanjem srebra. Aktivnost prema gram (+) *S. aureus* je porasla za 29 %, prema gram (-) *E. coli* za 16 % i prema gljivici *C. albicans* za čak 75 %. Kod uzoraka sa bakrom, predtretman ne igra značajnu ulogu u promeni odnosno poboljšanju antimikrobne aktivnosti, dok kod uzoraka sa cinkom, predtretman u DBD utiče na pojavu antifungalne aktivnosti prema *C. albicans* koja nije prisutna ukoliko uzorak nije modifikovan dielektričnim barijernim pražnjenjem pre vezivanja Zn²⁺.

Tabela 7.13. Antimikrobna aktivnost pamučnih (Co) uzoraka sa vezanim jonima srebra, bakra i cinka prema *S. aureus*, *E. coli* i *C. albicans*

Oznaka uzorka	Širina zone inhibicije, mm		
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
Co	/	/	/
Co + Ag ⁺	1,75	1,5	1
Co + AirZ _{IV} + Ag ⁺	2,25	1,75	1,75
Co + Cu ²⁺	/	CI*	CI
Co + AirZ _{IV} + Cu ²⁺	/	CI	CI
Co + Zn ²⁺	/	CI	/
Co + AirZ _{IV} + Zn ²⁺	/	CI	CI

*Inhibicija u zoni kontakta

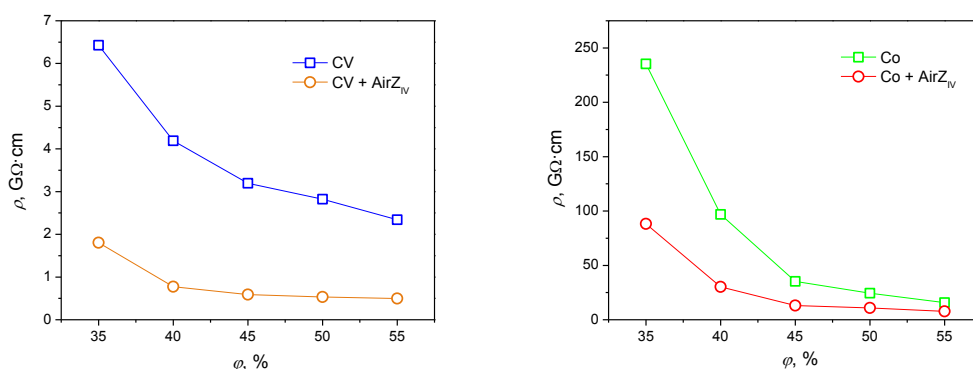
Kao i kod viskoze, *E. coli* je osetljiva na pamuk koji sadrži bilo koji od tri jona metala, a takođe predtretman DBD-em ne utiče na promenu antibakterijske aktivnosti prema pomenutoj bakteriji. *C. albicans* postaje osetljiva na pamuk tretiran cinkom tek ako je prethodno uzorak modifikovan DBD-em. Antibakterijsku aktivnost prema *S. aureus* poseduju samo uzorci pamuka sa vezanim Ag⁺.

Iz priloženih rezultata može se zaključiti da obrada dielektričnim barijernim pražnjenjem pre obrade Ag⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jonima igra značajnu ulogu ponajviše za povećanje antifungalne aktivnosti. Takođe, prethodnom obradom DBD-em moguće je povećati antibakterijsku aktivnost prema *S. aureus* u slučaju pamuka sa vezanim srebrom i viskoze sa vezanim bakrom. Aktivnost prema *E. coli* je uglavnom nepromenjena. Različito ponašanje celuloze sa različitim biocidnim preparatima prema mikroorganizmima uslovljeno je pre svega načinom vezivanja preparata za vlakno. Antimikrobna aktivnost se mora posmatrati iz ugla buduće primene antimikrobnog proizvoda. Kao što je rečeno u teorijskom delu, materijali koji imaju izražene zone inhibicije lako otpuštaju biocidni preparat i kao takvi se brže i troše; sa druge strane, inhibicija u kontaktu, kvalitativno ilustruje trajnu vezu supstrata i biocidnog preparata i takvi materijali su dugotrajniji. Buduća primena je ta koja određuje apsolutni kvalitet proizvoda. S toga rezultati prikazani u okviru ove disertacije i izloženi u ovom poglavlju mogu da posluže kao orijentir za određivanje potencijalne primene uzoraka iz ovog

istraživanja. Iz rezultata se jasno vidi da po pitanju difuzije i zona inhibicije celulozni uzorci sa srebrom pokazuju najbolju aktivnost i kao takvi bi mogli biti iskorišćeni za proizvode za jednokratnu upotrebu kao što je tretman rana. Sa druge strane, uzorci sa bakrom i cinkom pokazuju kontaktnu aktivnost, koja je poželjnija kod proizvoda čiji vek trajanja treba da je duži. Još jedna od prednosti dugotrajnijeg korišćenja proizvoda sa bakrom i cinkom je ta što ne dovode do obojenja uzoraka i kože korisnika kao što je to slučaj sa uzorcima sa srebrom.

7.6. Uticaj modifikovanja na specifičnu zapreminsku električnu otpornost celulozних tekstilnih materijala

Električna otpornost uzoraka, kako je istaknuto u teorijskom delu, u velikoj meri zavisi od relativne vlažnosti vazduha jer povećanjem vlažnosti dolazi i do bolje provodljivosti električne struje kroz materijal. Ovo je posledica sadržaja i rasporeda polarnih grupa na materijalu kao i rasporeda amorfних područja u vlaknu jer se interakcija sa vodom odnosno vlagom ostvaruje kroz polarne grupe u amorfним područjima. Kako je već prikazano, obrada DBD-em je uticala na promenu u sadržaju i hidrosilnih i karboksilnih grupa u uzorcima, te je promena specifične električne otpornosti bila očekivana. Na slici 7.13. prikazani su rezultati zavisnosti specifične zapreminske električne otpornosti viskoze (CV) i pamuka (Co) od relativne vlažnosti vazduha pre i nakon modifikovanja dielektričnim barijernim pražnjenjem.



Slika 7.13. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) nemodifikovane i modifikovane viskoze (CV) i pamuka (Co) od relativne vlažnosti vazduha (ϕ)

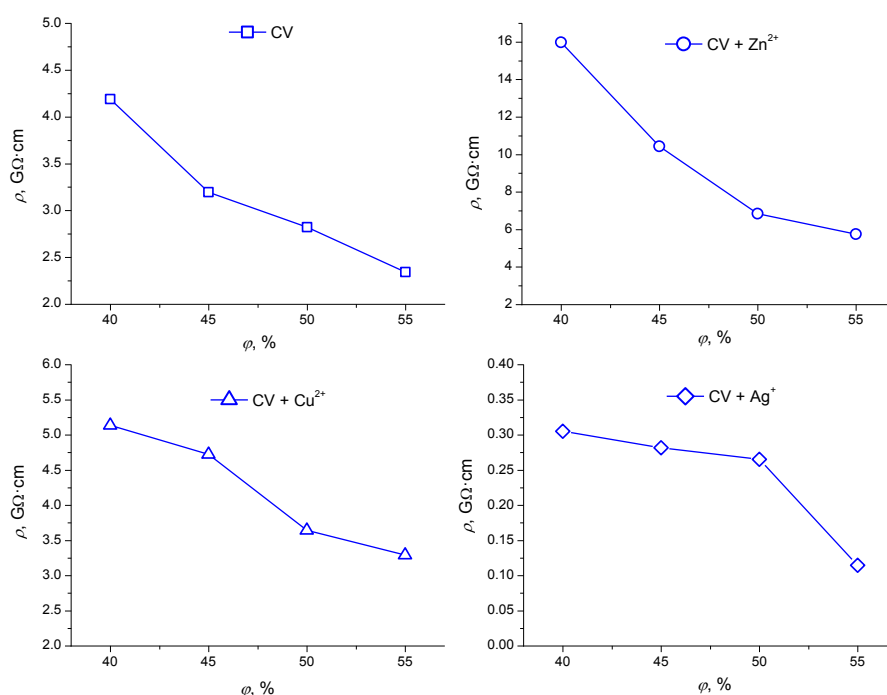
Sa grafika se može uočiti različito ponašanje viskoze i pamuka pri različitim uslovima relativne vlažnosti vazduha. Kod pamuka je izmerena višestruko veća vrednost specifične zapreminske električne otpornosti ρ pri uslovima snižene relativne vlažnosti vazduha ($\varphi < 40\%$) što može biti posledica prisustva prirodnih nečistoća na površini pamuka i središnje strukture pamučnog vlakna. Naime, električna provodljivost tekstilnih materijala u mnogome zavisi od udela kristalnih i amorfni područja u vlaknu [151]. Poznato je da je stepen kristalnosti pamuka mnogo veći od stepena kristalnosti viskoze i samim tim viskoza ima više amorfni područja. Provodljivost vlakana zavisi od provodljivosti amorfni područja i očekivano je da viskoza sa mnogo većim sadržajem amorfni područja i u njima dostupni hidroksilni grupa ima nižu električnu otpornost od pamuka. Tretiranjem dielektričnim barijernim pražnjenjem, specifična zapreminska električna otpornost pamuka se smanjuje za oko 2,5 puta što je posledica uklanjanja nečistoća sa površine i veće količine dostupni OH grupa na površini, kako je izmereno pomoću XPS i predstavljeno u poglavlju 7.3.1. Dakle, modifikovanjem su nečistoće sa površine u velikoj meri uklonjene, te su i hidroksilne grupe dostupne i samim tim slobodne da reaguju sa molekulima vode iz okoline. Imajući u vidu da vlažnost vazduha, tačnije sposobnost vlakna da sorbuju vlagu iz okoline utiče na zapreminsku električnu otpornost snižavajući je, smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti nakon modifikovanja je u skladu sa povećanom sposobnošću kvašenja i povećanim sadržajem dostupni polarni hidroksilni i karboksilni grupa na površini pamučni vlakana. Potrebno je takođe naglasiti da je ovaj efekat manje izražen u uslovima povećane relativne vlažnosti vazduha od $\varphi = 55\%$ gde izmerena ρ kod netretiranog uzorka iznosi $15,8 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}$, a kod tretiranog $7,7 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}$ što iznosi oko 52 % smanjenja nakon tretiranja plazmom.

Kod viskoze je zabeležen nešto drugačiji trend. Krive zavisnosti specifične zapreminske električne otpornosti od vlažnosti vazduha (slika 7.13.) prate isti trend i skoro isti stepen smanjenja sa vlažnošću kod netretiranog i tretiranog uzorka, gde su izmerene specifične zapreminske električne otpornost pri relativnoj vlažnosti vazduha od $\varphi = 40\%$ i $\varphi = 55\%$ smanjene za 79 % i 82 %, respektivno. Ovo je pokazatelj da je u slučaju viskoze, kao čistog celuloznog vlakna, uvođenje polarni COOH grupa tokom tretiranja plazmom verovatno dovelo do smanjenja specifične zapreminske električne otpornosti. Takođe, dostupnost amorfni područja nakon obrade DBD-em može biti

povećana što je uslovalo nižu specifičnu zapreminsku električnu otpornost uzoraka viskoze.

7.6.1. Uticaj modifikovanja DBD-em i vezivanja Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na specifičnu zapreminsku električnu otpornost viskoze

Dodatno smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti uzoraka viskoze je pokušano uvođenjem jona metala u netretirane i tretirane uzorke. Na slici 7.14. su prikazane određene specifične zapreminske električne otpornosti polaznih (nemodifikovanih) uzoraka viskoze sa sorbovanim jonima cinka, bakra i srebra, a na slici 7.15. specifične zapreminske električne otpornosti DBD-em modifikovanih uzoraka viskoze sa uvedenim jonima pomenutih metala.



Slika 7.14. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) viskoze (CV) sa vezanim jonima cinka (Zn^{2+}), bakra (Cu^{2+}) i srebra (Ag^+) od relativne vlažnosti vazduha (φ)

Uprkos očekivanom efektu smanjenja električne otpornosti, uvođenjem jona metala u viskozu dobijeni su nešto drugačiji rezultati. Vezivanjem jona cinka i bakra, specifična zapreminska električna otpornost se povećava u odnosu na polazni uzorak viskoze. Ovo je verovatno posledica činjenice da Zn^{2+} i Cu^{2+} joni vezani za celulozu ne

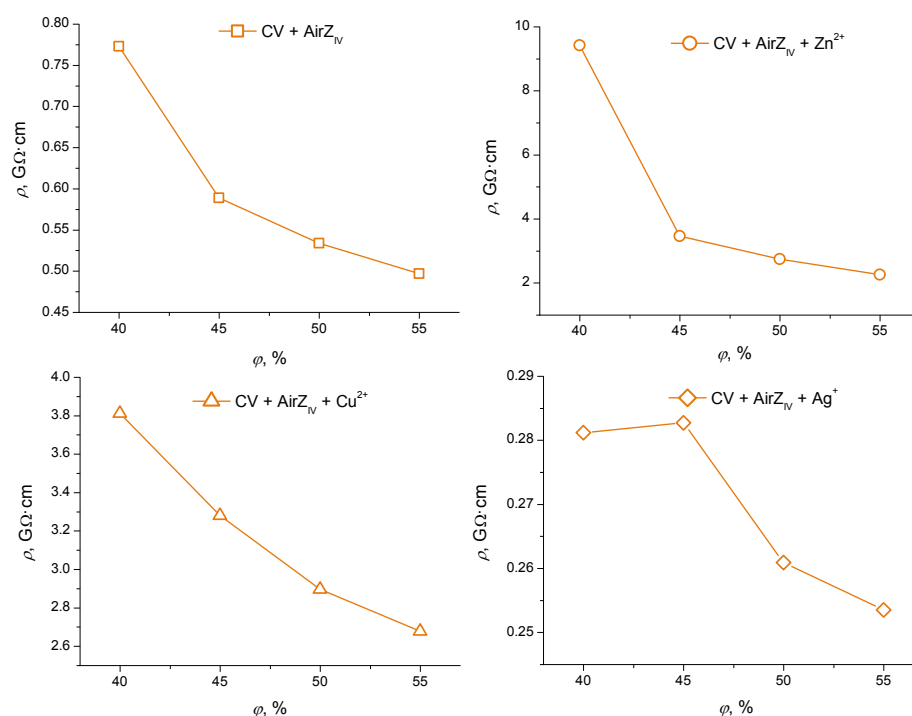
mogu u dovoljnoj meri da ispolje sposobnost provodljivosti struje kroz materijal i kao takvi ne doprinose sniženju specifične zapreminske električne otpornosti. Pored toga, oni čak i doprinose povećanju specifične zapreminske električne otpornosti upravo kroz mehanizam vezivanja za celulozu. Kako je izloženo u poglavlju 7.4. i poglavljima teorijskog dela 3.1.2. i 3.1.3. joni bakra i cinka se vezuju u najvećoj meri za hidroksilne grupe celuloze. Kako je u vlaknima viskoze veliki sadržaj amorfnih područja, ovi joni se verovatno vezuju upravo na tim mestima za vlakno i onemogućena je interakcija sa vlagom iz vazduha preko OH grupa u amorfnim područjima što dovodi do povećane specifične zapreminske električne otpornosti uzoraka u svim merenim uslovima relativne vlažnosti vazduha.

Može se zaključiti da u slučaju viskoze sa vezanim jonima bakra i cinka, pomenuti joni nemaju ulogu u provodljivosti i otežavaju je remeteći interakciju OH grupa sa vlagom. Ovo dovodi do zaključka da provodljivost u vlaknima viskoze sa vezanim Zn^{2+} i Cu^{2+} jonima zavisi isključivo od sposobnosti celuloze da veže vlagu iz okoline. Upotreba srebra, sa druge strane, dovodi do sniženja specifične zapreminske električne otpornosti uzoraka viskoze. Kao što se vidi, uvođenjem srebra u viskoz, specifična zapreminska električna otpornost se smanjuje 20 puta u uslovima relativne vlažnosti vazduha $\varphi = 55 \%$ i oko 13 puta pri vlažnosti vazduha od $\varphi = 40 \%$. Ovi rezultati potvrđuju da u vlaknima viskoze sa srebrom, joni srebra igraju značajnu ulogu u smanjenju specifične zapreminske električne otpornosti, ali i da dostupnost polarnih grupa na površini vlakana sposobnih za interakcije sa vlagom utiče na specifičnu zapreminsku električnu otpornost. Mehanizam vezivanja srebra za celulozu se bazira na interakciji sa COOH grupama što ostavlja slobodne OH grupe da doprinose smanjenju specifične zapreminske električne otpornosti.

Upoređujući vrednosti specifične zapreminske električne otpornosti nemodifikovane viskoze sa jonima metala, koja se smanjuje u redosledu $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ag^+$, može se zaključiti da pored prirodnih svojstava materijala nosača jona, specifična zapreminska električna otpornost verovatno zavisi i od provodljivosti metala, znajući da je od ponuđenih srebro najprovodljiviji metal, a cink najmanje provodljiv [176].

Na slici 7.15. prikazane su specifične zapreminske električne otpornosti uzoraka viskoze modifikovanih DBD-em sa sorbovanim jonima cinka, bakra i srebra. Rezultati su slični kao u slučaju nemodifikovane viskoze. Nakon modifikovanja plazmom i

jonima metala, specifična zapreminska električna otpornost se proporcionalno smanjuje što je posledica uvođenja dodatnih polarnih grupa u viskozu modifikovanjem. Redosled smanjenja specifične zapreminske električne otpornosti uvođenjem jona metala je isti, $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ag^+$. Ovi rezultati još jednom potvrđuju značaj dostupnosti polarnih OH i COOH grupa za smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti uzoraka viskoze.



Slika 7.15. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) viskoze (CV) modifikovane DBD-em sa vezanim jonima cinka (Zn^{2+}), bakra (Cu^{2+}) i srebra (Ag^+) od relativne vlažnosti vazduha (ϕ)

Međutim, uočeno je izvesno odstupanje od očekivanih vrednosti upoređujući rezultate specifične zapreminske električne otpornosti nemođifikovane i DBD modifikovane viskoze sa vezanim jonima srebra (tabela 7.14.). Pri vlažnostima vazduha $\phi = 45\%$ i $\phi = 50\%$, kod nemođifikovane viskoze sa vezanim srebrom zabeležene su iste vrednosti specifične zapreminske električne otpornosti kao i kod DBD modifikovane viskoze sa vezanim srebrom, dok pri $\phi = 55\%$ nemođifikovana viskoza sa vezanim srebrom ima dva puta manju specifičnu zapreminsku električnu otpornost od DBD modifikovane viskoze sa vezanim srebrom, uprkos činjenici da samo modifikovanje DBD-em dovodi

do višestrukog sniženja specifične električne otpornosti pri svim uslovima relativne vlažnosti vazduha.

Tabela 7.14. Specifična zapreminska električna otpornost nemodifikovane i DBD modifikovane viskoze (CV) sa vezanim jonima srebra pri različitim vrednostima vlažnosti vazduha (φ)

Oznaka uzorka	Specifična zapreminska električna otpornost, $G\Omega \cdot cm$		
	$\varphi = 45 \%$	$\varphi = 50 \%$	$\varphi = 55 \%$
CV	3,20	2,82	2,34
CV +Ag ⁺	0,28	0,26	0,11
CV + AirZ _{IV}	0,59	0,53	0,50
CV + AirZ _{IV} + Ag ⁺	0,28	0,26	0,25

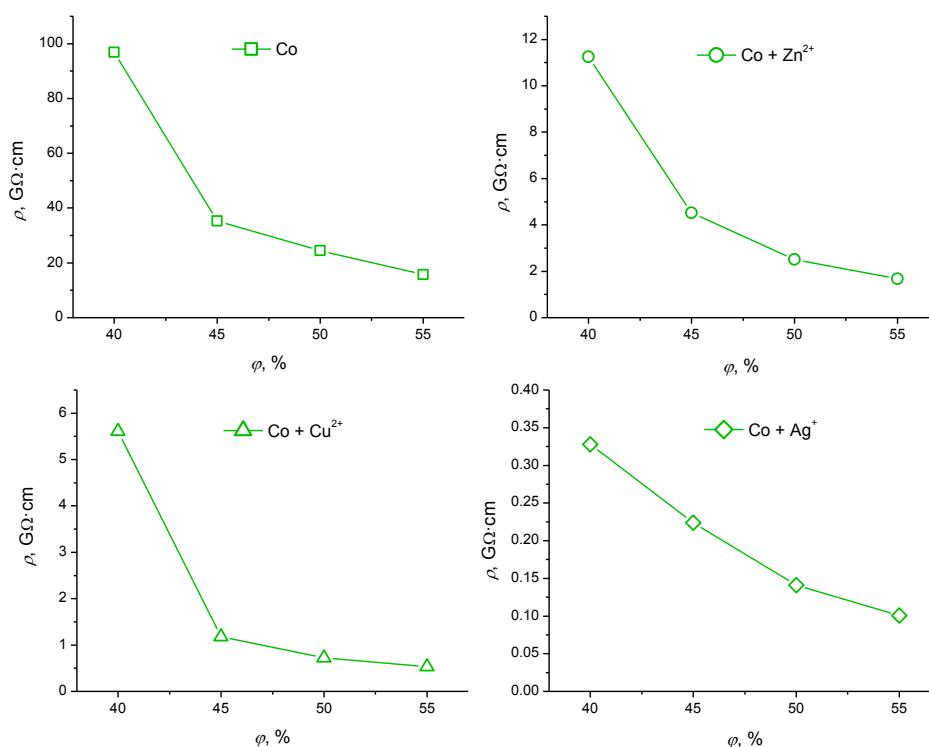
Zabeleženi rezultati ispitivanja mogu biti posledica promena sadržaja OH i COOH grupa na površini vlakana izmerenih XPS analizom (poglavlje 7.3.1.). Pre tretiranja plazmom, na površini vlakana su detektovane hidroksilne (-OH) i u manjoj meri karbonilne (C=O) grupe. S obzirom da su OH grupe polarnije od C=O grupa, električna provodljivost u vlaknima zavisi od dostupnosti OH grupa u amorfnim područjima za interakciju sa vlagom iz okoline. Nakon modifikovanja plazmom, količina OH grupa na površini se smanjuje što potvrđuje njihovu konverziju u karbonilne i manjoj meri karboksilne grupe koje se pojavljuju na površini. Srebro se tokom sorpcije vezuje za sve dostupne COOH grupe u vlaknu, kako na površini tako i u unutrašnjosti vlakana. Na nemodifikovanim uzorcima, srebro se vezuje u većoj meri u unutrašnjosti vlakana s obzirom na odsustvo mesta za vezivanje na površini. Nakon modifikovanja polarne COOH grupe su uvedene na površinu vlakna usled oksidacije hidroksilnih grupa, što površinu vlakana viskoze čini hidrofilnijom na račun povećanog sadržaja COOH grupa i specifična zapreminska električna otpornost se smanjuje sa povećanjem relativne vlažnosti vazduha. Međutim, vezivanje srebra za površinske COOH grupe onemogućuje interakciju COOH grupa i molekula vode iz okoline što, uz smanjenje sadržaja površinskih OH grupa, dovodi do nepromenjene specifične zapreminske električne otpornosti viskoze modifikovane DBD-em i srebrom u rasponu relativne vlažnosti vazduha od 45-55 % (tabela 7.14.). Uticaj srebra na smanjenje specifične zapreminske

električne otpornosti viskoze, u ovom slučaju, je ograničen i manji, posebno imajući u vidu da je količina srebra na vlaknima pre i nakon modifikovanja u manjoj meri promenjena (poglavlje 7.4.). Takođe, treba imati u vidu da, iako je merena zapreminska električna otpornost vlakana, prilikom izvođenja eksperimenata, vlažnost okoline se brzo menja te samo površinski slojevi vlakana reaguju na datu promenu vlažnosti.

Prikazani rezultati ukazuju na kompleksnost fenomena provodljivosti kroz tekstilna vlakna i potrebu da se pažljivo, ukoliko je moguće, biraju metode smanjenja električne otpornosti. Potrebno je, pored uključivanja u vlakna elementa koji bi mogli da smanje električnu otpornost, posebnu pažnju obratiti na supstrat za koji se vezuju elementi i uticaj istih na strukturu i prirodnu sposobnost supstrata da provodi električnu struju.

7.6.2. Uticaj modifikovanja DBD-em i vezivanja Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona na specifičnu zapreminsku električnu otpornost pamuka

Na početku poglavlja su prikazani rezultati specifične zapreminske električne otpornosti pamučnih uzoraka pre i nakon modifikovanja plazmom. Pamučni uzorci korišćeni u ovom radu se odlikuju izuzetno visokom vrednošću specifične zapreminske električne otpornosti i pokazano je da modifikovanje DBD-em utiče na smanjenje električne otpornosti. Modifikovanje jonima cinka, bakra i srebra je urađeno, kao i u slučaju vlakana viskoze, u cilju ispitivanja mogućnosti dobijanja pamučnih tkanina smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti. Na slici 7.16. prikazani su grafici zavisnosti specifične zapreminske električne otpornosti polaznih uzoraka pamuka sa vezanim Zn^{2+} , Cu^{2+} i Ag^+ jonima od vlažnosti vazduha. Kao što se vidi iz priloženih rezultata, uvođenjem jona metala, višestruko je snižena specifična zapreminska električna otpornost pamuka pri svim vrednostima vlažnosti vazduha. Kao i u slučaju viskoze, redosled smanjenja specifične zapreminske otpornosti korišćenjem jona metala odgovara njihovoj elektrootpornosti $Zn > Cu > Ag$. Ipak, za razliku od viskoze, dodatak i cinka i bakra pamučnim uzorcima doprinosi smanjenju njihove specifične zapreminske električne otpornosti u odnosu na polazni uzorak. Vezivanjem cinka otpornost se smanjuje od 9 – 15 puta, vezivanjem bakra od 17 - 32 puta, a vezivanjem srebra od 422 - 157 puta u zavisnosti od relativne vlažnosti vazduha.

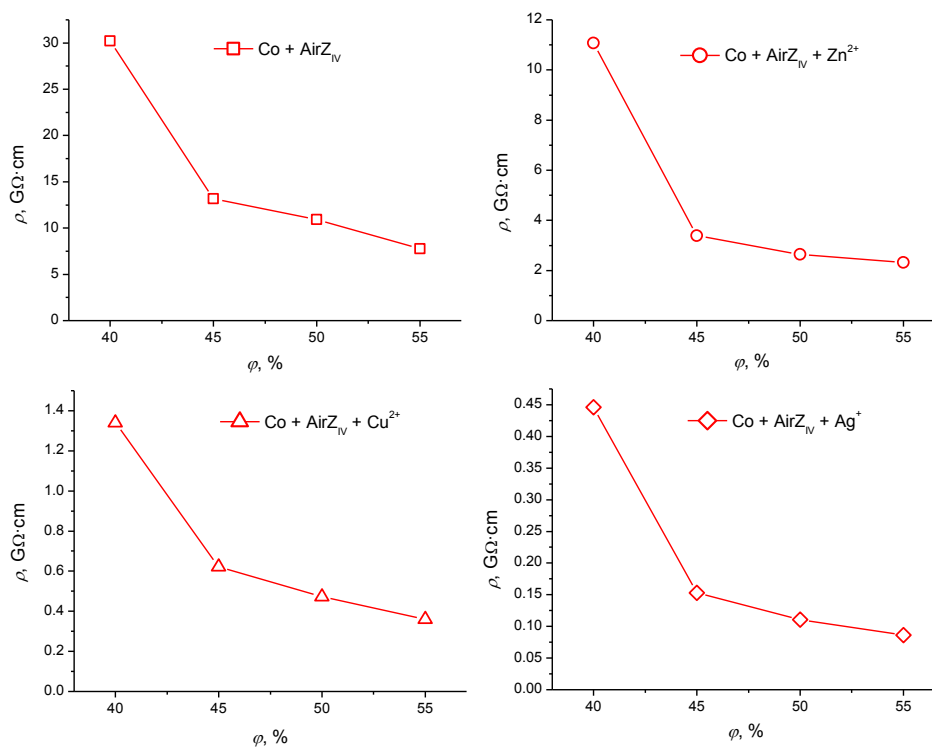


Slika 7.16. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) pamuka (Co) sa vezanim jonima cinka (Zn^{2+}), bakra (Cu^{2+}) i srebra (Ag^+) od relativne vlažnosti vazduha (φ)

Korišćenjem bakra i cinka se postiže značajnije smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti pri višim vrednostima relativne vlažnosti vazduha, dok se korišćenjem srebra postiže mnogo bolje smanjenje pri nižim vrednostima relativne vlažnosti vazduha. Ovo upućuje na zaključak da je srebro kao što je i očekivano bolje sredstvo za smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti pamuka, i da u uslovima snižene relativne vlažnosti vazduha, srebro ima primarnu ulogu u provodljivosti struje kroz pamučnu tkaninu. Pri relativnoj vlažnosti vazduha od $\varphi = 40$ % dodatkom srebra se snižava specifična zapreminska električna otpornost pamuka sa 97 $G\Omega \cdot cm$ na 328 $M\Omega \cdot cm$. Takođe, pri relativnoj vlažnosti vazduha od $\varphi = 55$ % dodatkom srebra se snižava specifična zapreminska električna otpornost sa 15,8 $G\Omega \cdot cm$ na 101 $M\Omega \cdot cm$. Rezultati pokazuju da, za razliku od viskoze, dodatak jona metala ne ometa interakciju polarnih grupa sa vlagom iz okoline i samim tim ne dovodi do povećanja specifične zapreminske električne otpornosti pamuka već je naprotiv mnogo

bolje snižava. Na osnovu ovoga se može zaključiti i da se vezivanje jona metala za vlakna pamuka najverovatnije odigrava na površini kristalnih područja jer u tom slučaju OH grupe iz amorfne oblasti ostaju slobodne za sorpciju vlage iz okoline. Upravo u ovome leži razlika u ponašanju pamuka i viskoze tokom vezivanja jona metala što se odražava i na njihovu specifičnu zapreminsku električnu otpornost.

Na slici 7.17. prikazana je zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti modifikovanog pamuka sa vezanim Zn^{2+} , Cu^{2+} i Ag^+ jonima od relativne vlažnosti vazduha. Jasno je da je sa modifikovanjem poboljšana sorpcija jona, a samim tim i dodatno snižena specifična zapreminska električna otpornost pamuka.



Slika 7.17. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) pamuka (Co) modifikovanog DBD-em sa vezanim jonima cinka (Zn^{2+}), bakra (Cu^{2+}) i srebra (Ag^+) od relativne vlažnosti vazduha (φ)

Izuzetak je uzorak pamuka sa cinkom, kod koga je zabeležena ista vrednost specifične zapreminske električne otpornosti bilo da je pamuk netretiran ili tretiran DBD-em. Pamuk modifikovan plazmom i jonima bakra pokazuje izuzetno smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti u poređenju sa polaznim pamukom, sa i

bez vezanih jona bakra. Ostvareno sniženje vrednosti specifične zapreminske električne otpornosti pamuka kreće se od 15,8 GΩ·cm i 7,74 GΩ·cm za polazni i uzorak pamuka modifikovan plazmom, respektivno, do 361 MΩ·cm uvođenjem jona bakra nakon modifikovanja plazmom, mereno pri relativnoj vlažnosti vazduha $\varphi = 55 \%$.

Kod pamuka modifikovnog DBD-em i srebrom zabeleženo je za ceo red veličine smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti, što je najveće smanjenje dobijeno u ovom radu. Pri relativnoj vlažnosti vazduha $\varphi = 55 \%$ izmerena specifična zapreminska električna otpornost pamuka modifikovanog DBD-em i Ag⁺ jonima iznosila je 86 MΩ·cm, što je u poređenju sa otpornošću od 15,8 GΩ·cm, izmerenoj pri istoj relativnoj vlažnosti vazduha kod polaznog pamuka, 184 puta manja specifična zapreminska električna otpornost. Poredeći pomenute uzorke pri relativnoj vlažnosti vazduha $\varphi = 45 \%$ ostvareno je smanjenje od 235 puta. Prikazani rezultati pokazuju da se modifikovanje pamučnih tkanina dielektričnim barijernim pražnjenjem u kombinaciji sa sorpcijom jona srebra i bakra može uspešno koristiti kao metoda za sniženje specifične zapreminske električne otpornosti pamuka. Joni srebra pokazuju veću sposobnost snižavanja specifične zapreminske električne otpornosti pamuka u poređenju sa jonima bakra.

U ovom poglavlju je pokazana uspešnost metode za sniženje električne otpornosti celuloznih materijala koja obuhvata modifikovanje pomoću dielektričnog barijernog pražnjenja u vazduhu na atmosferskom pritisku i dodatak jona metala, posebno srebra. Imajući u vidu rezultate prikazane u prethodnim poglavljima, vezanim za poboljšano kvašenje obrađenih uzoraka viskoze i pamuka, kao i poboljšanu antimikrobnu aktivnost prema bakterijama i gljivicama, uz pokazano izuzetno smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti uzoraka što znači i smanjenu sposobnost generisanja statičkog naelektrisanja na površini materijala, može se zaključiti da pomenuti postupci obrade mogu poslužiti za dobijanje visokofunkcionalnih celuloznih materijala posebnih svojstava, koji bi imali primenu kao antimikrobni i antistatički proizvodi. Antistatička obrada tekstilnih materijala je veoma bitna sa aspekta sigurnosti i bezbednosti upotrebe. Posebno je značajna sklonost tekstilnih materijala ka generisanju statičkog naelektrisanja prilikom upotrebe u potencijalno opasnom okruženju gde varničenje koje nastaje kao posledica generisanog naelektrisanja može dovesti do požara [177]. Imajući u vidu da je u ovoj doktorskoj

disertaciji predloženim postupcima modifikovanja obezbeđeno sniženje specifične zapreminske električne otpornosti celulozних uzoraka, a uvođenjem jona srebra do vrednosti ispod $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, jasno je da bi predloženi postupci mogli biti iskorišćeni kao antistatička obrada, jer se snižavanjem električne otpornosti smanjuje i sklonost tekstilnih materijala ka generisanju statičkog naelektrisanja.

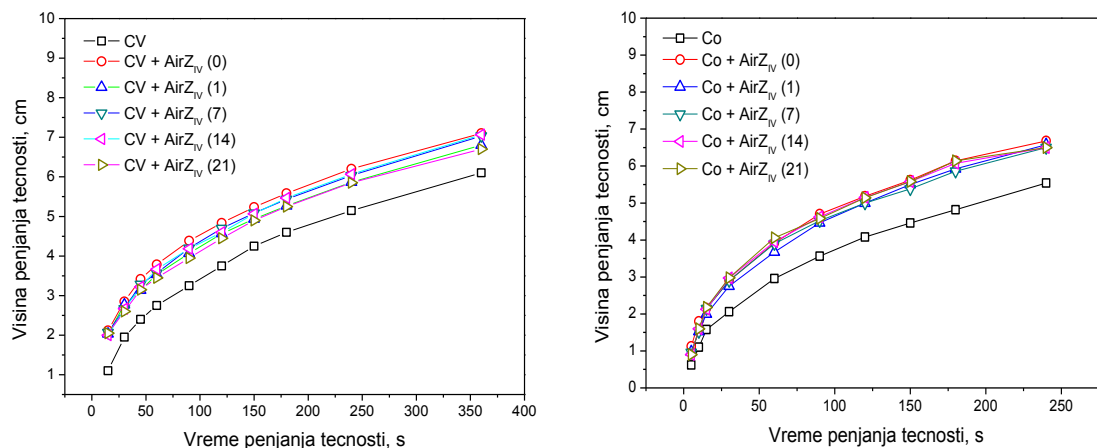
7.7. Uticaj starenja na celulozna vlakna modifikovana dielektričnim barijernim pražnjenjem u uređaju I

Poznato je da efekti modifikovanja plazmom na površini materijala mogu biti nepostojani, odnosno da vremenom dolazi do pogoršavanja postignutih efekata, bilo da je u pitanju poboljšanje kvašenja, sorpcije, obojivosti i sl. [33,34]. Mnogi autori su ovo objasnili fenomenima da nakon modifikovanja plazmom, prilikom čuvanja uzoraka, može doći do interakcije aktivirane površine sa česticama iz sredine u kome se uzorak čuva, kao i do rekombinacije nastalih funkcionalnih grupa i radikala na površini. Zaključak u većini dosadašnjih istraživanja je da su nastale funkcionalne grupe uglavnom nestabilne prirode, što znači da obrada plazmom u slučajevima korišćenja nepolimerizujućih gasova, nije trajna [33]. Iz tih razloga, u okviru ove doktorske disertacije ispitani su efekti starenja nakon tretiranja plazmom tako što je ispitivano kvašenje, sorpcija jona metala i antimikrobna aktivnost nakon određenog vremenskog perioda.

7.7.1. Uticaj starenja na kapilarnost DBD modifikovanih celulozних vlakana

Nakon obrade DBD-em, deo tkanina pamuka i viskoze je skladišten na atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi tokom 1, 7, 14 i 21 dan. Nakon isteka ovog perioda ispitivano je kvašenje odnosno kapilarnost uzoraka i rezultati su prikazani na slici 7.18. Kao što se vidi sa grafika, kapilarnost ostarelih uzoraka nije mnogo promenjena u odnosu na uzorke koji su ispitani odmah nakon modifikovanja CV + AirZ_{IV} (0) i Co + AirZ_{IV} (0). Kod pamuka je zabeležena i nešto veća stabilnost nakon modifikovanja plazmom, dok je kod viskoze uzorak koji je stario 21 dan (CV + AirZ_{IV} (21)), pokazao nešto nižu kapilarnost odnosno sposobnost kvašenja u poređenju sa uzorkom koji je ispitivan odmah nakon modifikovanja DBD-em. Rezultati su

nedvosmisleno pokazali da obrada plazmom predstavljena u ovom radu pruža relativno stabilne efekte i da nije došlo do gubitka sposobnosti kvašenja starenjem.



Slika 7.18. Izmerena kapilarnost DBD modifikovanih vlakana viskoze (CV) i pamuka (Co) nakon 1, 7, 14 i 21 dana starenja

U tabeli 7.15. prikazani su rezultati određivanja koeficijenta difuzije D izračunati iz podataka merenja kapilarnosti pri kratkim vremenima prikazanih na slici 7.18. Koeficijent difuzije u slučaju viskoze pokazuje tendenciju blagog opadanja sa povećanjem vremena proteklog od obrade DBD-em, dok je kod pamuka zabeležen čak i porast koeficijenta difuzije sa starenjem.

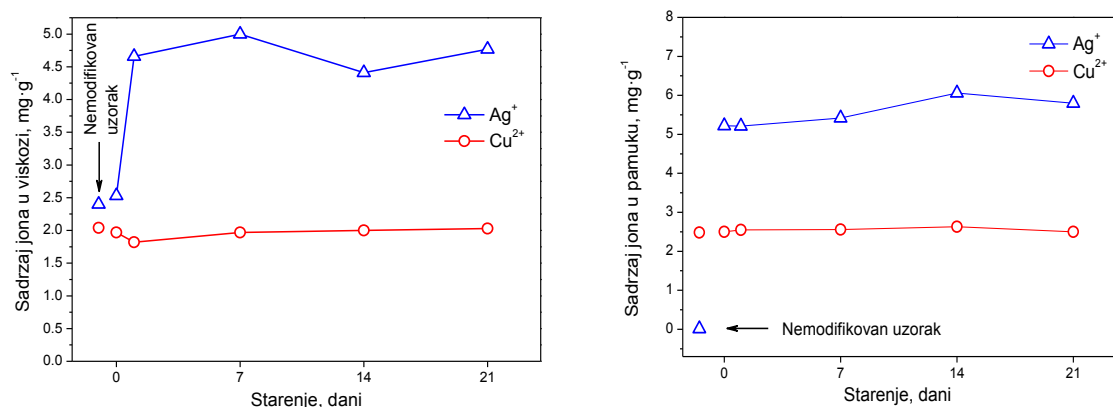
Tabela 7.15. Koeficijent difuzije (D) dobijen pri merenju kapilarnosti DBD modifikovane viskoze (CV) i pamuka (Co) za različita vremena starenja nakon obrade plazmom

Vreme starenja, dani	Koeficijent difuzije D , $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	CV	Co
Netretiran	$0,13 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$
0	$0,24 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$
1	$0,20 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,01$
7	$0,21 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,01$
14	$0,22 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$
21	$0,20 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$

Poznato je da koeficijent difuzije i kapilarno kvašenje zavise od prečnika pora i kapilara kao i od hemijskog sastava površine. Može se zaključiti na osnovu rezultata da je površina celulozних uzoraka „aktivna” i nakon modifikovanja plazmom. Verovatno nakon obrade plazmom dolazi do rekombinacije i izmene nastalih funkcionalnih grupa na površini uzoraka usled interakcija površine vlakana sa česticama iz vazduha što dovodi do promene u ponašanju prilikom kvašenja.

7.7.2. Uticaj starenja na sorpciju Ag^+ i Cu^{2+} jona DBD modifikovanim celuloznim vlaknima

Da bi se dublje sagledala priroda promena u kvašenju zabeleženih tokom starenja, urađena je sorpcija jona srebra i bakra na vlaknima viskoze i pamuka nakon 1, 7, 14 i 21 dana obrade plazmom (slika 7.19.). Srebro i bakar su odabrani jer su kod ovih jona mehanizmi vezivanja za celulozu različiti pa je očekivano da promene u hemijskom sastavu površine tokom starenja mogu uticati na sorpciju jona i biti ispraćene na ovaj način. Kao što se može videti iz rezultata, starenje viskoze nakon obrade plazmom dovodi do značajnog povećanja sadržaja jona srebra u uzorcima. Rast sadržaja jona srebra u uzorcima dostiže maksimum kada se sorpcija izvodi 7 dana nakon modifikovanja DBD-em i tada je zabeležen porast od približno 100 % u odnosu na uzorak kojim je sorbovano srebro odmah nakon tretiranja. Produženjem vremena starenja, sadržaj srebra polako opada ali ostaje u opsegu od 4 – 4.5 $mg \cdot g^{-1}$.

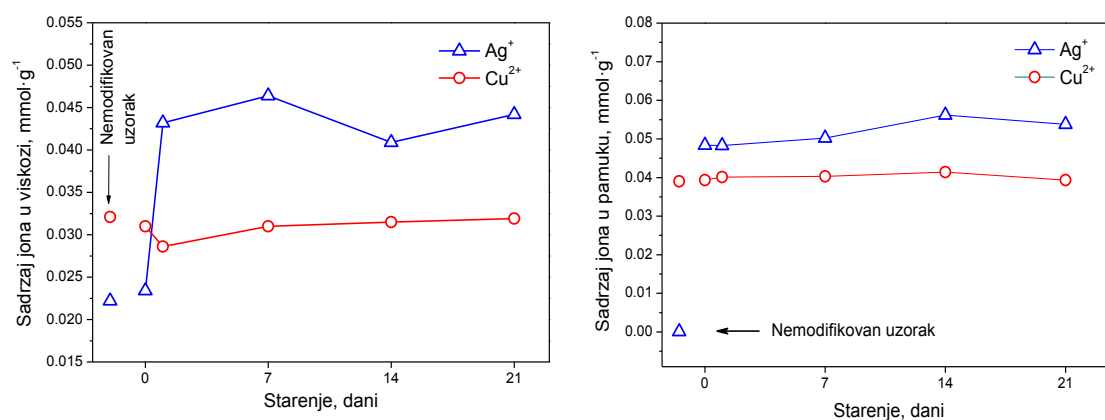


Slika 7.19. Zavisnost sadržaja Ag^+ i Cu^{2+} jona u viskozi (levo) [173] i pamuku (desno) od vremena starenja nakon modifikovanja DBD-em

Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa rezultatima objavljenim u radu [56] gde su *Kostić* i saradnici ispitivali promenu sorpcije jona srebra sa starenjem na uzorcima Co/PES tkanine i gde je zabeležen takođe maksimum sorpcije 7. dana nakon modifikovanja plazmom. Međutim, za čistu pamučnu tkaninu ispitivanu u ovoj doktorskoj disertaciji, nije dobijen rezultat sličan prethodnim, tačnije nije zabeležen značajniji porast sadržaja jona srebra u prvih 7 dana, već je porast sadržaja manji i iznosi 16 % u odnosu na uzorak kojim je sorbovano srebro odmah nakon modifikovanja plazmom. Razlog ovome može biti što je u ovoj doktorskoj disertaciji korišćena sirova, neizbeljena i neiskuvana pamučna tkanina, koja samim tim sadrži prirodne nečistoće i kod koje se verovatno tretiranjem plazmom postiže u većoj meri efekat čišćenja, a u manjoj funkcionalizacija površine.

Kod vlakana viskoze pri vezivanju bakra zabeležen je nešto drugačiji trend. Naime, u prvih 7 dana starenja dolazi do blagog pada u sadržaju Cu^{2+} jona u uzorcima. Najniža vrednost je zabeležena kod uzorka kod koga je sorpcija rađena 1 dan nakon modifikovanja plazmom i to niže za oko 10 % od vrednosti sadržaja jona u uzorku kod koga je urađena sorpcija odmah nakon obrade plazmom. Daljim starenjem, sadržaj jona bakra se postepeno povećava i 21. dana dostiže vrednost jednaku vrednosti koja je zabeležena kod nemodifikovanog uzorka. Zabeleženi rezultati su posledica post-plazma reakcija koje se odigravaju na površini materijala koje imaju za posledicu promenu sadržaja funkcionalnih grupa. Kako iz tehničkih razloga nije bilo moguće ispratiti ove promene instrumentalnim analizama koje su rađene na uzorcima (XPS, ATR-FTIR i GPC), posredno, kroz promenu u sadržaju sorbovanih jona, ispitan je efekat starenja i na promenu u funkcionalnim grupama. U tu svrhu rezultati dobijeni ICP-OES analizom o sadržaju jona u $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ preračunati su u $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ i grafici su predstavljeni na slici 7.20. Kako je navedeno u teorijskom delu, mnogi autori se bave mehanizmima vezivanja srebra i bakra za celulozna vlakna pri različitim uslovima sorpcije [76,100,102,104,124]. U kiselo/neutralnoj sredini, kakvi su uslovi sorpcije korišćeni u ovom radu, jon bakra se vezuje za celulozu ili kroz interakcije sa OH grupama celuloze ili vezivanjem za dve COOH grupe koje su u međusobno povoljnom položaju. Za srebro se, u uslovima kiselo/neutralne pH sredine, vrlo često smatra da se vezivanje ostvaruje preko jonske izmene sa COOH grupama, dakle da se srebro vezuje za karboksilne grupe

u molarnom odnosu približno 1:1 ili da se vezivanje ostvaruje preko jon-dipol interakcija sa OH grupama [24,56,91,92,124].



Slika 7.20. Zavisnost sadržaja jona srebra i bakra u viskozi (levo) [173] i pamuku (desno) od vremena starenja nakon modifikovanja DBD-em određeno ICP-OES analizom

Karboksilne grupe, koje postoje u veoma malim količinama u netretiranoj viskozi i pamuku, većim delom nisu dostupne za interakciju sa jonima te se može smatrati da se i srebro kao i bakar vezuje za dostupne OH grupe.

Kod nemodifikovanih vlakana viskoze i pamuka u oba slučaja je nađeno da je sadržaj jona bakra veći od sadržaja jona srebra. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u radu [124] da joni bakra imaju veći afinitet prema nativnoj celulozi od srebra. Očigledno je da je i u slučaju viskoze, kao regenerisane celuloze, isti slučaj. Kod viskoze, nakon modifikovanja plazmom dolazi do povećanja sadržaja COOH grupa (poglavlje 7.3.1.) s tim što istovremeno dolazi i do smanjenja sadržaja OH grupa. Usled povećanog sadržaja površinskih COOH grupa dolazi i do porasta sadržaja srebra (slika 7.20. levo), međutim kako su novonastale COOH grupe u stvari produkt oksidacije OH grupa čiji se broj smanjuje, istovremeno dolazi do smanjenja sadržaja jona bakra u uzorcima koji gube aktivne centre za vezivanje. Takođe, novonastale COOH grupe verovatno nisu u dovoljno bliskom položaju da bi mogle da vežu jone bakra jer su za vezivanje jednog jona potrebne dve deprotonovane COOH grupe. Daljim starenjem značajno se povećava sadržaj jona Ag⁺ što je pokazatelj postojanja post-plazma reakcija tokom skladištenja, tačnije dalje oksidacije OH grupa do novih COOH grupa. Uz to dolazi i do povećanja sadržaja jona Cu²⁺ i tada se bakar verovatno delimično vezuje i za novonastale COOH grupe koje su u bliskom povoljnom položaju.

Ukoliko se pretpostavi da se Ag^+ jon vezuje za celulozne karboksilne grupe u molarnom odnosu 1:1 a Cu^{2+} jon 1:2, sadržaj jona srebra bi trebao biti duplo veći od sadržaja jona bakra u viskozi. Međutim, u uzorcima koji su starili, nađen je odnos bakra i srebra 1:1,5 u korist srebra. Ovo je verovatno posledica većeg afiniteta bakra prema celulozi i toga da se u uzorcima viskoze koji su starili bakar vezuje i za hidroksilne, ali i za karboksilne grupe čiji se sadržaj tokom starenja povećao. Na kraju, može se zaključiti da kod viskoze, tokom tretiranja plazmom, dolazi do konverzije izvesnog dela OH grupa i to verovatno krajnjih OH grupa koje su podložne oksidaciji, do karboksilnih, dok vremenom nakon obrade plazmom, dolazi do dalje oksidacije slobodnih OH grupa duž celuloznog lanca, što rezultuje povećanjem sadržaja COOH grupa starenjem i posledično poboljšanja sorpcije srebra i bakra i promene mehanizma vezivanja jona metala za celulozu.

Kod pamuka su zabeleženi nešto drugačiji rezultati (slika 7.20. desno). Uz istovremeno povećanje i OH i COOH grupa tokom modifikovanja DBD-em kako je pokazano u poglavlju 7.3.1., dolazi do velikog porasta sadržaja srebra i nešto manjeg rasta količine bakra u uzorcima. Ovo je, kako je ranije predstavljeno, posledica čišćenja površine pamučnih vlakana tokom DBD modifikovanja. Daljim starenjem ne dolazi do značajnije promene u sadržaju jona bakra, dok se količina jona srebra menja, odnosno u blagom je porastu. Može se zaključiti da je i kod pamuka, tokom starenja, verovatno došlo do post-plazma oksidacije dela postojećih OH grupa, međutim ovaj efekat je, u poređenju sa viskozom, slabije izražen. Sama činjenicom da je porast količine COOH grupa mali, što je uslovalo manji porast količine srebra u uzorcima, govori u prilog tome da su nastale COOH grupe u nepovoljnom položaju za poboljšanu sorpciju bakra, te je i sadržaj bakra tokom starenja praktično nepromenjen.

Starenje je, kako je pokazano u ovom poglavlju, dovelo do promene u sorpcionim svojstvima viskoze i pamuka. Zbog izmenjenog sadržaja jona Cu^{2+} i Ag^+ , očekivano je da se i antimikrobna aktivnost promeni usled starenja, i rezultati ispitivanja su predstavljeni u narednom poglavlju.

7.7.3. Uticaj starenja na antimikrobnu aktivnost DBD modifikovanih celuloznih vlakana sa vezanim Ag^+ i Cu^{2+} jonima

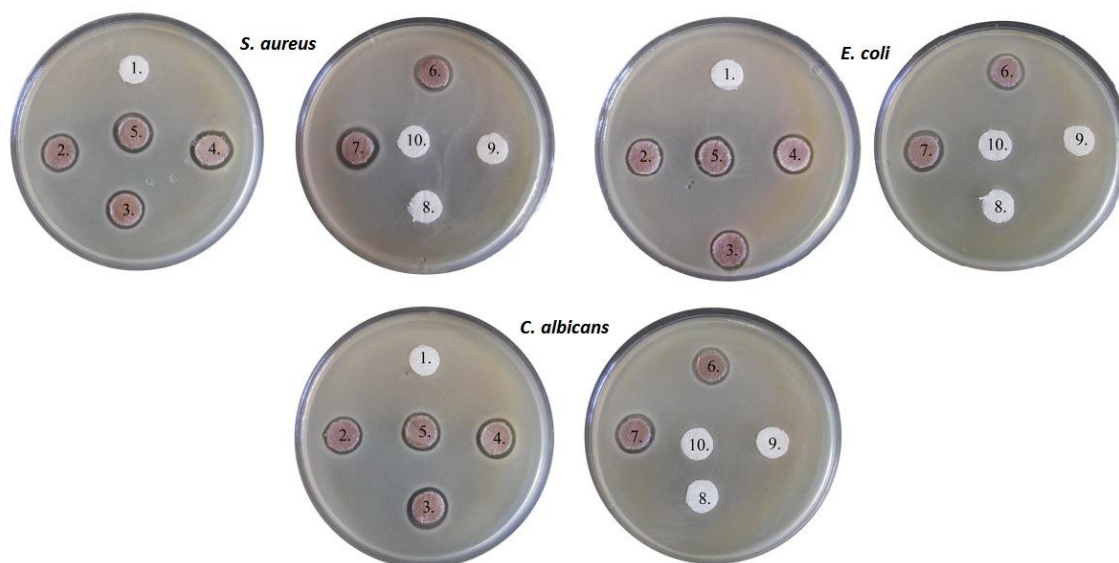
Promene nastale tokom starenja nakon modifikovanja DBD-em uticale su ne samo na sorpciju i mehanizam vezivanja jona Ag^+ i Cu^{2+} za celulozne uzorke, već i na njihovu antimikrobnu aktivnost. U tabeli 7.16. prikazani su rezultati antimikrobne aktivnosti uzoraka viskoze sa vezanim Ag^+ i Cu^{2+} jonima u zavisnosti od vremena starenja nakon obrade DBD-em.

Tabela 7.16. Zavisnost antimikrobne aktivnosti viskoze (CV) sa vezanim jonima srebra i bakra od vremena starenja nakon obrade plazmom

Redni broj uzorka	Oznaka uzorka	Vreme starenja, dani	Širina zone inhibicije + zona difuzije, mm		
			<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
1	CV	/	0	0	0
2	CV + Ag^+	/	2	1,5	1,5
3	CV + AirZ _{IV} + Ag^+	0	1,5	1	2,75
4	CV + AirZ _{IV} + Ag^+	1	2,5	2	2
5	CV + AirZ _{IV} + Ag^+	7	2,5	2	1,5
6	CV + AirZ _{IV} + Ag^+	14	2	2	2
7	CV + AirZ _{IV} + Ag^+	21	3	2,5	2,5
8	CV + Cu^{2+}	/	CI* + 5	CI + 5	CI + 5
9	CV + AirZ _{IV} + Cu^{2+}	0	CI + 7	CI + 5	CI + 5
10	CV + AirZ _{IV} + Cu^{2+}	1	CI + 5	CI + 6	CI + 5
11	CV + AirZ _{IV} + Cu^{2+}	7	CI + 3,5	CI + 4,5	CI + 5
12	CV + AirZ _{IV} + Cu^{2+}	14	CI + 5	CI + 6	CI + 5
13	CV + AirZ _{IV} + Cu^{2+}	21	CI + 4	CI + 6	CI + 4

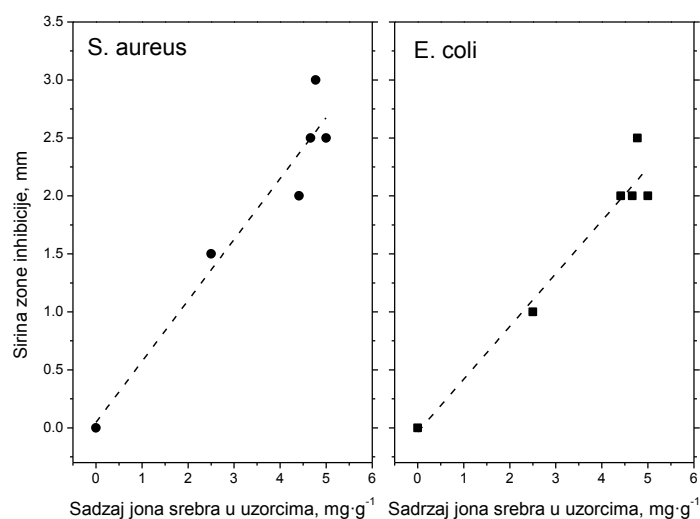
*Inhibicija u zoni kontakta

Kao što se može videti iz podataka u tabeli, širine zona inhibicije su velike za uzorke viskoze sa srebrom. Ovo je ilustrovano fotografijama datim na slici 7.21. Usled starenja nakon tretiranja plazmom, viskoza vezuje veću količinu srebra što za posledicu ima povećanje širine zona inhibicije, odnosno povećanje antimikrobne aktivnosti. Najširu zonu inhibicije ima uzorak br. 7 tretiran srebrom 21 dan nakon obrade DBD-em, i to prema *S. aureus*.



Slika 7.21. Zone inhibicije viskoze sa vezanim srebrom i bakrom (oznake uzoraka date u tabeli 7.16.) prema *S. aureus*, *E. coli* i *C. albicans*

Aktivnost prema bakterijama, *S. aureus* i *E. coli* se povećava sa sadržajem jona srebra u uzorcima i po prvi put je nađena korelacija antibakterijske aktivnosti, tačnije širine zone inhibicije i sadržaja srebra u uzorcima (slika 7.22.) [173], za razliku od radova drugih autora koji su se bavili sličnim istraživanjima [24,56,141].



Slika 7.22. Korelacija između širine zone inhibicije i količine srebra u uzorcima viskoze modifikovanih DBD-em [173]

Ovo može biti direktna posledica pretpostavke da se nove COOH grupe starenjem generišu na površini materijala, te samim tim i srebro je površinski vezano za viskozu i u povoljnom položaju za interakciju sa mikroorganizmima. U suprotnom, da je sorpcija poboljšana u unutrašnjosti vlakna, difuzija srebra iz unutrašnjosti ka površini i u okolinu bi bila otežana.

Najveću aktivnost prema *S. aureus* i *E. coli* pokazuju uzorci kod kojih je sorbovano srebro 21 dan nakon tretiranja plazmom. Zavisnost antifungalne aktivnosti prema gljivici *C. albicans* od sadržaja jona srebra nije pronađena i najveća aktivnost je zabeležena kod uzorka kod koga je sorpcija srebra rađena odmah nakon tretiranja plazmom (tabela 7.16. uzorak br. 3), dok je istovremeno, za pomenuti uzorak, aktivnost prema bakterijama najmanja. Očigledna selektivnost prema različitim mikroorganizmima u zavisnosti od vremena starenja nakon obrade DBD-em se može iskoristiti za ciljanu proizvodnju antimikrobnih proizvoda od vlakana viskoze [173].

Kod uzoraka viskoze sa bakrom (tabela 7.16., uzorci br. 8-13) zone inhibicije su ispod granice detekcije što je označeno u tabeli kao CI (inhibition in contact), odnosno inhibicija u zoni kontakta. Naime, kada je nemoguće detektovati zonu inhibicije prilikom korišćenja *metode difuzije* na agarnoj ploči, ali na uzorku nema vidljivih kolonija mikroorganizama, pretpostavlja se da uzorak poseduje sposobnost inhibicije u kontaktu, tj. van zone kontakta koncentracija biocidnog sredstva je ispod minimalne inhibitorne koncentracije (MIC) [135,178]. *Siedenbiedel* i *Tiller* [178] su istakli da se površine koje su kontaktno aktivne često smatraju samodeaktivirajuće zato što se ubijeni mikrobi mogu "prilepiti" za aktivan biocidni sloj, a pristigli živi mikrobi mogu se razmnožavati na račun ubijenih mikroba. Ipak, u ovom slučaju, kod uzoraka viskoze sa vezanim bakrom izmerene su i zone difuzije, što ukazuje na mogućnost da živi mikrobi mogu biti odbijeni od biološki aktivne površine i samodeaktivirajući efekat može biti izbegnut [173].

Uprkos očekivanjima, uzorci viskoze sa bakrom nisu pokazali značajan antifungalni efekat. Nakon tretiranja i daljim starenjem, aktivnost prema *C. albicans* se uopšte ne menja. Sa druge strane, nakon tretiranja i daljim starenjem, postoje značajne promene u zonama difuzije prema ispitivanim bakterijama. Kao što se može videti iz tabele 7.16. odmah nakon modifikovanja postoji povećana zona difuzije u eksperimentu sa bakterijom *S. aureus*, dok se daljim starenjem zona difuzije smanjuje. Najmanje zona

difuzije prema obe ispitivane bakterije zabeležene su upravo kod uzoraka koji su pre sorpcije jona bakra starili 7 dana nakon modifikovanja. Ovo je direktna posledica predloženog mehanizma starenja iz poglavlja 7.7.2. gde je pretpostavljeno, na osnovu rezultata sorpcije jona, da tokom 7 dana starenja dolazi do generisanja maksimalne količine COOH grupa i da se tada bakar vezuje za celulozu i preko hidroksilnih i preko karboksilnih grupa. Imajući u vidu da su jon-dipol interakcije između jona bakra i OH grupa slabije od jon-jon interakcije dve deprotonovane COOH grupe sa jednim jonom bakra Cu^{2+} , očekivano je da starenjem dolazi do čvršćeg vezivanja jona bakra za celulozno vlakno. Ovo je uzrokovalo i smanjene zone difuzije oko uzoraka, jer se bakar teže otpušta sa površine materijala, odnosno u slučaju vezivanja za COOH grupe potrebno je da se raskinu istovremeno dve jonske veze. Suprotno ovome, da bi se otpustio jon Ag^+ , potrebno je da se raskine samo jedna jonska veza pa su stoga, u slučaju uzoraka sa srebrom, prisutne i veoma široke zone inhibicije.

Svakako, prilikom tumačenja i predviđanja aktivnosti materijala sa vezanim biocidnim jonima, potrebno je sagledati i aspekt afiniteta biocidnih preparata prema ćelijama mikroorganizama. Prema literaturnom izvoru [178], otpuštanje biocidnog agensa u okolinu zavisi od jačine veze biocid-supstrat. Znajući da se joni srebra i bakra vezuju za DBD modifikovanu celulozu preko interakcije sa kiseoničnim grupama, uglavnom jonskim vezama, očekivano bi bilo da se antimikrobna aktivnost ispolji samo kroz kontaktnu inhibiciju. Međutim, postojanje širokih zona inhibicije u slučaju uzoraka viskoze sa srebrom i širokih zona difuzije kod uzoraka sa bakrom, potvrđuje da se antimikrobna aktivnost ostvaruje i preko mehanizma difuzije, odnosno otpuštanja jona sa površine materijala. Otpuštanje jona Ag^+ i Cu^{2+} sa viskoze je verovatno posledica visokog afiniteta ovih jona prema grupama na površini ćelije mikroorganizama [142,148] što je dovoljno da se prevaziđe jačina veze jon-celuloza. Sa druge strane, kako je već rečeno u teorijskom delu, treba uzeti u obzir i da je deo jona fizički deponovan u vlaknu, iako je primarni mehanizam vezivanja preko hemijskih veza. Iz tih razloga je ispitana i antimikrobna aktivnost nakon pranja i rezultati su prikazani u tabeli 7.17. Antimikrobna aktivnost je prisutna i nakon pranja, s tim što je izraženija kod svih uzoraka nakon 1 ciklusa u poređenju sa 3 ciklusa pranja. Uzorci viskoze sa vezanim srebrom su najaktivniji prema *S. aureus* kao što su bili i pre pranja.

Tabela 7.17. Postojanost na pranje antimikrobne obrade uzoraka nemodifikovane i viskoze (CV) modifikovane jonima srebra i bakra u različitim vremenima nakon modifikovanja DBD-em

		Širina zone inhibicije, mm					
		<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>C. albicans</i>	
Broj ciklusa pranja		1	3	1	3	1	3
Oznaka uzorka	Vreme starenja, dani						
CV + Ag ⁺	/	0.75	0.25	0.5	0.2	0.75	0
CV + AirZ _{IV} + Ag ⁺	0	0.25	0.25	0.25	0.2	1	0
CV + AirZ _{IV} + Ag ⁺	1	0.5	0.5	0.5	0.2	0.75	0.1
CV + AirZ _{IV} + Ag ⁺	7	1	1	0.5	0.25	0.75	0.25
CV + AirZ _{IV} + Ag ⁺	14	1.25	1	1	0.5	1.25	0.25
CV + AirZ _{IV} + Ag ⁺	21	1.25	1	1	0.5	1	0
CV + Cu ²⁺	/	CI*	0	CI	0	CI	0
CV + AirZ _{IV} + Cu ²⁺	/	CI	CI	CI	CI	CI	CI

*Inhibicija u zoni kontakta

Takođe, sa starenjem, antimikrobna aktivnost je veća, što je verovatno posledica većeg sadržaja jona srebra u uzorcima pre pranja. U slučaju gljivice *C. albicans*, uzorci nakon 3 ciklusa pranja nisu više pokazivali antimikrobnu aktivnost ili je ona bila vrlo mala, dok je aktivnost prema bakterijama ostala izražena. Interesantno je da je u slučaju viskoze sa srebrom, od svih ispitivanih uzoraka, najlošiju postojanost prema pranju ispoljio uzorak kod koga je sorpcija srebra urađena odmah nakon tretmana DBD-em, čak i u poređenju sa uzorkom koji pre sorpcije nije bio tretiran DBD. Ispitivanje postojanosti antimikrobne aktivnosti uzoraka viskoze sa bakrom je pokazala da uzorci posle pranja više ne ispoljavaju inhibiciju kroz zone difuzije, već samo kontaktnu inhibiciju i nije nađena nikakva razlika između uzoraka tretiranih jonima bakra u različitim vremenima nakon obrade plazmom. Iz tih razloga u tabeli su dati samo rezultati za uzorak koji je pre sorpcije bakra tretiran DBD-em i upoređen sa uzorkom koji nije tretiran DBD. Kao što se može videti, kod uzorka modifikovanog DBD-em i bakrom, kontaktna inhibicija postoji i nakon 3 ciklusa pranja, dok kod polaznog uzorka sa bakrom, kontaktna inhibicija posle 3 ciklusa nije zabeležena. Ovo potvrđuje

pretpostavku da se pre modifikovanja DBD-em bakar vezuje za celulozu isključivo slabim jon – dipol ili *Van der Waals*-ovim vezama, dok se nakon modifikovanja DBD-em, bakar vezuje delom i za deprotonovane COOH grupe jakim jonskim vezama te ostaje vezan i nakon pranja.

Starenje nakon obrade plazmom je uticalo i na antimikrobnu aktivnost pamučnih uzoraka sa vezanim jonima srebra i bakra i rezultati antimikrobne aktivnosti prikazani su u tabeli 7.18.

Tabela 7.18. Zavisnost antimikrobne aktivnosti uzoraka pamuka (Co) sa vezanim jonima srebra i bakra od vremena starenja nakon obrade plazmom

Oznaka uzorka	Vreme starenja, dani	Širina zone inhibicije, mm		
		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
Co	/	/	/	/
Co + Ag ⁺	/	1,75	1,5	1
Co + AirZ _{IV} + Ag ⁺	0	2,25	1,75	1,75
Co + AirZ _{IV} + Ag ⁺	1	2	0,75	0,75
Co + AirZ _{IV} + Ag ⁺	7	2	1,5	1,5
Co + AirZ _{IV} + Ag ⁺	14	2	1,75	1,75
Co + AirZ _{IV} + Ag ⁺	21	1,5	0,5	0,5
Co + Cu ²⁺	/	/	CI*	/
Co + AirZ _{IV} + Cu ²⁺	0	/	CI	CI
Co + AirZ _{IV} + Cu ²⁺	1	/	CI	CI
Co + AirZ _{IV} + Cu ²⁺	7	/	CI	CI
Co + AirZ _{IV} + Cu ²⁺	14	/	CI	CI
Co + AirZ _{IV} + Cu ²⁺	21	/	CI	CI

*Inhibicija u zoni kontakta

Kao što se vidi iz priloženog, dobijeni su drugačiji rezultati kod pamuka u odnosu na prethodno prikazane rezultate zabeležene kod viskoze. Kod pamuka je najveća aktivnost zabeležena u uzorcima gde je sorpcija srebra urađena odmah nakon tretiranja plazmom. Daljim starenjem uzoraka, dolazi do blagog pada u širini zone inhibicije i čak je najmanja zona, prema svim mikroorganizmima zabeležena kod uzoraka koji su stari 21 dan pre nego što je urađena sorpcija jona. Najveća antimikrobna aktivnost, dobijena starenjem uzoraka, dobijena je prema *S. aureus* dok su aktivnosti prema *E. coli* i *C.*

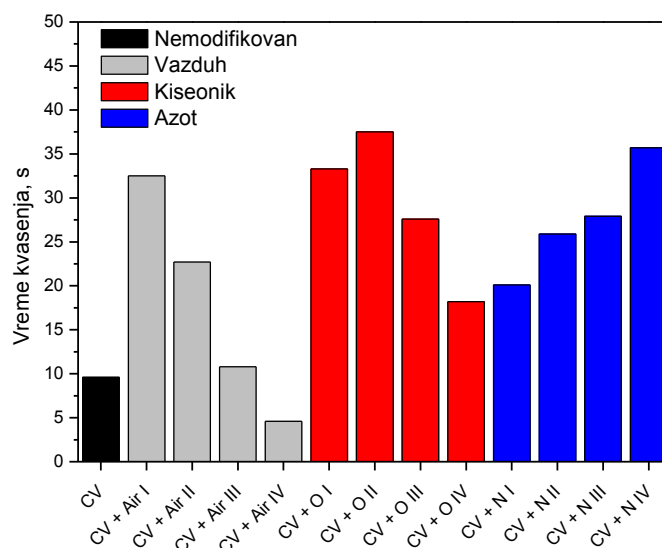
albicans praktično iste. Za razliku od uzoraka viskoze, u slučaju pamuka nije nađena korelacija između antimikrobne aktivnosti i širina zone inhibicije prema pomenutim bakterijama, verovatno iz razloga što promene u sadržaju jona srebra nastale starenjem, nisu izražene. Takođe i kod uzoraka pamuka sa vezanim bakrom, nema zabeleženih zona difuzije, već samo kontaktne inhibicije prema *E. coli* i *C. albicans* koja se ne menja sa starenjem. Antibakterijska aktivnost prema *S. aureus* nije zabeležena ni kod jednog uzorka pamuka sa vezanim bakrom. Prikazani rezultati za pamuk govore u prilog pretpostavci da je tokom tretiranja plazmom prvenstveno postignuto čišćenje površine pamučnih vlakana, za razliku od viskoze gde je izraženija funkcionalizacija površine, koja se i menja tokom starenja.

Rezultati prikazani u ovom poglavlju su veoma bitni sa aspekta pripreme celuloznih materijala za buduću primenu. Pokazano je da efekat starenja nakon modifikovanja plazmom ne sme biti zanemaren već mora biti sastavni deo istraživanja koja se bave ovom problematikom. Kako je pokazano, starenje, posebno u slučaju vlakana viskoze, može značajno uticati na antimikrobnu aktivnost i u smislu pokazane selektivnosti prema različitim patogenima i u smislu postojanosti obrade. Ovi rezultati čine istraživanje uticaja obrade plazmom na svojstva i ponašanje celuloznih materijala kompleksnijim i interesantnijim, usled pokazane selektivnosti antimikrobne aktivnosti koja se može kontrolisati starenjem nakon obrade plazmom.

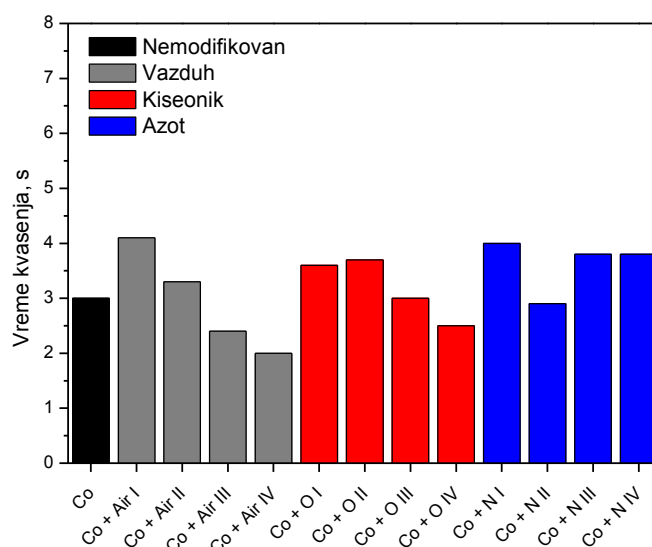
8. MODIFIKOVANJE CELULOZNIH VLAKANA DIELEKTRIČNIM BARIJERNIM PRAŽNENJEM U VAZDUHU, KISEONIKU I AZOTU (UREĐAJ II)

8.1. Kvašenje i sorpciona svojstva modifikovanih celulozних vlakana

Modifikovanje DBD-em u vazduhu (uređaj I) pri većim energijama pražnjenja (do 14,4 J·cm⁻²) dovelo je do poboljšanja sorpcionih svojstava celulozних vlakana. Međutim, pri korišćenju male energije (1,8 J·cm⁻²) zabeleženo je izvesno pogoršanje sorpcionih svojstava, kao što je opisano u poglavlju 7.7.1. Kako iz tehničkih razloga nije bilo moguće postići manju energiju pražnjenja u pomenutom uređaju, niti ispitati uticaj pražnjenja u različitim gasovima na sorpciona svojstva celulozних vlakana, celulozni uzorci su tretirani u DBD uređaju II. Prilikom tretiranja korišćene su niske vrednosti energije pražnjenja i vazduh, kiseonik ili azot kao radni gas. Odmah nakon modifikovanja plazmom, ispitana je sposobnost kvašenja vlakana viskoze i pamuka, i rezultati su prikazani na slikama 8.1. i 8.2. Parametri korišćeni prilikom modifikovanja i odgovarajuće oznake uzoraka predstavljeni su u tabeli 5.1.

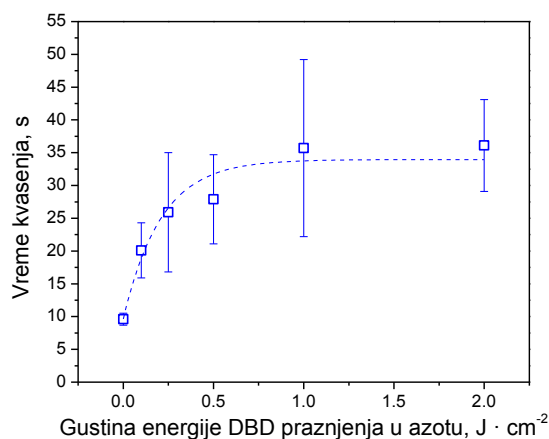


Slika 8.1. Promena brzine kvašenja viskoze (CV) u zavisnosti od parametara DBD-a u vazduhu, kiseoniku i azotu (uređaj II)



Slika 8.2. Promena brzine kvašenja pamuka (Co) u zavisnosti od parametara DBD-a u vazduhu, kiseoniku i azotu (uređaj II)

Na slikama se može uočiti vrlo neobičan trend promene kvašenja uzoraka viskoze i pamuka u zavisnosti od energije pražnjenja i korišćenog radnog gasa. U slučaju viskoze, tretiranje vrlo malim energijama pražnjenja dovodi do povećanja vremena kvašenja, tačnije smanjenja hidrofilitnosti. U početnim uslovima modifikovanja, kada su korišćene male energije pražnjenja, $0,1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ u kiseoniku i azotu i $0,16 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ u vazduhu, najveće povećanje vremena kvašenja je postignuto tretiranjem u kiseoniku, a najmanje u vazduhu. Daljim povećanjem energije pražnjenja, u slučaju kiseonika i vazduha dolazi do postepenog smanjenja vremena kvašenja i povećanja hidrofilitnosti, dok u slučaju azota postoji dalje povećanja vremena kvašenja. Isti rezultat je dobijen i za pamuk, međutim potrebno je naglasiti da su kod pamuka, ove promene daleko manje i da se kreću u rasponu od nekoliko sekundi, za razliku od viskoze gde su zabeležene promene deset puta veće (u rasponu od 10 s do 40 s). Korišćenjem najdužeg vremena tretiranja u svakom gasu, trend smanjenja brzine kvašenja je isti za obe vrste celuloznih uzoraka, azot > kiseonik > vazduh. Ovo je jasan pokazatelj da tretiranjem u azotu dolazi do smanjenja hidrofilitnosti, odnosno povećanja hidrofobnosti celuloznih uzoraka. Ova promena je najizraženija u slučaju viskoze, stoga je detaljnije ispitana hidrofobnost viskoze modifikovane DBD-em u azotu. Prvi korak je bio da se ispita uticaj dodatnog povećanja energije pražnjenja DBD-em u azotu na uzorke viskoze (slika 8.3.).



Slika 8.3. Vreme kvašenja uzoraka viskoze tretiranih plazmom u azotu (uređaj II) pri različitim gustinama energije plazme

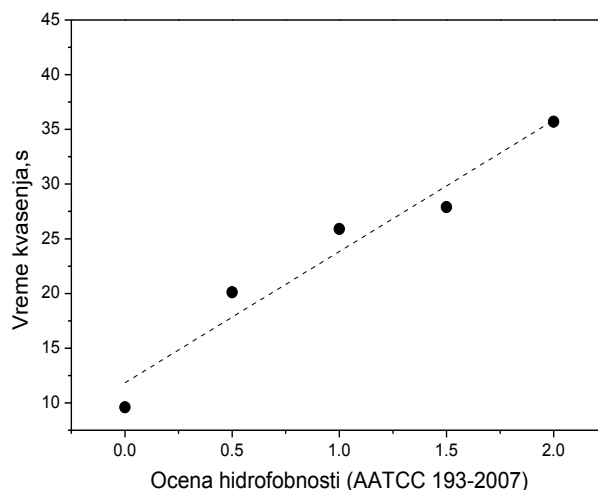
Kao što se vidi sa slike, dalje povećanje energije preko 1 J·cm⁻² (preko 180s modifikovanja) nije dovelo do ponovnog skoka u vremenu kvašenja. Kako je pri energiji pražnjenja od 2 J·cm⁻² (360 s modifikovanja) vreme kvašenja u proseku nepromenjeno u odnosu na korišćenje 1 J·cm⁻² (180 s modifikovanja), dalja ispitivanja nisu rađena na uzorcima modifikovanim 360 s jer je, iz praktičnih razloga, vreme obrade predugačko. Kako bi se potvrdio hidrofobni efekat, urađeno je ocenjivanje stepena hidrofobnosti na uzorcima viskoze tretiranim DBD-em u azotu prema standardu AATCC 193-2007 i rezultati su prikazani u tabeli 8.1.

Tabela 8.1. Rezultati ocene stepena hidrofobnosti uzoraka viskoze modifikovanih DBD-em u azotu (uređaj II) prema standardu AATCC 193-2007;

Energija DBD pražnjenja u N ₂ , J·cm ⁻²	Sadržaj mešavine voda/izopropil (v/v)				Ocena
	100/0 (ocena 0)	98/2 (ocena 1)	95/5 (ocena 2)	90/10 (ocena 3)	
0	*	-	-	-	0
0,10	+	+/-	-	-	0.5
0,25	+	+	-	-	1
0,50	+	+	+/-	-	1.5
1,00	+	+	+	-	2

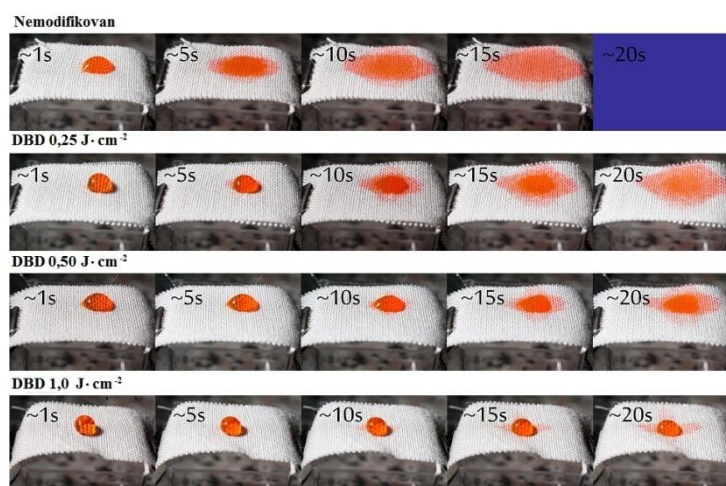
* znak “-“ označava da se uzorak pokvasio ispitivanom tečnošću, znak “+” označava da se uzorak nije pokvasio u zadatom vremenu

Iz rezultata se može zaključiti da postepeno povećanje energije pražnjenja DBD-a u azotu zaista dovodi do povećanja hidrofobnosti viskoze. Na slici 8.4. prikazana je korelacija između vremena kvašenja i ocene hidrofobnosti i dobijena je veoma dobra vrednost linearnog fitovanja i koeficijenta determinacije $R^2 = 93,6 \%$ što pokazuje da su obe metode pogodne za određivanje hidrofobnosti tekstilnih uzoraka.

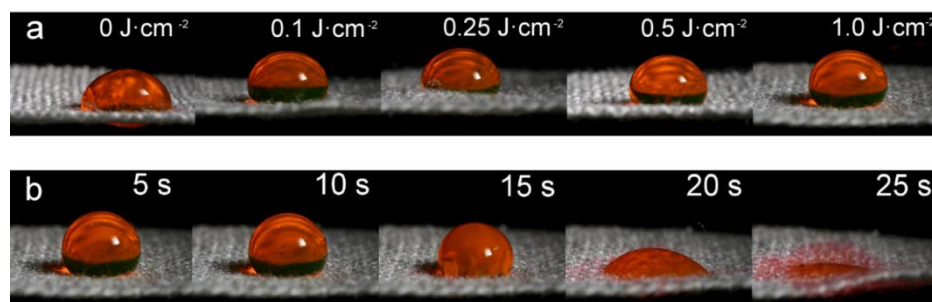


Slika 8.4. Korelacija između vremena kvašenja uzoraka viskoze modifikovanih DBD-em u azotu (uređaj II) određen metodom AATCC 79-2007 i ocene hidrofobnosti prema standardu AATCC 193-2007

Prilikom kvašenja urađene su i fotografije toka kvašenja (slika 8.5. i 8.6.).



Slika 8.5. Fotografije toka kvašenja uzoraka viskoze obojenom vodenom kapi za različite uslove modifikovanja u plazmi u azotu (uređaj II)



Slika 8.6. a) Obojene kapi na površini uzoraka viskoze tretiranih DBD-em u azotu koristeći različite gustine energije pražnjenja fotografisane odmah nakon spuštanja kapi na površinu uzorka; b) vremenski tok kvašenja viskoze tretirane DBD-em u azotu (uređaj II) pri energiji pražnjenja od 1 J·cm⁻²

Sa fotografija na slici 8.6. određen je statički ugao kvašenja, CA, i utvrđeno je povećanje ugla, od $84^\circ \pm 2^\circ$ za nemodifikovan uzorak do $129^\circ \pm 3^\circ$ za uzorak tretiran u azotu korišćenjem $1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ energije pražnjenja. Iz rezultata ocenjivanja stepena hidrofobnosti i očiglednog povećanja ugla kvašenja, može se zaključiti da tretiranje viskoze u plazmi u azotu dovodi do smanjenja površinske energije.

Pored kvašenja, ispitana je i vlažnost svih celuloznih uzoraka, odnosno sadržaj vlage uzoraka nakon modifikovanja DBD-em u različitim gasovima i rezultati su predstavljeni u tabeli 8.2.

Tabela 8.2. Sadržaj vlage (w) viskoze (CV) i pamuka (Co) u zavisnosti od uslova modifikovanja plazmom u DBD uređaju II

Energija pražnjenja u DBD, J·cm ⁻²	w, %					
	Vazduh		Kiseonik		Azot	
	CV	Co	CV	Co	CV	Co
0	8,09 ± 0,24	4,67 ± 0,41	8,09 ± 0,24	4,67 ± 0,41	8,09 ± 0,24	4,67 ± 0,41
0,10 (0,16)*	8,04 ± 0,74	5,48 ± 0,30	8,14 ± 0,06	4,50 ± 0,59	8,35 ± 0,03	5,11 ± 0,13
0,25 (0,40)	8,22 ± 0,16	6,91 ± 0,04	8,60 ± 0,17	4,08 ± 0,51	8,50 ± 0,33	5,17 ± 0,01
0,50 (0,80)	8,61 ± 0,48	5,86 ± 0,04	8,69 ± 0,01	4,45 ± 0,01	8,63 ± 0,15	5,26 ± 0,45
1,00 (1,60)	8,55 ± 0,13	5,60 ± 0,50	7,63 ± 0,04	5,28 ± 0,01	8,11 ± 0,42	4,89 ± 0,04

* Vrednost u zagradi odgovara energiji pražnjenja u vazduhu

Promene sadržaja vlage pri korišćenju različitih gasova prate različite trendove kod viskoze i pamuka. Pri korišćenju vazduha kao radnog gasa, kod viskoze nisu zabeležene značajne promene, a kod pamuka je izmeren porast sadržaja vlage sa povećanjem energije pražnjenja, od 4,67 % ± 0,41 % do 5,60 % ± 0,50 %, pri čemu se dostiže maksimum pri energiji od 0,40 J·cm⁻², 6,91 % ± 0,04 %. Kada je korišćen kiseonik kao radni gas, primećeno je da su trendovi promene kod pamuka i viskoze potpuno suprotni. Pri energijama pražnjenja pri kojima dolazi do povećanja sadržaja vlage kod viskoze, kod pamuka se vrednosti smanjuju i obrnuto. Pri energiji pražnjenja od 1 J·cm⁻², dobija se najniža vrednost za viskoznu 7,63 % i najviša za pamuk 5,28 %. Suprotno trendu dobijenom kada se koristi kiseonik, ponašanje viskoze i pamuka je skoro identično kada je azot korišćen prilikom pražnjenja. Oba vlakna dostižu maksimum sadržaja vlage kada je energija pražnjenja 0,5 J·cm⁻² (kod viskoze 8,63 % ± 0,15 % a kod pamuka 5,26 % ± 0,45 %), međutim, imajući u vidu standardnu devijaciju rezultata, kod pamuka je ovaj maksimum manje izražen. Povećanjem energije pražnjenja tokom tretmana u azotu, vrednost sadržaja vlage blago opada kod oba vlakna.

Uz sadržaj vlage, ispitana je promena sposobnosti zadržavanja vode i rezultati su prikazani u tabeli 8.3. Iz podataka u tabeli se primećuje da su promene izraženije kod oba vlakna u poređenju sa rezultatima dobijenim prilikom modifikacije u DBD uređaju I (poglavlje 7.1.). Korišćenjem vazduha, dobija se maksimum sposobnosti zadržavanja vode kod viskoze, dok je kod pamuka zabeležen izvestan pad u SZV vrednosti.

Tabela 8.3. Sposobnost zadržavanja vode (SZV) viskoze (CV) i pamuka (Co) u zavisnosti od uslova modifikovanja plazmom u DBD uređaju II

Energija pražnjenja u DBD, J·cm ⁻²	SZV, %					
	Vazduh		Kiseonik		Azot	
	CV	Co	CV	Co	CV	Co
0	62 ± 3	24 ± 8	62 ± 3	24 ± 8	62 ± 3	24 ± 8
0,10 (0,16)*	64 ± 2	18,7 ± 0,1	56 ± 2	23,2 ± 0,1	57,6 ± 0,1	23 ± 2
0,25 (0,40)	57,2 ± 0,1	23 ± 2	61,0 ± 0,6	20 ± 1	59 ± 2	26 ± 3
0,50 (0,80)	57,6 ± 0,4	23 ± 2	58 ± 1	24,2 ± 0,7	60 ± 2	19 ± 2
1,00 (1,60)	63 ± 1	21,6 ± 0,8	58 ± 2	23,9 ± 0,7	58 ± 2	24,2 ± 0,9

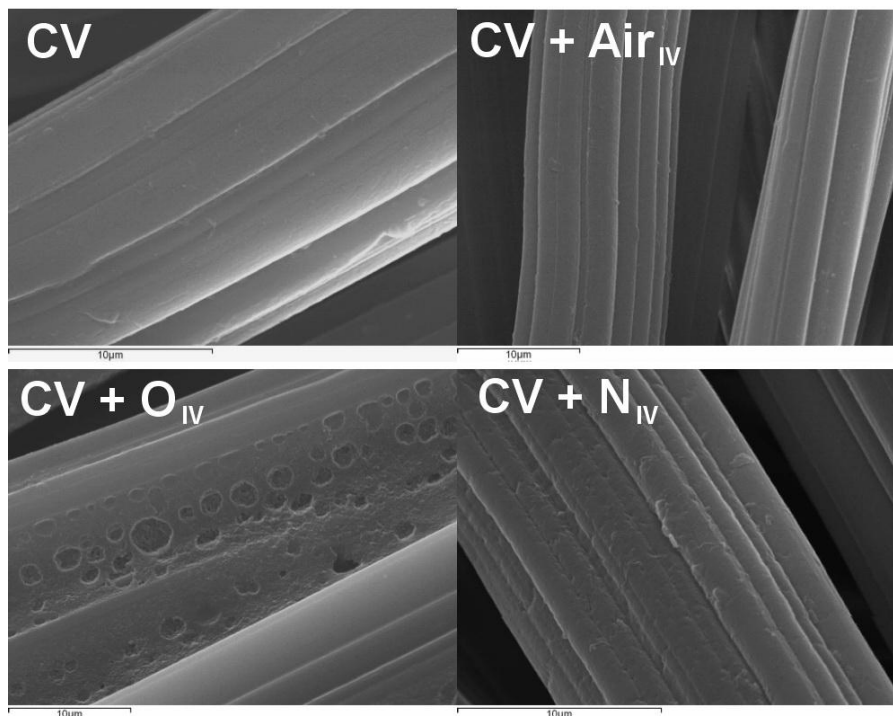
* Vrednost u zagradi odgovara energiji pražnjenja u vazduhu

Korišćenjem kiseonika, sposobnost zadržavanja vode se smanjuje kod viskoze, a kod pamuka ostaje praktično nepromenjena. Isti trend se dobija korišćenjem azota kao radnog gasa. Može se zaključiti iz priloženih rezultata, da tretiranje DBD-em u različitim gasovima dovodi do promena koje utiču na sorpciona svojstva viskoze i pamuka. Kvašenje, sorpcija vlage i sposobnost zadržavanja vode u celuloznim vlaknima zavise od dostupnosti njihovih amorfnih područja za interakciju sa molekulima vode i hidroksilnih grupa u njima [8-10]. Uopšteno posmatrano, tretiranje u DBD uređaju II očigledno dovodi do intenzivnog smanjenja sorpcionih svojstava vlakana viskoze i nešto slabijih promena kod pamučnih vlakana. Ovi rezultati su posledica promena hemijske strukture površine kao i morfologije uzoraka, kako će biti prikazano u nastavku. Manji intenzitet promena zabeležen kod pamučnih vlakana je verovatno posledica prvenstveno efekta uklanjanja nečistoća sa površine pamuka, jer kao što je već naglašeno, u radu je korišćena neobrađena pamučna tkanina. Sa druge strane, tretiranjem u DBD-u se postiže funkcionalizacija vlakana viskoze i intenzivnija promena njihovih svojstava. Za dalje analize, korišćeni su uzorci modifikovani u sva tri gasa koristeći najveće energije pražnjenja, odnosno najduža vremena obrade, prema tabeli 5.1.

8.2. Morfološke karakteristike modifikovanih celuloznih vlakana

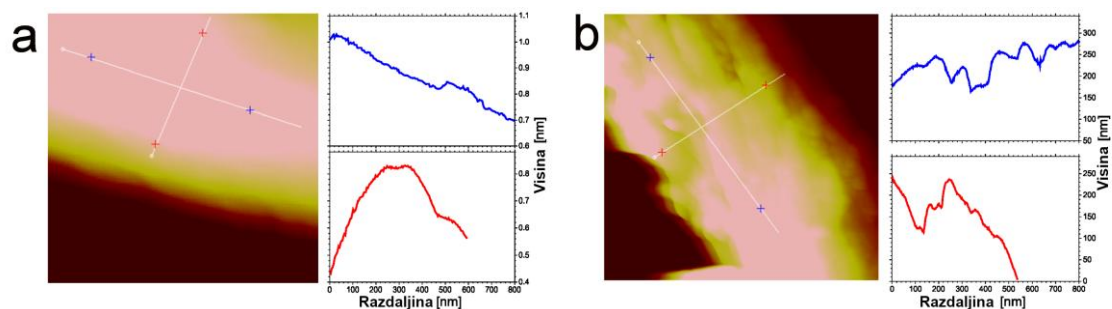
Morfološke karakteristike uzoraka viskoze ispitivane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom posle tretiranja u DBD uređaju II u različitim gasovima i rezultati su prikazani na slici 8.7. pri čemu su najizraženije promene uočene kod vlakana tretiranih u azotu i kiseoniku. Na vlaknu viskoze nakon tretiranja u vazduhu (CV + Air_{IV}) nema izraženih promena morfologije, površina vlakna je čista kao i pre modifikovanja. Međutim, nakon tretiranja plazmom u kiseoniku (uzorak CV + O_{IV}), došlo je do pojave oštećenja na vlaknima tačnije kratera različitih veličina. Ova pojava se javlja periodično na celom ispitivanom uzorku. Krateri, odnosno pukotine se pojavljuju na mestima gde je deo vlakna izgubio svoju vlaknastu formu. Imajući u vidu da je pražnjenje u kiseoničnoj plazmi filamentarne prirode [46], i da je poznato da DBD u kiseoniku uzrokuje nagrivanje i ablaciju površine [65], nastale pukotine su verovatno

posledica postojanja mikrokanala u pražnjenju koji su doveli do fizičke degradacije na određenim mestima na vlaknu.



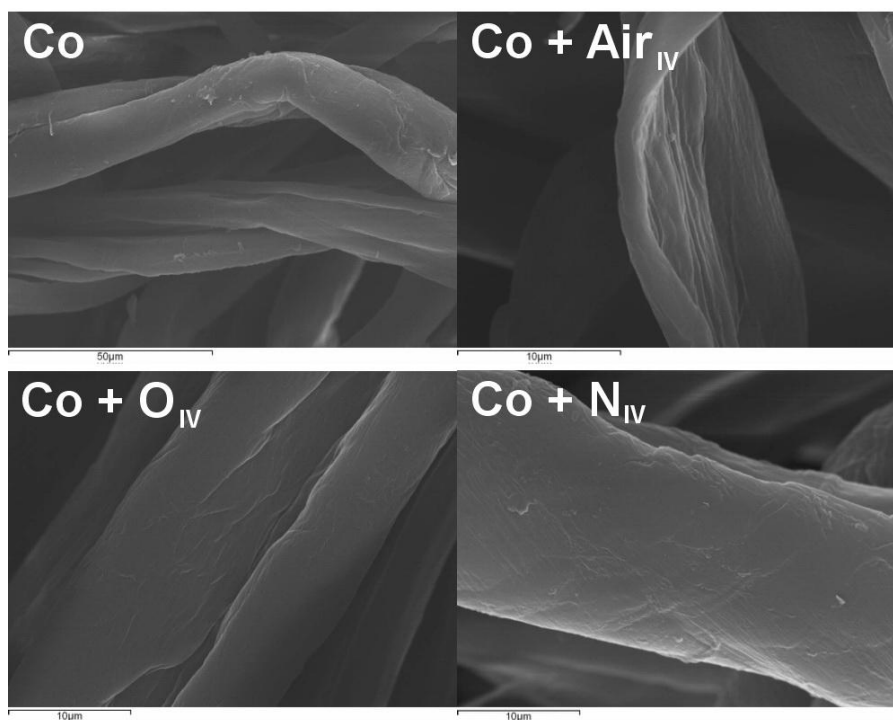
Slika 8.7. SEM mikrofotografije nemodifikovane viskoze (CV), viskoze modifikovane u vazduhu ($CV + Air_{IV}$) ($1,6 J \cdot cm^{-2}$), viskoze modifikovane u kiseoniku ($CV + O_{IV}$) ($1,0 J \cdot cm^{-2}$) i viskoze modifikovane u azotu ($CV + N_{IV}$) ($1,0 J \cdot cm^{-2}$)

Modifikovanjem u azotu (uzorak $CV + N_{IV}$) ne dolazi do degradacije vlakana kao korišćenjem plazme u kiseoniku, ali se povećava hrapavost i javlja se izmenjena morfologija u odnosu na nemodifikovan uzorak viskoze. Povećana hrapavost je potvrđena i AFM merenjem uzoraka pre i nakon modifikovanja DBD-em u azotu (slika 8.8.) i može se zaključiti da je ovaj rezultat posledica intenzivnog nagrizanja površine vlakana viskoze tokom DBD pražnjenja, a koje ne dovodi do promena u unutrašnjosti vlakana.



Slika 8.8. AFM mikrofotografije i odgovarajuća hrapavost za a) nemodifikovanu viskozu b) viskozu modifikovanu DBD-em u azotu (energija pražnjenja $1,0 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Rezultati ispitivanja uticaja DBD pražnjenja u različitim gasovima na morfologiju pamučnih vlakana prikazani su na slici 8.9.

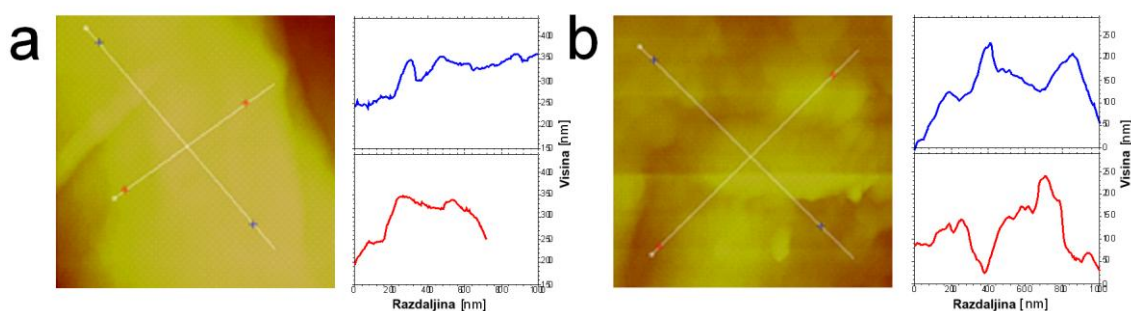


Slika 8.9. SEM mikrofotografije nemodifikovanog pamuka (Co), pamuka modifikovanog u vazduhu (Co + Air_{IV}) ($1,6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$), pamuka modifikovanog u kiseoniku (Co + O_{IV}) ($1,0 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) i pamuka modifikovanog u azotu (Co + N_{IV}) ($1,0 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Kod pamučnog vlakna modifikovanog u vazduhu (Co + Air_{IV}) nisu zabeležene značajne promene u morfologiji površine u odnosu na nemodifikovan uzorak. Kada je korišćen kiseonik kao radni gas primećeno je da su vlakna čistija i da je površina glatka, što je

potvrda da se tokom plazma pražnjenja u kiseoniku postiže čišćenje površine pamučnih vlakana ($Co + O_{IV}$). Za razliku od viskoze, kod pamuka nisu zabeležena oštećenja na vlaknima, a čišćenje površine je postignuto upravo ablacijom i nagrivanjem nečistoća. Nakon modifikovanja u azotu ($Co + N_{IV}$), kod pamuka je takođe, kao i kod viskoze, primećeno povećanje hrapavosti koje je potvrđeno AFM merenjima (slika 8.10.).

Iz priloženih rezultata se može zaključiti da korišćenjem DBD uređaja II, najmanji uticaj na morfologiju površine je zabeležen pri korišćenju vazduha kao radnog gasa. Korišćenjem kiseonika, dolazi do značajnog čišćenja i uklanjanja površinskih slojeva pamučnih vlakana, a kod viskoze ova obrada dovodi do oštećenja i degradacije vlakana na pojedinim mestima. Kako se pokazalo, uticaj azota je značajan sa aspekta izmene morfologije i povećanja hrapavosti kod oba vlakna što je posledica nagrivanja površine tokom DBD pražnjenja.



Slika 8.10. AFM mikrofotografije i odgovarajuća hrapavost za a) nemodifikovan pamuk b) pamuk modifikovan DBD-em u azotu (energija pražnjenja $1,0 J \cdot cm^{-2}$)

Povećana hrapavost na mikro i nano nivou, kao posledica plazma nagrivanja u azotu, prikazana na rezultatima dobijenim AFM metodom, ukazuje na jedan od mogućih uzroka smanjenja brzine kvašenja kod viskoze, odnosno povećanja hidrofobnosti. Nagrivanje plazmom i stvaranje povećane hrapavosti na materijalima može da dovede do smanjenja hidrofилности tako što se pri kontaktu sa vodom, u nano i mikroporama stvaraju zarobljeni vazdušni džepovi koji onemogućavaju interakciju površine sa vodom i dovode do smanjenja hidrofилности [179]. Na ovakvo ponašanje celuloznih vlakana, pored izmenjene morfologije, utiče i promena u hemijskom sastavu površine, što će biti prikazano u narednom poglavlju.

8.3. Strukturne i hemijske karakteristike modifikovanih celuloznih vlakana

8.3.1. XPS analiza površine modifikovanih celuloznih vlakana

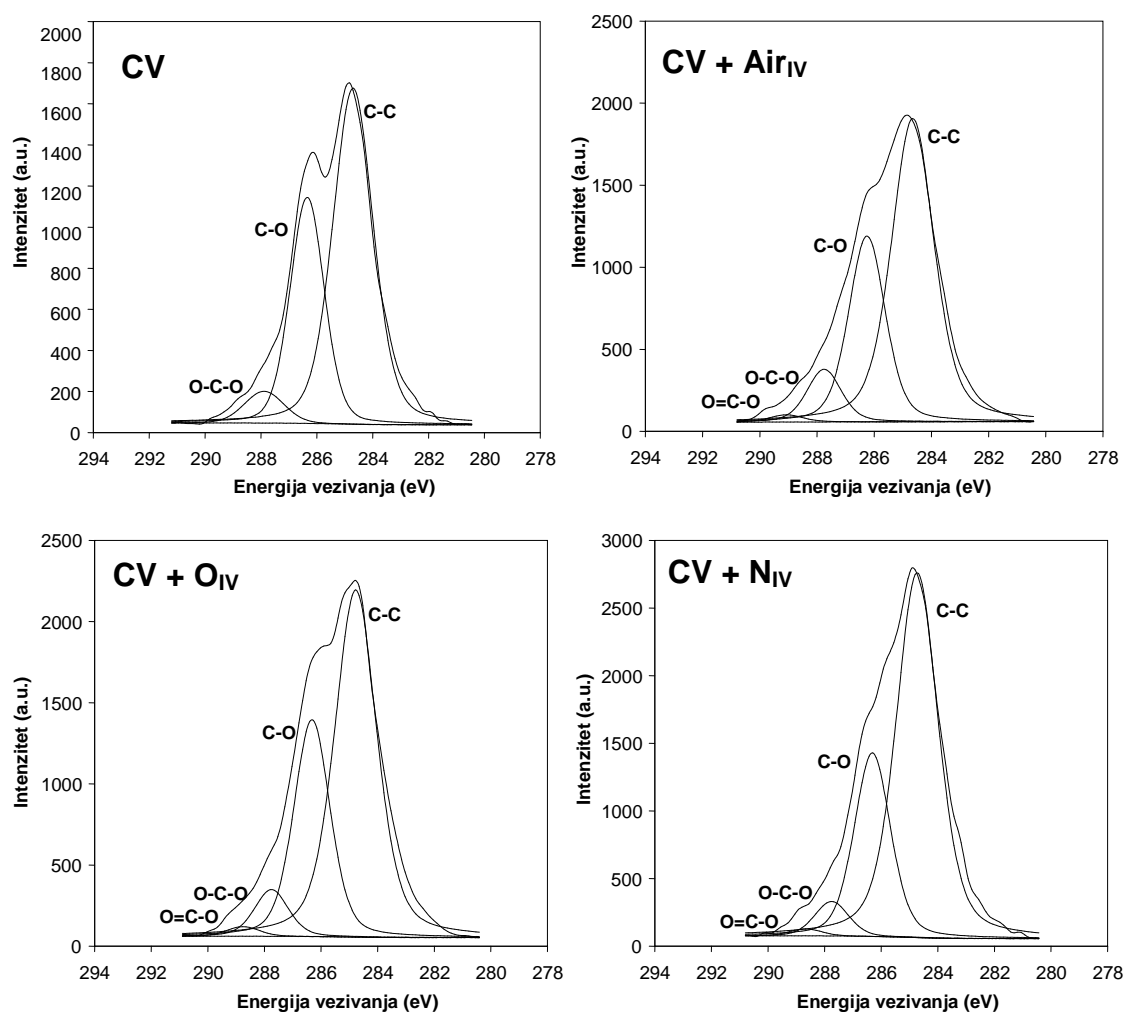
U prethodnim poglavljima je prikazano da su obrade DBD-em u različitim gasovima dovele do promena u sorpcionim svojstvima i morfologiji vlakana viskoze i pamuka. XPS analizom su ispitivane hemijske promene površine vlakana i rezultati su prikazani u tabeli 8.4. Rezultati pokazuju da tretiranje viskoze u vazduhu nije dovelo do značajne promene u ukupnom sadržaju ugljenika i kiseonika na površini pa je shodno tome i mala promena odnosa O/C. Korišćenjem kiseonika kao radnog gasa, intenzitet pika atomskog ugljenika se smanjuje, a kiseonika povećava. Ovo je uslovalo i malo povećanje O/C odnosa za 6 %. Korišćenjem pražnjenja u azotu, dolazi do porasta intenziteta C pika uz istovremeno smanjenje O pika i značajnog smanjenja O/C odnosa za oko 14 %. Ovim promenama bi se moglo objasniti smanjenje hidrofилности kod viskoze tretiranjem plazmom u azotu i povećano vreme kvašenja.

Tabela 8.4. Hemijski sastav površine vlakana viskoze (CV) i pamuka (Co) nakon modifikovanja DBD-em u različitim gasovima

Oznaka uzoraka	C (at%)	O (at%)	N (at%)	Si/P/S/Ca (at%)	O/C (at%)
CV	69,3	30,0	/	0,7	43,3
CV + Air _{IV}	69,5	29,5	/	1,1	42,4
CV + O _{IV}	67,8	31,1	/	1,1	45,9
CV + N _{IV}	71,8	26,6	0,6	1,0	37,1
Co	70,2	27,1	1,1	1,6	38,6
Co + Air _{IV}	67,0	29,7	1,4	2,1	44,3
Co + O _{IV}	69,8	26,0	2,0	2,3	37,2
Co + N _{IV}	65,1	30,9	1,5	2,5	47,5

Takođe, kod viskoze tretirane u N₂ DBD-u dolazi do pojave slabog pika atomskog azota, što je pokazatelj da je ovim postupkom uvedena i mala količina grupa koje sadrže azot. Radi dublje analize nastalih promena u funkcionalnim grupama površine viskoze, urađena je dekonvolucija C 1s spektara visoke rezolucije (slika 8.11.) Analizom spektara se uočava da dolazi do značajne promene u C – O komponenti koja odgovara energiji veze hidroksilnih (-OH) grupa u celulozi. Takođe, korišćenjem sva tri radna

gasa prilikom DBD pražnjenja, dolazi do pojave novog pika na 288,8 eV koji odgovara energiji veze karboksilnih (-COOH) grupa celuloze. Tabelarni prikaz intenziteta komponentata C 1s spektara visoke rezolucije predstavljen je u tabeli 8.5. Kod sva tri modifikovana uzorka viskoze dolazi do smanjenja C – O komponente, i to 16 %, 13 % i 24 % korišćenjem vazduha, kiseonika i azota, respektivno. Istovremeno dolazi i do povećanja C1, C2 i C3 komponentata, odnosno C – C (C – H) veza, karbonilnih (-C=O) i karboksilnih (-COOH) grupa. Korišćenjem vazduha zabeleženo je i najveće povećanje karbonilnih grupa na površini vlakana, 54 %.



Slika 8.11. C 1s spektri visoke rezolucije za viskozu (CV), viskozu tretiranu DBD-em u vazduhu (CV + Air_{IV}), viskozu tretiranu DBD-em u kiseoniku (CV + O_{IV}) i viskozu tretiranu DBD-em u azotu (CV + N_{IV})

Tabela 8.5. Intenziteti pikova različitih vrsta veza ugljenik – kiseonik dobijeni dekonvolucijom C 1s spektara uzoraka viskoze (CV)

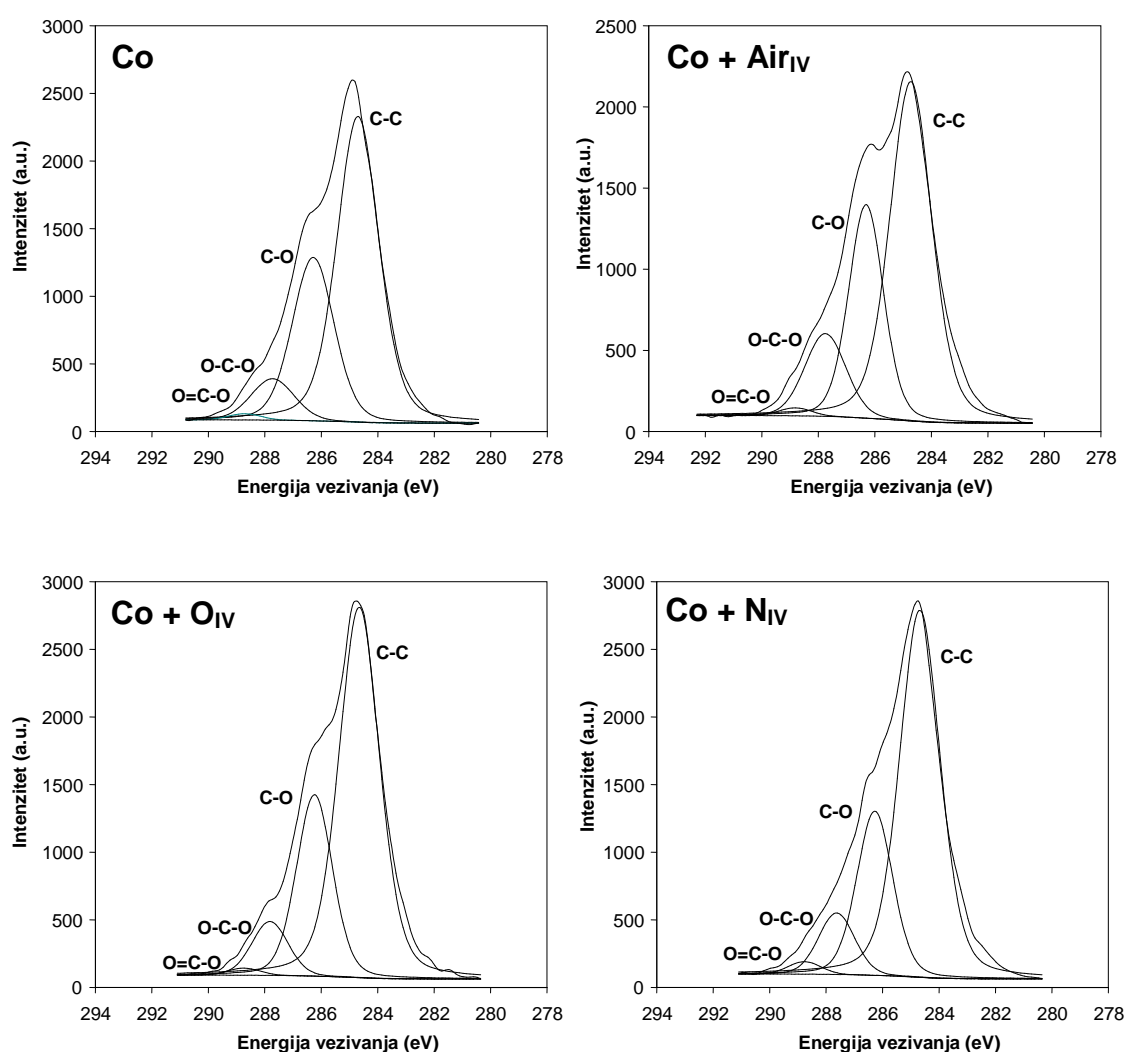
Oznaka uzoraka	C1 (C – C) (284,8 eV)	C2 (C – O) (286,3 eV)	C3 (O – C – O) (287,7 eV)	C4 (O = C – O) (288,8 eV)
CV	58,5	36,3	5,2	/
CV + Air _{IV}	60,4	30,5	8,0	1,1
CV + O _{IV}	61,1	31,4	6,3	1,1
CV + N _{IV}	67,4	27,6	4,6	0,4

Iz prikazanih rezultata se može zaključiti da modifikovanje DBD-em u vazduhu pri maloj energiji pražnjenja dovodi do oksidacije hidroksilnih (-OH) grupa u vlaknima viskoze u najvećoj meri do karbonilnih (-C=O) i nešto manjoj do karboksilnih (-COOH) grupa. Korišćenjem kiseonika kao radnog gasa postiže se isti ali manje izraženi efekat. Kod viskoze tretirane u azotu dolazi do povećanja C1 komponente, uz istovremeno smanjenje i hidroksilnih, ali i karbonilnih grupa (komponente C2 i C3), dok je intenzitet novonastale komponente C4 vrlo mali. Može se zaključiti da modifikovanje viskoze DBD-em u azotu dovodi do uklanjanja značajnog dela OH grupa, a da se jedan deo karbonilnih, C=O, prevodi do COOH grupa na površini vlakna. Smanjenje C2 komponente koja odgovara OH grupama, uz istovremeno smanjenje ukupnog sadržaja kiseonika na površini (smanjenje O/C odnosa), govori u prilog činjenici da je uklanjanje OH grupa najverovatnije posledica uočenog efekta nagrivanja vlakna i može se smatrati glavnim uzrokom velikog povećanja vremena kvašenja viskoze prikazanog u poglavlju 8.1., jer je poznato da celuloza stupa u interakciju sa vodom preko hidroksilnih grupa [8].

U slučaju pamuka, zabeleženi su nešto drugačiji rezultati. Korišćenjem kiseonika nema značajnijih promena u hemijskom sastavu površine, međutim obradom DBD-em u vazduhu i azotu značajno se promenio O/C odnos u odnosu na nemodifikovani uzorak pamuka (tabela 8.4.). U oba slučaja je došlo do povećanja sadržaja atomskog kiseonika i smanjenja sadržaja atomskog ugljenika pri čemu se O/C odnos povećao, za 15 % i 23 % korišćenjem vazduha i azota, respektivno. S obzirom na rezultate vezane za promene u brzini kvašenja, bilo bi očekivano da se kod pamuka tretiranog u vazduhu i azotu brzina kvašenja i hidrofilnost povećala međutim, kako je

prikazano u poglavlju 8.1., brzina kvašenja kod ovih uzoraka se neznatno promenila ili pak blago pogoršala u slučaju korišćenja azota kao radnog gasa.

Rezultati dekonvolucije C 1s spektara visoke rezolucije pamučnih uzoraka modifikovanih u DBD uređaju II u sva tri radna gasa prikazani su na slici 8.12., a vrednosti intenziteta komponenata C 1s spektara visoke rezolucije predstavljene su u tabeli 8.6. Kod pamučnih uzoraka tretiranih u vazduhu primećuje se značajan porast C3 komponente koja odgovara energiji veze karbonilnih grupa, uz istovremeno smanjenje C1 i C2 komponente, odnosno sadržaja C – C i C – O veza.



Slika 8.12. C 1s spektri visoke rezolucije za pamuk (Co), pamuk tretiran DBD-em u vazduhu (Co + Air_{IV}), pamuk tretiran DBD-em u kiseoniku (Co + O_{IV}) i pamuk tretiran DBD-em u azotu (CV + N_{IV})

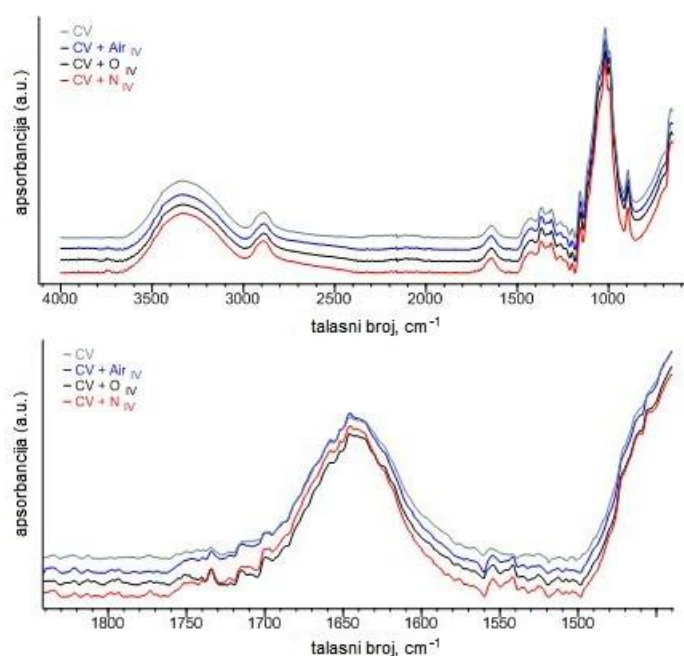
Tabela 8.6. Intenziteti pikova različitih vrsta veza ugljenik – kiseonik dobijeni dekonvolucijom C 1s spektara uzoraka pamuka (Co)

Oznaka uzoraka	C1 (C – C) (284,8 eV)	C2 (C – O) (286,3 eV)	C3 (O – C – O) (287,7 eV)	C4 (O = C – O) (288,8 eV)
Co	60,6	31,5	7,2	0,8
Co + Air _{IV}	57,8	28,7	12,6	0,9
Co + O _{IV}	65,1	26,9	7,6	0,3
Co + N _{IV}	65,1	24,6	8,8	1,5

Sadržaj karbonilnih grupa na površini vlakana je porastao za čak 75 % i može se zaključiti da novonastale karbonilne grupe potiču od oksidacije hidroksilnih (smanjenje OH, odnosno C2 komponente), ali i od formiranja novih, verovatno uključivanjem kiseonika nastalog prilikom plazma pražnjenja jer dolazi do smanjenja C – C (C – H) komponente. Tretiranjem pamuka u kiseoniku dolazi do smanjenja hidroksilnih grupa na površini (komponenta C2), ali i povećanja C – C odnosno C – H energije veze, uz neznatno povećanje komponente C3 koja odgovara karbonilnim grupama i smanjenja C4 komponente, odnosno karboksilnih grupa. Ove promene su verovatno posledica nagrizanja odnosno ablacije površine vlakana i čišćenja kako je i utvrđeno SEM analizom morfologije površine. Tretiranjem pamuka u azotu dolazi do značajnog smanjenja OH grupa, ali i povećanja karbonilnih i karboksilnih grupa. Rezultati dobijeni za pamuk tretiran DBD-em u vazduhu i azotu vezani za povećanje O/C odnosa su u suprotnosti sa smanjenjem hidrofilnosti dobijenim za ove uzorke prikazane u poglavlju 8.1. Upravo dekonvolucijom C 1s spektra visoke rezolucije je utvrđeno da povećanje ukupnog sadržaja atomskog kiseonika potiče od povećanja karbonilnih i karboksilnih grupa, koje su manje polarne od hidroksilnih grupa i manje doprinose sposobnosti kvašenja celuloznih vlakana. Smanjenje C2 komponente, odnosno sadržaja hidroksilnih grupa je glavni uzrok smanjene sposobnosti kvašenja i pamučnih i vlakana viskoze. Ovo smanjenje, kako je utvrđeno u ovom poglavlju, potiče delimično od oksidacije i prevođenja OH grupa u manje polarne karbonilne ali i delimično od uklanjanja OH grupa ablacijom odnosno nagrizanjem što je posebno izraženo kada se koristi DBD u azotu.

8.3.2. ATR-FTIR analiza modifikovanih celuloznih vlakana

U prethodnom poglavlju je pokazano da modifikovanje plazmom utiče na promenu u hemijskom sastavu površine celuloznih vlakana. Da bi se ispitale promene u dubljim slojevima vlakana primenjena je ATR-FTIR analiza. U ispitivanju promena nastalih DBD uređajem **I** kako je prikazano u poglavlju 7.3.2. nisu zabeležene značajne razlike u FTIR spektrima nemodifikovanih i modifikovanih vlakana viskoze i pamuka, već je samo nađena promena u HBI parametru vlakana viskoze tretiranih u vazduhu uz korišćenje zeolita. Kod pamučnih vlakana tretiranih u DBD uređaju **II** takođe nisu zabeležene promene, te spektri nisu ni priloženi; međutim, spektri tretiranih uzoraka viskoze su nešto drugačiji od spektra nemodifikovane viskoze (slika 8.13.).



Slika 8.13. ATR-FTIR spektri nemodifikovane i viskoze (CV) modifikovane u DBD uređaju **II** u različitim gasovima (gore); bliži prikaz oblasti 1400-1900 cm⁻¹ (dole)

Naime, kao što se može videti, nakon modifikovanja u plazmi, dolazi do pojave tri nova pika, na 1542, 1554 i 1734 cm⁻¹. Ovi pikovi su karakteristični za karbonilne grupe u celulozi, tačnije odgovaraju C=O istezanju kod karbonilnih grupa celuloze [165,170]. Pikovi na pomenutim talasnim brojevima su pronađeni na svim tretiranim uzorcima viskoze, međutim postoji izvesno neslaganje ATR-FTIR i XPS rezultata. XPS analiza je pokazala povećanje karbonilnih grupa u uzorcima tretiranim plazmom u vazduhu i kiseoniku što je u saglasnosti i sa ATR-FTIR rezultatima međutim kod viskoze tretirane

u azotu XPS analizom je nađeno neznatno smanjenje u sadržaju karbonilnih grupa na površini. Ovo je verovatno posledica samog ograničenja XPS analize kojom se ispituje površina uzorka do dubine od 5 nm, i očigledno je kod viskoze tretirane u azotu na većoj dubini ispitanom ATR-FTIR analizom prisutno povećanje sadržaja C=O grupa. Takođe mora se uzeti u obzir i činjenica da kod celuloznih vlakana postoji široka traka 1600-1700 cm⁻¹ koja potiče od apsorbovane vode i koja vrlo često „zamaskira” karbonilne i karboksilne signale u ATR-FTIR spektru. Kako su sorpciona svojstva, nakon modifikovanja DBD-em viskoze smanjena, posebno kvašenje i sposobnost zadržavanje vode (poglavlje 8.1.), traka koja potiče od apsorbovane vode verovatno više ne maskira područje gde se javljaju pikovi koji potiču od karbonilnih grupa. Ovo je verovatno i razlog zašto je, kod uzoraka tretiranih DBD-em u uređaju I, XPS analizom utvrđeno takođe povećanje karbonilnih grupa na površini, a koje nije zabeleženo ATR-FTIR metodom (poglavlja 7.3.1. i 7.3.2.), posebno znajući da su sorpciona svojstva i kvašenje višestruko poboljšani kod uzoraka tretiranih u pomenutom uređaju.

U tabeli 8.7. prikazani su rezultati određivanja parametara kristalnosti za uzorke viskoze i pamuka tretirane plazmom u različitim gasovima.

Tabela 8.7. Parametri kristalnosti TCI, HBI i LOI za uzorke viskoze (CV) i pamuka (Co) tretirane DBD-em u različitim gasovima

Oznaka uzoraka	TCI	LOI	HBI
CV	1,28 ± 0,02	0,44 ± 0,01	1,34 ± 0,02
CV + Air _{IV}	1,31 ± 0,02	0,45 ± 0,01	1,36 ± 0,04
CV + O _{IV}	1,31 ± 0,01	0,44 ± 0,01	1,31 ± 0,04
CV + N _{IV}	1,35 ± 0,01	0,45 ± 0,01	1,29 ± 0,03
Co	1,36 ± 0,03	0,59 ± 0,01	1,23 ± 0,03
Co + Air _{IV}	1,36 ± 0,01	0,60 ± 0,01	1,23 ± 0,04
Co + O _{IV}	1,33 ± 0,03	0,59 ± 0,02	1,24 ± 0,01
Co + N _{IV}	1,37 ± 0,04	0,61 ± 0,04	1,25 ± 0,04

Iz prikazanih rezultata se vidi da modifikovanje DBD-em ne utiče značajno na promenu kristalnosti celuloznih vlakana, osim u slučaju viskoze tretirane u plazmi u azotu. Kod uzorka CV + N_{IV} zabeležen je porast indeksa kristalnosti TCI uz istovremeno smanjenje intenziteta vodoničnih veza - HBI u odnosu na polazni uzorak viskoze. Ovo je jasan

pokazatelj da je tokom modifikovanja došlo do promene u odnosu kristalnih i amornih područja odnosno u nadmolekulskoj strukturi vlakana viskoze. Porast indeksa kristalnosti se može dovesti u vezu sa efektom nagrivanja zabeleženog kod uzorka tretiranog u azotu. Poznato je da su amorfna područja u vlaknima podložna nagrivanju i ablaciji tokom tretiranja plazmom [34,65], a kako je pokazano u poglavlju 8.2. viskoza nakon obrade plazmom u azotu ima značajno povećanu hrapavost površine.

Rezultati dobijeni ATR-FTIR analizom nedvosmisleno potvrđuju da je zaista došlo do ablacije i uklanjanja amornih oblasti sa površine što je uslovalo rast kristalnosti tačnije parametra TCI. Takođe, ovi rezultati, zajedno sa rezultatima XPS analize ukazuju na uzrok izuzetno smanjenog kvašenja viskoze tretirane DBD-em u azotu. Interakcija sa vodom se u vlaknima odvija preko OH grupa u amornim oblastima i znajući da su amorfne oblasti smanjene nakon obrade DBD-em, može se zaključiti da je modifikovanjem u azotu postignuto nagrivanje i uklanjanje OH grupa iz amornih oblasti što je uslovalo smanjenu sposobnost kvašenja i povećanje hidrofobnosti vlakana viskoze. Prikazani rezultati potvrđuju da je za potpuno karakterisanje hemijskih promena nastalih tokom DBD-a potrebno sagledati strukturu uzorka na više nivoa molekulske organizovanosti da bi se potpuno sagledao uticaj obrade plazmom na svojstva tekstilnih vlakana.

8.3.3. GPC-MALLS analiza modifikovanih celuloznih vlakana

U prethodnim poglavljima je utvrđeno da obrada plazmom u različitim gasovima, a posebno u azotu, ima veliki uticaj na promenu strukture i hemijski sastav celuloznih vlakana. GPC-MALLS analizom se, kao što je već rečeno, analizira ceo uzorak i u ovom poglavlju će biti predstavljeni rezultati pomenute analize za uzorke viskoze i pamuka tretirane u DBD uređaju II. U tabeli 8.8. su prikazani rezultati dobijeni GPC analizom uzoraka viskoze tretiranih DBD-em u sva tri gasa. Rezultati pokazuju da ukupan sadržaj karbonilnih grupa u uzorcima viskoze raste nakon obrade u vazduhu i azotu za 30,6 % i 21,7 %, respektivno. Sadržaj C=O grupa u viskozi tretiranoj u kiseoniku nije značajnije promenjen, a takođe ni ukupan sadržaj karboksilnih grupa kada su korišćena sva tri gasa u plazma pražnjenju. Teoretski izračunat sadržaj krajnjih grupa (REG) se povećava nakon pražnjenja u vazduhu i kiseoniku dok nakon pražnjenja u azotu sadržaj blago opada i u svim ispitivanim uzorcima je veći od dobijenog ukupnog

sadržaja karbonilnih grupa. Razlog ovome može biti u tome da je došlo do stvaranja hemiacetalnih veza između krajnjih aldehidnih i hidroksilnih grupa u celulozi koje se ne raskinu prilikom rastvaranja i markiranja uzoraka i na taj način se redukujuće krajnje grupe zamaskiraju. Ova pretpostavka je u saglasnosti sa rezultatima predstavljenim u radu [180] gde je utvrđeno da su hemiacetalne veze stabilne u rastvaraču DMAc/LiCl koji se koristi za pripremu uzoraka za GPC analizu.

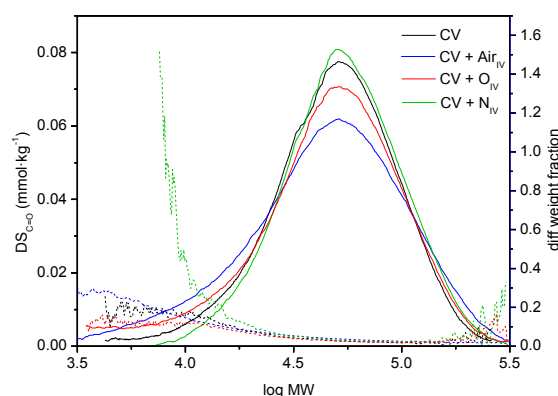
Tabela 8.8. Rezultati određivanja molekulskih masa, karbonilnih i karboksilnih grupa dobijenih GPC-MALLS analizom u uzorcima viskoze (CV) pre i nakon modifikovanja plazmom u vazduhu, kiseoniku i azotu

	CV	CV + Air _{IV}	CV + O _{IV}	CV + N _{IV}
<i>M_n</i> , kg·mol ⁻¹	37,37	28,6	30,93	43,35
<i>M_w</i> , kg·mol ⁻¹	58,75	60,01	58,66	63,41
<i>M_z</i> , kg·mol ⁻¹	82,85	99,02	88,93	89,16
C=O grupe, μmol·g ⁻¹	14,91	19,47	14,38	18,15
REG grupe*, μmol·g ⁻¹	26,76	34,97	32,33	23,07
COOH grupe, μmol·g ⁻¹	32,64	32,90	33,96	32,86
PDI:	1,57	2,0	1,9	1,46
1. DP < 100 (16,216 kg·mol ^{-1**})	6,27 %	12,97 %	10,33 %	3,41 %
2. DP < 200 (16,216 – 32,432 kg·mol ⁻¹)	19,38 %	19,72 %	18,43 %	17,88 %
3. DP < 2000 (32,432 – 324,32 kg·mol ⁻¹)	74,33 %	67,17 %	71,18 %	78,7 %
4. DP > 2000 (324,32 - 20000 kg·mol ⁻¹)	/	0,1 %	/	/

* Sadržaj krajnjih grupa preračunat na osnovu eksperimentalno određene srednje numeričke molekulske mase *M_n*

** Vrednosti molekulske mase koje odgovaraju datom rasponu stepena polimerizovanja

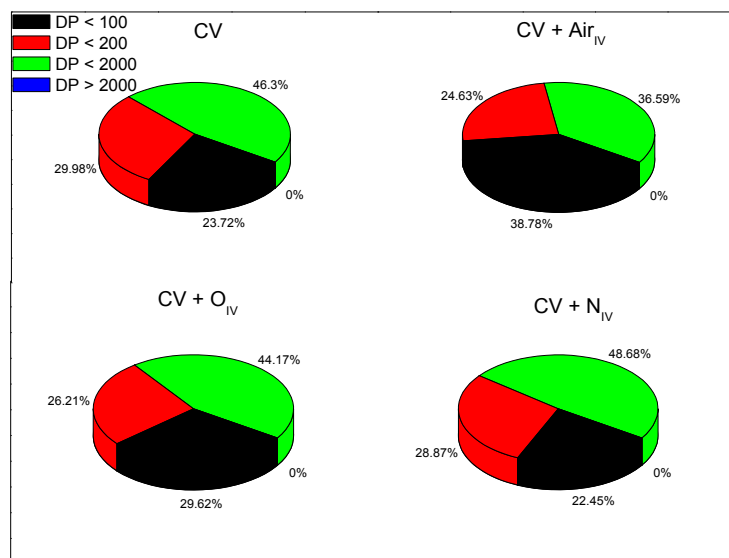
Nakon modifikovanja zabeležen je porast sadržaja C=O grupa u niskomolekulskim frakcijama celuloze, ako se pogleda stepen supstitucije po raspodeli molekulskih masa (slika 8.14.) Sa slike se uočava i nešto šira raspodela molekulskih masa kod uzoraka tretiranih u kiseoniku i vazduhu što potvrđuje porast REG kod ovih uzoraka. Kod uzorka tretiranog u plazmi u azotu dolazi do sužavanja raspodele molekulskih masa i smanjenja sadržaja redukujućih krajnjih grupa.



Slika 8.14. Stepen supstitucije (DS) karbonilnih (C=O) grupa i raspodela molekularnih masa uzoraka viskoze (CV) pre i nakon modifikovanja DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu

Porast ukupnog sadržaja karbonilnih grupa je najvećim delom u oblasti molekularnih masa $M_w = 10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, a pojavljuje se i povećanje stepena supstitucije u oblasti molekularnih masa $M_w = 316 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ što se i vidi sa slike 8.14. Rezultati indeksa polidisperznosti i udela frakcija različitog stepena polimerizovanja (tabela 8.8.) pokazuju da je u slučaju viskoze tretirane DBD-em u vazduhu i kiseoniku došlo do povećanja udela frakcija malog stepena polimerizovanja ($DP < 100$) uz istovremeno smanjenje udela visokomolekulskih frakcija $200 < DP < 2000$, a da je u slučaju tretiranja u azotu došlo do smanjenja udela frakcija malog DP i smanjenja PDI indeksa. Može se zaključiti da tretiranje u vazduhu i kiseoniku dovodi do skraćivanja lanaca celuloze u viskozi sa podjednako velikim porastom niskomolekulskih frakcija, a rezultati dobijeni za viskozu tretiranu u azotu potvrđuju da je došlo do uklanjanja niskomolekulskih frakcija nagrizanjem, verovatno iz amorfne oblasti vlakana, kako je prikazano u prethodnom poglavlju 8.3.2. Sa slike 8.15. i 8.16. može se videti promena sadržaja C=O i COOH grupa po frakcijama različitog stepena polimerizovanja. Udeo C=O grupa u molekularnim frakcijama vrlo malog stepena polimerizovanja $DP < 100$ je značajno porastao kod viskoze tretirane u vazduhu i kiseoniku uz istovremeno smanjenje ovih grupa u frakcijama stepena polimerizovanja $100 < DP < 200$ i $200 < DP < 2000$. Ako se zna da je u slučaju tretiranja viskoze u vazduhu sadržaj C=O grupa značajno porastao, može se zaključiti da su novoformirane grupe nastale skraćivanjem lanaca i oksidacijom OH grupa u niskomolekulskim frakcijama. Slični rezultati su

zabeleženi i XPS analizom uzorka viskoze tretirane u vazduhu kako je pokazano u prethodnom poglavlju 8.3.1., kada je utvrđeno smanjenje OH komponente uz istovremeno povećanje komponente koja odgovara karbonilnim grupama.

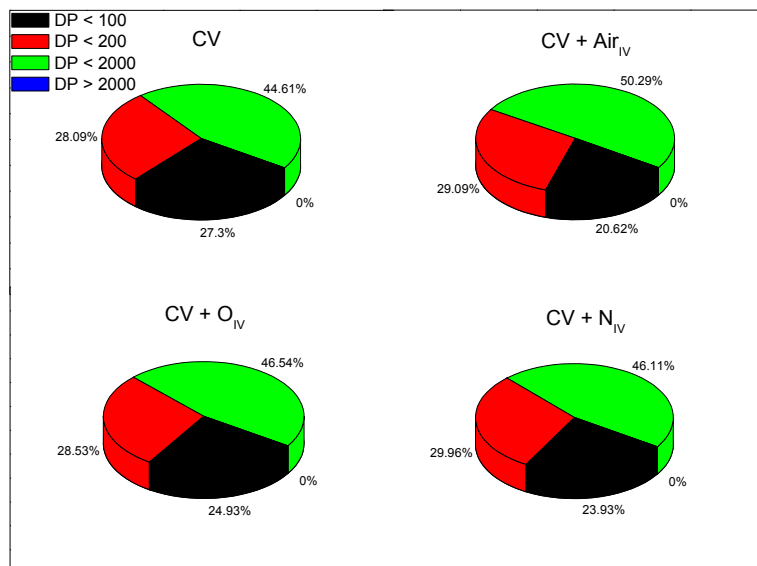


Slika 8.15. Promena sadržaja karbonilnih (C=O) grupa u viskozi (CV) tretiranoj DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu po frakcijama različitog stepena polimerizovanja

Kod viskoze tretirane u kiseoniku nije zabeležena značajna promena ukupnog sadržaja karbonilnih grupa. Ako se uzme u obzir da je nakon obrade došlo do promene udela frakcija različitog stepena polimerizovanja, usled skraćivanja celuloznih lanaca, može se zaključiti da je ovo uslovilo i promenu udela karbonilnih grupa u vlaknu po različitim stepenima polimerizovanja što se i vidi sa slike 8.15. Udeo karbonilnih grupa u frakcijama malog stepena polimerizovanja (DP < 100) se povećao na račun smanjenja udela u frakcijama višeg stepena polimerizovanja (100 < DP < 200 i 200 < DP < 2000). Kod viskoze tretirane u azotu nije došlo do značajnije promene u raspodeli karbonilnih grupa po frakcijama različitog stepena polimerizovanja osim zabeleženog neznatnog povećanja C=O grupa u visokomolekulskim frakcijama 200 < DP < 2000. Ukupno povećanje sadržaja karbonilnih grupa u viskozi tretiranoj DBD-em u azotu je posledica oksidacije OH grupa do C=O u oblastima visokomolekulskih frakcija.

Ukupan sadržaj COOH grupa kod viskoze tretirane u vazduhu nije značajnije promenjen, ali se po raspodeli vidi (slika 8.16.) da je nakon modifikovanja došlo do smanjenja udela COOH grupa u niskomolekulskim frakcijama i povećanja udela u

visokomolekulskim frakcijama. Deo smanjenja karbonilnih grupa iz frakcija $200 < DP < 2000$ je verovatno posledica oksidacije tih grupa do karboksilnih. Takođe, blagi porast ukupnog sadržaja COOH grupa u ovom uzorku (tabela 8.8.) je verovatno posledica oksidacije i OH grupa u visokomolekulskim frakcijama $200 < DP < 2000$.



Slika 8.16. Promena sadržaja karboksilnih (COOH) grupa u viskozi (CV) tretiranoj DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu po frakcijama različitog stepena polimerizovanja

Kod viskoze tretirane u azotu i kiseoniku nije došlo do značajnije promene u raspodeli karboksilnih grupa po frakcijama različitog stepena polimerizovanja osim zabeleženog neznatnog povećanja udela COOH grupa u visokomolekulskim frakcijama $200 < DP < 2000$ uz istovremeno smanjenje udela COOH u frakcijama $DP < 100$.

U tabeli 8.9. prikazani su rezultati GPC-MALLS analize u kombinaciji sa fluorescentnim markerima C=O i COOH grupa za uzorke pamuka tretirane u DBD uređaju II. Iz tabele se uočava da je kod pamuka tretiranog DBD-em u vazduhu došlo do povećanja ukupnog sadržaja C=O grupa za 40 %, kao i povećanja C=O grupa duž lanca celuloznih makromolekula. Kako je izračunat sadržaj karbonilnih grupa na krajevima lanaca (REG) skoro nepromenjen, može se smatrati da je povećanje C=O grupa isključivo posledica oksidacije duž celuloznih lanaca tokom modifikovanja DBD-em u vazduhu. Ovo je pokazatelj da je tokom obrade došlo do uvođenja novih karbonilnih grupa u vlakno što je u skladu sa rezultatima dobijenim XPS analizom.

Tabela 8.9. Rezultati određivanja molekulskih masa, karbonilnih i karboksilnih grupa dobijenih GPC-MALLS analizom u uzorcima pamuka (Co) pre i nakon modifikovanja plazmom u vazduhu, kiseoniku i azotu

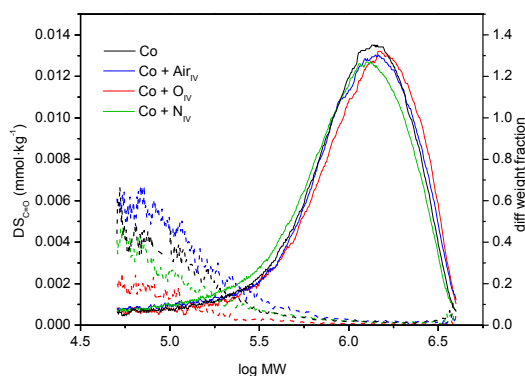
	Co	Co + Air _{IV}	Co + O _{IV}	Co + N _{IV}
Mn, kg·mol ⁻¹	421,8	452,2	283,4	309,4
Mw, kg·mol ⁻¹	1255	1293	1331	1162
Mz, kg·mol ⁻¹	1771	1853	1903	1703
C=O grupe, μmol·g ⁻¹	3,09	4,34	1,31	2,86
REG grupe*, μmol·g ⁻¹	2,37	2,21	3,53	3,23
COOH grupe, μmol·g ⁻¹	26,55	19,31	19,74	19,23
PDI:	2,97	2,86	4,70	3,76
1. DP < 100 (16,216 kg·mol ^{-1**})	/	/	1,31 %	0,68 %
2. DP < 200 (16,216 – 32,432 kg·mol ⁻¹)	1,37 %	0,72 %	1,57 %	1,69 %
3. DP < 2000 (32,432 – 324,32 kg·mol ⁻¹)	9,85 %	10,96 %	9,25 %	12,02 %
4. DP > 2000 (324,32 - 20000 kg·mol ⁻¹)	88,78 %	88,28 %	87,8 %	85,56 %

* Sadržaj krajnjih grupa preračunat na osnovu eksperimentalno određene srednje numeričke molekulske mase Mn

** Vrednosti molekulske mase koje odgovaraju datom rasponu stepena polimerizovanja

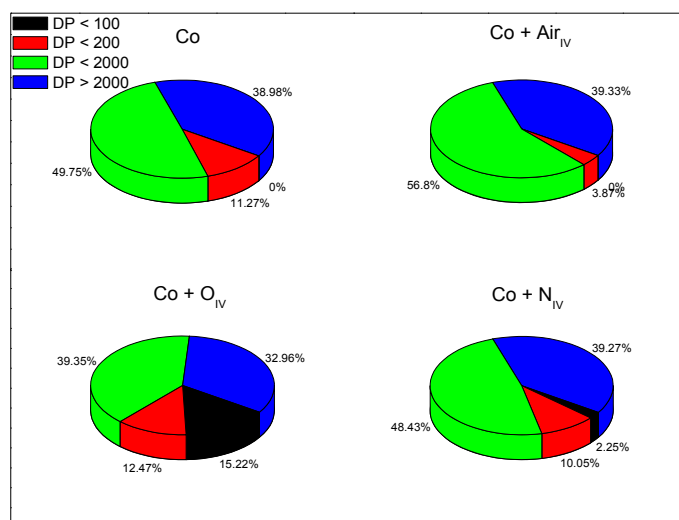
Kod pamuka tretiranog u kiseoniku i azotu došlo je do smanjenja ukupnog sadržaja karbonilnih grupa u vlaknu uz povećanje teoretskog sadržaja REG. Uz povećanje indeksa polidisperznosti, zaključuje se da je tretiranjem u kiseoniku i azotu došlo do povećanja udela niskomolekulskih frakcija i da je u njima došlo do stvaranja hemiacetalnih veza između krajnjih aldehidnih (REG) i hidroksilnih grupa i te veze su uticale da se za ove karbonilne grupe prilikom markiranja ne veže fluorescentni marker i one ne prikažu u ukupnom sadržaju karbonilnih grupa u vlaknima. Ukoliko se posmatra raspodela karbonilnih grupa prema raspodeli molekulskih masa (slika 8.17.) uočava se da nema značajnijih promena raspodele molekulskih masa nakon modifikovanja u sva tri radna gasa, ali da dolazi do promena stepena supstitucije C=O grupa u oblastima molekulskih masa $M_w < 316 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Povećanje stepena supstitucije C=O grupa u oblastima manjih molekulskih masa je zabeleženo kod uzorka tretiranog u

vazduhu, a u istoj oblasti je zabeleženo smanjenje DS nakon modifikovanja u kiseoniku i azotu.



Slika 8.17. Stepen supstitucije (DS) karbonilnih grupa (C=O) i raspodela molekulskih masa uzorka pamuka (Co) pre i nakon modifikovanja DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu

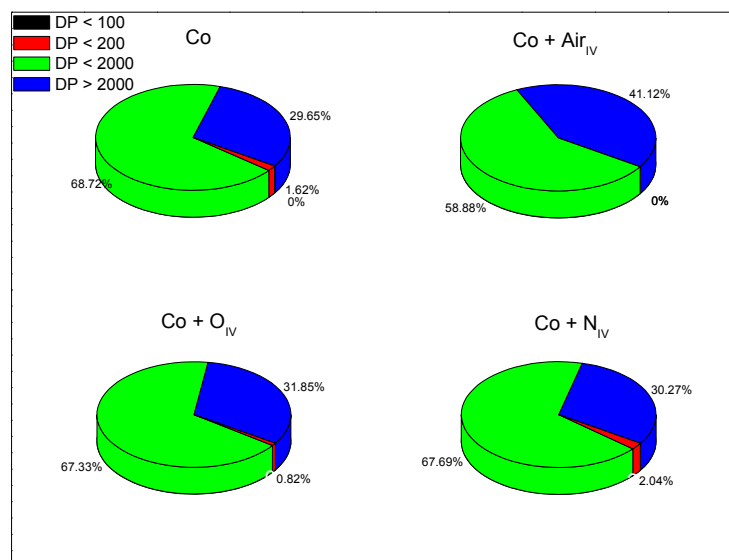
Ovi rezultati pokazuju da su karbonilne grupe u oblasti manjih molekulskih masa podložnije DBD uticaju. Ukoliko se posmatra raspodela C=O grupa po frakcijama različitog stepena polimerizovanja (slika 8.18.), može se uočiti da je kod uzorka tretiranog u vazduhu (Co + Air_{IV}) nepromenjen udeo karbonilnih grupa u frakcijama stepena polimerizovanja DP > 2000 ali da se udeo C=O grupa povećao u oblasti 200 < DP < 2000.



Slika 8.18. Promena sadržaja karbonilnih (C=O) grupa u pamuku (Co) tretiranom DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu po frakcijama različitog stepena polimerizovanja

Modifikovanjem u vazduhu karbonilne grupe se uvode u pamučno vlakno upravo u oblasti stepena polimerizovanja između 200 i 2000. Kod uzoraka pamuka tretiranih u plazma pražnjenju u kiseoniku i azotu (Co + O_{IV} i Co + N_{IV}) dolazi do smanjenja ukupnog sadržaja C=O grupa, ali kao posledica nagrizanja i skraćivanja celuloznih lanaca javlja se preraspodela karbonilnih grupa, te je porast udela detektovan u frakcijama malog stepena polimerizovanja DP < 200. Ovo je posebno izraženo kod pamuka tretiranog u kiseoniku gde je zabeležen i najveći indeks polidisperznosti.

Ukupan sadržaj COOH grupa u pamučnim vlaknima se smanjuje kako je prikazano u tabeli 8.9. kada se koristi bilo koji od tri radna gasa u DBD-u. Značajnija promena raspodele COOH grupa u vlaknima pamuka po frakcijama različitog stepena polimerizovanja DP (slika 8.19.) je zabeležena kod vlakna tretiranog u vazduhu (Co + Air_{IV}) i kiseoniku (Co + O_{IV}). Kod ovih uzorka se javlja smanjenje, tačnije uklanjanje karboksilnih grupa u frakcijama stepena polimerizovanja DP < 200 kao i uklanjanja ovih grupa iz frakcija 200 < DP < 2000. Može se pretpostaviti da je smanjenje sadržaja COOH grupa i njihovo uklanjanje iz oblasti frakcija manjeg stepena polimerizovanja posledica čišćenja površine slično kao kod uzorka tretiranog u DBD uređaju I, imajući u vidu prisustvo nečistoća i neceluloznih komponenti na površini pamučnih vlakana koje poseduju stepen polimerizovanja < 200.



Slika 8.19. Promena sadržaja karboksilnih (COOH) grupa u pamuku (Co) tretiranom DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu po frakcijama različitog stepena polimerizovanja

Kod uzorka tretiranog u plazmi u azotu, pored uklanjanja i detektovanog smanjenja ukupnog sadržaja, javlja se blagi porast udela COOH grupa u frakcijama DP < 200. Ovo je verovatno posledica toga što se nakon početnog uklanjanja nečistoća javlja depolimerizacija i kako je pokazano povećanje udela frakcija DP < 200 (tabela 8.9.), a i povećanje udela COOH grupa u tim frakcijama kao što se vidi sa slike 8.19. Za razliku od pamuka tretiranog u azotu, depolimerizacija se javlja i kod pamuka tretiranog u kiseoniku, međutim karboksilne grupe se u velikoj meri uklanjaju sa površine, što je u skladu sa rezultatima XPS analize iz poglavlja 8.3.1. gde je kod pamuka tretiranog DBD-em u kiseoniku nađeno veliko smanjenje karboksilnih grupa na površini vlakna.

Uporednom analizom rezultata XPS, ATR-FTIR i GPC-MALLS analiza prikazanih u ovom poglavlju, može se sagledati uticaj modifikovanja DBD-em u sva tri radna gasa na strukturu celuloznih vlakana.

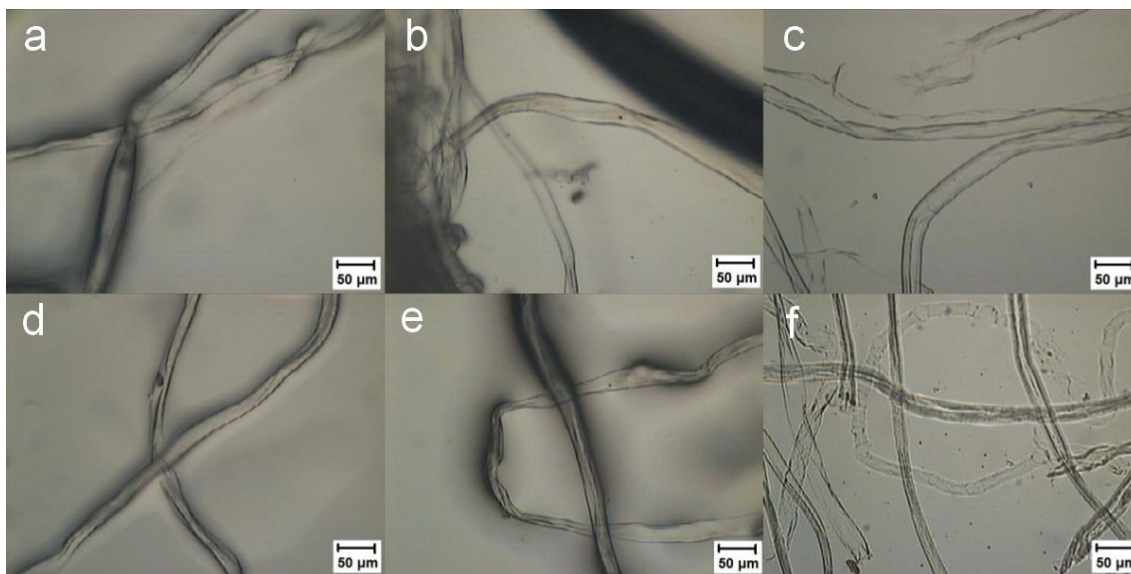
Modifikovanje DBD-em viskoze u vazduhu kao radnom gasu, dovodi do oksidacije i prevođenja hidroksilnih do karbonilnih i karboksilnih grupa. Utvrđeno je smanjenje OH grupa uz povećanje C=O i COOH grupa na površini vlakana. Kako je pokazano, oksidacija OH grupa do karbonilnih se odigrava u frakcijama malog stepena polimerizovanja, uz istovremeno povećanje udela tih frakcija koje se javlja kao posledica nagrizanja tokom modifikovanja plazmom. Uporedo sa ovim, u visokomolekulskim frakcijama se javlja povećanje udela COOH grupa uz istovremeno smanjenje C=O grupa u ovim frakcijama. Međutim, imajući u vidu da se ukupan sadržaj C=O grupa u viskozi nakon modifikovanja u vazduhu značajno povećao, a da je sadržaj COOH samo blago povećan, može se zaključiti da se u visokomolekulskim frakcijama tokom tretiranja plazmom u najvećoj meri odvija oksidacija hidroksilnih grupa do karboksilnih. Kod pamučnih vlakana, modifikovanje u plazmi u vazduhu takođe dovodi do povećanja C=O grupa na površini vlakana uz značajno povećanje udela kiseoničnih grupa na površini što se ispoljilo kroz povećanje O/C odnosa. Ovo povećanje je uticalo na povećanje ukupnog sadržaja C=O grupa u vlaknu pri čemu nije došlo do značajnog skraćivanja lanaca, odnosno depolimerizacije. Utvrđeno je da su karbonilne grupe uvedene duž lanaca makromolekula celuloze i to u oblastima stepena polimerizovanja 200 < DP < 2000, a istovremeno je došlo do uklanjanja C=O i COOH grupa u oblastima DP < 200 što je posledica čišćenja površine vlakana uz ukupno smanjenje COOH grupa.

Modifikovanje DBD-em u kiseoniku takođe dovodi do smanjenja hidroksilnih OH grupa i povećanja C=O i COOH grupa na površini vlakana viskoze, uz neznatno povećanje udela kiseoničnih grupa na površini, odnosno O/C odnosa. Kako nije detektovano ukupno povećanje karbonilnih grupa u vlaknu, a utvrđeno je da se nakon modifikovanja plazmom javlja povećan udeo C=O grupa u frakcijama malog stepena polimerizovanja, može se zaključiti da na površini vlakana nastaje depolimerizacija celuloznih lanaca kao posledica nagrizanja tokom obrade plazmom i stvaranja redukujućih krajnjih grupa na krajevima lanaca. Ove krajnje grupe verovatno stvaraju hemiacetalne veze sa OH grupama što može biti uzrok toga da GPC-em nije detektovano povećanje ukupnog sadržaja karbonilnih grupa. Takođe, istovremeno dolazi do povećanja udela malog stepena polimerizovanja u vlaknu, što je pokazatelj da je došlo do depolimerizacije tokom tretiranja plazmom na površini vlakana. Kod pamuka tretiranog u kiseoniku, dolazi do smanjenja hidroksilnih i karboksilnih grupa na površini dok je sadržaj karbonilnih skoro isti. Zabeleženo smanjenje na površini je uticalo na ukupno smanjenje sadržaja C=O i COOH grupa u vlaknu. Ove promene su posledica agresivne obrade u kiseoničnoj plazmi gde dolazi i do čišćenja površine i do značajnog uklanjanja funkcionalnih grupa u vlaknu. Istovremeno dolazi i do depolimerizacije i skraćivanja celuloznih lanaca, pri čemu je utvrđeno da je stepen polidisperzije povećan nakon tretiranja plazmom i da dolazi do povećanja udela niskomolekulskih frakcija u vlaknu. Ovo je uticalo i na povećanje udela karbonilnih grupa u ovim frakcijama na račun smanjenja udela C=O grupa u visokomolekulskim frakcijama. Na površini vlakana viskoze tretiranih u azotu, detektovano je smanjenje hidroksilnih grupa uz istovremeno smanjenje karbonilnih i povećanje karboksilnih grupa. Analizama je utvrđen porast ukupnog sadržaja C=O grupa i to u oblastima malih molekulskih masa i velikih molekulskih masa. Verovatno su novoformirane C=O grupe uvedene oksidacijom OH grupa u oblastima vlakana koje su ispod granice detekcije XPS-om, odnosno na dubini vlakna većoj od 5 nm. Kao posledica nagrizanja, došlo je do uklanjanja amorfne oblasti što je uticalo na povećanje indeksa kristalnosti zabeleženog ATR-FTIR analizom. Utvrđeno je i da udeo COOH grupa raste u oblasti visokomolekulskih frakcija, međutim njihov ukupan sadržaj se smanjuje što govori u prilog tome da je tokom tretiranja plazmom došlo do uklanjanja niskomolekulskih frakcija iz amorfne oblasti pa je verovatno time uklonjen i deo ukupnog sadržaja

COOH grupa. Kod pamuka tretiranog u azotu zabeleženo je smanjenje hidroksilnih grupa na površini uz istovremeno povećanje karbonilnih i karboksilnih grupa. Utvrđeno je smanjenje ukupnog sadržaja C=O i COOH grupa i povećanje indeksa polidisperzije i udela frakcija niskog stepena polimerizovanja, ali u mnogo manjoj meri nego u slučaju korišćenja kiseonika kao radnog gasa. Takođe se zbog povećanja udela frakcija malog stepena polimerizovanja javlja i preraspodela karbonilnih grupa, odnosno povećanje njihovog udela u pomenutim frakcijama. Analize su pokazale da plazma u azotu nagriza površinu pamučnog vlakna, ali da ga u manjoj meri oštećuje u poređenju sa plazmom u kiseoniku.

8.3.3.1. Uticaj modifikovanja DBD-em na rastvorljivost vlakana pamuka u DMAc/LiCl

Priprema uzoraka za GPC analizu uključuje postupke aktivacije i rastvaranja vlakana kako je opisano u eksperimentalnom delu. Da bi se vlakno rastvorilo, potrebno je prvo aktivirati vlakna bubrenjem u DMAc kako bi se uklonio što veći sadržaj vode i olakšalo prodiranje rastvarača u unutrašnjost vlakna. Tokom pripreme uzoraka za analizu predstavljenih u ovom poglavlju, otkriveno je da se pamučna vlakna tretirana u DBD uređaju II u kiseoniku mogu rastvoriti bez prethodnog koraka aktivacije, odnosno izmene rastvarača stajanjem u DMAc. Poređenja radi, svi uzorci predstavljeni u ovoj disertaciji su pre stavljanja u rastvarač DMAc/LiCl morali da se aktiviraju bubrenjem u DMAc kako bi se postiglo rastvaranje uzorka, što je kod viskoze bilo posebno otežano. Uzorak pamuka, tretiran DBD-em u kiseoniku, se rastvorio za 24 h pri čemu proces aktivacije nije bio neophodan. Da bi se ispitao tok rastvaranja i utvrdio razlog ovakvog ponašanja pamučnog uzorka, proces rastvaranja je praćen optičkim mikroskopom (slika 8.20). Uzorci nemodifikovanog i modifikovanog pamuka su, nakon pripreme koja uključuje bubrenje u vodi uz mešanje i pranje u etanolu, stavljeni u odgovarajuću zapreminu rastvarača (DMAc/LiCl 9 % (w/v)) na sobnoj temperaturi i u određenim vremenskim intervalima su uzimani uzorci vlakana i postavljeni na predmetno staklo kako bi se pod optičkim mikroskopom pratile promene na vlaknima u toku procesa rastvaranja. Sa mikrofotografija (slika 8.20.) se može uočiti da nemodifikovana i modifikovana pamučna vlakna u rastvaraču DMAc/LiCl intenzivno bubre tokom 60 min rastvaranja (slike 8.20. a) i d)) pri čemu nije uočena značajna razlika između nemodifikovanog i modifikovanog pamuka.



Slika 8.20. Mikrofotografije nemodifikovanih pamučnih vlakana a) nakon 60 min, b) 120 min, c) 240 min rastvaranja u DMAc/LiCl 9 % (w/v); Vlakna pamuka modifikovana u O_2 DBD d) nakon 60 min, e) 120 min, f) 240 min rastvaranja u DMAc/LiCl 9 % (w/v) (uveličanje 100x)

Kod nemodifikovanog uzorka, bubrenje dostiže svoj maksimum u prvih 60 min rastvaranja i daljim produženjem vremena rastvaranja prečnik vlakana se nije značajnije promenio (slika 8.20. b). Prvi baloni se javljaju na krajevima nemodifikovanih vlakna nakon 240 min rastvaranja (slika 8.20. c). Usled dezintegracije u vodi prilikom pripreme, javljaju se prekidi na vlaknima i verovatno rastvarač na tim prekidima prodire u unutrašnjost vlakna, a pojava balona je ograničena na krajeve. Kod pamuka modifikovanog DBD-em u kiseoniku, u prvih 120 min ne dolazi do značajnijih promena, vlakna bubre u izvesnoj meri i povećava im se prečnik (slika 8.20. d) i e)). Međutim, nakon 240 min počinje rastvaranje modifikovanih vlakana, pri čemu se najveći deo vlakana rastvara bez izraženog efekta pojave balona uz fragmentaciju duž vlakna (slika 8.20. f). Kod izvesnog dela vlakana međutim, zabeležen je mehanizam rastvaranja uz pojavu balona, što znači da do rastvaranja vlakana modifikovanih DBD-em u kiseoniku dolazi istovremeno preko dva mehanizma. U prvom slučaju se vlakna fragmentirano rastvaraju bez izraženog formiranja balona, a u drugom slučaju dolazi do formiranja balona na krajevima i duž vlakana koja, stajanjem u rastvaraču, pucaju i sadržaj iz unutrašnjosti vlakana izlazi u okolinu (slika 8.21).



Slika 8.21. Mikrofotografije pamučnih vlakana modifikovanih u O₂ DBD nakon 360 min rastvaranja u DMAc/LiCl 9 % (w/v) pri uveličanju 400x

Tok rastvaranja modifikovanih vlakana pamuka, odnosno činjenica da većina vlakna bubri i rastvara se bez formiranja balona, ukazuje na mogućnost da je tokom obrade plazmom u kiseoniku došlo do oštećenja i/ili uklanjanja primarnog zida na većini vlakana. Poznato je da primarni zid na pamuku otežava rastvaranje jer se u njemu nalaze fibrili celuloze orijentisani upravno u odnosu na osu vlakna, a između njih mogu postojati necelulozne komponente i nečistoće. Obradom uzoraka plazmom je verovatno postignuto delimično uklanjanje primarnog zida, odnosno na nekim vlaknima je došlo do potpunog uklanjanja te se ta vlakna rastvaraju bez formiranja balona, a sa druge strane, na nekim vlaknima je primarni zid verovatno samo oštećen periodično što dovodi do pojave balona duž vlakna jer rastvarač ulazi u unutrašnjost vlakna kroz pukotine i oštećenja. Nakon 360 min rastvaranja, kod modifikovanih vlakana je zabeleženo dalje bubrenje, ispravljanje spiralne strukture vlakna i rastvaranje (slika 8.22.).



Slika 8.22. Mikrofotografije pamučnih vlakana modifikovanih u O₂ DBD nakon 360 min rastvaranja u DMAc/LiCl 9 % (w/v) pri različitim uveličanjima

Treba napomenuti da, od izvršene tri probe, kod jedne se moglo primetiti da su neki delovi vlakana ostali nerastvoreni, što je verovatno posledica nehomogenosti obrade

DBD-em. Ipak, prikazani rezultati pokazuju da postoji mogućnost korišćenja DBD pražnjenja u kiseoniku za pripremu teško rastvorljive celuloze za rastvaranje, međutim, kako je pokazano GPC analizom u sprezi sa fluorescentnim markiranjem, predloženi postupak obrade utiče na sadržaj funkcionalnih grupa. Ovo znači da je potrebna dalja optimizacija postupka modifikovanja pamučnih vlakana DBD-em u kiseoniku ukoliko bi se postupak obrade plazmom koristio radi olakšavanja rastvaranja pamučnih vlakana.

8.4. Interakcija Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Ca²⁺ jona i celuloznih vlakana modifikovanih u DBD uređaju II

8.4.1. Sorpcija jona srebra i cinka modifikovanim celuloznim vlaknima

Nakon modifikovanja celuloznih vlakana DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu, proučavana je njihova interakcija sa jonima metala. U ovom poglavlju biće predstavljeni rezultati dobijeni za sorpciju jona Ag⁺ i Zn²⁺ (tabela 8.10.).

Tabela 8.10. Sadržaj jona srebra Ag⁺ i cinka Zn²⁺ određen ICP-OES analizom u viskozi (CV) i pamuku (Co) nakon modifikovanja DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu

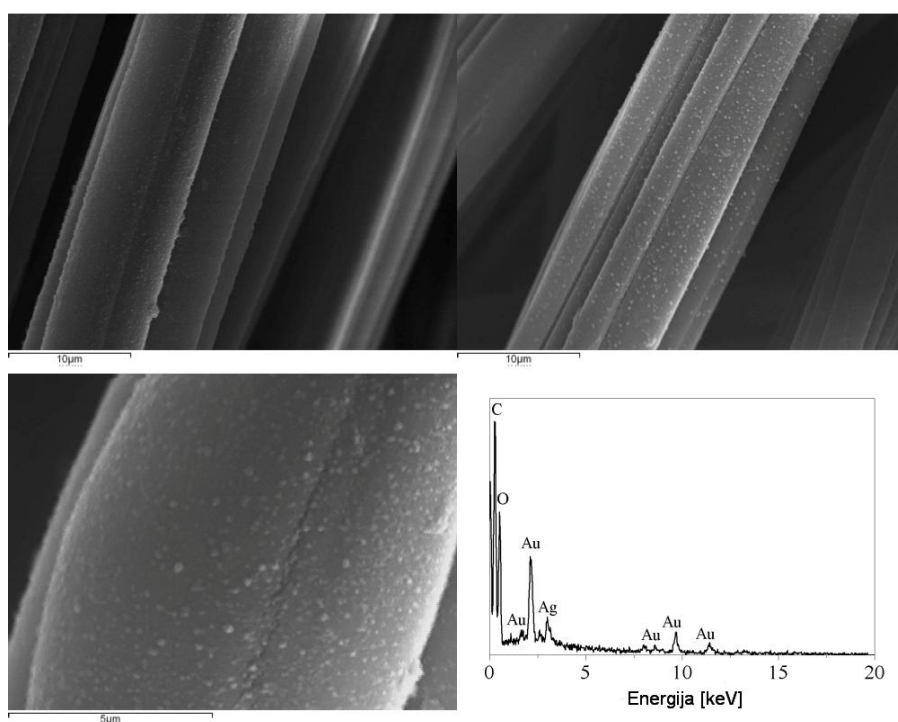
Oznaka uzorka	Sadržaj jona, µg·g ⁻¹		Sadržaj jona, µmol·g ⁻¹	
	Ag ⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺
CV	2426	2041	22,5	31,2
CV + Air _{IV}	2172	1891	20,1	28,9
CV + O _{IV}	18,71	1924	0,17	29,4
CV + N _{IV}	518,2	2144	4,80	32,8
Co	11,96	2475	0,11	37,9
Co + Air _{IV}	2549	2468	23,6	37,7
Co + O _{IV}	3365	2497	31,2	38,2
Co + N _{IV}	1715	2480	15,9	37,9

Nakon modifikovanja dolazi do promene u sorpciji jona srebra kod obe vrste vlakana. U slučaju viskoze postoji značajan pad u količini sorbovanih jona nakon modifikovanja DBD-em u sva tri gasa, dok se kod pamuka javlja značajan porast. Ako se pogledaju rezultati promene u funkcionalnim grupama na površini vlakana prikazani u

prethodnom poglavlju, ne može se utvrditi određena zakonitost koja prati ovakvo ponašanje vlakana. Najmanja količina jona Ag⁺ je nađena kod viskoze tretirane u plazmi u kiseoniku i količina je u odnosu na početnu smanjena za 99 %, zatim sledi viskoza tretirana plazmom u azotu gde je zabeleženo smanjenje od 79 %, dok je najmanje smanjenje zabeleženo nakon tretiranja u vazduhu – 10 %. Istovremeno je zabeleženo smanjenje u količini vezanih jona cinka kod vlakana tretiranih u vazduhu i kiseoniku za 7 % i 6 %, respektivno, i povećanje od 5 % kod vlakana tretiranih u azotu. Zabeleženo smanjenje sorbovanih jona može se dovesti u vezu i sa promenom u hidrofilnosti vlakana viskoze tretiranih u kiseoniku i azotu koja može da utiče na smanjenu sorpciju jona iz rastvora smanjenjem difuzije jona iz rastvora u unutrašnjost vlakna. Ipak, dobijena veća količina jona cinka u vlaknima može biti posledica i same konfiguracije jona, odnosno jon cinka je manji od jona srebra i moguće je da jon cinka lakše difunduje u vlakno kroz pore odgovarajuće veličine i vezuje se za dostupne OH grupe u unutrašnjosti vlakna. Kod ispitivanih pamučnih vlakana ne dolazi do značajne promene u sadržaju jona cinka, a količina jona srebra je višestruko veća u poređenju sa nemodifikovanim uzorkom. Najveće povećanje količine Ag⁺ jona je zabeleženo kod vlakana tretiranih u kiseoniku, zatim u vazduhu, a najmanje povećanje nakon modifikovanja u azotu. Ovo, kao i u slučaju uzoraka pamuka modifikovanih u DBD uređaju I, može biti posledica čišćenja površine vlakana tokom modifikovanja DBD-em u uređaju II i olakšavanja difuzije jona srebra iz rastvora u vlakno, posebno imajući u vidu činjenicu da je obrada plazmom u kiseoniku dovela do najintenzivne ablacije površinskih slojeva vlakna. Pokazalo se da su promene nastale modifikovanjem u DBD uređaju II, u većoj meri posledica nagrivanja i ablacije površinskih slojeva vlakana i izmene morfologije uzorka, dok je postignuta funkcionalizacija ograničena uglavnom na povećanje karbonilnih grupa. Iz tih razloga se ne može utvrditi ni zakonitost u ponašanju celuloznih vlakana prilikom sorpcije i vezivanja jona srebra i cinka. Ovome ide u prilog i činjenica da, kao što će biti pokazano u sledećem poglavlju, ukupna količina jona srebra nađena u uzorcima se ne vezuje za vlakna u jonskom obliku, već je utvrđeno da površina modifikovane viskoze i pamuka, nakon korišćenja azota, pokazuje sposobnost sintetisanja nanočestica iz rastvora Ag⁺ jona.

8.4.1.1. In situ sinteza čestica srebra nanometarskih dimenzija na celuloznim vlaknima modifikovanih dielektričnim barijernim pražnjenjem u azotu

Nakon modifikovanja celuloznih vlakana DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu, i rastvorima jona srebra i cinka, urađeno je ispitivanje površine vlakana SEM analizom. Na vlaknima viskoze tretiranih u azotu, utvrđeno je da na površini dolazi do formiranja čestica srebra nanometarskih dimenzija uprkos činjenici da je srebro u jonskom obliku sorbovano iz rastvora. SEM analiza je pokazala da su sva vlakna prekrivena ovim nanočesticama, koje su ravnomerno raspoređene po površini kao što se vidi na slici 8.23.



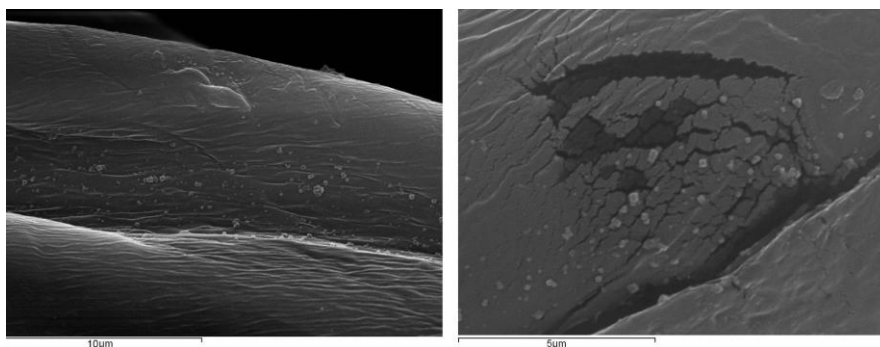
Slika 8.23. SEM fotografije vlakana viskoze modifikovanih DBD-em u azotu i nakon sorpcije jona srebra iz rastvora pri različitim uvećanjima i EDX spektar nanočestica srebra na površini vlakana

EDX analiza je pokazala jake pikove atomskog srebra prilikom analize čestica na površini. Pikovi Au u EDX spektru potiču od zlata kojim je neparavan uzorak pre SEM snimanja.

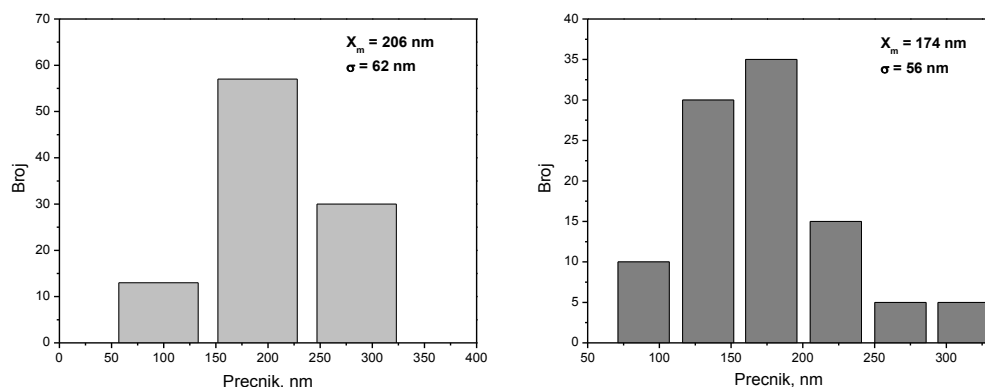
Kako je u teorijskom delu predstavljeno [91] celulozna vlakna predstavljaju jedinstvene “nano-reatore” za *in situ* sintezu nanočestica metala iz jonskih rastvora korišćenjem blagih redukujućih sredstava. Ova sposobnost celuloze je posledica

specifične morfologije površine i dostupnih funkcionalnih grupa na vlaknu. U ovom slučaju, površina vlakana je nakon modifikovanja DBD-em, hrapavija kako je prikazano SEM i AFM analizom u poglavlju 8.2. što je posledica efekta nagrizanja i ablacije površine na celuloznim vlaknima pod dejstvom pražnjenja u azotu. Površina vlakana sadrži pore nano dimenzija i ove pore mogu poslužiti kao pogodna mesta za formiranje nanočestica, tim pre što je pokazano da, nakon modifikovanja dolazi do formiranja C=O i COOH grupa koje mogu da posluže kao redukujući i stabilizujući agensi za formiranje nano čestica, respektivno. Pore nastale modifikovanjem DBD-em u azotu su poslužile kao centri za grupisanje jona srebra u njima, a prisutne karbonilne grupe u njima, kao što je poznato, imaju veliku moć redukcije, te su redukovale jone srebra što je dovelo do formiranja nanočestica. U porama je verovatno prisutna i određena količina COOH grupa koje, delimično deprotonovane pri pH 5,0 koliko je iznosila pH sredine prilikom sorpcije srebra, mogu poslužiti za stabilizaciju nanočestica na površini. Prisutne čestice su ravnomerno raspoređene po celom ispitivanom uzorku, s obzirom da su pore, nastale nagrizanjem u plazmi u azotu, kako je i prikazano u poglavlju 8.2. SEM i AFM analizom, ravnomerno distribuirane po celoj površini vlakna.

U slučaju pamučnih vlakana, nakon modifikovanja nađene su takođe nanočestice na površini vlakana (slika 8.24.) sa razlikom što je kod pamuka raspodela nanočestica po površini manje homogena nego u slučaju vlakana viskoze (slika 8.25.) i veličina čestica iznosi oko 175 nm, dok kod vlakana viskoze srednja veličina čestica iznosi oko 200 nm.



Slika 8.24. SEM fotografije pamučnih vlakana modifikovanih DBD-em u azotu i nakon sorpcije jona srebra iz rastvora pri različitim uvećanjima



Slika 8.25. Raspodela veličine nanočestica srebra na uzorcima viskoze (levo) i pamuka (desno) modifikovanih DBD-em u azotu i rastvorom srebra

Kako je pokazano modifikovanje pomoću DBD uređaja **II** u azotu može poslužiti za stvaranje funkcionalizovane površine celuloznih vlakana kojim je moguće direktno sintetisati nanočestice na površini bez korišćenja dodatnih redukujućih i stabilizujućih agenasa.

8.4.2. Sorpcija jona kalcijuma i bakra modifikovanim celuloznim vlaknima

Sorpcija jona kalcijuma i bakra je rađena na uzorcima nakon modifikovanja DBD-em, a dobijeni rezultati su predstavljeni u tabeli 8.11.

Tabela 8.11. Sadržaj jona kalcijuma Ca²⁺ i bakra Cu²⁺ određen volumetrijskom titracijom u viskozi (CV) i pamuku (Co) nakon modifikovanja DBD-em u vazduhu, kiseoniku i azotu

Oznaka uzorka	Sadržaj jona, μmol·g ⁻¹	
	Ca ²⁺	Cu ²⁺
CV	48,9	44,0
CV + Air _{IV}	28,6	57,0
CV + O _{IV}	29,5	58,2
CV + N _{IV}	70,5	60,2
Co	48,8	49,0
Co + Air _{IV}	55,3	52,5
Co + O _{IV}	34,5	43,6
Co + N _{IV}	49,7	51,0

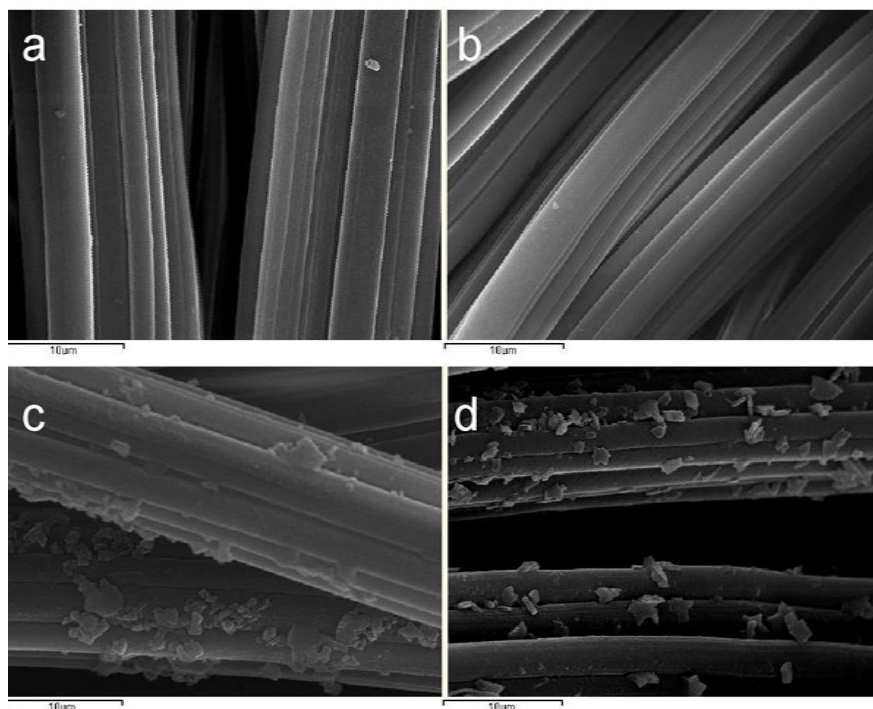
Kod uzoraka viskoze zabeleženo je smanjenje sorpcije jona kalcijuma nakon modifikovanja u kiseoniku i vazduhu, dok je nakon modifikovanja u azotu došlo do značajnog povećanja sorpcije kalcijuma. Promene u sorpciji jona kalcijuma uzorcima viskoze modifikovanim DBD-em, u zavisnosti od korišćenog radnog gasa, prate sličan trend kao promene kod sorpcije srebra, dok prilikom sorpcije bakra modifikovanim uzorcima viskoze dolazi do porasta u sadržaju sorbovanih jona bakra za sve radne gasove. Kod pamučnih vlakana, porast sorbovanog kalcijuma je zabeležen samo kod uzorka tretiranog u vazduhu, dok je kod uzorka tretiranog u kiseoniku nađeno smanjenje količine, a kod uzorka tretiranog u azotu skoro nepromenjen sadržaj, odnosno vrlo malo povišen. U slučaju sorpcije bakra modifikovanim uzorcima pamuka, zabeležen je skoro isti trend što ukazuje na to da se kod modifikovanih pamučnih vlakana joni kalcijuma i bakra verovatno vezuju na isti način.

Kao i kod poređenja količine jona srebra i cinka u uzorcima, ni u slučaju kalcijuma i bakra ne može se utvrditi zakonitost koja prati sorpciju jona na modifikovanim vlaknima, odnosno ne može se utvrditi veza između količine grupa na vlaknima i sorbovanih jona. Ovo je potvrda da je primarni mehanizam dejstva plazme dobijene u uređaju II usmeren na promenu morfologije i površinske energije usled čega su izmenjena i sorpciona svojstva. Usled prikazane sposobnosti celuloznih vlakana modifikovanih plazmom u azotu, da redukuju jonsko srebro do elementarnog, slične probe su pokušane sa jonima bakra u cilju dobijanja nanočestica. Rezultati su prikazani u narednom poglavlju.

8.4.2.1. In situ sinteza mikročestica bakra na celuloznim vlaknima pomoću dielektričnog barijernog pražnjenja u azotu i kombinovane sorpcije bakra i kalcijuma

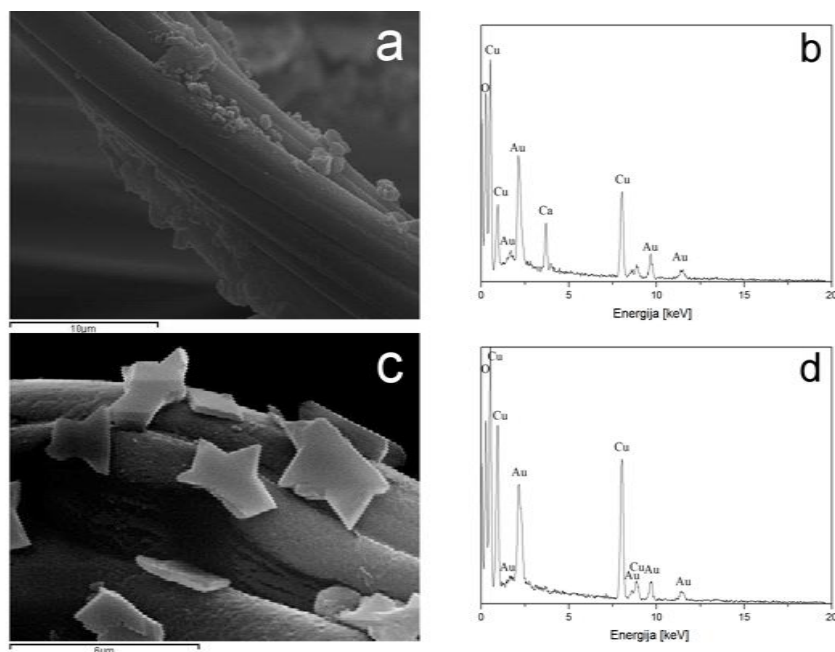
Kako je pokazano u poglavlju 8.4.1.1. pomoću plazme u azotu moguće je funkcionalizovati površinu celuloznih vlakana kako bi se postigla direktna sinteza nanočestica srebra na uzorku. Iz istih razloga urađena je proba sa rastvorom jona bakra, s razlikom što je vreme sorpcije produženo na 240 min (da bi bilo uporedivo sa sorpcijom srebra) i rezultati su prikazani na slici 8.26. Kao što se vidi iz rezultata, vlakna su čista bez prisutnih struktura na površini (slika 8.26. b), dok je EDX analizom utvrđeno postojanje slabijih signala atomskog bakra. Pokušana je kombinovana sorpcija kalcijuma i bakra na nemodifikovanim i vlaknima viskoze modifikovanih korišćenjem

različitih energija pražnjenja (0,1, 0,25, 0,5 i 1,0 J·cm⁻²) i utvrđeno je da korišćenjem bilo koje vrednosti energije pražnjenja prilikom tretiranja i konsektivne sorpcije kalcijuma i bakra dolazi do formiranja čestica mikrometarskih dimenzija na površini vlakana (slika 8.26. c) i d)).



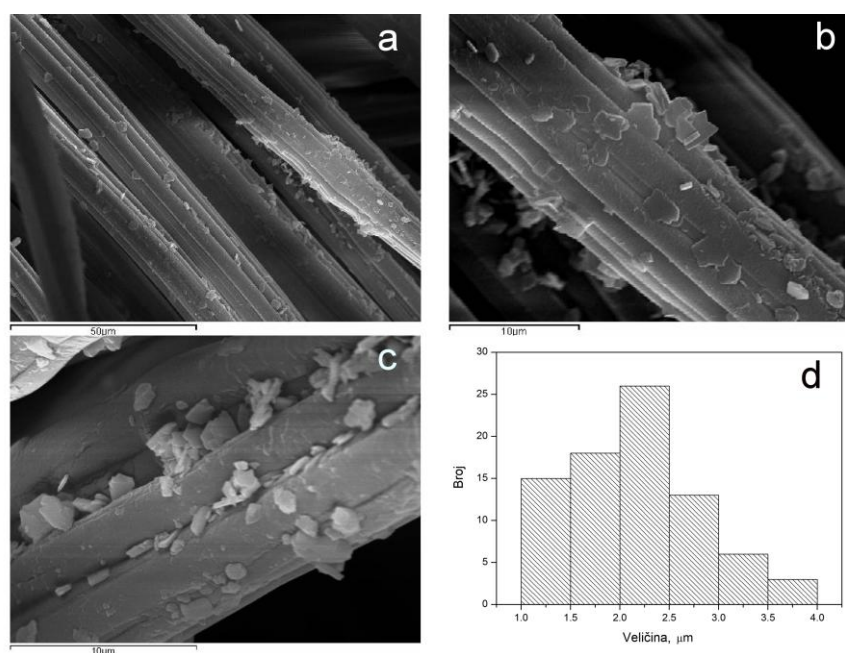
Slika 8.26. SEM fotografije a) nemodifikovanih vlakana viskoze sa sorbovanim jonima Cu²⁺; b) modifikovanih (energija pražnjenja 0,1 J·cm⁻²) sa sorbovanim jonima Cu²⁺; c) nemodifikovanih sa sorbovanim jonima Ca²⁺ i Cu²⁺ i d) modifikovanih (energija pražnjenja 0,1 J·cm⁻²) sa sorbovanim jonima Ca²⁺ i Cu²⁺ [159]

Na nemodifikovanim vlaknima nakon sorpcije kalcijuma i bakra dolazi do formiranja struktura nedefinisanog oblika, a EDX analizom su utvrđeni pikovi atomskog kalcijuma i bakra (slika 8.27. a) i b)). Pikovi Au u EDX spektru potiču od zlata kojim je naparavan uzorak pre SEM snimanja. Nakon obrade plazmom i konsektivne sorpcije kalcijuma i bakra, utvrđeno je postojanje kompleksnih struktura mikro veličine (slika 8.27. c). Dubljom analizom morfologije ovih struktura je utvrđeno trodimenzionalno slaganje mikropločica bakra oblika trougla u kompleksnije strukture zvezde (slika 8.27. c). EDX analiza je pokazala odsustvo pikova kalcijuma i prisustvo samo pikova bakra (slika 8.27. d).



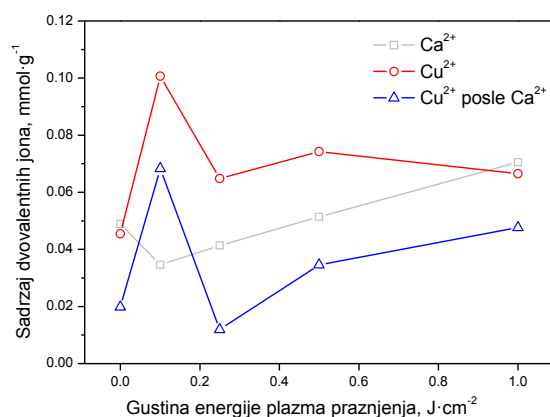
Slika 8.27. SEM fotografije (a i c) i EDX spektri (b i d) a) nemodifikovanih vlakana viskoze sa sorbovanim jonima Ca²⁺ i Cu²⁺ i c) modifikovanih vlakana viskoze (energija pražnjenja 0,1 J·cm⁻²) sa sorbovanim jonima Ca²⁺ i Cu²⁺ [159]

Sva ispitivana vlakna su bila ravnomerno prekrivena ovim česticama (slika 8.28. a i b) i merenjem je utvrđeno da njihova veličina merena po najdužem prečniku iznosi u proseku od 2 do 2,5 μm. Prosečna debljina čestica izmerena na SEM fotografijama gde su čestice bile postavljene pod uglom od 90° u odnosu na površinu vlakana je iznosila 380 nm ± 150 nm. Mehanizam formiranja mikročestica bakra prvenstveno se oslanja na pogodnu morfologiju površine vlakna. Kao što je već rečeno, celuloza može da služi kao pogodni supstrat za direktnu sintezu nanočestica na površini. Međutim, sorpcija samo bakra na modifikovanim vlaknima viskoze nije dovela do formiranja čestica bakra iz razloga što, u poređenju sa srebrom, redukujuće aldehidne grupe celuloze nisu u stanju da izvrše redukciju Cu²⁺ → Cu⁰, iako je poznato da aldehidne grupe celuloze lako redukuju Cu²⁺ → Cu¹⁺ (ova reakcija se koristi za određivanje redukcionih sposobnosti celuloze [5]). Dodatkom kalcijuma postalo je očigledno da jon Ca²⁺ igra ulogu u formiranju ovih čestica, a da plazmom tretirana površina utiče na morfologiju i stabilnost mikročestica. Uloga kalcijuma je verovatno povezana sa mehanizmom precipitacije (taloženja) bakra tokom pripreme bordoške mešavine koja se koristi u poljoprivredi [181].



Slika 8.28. SEM fotografije a) i b) modifikovanih vlakana viskoze (energija pražnjenja $1,0 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) sa formiranim mikročesticama bakra pri različitim uvećanjima; c) vlakana sa mikročesticama Cu nakon pranja na sobnoj temperaturi tokom 30 min; d) raspodela veličine čestica na vlaknima viskoze [159]

Naime, takozvana bordoška mešavina je mešavina rastvora bakar-sulfata, kalcijum-hidroksida i vode, koja se koristi kao fungicid. Tokom pripreme bordoške mešavine dolazi do formiranja precipitata koji predstavlja mešavinu soli bakra i kalcijuma ili čisto jedinjenje, plavkasto zelen čvrst bakar-hidroksid ili bakar-oksidi. Koje jedinjenje će da se istaloži zavisi od odnosa Cu/Ca u rastvoru [182-184]. U ovom slučaju sličan mehanizam se odvijao kada je verovatno došlo do promene Cu/Ca odnosa u rastvoru prilikom stavljanja uzoraka viskoze sa vezanim jonima Ca^{2+} u rastvor Cu_2SO_4 (slika 8.29). Na nemodifikovanim vlaknima sa vezanim kalcijumom, nakon stavljanja u rastvor CuSO_4 , mešavine soli bakra i kalcijuma su se istaložile na površini vlakana, što je i potvrđeno EDX analizom koja je pokazala jake pikove kalcijuma i bakra (slika 8.27. b). Nakon tretiranja plazmom, Cu/Ca odnos se promenio (slika 8.29.). Međutim, u ovom trenutku nije moguće utvrditi tačnu zakonitost po kojoj određeni odnos Cu/Ca utiče na precipitaciju samo bakra na vlaknima.

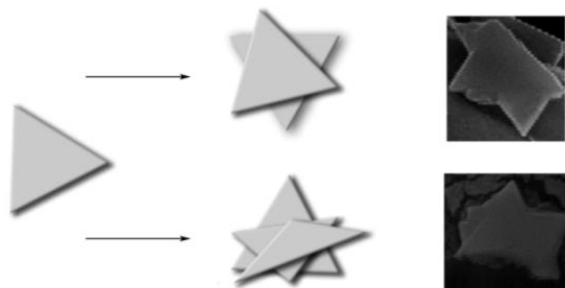


Slika 8.29. Sadržaj jona Ca²⁺ i Cu²⁺ u zavisnosti od gustine energije pražnjenja u plazmi azota, joni Cu²⁺ su sorbovani na vlaknima sa i bez prethodne sorpcije Ca²⁺ [159]

Prilikom stavljanja viskoze sa vezanim Ca²⁺ jonima, u rastvor Cu₂SO₄, verovatno dolazi do istovremene interakcije između jona kalcijuma, bakra i dostupnih karboksilnih i hidroksilnih grupa u celulozi. U prvom koraku određena količina kalcijuma sa površine vlakana verovatno prelazi u rastvor, ostavljajući COO⁻ grupe sada slobodne za interakciju sa jonima bakra. Ovo objašnjava odsustvo pikova Ca u EDX spektru površine tretiranih vlakana viskoze kod kojih je sorpcija kalcijuma prethodila sorpciji bakra (slika 8.27. d). Jedan deo jona bakra se može vezati u jonskom obliku za celulozu preko OH i COOH grupa, dok drugi deo jona formira bakar-hidroksid koji se taloži na površini vlakana usled prisustva jona kalcijuma u rastvoru, otpuštenih sa vlakana. Dostupne COO⁻ grupe sada mogu poslužiti kao stabilizatori čestica bakar-hidroksida, što je u saglasnosti sa rezultatima prikazanim u radovima [76,83], gde je pokazano da COO⁻ grupe zaista mogu poslužiti za stabilizaciju nanočestica na celuloznim vlaknima. Dobijene mikročestice su prema predloženom mehanizmu najverovatnije bakar-hidroksid, što je podržano činjenicom da su dobijeni uzorci viskoze sa mikročesticama bakra zelenkasto plave boje, što i predstavlja boju bakar-hidroksida, a da je u pitanju metalni bakar ili bakar-oksud boja uzoraka bi bila tamna i siva ili crvena. Prilikom formiranja čestica Cu(OH)₂ na površini vlakna, došlo je prvo do formiranja trigonalnih mikropločica bakra, da bi se u sledećoj fazi više mikropločica povezalou superstrukture oblika zvezde (slika 8.30.).

Ovaj mehanizam je sličan mehanizmu prikazanom u radu [185] vezan za formiranje nanočestica bakra. Takođe je potrebno istaći da je trigonalni oblik

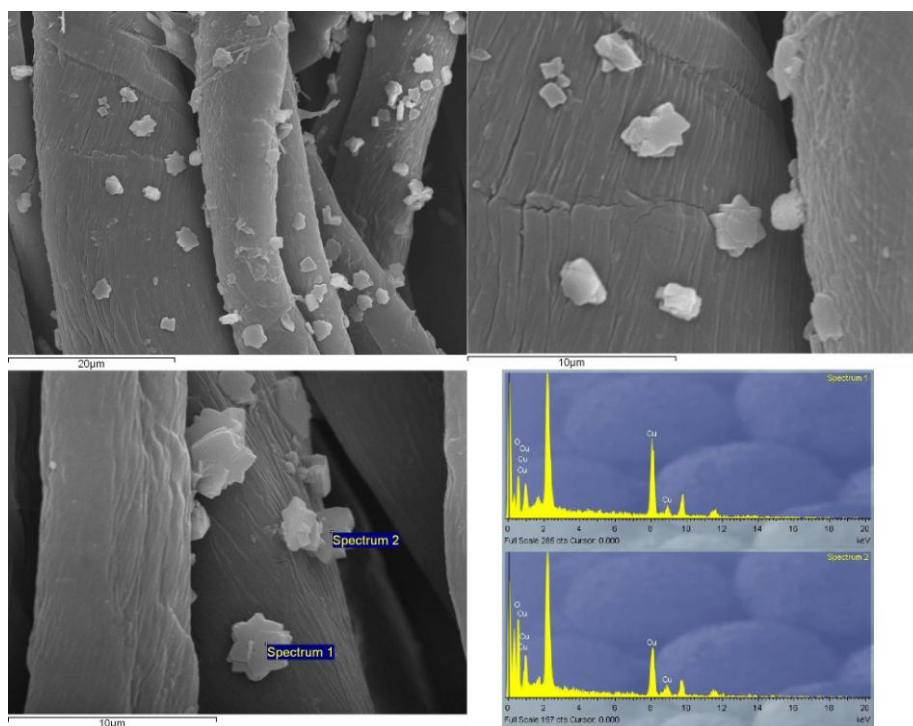
mikropločica bakra dominantan, ali da je povećanjem vremena tretmana u plazmi u azotu nađeno više različitih poliedarskih oblika. Očigledno je da tretiranje DBD-em u azotu i izmena morfologije vlakana, utiče na oblik mikročestica.



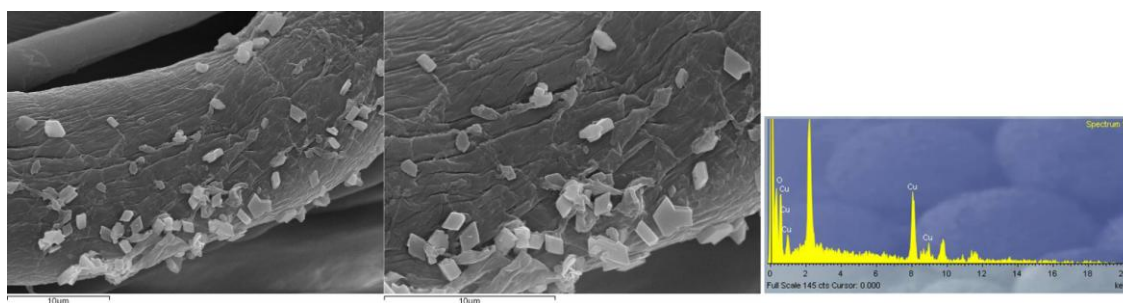
Slika 8.30. Šema formiranja superstruktura mikročestica bakra od trigonalnih mikropločica direktno na vlaknima viskoze [159]

Oblik i veličina dobijenih trigonalnih mikropločica bakra na vlaknima viskoze u ovom radu veoma su slični strukturama bakra sintetisanim u radovima [107,108] s tom razlikom da su u pomenutim radovima nano i mikročestice bakra sintetisane u rastvoru dok su u ovom radu dobijene direktno na vlaknima viskoze. Postojanost na pranje uzoraka sa formiranim mikročesticama je ispitana nakon pranja na sobnoj temperaturi i utvrđeno je da su čestice ostale na vlaknima i posle pranja (slika 8.28. c), što ukazuje na to da su čvrsto vezane za površinu vlakna. Jasno je, iz predloženog mehanizma, da više činilaca utiče na formiranje i precipitaciju mikročestica bakra, što donekle otežava istraživanje ovog fenomena. Dalja istraživanja su neophodna kako bi se, ukoliko je moguće, utvrdio tačan odnos Cu/Ca u rastvoru pri kome dolazi do formiranja i taloženja mikročestica bakra na celuloznim vlaknima, kao i uticaj morfologije vlakana na njihov oblik.

Slični rezultati su dobijeni kod pamučnih vlakana. Naime, već kod nemodifikovanih pamučnih vlakana, kombinovana sorpcija kalcijuma i bakra uzrokuje formiranje mikročestica bakra poliedarskog oblika (slika 8.31.). Ovo je verovatno posledica inače mnogo hrapavije površine pamučnog vlakna u poređenju sa viskozom i većeg sadržaja COOH grupa na površini dostupnih za stabilizaciju prilikom formiranja mikročestica. Kada se pre sorpcije jona Ca^{2+} i Cu^{2+} vlakno modifikuje DBD-em u azotu dolazi do formiranja mikročestica bakra izmenjenog oblika prizme (slika 8.32.).



Slika 8.31. Nemodifikovana vlakna pamuka sa formiranim mikročesticama bakra oblika šestokrakih zvezda uz pomoć jona Ca²⁺ i EDX spektar čestica na vlaknima



Slika 8.32. Vlakna pamuka sa mikročesticama bakra oblika prizme formiranim uz pomoć obrade plazmom u azotu (energija pražnjenja 1,0 J·cm⁻²) i jona Ca²⁺ i EDX spektar čestica na vlaknima

Očigledno je da morfologija površine kao i položaj stabilizujućih COO⁻ grupa utiče na orijentaciju prilikom formiranja i rasta mikročestica na površini celuloznih vlakana i samim tim na njihov oblik. Potrebna su dalja istraživanja da bi se utvrdili tačni parametri pomoću kojih je moguće kontrolisati proces sinteze.

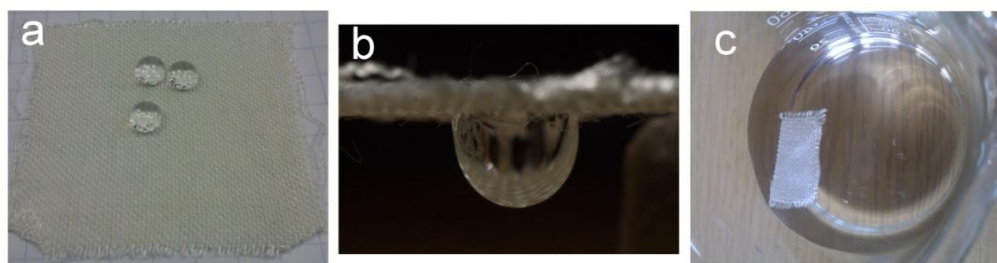
U ovom radu je pokazano da je moguće sintetisati mikročestice bakra direktno na vlaknu viskoze uz pomoć obrade plazmom u azotu i jona Ca²⁺, da su postojane na pranje, delimično je objašnjen mehanizam njihovog nastanka, ali je potrebno vršiti dalja ispitivanja da bi se utvrdilo na koji način je moguće kontrolisati oblik, veličinu i raspored mikročestica.

8.4.2.2. Dobijanje superhidrofobnog efekta „latice ruže” na vlaknima viskoze modifikovanih pomoću DBD-a u azotu i naknadnim vezivanjem Cu²⁺ jona

U prethodnim poglavljima je prikazano da obrada viskoze dielektričnim barijernim pražnjenjem u azotu uzrokuje nagrizanje amorfnih područja na vlaknu, uklanjanje hidroksilnih grupa sa površine i povećanje hrapavosti. Vreme kvašenja je značajno povećano, ali ipak nije dobijen potpuno hidrofoban materijal. Znajući da se joni bakra vezuju za celulozu preko hidroksilnih i karboksilnih grupa [102,104] ispitano je vreme kvašenja na viskozi modifikovanoj DBD-em u azotu i sorbovanim jonima bakra nakon 240 min sorpcije i sušenja uzoraka (tabela 8.12. i slika 8.33.).

Tabela 8.12. Vreme kvašenja nemodifikovane i viskoze (CV) modifikovane DBD-em u azotu sa vezanim Cu²⁺ jonima

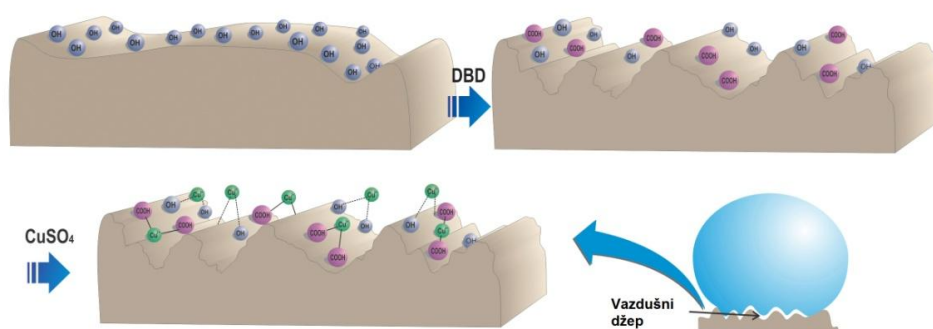
Oznaka uzorka	Vreme kvašenja, s
CV + Cu ²⁺	40
CV + N _{IV} + Cu ²⁺	>1800



Slika 8.33. a) Kvašenje uzoraka modifikovane viskoze sa vezanim jonima bakra b) efekat „latice ruže” na modifikovanom uzorku okrenutom za 180° c) uzorak modifikovane viskoze sa vezanim jonima bakra u čaši sa destilovanom vodom

Kao što je pretpostavljeno, nije došlo do kvašenja uzorka čak ni posle 1800 s (slika 8.33. a) nakon čega je prekinut eksperiment. Izmereni ugao kvašenja je ostao isti kao i kod uzorka viskoze modifikovane samo plazmom u azotu pre sorpcije bakra (oko 130°). Sličan rezultat je predstavljen u radu [186] gde je nađeno da imobilizacija nanočestica bakra na pamučnim vlaknima dovodi do povećanja vremena kvašenja i pojave hidrofobnog efekta. U ovoj doktorskoj disertaciji pored očiglednog hidrofobnog efekta zabeležena je i pojava tzv. efekta „latice ruže” prilikom kvašenja (slika 8.33. b). Efekat „latice ruže” je fenomen koji nastaje prilikom kontakta superhidrofobnih površina sa vodom, kada kap vode ostaje čvrsto vezana za površinu materijala čak i kada je površina okrenuta za 180° . Dakle, efekat „latice ruže” je po definiciji superhidrofobno stanje materijala koje karakterišu jake adhezivne sile na površini [187-189].

U ovom radu efekat „latice ruže” je nastao kao direktna posledica povećane hrapavosti površine i umrežavanja dostupnih polarnih grupa na celulozi jonima bakra prema šemi predstavljenoj na slici 8.34. Nakon modifikovanja u azotu, kada dolazi do uklanjanja velikog dela hidrosilnih grupa sa površine i umrežavanja ostalih dostupnih OH i COOH grupa jonima bakra, stvaraju se vazdušni džepovi na površini dok su određeni delovi površine sa neumreženim OH grupama dostupni za interakciju sa vodom. Ovo je potvrđeno stavljanjem uzorka viskoze u čašu sa destilovanom vodom (slika 8.33. c) pri čemu uzorak pluta na površini sve dok se ne primeni spoljna mehanička sila. Namernim potapanjem uzorka dolazi do oslobađanja mehurića vazduha iz materijala što potvrđuje postojanje vazdušnih džepova na funkcionalizovanoj površini.



Slika 8.34. Šema umrežavanja polarnih grupa celuloze jonima bakra i dobijanja efekta „latice ruže” na celuloznoj površini modifikovanoj DBD-em i jonima Cu^{2+}

Na kraju, može se zaključiti da je predstavljenim postupkom modifikovanja viskoze moguće dobiti veoma hidrofobnu površinu materijala, uz veliki afinitet prema vodi sa izmerenim uglom kvašenja od 130° i izraženim efektom „latice ruže”. Postavlja se pitanje kako je moguće da postoji očigledno superhidrofobno stanje materijala (efekat latice ruže) kada je izmereni ugao kvašenja 130°, a po definiciji superhidrofobnosti statički ugao kvašenja mora biti veći ili jednak 150° zbog čega materijal dobijen u ovom radu ne može biti okarakterisan kao superhidrofoban? Jedan od razloga može biti poroznost uzorka jer je poznato da se javljaju poteškoće pri merenju ugla kvašenja na mekim poroznim materijalima [190]. Stoga činjenica da je u ovom radu korišćena tkanina koja se odlikuje poroznošću, a ne idealno ravna površina, može biti jedan od razloga zašto izmereni ugao kvašenja nije dostigao vrednost od 150°. Drugi razlog može biti taj da ispod funkcionalizovane hidrofobne površine postoji hidrofilni sloj na vlaknu sa slobodnim OH grupama koje su razlog manjeg izmerenog ugla kvašenja.

Značaj predstavljenih rezultata leži u tome da se u ovom radu po prvi put za dobijanje hidrofobnog efekta na hidrofilnim vlaknima koristila procedura koja ne uključuje toksične gasove i hemikalije. Do sada se hidrofobna dorada tekstilnih materijala bazirala na primeni hemikalija tokom mokrih obrada koje imaju za cilj da snize površinsku energiju materijala depozicijom ugljovodoničnih jedinjenja, jedinjenja na bazi silikata ili fluorougljenika [190-193]. Takođe, postoje i postupci u kojima je korišćena obrada plazmom za dobijanje hidrofobnih materijala, uz upotrebu fluorougljeničnih gasova poput CF₄ ili C₃F₆ kojima se uvode grupe koje sadrže fluor na površinu materijala [194-196], zatim postupci koji se baziraju na polimerizaciji hidrofobnih jedinjenja na površini materijala uz upotrebu plazme [197-199] kao i postupci kojima se aktivira površina materijala pre hidrofobne dorade mokrim postupcima [200,201]. U ovoj doktorskoj disertaciji predstavljena je procedura za dobijanje hidrofobne viskoze korišćenjem netoksičnih hemikalija jednostavnom primenom plazme u azotu i vezivanjem jona bakra pri blagim uslovima sorpcije (pH 5,0, sobna temperatura). Hidrofobna viskozna tkanina dobijena u ovom radu bi se mogla koristiti za dobijanje proizvoda koji mogu imati primenu u oblasti tehničkog ili medicinskog tekstila jer bi pokazanom hidrofobnošću imala sposobnost samočišćenja kao i zaštitnu ulogu.

8.5. Antimikrobna aktivnost modifikovanih celuloznih vlakana sa vezanim Ag⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jonima

Nakon sorpcije jona srebra, bakra i cinka na uzorcima viskoze i pamuka tretiranim u DBD uređaju II u vazduhu, kiseoniku i azotu, ispitana je i antimikrobna aktivnost metodom difuzije na agarnoj ploči. Ispitivanja su pokazala da uzorci sa vezanim jonima bakra i cinka pokazuju samo kontaktnu inhibiciju prema *E. Coli* i *C. albicans* i upotrebljenom metodom nije nađena razlika među uzorcima tretiranim pri različitim uslovima. Pomenuti uzorci ne pokazuju aktivnost prema *S. aureus*. Sa druge strane, celulozni uzorci sa srebrom su pokazali izvesne razlike u širini zone inhibicije i rezultati su predstavljeni u tabeli 8.13.

Tabela 8.13. Antimikrobna aktivnost viskoze (CV) i pamuka (Co) sa vezanim jonima srebra prema bakterijama *S. aureus*, *E. coli* i *C. albicans*

Oznaka uzorka	Širina zone inhibicije, mm		
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
CV	/	/	/
CV + Ag ⁺	2	1,5	1,5
CV + Air _{IV} + Ag ⁺	0,5	1,5	0,5
CV + O _{IV} + Ag ⁺	1,25	1,75	0,75
CV + N _{IV} + Ag ⁺	1,5	1,5	1,5
Co	/	/	/
Co + Ag ⁺	1,75	1,5	1
Co + Air _{IV} + Ag ⁺	2	1,75	1
Co + O _{IV} + Ag ⁺	1,5	1,5	0,5
Co + N _{IV} + Ag ⁺	1,5	1,5	1

Od modifikovanih uzoraka, najveću aktivnost prema *S. aureus* pokazuje pamuk tretiran u vazduhu (Co + Air_{IV}). Prema *E. coli* svi uzorci pokazuju skoro istu aktivnost, a malo šire zone inhibicije imaju uzorci viskoze modifikovane u kiseoniku (CV + O_{IV}) i pamuka modifikovanog u vazduhu (Co + Air_{IV}). Nakon modifikovanja DBD-em uzoraka, nije zabeležena poboljšana aktivnost prema *C. albicans*, bez obzira na korišćeni radni gas. Ovo je verovatno posledica smanjene sorpcije srebra i posledično smanjenog sadržaja

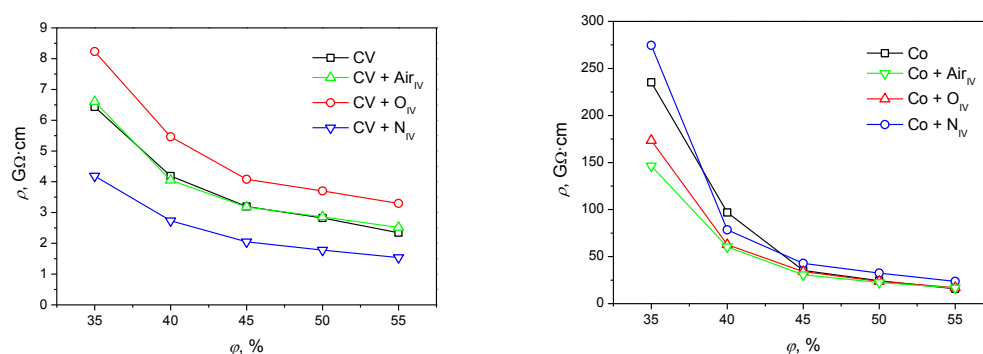
srebra u uzorcima prikazanih u tabeli 8.10. u poglavlju 8.4.1. Ukoliko se uporede širine zone inhibicije viskoze modifikovane u vazduhu (CV + Air_{IV}) i modifikovane u azotu (CV + N_{IV}) prema *S. aureus* i *C. albicans* može se uočiti da uzorci viskoze modifikovani u azotu imaju šire zone inhibicije, iako je kod njih utvrđena mnogo manja količina srebra kako je predstavljeno u poglavlju 8.4.1. (518,2 μg·g⁻¹ kod uzorka CV + N_{IV} prema 2172 μg·g⁻¹ kod uzorka CV + Air_{IV}). Razlog ovome može biti upravo to da su kod viskoze modifikovane u azotu prisutne nanočestice srebra, koje usled razvijenije površine i prisustva velikog sadržaja Ag⁺ jona na svojoj površini, mogu ostvariti bolji kontakt sa okolinom i posledično izazvati biocidni efekat kod mikroorganizama [72]. Interesantno je da, za razliku od rezultata prikazanih u poglavlju 7.7.3. gde je pronađena zavisnost širine zone inhibicije od količine vezanih jona srebra i utvrđeno da se zone pravilno povećavaju sa povećanjem količine Ag⁺, kod uzoraka modifikovanim u DBD uređaju II, dobijeni su suprotni trendovi. Naime, prema bakteriji *S. aureus* i prema gljivici *C. albicans*, sa smanjenjem ukupnog sadržaja jona srebra povećavaju se zone inhibicije. Za razliku od ova dva uzorka, kod viskoze modifikovane kiseonikom zabeležena je najšira zona inhibicije prema *E. coli*, a imajući u vidu da je najniža količina srebra izmerena upravo kod ovog uzorka (18,71 μg·g⁻¹) može se zaključiti da je za vlakna viskoze sa vezanim srebrom prema *E. coli*, MIC (minimalna inhibitorna koncentracija biocidnog agensa) ispod ove vrednosti od 18 μg·g⁻¹. Razloga ovakvom ponašanju viskoze prema mikroorganizmima može biti nekoliko. Veoma je bitan način na koji je aktivni biocidni preparat, u ovom slučaju srebro, vezan za nosač. Moguće je da se, kod vlakana viskoze modifikovanih u vazduhu, jonsko srebro jače vezuje za COOH grupe celuloze te se i teže otpušta u okolinu, a da je kod uzoraka modifikovanih u kiseoniku srebro vezano preko slabijih jon-dipol veza sa OH grupama ili pak deponovano na površini u obliku nanočestica kao što je pokazano kod uzoraka modifikovanih u azotu, stoga lakše stupa u interakciju sa mikroorganizmima iz okoline. Ne sme se prevideti ni činjenica da je određena količina srebra difundovala u unutrašnjost vlakana prilikom sorpcije te je nedostupna za interakciju sa mikroorganizmima, jer je testom difuzije na agarnoj ploči obuhvaćeno samo površinski vezano srebro. Dodatan uvid u pomenute rezultate dalo bi korišćenje kvantitativnog testa antimikrobne aktivnosti.

Kod pamučnih uzoraka, nakon modifikovanja plazmom u uređaju **II**, javlja se povećanje zone inhibicije prema obe ispitivane bakterije (tabela 8.13.), kada je korišćen vazduh kao radni gas. Kod uzoraka tretiranih u ostalim gasovima dolazi do blagog smanjenja zone inhibicije prema *S. aureus*, dok je aktivnost prema *E. coli* nepromenjena. Uprkos drastičnom povećanju količine jona srebra u uzorcima pamuka predstavljenom u poglavlju 8.4.1. zabeležena antimikrobna aktivnost nije povećana. Razlog ovome može biti, kao i kod viskoze, da je verovatno došlo do povećane difuzije jona u unutrašnjost vlakna kao posledica čišćenja površine pamučnih vlakana tokom modifikovanja plazmom u sva tri gasa, kao i primenjena metoda ispitivanja antimikrobne aktivnosti koja je ograničena na biocidne preparate sposobne da difunduju sa vlakana u okolinu. Najveći sadržaj jona srebra je zabeležen kod uzoraka pamuka tretiranih u kiseoniku. Kod ovih uzoraka je GPC analizom pokazano da, pored čišćenja dolazi i do depolimerizacije i stvaranja niskomolekulskih frakcija u pamučnim vlaknima. Moguće je da je baš u ovim oblastima došlo do značajnije sorpcije Ag⁺ jona, koji su tokom testa difuzije na agaru ostali “zarobljeni” unutar vlakna, pa tako i bez uticaja na biocidnu aktivnost prema ispitivanim mikroorganizmima. Od svih ispitivanih vlakana najmanja širina zone inhibicije zabeležena je prema *C. albicans*.

U ovom poglavlju je pokazano da modifikovana celulozna vlakna sa vezanim srebrom imaju nepromenjenu ili blago smanjenu aktivnost prema ispitivanim mikroorganizmima, ali da je ona i dalje na zadovoljavajućem nivou, uz činjenicu i da je kod viskoze količina vezanog srebra dosta manja nakon modifikovanja. Uz, u prethodnim poglavljima vrlo važna izmenjena svojstva vezana za dobijenu hidrofobnost viskoze tretirane u N₂ DBD, poboljšano rastvaranje pamuka tretiranog u O₂ DBD, sposobnost sinteze nano i mikročestica metala na DBD funkcionalizovanim vlaknima, rezultati upotrebe DBD plazme u pripremi celuloznih vlakana ili za dalju obradu ili kao konačni proizvod, predstavljaju važno polazište za dobijanje multifunkcionalnih celuloznih tekstilnih materijala.

8.6. Uticaj modifikovanja DBD-em i vezivanja Ag⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona na specifičnu zapreminsku električnu otpornost celulozних tekstilnih materijala

Nakon modifikovanja celulozних uzoraka u DBD uređaju II, ispitana je i specifična zapreminska električna otpornost uzoraka (slika 8.35.). Kao što se može videti značajnije promene su zabeležene kod uzoraka viskoze modifikovanih u plazmi dok su kod pamuka registrovane promene tek pri nižim vrednostima relativne vlažnosti vazduha $\varphi < 45$.



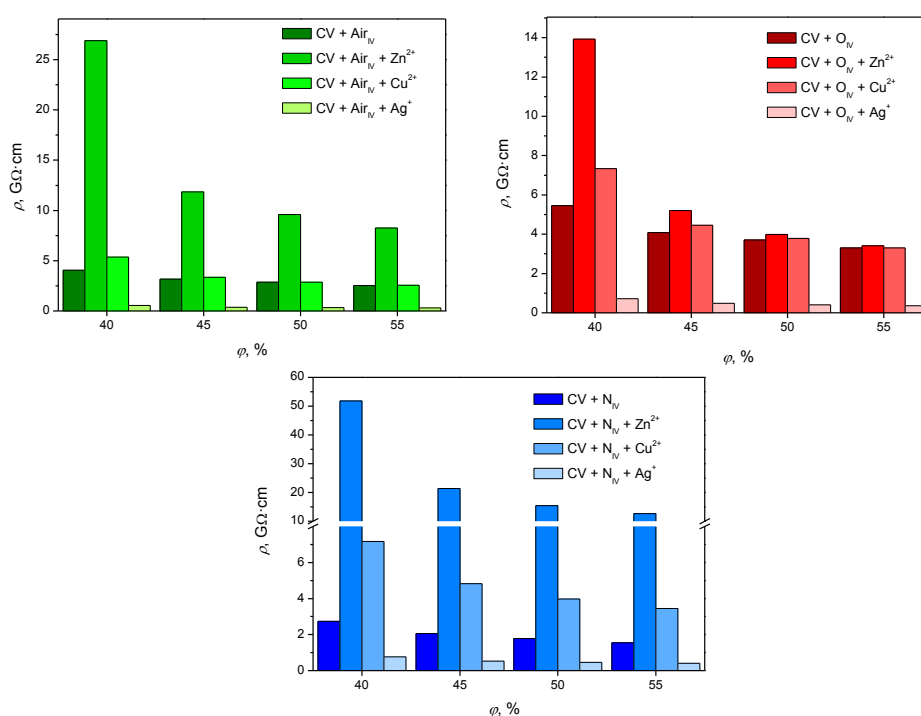
Slika 8.35. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) uzoraka viskoze (CV) i pamuka (Co) od radnog gasa u DBD-u i relativne vlažnosti vazduha (φ)

Analizom dobijenih rezultata se može uočiti neočekivan trend dobijen za uzorke viskoze. Naime, imajući u vidu da električna otpornost u velikoj meri zavisi od vlažnosti vlakana i dostupnih hidroksilnih grupa u vlaknima kao i dostupnih amorfnih područja, očekivano bi bilo da uzorak modifikovan u plazmi u azotu (CV + N_{IV}) ima najveću specifičnu zapreminsku električnu otpornost od svih ispitivanih uzoraka. Podsećanja radi, kod ovog uzorka je zabeleženo najduže vreme kvašenja, zatim snižena sposobnost zadržavanja vode, nepromenjena vlažnost, povećana kristalnost uz povećanje ukupnog sadržaja karbonilnih grupa registrovano GPC analizom, kao i najveće smanjenje O/C odnosa prilikom ispitivanja hemijskog sastava površine XPS analizom i smanjenje komponente C 1s spektra koja odgovara hidroksilnim grupama. Ipak, kod ovog uzorka je zabeleženo smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti, kako u odnosu na polazni tako i u odnosu na sve modifikovane uzorke, uprkos ostalim ispitivanim svojstvima koja bi teoretski morala da utiču na povećanje električne otpornosti. Istraživanjem u ovoj doktorskoj disertaciji nije pronađeno ni jedno

svojstvo kojim bi se moglo objasniti ovo sniženje specifične zapreminske električne otpornosti. Ovo govori o izuzetnoj kompleksnosti fenomena prenosa električne struje kroz tekstilni materijal i mogućnostima da postoje uslovi koji se ne mogu predvideti i sagledati klasičnim ispitivanjima strukture i hemijskog sastava tekstilnih vlakana, a koji bi mogli uticati na električnu otpornost. Jedan od mogućih uzroka koji bi mogli uticati na dobijeni rezultat a i na uopšteno posmatrajući električnu otpornost, nije samo dostupnost amorfni područja i polarnih grupa sa vezanim molekulima vode u vlaknu već i njihov poredak, odnosno položaj na površini i u vlaknu. Ukoliko se posmatra sam fenomen provođenja kroz tekstilni materijal, jasno je da bi došlo do provođenja mora postojati povezana takoreći mreža puteva slične ili iste provodljivosti. Uređena molekulska i nadmolekulska struktura vlakana i pakovanje makromolekulskih lanaca na način da su svi centri koji bi mogli učestovati u provođenju onesposobljeni čine vlakna slabim provodnicima. Upravo iz tog razloga manje uređena, amorfna područja u vlaknima čine provođenje struje u određenoj meri mogućim time što se u njima mogu naći provodljivi molekuli vode (ili nekog drugog dodatog provodljivog elementa kakvo je srebro) ili pak time što se u njima slobodni krajevi molekula mogu lakše orijentisati i polarizovati. Može se pretpostaviti da je kod uzoraka viskoze tretirane plazmom u azotu usled nagrizanja, promene nadmolekulske strukture, uprkos povećanoj kristalnosti došlo do reorganizacije amorfni područja na takav način da su ona nakon modifikovanja u međusobno povoljnijem položaju zajedno sa sopstvenim centrima provodljivosti, za bolje provođenje struje kroz modifikovano vlakno. Ove pretpostavke u ovom trenutku nije moguće potvrditi, ali bi teoreski one mogle biti uzrok dobijene snižene specifične zapreminske električne otpornosti.

Uvođenje jona metala u uzorke viskoze (slika 8.36.) dovelo je do promene specifične zapreminske električne otpornosti, pri čemu je samo kod uzoraka sa srebrom došlo do smanjenja specifične zapreminske električne otpornosti, u poređenju sa uzorcima koji su modifikovani samo plazmom. Uvođenjem jona bakra ili cinka u viskozu, vrednosti specifične zapreminske električne otpornosti se dosta povećavaju i dostižu maksimume kada se koristi cink. Ovo je verovatno povezano sa činjenicom da se bakar i cink uglavnom vezuju za celulozu preko hidroksilnih grupa i time okupiraju hidroksilne grupe koje mogu biti slobodne za interakciju sa molekulima vode iz vazduha, a da se jonsko srebro vezuje u najvećoj meri za slobodne karboksilne grupe.

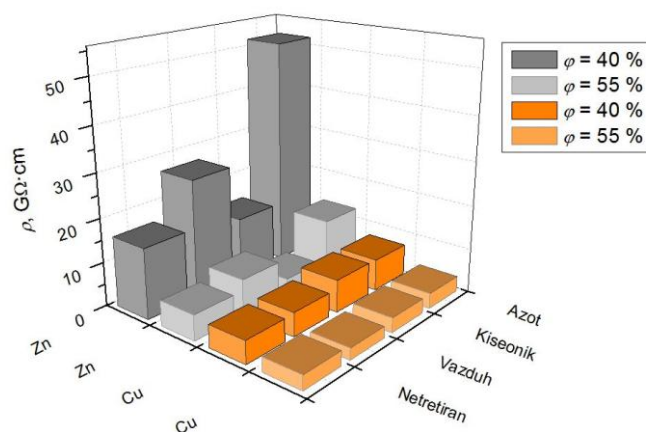
Potrebno je naglasiti da čak i dodatak srebra na modifikovane uzorke, nije doveo do snižavanja specifične zapreminske električne otpornosti ispod vrednosti dobijene za nemodifikovan uzorak sa vezanim srebrom, slično kao i kod uzoraka viskoze tretiranih DBD-em u uređaju I. Ovo je verovatno posledica smanjenja sadržaja hidroksilnih grupa na površini vlakana nakon modifikovanja plazmom u sva tri pomenuta gasa i vezivanja jona srebra za dostupne polarne grupe celuloze čime je i provodljivost jonskog srebra i dostupnost polarnih grupa u celulozi ograničena.



Slika 8.36. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) viskoze (CV) od radnog gasa u DBD-u, relativne vlažnosti vazduha (ϕ) i vrste jona metala

Upoređujući dobijene rezultate sa rezultatima za viskozu koja nije modifikovana ni jonima metala, najveće sniženje specifične električne otpornosti, sa 4,19 $G\Omega \cdot cm$ na 0,55 $G\Omega \cdot cm$ pri relativnoj vlažnosti vazduha $\phi = 40\%$ i sa 2,34 $G\Omega \cdot cm$ na 0,29 $G\Omega \cdot cm$ pri relativnoj vlažnosti vazduha $\phi = 55\%$, je dobijeno tretiranjem viskoze DBD-em u vazduhu i dodatkom jona srebra, što su približno za red veličine manje vrednosti. Izuzetno visoke vrednosti specifične zapreminske električne otpornosti su dobijene za uzorke viskoze tretirane u plazmi u azotu i kiseoniku i naknadno vezanim bakrom i cinkom. Pomenuti uzorci pokazuju veću specifičnu zapreminsku električnu otpornost od

nemodifikovane viskoze sa sorbovanim pomenutim jonima (slika 8.37.), osim u slučaju uvođenja cinka viskozi modifikovanoj u kiseoniku i uvođenja bakra viskozi modifikovanoj u vazduhu.

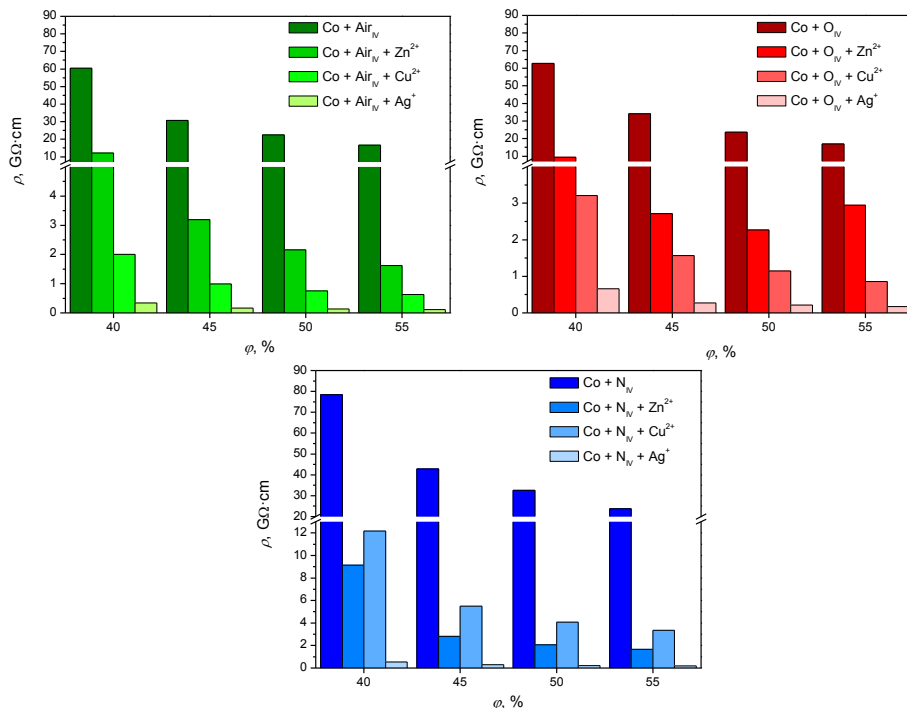


Slika 8.37. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) od relativne vlažnosti vazduha (φ) i radnog gasa u DBD-u, uzoraka viskoze sa vezanim jonima cinka (Zn^{2+}) i bakra (Cu^{2+})

Međutim, ove vrednosti su veće u poređenju sa vrednošću specifične zapreminske električne otpornosti viskoze koja ne sadrži ni jedan od pomenutih jona. Ovo pokazuje da po pitanju snižavanja specifične zapreminske električne otpornosti, predloženi postupci sa dodatkom jona bakra i cinka na modifikovanu viskozu nisu imali efekat.

Uvođenje jona metala u modifikovana pamučna vlakna, doprinosi snižavanju specifične zapreminske električne otpornosti (slika 8.38.). Pri ispitivanju uzoraka koji su tretirani u vazduhu i kiseoniku, dobijen je isti trend promene specifične zapreminske električne otpornosti dodatkom jona $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ag^+$, dok je kod uzorka tretiranog u azotu dobijen nešto drugačiji trend $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ag^+$. Ispitivanjem se pokazalo da joni srebra u najvećoj meri snižavaju specifičnu zapreminsku električnu otpornost, međutim rezultati dobijeni korišćenjem DBD uređaja **I** su daleko bolji po pitanju snižavanja specifične zapreminske električne otpornosti. Uvođenje srebra u modifikovane pamučne uzorke, kao i u slučaju viskoze, ne snižava specifičnu zapreminsku električnu otpornost ispod vrednosti dobijene za nemodifikovan uzorak sa srebrom, čak je tretiranje plazmom u vazduhu, kiseoniku i azotu, pre sorpcije srebra, povećava za oko 3 %, 100 %

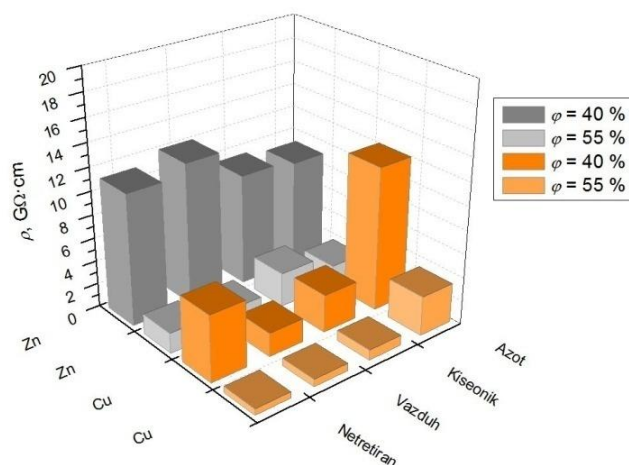
i 60 % (pri relativnoj vlažnosti vazduha $\varphi = 40$ %), respektivno, odnosno 10 %, 80 % i 80 % pri relativnoj vlažnosti vazduha $\varphi = 55$ %.



Slika 8.38. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) pamučnih uzoraka (Co) od radnog gasa u DBD-u, relativne vlažnosti vazduha (φ) i vrste jona metala

Sa druge strane, u odnosu na polazni uzorak pamučnih vlakana sa vezanim jonima bakra, modifikovanje u vazduhu i kiseoniku uz uvođenje bakra dovodi do snižavanja specifične zapreminske električne otpornosti za 64 % i 43 % respektivno, a tretiranje u azotu do povećanja od čak 118 % pri relativnoj vlažnosti vazduha $\varphi = 40$ % (slika 8.39.). Pri relativnoj vlažnosti vazduha $\varphi = 55$ %, povećanje specifične zapreminske električne otpornosti, tretiranjem u azotu i vezivanjem bakra, iznosi čak 277 % od vrednosti dobijene za polazni uzorak pamuka sa vezanim bakrom. Sa druge strane, i za ostale gasove korišćene u DBD-u takođe je dobijeno povećanje specifične zapreminske električne otpornosti pri većoj relativnoj vlažnosti vazduha i to za uzorak tretiran u vazduhu sa vezanim bakrom 18 % i za uzorak tretiran u kiseoniku 62 %. Ove promene koje su uočene pri većoj relativnoj vlažnosti vazduha govore da je bakar kao element za snižavanje električne otpornosti primenjiv samo u slučajevima snižene vlažnosti vazduha, kada verovatno joni bakra preuzimaju ulogu u provođenju struje kroz pamučni uzorak. Međutim, povećanjem relativne vlažnosti vazduha ispoljava se značaj

hidroksilnih grupa koje su vezivanjem bakra onemogućene za interakciju sa vlagom i samim tim je i specifična zapreminska električna otpornost veća.



Slika 8.39. Zavisnost specifične zapreminske električne otpornosti (ρ) od relativne vlažnosti vazduha (φ) i radnog gasa u DBD-u, uzoraka pamuka sa vezanim jonima cinka (Zn^{2+}) i bakra (Cu^{2+})

Slični rezultati su dobijeni za cink. Pri uslovima smanjene relativne vlažnosti vazduha $\varphi = 40 \%$, kod uzoraka modifikovanih DBD-em u kiseoniku i azotu dolazi do snižavanja specifične zapreminske električne otpornosti za 15 % i 18 %, respektivno, dok je kod uzoraka modifikovanih u vazduhu zabeleženo povećanje specifične zapreminske električne otpornosti od 8 %. Pri relativnoj vlažnosti vazduha od $\varphi = 55 \%$ dolazi do promene u ponašanju. Uzorci tretirani u vazduhu i azotu pre sorpcije cinka pokazuju sniženu specifičnu zapreminsku električnu otpornost za 3,5 % i 0,6 %, respektivno, a uzorci tretirani u kiseoniku pokazuju povećanu specifičnu zapreminsku električnu otpornost od čak 75 %. Može se zaključiti da se tretiranjem pamuka DBD-em u vazduhu i azotu i naknadnim uvođenjem jona cinka, postiže sniženje specifične zapreminske električne otpornosti pri većim vrednostima relativne vlažnosti vazduha, a da se tretiranjem u kiseoniku i azotu postiže sniženje specifične zapreminske električne otpornosti pri nižim vrednostima vlažnosti vazduha, u odnosu na nemodifikovan uzorak. Od svih ispitivanih jona, dodatak srebra najuspešnije snižava specifičnu zapreminsku električnu otpornost pamuka, međutim, u odnosu na polazni uzorak sa vezanim jonima srebra, ipak je dobijena nešto veća vrednost specifične zapreminske električne otpornosti.

8.7. Uticaj starenja na celulozna vlakna modifikovana dielektričnim barijernim pražnjenjem u uređaju II

8.7.1. Uticaj starenja na kvašenje DBD modifikovanih celuloznih vlakana

Efekti koji se postižu na tekstilnim materijalima nakon obrade plazmom, u većini slučajeva nisu trajni, odnosno dolazi do promene postignutih svojstava tokom vremena. Iz tih razloga je, kao i u slučaju celuloznih uzoraka modifikovanih DBD uređajem I, kod uzoraka modifikovanih uređajem II ispitan efekat starenja na kvašenje. Rezultati su prikazani u tabeli 8.14.

Tabela 8.14. Zavisnost vremena kvašenja viskoze (CV) i pamuka (Co) od starenja nakon modifikovanja DBD-em u uređaju II u vazduhu, kiseoniku i azotu

Oznaka uzorka	Vreme starenja, dani	Vreme kvašenja, s
CV + Air _{IV}	/	4,6 ± 1,3
CV + Air _{IV}	7	8,2 ± 1,7
CV + O _{IV}	/	18,2 ± 9,7
CV + O _{IV}	7	17,2 ± 4,5
CV + N _{IV}	/	35,7 ± 13,5
CV + N _{IV}	7	29,4 ± 7,0
Co + Air _{IV}	/	2,0 ± 0,1
Co + Air _{IV}	7	4,0 ± 0,6
Co + O _{IV}	/	2,5 ± 0,5
Co + O _{IV}	7	3,7 ± 0,5
Co + N _{IV}	/	3,8 ± 0,8
Co + N _{IV}	7	4,8 ± 1,2

Dobijene vrednosti vremena kvašenja nakon 7 dana starenja, ukazuju da stajanjem uzoraka dolazi do promena u njihovim sorpcionim svojstvima. Uzorci viskoze modifikovane u vazduhu, nakon 7 dana starenja pokazuju povećano vreme kvašenja za 78 % u odnosu na vreme kvašenja izmereno odmah nakon obrade DBD-em. U poređenju sa kvašenjem nemodifikovanog uzorka, kod koga je izmereno vreme kvašenja 9,6 s ± 0,9 s, starenjem je došlo do povratka na vrednost početne hidrofилности

uzorka što znači da je uticaj obrade plazmom u vazduhu, na kvašenje, nestabilan efekat. Uzrok nestabilnosti može biti taj da vremenom dolazi do reorijentacije polarnih grupa na vlaknu koje se orijentišu ka unutrašnjosti vlakna snižavajući povišenu površinsku energiju postignutu nakon modifikovanja plazmom. U slučaju viskoze tretirane u kiseoniku, starenjem je utvrđeno da je postignut relativno stabilan efekat obrade plazmom i da ne dolazi do značajnije promene brzine kvašenja nakon 7 dana starenja. Kod viskoze tretirane azotom, nađeno je smanjenje hidrofobnosti jer se srednja vrednost vremena kvašenja smanjila za oko 18 % međutim ovaj rezultat treba razmatrati s rezervom jer je devijacija pri merenju vremena kvašenja izuzetno velika. Iz tih razloga je urađena proba i nakon 12 nedelja starenja uzoraka i utvrđeno je da nije došlo do promene u brzini kvašenja pa se može zaključiti da je postignut hidrofoban efekat relativno stabilan tokom skladištenja uzoraka.

Starenjem pamučnih uzoraka, došlo je do blagog povećanja vremena kvašenja i to 100 %, 48 % i 26 % pri korišćenju vazduha, kiseonika i azota kao radnog gasa, respektivno. U poređenju sa nemodifikovanim uzorkom kod koga je zabeleženo vreme kvašenja $3,5 \text{ s} \pm 0,5 \text{ s}$, može se potvrditi da se starenjem pamučnih uzoraka nakon tretiranja plazmom, povećava vreme kvašenja. Ovo ukazuje na mogućnost da je površina vlakana "aktivna" i nakon tretiranja plazmom. Najčešće se pretpostavlja da su u pitanju slobodni radikali koji postoje na vlaknu nakon obrade plazmom i koji se mogu rekombinovati stvarajući alifatične -C-C- veze od nečistoća prisutnih na površini vlakna koje mogu da doprinesu smanjenoj hidrofилnosti pamučnog vlakna [64,202].

Prikazani rezultati potvrđuju postojanje aktivne površine na celuloznim uzorcima nekoliko dana nakon tretiranja plazmom. Takođe, opravdano je tvrditi da je pretpostavljena upotreba male energije pražnjenja prilikom tretiranja plazmom, jedan od načina kojim se postiže hidrofobna obrada celuloznih materijala. Ovo tvrđenje je u skladu sa literaturnim izvorima [203] koji ukazuju na mogućnost korišćenja malih energija prilikom pražnjenja za dobijanje hidrofobnih tekstilnih materijala.

8.7.2. Uticaj starenja na sorpciju Ag⁺ jona i antimikrobnu aktivnost DBD modifikovanih celuloznih vlakana

Od velikog je značaja ispitivanje efekata starenja nakon tretiranja plazmom na određena svojstva materijala sa aspekta buduće primene. Kako je pokazano u

poglavljima 7.7.2. i 7.7.3., nakon modifikovanja u DBD uređaju **I** došlo je do promene u sorpciji jona metala tokom starenja i posledično do promene u antimikrobnoj aktivnosti. Ista ispitivanja su rađena na uzorcima tretiranim u vazduhu, kiseoniku i azotu u DBD uređaju **II** sa vezanim jonima srebra. Srebro je odabrano jer su uzorci modifikovani u DBD uređaju **I**, pokazali najveće promene u vezivanju jona srebra, a takođe i antimikrobna aktivnost uzoraka sa vezanim jonima srebra je najviše izmenjena tokom starenja. Rezultati određivanja sadržaja jona srebra na uzorcima viskoze i pamuka sorbovanih odmah nakon modifikovanja DBD-em i 7 dana nakon modifikovanja DBD-em prikazani su u tabeli 8.15.

Tabela 8.15. Sadržaj jona srebra i antimikrobna aktivnost uzoraka viskoze (CV) i pamuka (Co) na kojima je sorbovano srebro odmah i 7 dana nakon modifikovanja u DBD uređaju **II** u vazduhu, kiseoniku i azotu

Oznaka uzorka	Vreme starenja, dani	Sadržaj jona Ag ⁺ u uzorcima, μmol·g ⁻¹	Širina zone inhibicije, mm		
			<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
CV + Ag ⁺	/	22,5	2	1,5	1,5
CV + Air _{IV} + Ag ⁺	/	20,1	0,5	1,5	0,5
CV + Air _{IV} + Ag ⁺	7	30,9	1,5	2	0,75
CV + O _{IV} + Ag ⁺	/	0,17	1,25	1,75	0,75
CV + O _{IV} + Ag ⁺	7	33,9	1	1,75	1,5
CV + N _{IV} + Ag ⁺	/	4,80	1,5	1,5	1,5
CV + N _{IV} + Ag ⁺	7	33,8	1,5	2	1,5
Co + Ag ⁺	/	0,11	1,75	1,5	1
Co + Air _{IV} + Ag ⁺	/	23,6	2	1,75	1
Co + Air _{IV} + Ag ⁺	7	52,9	3	2	1
Co + O _{IV} + Ag ⁺	/	31,2	1,5	1,5	0,5
Co + O _{IV} + Ag ⁺	7	50,5	2	2	1,5
Co + N _{IV} + Ag ⁺	/	15,9	1,5	1,5	1
Co + N _{IV} + Ag ⁺	7	47,3	1,5	2	1,5

Analizom podataka se uočava da starenjem dolazi do povećanja količine jona srebra u svim ispitivanim uzorcima. Kod viskoze, najveće povećanje je zabeleženo kod uzorka tretiranog u kiseoniku, kod koga je starenjem 7 dana, poboljšana sorpcija srebra oko 200

puta, a kod viskoze tretirane u vazduhu i azotu nađeno je povećanje od 1,5 i 6 puta, respektivno. Kod pamučnih vlakana, nakon 7 dana starenja, povećanje količine jona srebra je iznosilo 124 %, 62 % i 197 % kada su pamučna vlakna modifikovana u vazduhu, kiseoniku i azotu, respektivno. Povećanje količine jona srebra u ispitivanim uzorcima je uticalo i na antimikrobnu aktivnost prema *S. aureus*, *E. coli* i *C. albicans* (tabela 8.15.). Iz prikazanih rezultata se vidi da je starenjem viskoze modifikovane u vazduhu, antimikrobna aktivnost poboljšana prema svim ispitivanim mikroorganizmima. Starenjem viskoze modifikovane u kiseoniku, nađena je poboljšana aktivnost prema gljivici *C. albicans*, a starenjem viskoze modifikovane u azotu poboljšana je aktivnost prema *E. coli*. U poređenju sa polaznim uzorkom viskoze sa vezanim srebrom, starenjem nakon modifikovanja plazmom u vazduhu i azotu, obezbeđena je poboljšana antimikrobna aktivnost prema *E. coli*.

Kod pamuka je utvrđeno da se starenjem poboljšava aktivnost prema *S. aureus* kada su uzorci modifikovani u vazduhu i kiseoniku, prema *E. coli* je poboljšana aktivnost starenjem pri korišćenju sva tri radna gasa, a prema *C. albicans* je poboljšana aktivnost starenjem uzoraka modifikovanih u kiseoniku i azotu. U poređenju sa polaznim uzorkom pamuka sa vezanim jonima srebra, starenjem nakon obrade plazmom u vazduhu i kiseoniku je poboljšana antimikrobna aktivnost prema *S. aureus*, starenjem nakon obrade plazmom u sva tri gasa poboljšana je aktivnost prema *E. coli*, a prema *C. albicans* poboljšana je aktivnost pri korišćenju obrade plazmom u kiseoniku i azotu.

Sa aspekta buduće primene, imajući u vidu prikazane rezultate u ovom poglavlju, može se zaključiti da je starenje nakon obrade plazmom veoma važan faktor kojeg je potrebno uzimati u obzir prilikom istraživanja. Uzroci starenja efekata obrade plazmom su, za sada većim delom u domenu teorijske pretpostavke i veoma je teško utvrditi njihovo stvarno poreklo, no posledice starenja su veoma bitne sa aspekta upotrebe plazme kao načina modifikovanja tekstilnih materijala. Kroz promene u određenim svojstvima tekstilnih materijala, moguće je pretpostaviti uzroke starenja koje se javlja nakon tretiranja DBD-em, ali je ipak potrebno tražiti nove, poboljšane načine i metode kojima bi se ispitivale promene uzrokovane starenjem i uzeti ih u obzir prilikom optimizacije procesa modifikovanja plazmom. Iz tih razloga je u okviru ove doktorske disertacije starenje uzeto kao jedno od bitnih parametara obrade plazmom koje ne sme biti zanemareno pri tumačenju rezultata modifikovanja plazmom.

ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitan je uticaj modifikovanja dielektričnim barijernim pražnjenjem na strukturu i svojstva celuloznih vlakana. Za modifikovanje vlakana u formi tkanine, korišćena su dva uređaja konstruisana u laboratoriji za Fiziku i tehnologiju plazme, Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

DBD uređaj I radi na principu dielektričnog barijernog pražnjenja uspostavljenog između tri para plan-paralelnih elektroda, međusobnog rastojanja od 3 mm, uz upotrebu zeolita radi kontrole vlažnosti i homogenosti pražnjenja. Modifikovanjem je višestruko poboljšano kvašenje prirodnih i regenerisanih celuloznih vlakana, a utvrđeno je da povećanje brzine kvašenja zavisi od primenjene energije pražnjenja, odnosno vremena tretiranja. Povećanjem vremena tretiranja poboljšava se i kvašenje celuloznih uzoraka. Ispitivanjem morfologije uzoraka utvrđeno je da se DBD-em čisti površina celuloznih vlakana, a da kod viskoze dolazi i do nagrizanja i ablacije površinskih slojeva pri čemu se formiraju nove pukotine na vlaknima koje doprinose poboljšanoj kapilarnosti i kvašenju.

Analizama hemijskog sastava je utvrđeno je da se modifikovanjem uvode nove funkcionalne grupe u vlakna, a najviše karbonilne (C=O) grupe. Kod pamučnih vlakana dolazi i do značajnog čišćenja površine čime se oslobađaju hidroksilne grupe celuloze, a kod viskoze dolazi i do oksidacije hidroksilnih grupa do karbonilnih i karboksilnih. ATR-FTIR analiza nije pokazala narušavanje kristalnosti uzoraka što je veoma bitno sa aspekta mehaničkih svojstava vlakana. GPC analiza u sprezi sa fluorescentnim markerima funkcionalnih grupa je po prvi put iskorišćena za praćenje promena na celuloznim vlaknima nastalih tokom obrade plazmom. Kako je pokazano rezultati su uporedivi sa rezultatima dobijenim XPS metodom analize površine u slučaju vlakana viskoze, a kod pamučnih vlakana se pokazalo da je za tumačenje promena nastalih DBD-em najbolje uzeti u razmatranje promene u visokomolekulskim frakcijama zbog same strukture pamučnog vlakna i postojanja nečistoća na površini.

Eksperimentima je utvrđeno da je sorpcija jona metala, posebno srebra u slučaju pamučnih vlakana, višestruko poboljšana nakon obrade DBD-em. Kod netretiranih pamučnih vlakana nađeno je da afinitet jona prema celulozi opada $\text{Cu}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} \gg \text{Ag}^+$,

a da je kod modifikovanog pamuka afinitet jona $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+}$. Kod nemodifikovane i modifikovane viskoze afinitet jona prema celulozi je isti i opada u smeru $\text{Cu}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+$.

Shodno poboljšanoj sorpciji jona, poboljšana je i antimikrobna aktivnost u celuloznim uzorcima nakon modifikovanja DBD-em. *C. albicans* je najosetljivija na dejstvo modifikovane viskoze sa vezanim jonima Ag^+ , pri čemu je dobijena i najveća antifungalna aktivnost u ovom radu. Kod viskoze sa vezanim jonima bakra povećane su zone difuzije samo prema *C. albicans* dok se prema bakterijama ispoljava kontaktna inhibicija sa nepromenjenim širinama zona difuzije. Uvođenjem Zn^{2+} jona u nemodifikovana vlakna viskoze ostvarena je kontaktna inhibicija samo prema *E. coli* dok se nakon modifikovanja u DBD-u i uvođenja pomenutog jona pojavljuje kontaktna inhibicija prema *C. albicans*. Vezivanjem jona srebra na pamučna vlakna povećane su zone inhibicije prema svim ispitivanim mikroorganizmima, dok pamuk sa vezanim bakrom i cinkom ispoljava kontaktne inhibicije prema *E. coli* i *C. albicans*. Istovremeno, inhibicija prema *S. aureus* kod pomenutih uzoraka pamuka nije zabeležena.

Modifikovanje je uticalo i na specifičnu zapreminsku električnu otpornost, pa se ona smanjuje nakon modifikovanja za 82 % i 52 % kod viskoze i pamuka, respektivno, pri relativnoj vlažnosti vazduha od $\varphi = 55$ %. Kod viskoze je zabeleženo povećanje specifične zapreminske električne otpornosti uvođenjem jona Zn^{2+} i Cu^{2+} , bilo da je reč o nemodifikovanoj ili modifikovanoj viskozi. Specifičnu zapreminsku električnu otpornost viskoze snižava jedino uvođenje srebra. Vezivanjem Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona za nemodifikovane i modifikovane pamučne materijale, snižava se njihova specifična zapreminska električna otpornost. Najmanje sniženje specifične zapreminske električne otpornosti je postignuto vezivanjem Zn^{2+} , a najveće vezivanjem Ag^+ jona. Najveće smanjenje specifične zapreminske električne otpornosti u ovom radu postignuto je modifikovanjem pamuka plazmom u vazduhu i jonima srebra, sa 15,76 G Ω ·cm koliko je izmereno kod polaznog uzorka, na 86 M Ω ·cm koliko je izmereno kod modifikovanog uzorka, pri relativnoj vlažnosti vazduha $\varphi = 55$ %.

Starenjem uzoraka nakon tretiranja plazmom dolazi do poboljšanja sorpcije i kvašenja. Razlog ovih promena je postojanje post-plazma reakcija na površini materijala tokom stajanja nakon obrade DBD-em, kojima se nastavlja funkcionalizacija

površine i menjaju sorpciona svojstva. Starenje dovodi do povećane sorpcije jona srebra u viskozi od 98 % što može imati značajnu ulogu u industrijskoj primeni. Pored povećane sorpcije, utvrđena je i selektivnost i povećana antimikrobna aktivnost prema određenim patogenima u zavisnosti od vremena starenja nakon tretiranja plazmom uoči sorpcije srebra iz vodenog rastvora. Najveća antibakterijska aktivnost dobijena u ovom radu, zabeležena je kod uzoraka viskoze kod kojih je sorpcija srebra urađena 21 dan nakon modifikovanja plazmom, gde izmerene širine zona inhibicije iznose 3 mm i 2,5 mm, prema *S. aureus* i *E. coli*, respektivno. Takođe, utvrđena je i korelaciona zavisnost između širine zone inhibicije prema ispitivanim bakterijama i sadržaja jona srebra u uzorcima viskoze koji su starili 1, 7, 14 i 21 dan pre sorpcije srebra. Ovo je pokazatelj da se post-plazma reakcije odvijaju na površini viskoze tokom starenja i da je povećana količina jona srebra vezana za površinu, gde može lako da stupi u interakciju sa mikroorganizmima. Kod ovih uzoraka ispitana je i postojanost antimikrobne aktivnosti na pranje i utvrđeno je da je postojanost poboljšana sa starenjem nakon tretiranja plazmom. Uzorci viskoze sa vezanim bakrom su takođe pokazali bolju postojanost na pranje ukoliko su prethodno modifikovanim plazmom u vazduhu. Antimikrobna aktivnost pamučnih uzoraka sa srebrom se takođe menja sa starenjem i utvrđeno je da opada do 7 dana starenja, a da se do 14 dana starenja vraća na vrednost koju su uzorci imali kada je sorpcija urađena odmah nakon tretiranja plazmom. Ovo je pokazatelj da post-plazma reakcije na površini pamučnih vlakana, iako dovode do poboljšanog kvašenja i sorpcije jona srebra, verovatno olakšavaju difuziju jona u unutrašnjost vlakna te je interakcija sa mikroorganizmima smanjena.

DBD uređaj II, korišćen u ovom radu, karakterišu mali razmak između plan-paralelnih elektroda (0,5 mm) i mala gustina energije po površini. Kao radni gasovi korišćeni su vazduh, kiseonik i azot i utvrđeno je da modifikovanje u ovom uređaju dovodi do značajnog povećanja vremena kvašenja celuloznih vlakana, pri čemu je smanjenje hidrofilnosti najizraženije kod vlakana viskoze tretiranih u azotu. Kod ovih uzoraka je potvrđena hidrofobnost nakon obrade plazmom i merenjem statičkog ugla kvašenja. Utvrđeno je da se ugao kvašenja povećava za 46 % i dostiže vrednost od ~ 130°. Razlog ovome je povećana hrapavost vlakana potvrđena SEM i AFM analizom, kao i uklanjanje OH grupa iz amorfnih područja što je utvrđeno XPS i ATR-FTIR analizama površine vlakna.

Usled morfoloških i promena hemijskog sastava površine, kao i uvođenja redukujućih aldehidnih grupa tokom obrade DBD-em u azotu, nakon sorpcije jona srebra iz rastvora, utvrđeno je da na površini vlakana viskoze i pamuka dolazi do spontane sinteze čestica srebra, prosečnih dimenzija 175 nm i 200 nm, respektivno. Raspored nanočestica srebra po površini je homogeniji kod vlakana viskoze.

Konsekutivna sorpcija kalcijuma i bakra na vlaknima viskoze nakon obrade DBD-em u azotu, dovodi do formiranja mikročestica $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zvezdastog oblika, prosečne veličine 2-2,5 μm i debljine 380 nm. Mikročestice su zapravo formirane povezivanjem trigonalnih mikropločica $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Utvrđeno je da su čestice postojane na pranje na sobnoj temperaturi. Mikročestice sličnog oblika (šestokrake zvezde) i veličine su, uz pomoć kalcijuma, sintetisane direktno na nemodifikovanim pamučnim vlaknima, a nakon obrade DBD-em u azotu njihov oblik se menja u oblik prizme. Ovi rezultati ukazuju da je potrebno vršiti dalja ispitivanja da bi se utvrdilo na koji način je moguće kontrolisati sintezu, oblik, veličinu i raspored mikročestica na celuloznim vlaknima.

Na uzorcima viskoze modifikovanih DBD-em u azotu i sa sorbovanim jonima bakra zabeležena je pojava superhidrofobnog režima kvašenja, tzv. efekta latice ruže. Pomenuti uzorak ne sorbuje vodu ni nakon 30 min nakon spuštanja kapi na površinu, a prilikom rotiranja uzorka sa kapima za 180° utvrđeno je da kapi ostaju zalepljene na površini. Značaj predstavljenih rezultata leži u tome da se u ovom radu po prvi put za dobijanje hidrofobnog efekta na hidrofilnim vlaknima koristila procedura koja ne uključuje toksične gasove i hemikalije.

Značajno poboljšanje rastvorljivosti pamučnih vlakana obezbeđeno je tretmanom u O_2 DBD, pri čemu je utvrđeno brže rastvaranje pamučnih vlakana u rastvaraču DMAc/LiCl, bez do sada potrebne aktivacije pamučnih vlakana bubrenjem u DMAc, što je standardna procedura koja se koristi prilikom rastvaranja celuloznih vlakana. Ovaj rezultat je posledica delimičnog uklanjanja primarnog zida sa površine tokom modifikovanja plazmom. Prikazani rezultati pokazuju da postoji mogućnost korišćenja DBD-a u kiseoniku za pripremu pamuka za rastvaranje, ali da je potrebna dalja optimizacija postupka jer prilikom tretiranja plazmom dolazi i do promene u sadržaju funkcionalnih grupa.

Vrednosti specifične zapreminske električne otpornosti se neznatno snižavaju kod pamuka modifikovanog DBD-em u vazduhu i kiseoniku pri nižim vrednostima relativne vlažnosti vazduha, a povećavaju korišćenjem azota. Kod viskoze je zabeležen suprotan trend, povećanje specifične zapreminske električne otpornosti nakon obrade DBD-em u kiseoniku i smanjenje nakon obrade u azotu, dok je nakon obrade u vazduhu specifična zapreminska električna otpornost viskoze nepromenjena. Anomalija u pretpostavljenoj električnoj otpornosti viskoze modifikovane DBD-em u azotu je verovatno posledica drugačijeg poretka i dostupnosti amorfnih oblasti i polarnih grupa na vlaknima koje mogu uticati na promenu specifične zapreminske električne otpornosti. Trenutno, ovu pretpostavku nije moguće potvrditi. Vezivanje jona Ag^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} za celulozne uzorke, snizilo je njihovu specifičnu zapreminsku električnu otpornost do određenog nivoa, međutim ova smanjenja su manja u poređenju sa nemodifikovanim uzorcima sa vezanim jonima, kao i sa uzorcima koji su modifikovani u prvom DBD uređaju.

Antibakterijska aktivnost se povećava, u odnosu na polazne uzorke, kod viskoze modifikovane u O_2 DBD sa vezanim jonima srebra prema *E. coli* i kod pamuka modifikovanog u vazduhu, prema bakterijama *S. aureus* i *E. coli*. Kod ostalih uzoraka, antimikrobna aktivnost je zadovoljavajuća.

Starenjem se menja vreme kvašenja kod svih modifikovanih uzoraka i takođe se povećava sorpcija jona srebra. Shodno tome, povećava se i antimikrobna aktivnost. Kod vlakana pamuka modifikovanih Ag^+ jonima 7 dana nakon modifikovanja DBD-em u kiseoniku, zabeležena je velika antibakterijska aktivnost prema *S. aureus* i jedna od najvećih zona inhibicije (3 mm), ista kao kod uzorka viskoze modifikovanog u DBD uređaju I.

Značaj prikazanih rezultata je u tome da ukazuje na široki spektar mogućnosti upotrebe obrade plazmom za modifikovanje celuloznih vlakana radi dobijanja materijala specijalnih svojstava. Pokazano je, takođe, da postoji još dosta aspekata koje je potrebno ispitati, odnosno mogućnosti za dalja istraživanja, kao i različitih upotreba celuloznih materijala funkcionalizovanih DBD-em. Bitno je istaći i ekološki aspekt postupaka predstavljenih u ovom radu, kojima je moguće postići značajne rezultate u pogledu modifikovanja i funkcionalizacije celuloznih vlakana sa minimalnim utroškom energije i hemikalija, a iznad svega korišćenjem netoksičnih gasova.

LITERATURA:

- [1] E. J. Kontturi, *Surface chemistry of cellulose: from natural fibers to model surfaces*, *Doktorska disertacija*, Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
- [2] R. Kozłowski, S. Manys, M. Helwing, J. Kozłowska, "Bast Fiber", *Zbornik radova- European conference "Crops for a green industry"*, Gmunden, 1998.
- [3] L. Mayer, S. MacDonald. Cotton and Wool Outlook, Septembar 2014. [Online]. <http://www.ers.usda.gov/>
- [4] L. Meyer, S. MacDonald. Cotton and Wool Outlook, Decembar 2014. [Online]. <http://www.ers.usda.gov/>
- [5] R. Jovanović, *Edicija: Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, II Celulozna prirodna i hemijska vlakna*, Beograd, Građevinska knjiga, 1989.
- [6] L. Shen, M. K. Patel, "Life cycle assessment of man-made cellulose fibers", *Lenzinger Berichte*, vol. 88, pp. 1-59, 2010.
- [7] F. M. Hammerle, "The Cellulose gap (the future of cellulose fibers)", *Lenzinger Berichte*, vol. 89, pp. 12-21, 2011.
- [8] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry, Fundamentals and Analytical Methods*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998, vol. I.
- [9] R. Jovanović, *Edicija: Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, I Osnovi nauke o vlaknima*, Beograd, Gradjevinaska knjiga, 1988.
- [10] P. J. Wakelyn, N. R. Bertoniere, A. D. French, D. P. Thibodeaux, B. A. Triplett, M.-A. Rousselle, W. R. Goynes, J. V. Edwards, L. Hunter, D. D. McAlister, G. R. Gamble, "Cotton Fibers", u *Handbook of fiber chemistry, Third edition*, Editor: M. Lewin, London, Taylor & Francis Group, 2007.
- [11] R. Kotek, "Regenerated cellulose fibers", u *Handbook of fiber chemistry, Third Edition*, Editor: M. Lewin, London, Taylor & Francis Group, 2007.
- [12] B. Široka, M. Noisternig, U.J. Griesser, T. Bechtold, "Characterization of cellulosic fibers and fabrics by sorption/desorption", *Carbohydrate Research*, vol. 343, no. 12, pp. 2194-2199, 2008.

- [13] B. Široka, A. P. Manian, M. F. Noisternig, U. Henniges, M. Kostić, A. Potthast, U. J. Griesser, T. Bechtold, "Wash–Dry Cycle Induced Changes in Low-Ordered Parts of Regenerated Cellulosic Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 126, no. S1, pp. E397-E408, 2012.
- [14] J. Praskalo, *Dobijanje celuloznih vlakana specijalnih svojstava metodama hemijskog modifikovanja, Doktorska disertacija*, Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2010.
- [15] A. Potthast, T. Rosenau, R. Buchner, T. Roder, G. Ebner, H. Bruglachner, H. Sixta, P. Kosma, "The cellulose solvent system N,N-dimethylacetamide/lithium chloride revisited: the effect of water on physicochemical properties and chemical stability", *Cellulose*, vol. 9, no. 1, pp. 41-53, 2002.
- [16] S. Chrapava, D. Touraud, T. Rosenau, A. Potthast, W. Kunz, "The investigation of the influence of water and temperature on the LiCl/DMAc/cellulose system", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, pp. 1842-1847, 2003.
- [17] U. Henniges, P. Vejdovszky, M. Siller, M-J. Jeong, T. Rosenau, A. Potthast, "Finally Dissolved! Activation Procedures to Dissolve Cellulose in DMAc/LiCl Prior to Size Exclusion Chromatography Analysis – A Review", *Current Chromatography*, vol. 1, no. 1, pp. 52-68, 2014.
- [18] M. Siller, K. Ahn, N. Pircher, T. Rosenau, A. Potthast, "Dissolution of rayon fibers for size exclusion chromatography: a challenge", *Cellulose*, vol. 21, no. 5, pp. 3291-3301, 2014.
- [19] P. Navard, C. Cuissinat, "Cellulose swelling and dissolution as a tool to study the fiber structure", *Zbornik radova - 7th International Symposium "Alternative Cellulose : Manufacturing, Forming, Properties*, Rudolstadt, Germany, 2006.
- [20] C. Cuissinat, P. Navard, "Swelling and Dissolution of Cellulose Part 1: Free Floating Cotton and Wood Fibres in N-Methylmorpholine-N-oxide–Water Mixtures", *Macromolecular Symposia*, vol. 244, pp. 1-18, 2006.
- [21] A.G. Dumanli, A.H. Windle, "Carbon fibres from cellulosic precursors: A review", *Journal of Material Science*, vol. 47, no. 10, pp. 4236-4250, 2012.
- [22] J. Sun, L. Hu, M. Ge, M. Zhai, "Radiation Degradation of Microcrystalline Cellulose in Solid Status", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, no. 3,

- pp. 1630-1636, 2013.
- [23] Y. Wu, Z. Fu, D. Yin, Q. Xu, F. Liu, C. Lu, L. Mao, "Microwave-assisted hydrolysis of crystalline cellulose catalyzed by biomass char sulfonic acids", *Green Chemistry*, vol. 12, no. 4, pp. 696-700, 2010.
- [24] J. Z. Praskalo-Milanović, M. M. Kostić, S. I. Dimitrijević-Branković, P. D. Škundrić, "Silver-loaded lyocell fibers modified by tempo-mediated oxidation", *Journal of Applied polymer Science*, vol. 117, no. 3, pp. 1772-1779, 2010.
- [25] T. Nikolić, M. Kostić, J. Praskalo, B. Pejić, Z. Petronijević, P. Škundrić, "Sodium periodate oxidized cotton yarn as carrier for immobilization of trypsin", *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, no. 3, pp. 976-981, 2010.
- [26] A. Potthast, T. Rosenau, P. Kosma, "Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose", *Advanced Polymer Science*, vol. 205, pp. 1-48, 2006.
- [27] E. C. Yackel, W. O. Kenyon, "The Oxidation of Cellulose by Nitrogen Dioxide", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 64, no. 1, pp. 121-127, 1942.
- [28] V. Kumar, T. Yang, "HNO₃/H₃PO₄-NaNO₂ mediated oxidation of cellulose-preparation and characterization of bioabsorbable oxidized cellulose in high yields and with different levels of oxidation", *Carbohydrate Polymers*, vol. 48, no. 4, pp. 403-412, 2002.
- [29] Q. Wei, Editor, *Surface modification of textiles*. Cambridge, United Kingdom, Woodhead Publishing Limited and The Textile Institute, 2009.
- [30] R. A. Scott, Editor, *Textiles for protection*. Boca Raton, Woodhead Publishing Limited, 2005.
- [31] T. Nikolić, *Dobijanje biološki aktivnih vlakana na bazi selektivno oksidisane celuloze- Doktorska disertacija*. Beograd, Srbija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2011.
- [32] R. K. DeKosky, "William Crookes and the Fourth State of Matter", *Isis*, vol. 67, no. 1, pp. 36-60, 1976.
- [33] K. H. Kale, A. N. Desai, "Atmospheric pressure plasma treatment of textiles using non-polymerising gases", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 36, pp. 289-299, September 2011.

- [34] R. Shishoo, Editor, *Plasma Technologies for Textiles*. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [35] J. Labat, *Fizika jonizovanih gasova*. Beograd, Fizički fakultet, 1991.
- [36] R. R. Mather, "Surface modification of textiles by plasma treatments", iz *Surface modification of textiles*, Q. Wei, Editor, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2009, pp. 296-317.
- [37] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, C. Leys, "Non-thermal plasma treatment of textiles", *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, no. 14, pp. 3427-3449, 2008.
- [38] J. R. Roth, J. Rahel, X. Dai, D. M. Sherman, "The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) for surface treatment applications", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 4, pp. 555-567, 2005.
- [39] T. Shao, V. F. Tarasenko, C. Zhang, D. V. Rybka, I. D. Kostyrya, A. V. Kozyrev, P. Yan, V. Y. Kozhevnikov, "Runaway electrons and x-rays from a corona discharge in atmospheric pressure air", *New Journal of Physics*, vol. 13, no. 11, 2011.
- [40] U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics and Industrial Applications", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, no. 1, pp. 1-46, 2003.
- [41] U. Kogelschatz, Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges. [Online]. <http://www.coronalab.net/wxzl/plasma-16.pdf>
- [42] U. Kogelschatz. Filamentary and diffuse barrier discharges. [Online]. <http://www.capturedlightning.org/hot-streamer/temp/LichtenbergPaper.pdf>
- [43] S. Okazaki, M. Kogoma, "Raising of ozone formation efficiency in a homogenous glow discharge plasma at atmospheric pressure", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 27, no. 9, pp. 1985-1987, 1994.
- [44] Z. Buntat, J. E. Harry, I. R. Smith, "Generation of a Homogeneous Glow Discharge in Air at Atmospheric Pressure", *Elektrika*, vol. 9, no. 2, pp. 60-65, 2007.

- [45] Z. Buntat, I. R. Smith, N. A. M. Razali, "Generation of a Homogeneous Glow Discharge: A Comparative Study between the Use of Fine Wire Mesh and Perforated Aluminium Electrodes", *Applied Physics Research*, vol. 3, no. 1, pp. 15-28, 2011.
- [46] K. V. Kozlov, R. Brandenburg, H. E. Wagner, A. M. Morozov, P. Michel, "Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N₂/O₂ mixtures at atmospheric pressure by cross correlation spectroscopy", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 4, pp. 518-529, 2005.
- [47] N. Osawa, Y. Yoshioka, Y. Mochizuki, Y. Kobayashi, Y. Yamada, R. Hanaoka, S. Takata, "Generation of Low Frequency Atmospheric-Pressure Uniform Discharge in Air", Zbornik radova- *ISPC 19*, Bochum, Nemačka, 2009. [Online]. <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc19/21.pdf>
- [48] A. Sparavigna. Plasma treatment advantages for textiles. [Online]. <http://arxiv.org/abs/0801.3727v1>
- [49] C.D. Radu, P. Kiekens, J. Verschuren, "Surface Modification of Textiles by Plasma Treatments", u *Surface characteristics of fibers and textiles*. New York-Basel, Marcel Dekker, Inc., 2001, pp. 203-218.
- [50] P. Rajasekaran, N. Bibinov, P. Awakowicz. Cornell University Library. [Online]. <http://arxiv.org/abs/1202.3879>
- [51] P. Rajasekaran, P. Mertmann, N. Bibinov, D. Wandke, W. Viol, P. Awakowicz, "Filamentary and Homogeneous Modes of Dielectric Barrier Discharge (DBD) in Air: Investigation through Plasma Characterization and Simulation of Surface Irradiation", *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, no. 8, pp. 665-675, 2010.
- [52] X.J. Dai, L. Kviz, "Study of Atmospheric and Low Pressure Plasma Modification on the Surface Properties of Synthetic and Natural Fibers", Zbornik radova- "*An Odyssey in Fibres and Space*", *Textile Institute 81st World Conference*, Melbourne, Australia, 2001.
- [53] N. A. Ibrahim, M. M. Hashem, M. A. Eid, R. Refai, M. El-Hossamy, B. M. Eid, "Eco-friendly plasma treatment of linen-containing fabrics", *The Journal of The Textile Institute*, vol. 101, no. 12, pp. 1035-1049, 2010.
- [54] L. C. Vander Wielen, M. Ostenson, P. Gatenholm, A. J. Ragauskas, "Surface

- modification of cellulosic fibers using dielectric-barrier discharge", *Carbohydrate Polymers*, vol. 65, no. 2, pp. 179-184, 2006.
- [55] F. Leroux, C. Campagne, A. Perwuelz, L. Gengembre, "Atmospheric air plasma treatment of polyester textile materials. Textile structure influence on surface oxidation and silicon resin adhesion", *Surface & Coatings Technology*, vol. 203, no. 20-21, pp. 3178-3183, 2009.
- [56] M. Kostić, N. Radić, B. M. Obradović, S. Dimitrijević, M. M. Kuraica, P. Škundrić, "Silver-Loaded Cotton/Polyester Fabric Modified by Dielectric Barrier Discharge Treatment", *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, no.1, pp. 58-67, 2009.
- [57] H.A. Karahan, E. Ozdogan, A. Demir, H. Ayhan, N. Seventekin, "Effects of Atmospheric Pressure Plasma Treatments on Certain Properties of Cotton Fabrics", *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 17, no. 2, pp. 19-22, 2009.
- [58] Y.H. Choi, J.H. Kim, Y.S. Hwang, "One-dimensional discharge simulation of nitrogen DBD atmospheric pressure plasma", *Thin Solid Films*, vol. 506-507, pp. 389-395, 2006.
- [59] A. Ricard, E. Panousis, F. Clement, T. Sindzingre, J.F. Loiseau, "Production of active species in a N₂ DBD plasma afterglow at atmospheric gas pressure", *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 42, no. 1, pp. 63-66, 2008.
- [60] F. Massines, N. Gherardi, N. Naude, Segur P., "Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere", *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 47, no. 12B, pp. B577-B588, 2005.
- [61] Y. Deslandes, G. Pleizier, E. Poire, S. Sapiha, M. R. Wertheimer, E. Sacher, "The Surface Modification of Pure Cellulose Paper Induced by Low-Pressure Nitrogen Plasma Treatment", *Plasmas and polymers*, vol. 3, no. 2, pp. 61-76, 1998.
- [62] R. A. N. Pertile, F. K. Andradea, C. Alves, M. Gamaa, "Surface modification of bacterial cellulose by nitrogen-containing plasma for improved interaction with cells", *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, no. 3, pp. 692-698, 2010.
- [63] J. Rahel, M. Šimor, M. Černak, M. Štefečka, Y. Imahori, M. Kando, "Hydrophilization of polypropylene nonwoven fabric using surface barrier

- discharge", *Surface & Coatings Technology*, vol. 169-170, pp. 604-608, 2003.
- [64] W. I. Tsoi, C.-W. Kan, C. M. Yuen, "Using ageing effect for hydrophobic modification of cotton fabric with atmospheric pressure plasma", *Bioresources*, vol. 6, no. 3, pp. 3424-3439, 2011.
- [65] K. K. Wong, X. M. Tao, C. W. M. Yuen, K. W. Yeung, "Low Temperature Plasma Treatment of Linen", *Textile Research Journal*, vol. 69, no. 11, pp. 846-855, 1999.
- [66] Z. Q. Hua, R. Sitaru, F. Denes, R. A. Young, "Mechanisms of Oxygen- and Argon-RF-Plasma- induced Surface Chemistry of Cellulose", *Plasmas and Polymers*, vol. 2, no. 3, pp. 199-224, 1997.
- [67] Z. Peršin, P. Stenius, K. Stana-Kleinschek, "Estimation of the surface energy of chemically and oxygen plasma-treated regenerated cellulosic fabrics using various calculation models", *Textile Research Journal*, vol. 81, no. 16, pp. 1673-1685, 2011.
- [68] A. Calvimontes, P. Mauersberger, M. Nitschke, V. Dutschk, F. Simon, "Effects of oxygen plasma on cellulose surface", *Cellulose*, vol. 18, no. 3, pp. 803-809, 2011.
- [69] D. Sun, G. K. Stylios, "Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Scouring and Dyeing of Natural Fabrics", *Textile Research Journal*, vol. 74, no. 9, pp. 751-756, 2004.
- [70] L. Fras Zemljič, Z. Peršin, P. Stenius, "Improvement of Chitosan Adsorption onto Cellulosic Fabrics by Plasma Treatment", *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 5, pp. 1181-1187, 2009.
- [71] A. Kramar, J. Milanović, M. Korica, T. Nikolić, K. Asanović, M. Kostić, "Influence of structural changes induced by oxidation and addition of silver ions on electrical properties of cotton yarn", *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 48, no. 3-4, pp. 189-197, 2014.
- [72] M. Radetić, "Functionalization of textile materials with silver nanoparticles", *Journal of Material Science*, vol. 48, no. 1, pp. 95-107, 2013.
- [73] R. Dastjerdi, M. Montazer, "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*, vol. 79, no. 1, pp. 5-18, 2010.
- [74] M. Radetić, "Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 16, pp. 62-76, 2013.
- [75] M. Montazer, M. Amiri, "ZnO Nano reactor on textiles and polymers: Ex situ and In situ synthesis, application and characterization", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 6, pp. 1453-1470, 2014.
- [76] N. C. Cady, J. L. Behnke, A. D. Strickland, "Copper-based nanostructured coatings on natural cellulose: nanocomposites exhibiting rapid and efficient inhibition of multi-drug resistant wound pathogen, *A. Baumannii*, and mammalian cell biocompatibility in vitro", *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no.13, pp. 2506-2514, 2011.
- [77] H. E. Emam, A. P. Manian, B. Široka, H. Duelli, P. Merschak, B. Redl, T. Bechtold, "Copper(I)oxide surface modified cellulose fibers—Synthesis, characterization and antimicrobial properties", *Surface and Coatings Technology*, vol. 254, pp. 344-351, 2014.
- [78] N. Radić, B. M. Obradović, M. Kostić, B. Dojčinović, M. Hudcova, M. M. Kuraica, M. Černak, "Deposition of Gold Nanoparticles on Polypropylene Nonwoven Pretreated by Dielectric Barrier Discharge and Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, no. 1, pp. 201-218, 2013.
- [79] A. B. G. Lansdown, "Silver in Healthcare: Antimicrobial Effects and Safety in Use", u *Biofunctional Textiles and the Skin.*, 2006, pp. 17-34.
- [80] Y. W. H. Wong, C. W. M. Yuen, M. Y. S. Leung, S. K. A. Ku, H. L. I. Lam, "Selected applications of nanotechnology in textiles", *AUTEX research Journal*, vol. 6, no. 1, pp. 1-8, 2006.
- [81] S. A. Cumberland, J. R. Lead, "Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 52, pp. 9099-9105, 2009.
- [82] M. Delay, T. Dolt, A. Woellhaf, R. Sembritzki, F. H. Frimmel, "Interactions and stability of silver nanoparticles in the aqueous phase: Influence of natural organic

- matter (NOM) and ionic strength", *Journal of Chromatography A*, vol. 1218, no. 27, pp. 4206-4212, 2011.
- [83] F. D. Kiss, R. Miotto, A. C. Ferraz, "Size effects on silver nanoparticles' properties", *Nanotechnology*, vol. 22, no. 27, pp. 275708, 2011.
- [84] J. D. Mackenzie, E. P. Bescher, "Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-gel Process", *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, no. 9, pp. 810-818, 2007.
- [85] L. Suber, I. Sondi, E. Matijevic, D. V. Goia, "Preparation and the mechanisms of formation of silver particles of different morphologies in homogeneous solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 288, no. 2, pp. 489-495, 2005.
- [86] M. Singh, A. K. Singh, R.K. Mandal, I. Sinha, "Synthesis of anisotropic silver nanostructures in presence of polyvinyl pyrrolidone (PVP): LSPR and SAXS analysis", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 390, no. 1-3, pp. 167-172, 2011.
- [87] L. Kvitek, A. Panaček, J. Soukupova, M. Kolar, R. Večerova, R. Prucek, M. Holecova, R. Zboril, "Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 15, pp. 5825-5834, 2008.
- [88] J. S. Gebauer, L. Treuel, "Influence of individual ionic components on the agglomeration kinetics of silver nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 354, no. 2, pp. 546-554, 2011.
- [89] J. Song, N. L. Birbach, J. P. Hinstroza, "Deposition of silver nanoparticles on cellulosic fibers via stabilization of carboxymethyl groups", *Cellulose*, vol. 19, no. 2, pp. 411-424, 2012.
- [90] M. Wu, S. Kuga, Y. Huang, "Quasi-One-Dimensional Arrangement of Silver Nanoparticles Templated by Cellulose Microfibrils", *Langmuir*, vol. 24, no. 18, pp. 10494-10497, 2008.
- [91] J. He, T. Kunitake, A. Nakao, "Facile In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Porous Cellulose Fibers", *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 23, pp. 4401-4406, 2003.

- [92] S. Ifuku, M. Tsuji, M. Morimoto, H. Saimoto, H. Yano, "Synthesis of Silver Nanoparticles Templated by TEMPO-Mediated Oxidized Bacterial Cellulose Nanofibers", *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 9, pp. 2714-2717, 2009.
- [93] S. Nam, B. D. Condon, "Internally dispersed synthesis of uniform silver nanoparticles via in situ reduction of $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ along natural microfibrillar substructures of cotton fiber", *Cellulose*, vol. 21, no.4, pp. 2963-2972, 2014.
- [94] S. Ashraf, S. Sher, F. Rehman, Z. M. Khalid, M. Mehmood, I. Hussain, "Synthesis of cellulose-metal nanoparticle composites: development and comparison of different protocols", *Cellulose*, vol. 21, no.1, pp. 395-405, 2014.
- [95] S. Asghari, S. A. Johari, J. H. Lee, Y. S. Kim, Y. B. Jeon, H. J. Choi, M. C. Moon, I. J. Yu, "Toxicity of various silver nanoparticles compared to silver ions in *Daphnia magna*", *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 10, no. 14, pp. 1-11, 2012.
- [96] M. Auffan, J. Rose, M. R. Wiesner, J. Y. Bottero, "Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro", *Environmental Pollution*, vol. 157, no. 4, pp. 1127-1133, 2009.
- [97] A. M. Schrand, M. F. Rahman, S. M. Hussain, J. J. Schlager, D. A. Smith, A. F. Syed, "Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment", *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, vol. 2, no. 5, pp. 544-568, 2010.
- [98] G. Borkow, J. Gabbay, "Copper as a Biocidal Tool", *Current Medicinal Chemistry*, vol. 12, no. 18, pp. 2163-2175, 2005.
- [99] G. Borkow, J. Gabbay, "Copper, An Ancient Remedy Returning to Fight Microbial, Fungal and Viral Infections", *Current Chemical Biology*, vol. 3, no. 3, pp. 272-278, 2009.
- [100] E. Norkus, J. Vaičiuniene, D. Virbalyte, "Interaction of copper (II) with cellulose pulp", *Chemija*, vol. 13, no. 2, pp. 75-84, 2002.
- [101] H. E. Emam, A. P. Manian, B. Široka, T. Bechtold, "Copper inclusion in cellulose using sodium D-gluconate complexes," *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, no. 3, pp. 1345-1352, 2012.
- [102] O. Sundman, P. Persson, L.-O. Ohman, "A multitechique study of the interactions

- between H^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Cu^{2+} , and two types of softwood Kraft fibre materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 328, no. 2, pp. 248-256, 2008.
- [103] N. Druz, I. Andersone, B. Andersons, "Interaction of copper-containing preservatives with wood", *Holzforschung*, vol. 55, no. 1, pp. 13-15, 2001.
- [104] B. Acemioglu, M.H. Alma, "Equilibrium Studies on Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution onto Cellulose", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 243, no. 1, pp. 81-84, 2001.
- [105] T. E. Nikiforova, V. A. Kozlov, "Sorption of Copper (II) Cations from Aqueous Media by a Cellulose-Containing Sorbent", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface*, vol. 48, no. 3, pp. 310-314, 2012.
- [106] Y. Kobayashi, T. Shirochi, Y. Yasuda, T. Morita, "Metal-metal bonding process using metallic copper nanoparticles prepared in a aqueous solution", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 33, pp. 50-55, 2012.
- [107] S. Xu, X. Sun, H. Ye, T. You, X. Song, S. Sun, "Selective synthesis of copper nanoplates and nanowires via a surfactant-assisted hydrothermal process", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 120, no. 1, pp. 1-5, 2010.
- [108] N. Fan, L. Xu, J. Li, X. Ma, Y. Qian, "Selective synthesis of plate-like and shrub-like micro-scale copper crystallites", *Journal of Crystal Growth*, vol. 299, no. 1, pp. 212-217, 2007.
- [109] U. Vainio, K. Pirkkalainen, K. Kisko, G. Goerigk, N. E. Kotelnikova, R. Serimaa, "Copper and copper oxide nanoparticles in a cellulose support studied using anomalous small-angle X-ray scattering," *The European Physical Journal D*, vol. 42, no. 1, pp. 93-101, 2007.
- [110] H. L. Karlsson, J. Gustafsson, P. Cronholm, L. Möller, "Size-dependent toxicity of metal oxide particles—A comparison between nano- and micrometer size", *Toxicology Letters*, vol. 188, no. 2, pp. 112-118, 2009.
- [111] T. G. Polefka, R. J. Bianchini, S. Shapiro, "Interaction of mineral salts with the skin: a literature survey", *International Journal of Cosmetic Science*, vol. 34, no. 5, pp. 416-423, 2012.

- [112] P. J. P. Espitia, N. F. F. Soares, J. S. R. Coimbra, N. J. Andrade, R. S. Cruz, E. A. A. Medeiros, "Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications", *Food and Bioprocess Technology*, vol. 5, no. 5, pp. 1447-1464, 2012.
- [113] T. N. Phan, T. Buckner, J. Sheng, J. D. Baldeck, R. E. Marquis, "Physiologic actions of zinc related to inhibition of acid and alkali production by oral streptococci in suspensions and biofilms", *Oral Microbiology and Immunology*, vol. 19, no. 1, pp. 31-38, 2004.
- [114] P. Morganti, "Use and potential of nanotechnology in cosmetic dermatology", *Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology*, vol. 3, pp. 5-13, 2010.
- [115] A. Becheri, M. Durr, P. Lo Nostro, P. Baglioni, "Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, no. 4, pp. 679-689, 2008.
- [116] A. Yadav, V. Prasad, A. A. Kathe, S. Raj, D. Yadav, C. Sundaramoorthy, N. Vigneshwaran, "Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles", *Bulletin of Material Science*, vol. 29, no. 6, pp. 641-645, 2006.
- [117] H. F. Moafi, A. F. Shojaie, M. A. Zanjanchi, "Photocatalytic self-cleaning properties of cellulosic fibers modified by nano-sized zinc oxide", *Thin Solid Films*, vol. 519, no.11, pp. 3641-3646, 2011.
- [118] M. Montazer, M. M. Amiri, R.M.A. Malek, "In Situ Synthesis and Characterization of Nano ZnO on Wool: Influence of Nano Photo Reactor on Wool Properties", *Photochemistry and Photobiology*, vol. 89, no. 5, pp. 1057-1063, 2013.
- [119] D. Milojković, N. Krstić, R. Nikolić, "Biološki značaj kalcijuma", *Hemijski pregled*, vol. 55, no. 3, pp. 63-67, 2014.
- [120] C. Fitz-Binder, T. Bechtold, "Ca²⁺ sorption on regenerated cellulose fibres", *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, no. 2, pp. 937-942, 2012.
- [121] H. B. Ozturk, H. Vu-Manh, T. Bechtold, "Interaction of cellulose with alkali metal ions and complexed heavy metals", *Lenzinger Berichte*, vol. 87, pp. 142-150, 2009.

- [122] M. Dobromir, G. Biliuta, D. Luca, M. Aflori, V. Harabagiu, S. Coseri, "XPS study of the ion-exchange capacity of the native and surface oxidized viscose fibers," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 381, no. 1-3, pp. 106-110, 2011.
- [123] U. C. Paul, A. P. Manian, B. Široka, H. Duelli, T. Bechtold, "Sorption of anionic polysaccharides by cellulose", *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no. 1, pp. 695-700, 2012.
- [124] T. Saito, A. Isogai, "Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system", *Carbohydrate Polymers*, vol. 61, no. 2, pp. 183-190, 2005.
- [125] J. V. Edwards, T. L. Vigo, *Bioactive Fibers and Polymers*. Washington, DC, American Chemical Society, 2001.
- [126] A.J. Rigby, S. C. Anand, "Medical textiles", u *Handbook of Technical Textiles*. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2000, pp. 407-425.
- [127] P. Škundrić, A. Medović, M. Kostić, R. Jovanović, B. Popović, "Biološki-aktivna vlakna, dobijanje i primena", *Hemijska vlakna*, vol. 1-4, pp. 37-47, 1996.
- [128] V. A. Zhukovskii, "Current status and prospects for development and production of biologically active fibre materials for medical applications", *Fibre Chemistry*, vol. 37, no. 5, pp. 352-354, 2005.
- [129] [Online]. http://www.who.int/gpsc/country_work/gpsc_ccisc_fact_sheet_en.pdf
- [130] R. D. Scott, "The Direct Medical Costs of Health-care Associated Infections in US Hospitals and the Benefits of Prevention", Division of health-care quality promotion, national center for preparedness, detection and control of infectious diseases, 2009. [Online]. http://www.cdc.gov/hai/pdfs/hai/scott_costpaper.pdf
- [131] K. Page, M. Wilson, I. P. Parkin, "Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 23, pp. 3819-3831, 2009.
- [132] G. Ducel, J. Fabry, L. Nicolle, "Prevention of hospital-acquired infections: A practical guide", World Health Organization, 2002. [Online].

<http://www.who.int/csr/resources/publications/whocdscsreph200212.pdf>

- [133] T. Ramachandran, K. Rajendrakumar, R. Rajendran, "Antimicrobial textiles- An Overview", *IE (I) Journal- TX*, vol. 84, pp. 42-47, 2004.
- [134] D. Gupta, "Antimicrobial Treatment for Textiles", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 32, no. 2, pp. 254-263, 2007.
- [135] T. Ristić, L. Fras-Zemljič, M. Novak, M. Kralj Kunčič, S. Sonjak, N. Gunde Cimerman, S. Strnad, "Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles", *Zbornik radova- Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, Formatex, 2011. [Online]. <http://www.formatex.info/microbiology3/book/36-51.pdf>
- [136] Y. Gao, R. Cranston, "Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles", *Textile Research Journal*, vol. 78, no. 1, pp. 60-72, 2008.
- [137] R. Shrestha, D. R. Joshi, J. Gopali, S. Piya, "Oligodynamic Action of Silver, Copper and Brass on Enteric Bacteria Isolated from Water of Kathmandu Valley", *Nepal Journal of Science and Technology*, vol. 10, pp. 189-193, 2009.
- [138] M. Montazer, F. Alimohammadi, A. Shamei, M. K. Rahimi, "Durable antibacterial and cross-linking cotton with colloidal silver nanoparticles and butane tetracarboxylic acid without yellowing", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 89, pp. 196-202, 2012.
- [139] M. Gouda, "Nano-zirconium oxide and nano-silver oxide/cotton gauze fabrics for antimicrobial and wound healing acceleration", *Journal of Industrial Textiles*, vol. 41, no. 3, pp. 222-240, 2012.
- [140] N. V. K. Thanh, N. T. P. Phuong, "Investigation of antibacterial activity of cotton fabric incorporating nano silver colloid", *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 187, no. 1, 2009.
- [141] M. S. Khalil-Abad, M. E. Yazdanshenas, M. R. Nateghi, "Effect of cationization on adsorption of silver nanoparticles on cotton surfaces and its antibacterial activity", *Cellulose*, vol. 16, no. 6, pp. 1147-1157, 2009.
- [142] R. M. El-Shishtawy, A. M. Asiri, N. A. M. Abdelwahed, M. M. Al-Otaibi, "In situ

- production of silver nanoparticle on cotton fabric and its antimicrobial evaluation", *Cellulose*, vol. 18, no. 1, pp. 75-82, 2011.
- [143] T. Jiang, L. Liu, J. Yao, "In situ Deposition of Silver Nanoparticles on the Cotton Fabrics", *Fibers and Polymers*, vol. 12, no. 5, pp. 620-625, 2011.
- [144] A. K. Chatterjee, R. K. Sarkar, A. P. Chattopadhyay, P. Aich, R. Chakraborty, T. Basu, "A simple robust method for synthesis of metallic copper nanoparticles of high antibacterial potency against E. coli", *Nanotechnology*, vol. 23, no. 8, pp. 085103, 2012.
- [145] T. Nakashima, Y. Sakagami, H. Ito, M. Matsuo, "Antibacterial Activity of Cellulose Fibers Modified with Mettalic Salts", *Textile Research Journal*, vol. 71, no. 8, pp. 688-694, 2001.
- [146] M. Grace, N. Chand, S. K. Bajpai, "Copper Alginate-Cotton Cellulose (CACC) Fibers with Excellent Antibacterial Properties", *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 4, no. 3, pp. 24-35, 2009.
- [147] S. K. Bajpai, M. Bajpai, L. Sharma, "Copper Nanoparticles Loaded Alginate-impregnated Cotton Fabric with Antibacterial Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 126, no. S1, pp. e319-e326, 2012.
- [148] G. Mary, S.K. Bajpai, N. Chand, "Copper (II) Ions and Copper Nanoparticles-Loaded Chemically Modified Cotton Cellulose Fibers with Fair Antibacterial Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, no. 2, pp. 757-766, 2009.
- [149] R. Rajendran, C. Balakumar, H. A. M., Ahammed, S. Jayakumar, K. Vaideki, E. Rajesh, "Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles", *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 202-208, 2010.
- [150] W. E. Morton, J.W. S. Hearle, *Physical properties of textile fibres*. London, The Textile Institute amd William Heinemann Ltd., 1975.
- [151] K. Asanović, *Doprinos metrologiji nekih elektrofizičkih svojstava tekstilnih materijala - Doktorska disertacija*. Beograd, Srbija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2003.

- [152] K. A. Asanović, T. A. Mihajlidi, S. V. Milosavljević, D. D. Cerović, J. R. Dojčilović, "Investigation of the electrical behavior of some textile materials", *Journal of Electrostatics*, vol. 65, no. 3, pp. 162-167, 2007.
- [153] T. Mihajlidi, S. Milosavljević, D. Simić, K. Asanović, "Metode za neutralizaciju statičkog naelektrisanja na tekstilnim materijalima", *Hemijska industrija*, vol. 53, no. 4-5, pp. 94-100, 1999.
- [154] T. Mihajlidi, S. Milosavljević, K. Asanović, D. Simić, M. Simić, "Electrical resistance of cotton-metal fibre yarns", *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 26, pp. 29-31, 1999.
- [155] S. Milosavljević, T. Mihajlidi, T. Tadić, S. Stanković, K. Asanović, "Proučavanje uticaja metalnih vlakana na neka svojstva tehničkih pređa", *Hemijska Industrija*, vol. 54, pp. 315-318, 2000.
- [156] S. Milosavljević, T. Mihajlidi, T. Tadić, K. Asanović, "Some electrical and frictional characteristics of metal fiber containing yarns", *Asian Textile Journal*, vol. 8, pp. 95-98, 1999.
- [157] R. Pawlak, E. Korzeniewska, M. Frydrysiak, J. Zieba, L. Tesiorowski, K. Gniotek, Z. Stempien, M. Tokarska, "Using vacuum deposition technology for the manufacturing of electro-conductive layers on the surface of textile", *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 20, no. 2, pp. 68-72, 2012.
- [158] D. Džokić, *Hemijska dorada tekstilnog materijala*. Beograd, Zavod za grafičku tehniku- TMF, 1986.
- [159] A. Kramar, A. Žekić, B. Obradović, M. Kuraica, M. Kostić, "Study of interaction between nitrogen DBD plasma-treated viscose fibers and divalent ions Ca^{2+} and Cu^{2+} ", *Cellulose*, vol. 21, no. 5, pp. 3279-3289, 2014.
- [160] B. Pejić, M. Vukčević, M. Kostić, P. Škundrić, "Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: Effect of chemical composition", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, no. 1, pp. 146-153, 2009.
- [161] F. Ferrero, "Wettability measurements on plasma treated synthetic fabrics by capillary rise method", *Polymer Testing*, vol. 22, no. 5, pp. 571-578, 2003.
- [162] K. G. Kostov, T. M. C. Nishime, L. R. O. Hein, A. Toth, "Study of polypropylene

- surface modification by air dielectric barrier discharge operated at two different frequencies", *Surface and Coatings Technology*, vol. 234, pp. 60-66, 2013.
- [163] G. Soliman, C. M. Carr, C. C. Jones, M. Rigout, "Surface chemical analysis of the effect of extended laundering on C. I. sulphur black 1 dyed cotton fabric", *Dyes and Pigments*, vol. 96, no.1, pp. 25-30, 2013.
- [164] F. Weber, G. Koller, R. Schennach, I. Bernt, R. Eckhart, "The surface charge of regenerated cellulose fibres", *Cellulose*, vol. 20, no. 6, pp. 2719-2729, 2013.
- [165] J. Široky, R. S. Blackburn, T. Bechtold, J. Taylor, P. White, "Attenuated total reflectance Fourier-transform Infrared spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide", *Cellulose*, vol. 17, no. 1, pp. 103-115, 2010.
- [166] M. Akerholm, B. Hinterstoisser, L. Salmen, "Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy", *Carbohydrate Research*, vol. 339, no. 3, pp. 569-578, 2004.
- [167] F. Carrillo, X. Colom, J. J. Sunol, J. Saurina, "Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres", *European Polymer Journal*, vol. 40, no. 9, pp. 2229-2234, 2004.
- [168] M. A. Nada, S. Kamel, M. El-Sakhawy, "Thermal behaviour and infrared spectroscopy of cellulose carbamates", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, no. 3, pp. 347-355, 2000.
- [169] S. Y. Oh, D. I. Yoo, Y. Shin, G. Seo, "FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide", *Carbohydrate Research*, vol. 340, no. 3, pp. 417-428, 2005.
- [170] M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser, "Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose", *Vibrational Spectroscopy*, vol. 36, no. 1, pp. 23-40, 2004.
- [171] J. Rohrling, A. Potthast, T. Rosenau, T. Lange, G. Ebner, H. Sixta, P. Kosma, "A novel method for the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 1. Method development", *Biomacromolecules*, vol. 3, no. 5, pp. 959-975, 2002.

- [172] N. Radić, *Funkcionalizacija tekstilnih vlakana primjenom dielektričnog barijernog pražnjenja- Diplomski rad*. Beograd, Srbija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2007.
- [173] A. Kramar, V. Prysiashnyi, B. Dojčinović, K. Mihajlovski, B. M. Obradović, M. M. Kuraica, M. Kostić, "Antimicrobial viscose fabric prepared by treatment in DBD and subsequent deposition of silver and copper ions - investigation of plasma aging effect", *Surface and Coatings Technology*, vol. 234, pp. 92-99, 2013.
- [174] T. Nikolić, J. Milanović, A. Kramar, Z. Petronijević, LJ. Milenković, M. Kostić, "Preparation of cellulosic fibers with biological activity by immobilization of trypsin on periodate oxidized viscose fibers", *Cellulose*, vol. 21, no. 3, pp. 1369-1380, 2014.
- [175] B. Stefanović, T. Rosenau, A. Potthast, "Effect of sonochemical treatments on the integrity and oxidation state of cellulose", *Carbohydrate Polymers*, vol. 92, no. 1, pp. 921-927, 2013.
- [176] J. R. Davis, *Concise metals engineering data book*. ASM international, 1997.
- [177] W. D. Schindler, P.J Hauser, "Antistatic finishes", u *Chemical finishing of textiles*. Cambridge, England, Woodhead Publishing Limited, 2004, pog. 10, pp. 121-128.
- [178] F. Siedenbiedel, J. C. Tiller, "Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles", *Polymers*, vol. 4, no. 1, pp. 46-71, 2012.
- [179] R. Jafari, S. Asadollahi, M. Farzaneh, "Application of plasma technology in development of superhydrophobic surfaces", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, no. 1, pp. 177-200, 2013.
- [180] A. Potthast, S. Schiehser, T. Rosenau, M. Kostić, "Oxidative modifications of cellulose in the periodate system - Reduction and beta elimination reactions", *Holzforshung*, vol. 63, no. 1, pp. 12-17, 2009.
- [181] B. Dixon, "Pushing Bordeaux mixture", *Lancet Infectious Diseases*, vol. 4, no. 9, pp. 594, 2004.

- [182] O. Butler, "Making Bordeaux mixture", *American Journal of Potato Research*, vol. 5, pp. 187-190, 1928.
- [183] T. Flora, "Die Analyse der Bordeaux-Mischung", *Thermochimica Acta*, vol. 76, no. 1-2, pp. 25-46, 1984.
- [184] G. Narayan, "Studies on the chemistry of Bordeaux mixture - part I", *Proceedings of the Indian Academy of Science-Section A*, vol. 29, no. 5, pp. 367-379, 1949.
- [185] J. Xia, H. Li, Z. Luo, K. Wang, S. Yin, Y. Yan, "Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of three-dimensional CuO peachstone-like structures", *Applied surface science*, vol. 256, pp. 1871-1877, 2010.
- [186] A. Sedighi, M. Montazer, N. Samadi, "Synthesis of nano Cu₂O on cotton: Morphological, physical, biological and optical sensing chracterizations", *Carbohydrate Polymers*, vol. 110, pp. 489-498, 2014.
- [187] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, "Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force", *Langmuir*, vol. 24, no. 8, pp. 4114-4119, 2008.
- [188] B. Bhushan, M. Nosonovsky, "The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 368, pp. 4713-4728, 2010.
- [189] H. Teisala, M. Tuominen, J. Kuusipalo, "Adhesion mechanism of of water droplets on hierarchically rough superhydrophobic rose petal surface", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, p. 818707, 2011.
- [190] L. Wu, J. Zhang, B. Li, L. Fan, L. Li, A. Wang, "Facile preparation of superdurable superhydrophobic materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 432, pp. 31-42, 2014.
- [191] S. Li, S. Zhang, X. Wang, "Fabrication of superhydrophobic cellulose-based materials through a solution immersion process", *Langmuir*, vol. 24, no. 10, pp. 5585-5590, 2008.
- [192] X. Zhu, Z. Zhang, J. Yang, X. Xu, X. Men, X. Zhou, "Facile fabrication of superhydrophobic fabric with mechanical stability and easy-repairability", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 380, no. 1, pp. 182-186, 2012.

- [193] H. Zhou, H. Wang, H. Niu, A. Gestos, T. Lin, "Robust self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles", *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 13, pp. 1664-1670, 2013.
- [194] S. Li, D. Jinjin, "Improvement of hydrophobic properties of silk and cotton by hexafluoropropene plasma treatment", *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 11, pp. 5051-5055, 2007.
- [195] E. Farsari, M. Kostopoulou, E. Amanatides, D. Mataras, D.E. Rapakoulias, "Comparative study of plasma-deposited fluorocarbon coatings on different substrates", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 19, p. 194007 (6pp), 2011.
- [196] M. Gorjanc, K. Jazbec, M. Šala, R. Zaplotnik, A. Vesel, M. Mozetič, "Creating cellulose fibres with excellent UV protective properties using moist CF₄ plasma and ZnO nanoparticles", *Cellulose*, vol. 21, no. 4, pp. 3007-3021, 2014.
- [197] R. Molina, M. Gomez, C. W. Kan, E. Bertran, "Hydrophylic-oleophobic coatings on cellulosic materials by plasma-assisted polymerization in liquid phase and fluorosurfactant complexation", *Cellulose*, vol. 21, no. 1, pp. 729-739, 2014.
- [198] Z. Song, J. Tang, H. Li, H. Xiao, "Plasma-induced polymerization for enhancing paper hydrophobicity", *Carbohydrate Polymers*, vol. 92, no. 1, pp. 928-933, 2013.
- [199] S. Vaswani, J. Koskinen, D. W. Hess, "Surface modification of paper and cellulose by plasma-assisted deposition of fluorocarbon films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 195, no. 2-3, pp. 121-129, 2005.
- [200] A. Montarsolo, M. Periolato, M. Zerbola, R. Mossoti, F. Ferrero, "Hydrophobic sol-gel finishing for textiles: Improvement by plasma pre-treatment", *Textile Research Journal*, vol. 83, no. 11, pp. 1190-1200, 2013.
- [201] J. Vasiljević, M. Gorjanc, B. Tomšič, B. Orel, I. Jerman, M. Mozetič, A. Vesel, B. Simončič, "The surface modification of cellulose fibers to create superhydrophobic, oleophobic and self-cleaning properties", *Cellulose*, vol. 20, no. 1, pp. 277-289, 2013.
- [202] L. Andreozzi, V. Castelvetro, G. Ciardelli, L. Corsi, M. Faetti, E. Fatarella, F. Zulli, "Free radical generation upon plasma treatment of cotton fibers and their

initiation efficiency in surface-graft polymerization", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 289, no. 2, pp. 455-465, 2005.

- [203] P. K. Panda, M. Jassal, A. K. Agraval, "Functionalization of cellulosic substrate using He/dodecyl acrylate plasma at atmospheric pressure", *Surface and Coatings Technology*, vol. 225, pp. 97-105, 2013.

-Biografija-

Ana D. Kramar, dipl. inž. tehnologije, rođena je 21.11.1983. u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i Desetu gimnaziju "Mihajlo Pupin". Studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2002/2003 godine na odseku Projektovanje i tehnologija tekstilnih proizvoda. Diplomirala je 2010. godine na temu "Ispitivanje uticaja hemijskog modifikovanja pamučnih pređa na njihovu električnu otpornost" sa ocenom 10 i prosečnom ocenom tokom studija 8,69. Iste godine na matičnom fakultetu upisuje doktorske studije na Katedri za tekstilno inženjerstvo pod mentorstvom red. prof. dr Mirjane Kostić, a od februara 2011. godine zaposlena je kao istraživač-pripravnik u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta i angažovana na projektu OI 172029 pod nazivom "Funkcionalizacija, karakterizacija i primena celuloze i derivata celuloze" pod rukovodstvom prof. dr Mirjane Kostić. U aprilu 2013. god. izabrana je u zvanje istraživač-saradnik. Tokom bavljenja naučno-istraživačkim radom na TMF-u u Beogradu, učestvovala je u izradi više završnih i master radova studenata sa smera Tekstilna tehnologija i angažovana je kao saradnik za izvođenje vežbi iz predmeta Fiziologija odevanja na master studijama smera Tekstilna tehnologija. Od 2011. godine je član Srpskog hemijskog društva.

Kao koautor objavila je 7 radova u časopisima međunarodnog značaja kategorije M20, od čega je 5 radova objavljeno u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), 1 rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22) i 1 rad u međunarodnom časopisu (M23), kao i 19 saopštenja sa nacionalnih i međunarodnih skupova, od čega su dva usmena saopštenja na skupovima međunarodnog značaja u Beogradu 2013. i 2014. god.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ana Kramar

број индекса 4081/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Modifikovanje površine celuloznih vlakana primenom dielektričnog barijernog pražnjenja“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 19.02.2015.

Kramar Ana

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ana Kramar
Број индекса 4081/2010
Студијски програм Tekstilno inženjerstvo
Наслов рада „Modifikovanje površine celulozних vlakana primenom dielektričnog barijernog pražnjenja“
Ментор dr Mirjana Kostić

Потписани/а Ana Kramar

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 19.02.2015.

Kramar Ana

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Modifikovanje površine celulozних vlakana primenom dielektričnog barijernog pražnjenja“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 19.02.2015.

Кривоша Ана