

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

мр Сања С. Павловић

**ТЕРМИЧКА И АКУСТИЧКА СВОЈСТВА ЦЕЛУЛОЗНИХ  
ВЛАКНАСТИХ МАТЕРИЈАЛА**

Докторска дисертација

Београд, 2019.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

mr Sanja S. Pavlović

**THERMAL AND ACOUSTIC PROPERTIES OF CELLULOSE  
FIBROUS MATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019.

Ментор:

др Горан Попарић, редовни професор, Физички факултет, Универзитет у Београду

Чланови комисије:

др Душан Поповић, редовни професор, Физички факултет, Универзитет у Београду

др Бећко Касалица, редовни професор, Физички факултет, Универзитет у Београду

др Снежана Станковић, ванредни професор, Технолошко-металуршки факултет,  
Универзитет у Београду

*Ова докторска дисертација је урађена у Лабораторији за спектроскопију плазме и Лабораторији за физику молекула Физичког факултета Универзитета у Београду. Овом приликом захваљујем ментору проф. др Горану Попарићу на пруженој помоћи у току израде тезе, уложеном труду и пренетом знању. Проф. др Снежани Станковић захваљујем на корисним саветима и стручној литератури. Проф. др Владимиру Милосављевићу захваљујем на подршци, корисним саветима и сугестијама. Колегиници др Мирјани Војиновић сам захвална на несебичној помоћи, саветима и непрестаном подстреку. Такође дугујем захвалност својој породици и пријатељима на пруженој подршци. И на крају бих се захвалила и свом великом пријатељу, златном ретриверу, Рокију, на несебичној емотивној подршци, стрпљењу и релаксирајућем друштву у току израде ове тезе.*

*Београд, 2019.*

## ТЕРМИЧКА И АКУСТИЧКА СВОЈСТВА ЦЕЛУЛОЗНИХ ВЛАКНАСТИХ МАТЕРИЈАЛА

### Резиме:

У овој докторској дисертацији проучаване су термичке и акустичке особине целулозних влакнастих материјала различитих структурних и физичких особина, израђених од памука, конопље, вискозе и њихових мешавина и испитиване су њихове акустичке карактеристике после третирања у плазми. Такође су теоријски и експериментално детаљно разматрани процеси и механизми реакција у плазми и на граници између две средине, плазме и материјала, који доводе до модификација површине целулозних влакнастих материјала, а услед којих се мењају њихове акустичке особине.

Измерене су динамичке термичке особине целулозних влакнастих плетених материјала, топлотна дифузивност и топлотна апсорбивност, помоћу нове експерименталне методе која је први пут примењена а која се заснива на Њутновом закону хлађења. Добијени резултати мерења динамичких термичких карактеристика испитиваних целулозних материјала су затим представљени, анализирани, поређени и изведени су одређени закључци.

У циљу одређивања акустичких особина целулозних влакнастих материјала извршена су мерења коефицијента апсорпције звука изабраних узорака целулозних влакнастих материјала методом преносне функције, помоћу уређаја са звучном цеви са два микрофона, који је конструисан на основу стандарда ISO 10534-2, дефинисаног од стране Међународне Организације за Стандарде (ISO). Третирање целулозних влакнастих материјала извршено је у ниско-температурној, радио-фреквентној плазми са гасом аргоном и са мешавином гасова, аргона и азота.

Резултати мерења звучног коефицијента апсорпције (SAC) целулозних влакнастих материјала пре и после третирања у плазми са гасом аргоном, показали су повећање коефицијента апсорпције звука (SAC) скоро у целом опсегу датих фреквенција звука. Промена коефицијента апсорпције звука узорака третираних у плазми са аргоном, показује да се повећава њихова способност да апсорбују механичку енергију звука после третирања у плазми.

Да би се детаљније испитали процеси који се дешавају у плазма реактору за време третирања материјала у плазми, механизми процеса који се дешавају приликом интеракција честица плазме и површине третираних целулозних влакнастих материјала као и морфолошке, физичке и хемијске промене на површини влакана целулозних материјала које су услед тих интеракција настале, извршена су додатна мерења и анализе.

Истовремено са третирањем узорака у плазми извршена је и OES (оптичка емисиона спектроскопија) дијагностика за све примењене услове у плазма реактору. Такође је израчуната и функција расподеле електрона по енергијама (EEDF), за све примењене услове у плазми помоћу предходно развијеног и коришћеног модела

симулације за транспорт електрона, ексцитацију и јонизацију атома аргона путем судара са електронима у RF-плазми.

Да би испитали макро-структурне промене третираних материјала извршене су додатне анализе површине материјала помоћу електронског скенирајућег микроскопа (SEM).

За детаљније испитивање утицаја третирања у плазми на природне целулозне материјале, анализирали смо промену хемијског састава до које долази на површини третираних материјала. У ту сврху користили смо рендгенску фотоелектричну спектроскопију (XPS) и рендгенски енергетски-дисперзиони спектроскоп (EDAX).

У овој тези приказани су добијени експериментални и теоријски резултати и изведени су закључци о могућим морфолошким, физичким и хемијским променама на површини третираних целулозних материјала које доводе до повећања њихове способности да апсорбују звучне таласе.

**Кључне речи:** целулозна влакна, конопља, памук, коефицијент апсорпције звука, топлотна дифузивност, топлотна ефузивност, третирање у плазми, аргон, азот, текстилни материјали, плазма модификација, параметри плазме, радиофреквентно пражњење, акустичка и топлотна изолација.

**Научна област:** Физика

**Ужа научна област:** Примењена физика

УДК број: 53.086:533.9 (043.3)

# THERMAL AND ACOUSTIC PROPERTIES OF CELLULOSE FIBROUS MATERIALS

## **Abstract:**

In this doctoral dissertation we studied the thermal and acoustic characteristics of cellulose fibrous materials with different structural and physical properties, made of cotton, hemp, viscose and their mixture and examined their acoustic characteristics after plasma treatment. Processes and reactions mechanisms that take place in plasma and at the surface border between the two mediums, plasma and material, leading to modification of cellulose fibrous materials surface and changes in their acoustic characteristics due to that modification, were also theoretically and experimentally investigated.

Dynamic thermal characteristics of cellulose knitted fabrics, thermal diffusivity and thermal absorptivity were also measured by a new experimental method that was applied for the first time and which is based on the Newton's law of cooling. The obtained experimental results of the dynamic thermal characteristics of cellulose materials are then presented, analyzed, compared and some conclusions were presented.

In order to determine the acoustic characteristics of cellulose fibrous materials, we measured sound absorption coefficient of selected samples of cellulose fibrous materials using transmission function method device with the sound tube with two microphones, which has been designed as per the ISO 10534-2, defined by the International Standards Organization (ISO). Plasma treatment of cellulose fibrous materials was carried out in low-temperature, radio-frequency plasma conditions, with pure argon gas and with the mixture of gases, argon and nitrogen.

The obtained experimental results of sound absorption coefficient (SAC) for cellulose fibrous materials before and after argon plasma treatment show the increase in the sound absorption coefficient (SAC) in almost the entire sound frequencies range. The change in sound absorption coefficient of material samples after argon plasma treatment, indicates the increase in their ability to absorb the mechanical energy of sound after the plasma treatment.

The additional investigation and measurements of the processes that occur in the reactor during the plasma treatment, mechanisms of the plasma particle interactions with cellulose fibrous materials surface, as well as morphological, physical and chemical changes at the fiber surface in cellulose materials, which due to these interactions occurred, were performed.

Alongside the sample treatment in plasma, OES (optical emission spectroscopy) diagnostics was performed for all applied conditions in a plasma reactor. The electron energy distribution function (EEDF) is also calculated for all the applied plasma conditions by using a previously developed and used model simulation for electron

transport, excitation and ionization of argon atoms by collisions with free electrons in the RF-plasma.

To examine the macro-structural changes in the treated materials, additional analysis of surface materials using electron microscopes (SEM) are conducted.

For more in-depth examination of the impact of plasma treatment on natural fibrous cellulose materials, we analyzed the changes in chemical composition that occur at the surface of the treated materials. For that purpose we used X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDAX).

These experimental and theoretical results are presented in this thesis as well as the important conclusions about the possible morphological, physical and chemical changes on the treated cellulose material surface that lead to an increase in their ability to absorb sound waves.

**Key words:** cellulose fibers, hemp, cotton, sound absorption coefficient, thermal diffusivity, thermal absorptivity, plasma treatment, argon, nitrogen, textile materials, plasma modification, plasma conditions, RF discharge, acoustics and thermal insulation.

Scientific field: Physics

Research area: Applied physics

UDK number: 53.086:533.9 (043.3)



## Садржај

Увод.....	1
1. Природни влакнасти материјали .....	3
1.1    Врсте природних влакнастих материјала, употреба и еколошки значај .....	3
1.1.1    Структура биљних влакана .....	5
1.1.2    Целулоза.....	8
1.1.2.1    Хемијски састав целулозе.....	8
1.1.2.2    Морфолошка структура целулозе.....	11
1.1.2.3    Хемицелулоза .....	13
1.1.2.4    Лигнин .....	14
1.2    Текстилни материјали .....	15
1.3    Целулозни влакнасти материјали.....	16
1.3.1    Памук.....	18
1.3.2    Конопља .....	21
1.3.3    Вискоза .....	23
2. Термичке и акустичке особине целулозних влакнастих материјала .....	25
2.1    Текстилни материјали од целулозних влакана као терморегулатори .....	25
2.2    Текстилни материјали од целулозних влакана као акустички апсорбери .....	30
2.2.1    Механизми апсорпције звука у порозним звучним апсорбујућим материјалима .....	33
2.2.2    Порозни влакнасти звучни апсорбујући материјали .....	37
2.3    Теоријске основе апсорпције звука у порозним влакнастим материјалима .....	39
2.3.1    Основни акустички параметри .....	40
2.3.2    Одбијање, апсорпција и преламање звучних таласа.....	43
2.3.3    Акустичке особине порозних материјала .....	47
2.3.3.1    Импеданца при нормалном упадном углу таласа на слој флуида иза кога се налази непропусни чврст зид.....	50
2.3.4    Методe мерења апсорпције .....	50
2.3.4.1    Метода стојећег таласа.....	50
2.3.4.2    Метода преносне функције.....	52
2.4    Параметри који одређују акустичке особине порозних влакнастих звучно-апсорбујућих материјала .....	54
2.4.1    Врста влакна .....	54
2.4.2    Пречник влакна .....	55
2.4.3    Укупна површина влакна .....	55

2.4.4 Отпор при протоку ваздуха.....	56
2.4.5 Порозност.....	57
2.4.6 Завојитост.....	57
2.4.7 Дебљина.....	58
2.4.8 Густина.....	58
2.4.9 Компресија.....	59
2.4.10 Третирање у плазми.....	59
2.5. Теоријски акустички модели.....	60
2.5.1 Модели протока ваздуха.....	60
2.5.2 Модели акустичке импеданце и таласног броја.....	61
2.5.3 Delany- Vazley модел.....	62
3. Модификација целулозних влакнастих материјала третирањем у плазми.....	64
3.1 RF-плазма реактори на ниском притиску.....	67
3.2 Процеси у плазма реактору.....	72
3.3 Дијагностика плазме.....	73
3.3.1 Функција расподеле електрона по енергијама (EEDF).....	74
3.3.2 Оптичка емисиона спектроскопија(OES).....	76
3.4 Дијагностика површине целулозних влакнастих материјала.....	77
3.4.1 Скенирајући електронски микроскоп (SEM) са рендгенским енергетски-дисперзионим спектроскопом (EDAX).....	77
3.4.2 Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS).....	80
3.5 Реакције честица плазме са површином полимера.....	86
3.5.1 Чишћење.....	89
3.5.2 Нагризање.....	89
3.5.3 Активација.....	90
3.5.4 Раскидање ланаца (chain scission).....	92
3.5.5 Формирање радикала.....	92
3.5.6 Полимеризација (депозиција).....	93
3.5.7 Калемљење.....	95
3.5.8 Умрежавање (cross-linking или CASING).....	96
3.5.9 Функционализација.....	98
3.5.10 Старење.....	99
4. Модификација површине полимера.....	101
4.1 Модификација површине целулозних текстилних материјала у плазми.....	102
4.2 Модификација целулозних влакнастих материјала третирањем у RF плазми са аргоном.....	105

4.3 Утицај модификације целулозних материјала (памук, конопља, јута) третирањем у плазми на њихова физичка и хемијска својства .....	110
5. Мерење термичких и акустичких особина текстилних материјала .....	113
5.1 Мерење термичких особина текстилних материјала.....	113
5.2 Мерење акустичких особина текстилних материјала .....	113
6. Третирање целулозних влакнастих материјала у RF плазма реактору са OES дијагностиком плазме.....	117
7. Експерименталне анализе материјала третираних у плазми .....	120
7.1 Анализа површине узорака скенирајућим електронским микроскопом (SEM) са енергетски-дисперзионим рендгенским спектроскопом (EDAX).....	120
7.2 Анализа површине узорака са рендгенским фотоелектронским спектроскопом (XPS-анализа) .....	120
8. Резултати и дискусија.....	121
8.1 Материјал и резултати мерења .....	121
8.1.1 Материјал .....	121
8.1.2 Резултати мерења .....	126
8.1.2.1 Термичке особине целулозних влакнастих материјала са усмереном оријентацијом влакана (плетенине).....	126
8.1.2.1.1 Топлотни капацитет.....	126
8.1.2.1.2 Топлотна дифузивност .....	128
8.1.2.1.3 Топлотна ефузивност (апсорптивност) .....	132
8.1.2.2 Коефицијент апсорпције звука (SAC) целулозних влакнастих плетених материјала .	137
8.1.2.2 Коефицијент апсорпције звука (SAC) целулозних влакнастих материјала са усмереном и насумичном оријентацијом влакана третираних у RF плазми са аргоном .....	141
8.1.2.3 Коефицијент апсорпције звука (SAC) целулозних влакнастих материјала третираних у RF плазми са мешавином гасова аргона и азота. ....	142
8.1.2.4 Резултати OES и EEDF дијагностике плазме .....	147
8.1.2.5 Резултати анализе материјала скенирајућим електронским микроскопом (SEM) .....	154
8.1.2.6 Резултати рендгенске фотоелектричне спектроскопске XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) и рендгенске енергетски- дисперзионе спектроскопске EDAX анализе третираних узорака у плазми .....	156
Закључак .....	161
Литература.....	163
Биографија .....	184
Списак публикација .....	185

## Увод

Производи од природних влакана су све више заступљени у свакодневној примени због својих бројних предности као што су биоразградивост, нетоксичност, добре физичке, хемијске, механичке и морфолошке особине. Захтеви за смањење утицаја на климатске промене услед ефекта стаклене баште и емисије штетних гасова довели су до све веће употребе и развоја одрживих и еколошки прихватљивих природних материјала. Материјали од целулозних влакана као што су памук, јута, лан, конопља, кенаф итд., се све више користе у разним областима индустрије као што су авио индустрија, аутомобилска индустрија, ентеријер, грађевинарство и сл., али у највећој мери, у индустрији текстила и одевној индустрији. Зато је познавање физичких и хемијских особина целулозних влакана веома важно а многобројне могућности њихових модификација у различитим технолошким поступцима су од посебног значаја.

Целулозна влакна се увелико користе у производњи термичке и акустичке изолације у одевној индустрији и грађевинарству а у циљу заштите од спољашњих штетних утицаја као што су екстремни климатски услови и бука. После хемијских загађивача ваздуха, бука је прва по свом штетном утицају како на животну и радну средину тако и по људско здравље. Са развитком цивилизације и ширења градских и индустријских зона, порасла је и потреба за смањењем штетног утицаја саобраћајне и индустријске буке у насељима која су близу аутопутева и индустријских погона. У том циљу употребљавају се разне врсте изолационих звучних панела и плоча приликом пројектовања и изградње аутопутева и стамбених комплекса. До сада су за те потребе били најзаступљенији изолациони материјали од синтетичких влакана као стаклена, камена вуна итд., али су они због своје небiorазградивости, токсичности, исцрпљивања природних ресурса за њихово добијање, нестабилности приликом додира са водом и ваздухом, показали штетне ефекте по околину и здравље људи. Акустички обновљиви материјали, било природни било од рециклираних материјала, су често сасвим добра алтернатива традиционалним синтетичким материјалима. Нови звучно изолациони материјали од природних материјала као што је лан или рециклирана целулозна влакна су по акустичким својствима слични онима који се праве од камене или стаклене вуне. Многи природни материјали (јута, бамбус, кенаф, влакна кокоса, конопља, памук итд.) показују добре акустичке особине (Asdrubali 2006; Asdrubali 2005; Yang et al. 2012; Beradi and Iannace 2015). Ови материјали обично показују и добре термичке изолационе особине, лагани су, нису штетни по људско здравље а поред техничких задовољавају и естетске захтеве. Многи рециклирани целулозни материјали се све више употребљавају за производњу звучних и термичких изолатора нарочито у аутомобилској индустрији (Vasile 2004).

Конопља је материјал чије су акустичке и термичке особине мање испитане од других целулозних материјала као што су памук, лан и јута. Присутан светски тренд ренесансе конопље као индустријске биљке може се пре свега приписати еколошким разлозима, популаризацији употребе природних биоразградивих материјала као и потреби решавања проблема заштите животне средине. Конопља се може сматрати

правом еколошком биљком, јер осим што одржава природну равнотежу земљишта, не захтева током свог развоја употребу пестицида, хербицида и фунгицида за разлику од памука, најзаступљенијег агроцелулозног влакна. Читав низ својстава карактеристичних за целулозна влакна, али и извесна својства проистекла из особености структуре влакана конопље, омогућују им широку примену у области одевног текстила као и у аутомобилској и грађевинској индустрији (Stanković 2008). Примена текстилних материјала израђених од конопље за звучну изолацију се заснива на две главне предности, а то су: мала специфична маса и ниска цена производње (Stanković et al. 2016). Испитивања акустичких особина текстилних материјала а поготово текстилних материјала од конопље су била мање заступљена, иако су текстилни материјали као звучни изолатори веома погодни за примену у условима када поред техничких морају бити испуњени и одређени естетски захтеви.

Текстилна индустрија трага за новим производним процесима којим би се побољшао квалитет производа, који у исто време задовољавају све веће еколошке захтеве. Мокри процеси обраде површина тканина, као што су бељење, бојење, штампање, завршна обрада, троше велике количине воде, производе загађење кроз отпадне воде и потребне су им велике количине енергије. Због ових разлога јавила се потреба за чистим процесима који не загађују околину и не стварају отровне продукте.

Технологија плазме, када се ефикасно употреби, може испунити већину еколошких захтева као сув поступак, који је енергетски ефикасан и захтева минимум утрошка хемијских супстанци без споредних загађујућих ефеката. Примена плазме у технолошким процесима побољшава повећање микро-храпавости површине (нпр. обрада вуне против отирања), хидрофилност, способност квашења површинских слојева супстрата, не утичући на целокупне унутрашње пожељне особине. Модификација површине природних влакана третирањем у плазми, као што су памук, вуна, конопља, омогућава побољшање многих њихових површинских особина као што су квашење, хидрофилност, хидрофобност, механичке особине, а како ће се видети у наредним поглављима могу се побољшати и њихове акустичке особине.

# 1. Природни влакнасти материјали

## 1.1 Врсте природних влакнастих материјала, употреба и еколошки значај

Влакна се дефинишу као тела која имају дужину више од сто пута већу у односу на пречник, односно дебљину. Влакна која се користе за израду производа у смислу задовољења потребе људи у одевању, опремању домаћинства, стамбених и радних просторија, називају се текстилна влакна. Влакна која се користе за израду производа у индустријске сврхе, нпр. ојачавање гуме при изради пнеуматике и ремења, за ојачавање пластичних маса у производњи композитних материјала, за израду филтера, мрежа, кровне конструкције, ојачавање путева, pista, антибалистичких прслука и друге заштитне одеће, називају се техничка влакна.

Историја производње и примене природних текстилних влакана (памук, вуна, свила, лан итд.) позната је више хиљада година. Од древних цивилизација до данас потреба за овим влакнима непрестано је присутна. Влакнасти природни материјали користили су се у првим цивилизацијама. Египћани су армирали цигле од блата са сламом. Међутим, почетком 20. века, производња нових влакана, углавном из петрохемијских извора, која су имала изузетну јачину, довела је до смањења употребе и производње природних влакана. Упоредо са природним влакнима, у данашње време велики значај имају влакна која потичу из хемијске индустрије тзв. хемијска или вештачка влакна која се могу добити из природних и регенерисаних полимера (Слика 1.1). Данас светска производња хемијских влакана премашује производњу природних влакана а процене су да ће у будућности ова производња расти још бржим темпом.

У светској производњи и потрошњи, од природних влакана најзаступљенији су памук и вуна, а од синтетизованих полиестарска, полиамидна и полипропиленска влакна. Ефикасна стратегија као што су употреба одрживих биоразградивих материјала, а не синтетичких материјала може довести до смањења емисије штетних гасова и ефекта стаклене баште, и допринети у борби против климатских промена, првенствено употреба материјала која су израђена од сировина које потичу из пољопривреде и шумарства, укључујући дрво, траву, растиње и биљна влакна (Favoino 2008; UN Report 1987). Биљна влакна имају неколико предности као што су: мала густина, задовољавајуће механичке особине, добра способност пригушења звука, ниску абразивност, високу биоразградивост и постојање огромних природних ресурса (Herrera-Estrada et al. 2008).

Природна целулозна влакна или биљна влакна, се према пореклу могу поделити на:

- Влакна из листова се обично издвајају из лишћа биљке и имају улогу преносиоца разних хранљивих материја у биљци.
- Влакна из плода биљке и она су обично мекана и пресвучена длачицама.
- Влакна из лике (Лика), она се издвајају из стабљика биљке, и она су обично дуга и имају велику механичку чврстоћу.

Иако се од синтетичких влакана могу добити влакна која се по својим својствима скоро не разликују од природних влакана, све већи значај екологије и здравог стила живота довео је до обнављања интересовања за природна обновљива и биоразградива влакна. Еколошки прихватљив (енг. ecofriendly) карактер агроцелулозних влакана и њихова интересантна механичка и физичка својства довела су до наглог пораста њихове примене у многим гранама индустрије.



Слика 1.1. Подела текстилних влакана

Еколошки прихватљива својства целулозних влакана су водећи аргумент за иновације и развој производа који су биоразградиви и могу бити примењени почев од аутомобилске индустрије, преко грађевине до геотекстилне и текстилне индустрије и пољопривредне производње.

1987. године, Светска Комисија за Околину и Развој (World Commission on Environment and Development) дала је дефиницију одрживог развоја која је постала широко позната као Извештај из Брундтланда (Brundtland Report)(UN Report 1987). “Одрживи развој испуњава садашње потребе без угрожавања права будућих генерација да испуне своје сопствене потребе.” Са ове тачке гледишта производ се

може сматрати одрживим ако његова производња омогућава да извори, уз помоћ којих је направљен, наставе да буду доступни и будућим генерацијама и ако при томе она има најмањи могући утицај на људско здравље и околину. Материјали добијени из минералних влакана, као што је стаклена вуна, се најчешће користе за топлотну и звучну изолацију, због својих добрих особина и ниске цене. Европско тржиште гређевинске изолације, троши око 3,3 билиона еура на (Schmidt et al. 2004): стаклену вуну (27%), камену вуну (30%), пластичне пене (40%) и друге материјале (3%) (Asdrubali 2006).

Ови материјали, који се широко употребљавају, могу бити штетни за људско здравље ако се њихова влакна удишу, јер се могу таложити у плућним алвеолама, и могу изазвати иритацију коже. Због тога ови материјали морају бити одговарајуће обложени када се директно излажу ваздуху. Такође су веома непостојани и нису отпорни на воду, уља и хемијске агенсе и то их чини непогодним за примену у звучној изолацији.

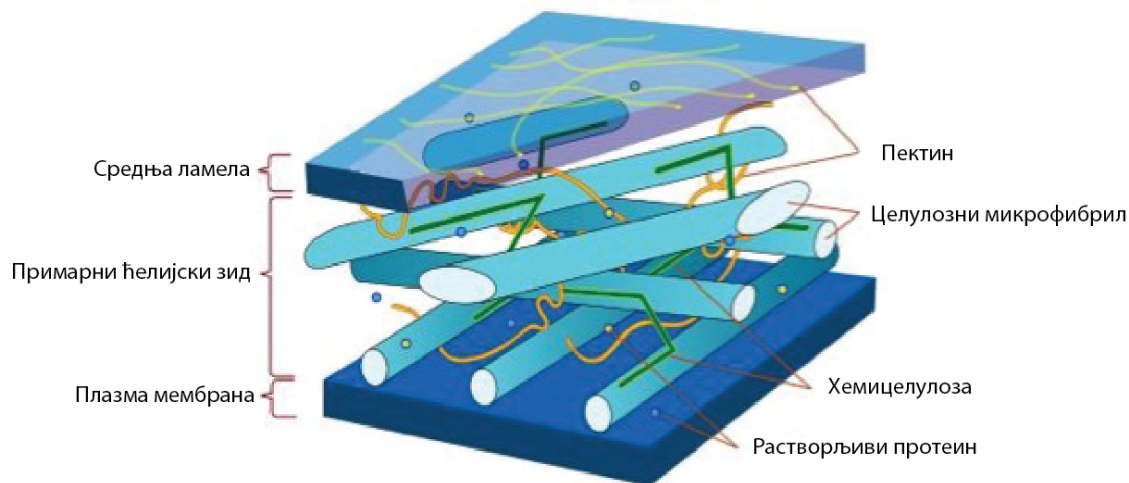
Последњих година, велика пажња се обраћа на природна влакна као алтернативи минералним влакнима, у циљу комбиновања високих акустичких и термичких перформанси са малим утицајем на околину и људско здравље. Природна влакна имају веома малу токсичност и њихови процеси производње могу допринети очувању животне средине (Arenas and Crocker 2010; Asdrubali 2005, 2006; Desarnaulds et al. 2005; Beradi and Iannace 2015; Beradi et al. 2017).

Нови композитни материјали у којима је стаклена вуна замењена природним влакнима (биокомпозити) су се појавили у употреби у последњој деценији двадесетог века као грађевински материјал, у деловима за аутомобиле, у специјалној спортској опреми и авионској индустрији (Marsh 2003). Како су повољне акустичке особине, један од њихових основних предности, извршен је велики број истраживања акустичких особина различитих влакнима ојачаних композитних материјала (Zulkifh et al. 2008; Buksnowitz et al. 2010; Fatima and Mohanty 2011; Krucinska et al. 2015; Echeverria et al. 2019). Поред композитних материјала у којима су влакна комбинована са другим влакнастим или невлакнастим компонентама, обични текстилни материјали су у употреби за различите сврхе у животном и радном окружењу као материјали за тапацирање, за облагање зидова и прозора (Pavlović et al. 2019).

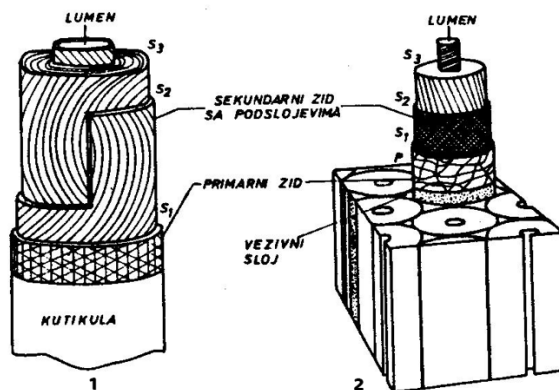
### 1.1.1 Структура биљних влакана

Ћелијски зид биљних влакана се састоји из три главна слоја (слика 1.2): примарни ћелијски зид, средишња плоча и секундарни ћелијски зид. Микроструктурни саставни делови су састављени од микрофибрила целулозе, који служе као ојачање, и хемицелулозе, пектина, лигнина и растворљивих протеина који служе као основа. Целулоза представља основни састојак биљних влакана и највише утиче на својства влакана (Siqueira et al. 2010; Li et al. 2007)





а)

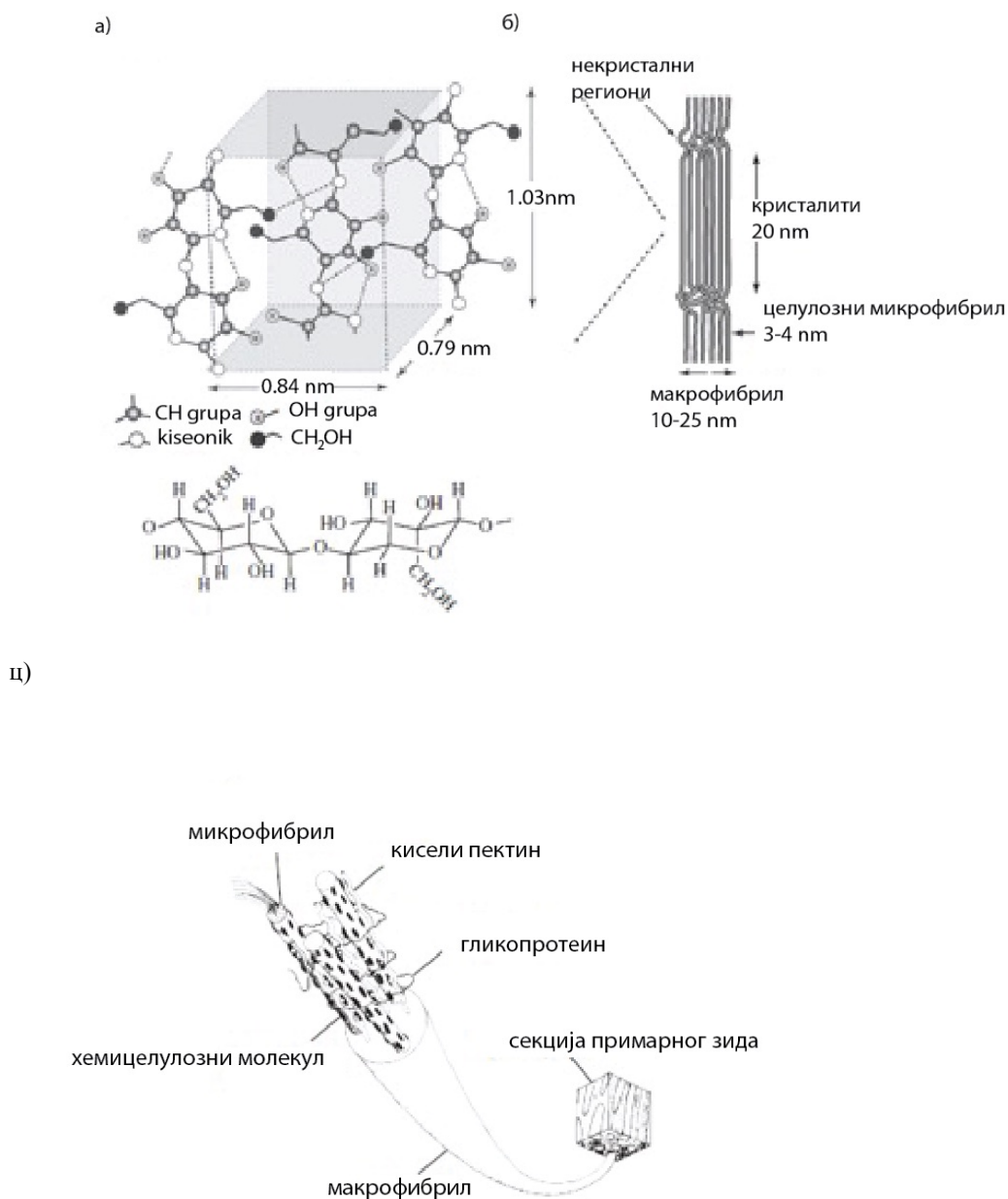


б)

Слика 1.2 а) Микроструктурни делови ћелијског зида биљке (преузето из Rwwaiire 2016) ; б) Распоред аморфних и кристалних фибрила у ћелијском зиду: (1) влакна памука и (2) вишећелијских биљака и дрвета (преузето из Jovanović 1989)

Целулоза је полисахарид чији се макромолекул састоји од 7000 до 15000 глюкозних мономерних јединица, који су међусобно заротирани за  $180^\circ$  (слика 1.3 а). Молекули целулозе су даље сложени тако да граде микрофибриле пречника 3–4 nm. Микрофибрил се састоји од кристалних и аморфних области које се смењују (Слика 1.3 б). Микрофибрили целулозе су поређани и међусобно повезани у макрофибриле, чији је пречник приближно 10–25 nm, помоћу мреже коју чине хемицелулоза или пектин и лигнин. Хемицелулоза повезује микрофибриле целулозе на површини, док пектин умрежава молекуле хемицелулозе суседних микрофибрила (слика 1.3 ц)

(Gibson 2012). Гликопротеини, који су мање заступљени у ћелијском зиду, су такође укључени у умрежавање хемицелулозе.



Слика 1.3 а) Структура молекула целулозе, са молекулима глукозе заротираних међусобно за  $180^{\circ}$  (пуне линије, ковалентне везе; испрекидане линије, водоничне везе), (б) микрофибрили целулозе ; са кристалним и некристалним областима, спојених у макрофибриле; (ц) макрофибрил из примарног ћелијског зида (преузето из Gibson et al. 2010;2012)

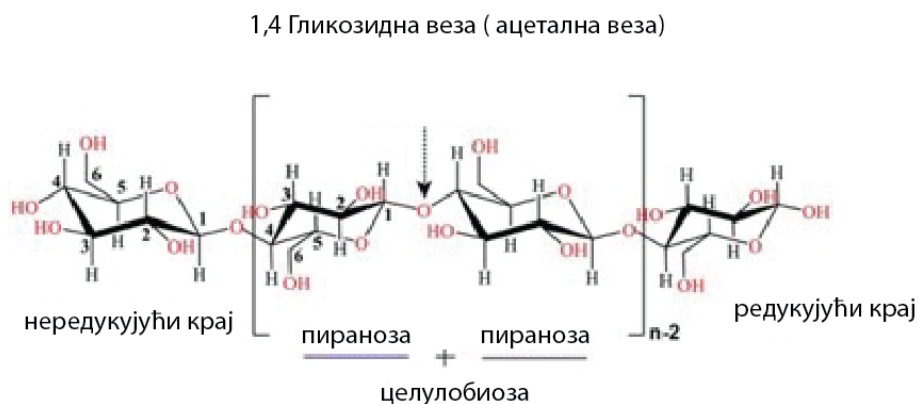
Влакна су састављена од фибрила наслаганих у слојевима (ламелама) у примарном и секундарном зиду и спирално се увијају око осе влакна (слика 1.2 б). Примарни зид се састоји од аморфних микрофибрила целулозе који су обухваћени сложеном мрежом од лигнина и хемицелулозе. Секундарни зид састоји се из три слоја која имају спиралне жљебове од микрокристалних микрофибрила целулозе. Ови микрофибрили одређују механичка јачину влакна, угао између осе влакна и микрофибрила и он се дефинише као микрофибрилни угао. Фибрили у примарним и секундарним зидовима су у суштини слични, али су другачије распоређени. У примарним зидовима, они су релативно слабо оријентисани. Пратеће материје као што су пектин, лигнин и хемицелулоза могу заузимати простор између фибрила и у примарним и у секундарним зидовима и уклањање ових нецелулозних компоненти ћелијског зида изгледа да не ремете преостале фибриле целулозе. Структура целулозног влакна памука и дрвета дата је на слици 1.2 б (1) и 1.2 б (2), респективно. Влакно памука и дрвета се састоји се од танког примарног зида и три секундарна слоја (S1, S2 и S3). Сваки слој се састоји од целулозних влакана, биополимера, углавном кристала, окруженог аморфном матрицом хемицелулозе и лигнина (Rwawiire 2016; Gibson et al. 2010)

## 1.1.2 Целулоза

### 1.1.2.1 Хемијски састав целулозе

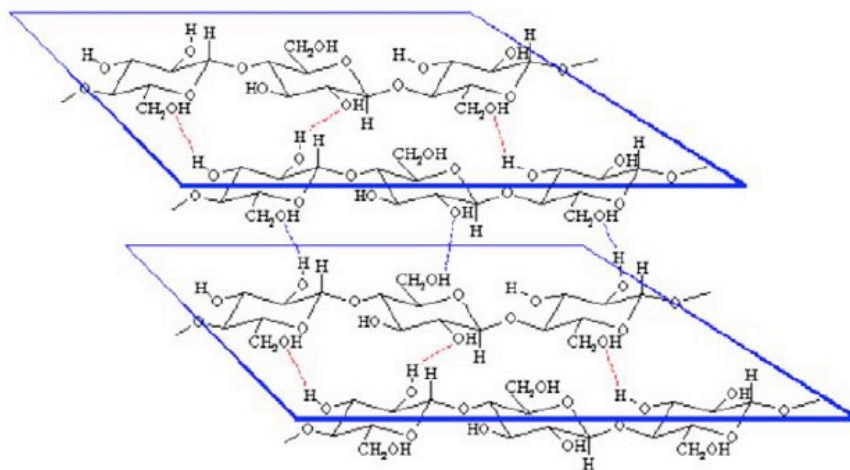
Целулоза је најраспрострањенији природни полимер на земљи, што га чини такође најчешћим органским једињењем и представља основни састојак биљних влакана. Природна целулозна влакна се најчешће добијају из цветова памука или коре стабљика биљака (лан, конопља, јута, итд.) и користе се за производњу сирове тканине у текстилној индустрији. Тканине добијене од природних целулозних влакана се најчешће користе у индустрији одеће, али се широко примењују и у другим областима као што су аутомобилска, грађевинска и авиондустрија. Зато је познавање физичких особина целулозних влакана веома важно а многобројне могућности њихових модификација у различитим технолошким процесима су од посебног значаја. Према подацима Уједињених Нација и Организације за Храну и Пољопривреду (FAO), на Земљи има  $3.27 \times 10^9 \text{ m}^3$  целулозе, при чему је искоришћен само 1%. Целулоза је слабо растворљива супстанца у води која се може добити из дрвећа, биљака, и такође биосинтезом помоћу бактерија (Bledzki et al. 1999). Годишње се од биљака преради близу 1012 тона целулозе. Биљке садрже отприлике 33% целулозе, док је дрво садржи око 50 %, а памук садржи 90%. Тренутно, већина целулозе се користи и као сировина у производњи папира. Целулоза обично постоји у два кристална (аломорфна) облика као целулоза I (у већини биљака) и ретко као

целулоза II (у неколико алги и неке бактерије), у којима се глукозни ланци паковани паралелно и анти-паралелно. Поред кристалне форме, у целулози се могу јавити и тзв. дефекти у паковању макромолекула у кристалним подручјима и они представљају аморфну целулозу. Влакна са високим садржајем целулозе су погодна за ојачање у композитима због јачине коју даје целулоза, док влакна са високим садржајем хемицелулозе су погодна за производњу етанола, јер се шећери у хемицелулози лако хидролизую (Rwawiire 2016).



Слика 1.4 Хемијска структура целулозе

Хемијска формула целулозе је  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (Слика 1.4). Целулоза је  $\beta$ -1,4-полиацетал целобиозе (4-О- $\beta$ -D-глюкопиранозил-D-глюкоза). Својства целулозе зависе од степена полимеризације и њене кристалности. Полимер је глюкозе и спада у полиморфна једињења. Због веза између молекула глюкозе ( $\beta$ -1,4 гликозидне) могуће је повезивање у дуге ланце. Између хидроксилних група које се налазе на обе стране молекула глюкозе формирају се водоничне везе. Везе утичу на распоред молекула у простору и повезивање паралелних ланаца. На слици 1.5 приказано је повезивање ланаца водоничним везама. Хидроксилне групе које утичу на формирање водоничних веза, како унутар молекула тако и између два суседна молекула, а такође и на реакције којима целулоза подлеже, а које су типичне реакције ОН група, као што су естерификовање (при чему се добијају ацетилцелулоза, нитроцелулоза) и етерификовање (метилцелулоза, етилцелулоза, карбоксиметилцелулоза). Друге могуће трансформације целулозе праћене су великим структурним променама макромолекула (раскидање гликозидне везе, хидролиза, оксидација, пиролиза) (Stojanović 1979, Heinze et al. 2001). Поред хидроксилних и алдехидних група, у целулози се налази и извесна количина кето, карбоксилних и метоксилних група (Klemm et al. 1998)



Слика 1.5 Паралелно повезивање ланаца целулозе водоничним везама (преузето из Harmsen et al. 2010)

Целулоза је линеаран и доста крут хомополимер, који се састоји од јединица D-анхидро-глюкопиранозних јединица (AGU). Ове јединице су повезане заједно са  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4) гликозидним везама формираним између C-1 и C-4 од суседних глюкозних група (Bledzki et al. 1999) (Слика 1.4). У чврстом стању, суседне глюкопиранозне јединице (AGU) су ротиране за 180  $^\circ$  једне у односу на друге због ограничења које је наметнула  $\beta$ -веза. Свака AGU јединица има три хидроксил групе (OH) у C-2, C-3 и C-6 положају.

Према Sjoström (2013), природна целулоза у дрвету има степен полимеризације (DP) око 10 000 глюкопиранозних јединица, и око 15 000 за природну целулозу из памука. DP у целулози зависи од извора и дела биљке (Tanaka et al. 2006; Rwawiire 2016).

$$DP = \frac{\text{Molekulska masa celuloze}}{\text{molekulska masa jedne glukozne jedinice}} \quad (1.1)$$

Крајње гликопиранозне групе на супротним крајевима молекула целулозе су по природи веома различите. C1-OH група на крају молекула садржи редукујућу алдехидну групу (eng. reducing end group) (Слика 1.4). Алдехидне групе формирају пиранозни прстен у интрамолекуларном, полуацеталном (хемиацеталном) облику. Насупрот томе, на другом крају ланца, C4-OH је алкохолна група која је по реактивности идентична осталим хидроксилним групама и назива се нередукујући крај (Слика 1.4). На гликозидном остатку целулозе C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> налазе се три хидроксилне групе, две секундарне (на C2 и C3) и једна примарна (на C6), преко којих је могуће формирање различитих интер и интра молекулских водоничних веза (Слика 1.5). Сматра се да је систем водоничних веза целулозе један од најзначајнијих фактора који утиче на карактеристике целулозе и њених деривата.

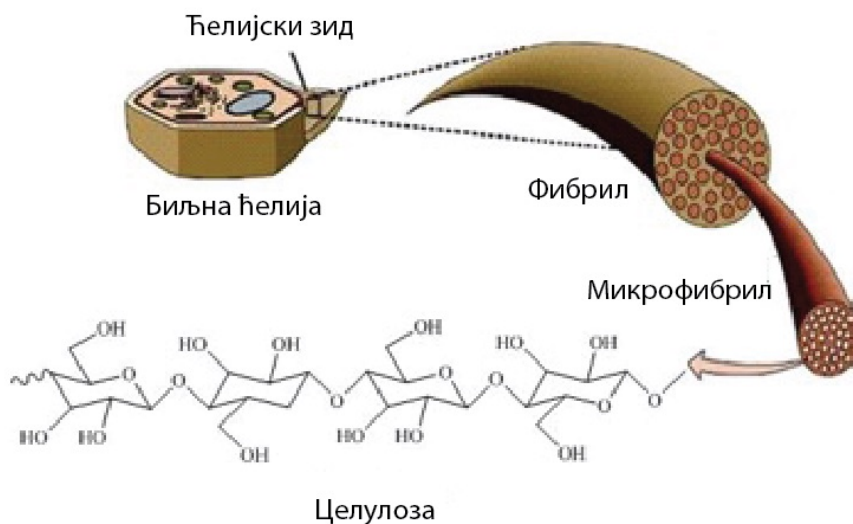
Секундарне OH групе испољавају кисели карактер и у знатној мери дисосују, посебно OH група на C2 атому. Због тога се целулоза може сматрати поликиселином са слабо киселим карактером. Целулоза по својој просторној структури припада групи полукрутих макромолекула чија је крутост последица основног мотива који се просторно понавља и присуства поларних хидроксилних група.  $\beta$ (1-4) гликозидна

веза одређује линеарно простирање макромолекула, његову конформацију и увијање молекула око осе симетрије. Глукозидни прстенови такође не заузимају раванску конформацију већ могу заузети осам различитих, енергетски повољних положаја, „каде“ и „столице“ ( Jovanović 1989; Klemm et al. 1998)

### 1.1.2.2 Морфолошка структура целулозе

Целулоза у биљкама изграђује ћелијске зидове који се састоје из примарног и секундарног слоја и лумена. Биосинтетизовани целулозни микрофибрили у ћелијама биљака различито су организовани у примарном и секундарном зиду. У примарном слоју микрофибрили су хаотично испреплетени у мрежу која се састоји од индивидуалних елемената који се повезују у снопиће. Примарни зид је међућелијским супстратом повезан са суседним ћелијама и он је у мањој мери приступачан за агенсе који се користе при издвајању целулозе. У секундарном слоју микрофибрили су паралелно распоређени. Секундарни зид је основни извор целулозе. У зависности од порекла, елементарни целулозни микрофибрили имају пречник од 2 до 20 nm, док њихова дужина може да достигне и неколико десетина микрона. У свим биљкама принцип грађе ћелије је такав да фибрили у облику трака обавијају канал (лумен) (Praskalo 2010).

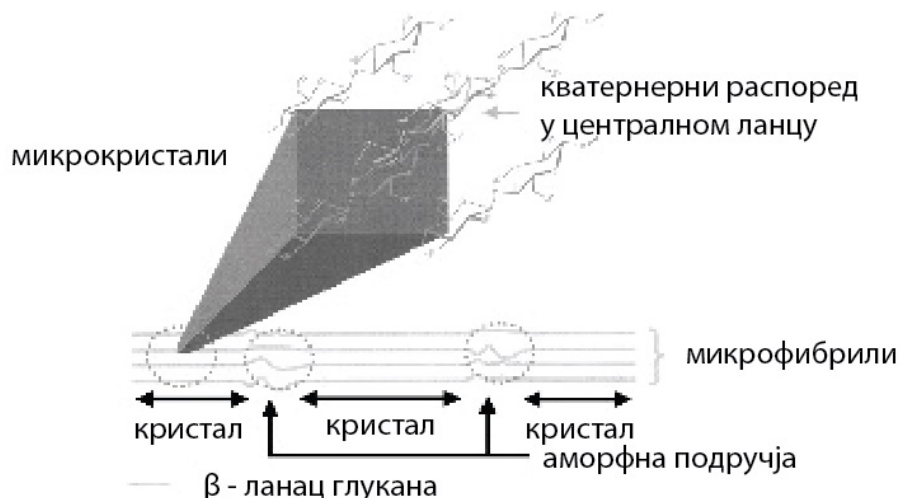
Пример морфолошке структуре влакана приказан је на слици 1.2 б (1) за влакна памука и на слици 1.2 б (2) за влакна дрвета, основном извору целулозе за производњу хемијских целулозних влакана. Распоред фибрила, микрофибрила и целулозе у ћелијском зиду представљен је на слици 1.6.



Слика 1.6 Распоред фибрила, микрофибрила и целулозе у ћелијском зиду (преузето из Rodi 2017)

Иако је целулоза углавном високо кристалне структуре, ипак у процесу њене биосинтезе не настају целулозна влакна само са кристалним областима. Распоред макромолекула у влакнима целулозе није униформан у целој структури већ постоје

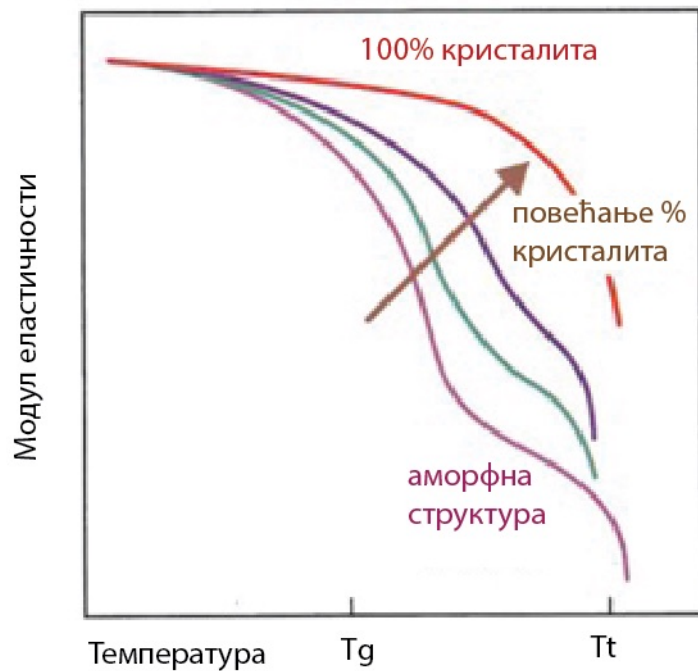
области које имају кристалну структуру и аморфне области мање уређености (Gibson 2012; Kondo 2005) (Слика 1.7).



Слика 1.7 Кристалне и аморфне области целулозних микрофибрила (Kondo 2005)

Хидроксилне групе, екваторијално везане за глукозидне остатке постају довољно блиске дуж суседних ланаца повезаних 1,4- $\beta$  везама, тако да формирају интермолекулске водоничне везе. Након биосинтезе молекула целулозних ланаца, сваки појединачни молекул глукана почиње удруживање са осталима и образују се микрофибрили нанометријских димензија (Kondo 2005).

Мање сређена (аморфна) подручја налазе се унутар и између фибрила, што је последица дислокација у кристалној решетки, постојања савијених делова и крајева макромолекула. Аморфна места представљају тзв. слаба места, како у хемијском, тако и у механичком погледу, јер она најлакше бубре и хемијски реагенси у њих најлакше продиру. Гипкост, јачина и еластичност влакана, као и отпорност влакана према хемикалијама, такође зависе од процентног удела аморфних и кристалних подручја. Из тога следи да аморфна подручја у целулози имају исто тако велики утицај на скоро сва физичка и хемијска својства целулозних материјала као и кристална подручја (Слика 1.8) (Nielsen 1974; Jovanović 1989, O'Sullivan 1997; Chanzy et al. 1978; Zugenmaier 2001). Интеракције чврстих целулозних материјала и воде, ензима и других реактивних или адсорптивних супстанци појављују се прво у аморфним подручјима и/или површини целулозних кристала.



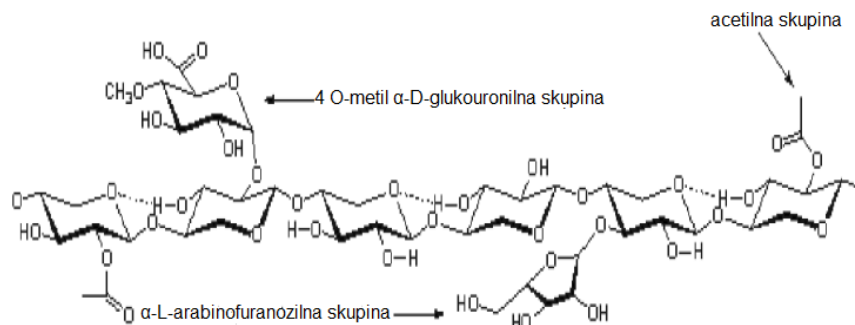
Слика 1.8 Зависност модула еластичности полимера од температуре и степена заступљености кристала у структури (Nielsen 1974).

Иако неки истраживачи сматрају да аморфна подручја у природној целулози могу имати структуру сличну кристалној структури кристалних подручја, на  $^{13}\text{C}$ -NMR спектрима чврстог стања јасно је видљива разлика између спектра за аморфну целулозу и кристалне облике целулозе ( целулоза I, II и III), што значи да аморфна подручја у целулози морају имати јасно различиту структуру од кристалних, у виду конформационих и/или структуре водоничних веза (Jovanović 1989, O'Sullivan 1997, Zugenmaier 2001).

### 1.1.2.3 Хемицелулоза

Хемицелулоза постоји у свој вегетацији и даје биљним влакнима јачину заједно са целулозом и у ћелијском зиду са лигнином. Хемицелулозу чини група полисахарида који се налазе у зиду биљке те има ниски степен полимеризације (50-300) са кратким разгранатим ланцима и представља аморфни хетерополисахарид. Полисахариди се разликују у зависности од извора. Врсте полисахарида су ксилан, глукуронооксилан, арабиноксилан, глюкоманан и ксилогукан. Хемицелулоза се често изолује од халоцелулозе екстракцијом са воденим раствором база, калијум, натријум и литијум хидроксида (Harmsen et. al 2010). Структура ланца хемицелулозе дата је на слици 1.9.

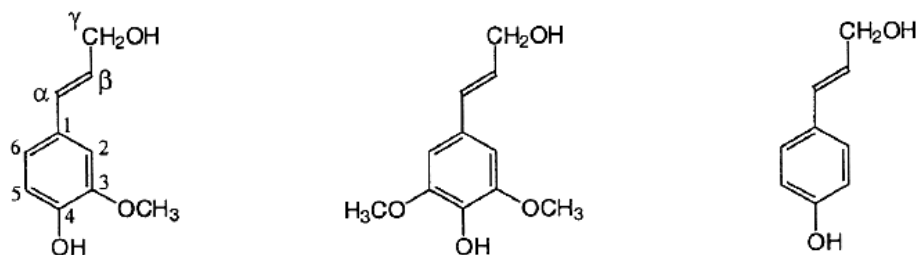




Слика 1.9 Шематски приказ структуре хемичелулозе (преузето из Harmsen et al. 2010)

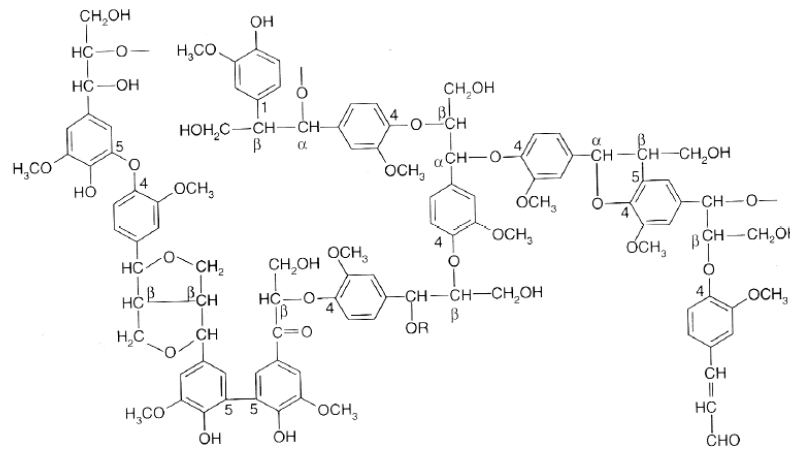
#### 1.1.2.4 Лигнин

Лигнин је најзаступљенији полимер после целулозе и представља најкомплекснији природни полимер који је састављен од различитих функционалних група као што су фенолне, метоксилне, алифатичне, алкохолне, алдехидне, кетонске и етарске (Hon et al. 2000). То је тродимезионални полимер чије су доминантне саставне јединице: р-куларил алкохол, кониферил алкохол и синапил алкохол (Слика 1.10). Својство лигнина је и полудисперзивност.



Слика 1.10 Градивни елементи лигнина, с лева на десно кониферил, синапил и р-кумарил алкохол (Yang et al. 2011)

На слици 1.11 приказано је различито гранање и повезивање у сличним молекулима лигнина. Саставни елементи лигнина р-кумарил алкохол, кониферил алкохол и синапил алкохол повезани су етерским везама ( $\beta$ -O-4',  $\alpha$ -O-4') и угљеник-угљеник везама ( $\beta$ - $\beta'$ ,  $\beta$ -5', 5-5'), те граде нетопљиву тродимензионалну мрежу која битна за издржљивост и развој ћелије, омогућује транспорт воде и хранљивих материја, метаболита до биљних ћелија. Мрежа гради композитни материјал те као таква служи као везиво између ћелија услед чега има изузетну отпорност на ударце, притиске и савијање (Yang et al. 2011; Harmsen et al. 2010; Brosse et al. 2012)



Слика 1.11 Шематски приказ структуре лигнина (Yang et al. 2011)

## 1.2 Текстилни материјали

Влакна која се користе за израду производа у смислу задовољења потребе људи у одевању, опремању домаћинства, стамбених и радних просторија, називају се текстилна влакна. У светској производњи и потрошњи, најзаступљенији су памук и вуна, а од синтетизованих влакана то су полиестарска, полиамидна и полипропиленска влакна.

Текстил (lat. *textilis*-ткан, ткачки) је назив за сваки производ који је настао преплитањем или повезивањем влакана тј. предењем, плетењем, преплитањем, иглањем, лепљењем и другим сличним методама. Данас је текстилна индустрија једна од најразвијенијих у свету. Текстилна индустрија обухвата производњу пређе, тканина, плетенина, нетканог текстила, одеће и осталих производа базираних на текстилним влакнима.

Текстилни материјали се могу наћи свуда, у свим сферама. Због тога, веома је важно познавати карактеристике и својства текстилних материјала. Текстил се може користити у грађевинарству, авио индустрији, ентеријеру, али обухвата и производе за широку потрошњу у домаћинствима, у угоститељству, те за техничку и медицинску употребу и сл., али и,у највећој мери, у одевној индустрији. Текстилни материјали се могу добити од природних и синтетичких сировина (влакана).

У зависности која се влакна користе, материјали имају својства која имају влакна од којих су сачињена. Јачина и еластичност материјала зависи и од врсте добијања (тканина, плетенина, неткани текстил), као и од врсте преплетаја који је коришћен.

Постоје три главне категорије у које се могу текстилни материјали сврстати:

1. Тканине
2. Плетенине
3. Неткани текстил

Тканине су они текстилни материјали који су настали преплитањем основе и потке. Основа се наснује на разбој и провлачењем потке у одређеном преплетају се добија ткани текстилни материјал. Генерално тканине се одликују већом јачином и мањом еластичношћу од плетива.

Плетенине или плетива су текстилни материјали, који се састоје из петљи преплетеним међу собом у попречном и уздужном правцу, израђени од једне или више пређа. Према начину израде могу се поделити у две групе: ланчане и кулирне. Веома су распрострањени у свакодневном животу.

Неткани текстилни материјали су материјали који спадају у групу неконвенционалних производа јер се по свом карактеру не могу сврстати ни у тканине ни у плетенине. Производња конвенционалних производа заснива се углавном на преради пређе, док се производња нетканих производа базира, углавном на изради пластике. Основне разлике између конвенционалних и нетканих производа је у томе што су влакна код нетканих производа појединачно распоређена, а не у тракама или сноповима. Ова влакна се одржавају „раздвојена“ и таква структура остаје и при учвршћивању и оплемењивању нетканих производа. Текстилна влакна биљног порекла добијају се прерадом одређених делова биљака. Постоји велики број биљака које се користе у текстилној индустрији, али су се издвојила четири које су највише у употреби: памук, лан, конопља, јута.

### 1.3 Целулозни влакнасти материјали

Природна целулозна влакна се најчешће добијају из семена памука или коре стабљика биљака (лан, конопља, јута) и користе се за израду различитих текстилних материјала. Целулозни влакнасти материјали имају значајних предности као што су:

- Биоразградиви су и нема емисије CO<sub>2</sub> ;
- Висока заступљеност извора – велики број различитих влакана је доступна широм света;
- Настају дејством сунчеве енергије;
- Ниска цена;

- Целулоза има високу специфичну јачину и моду еластичности-максимални макроскопски Јунгов модул еластичности природног целулозног влакна је око 128 GPa (Page et al. 1971);
- Велику способност пригушења звука захваљујући порозној структури влакана;
- Малу густину и
- Релативно реактивну површину, погодну за разне процесе модификације (Miao & Hamad 2013)

Текстилни материјали добијени од природне целулозе се најчешће користе у индустрији одеће али се широко примењују и у другим областима као што су грађевинска, аутомобилска и авиоиндустрија. Зато је познавање физичких, хемијских и морфолошких особина целулозних влакана веома важно а многобројне могућности њихових модификација у различитим технолошким процесима су од посебног значаја.

Научници, широм света су укључени у потрагу за структурним материјалима који су еколошки и чијом употребом се могу ублажити ефекти глобалног загревања.

Такође се ови материјали користе и за добијање биоразградивих производа који се могу рециклирати и у чијем процесу производње нема емисије штетних продуката (Rwawiire et al. 2012; Arenas and Crocker 2010).

Према Кјото протоколу о глобалним климатским променама, предвиђа се прелазак са петрохемијских на обновљиве изворе. Еколошки „зелени“ имиџ који имају целулозна влакна је пресудан аргумент за иновације и развој производа који су биоразградиви и могу бити примењени у аутомобилској индустрији, грађевини и конструкцији, геотекстилној и пољопривредној производњи. Биљна влакна као што су лан, конопља, памук, коприва и кенаф, који су се раније користили за добијање влакана у западним земљама, поново су дошла у центар интересовања у текстилној индустрији и индустрији композитних материјала. Од открића синтетичких влакана, њихов допринос економији горива, услед њихове употребе у аутомобилској и ваздушној индустрији је незаменљив.

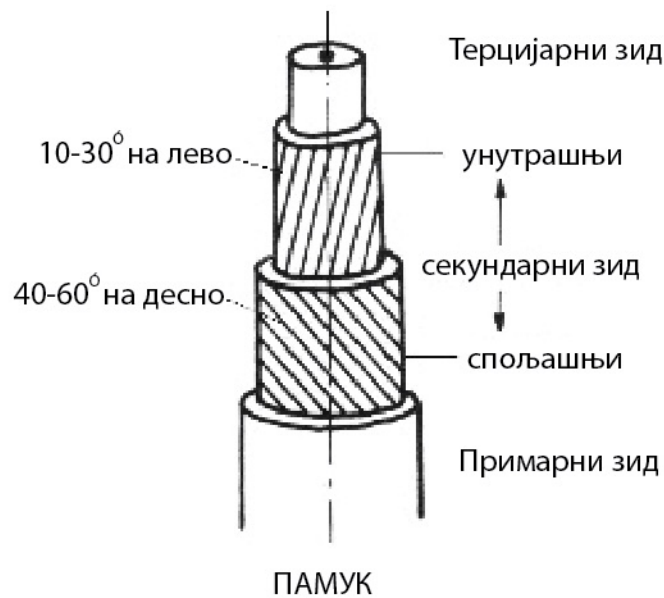
синтетичка влакна добијена из фосилних горива имају негативне ефекте на околину као што су загађивање животне средине услед токсичности емитованих испарења, потребне енергије за њихову производњу и не-биоразградивости, док природна влакна имају предности као што су биоразградивост, ниски трошкови, нетоксичност, повољна механичка, термичка и акустичка својства итд. (Слика 1.13) (Al-Oqla et al. 2014; Asdrubali 2006).

### 1.3.1 Памук

Памук (*Gossypium spp.*) је најчешће коришћено биљно влакно и добија се од семена биљке памучика или памуковац. Ова биљка је пореклом из Источне Индије, а најбоље успева у топлој и влажној клими, на песковитој подлози богатој калцијумом. Семенка биљке је густо обрасла финим длачицама, тј, памучним влакнима које су беле, жућкасте, сивкасте, жуте, жутосмеђе, па све до боје рђе. Када плод дозри, влаканца притискају чауру која се распукне, а она због своје еластичности избијају напоље, и истовремено се рашире.

Памук се може брати ручно или механички. С обзиром на то да плодови не дозревају истовремено, берба траје од два до три месеца, након чега се плодови суше на сунчевој светлости или у сушницама. Према хемијском саставу, памук се највећим делом састоји од целулозе (87-90%), затим од протеина (беланчевина), воде и пепела, односно, минералних састојака и памучно влакно је хигроскопно. Чак када из ваздуха прими 20% влаге, не изгледа мокро нити влажно. Квалитет памучних влакна одређује се према: боји, сјају, дужини, дебљини, еластичности, опипу, јачини, зрелости и чистоћи. Квалитет зависи од тога колико је влакно дугачко и танко, а просечна дужина влакна (штапел) се креће између 15 и 50 mm. Према дужини памук је: дуговлас од 35-50 mm, средњевлас од 25-35 mm и кратковлас од 10-25 mm (влакна испод 10 mm служе као сировина за производњу вештачке свиле). Еластичност памука се креће у распону између 3 - 7%. Осим дужине, код памучних влакана се највише цени финоћа или просечна дебљина, која се креће у распону од 14 од 25 микрона, док лошије врсте могу имати и преко 40 микрона. Квалитет памука се може оценити и додиром, када је мекан и фин каже се да је добар, за разлику од оног који је тврђи и грубљи. Најбоље је када су влакна свиленкастог сјаја и беле боје.

Памучно влакно је слојевите структуре (Слика 1.14) и подужни изглед памучног влакна карактерише увијеност по дужини, чији интензитет зависи од степена зрелости влакна (зрела влакна имају већи број увоја по јединици дужине, док незрела могу бити и без увоја). Памучно влакно је релативно веће густине која износи 1,50-1,54 g/cm<sup>3</sup>.



Слика 1.14 Графички приказ структуре влакна памука ( преузето из Wakelyn et al. 2007)

Танак спољашњи слој влакна (кутикула) је чврсто повезан восковима и пектином. Примарни зид дебљине од 0,1 до 0,2  $\mu\text{m}$ , садржи око 50 % целулозе, 10 % пектина, 8 % воскова, 13 % протеина, 3 % пепела, 6,25 % азота и око 200 неиспитаних супстанци. Целулозу у примарном зиду чине фибрили који су орјентисани скоро нормално на осу влакна. Унутар овакве фибрилне мреже могуће је присуство нечистоћа. То су углавном пектинске супстанце и масноће (Klemm et. al 1998). Секундарни зид чини приближно 90 % укупне масе влакна. По хемијском саставу и структури секундарни зид се значајно разликује од примарног зида, јер се састоји од 95 % и више целулозе, док остатак чине пратеће супстанце. У секундарном зиду макромолекули целулозе гушће су сложени идући од периферије ка центру

влакна и образују боље оријентисане фибриле у односу на осу влакна. Фибрили у секундарном зиду постављени су у слојевима или ламелама и спирално се увијају око осе влакна. Секундарни зид се састоји од три подслоја: спољашњег, централног и унутрашњег (терцијарни слој). Фибрили у спољашњем, централном и терцијарном слоју су спирално оријентисани. Сређеност макромолекула целулозе је већа у спољашњем слоју секундарног зида него у примарном зиду. Сложена фибрилна структура влакана памука још увек није у потпуности описана. Модели влакна се заснивају на следећем апроксимативном низу: једно памучно влакно има 15 000 микрофибрила, један микрофибрил има 400 елементарних фибрила, један елементарни фибрил има 100 целулозних ланаца уређених у 6-8 пакета. Пречник макрофибрила је 400 nm, пречник микрофибрила је 20 nm, пречник елементарних фибрила је 3,5 nm (Wakelyn et al. 2007; Klemm et al. 1998) У табели 1.1 сумарно је приказан преглед карактеристика и цена влакана памука (Wakelyn et al. 2007)

Табела 1.1 Важније карактеристике влакана памука (Wakelyn et al. 2007)

Карактеристика	Бројна вредност
Густина, g/cm <sup>3</sup>	1,5-1,6
Пречник, $\mu$ m	12-38
Садржај воде, %	7,85-8,5
Прекидна сила, МПа	287-800
Прекидно издужење, %	2-10
Јунгов модул, GPa	5,5-12,6
Специфични модул, GPa/cm <sup>3</sup>	4-8
Цена, euro/kg	1,61-4,59

Памук представља једно од најпопуларнијих влакана према бројности производа од памука. Оплемењени памук се користи у производњи одеће, за добијање техничког текстила, за производњу производа специјалне намене као што су материјали смањене запаљивости за израду одеће за ватрогасце. Такође, модификовањем памучних влакана добијају се материјали који се употребљавају у медицини и хирургији, али и материјали који се користе као топлотна и звучна изолација у аутомобилској и авио индустрији (Dias et. al 2005; Desarnaulds et al. 2007; Schmidt et al.2004; Gibson et al. 2010).

Памук, као једина агроцелулозна текстилна сировина која је одолела и опстала на светском тржишту, упркос импресивним резултатима на пољу генетике, текстилне машиноградње и побољшања технологије предења памука не може да задовољи потребе светске одевне индустрије за комфорним влакнима. Такође, сматра се да већ сада није могуће обезбедити довољну количину целулозне пулпе неопходне за

производњу регенерисаних целулозних влакана од којих би се производила одећа задовољавајућих својстава комфора.

### 1.3.2 Конопља

Конопља (*Cannabis sativa L.*) је индустријских биљака, чија су влакна у употреби у текстилне сврхе већ седам миленијума. Прапостојбина конопље је Средња Азија, одакле је у време великих сеоба народа доспела у Европу. У периоду најинтезивнијег гајења конопље (од 1930. до 1960. године) светске површине под конопљом су износиле око милион хектара. Један од главних разлога константног опадања гајења и прераде влакана конопље је интензиван развој јефтинијих синтетичких влакана, што је допринело смањењу производње конопље а у многим развијеним земљама уведена је строга контрола или је чак забрањено гајење конопље као мера предострожности против илегалне употребе конопље за дрогу. У земљама где није било забране гајења конопље опадање производње конопље је последица дуготрајне и компликоване прераде влакана, као и тешких услова рада па је конопља временом уступила место продуктивној технологији прераде памука. Обнављање интересовања за употребу конопље у свету као индустријске биљке може се пре свега приписати еколошким разлозима, повећаној потреби за коришћењем природних биоразградивих материјала као и у циљу заштите животне средине (Stankovic 2008).

Хемијски састав конопље зависи од: основног састава земљишта, врсте и сорте семена, као и врсте и количине средстава која се користе за прихрањивање биљке у току раста. Удео целулозе, хемицелулозе и лигнина код конопље из Велике Британије у просеку износи 52 %, 14 % и 7 %, респективно. Конопља која се узгаја на нашим просторима садржи 77-78 % целулозе и 4-8 % лигнина (Рејић 2009). У табели 1.2 сумарно су приказане карактеристике и цена влакана конопље (Bismarck et al. 2005)

Табела 1.2 Важније карактеристике влакана конопље (Bismarck et al. 2005)

Карактеристика	Опсег
Дужина елементарних влакана (mm)	10-30
Дужина вишећелијских влакана (mm)	510-2500
Пречник елементарних влакана ( $\mu\text{m}$ )	10-40



Финоћа вишећелијских влакана (tex)	40-7,7
Број елементарних влакана у снопићу	20-40
Нагиб микрофибрила ( °)	2-6.2
Садржај влаге (%)	6,2-12
Густина (g/cm <sup>3</sup> )	1,4-1,5
Прекидна сила (МПа)	580-1110
Прекидно издужење (%)	1,3-4,7
Јунгов модул (МПа)	3-90
Специфични модул (GPa/cm <sup>3</sup> )	2-60
Цена (euro/kg)	0,57-1,73

Ћелијски зидови влакна конопље се састоје из примарног и секундарног слоја и лумена. Основни извор целулозе је секундарни зид. Пратеће супстанце влакна конопље су пектинске супстанце, лигнин, минералне супстанце, супстанце које садрже азот, воскови и пигменти. Слојевитост по попречном пресеку влакана конопље један је од битних елемената структуре, који има велики утицај на понашање влакана конопље према дејству различитих хемијских агенаса и њихова физичко-механичка својства. Елементарна влакна из лике састоје се, као и памук, из више слојева. Разликују се од памука по томе што елементарна влакна из лике не садрже кутикулу, већ се на њиховој површини налазе пектинске супстанце утопљене у хемицелулозе и лигнин који образују везивни слој, и по углу и правцу нагиба фибрила у појединим слојевима (Praskalo 2010).

Неке од предности конопље су: брзи раст, услед чега је принос влакана већи у односу на било коју другу биљку, мале површине земљишта које су неопходне према великом приносу влакана, највећи принос влакана према другим биљним изворима влакана (памук, лан) за исту површину земљишта итд. Такође је земљиште које је било под засадом конопље у погодном стању за узгајање других ратарских биљака. Конопља се такође одликује и погодним еколошким својствима јер, осим што задржава природну равнотежу земљишта, не захтева током свог развоја употребу синтетичких пестицида, хербицида и фунгицида за разлику од памука, најзаступљенијег агроцелулозног влакна. Осим тога, гајење конопље и лана у подручјима близу металуршких комплекса постепено обнавља загађено земљиште екстраховањем честица тешких метала без негативног ефекта на принос биљака.

Веома важно својство влакана конопље је њихова мала електрична отпорност, што значи да добро проводе електрицитет, те не стварају статичко наелектрисање у производима израђеним од њих. Материјали сачињени од ових влакана могу се користити и за заштиту од UV зрачења као и за израду одеће јер су добри проводници топлоте. Вlakна конопље имају и добра антибактеријска својства, која се испољавају још у периоду развоја биљке, па се могу користити за израду текстила који се употребљава у медицини (Praskalo 2010).

Конопља је материјал чије су акустичне и термичке особине мање испитане од других целулозних материјала као што су памук, лан и јута. Читав низ својстава карактеристичних за целулозна влакна, али и извесна својства проистекла из особености структуре влакана конопље, омогућују им широку примену у области одевног текстила као и у аутомобилској и грађевинској индустрији. Изузетна сорпциона својства услед присуства лумена у влакну конопље омогућују им брзу апсорпцију и отпуштање влаге и зноја, што је од велике важности када је реч о одевним текстилним материјалима, посебно оним намењеним за употребу у топлим климатским условима. Такође је познато да влакна конопље пружају добру заштиту од UV и IR зрачења, као и од електромагнетних микроталаса. Ипак, поред низа наведених хигијенских и заштитних својстава влакана конопље, чињеница је да су присутне и извесни недостаци влакана конопље у погледу задовољења одговарајућег комфора текстилних материјала од конопље који се захтева у изради одеће.

Битан недостатак влакана конопље је њихова мала елстичност и крутост (табела 1. 2), због чега се пређа од конопље одликује већом крутошћу у поређењу са памучном пређом исте финоће (Stanković 2008).

Примена текстилних материјала израђених од конопље за звучну изолацију се заснива на две главне предности, а то су: мала специфична маса и ниска цена производње (Stanković et al. 2016).

### 1.3.3 Вискоза

Вискоза спада у регенерисане целулозе, док је памук представник природне целулозе. Вискоза и памук имају исти хемијског састава а њихова влакна се суштински разликују у хемијској и морфолошкој структури, физичким особинама и морфологији површине. Због тога она показују различито понашање током прераде и експлоатације. У табели 1.3 дат је упоредни преглед неких значајних карактеристика ових влакана.

Табела 1.3 Упоредни преглед неких карактеристика памука и вискозе (Klemm et al. 1998)

	памук	Вискоза штапел
врста целулозе	Целулоза I ( $I_{\beta}$ )	Целулоза II
степен полимеризовања	$10^3$ - $10^4$	250-500
степен кристалности (%)	50-75	25-40
запремина пора ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,045-0,087	0,018
унутрашња површина ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	0,60-0,72	0,3-0,4
садржај воде (%)	6,7	12,00-12,70
задржавање воде (%)	40-50	85-120
специфична ел. Отпорност ( $\Omega \text{cm}$ )	$10^6$ - $10^8$	$10^7$ - $10^8$
кофицијент топлотне проводљивости ( $\text{W}/(\text{mK})^{-1}$ )	0,45	0,54-0,62

Хемијска целулозна влакна су комерцијално најстарија влакна. Енглески истраживачи Ch.F. Cross, E.J. Bevan и С. Beadle Хемијска су 1891. године открили да се целулоза из дрвета раствара у угљендисулфиду у присуству алкалија, при чему се добија вискозна маса коју је могуће обликовати у филамент („бескрајно дугачка нит“). Влакно добијено сечењем филамената добило је име вискоза. Комерцијалну масовну производњу влакна вискозе започела је 1921. године британска фирма Courtaulds (Јовановић 1989). Производња влакна вискозе се заснива на превођењу целулозне пулпе у раствор из кога је могуће испредање вискозног филамента (Крамар 2015).

## 2. Термичке и акустичке особине целулозних влакнастих материјала

За многобројне примене текстилних материјала у науци и технологији испитују се и њихова физичка, хемијска, морфолошка, механичка и површинска својства као што су: способност компресије, истезања, савијања, смицања, способност квашења, брзина бојења, топлотна својства, пропустљивост ваздуха, пропустљивост водене паре, акустичка својства, термоизолационе особине, звучноизолационе особине, антибактеријска својства, UV-заштитни фактор, хидрофобност, олеофобност, хидрофилност, адхезија, електростатичка својства, скупљање, отпорност на хабање, итд. Већина ових особина текстилних материјала су у великој мери условљене њиховим површинским карактеристикама (Kale and Desai 2011).

Постоји међусобна зависност између топлотне проводности и апсорпције звука у материјалу. Када звучни талас падне на порозну влакнасту мрежу као што је то испитивани целулозни влакнасти материјал, он ствара осцилације влакана у материјалу. Осцилације затим узрокују тренутно загревање у влакнима услед трења. Због тога добар апсорбер апсорбује топлотну енергију коју стварају звучни таласи и ослобађа се мање топлоте. У зависности од сировинског састава, структуре, начина ткања и упредања влакана у пређе, распореда влакана, порозности, густине, дебљине као и других особина материјала зависе и термо-акустичке особине целулозних влакнастих материјала. Проучавање процеса простирања топлоте и звука кроз целулозне текстилне материјале од великог је значаја за одређивање термичких и акустичких особина текстилних материјала, чије је познавање веома важно за њихову примену за звучну и топлотну изолацију у разним областима индустрије (авиоиндустрија, аутомобилска индустрија, текстилна индустрија), грађевинарству, ентеријеру, заштити од буке итд. (Yang et al. 2012; Moszynski 2011; Nick et al. 2002; Berardi and Iannace 2015; Rwawiire et al. 2017; Oldham et al. 2011).

### 2.1 Текстилни материјали од целулозних влакана као терморегулатори

Топлотне карактеристике текстилних материјала су веома значајне како за техничке текстилне производе тако и за одевне предмете који треба да задовоље све веће стандарде који се тичу удобности одеће за разне спортске, радне и разне друге активности (Pac et al. 2001; Farnworth et al. 1985). У томе је првенствено битна способност размене топлоте између људског тела и околине у којој се човек налази, ради његовог што бољег прилагођавања условима спољашње средине.

Нестационарни топлотни услови се јављају у случају споља изазваних температурних промена на граничним површинама материјала или са температурним променама унутар материјала. Динамички услови у материјалу могу настати услед повећане физичке активности. Када се човек зноји у одећи за време физичке активности или услед промене у температури и влажности околине, зној се накупља

у тканини услед кондензације или апсорпције у влакнима. Апсорпција, десорпција, кондензација и испаравање зноја доводи до нестационарног протока топлоте у материјалу. Како текстилни материјали представљају мешавину влакана, ваздуха и влаге и њихове многе карактеристике такође зависе од сваке од ових компонената и њиховој заступљености у текстилном материјалу. Преношење топлоте кроз порозне текстилне материјале се одвија помоћу три механизма, провођењем (кондукцијом) кроз полимерна влакна, кроз ваздух у материјалу зрачењем (радијацијом) и простирањем (конвекцијом). Како је топлотна проводност ваздуха нижа од топлотне проводности влакана произилази да доминантну улогу у провођењу топлоте има топлотна проводност влакана у материјалу (Pavlović et al. 2014; Stanković et al. 2008).

У стационарним условима када је градијент температуре, који узрокује провођење топлоте, константан, температурно поље у материјалу се после достизања равнотеже не мења. Количина топлоте која улази у материјал иста је количини топлоте која излази из материјала.

Параметри који описују топлотно понашање текстилних материјала у стационарним условима су топлотни капацитет,  $C$  (J/K), топлотна проводност,  $\lambda$  (W/m K), и топлотна отпорност,  $R$  (K/W).

Топлотна проводност је дата релацијом:

$$\lambda = (Q \cdot h) / A \Delta T \quad (2.1)$$

$Q$ - топлотни проток (W),  $A$ -контактна површина,  $h$ -дебљина материјала.

Топлотна проводност је количина топлоте, пропуштена кроз јединицу површине материјала јединичне дебљине у јединици секунде услед јединичног температурног градијента. Метали имају највишу топлотну проводност, док полимери имају мале вредности топлотне проводности која се креће у опсегу од 0.2 to 0.4 W/mK; текстилне структуре, 0.033-0.01 W/mK; непокретни ваздух на 20°C, 0.026 W/mK. Топлотна проводност воде износи 0.6 W/mK, што је 25 пута више од ваздуха, због тога, присуство вишка влаге у текстилним материјалима нарушава удобност. Ниске вредности топлотне проводности текстилних материјала су у уској вези са њиховом порозном структуром. Висока порозност погодује задржавању ваздуха што доводи до ниске топлотне проводности тканине а у исто време има позитивне ефекте на способност материјала да апсорбује звук (Rwawiire 2016).

У свакодневном животу човеков организам се ретко налази у стационарном равнотежном стању са окружењем, пре свега због сталне промене сопствене физичке активности и климатских услова. Нестационарни (динамички) топлотни услови се јављају у случају споља изазваних температурних промена на граничним површинама материјала или са температурним променама унутар материјала. Динамички услови у материјалу могу настати услед повећане физичке активности. Када се човек зноји у одећи за време физичке активности или услед промене у температури и влажности околине, зној се накупља у тканини услед кондензације или апсорпције у влакнима. Апсорпција, десорпција, кондензација и испаравање зноја доводи до нестационарног протока топлоте у материјалу. Динамичке топлотне појаве у текстилним материјалима за време нестационарног режима провођења

топлоте кроз материјал су одређене топлотном дифузивношћу и топлотном ефузивношћу (апсорптивност).

Топлотна дифузивност,  $\alpha (\frac{m^2}{s})$ , је величина која је повезана са густином  $\rho (kg/m^3)$ , специфичном топлотом  $c_p (J/kgK)$  и топлотном проводношћу  $\lambda (W/mK)$  материјала.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (2.2)$$

Топлотна дифузивност је мера брзине простирања топлоте кроз материјал. Материјал са вишом топлотном дифузивношћу брзо изједначава своју температуру са температуром околине.

Топлотна ефузивност (апсорптивност) је појава која карактерише топлотни тактилни осећај (ниво топлотног протока) за време контакта између људске коже и површине материјала. Што је виша топлотна апсорптивност материјала, то је хладнији осећај при контакту коже са материјалом (Pavlović et al. 2014).

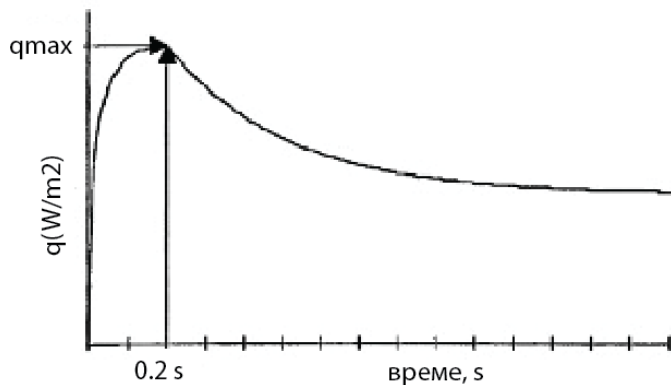
Пошто динамички режим преноса топлотне енергије кроз материјал зависи од додирних површина између тела, топлотна ефузивност је дата једначином:

$$\eta = \sqrt{\rho \cdot c_p \lambda} \quad (2.3)$$

У неким областима науке, као што су астрономија и физиологија, овај параметар је познат као топлотна инерција. Као површински зависна величина, овај параметар се често користи и за процену контактнoг осећаја топло-хладно текстилних материјала. У науци о текстилним материјалима, топлотна апсорптивност се креће од  $20Ws^{1/2}/m^2K$  за fine неплетенине до  $600Ws^{1/2}/m^2K$  за тешке, влажне материјале (Rwawiire 2016).

Субјективни осећај топлоте и хладноће при додиру коже са неким телом, или тканином се у науци о текстилним материјалима, грубо описује као „топло“ или „хладно“ и који се мења у зависности од количине топлоте која се преноси са коже на објекат тј. текстилни материјал. Сензација топло-хладно генерише се готово тренутно при контакту површине материјала и коже. Постоје разне методе мерења топлотних карактеристика текстилних материјала (Kawabata et al. 1985; Yoneda & Kawabata 1983, 1985; Hes & Dolezal 1989; Martin et al. 1987).

Прве уређаје за мерење динамичких термичких карактеристика текстилних материјала, Thermolabo KES-FB7 и Alambeta који су у комерцијалној употреби, су конструисали научници Yoneda и Kawabata, и Hes и Dolezal, респективно. Да би одредили прелазне топлотне појаве у текстилним материјалима они су мерили максимум топлотног флукса који је постигнут 0,2 s после контакта (Слика 2.1). Уређај мери максимум густине топлотног протока који изражава осећај топло-хладно. Ови уређаји су постали комерцијални али ипак не постоји стандардни метод за мерење динамичких топлотних особина текстилних материјала. Метода мерења ових уређаја је заснована на одређивању максимума топлотног флукса при контакту материјала и мерног уређаја при чему је неопходан добар топлотни контакт између узорка и мерне плоче па су ове методе погодне за испитивање топлотних карактеристика компактних материјала.



Слика 2.1 Крива топлотног протока приликом контакта текстилног материјала и коже (преузето из Stanković 2008)

Нова експериментална метода мерења топлотног капацитета која је коришћена у овом истраживању за одређивање специфичне топлоте плетенина заснива се на Њутновом закону хлађења и нема оваквих ограничења. Она се може користити и за мерење топлотног капацитета невлакнастих полимерних материјала како у растопљеном стању тако и у чврстом стању (компактна или гранулисана).

Ако се претпостави да се топлота простира нормално на површину, густина топлотног протока се приказује једначином 2.4 (Фуријеова једначина):

$$\vec{\phi} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (2.4)$$

где је  $\lambda$  (W/mK) топлотна проводност материјала у правцу простирања топлоте а  $T$  (K) је температура. Поступак одређивања топлотног капацитета материјала заснива се на Њутновом закону хлађења:

$$\frac{1}{C} Q = T = -\frac{dQ}{dt} R, \quad (2.5)$$

где је  $C$  (J/K) топлотни капацитет тела,  $Q$  (J) је количина топлоте,  $T$  (K) је температура

тела,  $dQ/dt$  је количина топлоте која пролази кроз тело у јединици времена и  $R(K/W)$  је топлотна отпорност тела. Сређивањем и интеграцијом једначине добија се:

$$(T - T_{amb})(T - T_0) = e^{-\frac{1}{Rc}t} \quad (2.6)$$

У нашем експерименту константа хлађења је облика:

$$K = \frac{1}{R} \left( \frac{1}{C + C_0} \right) \quad (2.7)$$

$R (K/W)$  - топлотна отпорност система посуда - околна средина,

$C(J/K)$ - топлотни капацитет материјала

$C_0(J/K)$  - топлотни капацитет калориметријске посуде.

Топлотни капацитет узорка се може израчунати из израза:

$$C = \frac{1}{K \cdot R} \quad (2.8)$$

где је  $K$  константа хлађења материјала, а  $R( K/W)$  топлотна отпорност система посуда - околна средина.

Мерењем температуре узорка материјала смештеног у калориметријску посуду у функцији времена, из нагиба графика на логаритамској скали може се експериментално одредити константа хлађења система калориметријска посуда са узорком - околна средина. На основу познавања топлотне отпорности система калориметријски суд и околна средина, који се може калибрационо измерити коришћењем узорака познатих топлотних капацитета, може се експериментално одредити и топлотни капацитет испитиваног узорка. Са измереним вредностима специфичног топлотног капацитета целулозних текстилних плетених материјала, и са познатим вредностима њихове топлотне проводности и густине (Stanković et al. 2008), могу се израчунати динамички топлотни параметри (топлотна дифузивност, топлотна апсорптивност) (Pavlović et al. 2014).



## 2.2 Текстилни материјали од целулозних влакана као акустички апсорбери

Сама реч акустика је добила шире значење од гране физике која проучава звук. Тако се у музици користе термини као што су акустика инструмената, акустика концертне дворане. Такође се користе термини као што су акустичност просторије и акустика материјала, док се област прозводње звука назива технологија акустике. Чести су и називи за занимања као што су аудио инжењер или акустичар. Бука као модеран еколошки проблем, њено праћење и начини смањивања њеног штетног утицаја постали су такође независна област проучавања. Данас је акустика постала мултидисциплинарна наука у чијој је основи природа простирања механичких таласа у гасовима, течностима и чврстим телима укључујући вибрације, звук, ултразвук и инфразвук, односно физика акустике (Попарић 2011).

Приликом наиласка звучних таласа на препреку, они могу делимично да се одбију или да прођу, док део енергије може бити апсорбован. Рефлексионе и апсорпционе карактеристике материјала су од нарочитог интереса када је потребна заштита од звучних таласа, односно буке. Приликом рефлексије таласа може доћи до промене њихове амплитуде, а такође се може променити и фаза (Савељев 1989). Треба напоменути да ова промена амплитуде и фазе, зависи од дебљине и врсте апсорпционих материјала, а такође зависи од и фреквенције упадног таласа. Уколико се као препрека налази масиван зид обложен апсорпционим материјалом, доћи ће само до рефлексије и апсорпције звучних таласа. Мерећи промену амплитуде и фазе директног таласа након рефлексије могуће је одредити коефицијент апсорпције материјала (Касалица 2012). Како сама рефлексија, односно промена амплитуде и фазе одбијеног таласа зависи од његове фреквенције, тако ће и коефицијент апсорпције бити функција фреквенције звучних таласа.

Примена текстилних материјала за звучну изолацију се заснива на две главне предности, а то су: мала специфична маса и ниска цена производње.

Акустичке особине нетканих материјала од природних влакана (памук, лан, јута, конопља, рамија) су до сад била предмет интензивних истраживања због њихове широке употребе за звучну изолацију у аутомобилској, грађевинској индустрији, саобраћају итд. (Parikh et al. 2006; Youngjoo and Gilsoo 2010; Islam and Alam 2018; Thilagavathi et al. 2010; AL-Oqla et al. 2014; Sengupta 2010; Tascan and Vaughn 2008).

Акустичке особине плетених и тканих целулозних материјала су мање проучена и поред њиховог великог значаја у изради производа за звучну изолацију нарочито у случајевима када морају бити испуњени и одређени естетски захтеви (аутомобилска индустрија, ентеријер) (Stanković et al. 2016; Dias and Monaragala 2006; Dias et al. 2007; Shoshani and Rosenhouse 1990; Soltani and Zerrebini 2012, 2013). Предходна истраживања апсорпције звука у текстилним материјалима су показала да способност звучне изолације углавном зависи од геометрије и структуре текстилног материјала коју чине унутрашње особине тканине као што су порозност, дебљина, тежина, покривни фактор, итд. Како звучни талас мора да продре у материјал у коме долази до његовог расипања услед трења, порозност апсорбујућег материјала је од доминантног значаја. Поред тога, примећено је да је врста шупљина (отворене или

затворене) такође значајан фактор за њихово различито понашање приликом проласка звучних таласа. Узимајући у обзир чињеницу да расподела шупљина у текстилном материјалу зависи од структуре пређе, зачуђујућ је недостатак испитивања утицаја геометрије пређе на звучне апсорпционе особине текстилних материјала.

Резултати испитивања апсорпционих могућности тканина која су извршена (Shoshani and Rosenhouse 1992), указују на велики утицај финоће пређе на вишим фреквенцијама. Утицај начина упредања пређе на апсорпцију звука у тканинама су доказали Soltani и Zerrebini (2012). Кончана пређа је сложена пређа која је састављена од две или више саставних пређа које су поређане паралелно и заједно упредене, тиме се добија пређа другачијег квалитета. Такође је проучаван и утицај употребе кончаних пређа у плетенинама, у погледу звучно изолационих карактеристика текстилних материјала са орјентисаним распоредом влакана (Stanković et al. 2016)

Истражене су и акустичке особине материјала од јуте (Fatima and Mohanty 2011). Мерени су коефицијент апсорпције звука и вискоеластичне особине нетканих материјала од јуте који се користе у аутомобилској индустрији, и утицај третирања у плазми на акустичке особине јуте, кенафа и полиестера (Youngjoо and Gilsoo 2010). Показали су да неткани материјали од јуте дебљине 5,62 mm који се користе у аутомобилима добро апсорбују звук на вишим фреквенцијама (3000–5000 Hz).

Третирање јуте у плазми довело је до смањења коефицијента апсорпције звука нетканих материјала од јуте због њихове финоће и осетљивости док се код влакна кенафа, које је мање осетљиво, коефицијент апсорпције повећао. Неткани материјал од мешавине јуте и полипропилена се показао као добар звучни апсорбер и показао се као погодан материјал за облагање унутрашњости аутомобила (Thilagavathi et al. 2010; Sengupta et al. 2010). Показане су изузетне апсорбујуће способности нетканих материјала од јуте, рамије и лана, дебљине 40mm у поређењу са синтетичким материјалима (стаклена и угљенична влакна) (Yang and Li 2012). Акустичка својства влакна из стабла биљке *Arenga pinnata* су проучавана у области фреквенција од 2000 Hz до 5000 Hz, при чему је измерен коефицијент апсорпције од 0,75 – 0,90. Оптимални коефицијент апсорпције је добијен за дебљину од 40mm (Ismail and Ghazali 2010).

Приликом испитивања звучних апсорбујућих материјала од полиестера, полипропилена, памука и вискозе са различитим површинским масама, показало се да полиестарске тканине највише апсорбују звук, а затим материјали од памучних влакана, затим полипропилен/памучни материјали, и материјали од полипропиленских, памучних и вискозних влакана (Teli et al. 2007).

Производи од природне целулозе, у облику конвенционалног или индустријског текстила могу бити веома погодни као звучни апсорбери захваљујући својој порозној структури. Данас ови материјали имају веома важну функцију у стварању акустички пријатног окружења (акустика просторија, акустика у возилима, контрола индустријске буке) (Berardi and Iannace 2015). Такође је потврђено да употреба природних целулозних влакнастих материјала као што су памук, јута, лан и конопља није увек у предности у односу на употребу вештачких влакана са

акустичке тачке гледишта али њихова биоразградивост и могућност рециклирања им даје већи еколошки значај (Asdruballi 2006).

Звучне карактеристике нетканних материјала су испитивани у многим радовима у којима су извршена опсежна теоријска испитивања у овој области. Неке од постављених теорија посматрају порозни материјал као мешавину две фазе, ваздуха и чврстог материјала, који различито интерагују са звучним таласом (Zwikker and Kosten 1949). Ова теорија је затим употребљена да би се извршили нумерички прорачуни одређених унутрашњих особина нетканних материјала да би се добили што виши коефицијенти апсорпције у чујном опсегу фреквенција (Yakir Shoshani and Yakov Yakubov 2003). За неткане влакнасте материјале, звучна изолација углавном зависи од геометрије влакана. Финоћа, облик и дужина влакна у нетканим материјалима су веома важни параметри за звучноизолационе карактеристике. Проучаван је ефекат укупне површине влакна и густине материјала на акустичке карактеристике нетканних материјала добијених поступком прошивања (Tascap and Vaughn 2008). Експериментално и теоријски је изучаван модел који се користи за описивање акустичке импеданце и коефицијента апсорпције материјала ако су познати његова густина и пречник влакна (Voronina 1994).

Интензивна индустријализација и ширење светских метропола је довело до значајног проблема загађења буком чије је порекло из различитих извора. Према новом Извештају Светске Здравствене Организације (World Health Organization) саобраћајна бука у Западној Европи узрокује преко милион изгубљених здравих година живота годишње услед болести, инвалидитета или прераних смрти. Бука из околине је други по реду узрок тешких болести после загађености ваздуха. Загађење буком изазива не само узнемиреност и поремећај сна, већ и инфаркт, поремећај у учењу, и зујање у ушима (Moszynski 2011). Коришћење акустичких апсорпционих материјала је најефикасније средство које се користи у зградама, аутомобилима, авионима и другим транспортним средствима за смањење буке и вибрација, ово се постиже кроз апсорпцију звучне енергије звучног таласа док се он простире кроз звучни апсорбер. Синтетички материјали као што су полимерне пене, стаклена влакна, полиестар, минерална вуна су водећи звучно апсорбујући материјали за смањење буке. Међутим, највећа мана им је што се добијају из сировина чији су извор фосилна горива. У циљу добијања нових врста материјала, траже се нови одрживи и обновљиви извори према захтевима Кјото протокола за глобалне климатске промене (Arenas and Crocker 2010). Еколошки повољан карактер целулозних влакана и погодне механичке особине у комбинацији са малим ризиком по здравље и животну средину је главни разлог за иновацију и развитак производа који су биоразградиви и могу се применити у аутомобилској индустрији и грађевини.

Према извештају Глобалног Тржишта Природних Влакана 2014-2019: Анализа Трендова, Прогноза и Прилика, показало се да је до 2016, тржиште композита од природних влакана имало очекивану годишњу стопу раста од 11% наредних пет година. Тренутно, природна влакна чине преко 14% удела у производњи материјала за ојачавање. Међутим, предвиђа се да ће се тај удео повећати на 28% до 2020. и износиће око 830000 тона материјала од природних влакана (Rwawiire 2016).

## 2.2.1 Механизми апсорпције звука у порозним звучним апсорбујућим материјалима

Материјали који смањују акустичку енергију звучног таласа услед проласка звучних таласа кроз њих и појаве апсорпције звука, зову се звучни апсорбујући материјали. Звучни апсорбујући материјали апсорбују већи део упадне енергије звука а мали део рефлектују, услед чега се користе за контролу буке. Они се користе на многобројним местима: близу извора буке (у близини електричних мотора нпр.), близу пријемника звука (унутар слушалица за заштиту од буке), за звучне преграде и баријере итд.

Постоји велики број разних звучно-апсорбујућих материјала чије апсорбујуће особине зависе од фреквенције, састава, дебљине, обраде површине и начина постављања. Ипак материјали који имају висок коефицијент апсорпције су најчешће порозни. Порозни апсорбујући материјали су чврста тела која садрже шупљине, канале и поре тако да звучни таласи могу да продру у њихову унутрашњост. Могуће је извршити поделу порозних материјала према њиховој интеракцији са спољашњим флуидом као што је ваздух.



Слика 2.2 Графички приказ пресека порозног чврстог материјала(преузето из Arenas and Crocker 2010).

На слици 2.2 шематски је приказан пресек порозног чврстог материјала. Поре које су изоловане од осталих се називају затворене поре. Оне имају утицај на неке макроскопске особине материјала као што су густина, механичка јачина и топлотна проводност. Затворене поре су значајно мање ефикасне од отворених пора при

апсорпцији звучне енергије. Поред тога, отворене поре преко канала имају сталну везу са спољашњом површином тела, и имају велики утицај на апсорпцију звука. Отворене поре такође могу бити слепе и пролазне тј. затворене на једном крају и отворене на оба краја.

Усвојен је практичан начин разликовања пора од хрпавости површине, која подразумева да хрпава површина није порозна сем у случају неравнина које имају већу дубљину него ширину. Порозни апсорбујући материјали се према својој микроскопској конфигурацији могу поделити на: целуларне, влакнасте и гранулисане.

Порозни материјали имају особину да њихова површина омогућава продирање звучних таласа кроз мноштво малих рупа и отвора у унутрашњост материјала. Примери отворено-целуларних материјала су полиуретан и пене. Влакнасти материјали се састоје од низа тунела које формирају поре између влакана материјала (Arenas and Crocker 2010).

У влакнасте порозне материјале спадају материјали од природних и вештачких влакана као што су материјали од минералних и стаклених влакана. Порозни апсорбујући материјали такође могу бити и гранулисани. Компактни гранулисани материјали састоје се од чврстих, макроскопских тела чије су димензије неколико реда величине веће од празног међупростора (агломерати). Некомпактни гранулисани материјали се састоје од растресито распоређених појединачних делића (агрегати). У гранулисане апсорбујуће материјале спадају неке врсте асфалта, порозни бетон, песак, шљунак. Акустичке особине гранулисаних материјала су од великог значаја у контроли буке у спољашњој средини. На слици 2.3 приказана су три основна типа порозних звучних апсорбера, њихов карактеристични микроскопски распоред и неки физички модели за објашњење њихових апсорбујућих особина.



Слика 2.3 Три основна типа порозних апсорбујућих материјала (преузето из Arenas and Crocker 2010).

Када се порозни материјал нађе на путу упадног звучног таласа, молекули ваздуха на површини материјала и у порама материјала почињу да осцилују и при томе губе део почетне енергије. Овај губитак енергије молекула ваздуха дешава се услед претварања енергије осциловања у топлоту услед термалних и вискозних губитака на зидовима у унутрашњости пора и тунела у материјалу. На ниским фреквенцијама, ови процеси су изотермни, док на вишим фреквенцијама, они су адијабатски. У влакнастим материјалима, велики део енергије може такође бити апсорбован расејањем на влакнима и осциловањем самих влакана. Под утицајем звучних таласа долази и до међусобног трења између влакана у материјалу. У порозним материјалима је најважнији механизам апсорпције звука услед вискозности. Дебљина вискозног граничног слоја је дефинисана тангенцијалном компонентом брзине упадног таласа која се креће од нуле на површини зида до неке произвољне вредности брзине протока на великој удаљености од зида. Овај вискозни гранични слој има значајну улогу у механизму апсорпције звука у порозним

материјалима. Како је ваздух вискозни флуид, губици енергије звука настају услед вискозности у граничном слоју ваздуха уз површину зида поре. Уопштено, ови слојеви ваздуха су субмилиметарских димензија за чујни опсег фреквенција. Топлотно провођење од ваздуха ка апсорбујућим материјалима је истовремен процес са процесима апсорпције звучне енергије услед вискозности (Mamtaz et al. 2015). Захваљујући притиску, упадни звучни талас се простира кроз мрежу повезаних пора порозног материјала и расипа се услед трења између молекула ваздуха и зидова пора. Са фреквенцијом побуде звучног таласа, осцилације молекула ваздуха у каналима порозног материјала се пригушују услед трења.

У случају влакнастих порозних материјала и звучног таласа као побуде, влакна у влакнастим материјалима осцилују и губе своју унутрашњу енергију. Пригушење настаје услед трења влакана једних о друге. Брзина звука је пропорционална свим наведеним губицима, и звучна енергија се трансформише у топлотну енергију.

Звучне апсорпционе карактеристике материјала су одређене са минимум пет основних параметара као што су порозност, завојитост, отпорност протоку ваздуха, вискозна и термичка карактеристична дужина. На вишим фреквенцијама, на апсорпцију звука највише утичу, порозност, завојитост и две карактеристичне дужине, док на нижим фреквенцијама највише утичу, порозност, отпорност протоку ваздуха и топлотна пропустљивост на појаву апсорпције у пороеластичним материјалима. Може се видети да је порозност значајан параметар у целом опсегу фреквенција. Ипак, дебљина материјала, густина и димензије влакна су такође параметри који се не могу занемарити приликом апсорпције звука на нижим фреквенцијама.

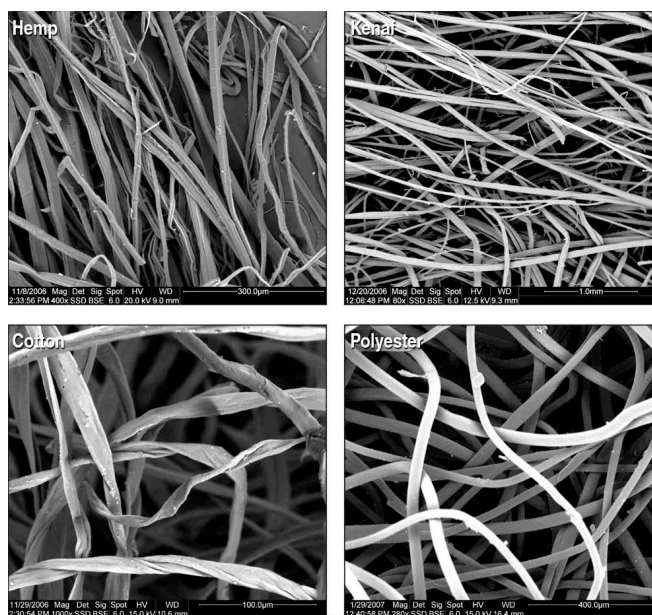
Развијени су разни модели за предвиђање акустичких особина порозних апсорбујућих материјала. Циљ ових модела је углавном израчунавање карактеристичне константе простирања,  $k_a$ , и карактеристичне таласне импеданце,  $Z_a$ , равног таласа у апсорбујућем материјалу у функцији неакустичких особина као што су порозност, отпор протоку ваздуха и завојитост.

Порозност узорка порозног материјала се дефинише као количник запремине ваздуха у шупљинама ( $V_a$ ) узорка и укупне запремине узорка. Отпорност протоку ваздуха је отпор протицању ваздуха кроз отворене поре у материјалу. Завојитост или „фактор облика“, је мера облика ваздушних шупљих пролаза (било да су скоро праволинијски или завојити и било да ретко или често мењају површину пресека) и његовог утицаја на апсорпцију звука у материјалу. Велики број теоретских приступа описивања апсорпције звука порозних материјала заснива се на претпоставци да је скелет звучног апсорбера непокретан тј. нееластичан (Delany and Bazley 1970; Allard and Champoux 1992; Champoux and Stinson 1992). Ипак комплетан пороеластични модел развијен је под претпоставком да је оквир звучног апсорбера еластичан (Biot 1956).

## 2.2.2 Порозни влакнасти звучни апсорбујући материјали

Већина порозних звучно-апсорбујућих материјала који су у комерцијалној употреби су влакнасти. Производе се у ролнама или плочама са различитим термичким, акустичким и механичким особинама. Влакна се деле на природна и синтетичка (вештачка). Природна влакна могу бити биљна (памук, лан, конопља, јута, дрво, итд.), животињска (вуна, крзно, итд.) или минерална (азбест). Синтетичка и регенерисана могу бити целулозна (бамбус), минерална (фиберглас, минерална вуна, стаклена вуна, графит, керамика, итд.), или полимерна (полиестер, полипропилен, Кевлар, итд.).

Синтетички и регенерисани минерални и полимерни влакнасти материјали од минерала и полимера се најчешће користе за апсорпцију звука и термичку изолацију. Ипак, како се за њихово индустријско добијање користе хемикалије, најчешће из петрохемијских извора, они су неповољни за животну средину. Како су природна влакна потпуно биоразградива, модеран развој технологије је омогућио обраду природних влакана која је економична и еколошки повољна.



Слика 2.4 Сlike добијене скенирајућим електронским микроскопом узорака влакана конопље, кенафа, памука и полиестера (преузето из Arenas and Crocker 2010).

Важан микроскопски параметар влакна је пречник влакна. Пречник влакна је у директној вези са звучно-апсорбујућим карактеристикама материјала. У табели су приказане просечне вредности неколико врста индустријских влакана измерене електронским микроскопом. Пречник природних влакана је уопштено већи од синтетичких влакана који се добијају извлачењем. На слици 2.4 виде се снимци



влакана конопље, кенафа, памука и полиестера добијени електронским микроскопом. Очигледно је да природна влакна имају неправилнији облик и променљив пречник у поређењу са синтетичким влакнима.

Табела 2.1 Средњи пречник влакана за нека индустријска влакна (преузето из Arenas and Crocker 2010).

Врста влакна	Састав влакна	Пречник влакна $\mu m$
Синтетичка и регенерисана	Керамичка	2-6
	Минерална вуна(камена вуна, шљака)	3-10
	Фиберглас	6-13
	Стаклена вуна	3-7
	Графит	5-10
	Базалт	7-13
	Полипропилен	5-25
	Полиестер	3-15
	Кевлар	12
	Бамбус	14
Природна	Памук	8-33
	Кенаф	21
	Конопља	22
	Дрво	16-38
	Лан	19
	Јута	20
	Шећерна трска	20

## 2.3 Теоријске основе апсорпције звука у порозним влакнастим материјалима

Упркос разликама у изгледу, основе механизма апсорпције звука порозних звучно-апсорбујућих материјала су међусобно сличне. Кад звучни таласи наиђу на порозни материјал, три врсте трансформација енергије се дешавају: рефлексија, апсорпција и трансмисија (Слика 2.5). Укупна енергија звука се може представити као сума рефлектоване, апсорбоване и трансмитоване енергије:

$$E_i = E_r + E_a + E_t \quad (2.9)$$

Где је  $E_i$ , укупна енергија упадног звучног таласа,  $E_r$  је енергија рефлектованог таласа,  $E_a$  је енергија апсорбованог звучног таласа и  $E_t$  је енергија трансмитованог таласа.

Коефицијент апсорпције звука  $\alpha$ , који квантитативно одређује расипну способност порозног звучно-апсорбујућег материјала, који може бити одређен помоћу звучне цеви са микрофонима или у реверберационој соби и који се дефинише као количник апсорбоване звучне енергије и укупне енергије упадног звучног таласа:

$$\alpha = 1 - \frac{E_r + E_t}{E_i} = \frac{E_a}{E_i} \quad (2.10)$$

Расипање енергије звука у порозним материјалима углавном се дешава на основу три принципа:

(1) Молекули ваздуха у порозном звучном апсорбујућем материјалу осцилују, услед чега се јавља треће између молекула ваздуха и зидова шупљина, при чему долази до претварања звучне енергије у топлотну енергију и расипања енергије звука.

(2) Када лонгитудинални звучни таласи продру у порозни материјал, ваздух у шупљинама се периодично шири и скупља при чему се губи енергија за време процеса трансформације енергије (губици услед дејства силе вискозности).

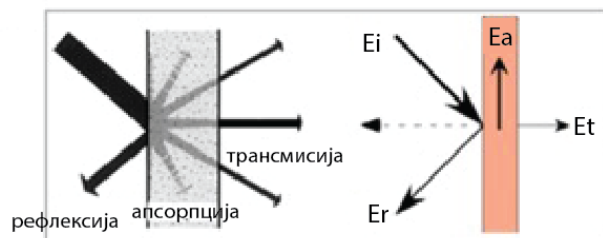
(3) Звучна енергија се трансформише у механичку и топлотну кроз резонанцију у зидовима шупљина.

Из предходног следи да постоје бар три неопходна услова која су потребна при конструкцији порозних звучних апсорбера :

(1) материјал треба да садржи знатан број пора (као што су шупљине, канали, ...);

(2) поре морају бити одговарајуће величине и међусобно да буду повезане због простирања звучних таласа;

(3) материјал треба да садржи непрекидне канале између унутрашњих шупљина и спољашње површине материјала.

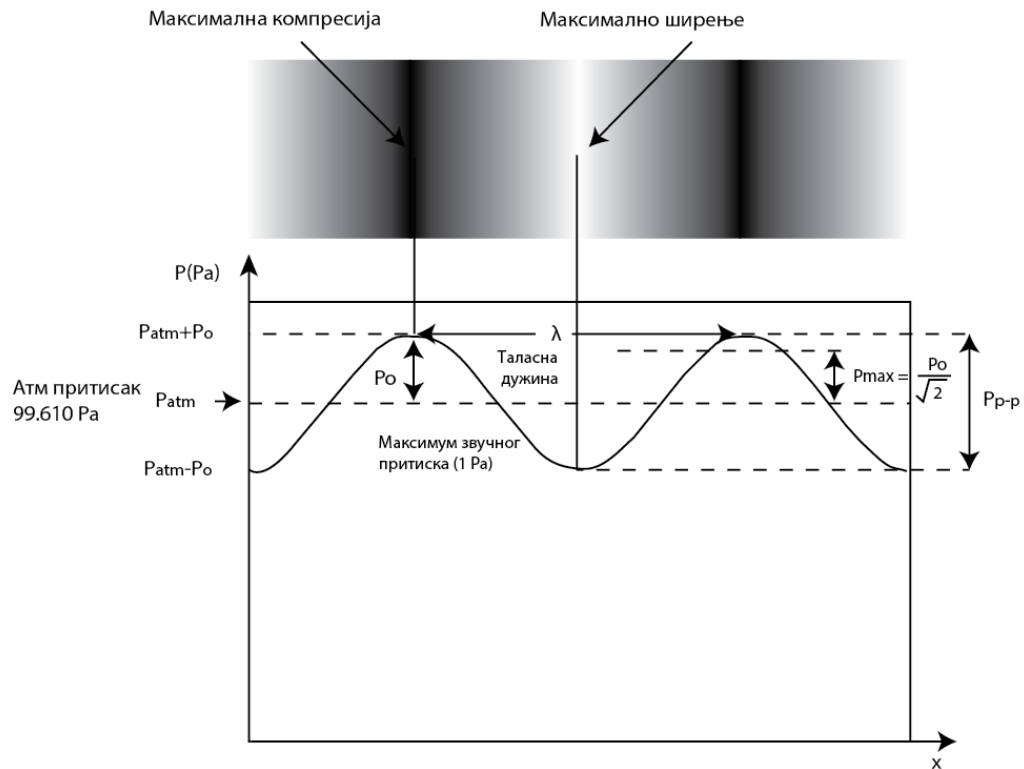


Слика 2.5 Графички приказ процеса апсорпције звука у порозним материјалима

### 2.3.1 Основни акустички параметри

„ Звук настаје ако поремећај који се простира кроз еластичну средину и изазива промену притиска или померање честица материјала које може детектовати особа или инструмент“ (Beranek 1986). Са тачке гледишта физичара, бука се не разликује од звука и представља психолошку дефиницију непријатног или непожељног звука. Јасно је да је дефиниција звука или буке субјективна и нешто што је неком звук за другог може бити бука.

Ограничавајући проучавање на простирање звука кроз флуиде, тј. ваздух, звук се може описати као просторно-временска промена притиска око константног притиска у ваздуху, тј. атмосферског притиска,  $P_{atm}$ . Променљиви притисак назива се акустички притисак,  $p$ . Равни таласи се могу представити паралелним, узастопним и бесконачним равнима, које су нормалне на правац простирања и представљају таласне фронтове (равни са истом фазом таласа). У реалности се не могу добити равни таласи који се простиру у бесконачност већ се сматрају приближно идеално равним таласима у ограниченом простору. Апроксимација равног таласа се често користи за разне проблеме у акустици.



Слика 2.6 Наизменично сабијање и ширење честица флуида око статичког притиска које ствара промене притиска. Синусна функција промене притиска и параметри звучног таласа.

Акустички таласи у ваздуху су по природи лонгитудинални, тј. правац кретања честица ваздуха услед простирања таласа је паралелан правцу простирања таласа. Звучни притисак се може описати као низ наизменичних сабијања и разређивања честица ваздуха. На слици 2.6 је приказано осциловање честица ваздуха (флуида) према моделу синусне функције.

Термално кретање честица у ваздуху се ремети услед промене притиска при чему свака честица бива измештена из свог равнотежног положаја услед звучног притиска. Услед тога, се јављају и силе еластичности између честица ваздуха које теже да их врате у њихов првобитни положај. Због инерције честица, оне прелазе преко равнотежног положаја, при чему се јављају силе еластичности у супротном смеру итд. Ипак, интеракција између неке честице са суседним честицама доводи и до њиховог померања, при чему се овај поремећај (талас) премешта у простору а саме честице не мењају свој положај у правцу простирања звучног таласа.

Може се показати из основних закона (одржања масе, другог Њутновог закона и стишљивости) да звук као преносни механички просторно-временски поремећај задовољава таласну једначину. Најпростији пример таласа је хармонијски равни талас, који се простире дуж једне димензије, нпр.  $x$ , док је константа у друге две

димензије. У овом случају, притисак звука задовољава једнодимензионалну таласну једначину (Morse and Ingard 1968):

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} , \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{c^2} = \rho k , \quad (2.12)$$

где је  $c$  брзина звука и  $t$  време. Такође, где су  $\rho$  и  $k$  средња густина и константа стишљивости ваздуха, респективно. Важно је истаћи да једначина (2.11) важи само за хомогене, изотропне флуиде са малим амплитудама таласног поремећаја. Опште решења горње једначине је :

$$p(t) = p_{01} e^{j(\omega t - kx)} + p_{02} e^{j(\omega t + kx)} . \quad (2.13)$$

Ако се посматра само талас који се простире у позитивном смеру  $x$ - осе:

$$p(t) = p_0 e^{j(\omega t - kx)} = p_0 e^{jk(ct-x)} . \quad (2.14)$$

И ако се узме само реални део, решење једначине је:

$$p(t) = p_0 \cos(\omega t - kx) \quad (2.15)$$

Користећи дефиниције за кружну фреквенцију,  $\omega$ , фреквенцију,  $f$ , период,  $T$ , и таласни број  $k$ , може се добити:

$$p(t) = p_0 \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right), \quad \text{или} \quad (2.16)$$

$$p(t) = p_0 \cos \omega \left( t - \frac{x}{c} \right). \quad (2.17)$$

Анализирајући решење једначине равног таласа могу се донети следећи закључци:

- Тренутни акустички притисак  $p(t)$  није функција растојања  $x$ , већ зависи само од времена,  $t$ .
- У било којој тачки звук има исту фреквенцију,  $f$ .
- Једини утицај растојање има на фазно кашењење,  $-kx$ .
- Енергија (која је пропорционална  $p_0^2$ ) равног таласа се не мења са удаљењем од извора.

Једначина таласног кретања са брзином таласа има облик:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\rho c} \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (2.18)$$

Решење једначине (2.18), брзина честице у смеру осе је дата једначином:

$$u(x, t) = \frac{1}{\rho c} [Ae^{i(\omega t - kx)} - Be^{i(\omega t + kx)}] \quad (2.19)$$

Према једначинама (2.14) и (2.15) и (2.19) :

$$u^+(x, t) = \frac{p^+(x, t)}{\rho c} \quad (2.20)$$

$$u^-(x, t) = -\frac{p^-(x, t)}{\rho c}. \quad (2.21)$$

Количник акустичког притиска  $p$  и брзине таласа  $u$  је познат као специфична акустичка импеданца  $z_s$  :

$$z_s = \frac{p}{u}. \quad (2.22)$$

Комбинујући предходне једначине, за простирање равног таласа (2.20), (2.21) и (2.22) добија се карактеристична импеданца:

$$z_c = \frac{p}{u} = \pm \rho c. \quad (2.23)$$

Где знак плус представља таласе у позитивном смеру  $x$  осе а знак минус таласе који се простиру у негативном смеру  $x$  осе. Производ  $\rho c$  се дефинише као карактеристична импеданца средине ( у овом случају средина је ваздух).

### 2.3.2 Одбијање, апсорпција и преламање звучних таласа

У акустичком систему, узрок или побуда је звучни притисак, док је последица, кретање акустичке средине „честица“. Према директној аналозији са електричном струјом, где је импеданца дефинисана као количник напона (побуде) и електричне струје (последнице), и акустичка импеданца,  $Z$ , представља количник акустичког притиска,  $p$ , и запреминске брзине протока флуида (ваздуха),  $U$ .

$$z = \frac{p}{U}. \quad (2.24)$$

Акустичка импеданца је зависна од фреквенције и комплексна је вредност. Зависи од површине средине кроз коју се простире талас и није величина која карактерише средину у којој се талас простире.

Са друге стране, специфична импеданца средине је такође комплексна функција и зависи од фреквенције. Она представља акустичку импеданцу по јединици површине и може се користити као карактеристика акустичке средине,  $[z_s] = \frac{1kg}{m^2s} = 1 rayl$ .

Карактеристична импеданца је специфична акустичка импеданца у условима хармонијског равнoг прогресивног таласа, она је реална, не зависи од фреквенције и дата је једначином :

$$z_c = \rho c. \quad (2.25)$$

Где је,  $\rho$ , густина а  $c$ , брзина звука у одређеној средини. Карактеристична импеданца је једна од просторних особина акустичке средине.

Просторне особине су карактеристичне акустичке особине које описују интеракцију материјала са звуком. Оне су независне од димензије материјала, тј. дебљине и површине; због тога за одређени апсорбер оне су независне од димензија апсорбера. Ипак, за анизотропне материјале просторне карактеристике су функција правца. Важне просторне особине су карактеристична акустичка импеданца,  $z_c$ , карактеристични таласни број,  $k_c$ , ефективна густина  $\rho_e$ , и просторни модуло еластичности  $K_e$ . Термин ефективни се користи да означи да се густина односи на релативну густину коју види звучни талас а не на нормалну густину средине (маса по јединици запремине). Просторни модуло је обрнуто сразмеран коефицијенту стишљивости и дефинише се као количник притиска примењеног на материјал и средње мале промене запремине. За порозне материјале, ефективна густина и запремински модуло су повезани следећим једначинама:

$$z_c = \sqrt{K_e \rho_e}, \quad (2.26)$$

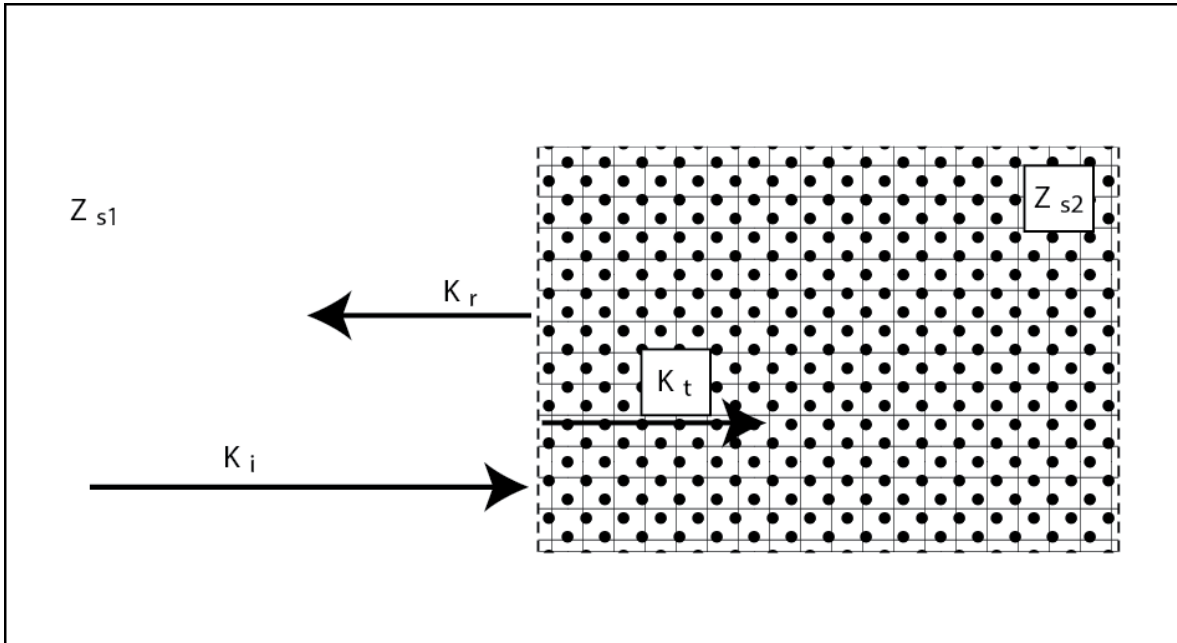
$$k_c = \sqrt{\frac{\rho_e}{K_e}}. \quad (2.27)$$

Када су ове запреминске особине материјала познате, простирање звучног таласа кроз одговарајућу акустичку средину може се предвидети.

На граници између две акустичке средине, специфична акустичка импеданца се назива површинском импеданцом или граничном импеданцом, предпостављајући да се специфична импеданца односи на површину порозног зида. У општем случају, импеданца на површини апсорбера, зависи од запреминских особина, геометрије и положаја порозног материјала. Површинска импеданца је у општем случају комплексна. Њен реални део (акустичка отпорност) се односи на губитке енергије, док се имагинарни део (акустичка реактанца) односи на промену фазе или механизме апсорпције енергије.

Услед тога, површинска акустичка импеданца даје више информација о апсорбујућим особинама материјала у поређењу са коефицијентом апсорпције (Beranek 1992)

Претпоставимо две акустичке средине 1 и 2, које разграничава равна површина и чије су површинске импеданце  $Z_{s1}$  и  $Z_{s2}$ , која су приказана на слици 2.7:



Слика 2.7. Простирање звучног таласа на граници две акустичке средине

Упадни хармонијски прогресивни раван талас,  $\vec{k}_i$ , који из средине 1 пада граничну површину, се једним делом рефлектује,  $\vec{k}_r$ , једним делом се прелама (трансмитује),  $\vec{k}_t$ , у средину 2, подразумевајући да гранична површина нема дебљину и да не апсорбује звук. Ако је средина 2 апсорбер онда се може сматрати да је део таласа који се прелама, у ствари апсорбован.

Ако су интензитети и енергије звука који одговарају упадном, рефлектованом, преломљеном и апсорбованом звучном таласу,  $I_i$ ,  $I_r$ ,  $I_t$  и  $I_a$ , и  $W_i$ ,  $W_r$ ,  $W_t$  и  $W_a$ , респективно, онда се могу дефинисати коефицијент рефлексије,  $a_r$ , коефицијент трансмисије,  $a_t$ , или  $\tau$  и коефицијент апсорпције,  $a_a$ , или  $a$  :

$$a_r = \frac{W_r}{W_i} = \frac{I_r}{I_i}, \quad \tau = a_t = \frac{W_t}{W_i} = \frac{I_t}{I_i}, \quad \text{и} \quad a = a_a = \frac{W_a}{W_i} = \frac{I_a}{I_i}, \quad (2.28)$$

У случају нормалног упадног угла таласа на површину апсорбера и из једначине (2.25) и познате једначине за интензитет звучног таласа:



$$I = \frac{p_{rms}^2}{\rho c} \quad (2.29)$$

$$\text{где је, } p_{rms} = \frac{p_0}{\sqrt{2}}, \quad (2.30)$$

добија се да је:

$$I = p_{rms}^2 / z_s, \quad (2.31)$$

Комбинацијом једначине (2.28) и (2.29), добија се:

$$a_t = \frac{p_{t,rms}^2 z_{s1}}{p_{i,rms}^2 z_{s2}} \text{ и } a_r = \frac{p_{r,rms}^2}{p_{i,rms}^2}, \quad (2.32)$$

На граници две средине, упадни и рефлектовани звучни талас у првој средини имају облик:

$$p_i(x, t) = p_{i0} e^{i(\omega t - kx)} \quad (2.33)$$

$$p_r(x, t) = p_{r0} e^{i(\omega t + kx)} \quad (2.34)$$

Док се пропуштен талас у другој средини може приказати:

$$p_t(x, t) = p_{t0} e^{i(\omega t - kx)}. \quad (2.35)$$

Укупни притисак и запреминска брзина на граници између две средине су једнаке. Тако се за  $x=0$  и једначине (2.23), добија:

$$p_i(x, t) + p_r(x, t) = p_t(x, t) \quad (2.36)$$

$$\frac{p_i(x, t)}{z_{c1}} + \frac{p_r(x, t)}{z_{c1}} = \frac{p_t(x, t)}{z_{c2}}. \quad (2.37)$$

Где су  $z_{c1}$  и  $z_{c2}$ , карактеристичне импеданце прве и друге средине.

Из предходне две једначине (2.36) и (2.37) добија се:

$$\frac{p_i}{p_r} = \frac{z_2 - z_1}{z_2 + z_1} \quad (2.38)$$

Из једначина (2.33) и (2.34) за граничне услове тј. за  $x=0$ , добија се да је количник тренутних притисака рефлектованог и упадног таласа једнак количнику њихових амплитуда.

$$\frac{p_r(0,t)}{p_i(0,t)} = \frac{p_{r0}}{p_{i0}} \quad (2.39)$$

Такође се комбинацијом израза (2.37), (2.38) и (2.39), може добити коефицијент рефлексије звучног притиска  $R$ , као количник амплитуда притиска рефлектованог и упадног таласа на граници две средине:

$$R_{1,2} = \frac{p_{r0}}{p_{i0}} = \frac{p_r(0,t)}{p_i(0,t)} = \frac{z_2+z_1}{z_2-z_1}. \quad (2.40)$$

Може се видети да коефицијент рефлексије на граници две средине кроз које се простире талас зависи само од карактеристичних импеданци прве и друге средине. Коначно се на основу једначина (2.28), (2.32) и (2.38), могу извести и коефицијенти трансмисије и рефлексије звучног таласа:

$$a_t = \frac{4z_{c1}z_{c2}}{(z_{c2}+z_{c1})^2} \quad \text{и} \quad a_r = \frac{(z_{z1}+z_{c2})^2}{(z_{c2}-z_{c1})^2} \quad (2.41)$$

Количник рефлектованог и упадног звучног притиска представља коефицијент рефлексије звучног притиска,  $R$ , и садржи информацију о амплитуди и фази рефлектованог звучног таласа,  $p_r$ , и упадног звучног таласа,  $p_i$ ,

$$R = \frac{p_r}{p_i} \quad (2.42)$$

Коначно се за коефицијент рефлексије звучног таласа добија једначина:

$$a_r = |R|^2 \quad (2.43)$$

Претпоставимо да гранична површина не апсорбује, тада је  $W_a=0$ , па се из закона одржања енергије добија:  $W_i=W_r+W_t$ , тј.  $a_r+a_t=1$ . Како је средина 2 апсорбер, онда је трансмитована енергија практично апсорбована, па се коефицијент трансмисије може превести у коефицијент апсорпције,  $a$ , који се може представити изразом:

$$a = 1 - a_r = 1 - |R|^2 \quad (2.44)$$

### 2.3.3 Акустичке особине порозних материјала

Акустичке особине порозних звучно-апсорбујућих материјала се описују са комплексним пропационим таласним бројем и карактеристичном импеданцом:

$$k_a = \beta - j\alpha \quad (2.45)$$

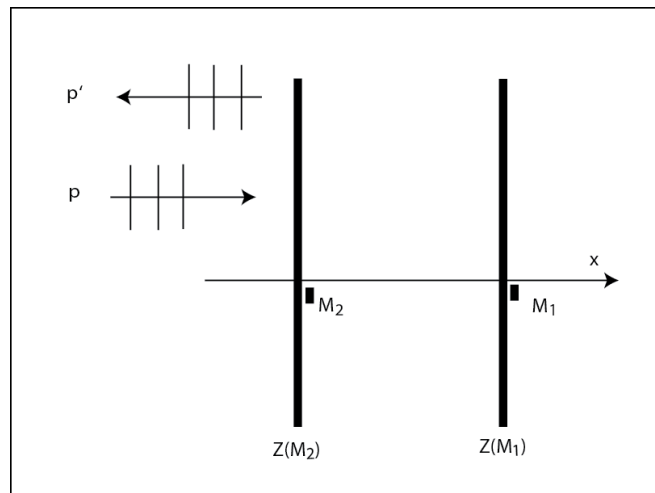
$$Z_{c_a} = R_{c_a} - jX_{c_a} \quad (2.46)$$

Пропагациони комплексни таласни број у себи садржи константу пригушења (апсопције)  $\alpha$ , која се може мерити помоћу звучне цеви и сензора притиска који мери смањење притиска равнoг звучног таласа који се простире у танком слоју материјала. Фазна константа  $\beta$  се добија мерењем промене фазе са удаљеношћу и једнака је количнику угаоне фреквенције и брзине таласа у материјалу.

Комплексна карактеристична импеданца се добија мерењем површинске импеданце танког слоја довољно танког да се рефлексија на крајевима не може детектовати) апсорбера смештеног у звучну цев. Уместо бесконачно танког узорка може се користити узорак коначне дужине ако се мери преносна функција између два микрофона који се налазе у звучној цеви на одређеној међусобној удаљености, са звучником на једном крају а узорком материјала на другом затвореном крају звучне цеви. Као упадни звучни сигнал широког опсега фреквенција може се користити бели шум. Помоћу фреквентне анализе излазних сигнала из микрофона, израчунава се преносна функција, из које се израчунава и површинска импеданца узорка.

Карактеристична импеданца и таласни број се могу добити помоћу две различите измерене вредности површинске импеданце. То се може добити мерењем са два узорка, различите дебљине, или помоћу једног узорка иза кога се налазе две различите дужине слоја ваздуха тј. празног простора (Beranek 1992).

Посматрајмо равне таласе који се простиру у правцу  $x$  осе али у супротном смеру од  $x$  осе (слика 2.8). Импеданца у тачки  $M_1$  је  $Z(M_1)$ .



Слика 2.8 Равни таласи који се простиру у смеру и супротно од смера  $x$ -осе.

Ако поље звучних таласа представља суперпозицију два равна таласа описаних једначинама (2.33) и (2.34) и помоћу једначина (2.20) и (2.21) могу се добити

једначине за укупан притисак  $p_T$  и укупну брзину  $v_T$  звучног таласа (Allard and Champroux 1992, Allard and Atalla 2009) :

$$p_T(x, t) = A \exp[j(-kx + \omega t)] + A' \exp[j(kx + \omega t)] \quad (2.47)$$

$$v_T(x, t) = \frac{A}{Z_c} \exp[j(-kx + \omega t)] + \frac{A'}{Z_c} \exp[j(kx + \omega t)] \quad (2.48)$$

На слици 2.8, два равна таласа се простиру у супротним смеровима у правцу  $x$ - осе. Импеданца  $Z(M_1)$  у тачки  $M_1$  је позната. Помоћу једначина горе, за притисак и брзину, импеданца  $Z(M_1)$  је дата изразом:

$$Z(M_1) = \frac{p_T(M_1)}{v_T(M_1)} = Z_c \frac{A \exp[-jkx(M_1)] + A' \exp[jkx(M_1)]}{A \exp[-jkx(M_1)] - A' \exp[jkx(M_1)]} \quad (2.49)$$

У тачки  $M_2$ , импеданца  $Z(M_2)$  је дата изразом:

$$Z(M_2) = \frac{p_T(M_2)}{v_T(M_2)} = Z_c \frac{A \exp[-jkx(M_2)] + A' \exp[jkx(M_2)]}{A \exp[-jkx(M_2)] - A' \exp[jkx(M_2)]} \quad (2.50)$$

Из једначине (2.49) следи:

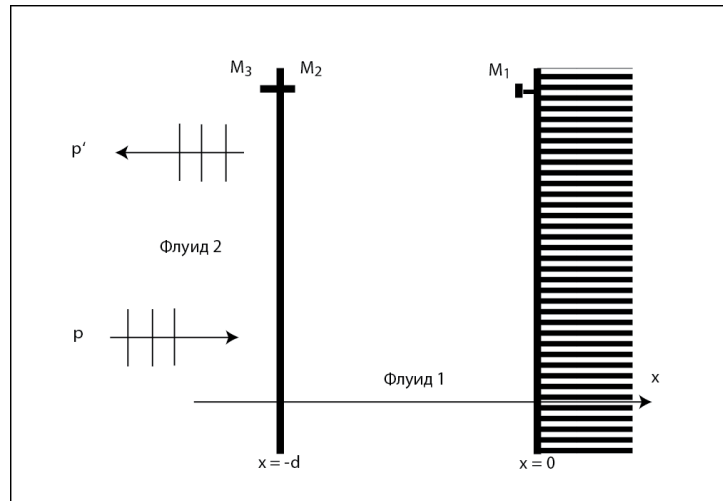
$$\frac{A'}{A} = \frac{Z(M_1) - Z_c}{Z(M_1) + Z_c} \exp[-2jkx(M_1)] \quad (2.51)$$

Из једначина (2.50) и (2.51) коначно се добија:

$$Z(M_2) = Z_c \frac{-jZ(M_1) \cotg kd + Z_c}{Z(M_1) - jZ_c \cotg kd} \quad (2.52)$$

где је  $d$  једнако разлици  $x(M_1) - x(M_2)$ . Једначина горе је позната као транслагациона теорема импеданце (Turo et al. 2012).

### 2.3.3.1 Импеданца при нормалном упадном углу таласа на слој флуида иза кога се налази непропусни чврст зид



Слика 2.9 Слој флуида коначне дебљине у додиру са другим флуидом са његове предње стране и који је наслоњен на чврст непропусни зид

Слој флуида 1 се налази испред чврстог непропусног зида бесконачне импеданце за  $x = 0$ , положај тачке  $M_1$  је на површини чврсте преграде, за  $x = -d$ , положај тачке  $M_2$  и  $M_3$  је на границама флуида 1 и 2,  $M_3$  је у флуиду 2 и  $M_2$  у флуиду 1 (Слика 2.9). Импеданца у тачки  $M_2$  на површини слоја флуида 1 се добија из једначине (2.52) за бесконачну вредност импеданце на површини чврсте преграде,  $Z(M_1)$  (Turo et al. 2012 ; Allard 1993):

$$Z(M_2) = -jZ_c \cotg kd \quad (2.53)$$

где је  $Z_c$  карактеристична импеданца и  $k$  таласни број у флуиду 1.

Притисак и брзина су континуални на границама. Импеданца у тачки  $M_3$  је једнака импеданци у тачки  $M_2$ , такође су и брзине и притисци једнаки на обе стране граничне површине:

$$Z(M_3) = Z(M_2) . \quad (2.54)$$

## 2.3.4 Методе мерења апсорпције

### 2.3.4.1 Метода стојећег таласа

Метод стојећег таласа је историјски први метод за мерење апсорпције звука и у којој се користи звучна цев. Испитивани узорак се ставља на један крај цеви, док звучни извор, на другом крају цеви, генерише звук одређене фреквенције (Слика

2.10). Претпостављајући услове простирања равнoг таласа у цеви и да је узорак смештен у положај  $x = 0$  испред чврсте препреке, резултујући притисак после интерференције два таласа који се простиру у супротним смеровима (стојећи талас) је:

$$p = A(e^{jkx} + Re^{-jkx}), \quad (2.55)$$

где је  $R$ , коефицијент рефлексије звучног притиска, а  $A$  је комплексна константа. Први члан једначине одговара упадном а други рефлектујућем таласу. У положају где су ови таласи у фази, настаје максимални звучни притисак,  $p_{max}$ , док у положају где им се фазе поништавају, настаје минимуму притиска,  $p_{min}$ . Како је амплитуда рефлектованог звучног таласа нижа од амплитуде упадног таласа, дефинише се коефицијент стојећег таласа,  $s$ :

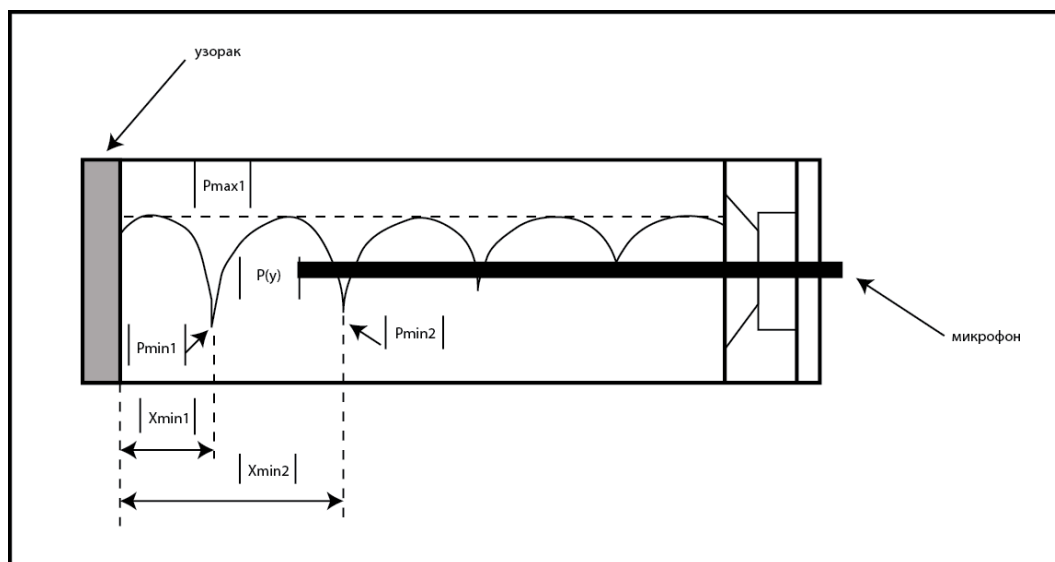
$$s = \frac{p_{max}}{p_{min}} = \frac{|p_i| + |p_r|}{|p_i| - |p_r|} = \frac{1 + |R|}{1 - |R|} \quad (2.56)$$

Из предходне једначине може се добити коефицијент рефлексије:

$$|R| = \frac{s-1}{s+1}, \quad (2.57)$$

из које се затим добија коефицијент рефлексије  $\alpha$  из једначине (2.43).

Померајући звучни сензор (микрофон) дуж звучне цеви, максимални и минимални притисак се може мерити, као и коефицијент стојећег таласа,  $s$ , и коначно може се одредити и коефицијент апсорпције. За одређену фреквенцију, са таласном дужином која не прелази дужину цеви, микрофон се помера дуж осе цеви, од положаја узорка према извору звука. Такође је могуће да први регистровани максимум притиска, детектован приликом удаљавања од узорка, тј. прва регистрована вредност, буде у ствари први могући минимум звучног притиска, а онда се следећи тек региструје први максимум звучног притиска (Слика 2.10).



Слика 2.10 Уређај са покретним сензором за реализацију мерне методе стојећег таласа.

На овај начин се смањује ефекат губитака у цеви, тј. оваква процедура омогућава снимање правих максимума а не неких међувредности. Иста процедура се понавља за сваку нову задату фреквенцију звука.

Ако је позната вредност положаја првог минимума, како се упадни и рефлектовани талас разликују у фази за  $\pi$ , фазни угао звучног рефлексивног коефицијента рефлексације се израчунава као:

$$\angle R = 2kx_{min1} - \pi \quad (2.58)$$

Онда се може добити и нормална површинска импеданца :

$$Z_n = \rho_0 c_0 \frac{1+R}{1-R} \quad (2.59)$$

Главна предност ове методе је да калибрација пре мерења није потребна, под условом да се апаратура није мењала за време мерења. На овој методи се заснивају стандарди за мерење коефицијента апсорпције звука ISO 10534-1:1996 (1996) и ASTM C384-04 (2011).

#### 2.3.4.2 Метода преносне функције

У методи преносне функције, два сензора притиска (микрофона) су фиксирана у положајима  $x = x_1$  и  $x = x_2$  ( $x = 0$  је положај узорка) (Слика 2.11). Преносна функција која представља однос притисака у тачкама  $x_1$  и  $x_2$  је:

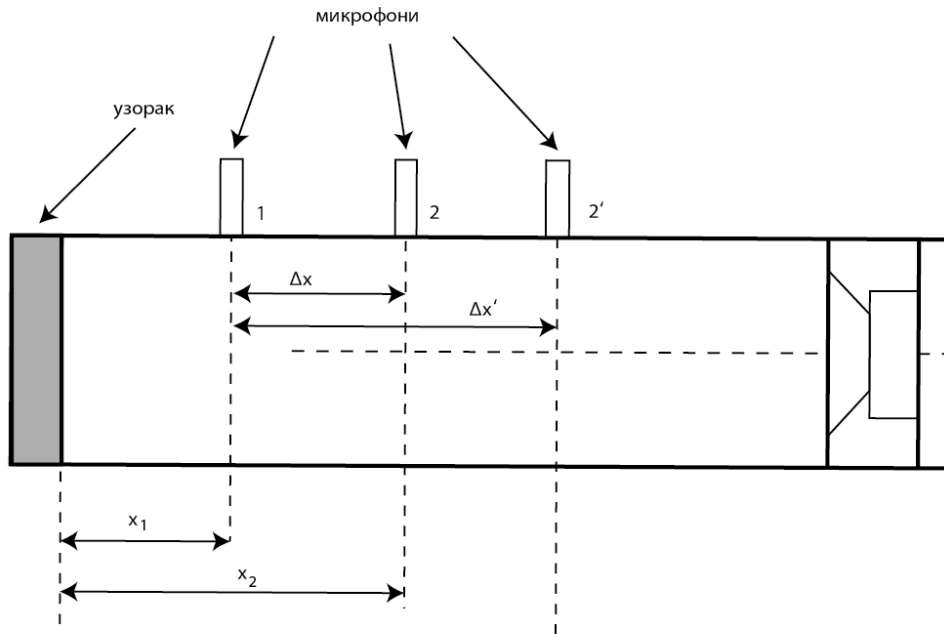
$$H_{21} = \frac{p(x_2)}{p(x_1)} = \frac{e^{jkx_2} + R e^{-jkx_2}}{e^{jkx_1} + R e^{-jkx_1}} \quad (2.60)$$

Решавајући горњу једначину по комплексној рефлексивној константи  $R$ , добија се:

$$R = \frac{H_{21} e^{jkx_1} - e^{jkx_2}}{e^{-jkx_2} - H_{21} e^{-jkx_1}} = \frac{H_{21} - H_I}{H_R - H_{21}} e^{j2kx_1} \quad , \quad (2.61)$$

где је:  $H_I = e^{jk\Delta x}$ ,  $H_R = e^{-jk\Delta x}$ , и  $\Delta x = x_2 - x_1$ .

Помоћу једначина (2.43) and (2.53) израчунавају се коефицијент апсорпције и нормална упадна специфична акустичка импеданца, респективно.



Слика 2.11 Уређај са два микрофона за реализацију мерне методе преносне функције.

У поступку реализације мерења методом преносне функције веома је битан међусобни положај два микрофона тј. постоји оптимално растојање између њих за сваки појединачни екперимент којим се постиже највећа тачност мерења преносне функције и коефицијента апсорпције материјала.

Ова ограничења фреквенције се превазилазе употребом више од два микрофона за добијање потребног опсега фреквенција. Обично се користе три микрофона са одговарајућим међусобним растојањем (Doutres et al. 2010). Стандарди за мерење апсорпције звука ISO 0534-2:1998 (1998) и ASTM E1050-10 (2010), се заснивају на методи преносне функције и на основу ових стандарда конструисана је и

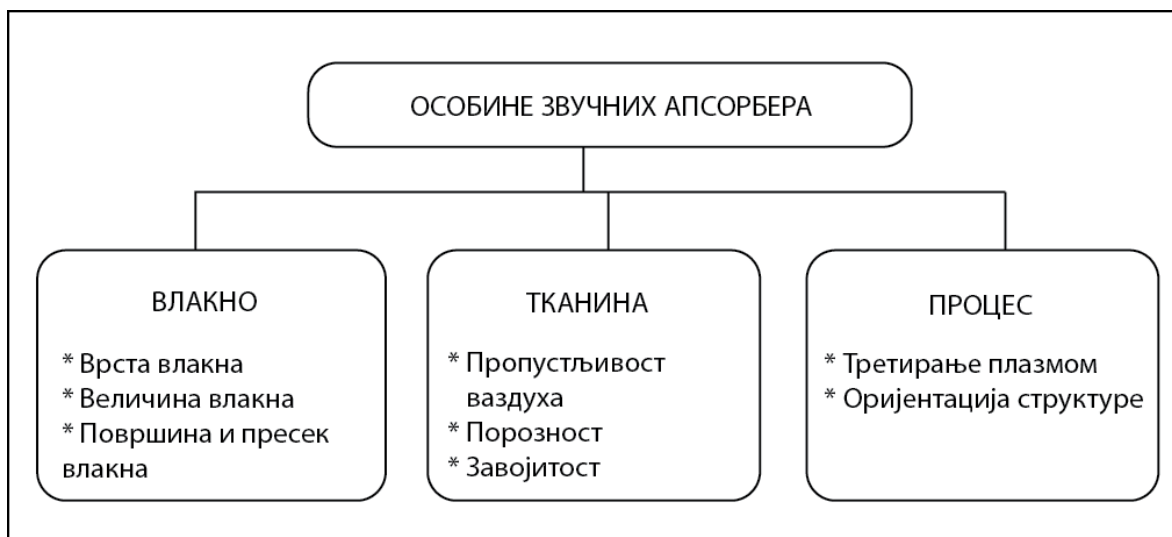


звучна цев за мерење коефицијента апсорпције целулозних влакнастих материјала која ће детаљније бити описана у експерименталном делу тезе.

## 2.4 Параметри који одређују акустичке особине порозних влакнастих звучно-апсорбујућих материјала

Ефикасност материјала као звучног изолатора зависи од фреквенције звучног таласа који наилази на површину материјала, његове површинске масе, пропустљивости ваздуха материјала, дебљине и структуре (Seddeq 2009). Звучна изолација и апсорпционе особине нетканих материјала зависе од геометрије влакана и њиховог распореда у структури материјала (Lee & Joo, 2003).

Параметри који утичу на апсорпцију звука нетканих материјала дати су на слици 2.12 (Midha & Chavhan 2012).



Слика 2.12 Параметри који утичу на апсорпцију звука нетканих материјала ( Midha & Chavhan 2012)

### 2.4.1 Врста влакна

Приликом испитивања полиестра, полипропилена, памука и вискозе као звучних апсорбујућих материјала са различитим масама тканине по јединици површине, уочено је да полиестарски влакнасти материјали показују највиши коефицијент апсорпције звука па затим памучни влакнасти материјали, а после њих полипропилен/памучни материјали (Midha & Chavhan 2012; Teli et al. 2007). Од шупљих полиестарских влакана, испуњених полиестарских влакана и јуте, шупља полиестерска влакна имају највиши коефицијент апсорпције а попуњена

полиестерска влакна имају најнижи. Вунена влакна различитих дужина, пречника, набраности, увијености омогућавају апсорпцију у широкој области фреквенција (Thomann & Jackson, 2009; Midha & Chavhan 2012). У новијим истраживањима акустичких особина влакнастих материјала од природних влакана као што су биљна влакна: кенаф, дрво, конопља, кокос, слама и трска и животињског влакна: овчија вуна, затим рециклирани картони и гранулисана плута, вршена су мерења отпорности протока ваздуха и коефицијента апсорпције (Beradi and Iannace 2017). Резултати ових истраживања су показали да узорци материјала од природних влакана имају добре коефицијенте апсорпције звука, нарочито на средњим и вишим фреквенцијама (500-2000 Hz).

#### 2.4.2 Пречник влакна

Koizumi et al. (2002) су показали да је коефицијент апсорпције звука већи код материјала са мањим пречником влакна. Ова појава се објашњава већом покретљивошћу тањих влакана у интеракцији са звучним таласима. Поред тога, код влакана веће финоће потребно је више влакана за достизање исте запреминске густине што доводи до више завојитих путања у материјалу и већем отпору протока ваздуха (Seddeq 2009; Sun et al. 1993).

Lee et al. (2003) као и Tascan et al. (2008) су закључили да финоћа влакана повећава вредност коефицијента апсорпције услед повећања отпорности протока ваздуха а због вискозног трења које настаје при осциловању ваздуха. Koizumi et al. (2002) су такође показали да финоћа влакна од 1,5 до 6 dpf (denier per filament), боље апсорбују звук од влакана мање финоће. Такође, Koizumi et al. (2002), су показали и да микровлакна (мање од 1 dpf) показују још већи коефицијент апсорпције.

#### 2.4.3 Укупна површина влакна

Површина влакна је у директној вези са апсорпцијом звука. Ова појава је последица веће силе трења између влакана и ваздуха услед веће површине влакна. Апсорпција звука у порозним материјалима настаје услед вискозности ваздуха у порама или услед трења о зидове пора (Bo-Young Hur et al. 1989). Услед тога, апсорпција звука расте са порастом специфичне површине влакна (Vaughn & Tascan, 2008). Неткани материјали су идеални као апсорбери звука, јер имају велику укупну површину (Tascan 2008). Tascan et al. (2008) су показали да је површина влакна у директној вези са финоћом и обликом пресека влакна у тканини. Већа финоћа значи мањи пречник влакна при чему је ефективна површина материјала кроз коју се простире звучни талас, инверзно пропорционална пречнику влакна, за константну густину и дебљину материјала. Дакле већа финоћа значи и више влакана по јединици масе материјала и већу укупну површину влакана и већу вероватноћу да звучни таласи интерагују са влакнима у структури материјала па је и апсорпција звука већа. Густина влакана такође утиче и на геометрију и запремину шупљина у структури тканине.

#### 2.4.4 Отпор при протоку ваздуха

Један од најважнијих фактора који утичу на звучно-апсорбујуће карактеристике влакнастих материјала је специфична отпорност протоку ваздуха по јединици дебљине материјала. Карактеристична импеданца и константа простирања, које описују акустичке особине порозних материјала, у великој мери зависе од отпорности протоку ваздуха материјала (Mingzhang Ren and Finn Jacobsen 1993; Garai and Pompoli 2005) . Влакна која чине неткани материјал , доводе до трења услед којег се јавља отпор простирању звучних таласа. Када звук продре у ове материјале, амплитуда опада услед трења када таласи пролазе кроз завојите канале. Због тога долази до претварања акустичке у топлотну енергију (Conrad, 1983). Овај коефицијент трења који може бити изражен преко отпорности материјала протоку ваздуха, назива се отпорност протоку ваздуха и дефинише се као (Beranek 1960):

$$R = \frac{\Delta p}{\Delta T u} \quad (\text{mks Rayls/m}) \quad (2.62)$$

где је:

$R_1$ - специфична отпорност протока (mks Rayls/m).

$u$ - брзина делића флуида (ваздуха) кроз узорак, m/s

$\Delta p$  – разлика звучног притиска дуж дебљине узорка мерен у смеру брзине делића средине ( $\text{N/m}^2$ ).

$\Delta T$ - промена дебљине узорка (m).

На основу теста мерења протока, ASTM D-1564-1971, отпор протоку  $R$  узорка се добија помоћу израза:

$$R = \frac{P}{vl} \quad (2.63)$$

где је:

$P$ - разлика статичких притисака између обе стране узорка, ( $\text{dyn/cm}^2$ ) ( $10^{-1}$  Pa)

$v$ - брзина протицања ваздуха (cm/s).

$l$ - дебљина узорка (cm).

Отпор ваздушном протоку по јединици дебљине порозног материјала је пропорционалан коефицијенту вискозности смицања флуида (ваздуха) и обрнуто пропорционалан квадрату карактеристичне величине поре материјала. За влакнасти материјал дате порозности то значи да је отпорност протоку ваздуха обрнуто пропорционалан квадрату пречника влакна (Seddeq 2009; Uno Ingard 1994).

## 2.4.5 Порозност

Број, величина и врста пора су важни фактори који се морају узети у обзир при проучавању механизма апсорпције звука у порозним материјалима (Seddeq 2009).

Да би дошло до расипања звука услед трења, звучни талас мора да уђе у порозни материјал. То значи да мора бити довољан број пора на површини материјала да би звук прошао унутра и био пригушен. Порозност порозног материјала дефинише се као количник запремине шупљина у материјалу и укупне запремине материјала (Allard et al. 1989):

$$\text{Poroznost}(H) = \frac{V_a}{V_m} \quad (2.64)$$

где је:

$V_a$  - Запремина ваздуха у шупљинама

$V_m$  – Укупна запремина акустичког материјала тестираног узорка.

Порозност се такође може израчунати преко теоријске порозности помоћу једначине:

$$\Phi = \frac{\rho_{\text{мат.}}}{\rho_{\text{вл.}}} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (2.65)$$

$$e = (1 - \Phi) \cdot 100(\%) \quad (2.66)$$

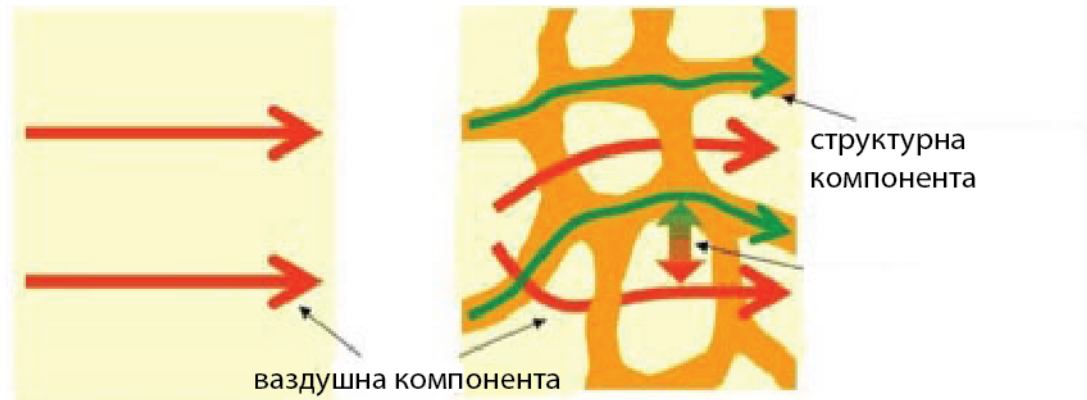
где је,  $e$ -порозност материјала у %,  $\Phi$  је запремински удео чврстог материјала у %,  $\rho_{\text{мат.}}$  у  $\text{g/m}^3$  је запреминска густина материјала, и  $\rho_{\text{вл.}}$  у  $\text{g/m}^3$  је густина влакна. Густина рециклираног полиестерског влакна је око  $0.138 \text{ g/m}^3$  (Avcioglu 2016).

Shoshani et al. (2003) су утврдили, приликом пројектовања нетканог материјала са високим коефицијентом апсорпције звука, да порозност треба да расте у правцу простирања звучног таласа.

## 2.4.6 Завојитост

Завојитост је мера дужине пролаза звучног таласа кроз поре у зависности од дебљине узорка. Овај параметар узрокује разлику између брзине звука у ваздуху и брзине звука који пролази кроз чврст порозни материјал на високим фреквенцијама. Према Кнареп et al. (2003), завојитост описује утицај унутрашње структуре материјала на акустичке особине. Con Wassilieff (1996) описује завојитост као меру одступања пора од нормалног правца, или кривудања кроз материјал (Слика 2.13). Nogoshenkov et al. (2001) су закључили да завојитост, углавном утиче на положај максимума на четвртини таласне дужине, док порозност и отпор протоку утиче на

висину и ширину пикова. Такође су показали и да степен завијености пролаза кроз поре материјала, утиче и на понашање звучних апсорбујућих порозних материјала на вишим фреквенцијама (Bilova et al. 2011).



Слика 2.13 Простирање звучних таласа кроз ваздух и кроз систем пора и канала порозног материјала( преузето из Bilova et al. 2011)

#### 2.4.7 Дебљина

Многобројна испитивања апсорпције звука у порозним материјалима показала су да на нижим фреквенцијама апсорпција звука је у директној вези са дебљином тј. коефицијент апсорпције расте са порастом дебљине материјала (Seddeq 2009). Правило је да се најефикаснија апсорпција звука порозног апсорбера достиже када је дебљина материјала око десетине таласне дужине упадног таласа (Michael Coates and Marek Kierzkowski, 2002). Максимум апсорпције настаје на резонантној фреквенцији од једне четвртине таласне дужине упадног таласа (занемарујући фактор слагања) (Hirabayashi et al. 1999). Испитивања су показала пораст апсорпције звука само на нижим фреквенцијама, са повећањем дебљине материјала (Ibrahim et al. 1978). На вишим фреквенцијама дебљина нема значај за апсорпцију звука.

#### 2.4.8 Густина

Густина материјала је такође важан фактор који утиче на акустичке особине материјала. Истовремено, цена акустичких материјала директно зависи од густине.

Koizumi et al. (2002) су показали пораст апсорпције звука на средњим и вишим фреквенцијама са порастом густине материјала. Број влакана по јединици површине расте када је густина већа. Енергетски губици расту са порастом површинског трења, па према томе расте и апсорпција звука. Поред тога су показали и следећи утицај густине на апсорпцију звука у нетканим влакнастим материјалима.:

- Мање густе и више отворене структуре апсорбују звук нижих фреквенција (500Hz).
- Гушће структуре боље апсорбују фреквенције изнад 2000 Hz (Seddeq 2009).

#### 2.4.9 Компресија

Утицај компресије на апсорпцију звука у материјалима је мање заступљен у научним истраживањима. У неким од постојећих истраживања је показано да апсорпција звука опада са компресијом влакнастих материјала (Castagnede et al. 2000; Seddeq 2009). Услед компресије различита влакна у материјалу су ближе једна другима без деформације (промене димензије влакна). Ова компресија доводи до смањења дебљине. Такође је показано да се и друге физичке особине материјала мењају са компресијом, као што су пораст завојитости и отпора протоку ваздуха и опадање порозности. Поред промена ових физичких особина материјала приликом његове компресије, опадање способности апсорпције звука настаје углавном услед смањења дебљине узорка. Утицај компресије на апсорпцију звука у материјалима може имати велики значај у области акустике унутрашњости аутомобила. Седишта у возилима су изложена сталним компресијама и експанзијама услед тежине путника, што доводи до промене њихове дебљине а самим тим и до промене предходно поменутих физичких карактеристика.

#### 2.4.10 Третирање у плазми

Утицај третирања нетканих материјала у плазми мења њихову способност да апсорбују звучне таласе као и вискоеластичност, тежину тканине и величину пора, тако што мења морфологију површине влакна (Midha & Chavhan 2012; Yuan et al. 2004). Третирање у плазми доводи до хемијских и механичких промена на влакнима, нагризање површине и нагомилавање јона. На микро-механичком нивоу, услед пораста еластичности влакна, амплитуде осцилација услед звучне побуде, су веће и количина апсорбоване енергије коју она апсорбују је већа. То доводи до повећања SAC услед третирања у плазми.

Нагризање настаје када електрони и јони плазми са довољном кинетичком енергијом ударају у површину, откидају слабије везане сегменте на површини влакна тј. нечистоће и масти. Шупљи полиестарски материјали показују пораст апсорпције звука и вискоеластичности после третирања при чему долази и до пораста величине пора, док обични полиестарски материјали не показују знатне промене. Целулозни влакнасти материјали су осетљивији на третирање у плазми у поређењу са полиестарским материјалима у смислу губитка масе и величине пора. Материјали од јуте показују опадање апсорпције звука и вискоеластичности, док кенаф показује

пораост апсорпције звука без промене вискоеластичности после третмана у плазми (Youngjoo & Gilsoo 2010).

## 2.5. Теоријски акустички модели

Један од најчешћих проблема у заштити од буке је како конструисати звучни апсорбер који има одговарајући коефицијент апсорпције звука у функцији фреквенције а првенствено у циљу минимизације величине и цене апсорбера, који не угрожава животну средину, издржљив је на неповољне климатске услове као што су високе температуре, велике брзине турбулентног протока ваздуха или загађиваче. Поред до сада описаних акустичких параметара који одређују акустичка својства порозних влакнастих материјала, потребно је дефинисати и специфичну акустичку импеданцу  $Z_c$  (Pas/m) и таласни број  $k_c$ .

Карактеристична комплексна импеданца и таласни број се дефинишу изразима:

$$Z_c = R + jX, \quad (2.67)$$

$$k_c = \alpha + j\beta, \quad (2.68)$$

где је,

R- реална компонента,

X- имагинарни део

$\alpha$ - константа пригушења (dB/m)

$\beta$ - фазна константа, при чему је  $\beta = \frac{\omega}{c} \left(\frac{rad}{m}\right)$ ,  $\omega$ -кружна фреквенција, c-брзина звука.

У ту сврху, развијени су разни теоријски акустички модели чији је циљ да опишу карактеристичну таласну импеданцу и карактеристични таласни број користећи лабораторијски измерене вредности физичких особина материјала као што су: порозност, завојитост, отпорност протоку ваздуха (Beranek 1992).

### 2.5.1 Модели протока ваздуха

У научној литератури постоји неколико радова који се односе на одређивање отпорности протока ваздуха влакнастих материјала помоћу њихових основних особина. Bies and Hansen (1980) су представили једноставан модел који омогућава израчунавање отпорности протоку ваздуха влакнастих материјала полазећи од вредности густине и пречника влакна:

$$\sigma \rho_m^{-K_1} = K_2 \quad (2.69)$$

где је  $\sigma$  отпор протоку ваздуха (Pa s/m<sup>2</sup>),  $\rho_m$ - запреминска густина (kg/m<sup>3</sup>) и d је средњи пречник влакна (m).  $K_1=1,53$  и  $K_2=3,18 \cdot 10^{-9}$  за стаклена влакна. Квадратна зависност од пречника влакна је експериментално показана на стакленим влакнима (Bies and Hansen 1980). Горња емпиријска једначина претпоставља једнак пречник влакана (<15  $\mu$ m) и занемарује слеplене делове.

Исти модел је употребљен у једном од најпознатијих књига из области контроле буке (Bies 1971), заједно са сличним изразом који је представио Nichols (Nichols 1947). Narang (Narang 1995) је испитивао полиестарске влакнасте материјале, који имају пречник влакна од 12 до 26  $\mu\text{m}$  и предложио посебан модел за израчунавање коефицијента апсорпције звука помоћу предходно израчунате вредности отпора протоку ваздуха и помоћу израза који повезује отпор протока ваздуха са бројем влакана по јединици запремине (Garai and Pompoli 2005).

## 2.5.2 Модели акустичке импеданце и таласног броја

Многи радови у научној литератури се баве предвиђањем карактеристичне акустичке импеданце и таласног броја влакнастих материјала из њихових главних особина. Према томе, помоћу претпоставке о простирању равноталасног таласа, коефицијент апсорпције звука се може одредити. Ови модели се могу поделити на теоријске, емпиријске, феноменолошке и микроструктурне (Garai and Pompoli 2005; Mamtaz et al. 2015; Zwikker and Kosten 1949; Biot 1962; Attenborough 1982; Dahlet et al. 1990; Shoshani and Yakubov 1999; Yang et al. 2010; Honarvar et al. 2010).

Један од најпознатијих емпиријских модела је и модел који су предложили Delany и Bazley (Delany & Bazley 1970), који су представили прост модел степене функције за влакнасте звучно-апсорбујуће материјале, са пречником влакна од 1 до 10  $\mu\text{m}$  добијене помоћу најбољег фитовања великог броја експериментално добијених резултата. Њихов модел захтева познавање само једног улазног параметра, отпорност протоку ваздуха, који се лако може измерити. Такође су добили и график зависности отпорности протока ваздуха влакнастог материјала од његове густине. Поред овог емпиријског модела и други аутори су развили емпиријске моделе за израчунавање карактеристичне акустичке импеданце и таласног броја који се разликују како по константама у формулама које су поставили Delany и Bazley, тако и по емпиријским изразима у зависности од пречника влакана и порозности материјала (Dunn & Davern 1986; Voronina 1994; Gardner et al. 2003).

Простирање звука кроз порозне материјале се такође може проучавати помоћу теоријских модела (Morse and Ingard 1968; Namet 1992; Biot 1956; Lambert 1982). Они се заснивају на апроксимацији флуида који испуњава порозни чврсти материјал са флуидом који се расипа у материјалу. Најчешће је коришћен модел порозног материјала са чврстим оквиром. Значајан помак је постигао Biot (1956) који је развио општи теоријски модел за простирање таласа у флуидом испуњеном порозном материјалу са еластичним оквиром. Најчешћи недостатак ових феноменолошких модела је да се неки параметри као што су структурни фактори не могу израчунати у оквиру модела већ се морају одредити слагањем са експерименталним подацима. Микроструктурни модели се заснивају на проучавању простирања таласа кроз појединачне поре а затим се резултати екстраполирају на макроструктурни ниво (Zwikker and Kosten 1949, Attenborough 1983). Ови модели захтевају пет слободних параметара укључујући и статички и динамички фактор облика. Број параметара се може смањити на четири увођењем фактора размере облика пора, који зависи од фреквенције.



Allard и сарадници су поставили нов модел на основу предходних модела Biota, Zwicker и Kosten (Allard et al. 1990; 2009). Микроструктурни акустички модели су засновани на детаљним физичким анализама механизма расипања енергије звука, али су са друге стране веома сложени и садржи параметре за чије је израчунавање потребно детаљно познавање микроструктуре материјала.

У овом раду су испитиване акустичке особине плетених целулозних текстилних материјала чија су влакна просечне дебљине између 10 и 20  $\mu\text{m}$  и целулозних влакнастих склопова просечне дебљине влакна око 10  $\mu\text{m}$ , при чему је за теоријска израчунавања примењен Delany- Bazley акустички модел и који ће бити детаљније приказан у следећем поглављу.

### 2.5.3 Delany- Bazley модел

За одређивање карактеристичне импеданце порозног материјала као функције фреквенције постоји низ теоријских али и емпиријских модела. Најчешће се користи Delany–Bazley (DB модел у даљем тексту) (Delany & Bazley, 1970), који је један од првих емпиријских модела за израчунавање акустичких особина порозних материјала. На основу великог броја мерења на материјалима са високом порозношћу, Delany и Bazley предложили су емпиријске формуле за вредности комплексног таласног броја и карактеристичне импеданце за такве материјале:

$$Z_c = \rho_0 c \left( 1 + C_1 \left( \frac{\rho_0 f}{\sigma} \right)^{-C_2} - j C_3 \left( \frac{\rho_0 f}{\sigma} \right)^{-C_4} \right), \quad (2.70)$$

$$k_c = \frac{\omega}{c} \left( 1 + C_5 \left( \frac{\rho_0 f}{\sigma} \right)^{-C_6} - j C_7 \left( \frac{\rho_0 f}{\sigma} \right)^{-C_8} \right), \quad (2.71)$$

где су  $\rho_0$  и  $c$  густина и брзина звука респективно,  $\sigma$  је отпорност протоку ваздуха,  $f$  је фреквенција и  $\omega = 2\pi f$  је угаона фреквенција.

Коефицијенти:  $C_1=0,0571$ ;  $C_2=0,754$ ;  $C_3=0,087$ ;  $C_4=0,732$ ;  $C_5=0,0978$ ;  $C_6=0,7$ ;  $C_7=0,0189$ ;  $C_8=0,595$ .

Из дефиниција комплексне карактеристичне импеданце и таласног броја (2.67) и (2.68), и једначина (2.70) и (2.71), могу се добити,  $Z_R$ ,  $Z_I$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ , реални и имагинарни делови комплексне акустичке импеданце,  $Z$  и таласног броја  $\gamma$ , респективно:

$$Z_R = \rho_0 c_0 \left[ 1 + C_1 \left( \frac{\rho_0 f}{\sigma} \right)^{-C_2} \right], \quad (2.72)$$

$$Z_I = -\rho_0 c_0 \left[ C_3 \left( \frac{\rho_0 f}{\sigma} \right)^{-C_4} \right], \quad (2.73)$$

$$\alpha = \left( \frac{2\pi f}{c_0} \right) \left[ C_5 \left( \frac{\rho_0 f}{\sigma} \right)^{-C_6} \right], \quad (2.74)$$

$$\beta = \left( \frac{2\pi f}{c_0} \right) \left[ 1 + C_7 \left( \frac{\rho_0 f}{\sigma} \right)^{-C_8} \right], \quad (2.75)$$

Из ових једначина, може се добити коефицијент апсорпције звука за нормални упадни угао,  $\alpha_n$ , за влакнасти материјал дебљине  $l$  иза кога се налази чврста препрека помћу израза:

$$Z_l = (Z_R + iZ_I) [\coth(\alpha + i\beta) l] = Z_{lR} + iZ_{lI}, \quad (2.76)$$

$$\alpha = \frac{4Z_{lR}\rho_0 c_0}{|Z_l|^2 + 2\rho_0 c_0 Z_{lR} + (\rho_0 c_0)^2}. \quad (2.77)$$

DB модел је формулисан за влакна пречника 1–10  $\mu\text{m}$ . Упркос том ограничењу, DB модел омогућава и одређене модификације које се могу применити на влакна са већим пречницима. Garai и Pompoli су унапредили DB модел и применили га на полиестерска влакна пречника 20–50  $\mu\text{m}$  (Garai & Pompoli 2005). DB је потпуно емпиријски модел који се заснива на фитовању великог броја експерименталних података. За овај модел је потребно познавање само једног параметра а то је отпор протоку ваздуха. Разни други истраживачи као што су Miki, Mechel ( Miki 1990; Mechel 1976) итд. су дошли до различитих коефицијената за DB модел укључујући још параметара као што су порозност, завојитост и облик пора. Примена DB модела је ограничен на одређену област вредности отпорности протока ( $\sigma$ ),  $10 \leq f/\sigma \leq 1000$ , и порозност приближно 1, где је  $f$ , фреквенција у Hz,  $\sigma$  отпорност протоку ваздуха у  $\text{MKS raylm}^{-1}$ . Нормализовани бездимензиони параметар,  $\rho_0 f/\sigma$  је ограничен на област вредности од  $0,01 \leq \rho_0 f/\sigma \leq 1,0$ . Сви други емпиријски модели за добијање коефицијента апсорпције порозних материјала а који представљају унапређен DB модел, се међусобно разликују само према бројним вредностима коефицијената и изложилаца у DB једначини. DB модел не узима у обзир ефекте топлотног провођења у материјалу што ограничава његову тачност. Да би се превазишао овај проблем, развијени су феноменолошки модели који укључују и вискозне ефекте и топлотну проводност у материјалима. Ови модели претпостављају чврст порозни рам и ваздух у порама као флуид. Најчешће је у употреби полу-феноменолошки Johnson-Champoux-Allard (JCA) (Allard et al. 1992) модел који у обзир узима више параметара као што су: отпорност протока, порозност, завијеност, вискозну карактеристичну дужину и термичку карактеристичну дужину.

Теоријски модел је развио Biot (1956) за флуидом засићене порозне материјале. Он је претпоставио простирање три врсте таласа у непрекидном материјалу: два таласа у правцу сабијања и два у правцу смицања. Он је у свом општем моделу простирања звука кроз порозне материјале такође у обзир узео порозност, отпор протоку ваздуха, завојитост, вискозну и термичку карактеристичну дужину. Biot-ов модел је разрадио и унапредио Allard (1993), који је структуру од цилиндричних влакана сматрао еластичном који интерагује са флуидом тј. ваздухом који се простира кроз материјал. Према том моделу и еластична влакнаста структура (влакно) и флуид ( ваздух) су у покрет

### 3. Модификација целулозних влакнастих материјала третирањем у плазми

Први који је предложио да се материја подели на четири стања: чврсто, течено, гасовито и „материју која зрачи“ био је М. Фарадеј 1880. године. Проучавање четвртог облика материје почело је са истраживањима Heinrich-a Geissler-a (1814-1879) при чему је новооткривени феномен, другачији од свих предходних, указивао научницима на постојање материје у другачијем стању. Фарадеј је ово четврто стање материје први назвао „материја која зрачи“. Такође, Ser Viliam Kruks, шездесет година касније, је овај феномен, који настаје при електричном пражњењу у гасовима, најчешће при ниском притиску, препознао као четврто стање материје и описао такво стање материје речима:

*“So distinct are these phenomena from anything which occurs in air or gas at ordinary tension, that we are led to assume that we are here brought face to face with matter in a fourth state or condition, a condition as far removed from the state of gas as a gas is from a liquid”* или у преводу:

*“Ови феномени су толико другачији од било чега што се дешава у ваздуху или гасу при обичним притисцима, да смо принуђени да се суочимо са чињеницом да је пред нашим очима четврто стање материје, стање које је толико другачије од гасног стања колико је гасно стање удаљено од течност”.*

Крукс 1879. године обавештава о овоме научну јавност на предавању које држи под насловом ” О Материји која зрачи”, пред Британском асоцијацијом за научна достигнућа (British Association for Advancement of Science), у Шефилду, Енглеска (Crookes 1879).

Сам назив плазма, први користи 1928. г. Irvin Langmir у раду под називом „Oscillations in ionized gases(Oscillations in Ionized Gases)” (I. Langmuir,1928) на енгл.:

*„Except near the electrodes, where there are sheaths containing very few electrons, the ionized gas contains ions and electrons in about equal numbers, so that the resultant space charge is very small. We shall use the name plasma to describe this region containing balanced charges of ions and electrons”.* У преводу: *„Изузев у близини електрода, где постоје слојеви са мало електрона, јонизовани гас садржи јоне и електроне у отприлике једнаким бројевима, тако да је резултујуће просторно наелектрисање врло мало. Ми ћемо користити назив плазма да опишемо простор у коме су изједначена наелектрисања јона и електрон”.*

Примена плазме за обраду и модификацију површина материјала је почела седамдесетих година прошлог века у индустрији микроелектронике и у полупроводничкој технологији.

Суво нагризање плазмом се користи у микроелектроници приликом производње интегрисаних кола. Плазма се користи и у полупроводничкој технологији код депозиције танких филмова у процесу производње соларних ћелија. Од тада, постигнут је велики напредак у области теоријског изучавања, дијагностике и примене плазме. Плазма се примењује у многим областима индустрије као што су, аутомобилска индустрија, у обради полимера, текстила, биоматеријала, флуида,

композитних материјала, папира, воде, стакла итд. (Grill 1994; Boenig 1982). У последњих двадесетак година интензивно се раде истраживања која ће омогућити значајну примену плазме у медицини (Chan et al. 1996). Најбољи резултати су постигнути у третирању рана које тешко зарастају, стерилизацији отпорних сојева бактерија, стоматологији, а у задњих неколико година и у третирању ћелија рака. Код предтретмана и дораде текстилних тканина све више се користе технологије плазме уместо хемијских процеса јер не загађују животну средину као и због бољих резултата третирања површине материјала.

Плазма је делимично јонизовани гас са једнаким густинама позитивно и негативно наелектрисаних честица тј. као целина је квази неутрална и састоји се од јона, побуђених атома, слободних електрона, слободних радикала, побуђених молекула, метастабилна, УВ фотона (Chan 1994).

Степен јонизације може да варира од 100 % (потпуно јонизовани гас) до врло ниских вредности ( $10^{-4}$ – $10^{-6}$ ; делимично јонизован гас) (Bogaerts et al. 2002). Стање плазме често називамо четвртим стањем материје. Ако се гас или гасна мешавина, стави између електрода на којима се успостави довољно висока вредност напона, доћи ће до пробоја гаса и гас ће постати електропроводан. У том случају, честице гаса добијају довољну енергију да дође до нееластичних судара између честица у гасу, и електронеутрални атоми и молекули гаса се јонизују и долази до раздвајања на негативно и позитивно наелектрисане честице (електроне, јоне,..), тј. долази до електричног пражњења у гасу и настанка плазме.

Врста електричног пражњења и напона при коме долази до пробоја гаса зависи од параметара гаса као што су : састав гаса, притисак гаса, температура гаса, брзина протока гаса, материјал од ког су направљене електроде, геометрија и размак између електрода и природе извора високог напона (једносмерни, наизменични, радиофреквентни (RF), микроталасни итд.) (Bogaerts et al. 2002; Shishoo 2007; Labat 1991).

У општем случају плазма се може поделити на равнотежне или високотемпературне (термалне) и неравнотежне или нискотемпературне (нетермалне) плазме (Radetić et al. 2004).

У високотемпературним плазмама, температуре електрона, јона и неутрала су приближно истих вредности и температура гаса у тим условима може да достигне вредности од неколико десетина хиљада келвина па она није погодна за третирање текстилних материјала.

Избором одговарајуће вредности снаге нападања, притиска, протока гаса, могу се створити услови у којима ће температура гаса бити приближна вредности температуре околине, а да је при томе средња енергија електрона довољна да они изазову плазма-хемијске реакције и доведу до разних физичких и хемијских интеракција између честица плазме и површине материјала који се третирају у плазми. У овим условима температура електрона је реда величине  $10^4$  - $10^5$  К, температуре јона и неутрала су блиске собној температури, тако да је резултујућа температура гаса блиска собној температури и ова врста плазме у целини је хладна и назива се неравнотежна или нискотемпературна (Radetić et al. 2014; Shishoo 2007; Labat 1991; Morent et al. 2008).

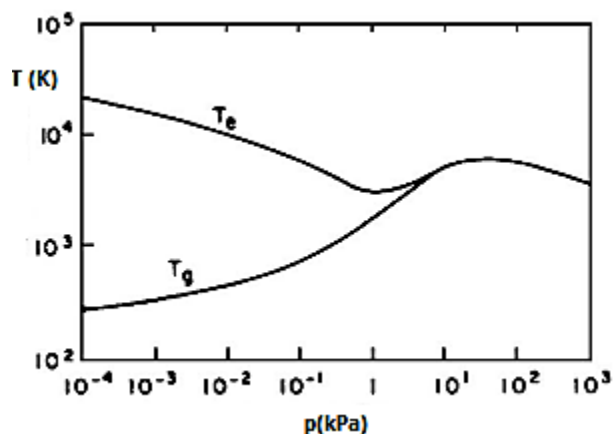
Код неравнотежних плазми сам појам температуре није применљив и опис особина честица се може добити преко функције расподеле по енергијама или брзинама.

За примену у текстилној индустрији користе се углавном два типа плазми, нетермална плазма која се добија на ниским и средњим притисцима или вакууму и нетермална плазма која се добија на атмосферском притиску (Sarmadi & Denes 1996; Kartick et al. 2006; Morent et al. 2008; Kan & Yuen 2006).

Нетермалне плазме су због својих особина погодне за модификовање површине природних влакана и површине полимерних материјала (вуна, свила, памук и природни полимери) (Sarmadi & Denes 1996; Hasabo et al. 2012). Нетермална плазма се може добити при тињавом пражњењу у плазма реактору, у вакууму или на атмосферском притиску, са високофреквентним напајањем (40 kHz до 13.56 MHz) или напајањем са микроталасним генератором (2.45 GHz) (Sparavigna 2008). Поред температуре, важан параметар плазме је и притисак који утиче на дубину продирања честица плазме у текстилни материјал (Poll et al. 2001), од кога највише зависи ефикасност модификације материјала третираних у плазми.

Плазма на ниском притиску је неравнотежна плазма. Температура тешких честица је знатно нижа од температуре електрона. Нееластични судари изазивају процесе јонизације и ексцитације. Нееластични судари не повећавају температуру тешким честицама. Како притисак постаје већи, интензитети судара постају већи, нееластични судари изазивају процесе јонизације и ексцитације, док еластични судари преносе кинетичку енергију масивним честицама и тиме повећавају њихову температуру. Разлика у температури електрона и тешких честица се смањује, али термодинамичка равнотежа се не постиже у потпуности. Плазма на атмосферском притиску може бити неравнотежна или равнотежна, зависно од начина добијања плазме. До које ће се мере плазма приближити термодинамичкој равнотежи зависи од снаге којом се побуђују честице. На слици 3.1 приказана је температура електрона и тешких честица (јона и атома, уједно и самог гаса) у зависности од притиска гаса.

У области где се температуре приближавају једна другој, пражњење прелази из тињавог у лучно пражњење и приближава се локалној термодинамичкој равнотежи (Слика 3.1) (Labat 1991; Fridman 2004).



Слика 3.1 Зависност гасне и електронске температуре од укупног притиска плазме (Labat 1991)

### 3.1 RF-плазма реактори на ниском притиску

Велики број различитих врста плазма реактора је до сада описана у литератури. То су пре свега AC (ниско и високофреквенте) и DC плазма реактори, електродни или безелектродни системи ( укључујући конфигурације са две или више електрода), индуктивно или капацитивно купловане плазме. Поред тога, геометријска разноврсност реактора, број и локација електрода у реактору, и различити положаји супстрата у односу на зону плазме доводи до постојања великог броја различитих врста плазма реактора. Зато је веома тешко направити строгу поделу и класификацију података у области хемије хладних плазми. Ипак, многе конструкције плазма реактора, направљених за наношење макромолекулских слојева или за модификовање различитих материјала и слојева су са радиофреквентним напајањем (RF) због њихових следећих карактеристика:

- RF- пражњење се може добити и одржати помоћу електрода које су споља или унутар плазма реактора.
- наношење диелектричних материјала на електроде у току процеса третирања у плазми не утиче значајно на пренос RF снаге на пражњење, за разлику од DC пражњења које се у тим условима гаси.
- RF-плазме имају већу јонизациону ефикасност и могу да раде на вишим притисцима од DC пражњења.
- Показано је да се процеси модификације површине материјала RF плазмама, могу ефективније реализовати на много нижим притисцима у поређењу са DC плазмама што доводи до мање потрошње гаса и енергије (Baldwin et al. 1998).
- енергије јона који бомбардују супстрат могу се контролисати негативном поларизацијом (negative bias), док је та могућност ограничена у случају DC плазми напоном пробоја.

- уобичајена фреквенција RF пражњења (13.56 MHz), којој одговара таласна дужина од 22 m, што значајно надмашује физичке димензије реактора, узрокује потпуну хомогеност плазме у целој комори (Denes et al.1997).

За одржавање тињавог пражњења у плазми са константним напоном напајања (DC) електрода, потребно је да електроде буду проводне. У случају када једна или обе електроде нису проводне, тј. када се тињаво пражњење користи у спектрохемијској анализи непроводних материјала или за наношење диелектричних слојева (филмова), електроде постају постепено прекривене изолујућим материјалом и на њима долази до нагомилавања позитивног или негативног наелектрисања и тињаво пражњење се гаси.

Овај проблем се превазилази применом променљивог напона између две електроде, тако да ће се свака од електрода наизменично понашати као катода или анода, па ће се наелектрисање нагомилано у току полупериода делимично неутралисати помоћу супротног наелектрисања накупљеног у току другог полупериода наизменичног напона (Bogaerts et al. 2002).

Када се електрично пражњење у гасу одвија под утицајем променљивих електричних поља, чије су фреквенције у интервалу од  $10^5$  до  $10^{11}$  Hz, таква пражњења се називају високофреквентним. Она се деле на радиофреквентна и микроталасна пражњења. Уколико је фреквенција поља за одржавање пражњења реда величине од  $10^5$  до  $10^8$  Hz, то је радиофреквентно (RF) пражњење а плазма се добија (RF) пробојем гаса. Она се деле на радиофреквентна и микроталасна пражњења. Стандардна фреквенција за ову врсту пражњења је фреквенција од 13.56 MHz, којој одговара таласна дужина од 22 m. Користе се и друге фреквенције у лабораториским условима и у индустријској производњи. Фреквенција 13,56 MHz је утврђена као међународни стандард, тиме су избегнуте сметње у телекомуникацијама и радио везама до којих би довели индустријски и лабораторијски уређаји за радиофреквентну плазму (Lieberman et al. 1994; Raizer 1995; Bogaerts 2002; Chabert et al. 2011).

Када је фреквенција електричног пражњења  $10^9$  до  $10^{11}$  Hz пражњење се назива микроталасним. На фреквенцијама поља нижим од  $10^3$  Hz пражњење има исте особине као оно добијено константним електричним пољем и такво пражњење се назива нискофреквентним. У временски променљивом високофреквентном електричном пољу, електрони и јони настали дејством спољашњег поља се не крећу ка електродама већ само принудно осцилују око својих положаја у гасу. Фреквенција и амплитуда тог осциловања је одређена фреквенцијом и амплитудом напона примењеног на електродни систем. Када енергија осциловања електрона достигне довољно високу вредност, започиње процес умножавања електронским ударом. Уместо рекомбинације и гашења на аноди, на коју електрони долазе у облику проводне струје настале под дејством константног електричног поља, у RF случају се број електрона у гасу углавном смањује због њихове дифузије на зидове цеви за пражњење, а знатно мање на електродама. Пробој наступа када се процесима сударне јонизације обезбеди настајање барем једног слободног електрона у запремини гаса, на сваки електрон који се изгуби услед дифузије или захвата, код пражњења у

електронегативним гасовима. Променљиво електромагнетно поље у средини где се креира плазма се технички може реализовати на два начина. Први начин, који је већ поменуто у предходним разматрањима је довођењем високофреквентног електричног поља у област пражњења помоћу електрода на које се доводи RF напон. Овакав електродни систем се према прикљученом променљивом напону понаша као кондензатор, због тога, тако добијена плазма се назива капацитивно куплована плазма (ССР – capacitively coupled plasma) (Слика 3.2) (Bogaerts 2002).

Други начин се заснива на појави електромагнетне индукције, када се кроз соленоид, који обухвата цев за пражњење у којој се налази гас на ниском притиску, пропушта струја високе фреквенције. Појава високофреквентног електромагнетног поља, чији је смер дуж осе соленоида и цеви, индукује електрично поље у унутрашњости соленоида које је азимутално (Bogaerts et al. 2002). Тако реализована гасна плазма назива се индуковано куплована плазма (ICP – inductively coupled plasma) (Слика 3.3).

Велики број уређаја са плазмом, који се користе за наношење макромолекулских танких слојева или модификацију различитих површина супстрата су радиофреквентни (RF) (Denes et al. 1997).

ССР радиофреквентни реактори (RF) су веома заступљени, како у лабораторијским истраживањима за добијање нискотемпературних плазми, тако и у индустрији, где се они најчешће користе за депозицију танких слојева и нагризање материјала (Lieberman et al. 1994; Raizer et al. 1995; Bogaerts et al. 2002; Chabert et al. 2011).

Типични капацитивно купловани RF реактори се састоје од две паралелне електроде, радијуса око 0,2 m, на растојању 1-10 cm, смештене у вакуумску комору. Електрорде се поларишу радио-фреквентним извором снаге на фреквенцији 13,6 MHz. Радни гас се уводи у систем, где буде јонизован електронима, убрзаним у RF електричном пољу, при чему се формира слабо-јонизована плазма са степеном јонизације од  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$ . Напон напајања RF плазме креће се у опсегу од 100 до 1000 V, фреквенције од 1 до 100 MHz. Притисак у радном гасу у зависности од примене варира од 1 до 1000 Pa.

Иако експериментална поставка за капацитивно спрегнуто RF пражњење изгледа прилично једноставно, пражњење само по себи је у суштини компликован процес. Плазма се формира између електрода од којих је одвојена граничним областима са доминантним присуством позитивних јона, чија дебљина зависи од фреквенције побуђивања плазме. Индустријски системи раде на притиску неутралног гаса испод 10 Pa. У RF пражњењу апсорбована снага од стране плазме, строго зависи од начина на који се енергија преноси од спољашњег извора на електрично поље у коме се електрони убрзавају. Снага извора је углавном потрошена на електроне у плазми, који одговарају на осцилације поља. Снага коју апсорбују електрони води до загревања њихове укупне популације, сударним и несударним механизмима. Пошто јони прате временски усредњено поље, они не добијају енергију директно од RF поља, њихово грејање RF пољем је занемарљиво.

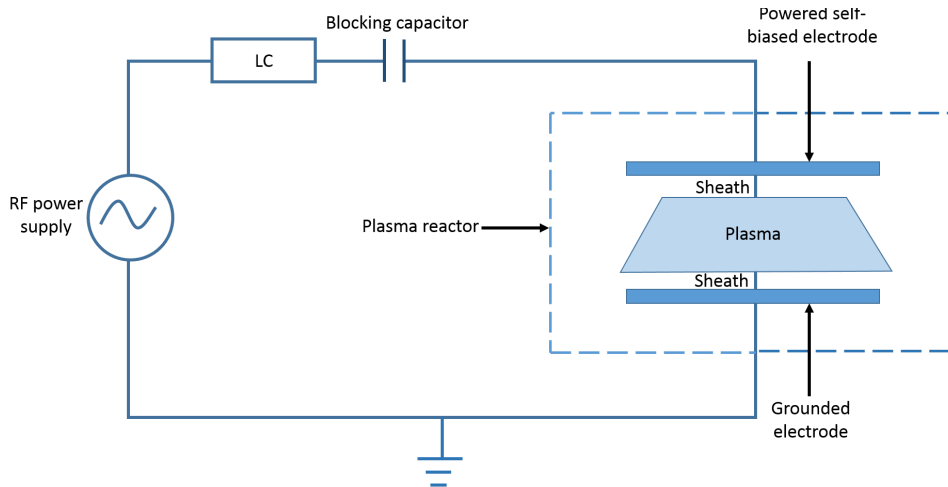
Лаки електрони могу да тренутно прате променљиво електрично поље које ствара RF извор напона. При томе је карактеристична фреквенција електрона или тзв.



фреквенција електрона плазме, дата следећим изразом (Lieberman et al. 1994; Grill 1994):

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (3.1)$$

где је  $n_e$  – број електрона/ $\text{cm}^3$ ,  $e$ - наелектрисање електрона,  $m_e$ -маса електрона и  $\epsilon_0$ - диелектрична константа вакуума. Како је фреквенција осциловања честица у плазми обрнуто сразмерна маси, лакше честице (електрони и лакши јони) осциловаће у фази са RF електричним пољем док ће тежи јони пратити временски усредњено поље (Bogaerts et al. 2002).



Слика 3.2 Шематски приказ попречног пресека RF CCP реактора

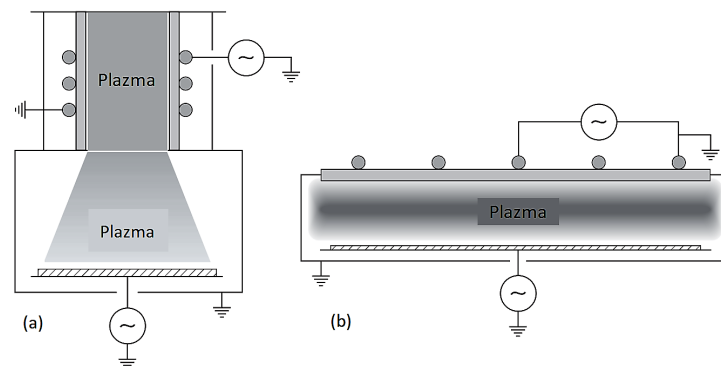
У таквој врсти пражњења, физика неравнотежне и нестационарне плазме у комбинацији са комплексношћу процеса у реактивној плазми, укључујући и реакције са површином, чине моделовање таквог система правим изазовом. Упркос многобројним теоретским и експерименталним проучавањима процеса у капацитивном RF пражњењу (Raizer et al. 1995), оно је још увек недовољно и непотпуно познато. У ту сврху су до сада развијени и даље се развијају многобројни модели и симулације капацитивног RF пражњења у различитим гасовима који би требало да објасне динамику не-Максвелове ограничене плазме у променљивом RF пољу заједно са кинетиком хемијских процеса између честица у плазми.

Моделовања капацитивно и индуктивно спрегнутих плазми са RF извором су често вршена помоћу Монте Карло симулација транспорта електрона у гасовима у

неравнотежним условима, којима су добијене не-равнотежне функције расподеле електрона по енергијама (EEDFs) у времену од једног периода осциловања електричног поља (Maeda et al. 1997; Ristić et al. 2007; Raspopović et al. 2005; Popović et al. 2014; Ristić et al. 2017; Aoneas et al. 2017; Ristić et al. 2018). Ови модели су се показали као успешно средство за симулације процеса у овим плазмама и дају увид у параметре пражњења који се тешко могу мерити експериментално.

Основни недостатак CCP пражњења је немогућност независне контроле флукса упадних јона и њихове енергије. Чак и при екситацији са више различитих фреквенција није потпуно могућа независна контрола флукса и енергије јона који долазе до третиране површине(супстрата).

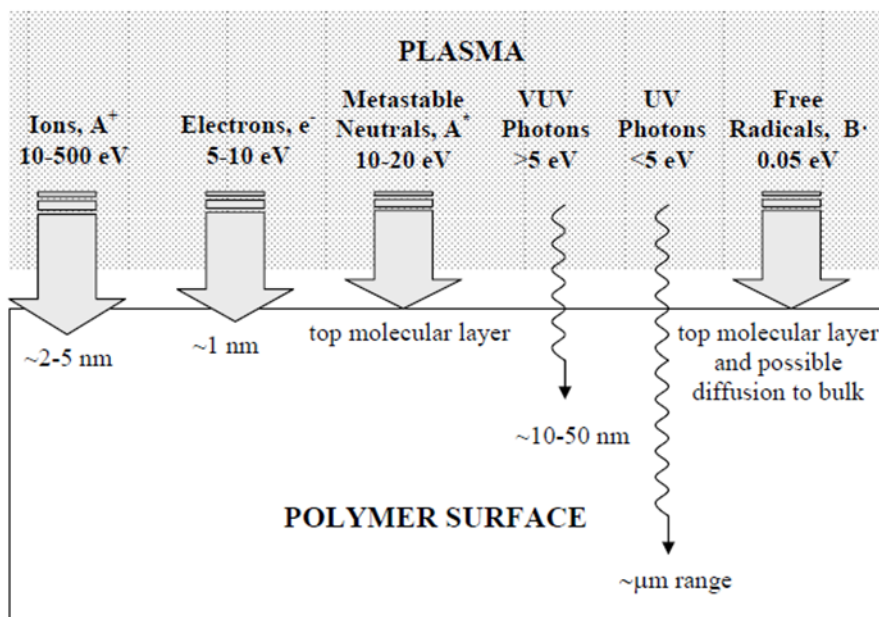
Један од начина за превазилажење овог проблема је и пражњење индуктивним купловањем (ICP). Код ICP реактора, високофреквентна електрична струја пролази кроз калем соленоида у коме се индукује магнетно поље дуж осе цеви за пражњење. Као последица се јавља високофреквентно (вртложно) електрично поље концентрично са навојцима калема које може да оствари пробој у гасу и успостави самоодрживо пражњење. Електричне струје су у овом пражњењу такође концентичне са навојцима калема па је пражњење безелектродно. Овако настала индуктивно-спрегнута плазма може да се формира на атмосферском као и на вишим притисцима. Магнетно поље у индуктивно-куплованој (спрегнутој) плазми је одређено струјом соленоида; електрично поље је, у складу са Максвеловим једначинама, пропорционално фреквенцији електромагнетног поља. Због тога је фреквенција електромагнетног поља довољна да се одржи плазма и она треба да буде око 0,1 – 100 MHz. Цев за пражњење се уноси у простор соленоида при чему се у гасу формира RF пражњење, тако што се кроз калем који окружује реактор пропушта RF струја. Променљиво магнетно поље које генерише струја даље индукује електромагнетно поље које ”пали” плазму. Шематски приказ попречног пресека ICP реактора дат је на слици 3.3а. Слика 3.3б приказује алтернативни облик ICP реактора, који се доста користи за нагривање плазмом у микроелектроници (Chabert et al. 2011; Lieberman et al. 1994).



Слика 3.3 Шематски приказ попречног пресека ICP реeактора (а) реактор у облику цилиндричне цеви са експанзионом комором, (б) реактор са геометријом равнoг калема (преузето из Chabert et al. 2011).

### 3.2 Процеси у плазма реактору

Плазма је делимично јонизовани гас са једнаким густинама позитивно и негативно наелектрисаних честица тј. као целина је квази неутрална и састоји се од великог броја различитих честица (јона, побуђених атома, молекула, слободних електрона, слободних радикала, побуђених молекула, метастабилна, УВ фотона итд.) које заједно егзистирају у плазми и између којих се одвија огроман број реакција. Реакције се генерално могу поделити на хомогене и хетерогене (Grill 1994). Хомогене реакције се дешавају између честица у гасу и последица су нееластичних судара између електрона и тешких честица (атома, молекула, јона), тако и судара између тешких честица. Хетерогене реакције се јављају између честица плазме и чврсте површине која је у додиру са плазмом. Када су чврсти материјали који се уносе у плазму, полимери, тада се дешавају многобројне реакције са веома сложеним механизмима који су још увек недовољно испитани.



Слика 3.4 Графички приказ интеракције честица у плазми са површином полимера (преузето из Gilliam 2006)

Честице плазме бомбардују материјал, при чему неке од њих поседују довољно енергије за раскидање веза у макромолекулама на површини полимерних материјала. При томе могу настати слободни радикали који реагују са надолазећим честицама из плазме, па је ефекат који се постиже на материјалу одређен избором гаса, условима обраде плазмом и структуром полимера. На слици 3.4 су представљене могуће врсте реакција које могу настати на граници плазма-полимер у

току третирања површине полимерног материјала у плазми и које могу имати различите исходе (Gilliam 2006).

Иако су електрони много мобилнији од јона, тј. имају већу температуру, у току формирања плазме један број електрона напусти област плазме и у граничним областима се формира гранични слој у коме је нарушена електронеутралност и јавља се јако електрично поље које успорава електроне који беже а убрзава јоне. На овај начин се, јони који у неравнотежним (нетермалним) плазмама имају јако малу енергију блиску термалној енергији на собној температури, убрзавају и ударају површину зидова са веома великим енергијама и скоро под правим углом што се користи у великом броју примена а нарочито у микроелектроници. Контролисање овог поља у приелектродним плазма слојевима је један од главних механизма који омогућава оптимизацију услова у плазми за примену у разним областима. Третирањем материјала и супстрата у плазми могу се мењати њихова различита физичка и хемијска својства (Radetic et al. 2004).

Детаљнија анализа реакција до којих долази на граници плазма-полимер и њихових могућих исхода дата је у поглављу 3.5.

### 3.3 Дијагностика плазме

Контролисање природе и релативне бројности честица плазме у гасу и идентификовање структурне модификације површина изложених дејству електричног пражњења у плазми је главни предуслов за разумевање механизма плазмом индукованих хемијских процеса на површини супстрата и за предвиђање структуре тако добијених третираних материјала.

Основне дијагностичке методе унутар гаса укључују одређивање функције расподеле електрона по енергијама (EEDF) (експериментално и теоријски), оптичку емисиону и апсорпциону спектроскопију (OES; OAS), микроталасну спектроскопију (MWS) и масену спектроскопију (MS).

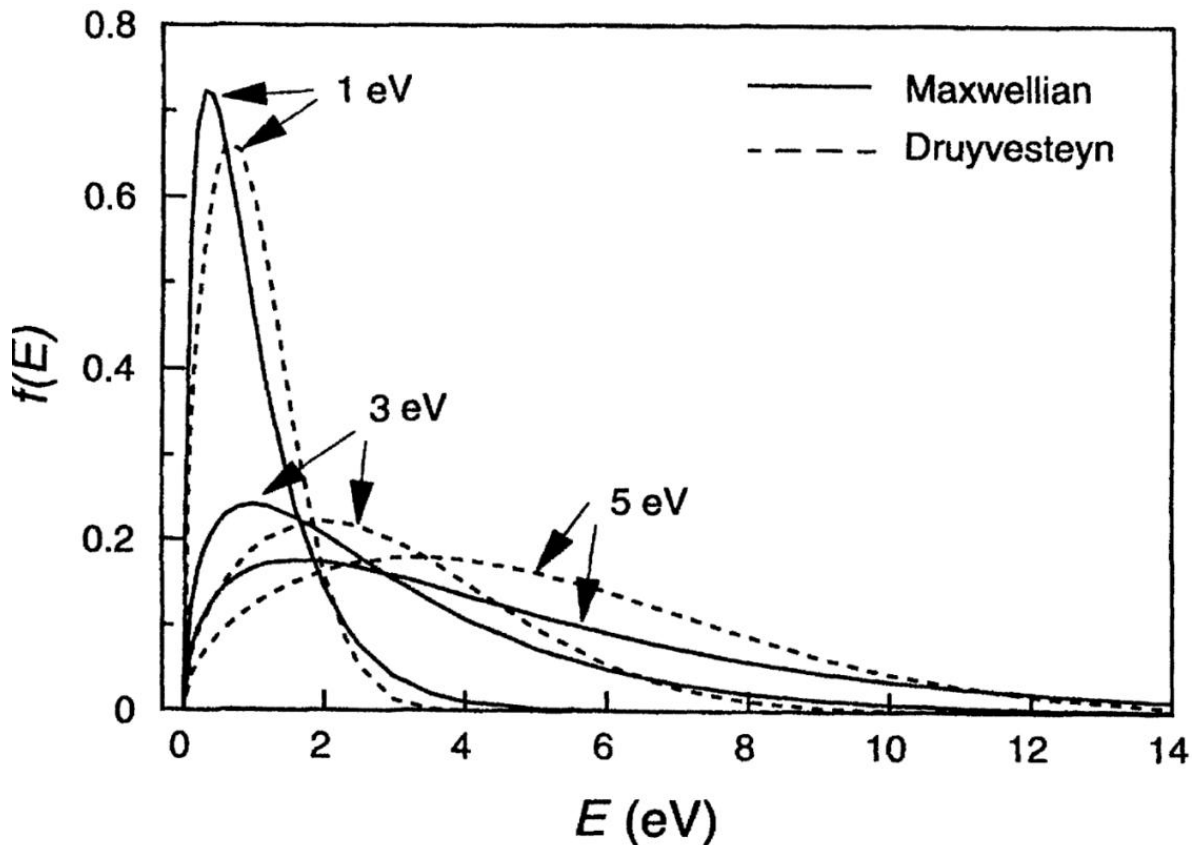
Ласерска интерферометрија (LI), епсилометрија (EL), пригушена укупна рефлексиона Фурије-трансформациона инфрацрвена спектроскопија (attenuated total reflectance Fourier transform infra red spectroscopy) (ATRFTIR), електрон-спин резонантна спектроскопија (electron spin resonance spectroscopy) (ESR), скенирајући електронски микроскоп (SEM), рендгенски енергетски-дисперзиони спектроскоп (EDAX) микроанализатор, рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS), омогућавају анализу плазма модификованих или нанетих слојева (хемијску структуру, врсту и количину слободних радикала, дебљину филма, брзину наслојавања, итд.) Ове методе су комплементарне дијагностичке методе и ефикасност њихове примене битно зависи од параметара плазме ( притисак, абсорбована снага електромагнетног поља, врста честица у плазми и њихова релативна заступљеност) (Denes et al 1997).

У овој тези детаљније ће бити објашњени теоријски принципи рада оних дијагностичких метода плазме и плазмом модификованих површина, које су коришћене у експерименталном делу тезе а то су: Оптичка емисиона спектроскопија

(OES), скенирајући електронски микроскоп (SEM), рендгенски енергетски-дисперзни спектроскоп (EDAX) и рендгенски фотоелектронски спектроскоп (XPS)

### 3.3.1 Функција расподеле електрона по енергијама (EEDF)

Хладна плазма настаје и одржава се енергетским електронима који се генеришу под утицајем електричног и електромагнетног поља. Ови електрони имају довољну кинетичку енергију да изазову у гасу са нижим притиском, јонизацију, ексцитацију и цепање молекула. Добијене наелектрисане честице и неке неутралне честице ( слободни радикали) интерагују такође са електронима и електромагнетним пољима и међусобно при чему долази до рекомбинације, јонизације, неутрализације и процеса цепања, образујући стање плазме под одређеним експерименталним условима. Ипак, хладна плазма првенствено настаје дејством убрзаних електрона. Ови електрони нису моноенергетски већ их карактерише функција расподеле електрона по специфичним енергијама. Расподела електрона по енергијама у плазми се обично апроксимише Маквеловом или Драјвестајновом функцијом расподеле (Слика 3.5) (Grill 1994).



Слика 3.5 Максвелова и Драјвестајнова расподела електрона по енергијама за неравнотежне плазме (1 eV, 3 eV и 5 eV средње енергије електрона) (преузето из Grill 1994).

На слици 3.5 може се видети да без обзира на усвојене апроксимације, функција расподеле електрона по енергијама показује да већина електрона у хладној плазми има ниске енергије (0.5-4 eV) које прате високоенергетски електрони на крају функције расподеле а у области енергија (8-15 eV) и чији је број много мањи. Како су јонизациони потенцијали већине атома простих органских једињења на крају функције расподеле електрона по енергијама, очекиван је мали степен јонизације у хладној плазми ( $10^{-1}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ %)

Табела 3.1 Енергије везе и енталпије настајања најчешћих органских једињења и слободних радикала као и јонизационих потенцијала (IP) неких атома, молекула гаса и слободних радикала ( преузето из Denes et al 1997).

Енергије везе				Енталпије настајања	
Двоатомски молекули	Енергија(eV)	Вишеатомски молекули	Енергија(eV)	Слободни радикали	Енергија(eV)
C-H	5.3	C=C	7.6	CH·	6.1
C-N	7.8	C≡C	10	CH <sub>2</sub> ·	4.4
C-Cl	4.0	CH <sub>3</sub> -H	4.5	CH <sub>3</sub> ·	1.5
C-F	5.7	C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub> H	4.3	HC=C·	5.8
C=O	11.2	CH <sub>2</sub> CH-H	4.8	HC=CH <sub>2</sub> ·	3.1
C-C	6.3	CHC-H	5.7	NH·	3.6
				NH <sub>2</sub> ·	1.9
				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·	3.4
				C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ·	-5.0
Енергије јонизације					
Неутрални атоми	Енергија(eV)	Органских једињења	Енергија(eV)	Слободних радикала	Енергија(eV)
H	13.59	CH <sub>4</sub>	12.15	·CH:	10.64
C	11.26	HC≡CH	11.4	CH <sub>2</sub> ·	10.39
O	13.61	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	10.5	CH <sub>3</sub> ·	9.84
N	14.53	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9.73	NH·	13.49
Si	8.15	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	10.95	NH <sub>2</sub> ·	11.14
Al	5.98	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	9.43	·CF:	9.11
Na	5.13	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11.32	CF <sub>2</sub> ·	11.42
Sn	7.34	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10.5	CF <sub>3</sub> ·	8.9
He	24.59	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.33	·CCl:	8.9
Ar	15.75	CH <sub>3</sub> -OH	10.85	CCl <sub>2</sub> ·	10.36
Xe	12.12	CH <sub>3</sub> -COOH	10.66	F <sub>2</sub> Si:	10.78
F	17.42	CH <sub>3</sub> -C≡N	12.19	F <sub>3</sub> Si·	9.3
Cl	12.96	C=O	14.01	BF	11.12
Br	11.81	CO <sub>2</sub>	13.77	BF <sub>2</sub>	9.4
I	10.45	N≡C-C≡N	13.37		

Из табеле 3.1 на основу енергија везе и енталпије настајања најчешћих органских једињења и слободних радикала као и јонизационих потенцијала (IP) неких атома, молекула гаса и слободних радикала, могу се извести следећи закључци:

- електрони у  $\sigma$  и  $\pi$  везама имају највише енергије везе, и за настајање слободних радикала од малог броја атома (велики број неспарених електрона) потребне су највише енталпије настајања. Очигледно је да ће ови елементи у плазми у већини опстати у плазми и да ће представљати главне саставне делове формираних молекулских структура. Зато се сада може објаснити зашто су помоћу плазме нанети слојеви састављени од незасићених, разгранатих и умрежених структура.
- Јонизациони потенцијали (IP) племенитих гасова (Ne и Ar) су много већи у поређењу са јонизационим потенцијалом угљеника те присуство ових атома у угљоводоничним пражњењима неће повећати густину електрона у плазми.
- Атоми високе енергије јонизације као што су, O, N, и F сједињени у органске структуре неће значајно променити IP-е молекула као целине. Атом угљеника са нижим јонизационим потенцијалом ће највероватније доминирати у јонизационим процесима. Ипак, ако се ови атоми налазе у двоструким или троструким везама у угљеничним неорганским једињењима, они ће значајно повећати јонизациони потенцијал ових једињења.
- Структура и молекулска маса угљоводоника такође одређују њихову енергију јонизације. Различите структуре слободних радикала са идентичним атомима показују различите енергије јонизације. Слободни радикали са парним бројем неспарених електрона обично имају више енергије јонизације.

Треба приметити да је енергија већине електрона (0.5-4 eV) на слици 3.5, довољно велика да раскине скоро све хемијске везе у органским једињењима при чему се формирају једноструко и вишеструко-слободни радикали који се могу регруписати у нове деривате и макромолекулске структуре. Као резултат настаје нова хемија и макромолекулска хемија која се назива хемијом плазме, где редослед реакција није исти као код конвенционалних хемијских механизма. Сва органска једињења, укључујући и деривате који садрже основну групу елемената, могу се превести у нпр. макромолекулске структуре, чак и ако немају незасићених веза у мономерним облицима. Велики број електрона нижих енергија учествују у цепању молекула и стварању моно и мулти-функционалних слободних радикала, као и у механизмима ексцитације, док електрони са енергијама у репу функције расподеле одређују степен јонизације. Такође треба нагласити да процеси јонизације нису селективни, они укључују све молекуле, атоме и слободне радикале и друге молекулске групе, па према томе јонизациони процеси одређују и процесе цепања молекула тј. релативни однос неутралних молекула и атома и молекулских група у плазми (Denes et al. 1997).

### 3.3.2 Оптичка емисиона спектроскопија(OES)

Оптичка емисиона спектроскопија (OES) у UV–оптичкој области се често користи у плазма дијагностици као неинвазивна, ”in situ”, метода која омогућава појединачно снимање карактеристичних оптичких емисионих спектра различитих елемената у плазми. OES се заснива на анализи светлости коју емитују неутрални и јонизовани атоми, радикали или молекули. OES се може користити за детекцију ексцитованих честица, одређивање флукса фотона као функције таласне дужине, као и за детекцију снопа електрона (Cullen & Milosavljevic 2015). Она је један од најједноставнијих начина проучавања понашања емитујућих честица у плазми и због тога представља и најчешће коришћену дијагностичку методу за увид у врсту и количину честица присутних у плазми. Када се за проучавање честица у плазми користи OES (видљиво – UV зрачење), мора се приметити да настале емисије потичу од побуђених честица. Активне честице које су присутне у плазми емитују фотоне у току прелаза електрона са побуђених стања на енергијски нижа стања што се затим анализира помоћу OES. Како сваки елемент емитује карактеристичан скуп дискретних линија по таласним дужинама а према својој електронској конфигурацији, проучавајући ове линијске спектре по таласним дужинама могу се идентификовати врста и заступљеност емитујућих честица у плазми (Machala et al., 2007)

## 3.4 Дијагностика површине целулозних влакнастих материјала

### 3.4.1 Скенирајући електронски микроскоп (SEM) са рендгенским енергетски-дисперзионим спектроскопом (EDAX)

Скенирајући електронски микроскоп (SEM) је уређај који користи усмерени снап високоенергетских електрона за формирање увећане слике посматраних предмета, постиже увећања већа од милион пута. Минимална таласна дужина видљиве светлости износи око 300 нанометара, па се стога помоћу ње могу у најбољем случају назирати предмети чије су размере нешто веће од 300 нанометара. Са друге стране, убрзавањем електрона у катодној цеви, њихова таласна дужина се може учинити знатно мањом, па је стога и резолуција електронског микроскопа (од 0,1 до 2 nm у типичном случају) у просеку око 1000 пута већа од резолуције типичног оптичког микроскопа ( око 1000 nm ).

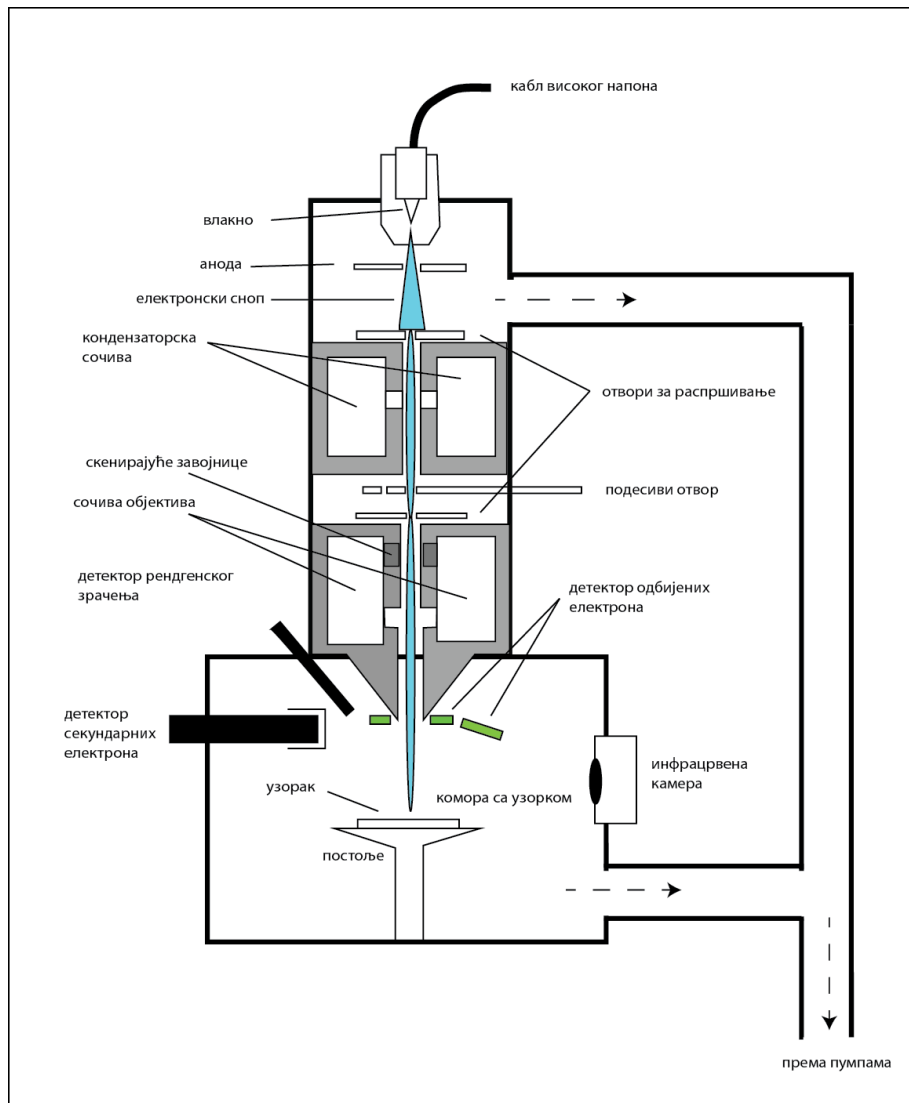
Лик објекта се формира помоћу рефлектованог снопа упадних или секундарних електрона (избијених из поља атома материјала под дејством упадног електронског снопа). Када се електрон судари са атомима у материјалу, долази до емисије секундарних електрона из К-љуске атома, услед нееластичних судара (Слика 3.7 а). Ови електрони имају релативно ниску енергију ( $< 50 \text{ eV}$ ), емитују се неколико нанометара од површине узорка и они су најпогоднији за добијање слике површина материјала.



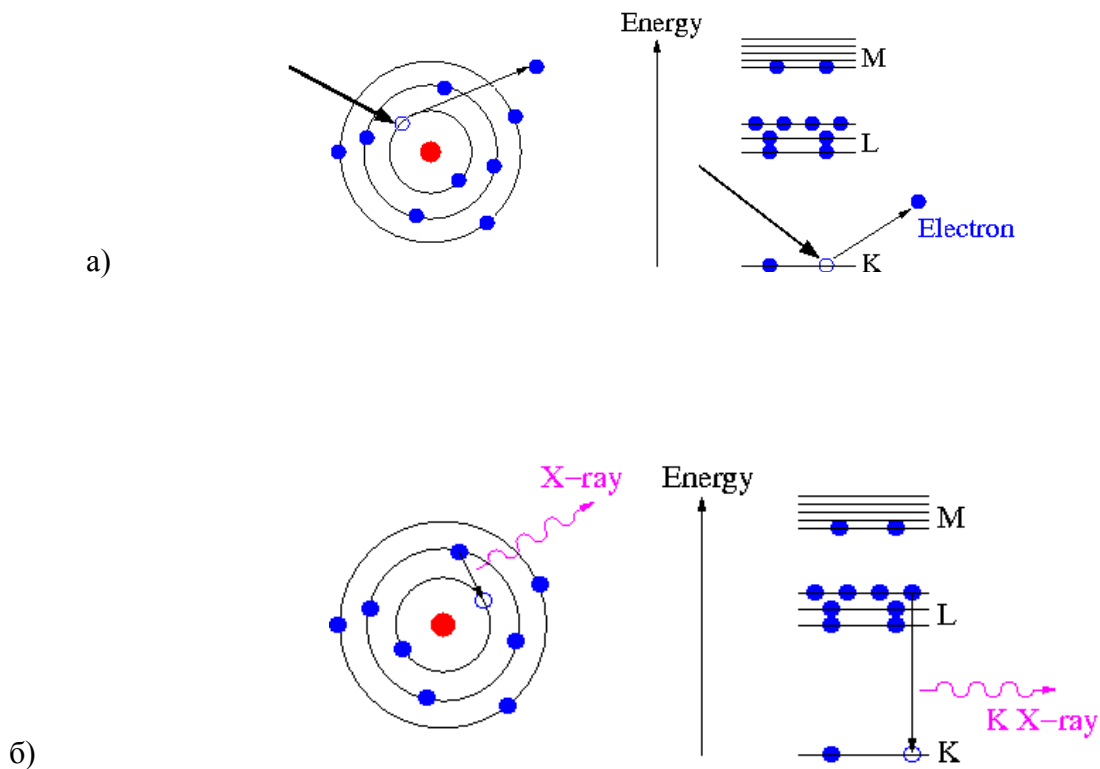
Сигнали који настају услед интеракције електрона са узорком, дају информацију о узорку као што су спољашња морфологија (текстура), хемијски састав, структура и оријентација кристала у материјалима узорака. Откривен пре 50 година, SEM је данас главна метода и има примене у разним научним областима. У већини примена, подаци се прикупљају са означеног дела површине узорка, при чему се добија дводимензионална слика која приказује просторне разлике у овим особинама. Особине површине ширине од 1 cm до 5  $\mu m$  могу се скенирати коришћењем конвенционалних SEM метода (увећањем које може бити од 20X до 30,000X, са просторном резолуцијом од 50 до 100 nm) (Goldstein et al. 2003; Brandon and Kaplan 2008). Основни принцип рада се заснива на добијању електронског снопа из одговарајућег извора, обично помоћу волфрамове нити или из емитујућег електронског топа. Електронски снап се убрзава високим напоном и пролази кроз систем отвора и електромагнетних сочива, при чему се формира танки снап електрона. Приликом интеракције убрзаних електрона са површином узорка долази до расипања њихове енергије и настанка различитих сигнала услед успоравања упадних електрона у узорку.

Ови сигнали садрже секундарне електроне (који производе SEM слике), рефлектоване електроне (BSE), дифрактоване рефлектоване расуте електроне (EBSD који се користе за одређивање кристалне структуре и оријентације минерала), фотони (карактеристично X-зрачење које се користи за анализу елемената и континуално X-зрачење), видљива светлост (катодна луминесценција-CL), и тоplotно зрачење. Секундарни електрони и рефлектовани електрони се користе за снимање узорака: секундарни електрони производе морфолошку и топографску слику узорака док рефлектовани електрони стварају контрастну слику састава вишефазних узорака па се користе за брзо фазно раздвајање) (Goldstein et al., 2003; Brandon and Kaplan, 2008).

Узорци који се посматрају на електронском микроскопу морају бити пажљиво припремљени како би издржали високи вакуум унутар апаратуре. Тако се биолошки узорци морају добро осушити како се не би смежурали и испаравали током посматрања, а и сви посматрани узорци морају бити електропроводни, што се постиже напаравањем танког слоја злата на њихову површину. У супротном, електрони би се одбијали од површине и посматрање предмета не би било могуће. Електронски микроскопи су често повезани са додацима за спектроскопију расутог рендгенског зрачења (енергетски-дисперзиони спектроскоп са X-зрацима-EDAX) или електрона избијених из атома материјала, чиме се истовремено са посматрањем узорка, може анализирати и његов хемијски састав. Схематски приказ једног типичног скенирајућег електронског микроскопа дат је на слици 3.6.



Слика 3.6 Шематски приказ типичног скенирајућег електронског микроскопа (Немец 2014)



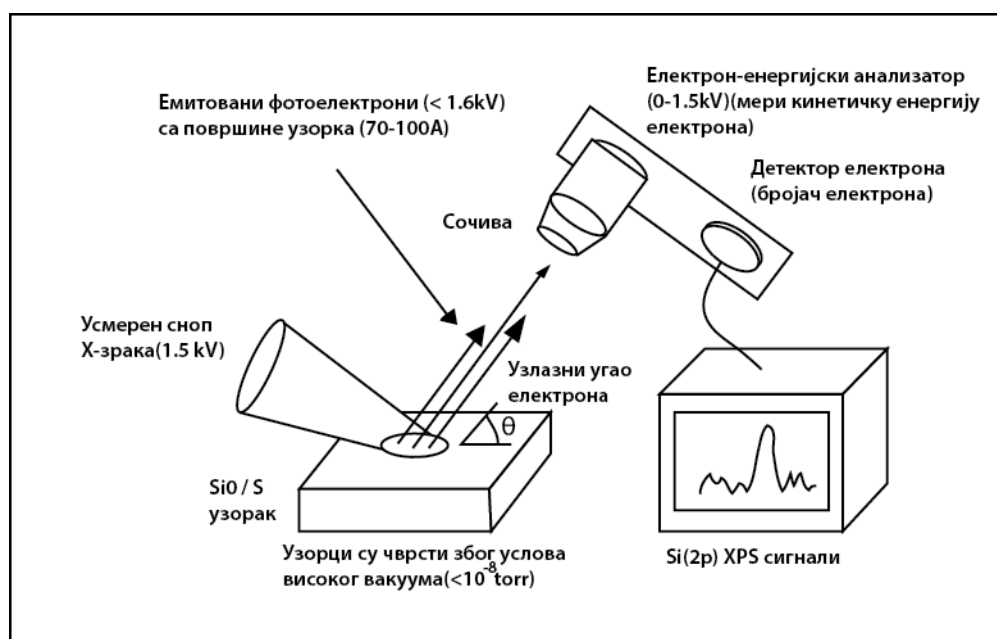
Слика 3.7 а) Избијање електрона из унутрашњег нивоа атома сударом са електроном; б) X-зрачење емитовано услед попуњавања настале шупљине електроном из спољашње љуске атома

X-зрачење настаје услед нееластичних судара упадних електрона са електронима у дискретним атомским орбиталама (омотачу) атома узорка. Када побуђени електрони прелазе у ниже енергетско стање, настаје карактеристично X-зрачење одређене таласне дужине која одговара разлици енергија између енергетских нивоа електрона у различитим орбиталама атома датог елемента( слика 3.7 б). Помоћу рендгенског енергетски-дисперзионог спектроскопа (EDAX), се може извршити анализа хемијског састава материјала. Ова метода је квалитативна, полу-квантитативна, квантитативна и производи слику просторне расподеле елемената. SEM је често коришћена метода за испитивање морфолошких промена површине полимерних материјала третираних у плазми (Vidaurre et al. 2002, Calvimontes et al. 2011).

### 3.4.2 Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS)

Фотоелектронска спектроскопија са X-зрацима (XPS) је аналитичка метода која се користи за квантитативну анализу атомског састава и квалитативну анализу хемијских особина елемената испитиваног материјала. XPS се заснива на појави фотоелектричног ефекта, који је први објаснио Ајнштајн, 1905. Овај ефекат је постао ефикасан метод проучавања састава и електронске структуре материје.

XPS су развили средином 1960. К. Siegbahn и његова група. К. Siegbahn је 1981. године добио Нобелову награду за свој рад на XPS спектроскопу. XPS метода је веома осетљива на промене на површини материјала захваљујући фотоелектронима кратког домета који се емитују са површине чврстог тела, те је стога веома заступљен приликом проучавања хемијских промена на површини полимерних материјала третираних у плазми (Watts et al. 2005; Friedbacher et al. 2011). Овом методом се могу анализирати како проводници тако и изолатори. Графички приказ једног класичног XPS уређаја дат је на слици 3.8.



Слика 3.8 Шематски приказ класичног уређаја за рендгенску фотоелектронску спектроскопију (XPS)

Мерења се одвијају у ултрависоком вакууму (UHV- ultrahigh vacuum) у циљу одржавања чистоће површине и да би се избегло или svelo на минимум расејање електрона на молекулима гасова. За добијање снопа фотона са одређеним карактеристикама уређај је опремљен са извором Х-зрака којима се озрачује површина узорка. За XPS, се обично користе карактеристичне линије Х-зрачења, Al K-alpha (1486.6eV) и Mg K-alpha (1253.6eV) као и Ti K-alpha (2040eV). Фотоелектрони емитовани са површине материјала, са дискретним енергијама које су карактеристичне за сваки хемијски елемент у узорку, се анализирају помоћу одговарајућег електронског анализатора.

Кинетичка енергија, К.Е, емитованих електрона, одређена је законом одржања енергије, и може се одредити помоћу познате Ајнштајнове формуле фотоефекта:

$$h\nu = K.E + B.E + \Phi. \quad (3.2)$$

где је:

$h$ , Планкова константа

$\nu$  је фреквенција упадног фотона и производ

$h\nu$ , дефинише енергију упадног фотона

$B.E$  је енергија везе електрона у атому

Вредност енергије везе је одређена енергијом Фермијевог нивоа, док је кинетичка енергија електрона одређена нивоом вакуума. Разлика између ова два нивоа представља радну функцију спектрометра,  $\Phi$ .

Расподела електрона по енергијама се добија тако што се емитовани фотоелектрони помоћу система екстракционих сочива фокусирају и упућују на улазни отвор анализатора где се излажу закочном електричном пољу које током експеримента линеарно расте од нуле до максималне енергије једнаке или веће енергији кваната снопа X-зрачења. Тако сви електрони из очекиваног интервала енергија у једном тренутку добијају потребну енергију за пролазак кроз анализатор и детектовање мерењем јачине струјног сигнала детектора (Nemen 2014).

Помоћу тако добијених електронских енергијских спектра може се извршити квалитативна анализа на основу положаја максимума интензитета фотоелектрона (слика 3.8). Мерењем кинетичке енергије електрона и са познатом вредношћу радне функције спектрометра, могуће је одредити енергије везе електрона у различитим унутрашњим нивоима и поднивоима омотача у атому као и енергију спољашњих (валентних) електрона који учествују у хемијским везама (Слика 3.9). Дакле, ако се узорак озрачи фотонима познате енергије, могу се одредити енергије везе електрона мерењем њихове кинетичке енергије (Friedbacher et al. 2011; Van der Heide 2011). Како је енергија везе валентних електрона позната карактеристика елемената, анализом фотоелектронске емисије тј. поређењем спектра са табличним спектрима могуће је идентификовати елементат.

Број фотоелектрона у јединици времена  $I$  се одређује помоћу израза:

$$I = nf\sigma\theta P\lambda A\varepsilon \quad (3.3)$$

где је:

$N$  = број атома датог елемента у узорку

$f$  = флуks фотона упадних X-зрака

$\sigma$  = фотоелектрични попречни пресек атомске орбитале од интереса

$\theta$  = фактор ефикасности анализатора детектора (разлика углова упадних и емитованих зрака)

$P$  = вероватноћа формирања фотоелектрона у фотоелектронском процесу

$\lambda$  = слободни пут фотоелектрона у узорку

A = површина узорка са којих су фотоелектрони детектовани

$\epsilon$  = ефикасност детекције емитованих електрона

Мада је већина наведених параметара сложена функција, како испитиваних материјала тако и карактеристика анализатора, њихов производ се може исказати као константна вредност која се назива атомским фактором осетљивости S:

$$I = NS \quad (3.4)$$

одакле је број атома N (у  $1 \text{ cm}^3$  испитиваног узорка) пропорционалан интензитету фотоелектрона.

Уколико се у  $1 \text{ cm}^3$  узорка налазе две различите врсте атома a и b, њихов релативни однос је сразмеран односу интензитета њихових сигнала  $I_a$  и  $I_b$ :

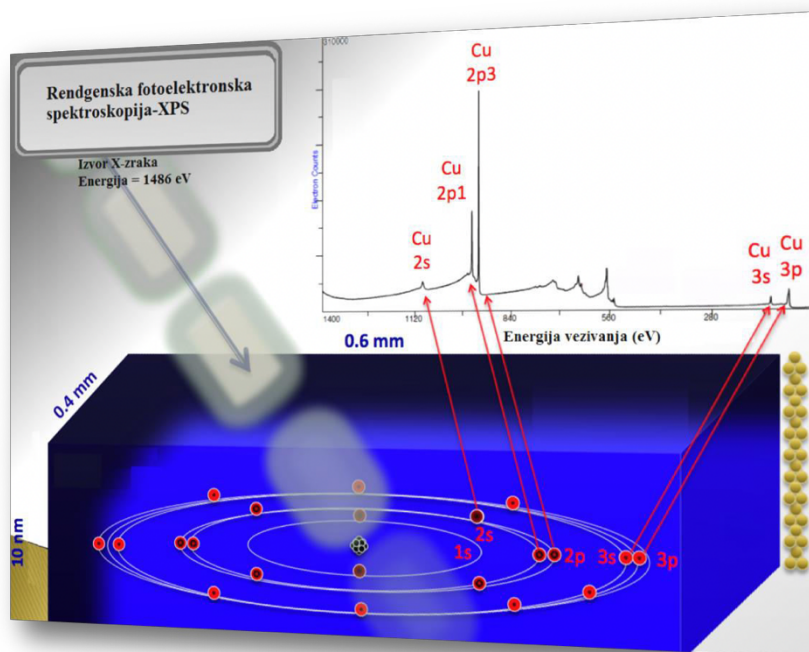
$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{\frac{I_a}{S_a}}{\frac{I_b}{S_b}} \quad (3.5)$$

одатле је молски удео, x, појединачног конституента испитиваног материјала, при чему је  $S_{a/b}$ , одређен на бази површине најизраженијих енергетских линија чистих материјала:

$$x_a = \frac{\frac{I_a}{S_a}}{\frac{I_a}{S_a} + \frac{I_b}{S_b}} \quad (3.6)$$

Када се испитивани елемент нађе у саставу неког хемијског једињења, његов XPS спектар се мења због хемијског помака. До хемијског помака долази због измена електронске конфигурације услед формирања хемијског једињења или неке интеракције са другим атомима, због чега се мења енергија орбитале. Због тога је XPS једна од најбољих метода испитивања структуре електронског омотача и измена које се дешавају приликом формирања хемијских једињења. Типичан XPS спектар представља се као дијаграм броја детектованих електрона (y-оса) у односу на енергију везе регистрованих електрона (x-оса).

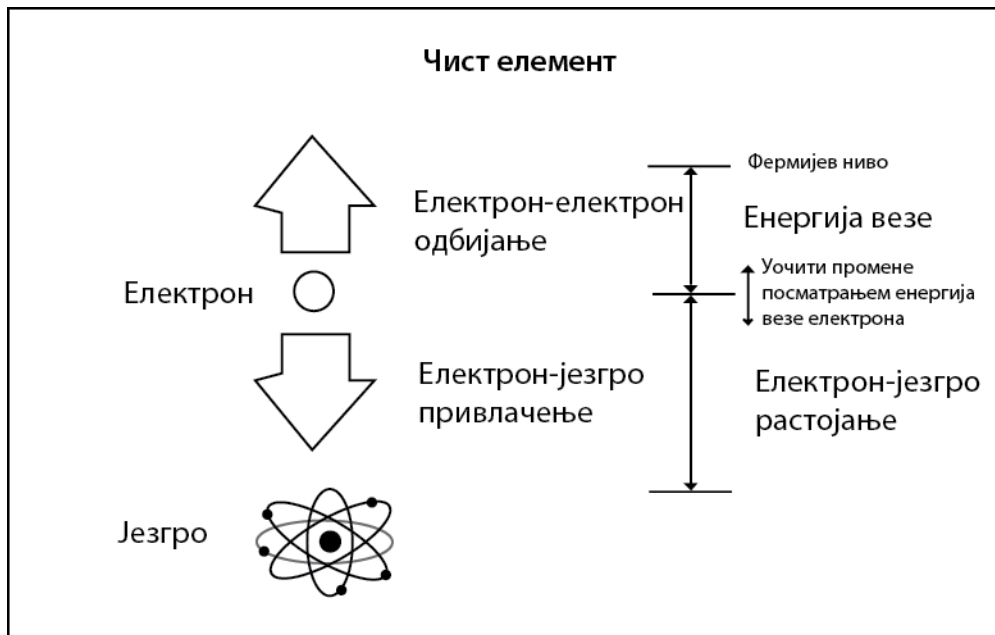
Сваки елемент производи карактеристичан скуп XPS пикова којима одговарају карактеристичне вредности енергија везивања, које директно идентификују сваки елемент који постоји у или на површини материјала који се анализира. Ови карактеристични пикови одговарају електронској конфигурацији електрона унутар атома (1s, 2s, 2p, 3s, итд.) (Jović 2017).



Слика 3.9 Графички приказ рада XPS уређаја (преузето из : Crist 2000; Jović 2017)

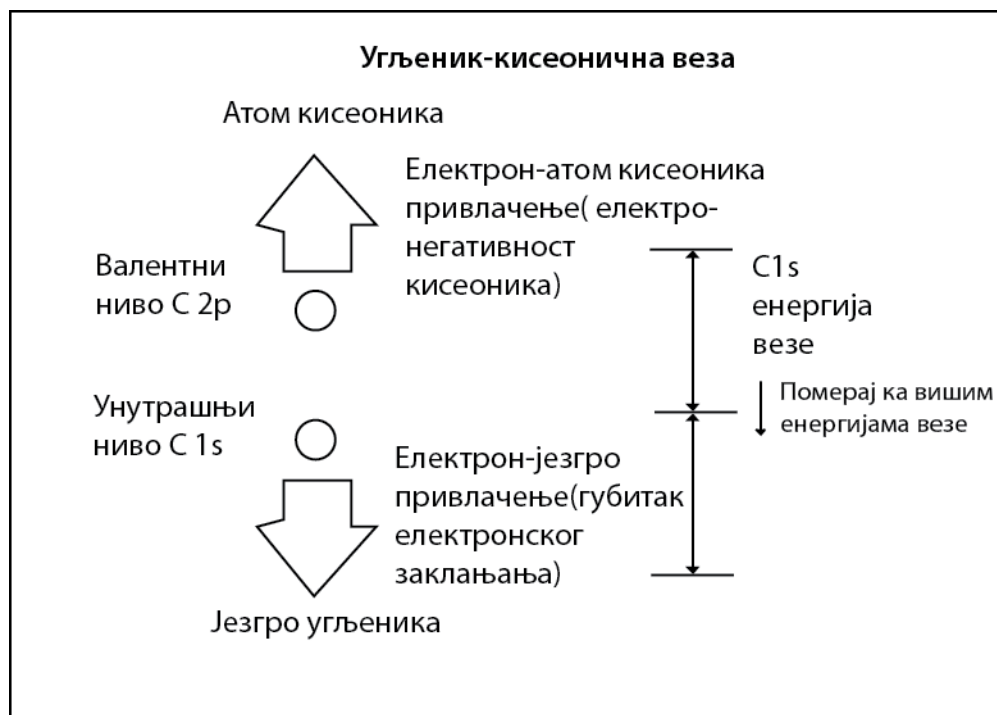
Како сваки атом има карактеристичну расподелу електрона у омотачу по енергијама, пикови у спектру енергија везе су карактеристични за сваки хемијски елемент. Због тога се XPS може користити за анализу хемијског састава површине узорка (Слика 3.10). Поред тога, тачна енергија везе је такође одређена и са хемијским окружењем сваког атома, што омогућава да се XPS анализом тачно квантитативно одреди хемијско једињење у чијем саставу се налази дати елемент (Слика 3.11).

Средњи слободни пут фотоелектрона унутар узорка је релативно кратак. То значи да, иако настају фотоелектрони на неколико микрона дубине у материјалу, само електрони из неколико првих слојева на врху узорка успевају да напусте површину материјала а да не буду реапсорбовани. Због тога је XPS изузетно осетљив на промене на површини и може се анализирати хемијски састав површинског слоја дебљине приближно 5-10 nm. Да би се одредио састав површине материјала користе се површине пикова са добијених графика енергија везе. XPS није осетљив на присуство водоника и хелијума, али се сви остали елементи могу детектовати (Friedbacher and Bubert 2011; Van der Heide 2011)



Слика 3.10 Квалитативна хемијска XPS анализа елементарног састава површине узорка (Nemen 2014)





Слика 3.11 Квалитативна и квантитативна хемијска XPS анализа једињења на површини узорка (Nemen 2014)

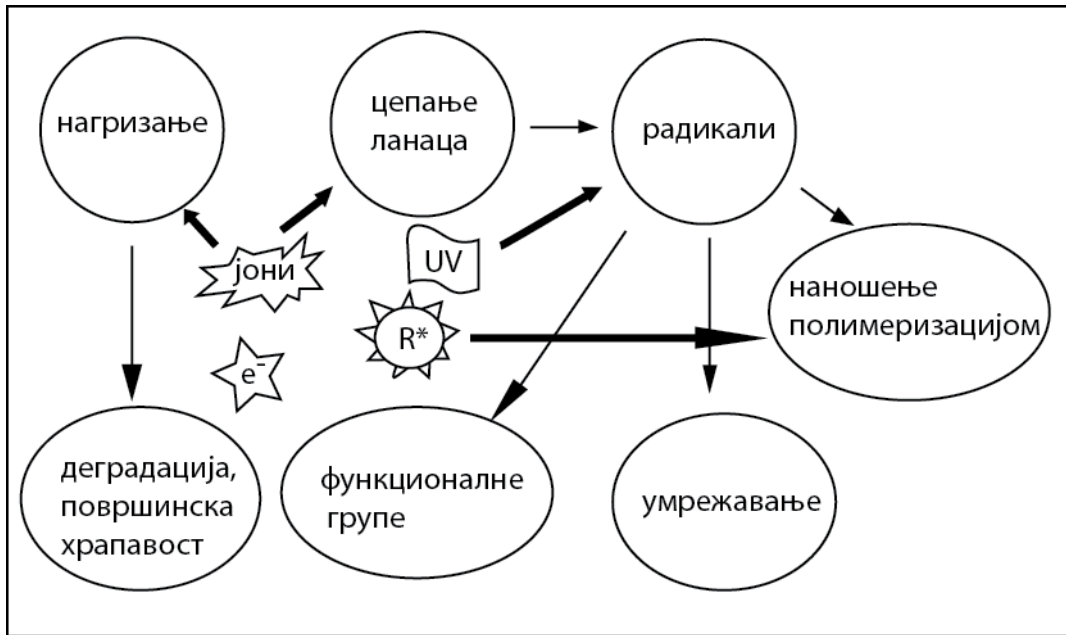
XPS се рутински користи за анализу неорганских једињења, металних легура, полупроводника, полимера, елемената, катализатора, керамика, боја, зуба, кости, медицинских импланата, био-материјала, вискозних уља, лепкова, јонски модификованих материјала итд. Ограничења која се јављају код примене XPS су граница одређивања, која се може досегнути ppm само у специјалним експерименталним условима, као и услови вакуума у којима се анализа узорака мора извршити, што представља проблем код анализе биолошких узорака. За све друге врсте узорака, XPS је ефикасна и недеструктивна метода која ће дати хемијске податке о површини било ког испитиваног материјала (Gunzler and Williams 2001; Jović 2017).

### 3.5 Реакције честица плазме са површином полимера

У плазми, реактивни елементи (позитивни и негативни јони, атоми, неутрالي, побуђени атоми и молекули, метастабилни, слободни електрони, слободни радикали, УВ зрачење итд.) који настају у процесима јонизације, цепања и екситације, доводе до хемијских и физичких интеракција између плазме и површине супстрата у зависности од услова у плазми као што су врста гаса, снага напајања, притисак, фреквенција, времена излагања итд. (Kan & Yuen 2006; Lieberman and Lichtenber 1994). Интеракције и ефекти модификације, у зависности од врсте гаса, су

ограничени на дебљину површинског слоја материјала до 10 nm (Sahin et al. 2002; Kan & Yuen 2006). За разумевање процеса до којих долази на граници између плазме и материјала, неопходно је познавање могућих реакција између различитих активних честица у плазми и површине третираног супстрата.

На слици 3.12 се могу видети механизми интеракције плазме са материјалом који ће бити детаљније објашњени.



Слика 3.12 Механизми интеракција на граници плазма-супстрат (Kan & Yuen 2006).

Модификација полимерних материјала у плазми има низ предности у односу на конвенционалне хемијске процесе јер представља чист и сув процес са многим еколошким предностима (Sahin et al. 2002; Morent et al. 2008; Nemen et al. 2019). Хемијске, морфолошке особине (топографија) и површинска енергија површине материјала се могу изменити третирањем у плазми и овај процес нема утицаја на унутрашњост полимерног материјала (Camargo et al. 2017; Poll et al. 2001). Хемијске промене на површини материјала настају када ексцитовани и енергетски јони, радикали, електрони и метастабилни бомбардују површину текстила или полимера при чему могу настати два главна типа интеракција (Слика 3.13):

- 1) цепање ланца на површини који доводе до процеса нагризања, чишћења и активације а који се добијају употребом тзв. неполимеризујућих гасова као што су хелијум, аргон, кисеоник, ваздух и азот (Слика 3.13) ;
- 2) плазмом индуквана полимеризација или калемљење, који се добијају употребом различитих полимеризујућих гасова који садрже угњеник, флуор или силицијум (Слика 3.13) (Kale & Desai 2011).

У обе врсте интеракције честица плазме са површином материјала од кључног значаја је носећи гас. Обично су носећи гасови у обе врсте интеракција инертни гасови (хелијум или аргон).

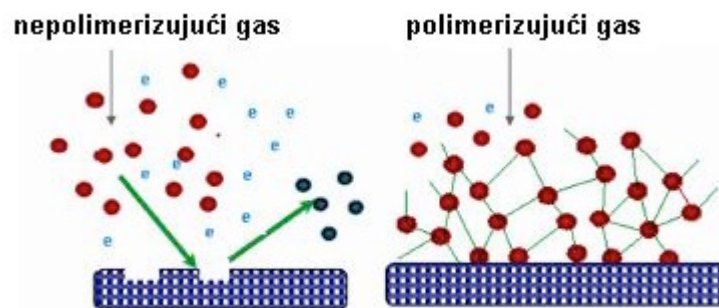
У зависности од врсте гаса, геометрије, временског облика напајања, брзине протока и других радних услова у плазми, добијају се и одговарајући ефекти на третираним материјалима, који се добијају преко различитих механизма интеракције плазме и текстилног материјала и који се генерално могу поделити на физичке и хемијске.

Физичке интеракције плазме са површином материјала су:

- 1) чишћење и нагризање (промене у морфологији и храпавости површине),
- 2) активација површине,
- 3) цепање ланаца(chain scission).
- 4) формирање радикала

Хемијске интеракције плазме са површином материјала су:

- 1) депозиција танких филмова на површину материјала (полимеризација)
- 2) калемљење (калемљење нових функционалних група, полимера и једињења на површину материјала)
- 3) функционализација



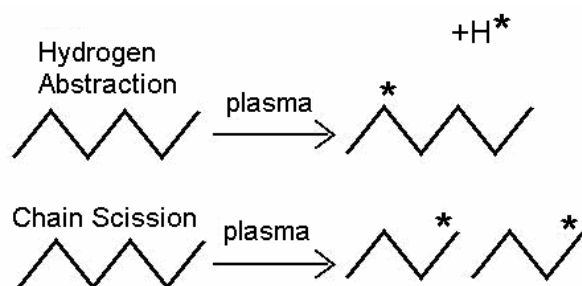
Слика 3.13 Шема интеракције неполимеризујућег и полимеризујућег гаса са површином материјала (преузето из Kale & Desai 2011)

На слици 3.13 приказан је принцип интеракције површине текстилних материјала и полимеризујућих и неполимеризујућих гасова.

### 3.5.1 Чишћење

Чишћење површина подразумева уклањање контамината (масноћа, прашине, честица, оксида, биолошких и хемијских агенаса) са површине супстрата. Хемијски поступак одмашћивања површина се углавном заснива на примени халогених растварача али се због штетних ефеката по околину развијају алтернативне методе при чему се плазма показала као врло погодна за дату примену. Нискотемпературне плазме омогућују чишћење материјала који нису отпорни на високе температуре. Иако механизам чишћења није јасно идентификован, претпоставља се да зависи од типа генератора плазме. Метастабилни енергетски атоми и молекули (азот, хелијум) изгледа да имају битну улогу у процесу уништавања контамината. Утицај температуре је занемарљив.

Процес чишћења код полимерних материјала доводи до издвајања водоника и формирања слободних радикала уз вишеструко цепање ланца (Слика 3.14), услед интеракције са јонима, слободним радикалима и електронима у плазми, док им се молекулска тежина довољно не смањи да се могу уклонити са површине најчешће у облику лако испарљивих једињења ( Sparavigna 2008).



Слика 3.14 Настајање слободних радикала дејством плазме. Плазма може да одвоји водоников атом из молекула полимера или може прекинути полимерни ланац (преузето из Sparavigna 2008).

### 3.5.2 Нагризање

Нагризање је поступак у коме се уклања слој материјала са површине супстрата. Процес може бити хемијски селективан, уклањајући једну врсту материјала док други материјали остану нетакнути. Нагризање може бити анизотропно, када се нагризање врши само у једном правцу. Нагризање плазмом је основни део технологије производње модерних интегрисаних кола. У зависности од врсте коришћеног гаса, фреквенције, притиска, и времена обраде у плазми, разликоваће се и брзина нагризања, униформност и селективност нагризања у супстрату (Lieberman and Lichtenber 1994). Посебно треба истаћи нагризање силицијума атомима флуора, који представља највише и најбоље проучавани процес у нагризању у плазми.

Процес нагрizaња се одвија кроз бомбардовање површине материјала високоенергетским честицама из плазме при чему долази до раскидања слабих ковалентних веза на површини полимера и уклањања површинског слоја влакна (Kartick et al. 2006; Sparavigna 2008). Због механизма нагрizaња на површини полимера долази до различитих морфолошких и топографских промена као што су повећање храпавости површине, формирање микропора и микропукотина. Селективно нагрizaње настаје у зависности од локалне разлике у густини паковања макромолекула у кристалним и аморфним зонама у влакну при чему ће честице из плазме на њих различито деловати. После нагрizaња плазмом, електронским микроскопом се кристалне, гушће области, виде као светлија поља у тамној области која представља аморфне делове мање густине. У многим проучавањима процеса нагрizaња површине полимера у плазми закључено је да су аморфне области подложније дејству нагрizaња због слабијих структурних веза (Padhye et al. 1976; Friedrich & Gähde 1980).

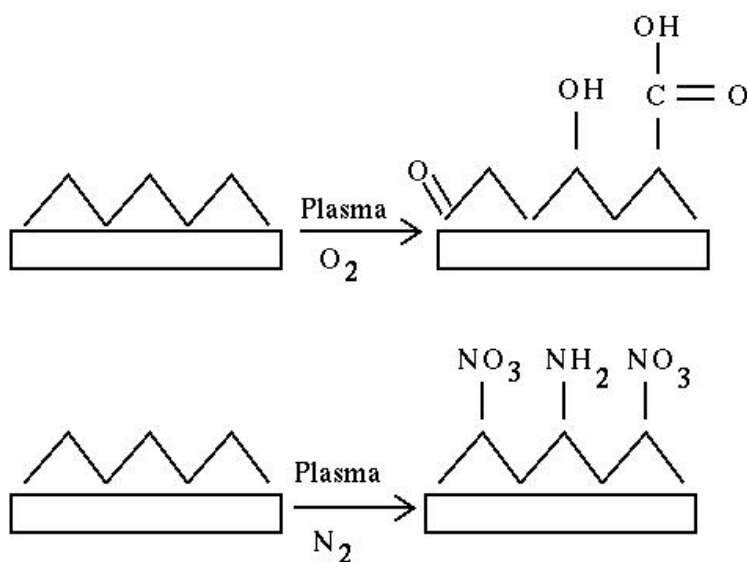
Енергија честица плазме мора да буде оптимална за селективно нагрizaње аморфних области влакна а без утицаја на кристалне области. Тако процес нагрizaња у ствари представља погодну визуелну методу за проучавање структуре полимера помоћу SEM. Ако су енергије честица сувише високе, губи се селективност у нагрizaњу и разлика између кристалних и аморфних области. Пораст времена нагрizaња утиче само на степен нагрizaња док селективност остаје непромењена. Облик површине: филм, влакно или прах, утиче на ефекат нагрizaња. За добијање SEM снимака, потребно је минимално време нагрizaња за визуелизацију опште структуре површине полимера нпр. око 5 min у плазми са кисеоником и око 15 min у плазми са азотом или аргоном (Wong et al. 1999). Нагрizaње се врши да би се потом нанео неки други материјал, метал, фарба итд. Брзина нагрizaња зависи од више параметара: компоненти плазме, природе супстрата, радних услова (снага, проток гаса, положај супстрата итд.) (Slepička et al. 2013, Riekerink 2001).

### 3.5.3 Активација

Процес замене функционалних група на површини полимера са хемијским групама или различитим атомима из плазме назива се активација. У процесу активације се у реакцијама површине влакана са слободним радикалима, електронима, јонима и ексцитованим молекулима гаса, цепају слабе ковалентне везе у полимерном ланцу или одвајањем атома водоника се стварају слободни радикали на површини влакана. Слободни радикали, као термодинамички нестабилни, брзо реагују са полимерним ланцем или другим слободним радикалима из плазме стварајући стабилне ковалентне везе при чему се формирају и нове функционалне групе као што су карбонилне, карбоксилне, хидроксилене, аминокиселине итд. (Wolf and Sparavigna 2010).

Активација се састоји у томе да се на површини материјала додају активне компоненте из плазме да би материјал добио жељене хемијске особине, пре свега променом његове слободне површинске енергије. Састав плазме утиче на особине површине третираног материјала. Активација површине се примењује ради припреме за метализацију, штампање, фарбање, лепљење итд.

Активација површине се одиграва кроз увођење нових функционалних група на површини влакна при интеракцији са гасовима који не садрже угљеник ( кисеоник, азот, азот-диоксид, амонијак и др.). Новоформиране функционалне групе могу послужити као активна места за везивање других једињења како би се влакнима обезбедила нова својства. Скоро свако влакно на површини полимера може бити модификовано у циљу добијања одговарајућих хемијских и физичких особина погодних за примену одређених постплазма поступака, чиме се значајно могу побољшати особине као што су, хидрофилност, хидрофобност, чврстоћа, еластичност, постојаност влакана а што је од великог значаја у производњи техничких тканина (Sparavigna 2008). На слици 3.15 графички је приказан пример активације површине заменом атома водоника у ланцу полимера са другим групама као што су O, OH, COOH, NO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, итд.



Слика 3.15 Пример активације површине заменом атома водоника у ланцу полимера са другим групама као што су O, OH, COOH, NO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, итд. (преузето из Sparavigna 2008)

### 3.5.4 Раскидање ланца (chain scission)

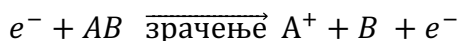
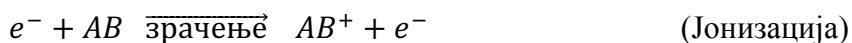
Раскидање ланца се дефинише као сваки догађај који доводи до деобе молекула полимера на два или више посебних делова. То се може догодити кроз непосредно прегруписавање скелета полимера на два посебна дела или посредно, губитком споредних група чему следи прегруписавање и стварање посебних молекула (Kan & Yuen 2006).

Оба процеса могу настати као резултат процеса нагризања у току третирања материјала у плазми. Прва реакција укључује бомбардовање површине јонима чија се енергија преноси на молекуле полимера. Затим долази до цепања веза и формирања радикала на површини супстрата што узрокује губитак масе и редуковање молекулске масе (Inagaki 1996).

### 3.5.5 Формирање радикала

Поред физичких промена, третирање материјала у плазми доводи и до промене у хемијском саставу површине полимера. Ове промене укључују формирање слободних радикала који затим омогућавају реакције као што су умрежавање у реакцији са реактивним честицама инертног гаса (CASING- cross-linking by activated species of inert gas), полимеризација површине калемљењем, као и увођењем функционалних група на површину полимерног материјала.

ESR (Electron spin resonance) анализа површине третираних материјала у плазми и после кратког времена излагања дејству плазме, показује формирање нових радикала. Нови радикали се формирају не само на крајевима ланца већ и у њиховој средини, из стабилних мономера, али и на бочним странама ланца са слабо везаним атомима, ван полимерног прстена тзв. „висећих веза“ које су погодне у процесу рекомбинације и умрежавања полимерних ланца (тзв. CASING ефекат). Образување радикала на одређеним местима у полимерном ланцу дешава се кроз процесе јонизације и ексцитације полимера услед електростатичких интеракција између брзих слободних електрона у плазми и орбиталних електрона у полимерима. Последица јонизације је раскидање веза у молекулима и формирање слободних радикала. Слично томе и ексцитација доводи до дисоцијације ексцитованих полимера при чему такође настају слободни радикали (Kan & Yuen 2006):



Ако су формирани радикали термодинамички нестабилни они се обично врло брзо рекомбинују. Стабилни радикали, ипак, остају у полимеру као хемијски активни. Ова активна места су „катализатори“ за следеће степене хемијских процеса као што су иницирање калемљења, умрежавања, или придруживање функционалних група (Inagaki 1996).

Као и код свих врста модификације површине плазмом, интензитет стварања слободних радикала је такође зависан од параметара плазме као што су врста гаса, супстрата и времена излагања. Састав супстрата такође има веома значајну улогу у формирању радикала и њиховој стабилности. Извршена су испитивања утицаја ових параметара, коришћењем различитих гасова, супстрата и времена излагања (Chen 1991; Sabharwal et al. 1993)

ESR анализа је показала да настаје изразити пораст у интензитету настајања радикала са порастом времена третирања у плазми (Sabharwal et al. 1993). Такође се уочава и знатна разлика у релативном интензитету слободних радикала за различите субстрате и гасове а за исто време излагања (180 s) у плазми, и то на основу следећег опадајућег низа : лан > памук > полинозни рајон > стандардни рајон > најлон 6 » PET и CF<sub>4</sub> > CO > Ar > N<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> (Табела 3.2).

Табела 3.2 Релативни интензитети слободних радикала насталих услед третирања влакана у нискотемпературним плазмама са различитим гасовима и константним трајањем третирања (180 s) (Chen 1991)

Гас у плазми	Лан	Памук	Полинозни рајон	Стандардни рајон	Најлон 6	PET
CF <sub>4</sub>	4.5	2.9	1.2	0.9	0	0
CO	3.2	2.9	0.8	0.4	0	0
Ar	1.9	1.4	0.7	0.3	0	0
N <sub>2</sub>	0.5	0.4	0.3	0.1	0	0
O <sub>2</sub>	0.1	0.3	1.0	0.1	0	0

Према релативним ниским интензитетима настајања радикала добијеним за гас кисеоник у поређењу са тетрафлуорометаном, може се закључити да кисеоник ствара нестабилне слободне радикале са кратким временом живота, који се брзо рекомбинују. Супротно томе, тетрафлуорометан формира стабилне слободне радикале у мрежи полимера (Chen 1991; Rodden 2005).

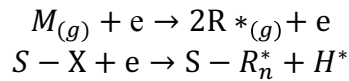
### 3.5.6 Полимеризација (депозиција)

Депозиција филмова се врши гасовима који у плазми реагују сами са собом, формирајући полимер и то директно на површини материјала који се третира. Гасови који се користе су метан, тетрафлуорометан и тетрафлуороетан. Плазмом индукована полимеризација се може дефинисати као процес стварања функционалних филмова који се директно наносе на површину материјала који се

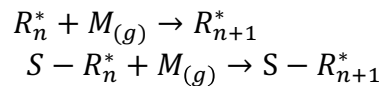


третира. Елементарне реакције које се јављају у току овог процеса укључује цепање молекула мономера, формирање реактивних места (радикала), и рекомбинације. Ови механизми прате сличне ступњеве као и у случају обичне полимеризације помоћу радикала укључујући и део ре-иницирања (Inagaki 1996).

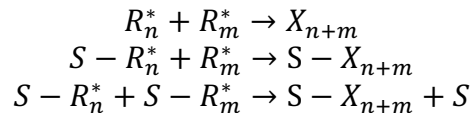
1. ступањ: Иницијација- Радикали се формирају у гасној фази и на супстрату који иницирају полимеризацију.



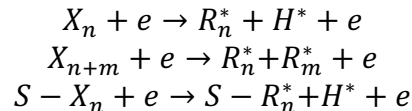
2. ступањ: Ширење- Континуални раст полимерног ланца кроз узастопно додавање молекула мономера и померање активног центра.



3. ступањ: Терминација- Последњи радикали у растућем ланцу нестају или се деактивирају кроз повезивање са другим ланцима.



4. ступањ: Реиницијација- стварање радикала на нанетим полимерима активацијом електронима, јонима и радикалима.



Где је  $M_{(g)}$  = гасни мономер,  $R^*$  = радикал,  $S$  = површина супстрата,  $X$  = мономерни или полимерни сегмент.

Иако се плазмом иницирани механизми одвијају по истом редоследу као и конвенционални процеси завршне обраде површина полимерних материјала, ипак између њих постоје значајне разлике. Прва и главна разлика је у једноставности процеса са плазмом.

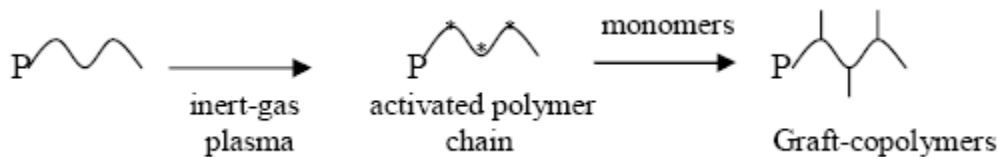
Процес се састоји од свега неколико степена у преради и веома је погодна алтернатива конвенционалним методама обраде полимера пре свега јер не загађује животну околину. Такође, добијени полимер у процесу обраде површине полимера плазмом се разликује од полимера који настаје из конвенционалних начина завршне обраде. Особине филмова насталих дејством плазме нарочито зависе од параметара плазме, снаге напајања и притиска, које директно утичу на цепање мономерних једињења. Многа изучавања су показала успешне резултате у коришћењу водоник-

угљеничног и флуоро-угљеничног гаса у плазми за полимеризацију површине материјала. Ипак, развитак савремене технологије полимеризације у реакцији са плазмом је ограничен због одвијања споредних реакција, које се дешавају упоредо са главним процесом. Због константног бомбардовања честицама плазме, активни центри се стварају у ланцу полимера што може довести и до разарања молекула, умрежавања, секундарног калемљења, као и везивања слободних радикала (Kan & Yuen 2006).

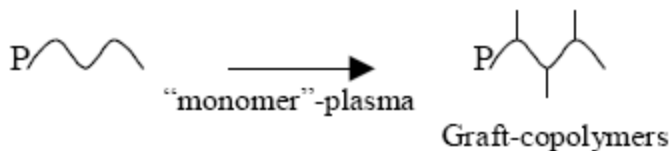
### 3.5.7 Калемљење

Калемљење помоћу плазме, које се често назива и калемљење-полимеризација плазмом, се може одвијати путем два механизма (Simionescu and Denes, 1980):

- (1) Калемљење се врши тако што се материјал прво третира инертним гасом где долази до стварања слободних радикала на површини материјала тј. активирања површине полимера, након чега се материјал изложи винил мономеру који се затим полимеризује и калем се на површину супстрата. Овај механизам калемљења дат је на слици 3.16 а.
- (2) Директно калемљење обичних или неконвенционалних мономера под „мономер“-плазма условима (Слика 3.16 б).



a)



б)

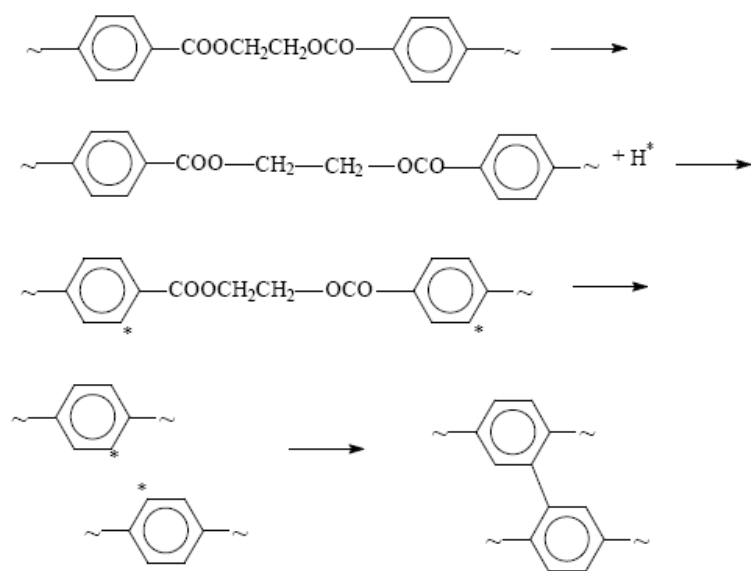
Слика 3.16 Механизми калемљења мономера на плазмом активiranу површину( преузето из Kan & Yuen 2006).

Мономери који се најчешће користе су акрилна киселина, акриламид, акрилонитрил, итд. За разлику од предходног механизма калемљења на површини полимера у плазми, овај механизам укључује истовремени комбиновани утицај плазме и гасовитих мономера на површину полимера, при чему се користи мешавина радног гаса и гасовитих мономера (Simionescu and Denes 1980; Kan & Yuen 2006).

Обе технике су показале велике предности у односу на конвекционално калемљење јер омогућују коришћење широког спектра различитих хемијских једињења који се могу употребити као мономери, затим наношење различите дебљине слоја мономера, и ограничено разарање. Zubaidi and Hirotsu (1996) су изучавали калемљење различитих хидрофилних мономера, укључујући акрилну киселину на различита природна и синтетичка влакна. Проучавали су ефекат промене гаса, супстрата и времена излагања на ефикасност калемљења. У њиховом раду, ефикасност калемљења за већину супстрата расте са временом излагања. Ако се у процес укључи и кисеоник, смањује се пораст ефикасности калемљења због деактивације слободних радикала у полимеру. Такође је уочен пораст јачине кидана за пређе које су третиране процесом калемљења са NiPAAm, улед спајања фибрила помоћу калемљења у полимеру.

### 3.5.8 Умрежавање (cross-linking или CASING)

Умрежавање настаје када се два молекула полимера споје у један велики молекул/мрежу и на слици 3.17 је приказан овај механизам за PET. Умрежавањем се могу постићи боље механичке особине, смањити растворљивост, променити тачка топљења, и повећати отпорност на корозију, што су често жељене особине (Clough and Shalaby 1996).



Слика 3.17 Механизам умрежавања код РЕТа рекомбинацијом арил радикала који су настали одвајањем атома водоника из бензеновог прстена (преузето из Kan & Yuen 2006).

У процесима обраде у којима се користи плазма, ова техника се назива CASING (Crosslinking via Activated Species of Inert Gases), (Schonhorn et al. 1967; Inagaki 1996), и састоји се у формирању умрежених слојева са високом енергијом кохезије услед интеракције површине и плазме са инертним гасом (Vidaurre et al 2002). CASING ефекат је један од првих уочених ефеката на површини полимера после третирања у плазми са племенитим гасовима (He или Ar), који су ефикасни у стварању слободних радикала али не уводе нове функционалне групе из гаса. Јони или фотони вакуумског ултравиолетног зрачења, који се сударају са молекулима полимера могу да раскину C-C или C-H везе, и тако настали слободни радикали могу само да реагују са другим радикалима на површини или са другим ланцима молекула полимера и такве везе су веома стабилне. Ако је ланац полимера покретљив, или ако радикали могу да се крећу, може доћи до рекомбинације, незасићења, гранања и умрежавања. Сви ови процеси доводе до стварања кохезивног слоја на површини полимера, који јој повећава отпорност на топлоту и јачину везе. Показано је да овај ефекат може настати и третирањем полимера и у кисеоничној плазми, али је тако настали слој много тањи и мање чврст и отпоран, услед истовременог настанка ефекта нагризања површине (Wertheimer 1993).

У току третирања полимерних материјала у плазми, оба процеса, цепање ланца и умрежавање се одвијају насумично и истовремено. Доминација једног од процеса зависи ће од структуре полимера и степена кристалности, температуре и састава гаса. Ако је прицес цепање веза/нагризање доминантан, онда ће доћи до разарања физичких особина и полимер може постати неупотребљив. Из овог разлога,

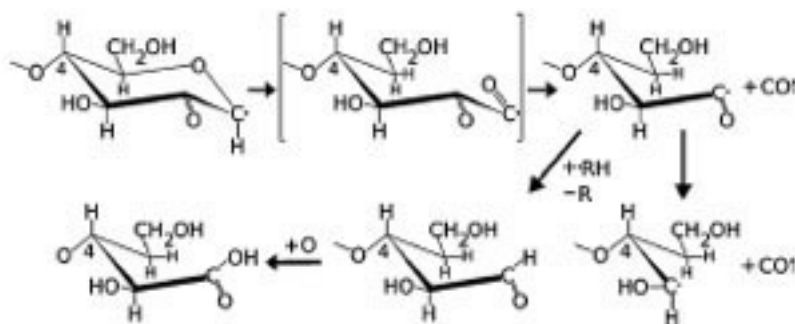
мора се постићи тачно одређена равнотежа у контроли ова два супротстављена процеса (Clough and Shalaby 1996; Kan & Yuen 2006).

Овај ефекат је детаљно показан на примеру умрежавања PETA у хелијум/кисеоник плазми (Placinta et al. 1997). Повећање концентрације кисеоника, умањује одвијање процеса умрежавања. Наиме, присуство кисеоника доводи до реакција цепања веза, које спречавају одвијање процеса умрежавања. Оптичка емисиона спектроскопија је такође показала смањење присуства метастабилног хелијума као последицу пораста кисеоник, што такође утиче на спречавање процеса умрежавања молекула полимера. У циљу контролисања овог процеса, концентрација кисеоника у радном гасу мора бити ограничена на свега неколико процента. Мали додатак кисеоника, ипак, може зауставити процес старења, због његове способности функционализације површине (Placinta et al 1997).

### 3.5.9 Функционализација

Функционализација површине третирањем површина у плазми настаје услед хемијских интеракција између гасовитих једињења у плазми и активираних радикала на површини супстрата. Из тог разлога, функционализација директно зависи од врсте радног гаса. Коришћењем инертног гаса као што су хелијум или аргон, до функционализације и модификације површине ће доћи путем стварања хемијски реактивних једињења на површини полимера под утицајем зрачења из плазме. Иако хелијум има изразити утицај на морфологију површине услед нагризања, директна реакција хелијума са површином изостаје. Као резултат тих процеса, раскинути полимерни ланци на површини ће се рекомбиновати и формирати нове структуре, ограничавајући тако настанак нових функционалних група (Слика 3.18). У случају када се за формирање плазме користи реактивни гас као што су кисеоник, угљен диоксид и флуороугљеник, долази до процеса додавања одређене количине атома и молекула на површину полимера. Код већине полимерних субстрата третираних у кисеоничној плазми, доћи ће до уочљивог пораста односа кисеоника према угљенику (O:C) због увођења нових кисеоничних функционалних група на површину полимера. Ове групе укључују поред осталих и –ОН и –COOH, –CO-, -C=O, -C-O-O-, O-COO- групе, што значајно повећава површинску енергију субстрата (Hua et al. 1997, Sahin 2008).

На сличан начин, полимери третирани у гасу са флуором као што је CF<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> показале повећање односа флуора према угљенику (F:C) због увођења флуорних једињења на површину полимера (Shi 1999; Sahin et al. 2002).



Слика 3.18 Механизам оксидације целулозе формирањем алдехидних и карбоксилних група.

У оба случаја, уведене нове функционалне групе зависе директно од радног гаса и његових активних компонената. Увођењем нових функционалних група у молекуле полимера могу се добити нове особине третираних површина које се захтевају за примене у различитим областима. Једна од често испитиваних особина је и способност квашења или хидрофилност (хидрофобност) материјала, која представља и једну од метода испитивања ефикасности третирања материјала у плазми. Да ли је површина хидрофобна или хидрофилна одређује се мерењем контактнег угла између третиране површине и капљице воде (Kale & Desai 2011; Calvamontes et al 2011; Vosmanska et al 2014; Kolarova et al. 2013; Ventura et al.2016).

### 3.5.10 Старење

Старење је процес који настаје после третирања текстилних материјала у плазми при чему долази до нестајања добијених позитивних ефеката у материјалу. Стајањем материјала на ваздуху после третирања у плазми, долази до интеракције активираних површина са честицама из ваздуха при чему настају нове функционалне групе на површини материјала. Поред тога дешавају се и миграције молекула у третираној површини, реорјентације, ротације и дифузије краћих ланаца оксидисаних молекула према унутрашњости материјала услед тежње за смањењем површинске енергије. Такође се дешавају и процеси рекомбинације насталих функционалних група и радикала на површини материјала.

Услед свих ових процеса, добијени позитивни ефекти треторањем материјала у плазми нису трајни и нестају после одређеног времена што није пожељно у индустријским процесима предтретмана површине текстилних материјала у циљу побољшања њихових физичко-хемијских особина (Pascual et al. 2008; Kale & Desai 2011).

Тако се на површини материјала са повећаном хидрофилношћу услед дејства плазме, стајањем на ваздуху поново јавља хидрофобност (Zemljić et al. 2009). У неким испитивањима је овај контраефекат спречен тако што је материјал после третирања у плазми одложен у воду у току 24 h (Weikart and Yasuda 2000).

Утврђено је да се у неким случајевима ефекти старења могу смањити чувањем на ниској температури (Piao et al. 1991) и у кисеонику. Већи степен кристалности и нижа температура чувања, може успорити процес старења редукацијом покретљивости ланаца молекула полимера (Brennan et al. 1991). Брзина старења може бити много спорија за знатно умрежене молекуле полимера што такође смањује њихову покретљивост у супстрату (Yasuda et al. 1981).

Тakoђе је утврђено је да се ефекат старења може делимично спречити или успорити помоћу комбинованих третмана у плазми, тако што ће се користити, прво плазма у инертном гасу (He, Ar) а затим плазма са реактивним гасом (Radu et al. 2001).

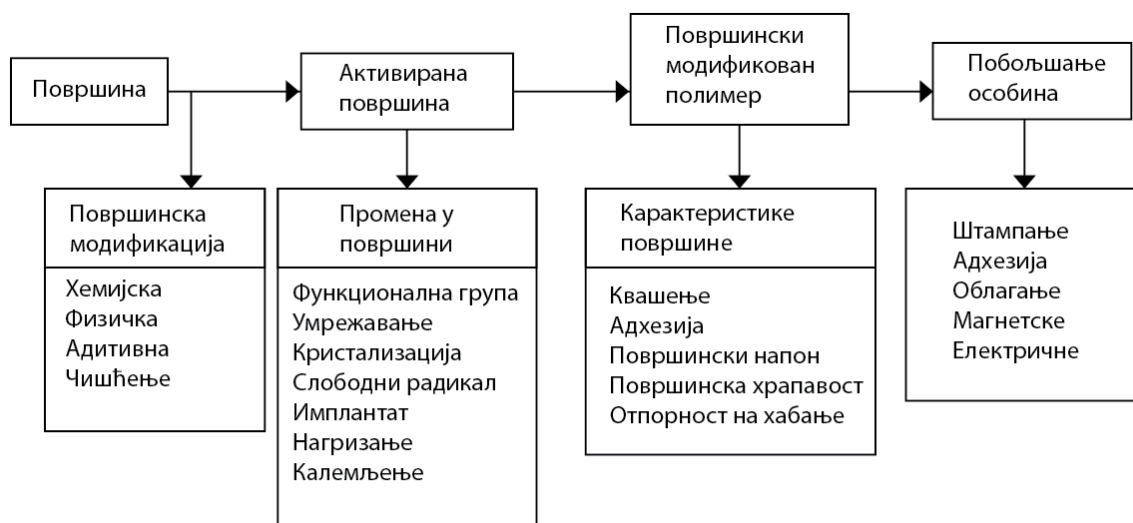
Из предходног излагања се може закључити да природа интеракција плазме и површине материјала, између осталог зависи и од радног гаса и конфигурације уређаја за добијање плазме. Због тога ће у даљем излагању посебна пажња бити посвећена анализи процеса који се дешавају приликом интеракције RF плазме са инертним гасом аргоном и површине целулозних текстилних материјала, који су између осталог предмет изучавања у овој тези.

## 4. Модификација површине полимера

Модификовање особина, у науци о материјалима, обично подразумева завршни поступак обраде у процесу производње текстилних материјала, којим се мења одређено квантитативно или квалитативно својство материјала, потребно за примене тих материјала у разним областима науке и технике. Модификовање се врши помоћу различитих поступака, како хемијских тако и физичкохемијских, кроз физичке односно хемијске интеракције текстилних материјала са средствима за модификовање. Примери особина текстилних материјала које се модификују су, отпорност на гужвање, ватру, прљање и флеке, воду, микроорганизме и инсекте, светлост, топлоту и хладноћу, скупљање, загађиваче из ваздуха, хемијска средства, временске прилике (ветар, киша, ниске или високе температуре), електромагнетно зрачење, УВ зрачење, статичко наелектрисање, буку (Vigo 1994).

Кроз ове интеракције мења се хемијски састав, морфологија површине и површинска енергија. Када се мења хемијски састав, односно када се уводе нове функционалне групе онда се говори о функционализацији као о једном од поступака модификовања.

На слици 4.1 приказане су различите врсте поступака модификације површине полимера и њихови ефекти.



Слика 4.1 Утицај разних начина модификације површине на особине полимера (Rodden 2005)

Поступци модификовања текстилних материјала се могу генерално поделити на:

- Мокри хемијски поступци, који подразумевају хемијске реакције на површини влакна, као што су белјење, оксидација, депозиција једињења на површину материјала, сол-гел поступци, ензимско модификовање, модификовање функционалним наночестицама итд;



- Суви поступци као што су модификовање плазмом, модификовање УВ зрачењем, модификовање ласером, топлотна обрада и други.

Модификовање се обавља са циљем чишћења, активације и функционализације површине полимера као и за добијање нових својстава материјала која су потребна за примену текстилних материјала у разним областима (Kramar 2015) .

Целулоза је, због своје реактивности, погодан супстрат за модификовање и добијање нових материјала за специјалне примене. Један од најшире коришћених и најзначајнијих поступака модификовања целулозних материјала је функционализација поступцима оксидације тј. увођењем нових кисеоничних функционалних група у целулозно влакно (Praskalo 2010). За функционализовану површину целулозних влакана могуће је везати биолошки активне препарате и тиме добити нове функционалне целулозне материјале (Kramar 2015)

Ови процеси, ипак, укључују разне хемикалије, од којих су неке веома токсичне за људе и штетно утичу на животну околину. Додатни проблем је и у деградацији или оштећењу третираних материјала. У последње две деценије се испитују нови начини модификација материјала који не зависе од хемијских процеса. Један од новијих метода, која представља сув процес, је третирање текстилних материјала у плазми (Kale & Desai 2010; Danmei Sun 2016). Третирањем материјала у плазми не само да се елиминише употреба мокрих процеса, већ се добијају јединствене особине третиране површине. Неке од модификација особина материјала укључују: хидрофилност/хидрофобност, храпавост, калемљење, отпорност на пламен, микробе, хабање, прљање, као и једноструку и вишеструку функционализацију површине (Wolf 2010; Kale & Desai 2010; Sparavigna 2008 ; Morent et al. 2007; Shah 2013).

Због све већих еколошких захтева, који искључују употребу штетних хемијских једињења у процесу обраде и добијања текстилних материјала, процес модификовања материјала плазмом добија све већи значај у текстилној индустрији (Shishoo 2007; Kale & Desai 2010, Kan & Yuen 2006; Borcia et al. 2011).

У наредном поглављу биће представљен један од најзначајнијих сувих поступака модификовања целулозних текстилних материјала, модификовање плазмом, који се свакодневно усавршава и унапређује, а који је и део испитивања ове докторске дисертације.

#### 4.1 Модификација површине целулозних текстилних материјала у плазми

Третирање материјала у плазми у неколико последњих деценија као и хемија хладне плазме се користе за модификовање површина различитих материјала, нарочито полимера, помоћу разних једињења у гасовитом стању (Chuanwei & Hamad

2013). Примена ових метода на целулозним материјалима је започела са побољшањем квашења памука (Venerito et al. 1981) и адхезије између папирних ламината и полиолефина (Westerlind et al. 1987). Carlsson and Strom(1991a,б, 1995) су проучавали утицај третирања у водоничној и кисеоничној хладној плазми на два целулозна материјала, први је филтер папир од чисте целулозе, други је немасни папир са доста високим садржајем дрвене смоле. Они су закључили да водонична плазма редукује хидроксилне групе на целулози при чему се формирају материјали мале молекулске тежине. Способност квашења водом код чисте целулозе се смањила, али у папиру са високим садржајем смоле на површини, способност квашења се побољшала. Способност квашења се код немасног папира побољшала третирањем у кисеоничној плазми услед оксидације и редуковања површине.

Плазма се такође може користити за стварање слободних радикала на површини целулозе, који затим могу служити за иницирање калемљења полимера. Помоћу електронске спинске резонанције (ESR), је проучавано стварање слободних радикала у јути третираној у аргон плазми при чему је утврђено да су створени слободни радикални делови полимерних ланаца нестабилни и да се брзо засићују у атмосферским условима (Sabharwal et al. 1993). Они су пронашли да је лигнин главно место формирања слободних радикала и да је 2–3 min третирања довољно да се максимално повећа стварање слободних радикала и избегну реакције пригушења. Количина створених слободних радикала се драстично смањила за мање од минуте излагања атмосферским условима, што указује да би следећи степен, полимеризације калемљењем инициран слободним радикалима требао да се одвија у инертном гасу или у вакууму. Felix et al. (1994) су модификовали целулозна влакна у плазми и открили да иако третирање површине није потпуно, оно је ефикасно за контролисано одржавање равнотеже кисело/базних реакција на површини влакна. Модификована влакна су затим употребљена у смеси са полистиреном, хлорисаним полиетиленом и полипропиленом као базом, киселином и неутралном супстанцом респективно. Пожељне кисело/базне реакције су произвеле побољшање механичких особина и повећале су температуре тачке фазног прелаза стакленог комозита. Ове реакције нису имале утицај на полипропиленски композит. Третирање у хладној плазми је један од најбољих метода за креирање тражених површинских структура и карактеристика на скоро свим полимерним супстратима и то из следећих разлога( Denes et al. 1997):

- Третмани хладном плазмом су суви процеси и захтевају веома малу количину почетних супстанци, плазма индукује хемијске и физичке интеракције на самој површини узорка ( око 100 Å);
- Захваљујући високим енергијама створених честица у плазми све хемијске везе на површини материјала могу бити раскинуте без обзира на природу полимерног супстрата;
- У контролисаним условима и у зависности од врсте гаса као и других параметара плазме, могу бити модификоване и морфолошке и хемијске особине супстрата;

- Реакције дериватизације површине (калемљење) могу бити секундарно покренуте активацијом површине супстрата третирањем у плазми;
- Плазма процеси су еколошки повољни (Sahin et al. 2002).

Функционализација површине неорганских и органских полимерних супстрата може се извршити излагањем површине полимера утицају плазме са неполимеризујућим гасовима, као што су кисеоник, халогени елементи, инертни гасови, амонијак, сумпор диоксид, итд. Ови дисосујући или недисосујући (инертни) гасови у плазми се везују за функционалне групе на површини супстрата формирајући нове молекулске структуре или/и стварајући активне делове тј. слободне радикале на површини третираног узорка. У зависности од новонасталих слојева на површини материјала третираних у плазми, даље се примењују одговарајући хемијски процеси у лабораторијским условима или у предходно креираним реактивним условима околине као што је накнадно калемљење у присуству мономерних деривата (плазма индукована полимеризација калемљењем). У току ових процеса на површини полимера се одвијају многобројни механизми цепања и рекомбинације веза у макромолекулима што доводи до стварања макромолекулских мрежа на површини супстрата.

Сви ови процеси модификације могу створити одређене карактеристике површине као што су побољшање адхезије, хидрофилности или хидрофобности, хемијске инертности, отпорности на хабање, специјалне електричне особине, итд. Такође упоредо са овим појавама долази и до промене морфологије површине, што доводи до веће или мање промене храпавости у зависности од врсте гаса у плазми, експерименталних параметара и врсте примењеног процеса третирања.

Испитивања процеса третирања материјала у плазми су широко распрострањена при чему се користе вакуумски плазма системи, који стварају гасно пражњење на ниском притиску. Многе новине у употреби вакуумске плазме су детаљно проучене и документоване. Вакуумска плазма представља погодан начин за проучавање модификације површине, и оправдана је за серијско процесуирање малих количина узорака. Ипак, она није применљива за обраду на производним тракама у текстилним фабрикама. За примену у текстилној индустрији погодни су они плазма системи који се могу увести у процес производње без великог ремећења и промена првобитног производног система и који омогућава брзу и континуалну обраду. Идеални систем плазме је према томе онај који ради на атмосферском притиску а не у вакууму. Многобројни уређаји са плазмом на атмосферском притиску су до сад произведени за широки спектар примена, у текстилној индустрији, али технологија плазме на атмосферском притиску не омогућава одговарајуће моделирање плазме, тачну дијагностику плазме, као и разумевање механизма којима плазма интерагује са површином. Циљ ове тезе је боље објашњење и разумевање ових механизма интеракције честица плазме са површином материјала а услед којих долази до промена акустичких особина материјала.

Текстилна индустрија је у сталној потражи за иновативним методама у производњи за побољшање квалитета производа, који су у складу за еколошким захтевима. Поступци модификовања површине материјала у плазми имају извесне предности,

зато што се њима могу модификовати особине површине инертних материјала помоћу еколошки прихватљивих уређаја. За фабричке услове, третмани у хладној плазми захтевају поуздане и велике системе. Овакви системи су данас доступни и примена физике плазме за индустријске потребе је у наглом успону (Sparavigna 2008; Morent et al. 2007). На површини текстилних материјала, дешавају се три главна ефекта у зависности од услова третирања: чишћење, повећање микрохрапавости (антипилинг завршна обрада вуне), и стварање радикала за добијање хидрофилних површина. Полимеризација површине текстилних материјала у плазми, која представља наношење чврстих полимера са одговарајућим особинама на текстилни супстрат је у развоју. Предност ових третмана у плазми је да је утицај модификације ограничен на горње слојеве супстрата и они не мењају особине материјала у целини. У овој тези ће бити представљени резултати утицаја модификације целулозних текстилних материјала (памука, конопље и њихових мешавина) у хладној плазми са инертним гасом аргоном, на њихове акустичке особине.

#### 4.2 Модификација целулозних влакнастих материјала третирањем у RF плазми са аргоном

Као што је већ предходно речено, третирањем текстилних материјала у плазми могу се модификовати њихове многе физичке, хемијске и морфолошке особине као што су: способност квашења (хидрофилности/хидрофобности), способност адхезије, тј. способност интеракције са другим једињењима, способност бојења и штампања, депозиције функционалних слојева, полимеризације, чишћења површине, дезинфекције и стерилизације, чврстоћа влакна, еластичност влакна, отпорност на смицање и истезање влакна, угао квашења, пропустљивост вадуха, храпавост као и хемијски састав, хемијска реактивност њихових површинских слојева (Choudhary et al. 2018; Kale & Desai 2010; Kartick et al. 2006).

У малом броју истраживања се показало да се третирањем текстилних материјала у плазми (јута, кенаф, полиестер) могу побољшати и њихове акустичке особине (Youngjo & Gilsoo 2010) што је централни предмет изучавања у овој тези. Такође, циљ овог рада је и детаљније упознавање односа између структуре и карактеристика полимера и механизма интеракција до којих долази на граници плазма-полимер, на молекулском нивоу, а које доводе до добијања одговарајућих акустичких особина целулозних текстилних материјала потребних у различитим областима технологије и индустрије. У предходном излагању је наведено да се хидрофилност површине може знатно побољшати третирањем материјала у плазми са неполимеризујућим гасовима. Третирањем материјала у неполимеризујућим плазмама доводи до формирања слободних радикала у молекулима полимера, а који су покретачи неких од процеса на површини као што су: умрежавање, функционализација и деградација а који утичу на разне физичке, хемијске и морфолошке особине третираних материјала. Гас аргон је један од најчешће коришћених неполимеризујућих гасова у технологији обраде материјала у плазми (Vidaurre et al. 2002; Slepicka et al. 2013; Cullen & Milosavljevic 2015; Kale & Desai 2010).

Главна употреба аргона је у индустрији полупроводника у процесу наношења танких филмова на површину субстрата, предтретману површине у процесу чишћења субстрата и за побољшање адхезионих карактеристика полимера. Инертни гас као што је аргон у плазми такође може служити и као разређивач других гасова или у процесу познатом и предходно наведеном као CASING (cross-linking by activated species of inert gases)(Kan & Yuen 2006; Vidaurre et al. 2001). Аргон је такође веома погодан елемент у дијагностици плазме због оштрих спектралних линија у његовом оптичком спектру. Плазма са чистим аргонем се употребљава у процесима третирања материјала када је потребно спречити оксидационе процесе (Grace and Gerenser 2003; Cullen & Milosavljević 2015).

Поред тога за третирање целулозних текстилних материјала у плазми, а у циљу добијања одређених површинских карактеристика и структура најпогодније су нетермичке(хладне) плазме ( Rashidi et al. 2004; Kartick et al. 2006; Morent et al. 2007; Denes et al. 1997; Radetić et al. 2004) и то из следећих разлога:

- Ниже температуре процеса које су блиске собној температури омогућују третирање термички нестабилних материјала као што су полимери и не доводе до њиховог оштећења.
- Енергија слободних електрона у хладној плазми је довољна да раскине ковалентне и међумолекулске везе у молекулима полимера.
- Процеси третирања у хладној плазми су изузетно суви процеси са веома малом количином почетних материјала
- Плазма изазива хемијске и физичке модификације само на површини супстрата (око 10 nm) (а не и у самом материјалу).
- Еколошкој оправданости - процес обраде материјала плазмом минимално или уопште не загађује животну средину за разлику од хемијских мокрих процеса.
- Економској оправданости - потрошња енергија је у већини случајева мања него код конвенционалних поступака обраде материјала итд.

Негативни аспекти обраде матерјала плазмом су :

- Процеси се најчешће одвијају у вакууму, што повећава трошкове поступка.
- Тешко је контролисати количину функционалних група које настају на површини материјала.
- Пренос технологије процеса из лабораторијских у индустријске услове је компликован.
- Плазма процеси су изузетно сложени - тешко је доћи до сазнања о интеракцијама између честица плазме и површине материјала која су неопходна за одговарајућу регулацију фреквенције, протока гаса, снаге, притиска, времена обраде, температуре и геометрије реактора (Radetić et al. 2004).

Хладне плазме у електричном пољу настају када се слободни електрони, на ниском притиску у гасу, убрзавају помоћу електричног или електромагнетног поља до нивоа кинетичке енергије на коме могу настати процеси јонизације, ексцитације и цепања молекула у плазми. Као резултат, електрони, позитивни и негативни јони, неутрални атоми, молекули и њима одговарајуће ексцитоване честице, слободни радикали и фотони ће истовремено бити присутни у плазми. У зависности од природе почетног и трајног електричног или електромагнетног поља, пражњење може бити DC, ниско или високо-фреквентно, AC (нпр. радиофреквентно) и микроталасно. Основни унутрашњи параметри плазме су: средњи слободни пут (растојање које честица пређе између два узастопна судара), Дебајева дужина (карактеристични параметар који описује електрично заклањање/екранирање); потенцијал сваке наелектрисане честице је заклоњен електричним пољима суседних честица), температура плазме (средња кинетичка енергија трансляције честица у пражњењу), средња енергија електрона (електрони у хладној плазми имају специфичну расподелу електрона по енергијама која се најчешће описује *Druvesteun* и *Maxwellian* функцијама расподеле) (Denes et al. 1997). Унутрашњи параметри плазме су зависни од спољашњих параметара плазме: притиска, електричне снаге напајања електрода, фреквенције електромагнетног поља, и они карактеришу пражњење и експерименталне граничне услове за настајање плазме као и природе интеракција на граници плазма-супстрат у процесима третирања површина материјала у плазми.

За модификацију и функционализацију различитих површина, термички нестабилних материјала, као што су полимери и биоматеријали, најчешће се користе нетермичке (хладне) плазме на атмосферском притиску или на ниским притисцима (Cullen & Milosavljević 2015; Sahin et al. 2002).

Нетермичке (хладне) плазме, се дефинишу као плазме са малим степеном јонизације гаса. Интеракције нетермичке плазме са површином материјала је предмет интензивног изучавања много деценија уназад. Разумевање физике процеса интеракција на граници површина-плазма је постало од примарног значаја. Дубина домета утицаја различитих процеса на површину третираног материјала се креће у опсегу од 1 nm (функционализација) до 10–100 nm (нагризање), све до 1 $\mu$ m за превлаке (Cullen & Milosavljevic 2015).

Показано је да постоји директна повезаност између дубине продирања утицаја плазме у структуру материјала и притиска у плазми. Од притиска у гасу који је примењен у процесу третирања материјала у плазми, зависи средњи слободни пут честица у плазми од кога зависи и степен интеракције честица плазме са површином влакана у материјалу. Утврђено је да је за оптимални утицај плазме на материјал који се третира и продирање честица плазме у унутрашњост структуре материјала потребно да примењени притисак у плазми буде од 1 до 100 mbar (Poll et al. 2001).

У пракси се различити процеси преклапају, или се одвијају истовремено, нпр. чишћење може укључивати и наношење филмова (*sputtering*) или функционализацију, док нагризање може настати заједно са депозицијом и/или са наношењем филмова.

За модификацију површине целулозних влакнастих текстилних материјала, најчешће се користе нискотемпературне плазме са тињавим пражњењем (*glow discharge*), при

ниским притисцима, при чему је у случају диелектричних материјала какви су и полимерни текстилни материјали, обраду неопходно вршити у временским променљивим електричним пољима као што су то нпр. радиофреквентне (RF) плазме које могу бити капацитивно или индуктивно спрегнуте са напајањем (Chabert et al. 2011; Morent et al. 2008; Kan & Yuen 2006; Radetić 2004)

У поређењу са процесима третирања у DC плазми, процес модификације површине у RF плазми може се ефикасно одвијати на много нижим притисцима, што снижава потрошњу гаса и енергије (Baldwin et al. 1998).

Модификација површине полимера третирањем у RF плазми са инертним гасом се може одвијати у неколико процеса а то су:

- 1) чишћење и нагризање
- 2) цепање ланаца (chain scission).
- 3) активација (стварање слободних радикала на површини полимера услед интеракције са честицама из плазме).
- 4) површинско умрежавање (CASING -cross-linking by activated species of inert gases),
- 5) функционализација.

Главни процеси који доводе до модификације полимерног материјала третирањем у плазми са инертним гасом су интеракције слободних електрона, и активних честица плазме ( јона, ексцитованих и метастабилних атома) са молекулима полимера (Arefi-Khonsari et al. 2008). Ове интеракције могу да доведу до раскидања веза у макромолекулима полимера у влакну старајући тако слободне радикалне делове у полимерним ланцима (Denes et al. 1997; Kartick et al. 2006). Пресеци за електрон-индуковано раскидање угљеник-водоник и угљеник-угљеник веза су мерени за мале молекуле (Grill et al. 1993; Zheng and Srivastava 1996; Tian and Vidal 1998; Feil et al. 2006; Szymanska et al. 2014). Такође су мерени и пресеци за раскидање угљеник-кисеоник и угљеник-хидроксилних веза за мале молекуле (Freund et al. 1990; Rejoub et al. 2003). Ови пресеци могу послужити за израчунавање коефицијента брзине за раскидање ових веза у макромолекулима полимера у судару са електронима.

Други механизам који доводи до модификације полимера, настаје бомбардовањем третираних материјала јонима аргона из плазме (Slepička 2013). Побуђени атоми аргона такође могу учествовати у цепању хемијских веза у молекулима полимера. Побуђени атоми емитују видљиво и ултраљубичасто (VUV) зрачење за време процеса релаксације, које може апсорбовати молекул полимера. Тако апсорбована енергија такође може довести до процеса раскидања веза у молекулу полимера (Kartick et al. 2006). Побуђени метастабилни атоми аргона такође могу изазвати процесе раскидања веза путем нерадијативних механизма преноса енергије. Коефицијенти брзине процеса раскидања веза у реакцији са слободним електронима, коефицијенти брзине јонизације и ексцитације атома аргона, као и њихове густине у плазми могу се израчунати помоћу раније развијених модела за плазме са азотом и угљеник диоксидом (Popović et al. 2014; Aoneas et al. 2017; Ristić et al. 2017, 2018).

На основу резултата предходних истраживања може се закључити да при одређеним оптималним примењеним снагама нападања у плазми настају слободни електрони довољних енергија за раскидање веза у молекулима полимера. Такође се може закључити и да на одређеним снагама нападања у плазми може настати и довољан број јона и ексцитованих атома аргона који такође могу да интерагују са молекулима полимера и изазову цепање веза између атома.

Чишћење и нагризање доводе како до морфолошких модификација третиране површине полимера тако и до промене у храпавости, што се може видети помоћу SEM (Scanning Electron Microscopy) и AFM (Atomic Forces Microscopy) анализе површине (Kartick et al. 2006).

Већина полимерних материјала се састоји од аморфних и кристалних области, то су квази-кристални полимери. Истраживања су показала да степен нагризања површине PET влакана и PA 66 филма у RF плазми зависи од степена кристалности (Padhye et al 1976. )

Смањење масе услед нагризања је мање код оних површина које имају већи степен кристалности и обрнуто, што се може објаснити нехомогеном структуром полимера у аморфним областима (Friedrich et al. 1980). Riekerink (2001) је утврдио да степен нагризања линеарно зависи од кристалности и да су аморфне области осетљивије на хемијске и физичке промене.

За квази-кристалне полимере је опште познато да су кристалне области мање подложне процесу нагризања од аморфних области. Ова појава се објашњава чињеницом да је пермеабилност реактивних честица плазме у густу, кристалну структуру слабија него у растреситим аморфним структурама у материјалу.

Инертни гасови као што су аргон и хелијум, не реагују хемијски са молекулима полимера на површини текстилног материјала али могу извршити активацију површине стварањем радикала на бочним странама макромолекула и тако извршити активацију полимера.

После активације стварају се повољни услови за вишеструко међусобно хемијско повезивање (умрежавање) макромолекулских ланаца полимера. Ови процеси модификују површину полимера и она постаје чвршћа и јача.

За функционализацију површине, инертни гасови који се користе у процесу третирања плазмом су водоник, хелијум, неон и аргон. Модификација физичких особина је доминантни ефекат који се добија на површини која је третирана у плазми са инертним гасом.

Без обзира на то, кисеоничне функционалне групе као што су (-COH, -C=O и -COOH) се уводе на површину полимера при третирању у плазми са инертним гасом тако што се на површини полимера у интеракцији са плазмом стварају радикали који могу да реагују са кисеоником и водом из ваздуха после третирања у плазми (ex situ plasma oxidation), при чему хидрофилне функционалне групе могу бити уведене на површину супстрата (Hua et al. 1997; Sahin 2008; Vidaurre et al. 2002; Kolarova et al. 2013; Vosmanska et al. 2014).

Третирањем полимерних материјала, у које спадају и целулозни влакнасти материјали, у плазми са инертним гасом могу се модификовати њихове многе физичке, хемијске и морфолошке особине као што су: способност квашења (хидрофилности/хидрофобности), способност адхезије, тј. способност интеракције са



другим једињењима, способност бојења и штампања, депозиције функционалних слојева, полимеризације, чишћења површине, дезинфекције и стерилизације, чврстоћа влакна, еластичност влакна, отпорност на смицање и истезање влакна, угао квашења, пропустљивост вадуха, храпавост као и хемијски састав, хемијска реактивност њихових површинских слојева (Yuan 2004; Hwang et al. 2005; Kolarova et al. 2013; Vidaurre et al. 2001; Slepicka et al. 2013, Kale & Desai 2011; Rashidi et al. 2004; Wong et al. 1999; Jung et al. 1977).

У малом броју постојећих истраживања показано је да дејство плазме на површину текстилних материјала може променити и њихова акустичка својства (Youngjoo and Gilsoo 2010).

#### 4.3 Утицај модификације целулозних материјала (памук, конопља, јута) третирањем у плазми на њихова физичка и хемијска својства

Памук је најзаступљенији материјал међу природним целулозним влакнастим материјалима, који је релативно мало експериментално испитан у смислу третирања у плазми. Плазма на атмосферском притиску је коришћена за уклањање PVA лепкова са памучних влакана. За разлику од конвенционалних поступака који су захтевали врелу воду за ефектно уклањање PVA лепка, памук који је третиран у плазми се сасвим лако чисти испирањем хладном водом. Одмашћивање и бојење је такође олакшано после третирања памука у плазми са кисеоником и на ниском притиску (Zaisheng et al. 2003). Извршена су проучавања утицаја третирања у плазми на ниском притиску на бојење памучних влакана (Sun and Stylios 2005). Она су показала да увођење поларних функционалних група на површину памука, повећава способност квашења памучних влакана па према томе се побољшавају и одмашћивање и адсорпција боје.

SEM анализа памучних влакана је открила да материјали третирани у плазми имају шупљине на површини влакна које служе као место уласка молекула боје у влакна, узрокујући ефикасније бојење. Процес нагризања у плазми који ствара пукотине и неравнине на површини влакна заједно са увођењем поларних функционалних група на површину, повећава способност квашења и услед тога побољшава ефикасност бојења. Такође је откривено да третирање у DC плазми у ваздуху и са целулозним ензимима побољшава хидрофилност третираних памучних материјала. Овај ефекат је настао услед физичко–хемијских промена на површини памучних влакана под утицајем плазме и ензима (Nithya et al. 2011).

Утицај радиофреквентне индуктивно спрегнуте плазме на особине површине памучног материјала је такође проучаван (Kamlangkla et al. 2010).

Ефекат третирања у плазми са диелектричним баријерним пражњењем (DBD) у аргону и кисеонику на атмосферском притиску, на скупљање и одстрањивање поливинилалкохола (PVA) са памучног материјала, проучавали су Shujing Peng et al. (2009). Приликом проучавања бојења памучних материјала третираних у короналној плазми, Carneiro et al. (2001) посматрали су утицај броја пролаза материјала кроз

реактор на хидрофилност површине. Показали су да пораст хидрофилности строго зависи од предтретмана којима је изложен материјал.

Ryu et al. (1991) су одредили квашење код узастопно третираних материјала у корони, мерећи време потребно да се апсорбује 0,6  $\mu$ l дестиловане воде. Памучни материјали су изложени дејству RF плазме у ваздуху у циљу побољшања хидрофилности. Параметри процеса као што су растојање између електрода, време излагања и RF снага нападања су мењани да би се нашли оптимални услови у плазми којима се постиже највећи степен хидрофилности код третираних памучних материјала (Vaideki et al. 2008). Navaneetha et al. (2008) су проучавали побољшање хидрофилности сирових памучних тканина помоћу DC плазме са тињавим пражњењем у ваздуху, и закључили су да до пораста хидрофилности памучне тканине долази због формирања поларних група на површини тканине.

Мењајући гас у плазми, плазма се може користити за постизање одговарајуће хидрофобности у памучним тканинама. Третирање памучне тканине у плазми са хексаметилдисилоксан гасом се може користити за повећање глаткоће површине влакана при чему се повећава контактни угао са влакном и до  $130^\circ$ . Слично томе, плазма са хексафлуоретан гасом, има велики утицај на хидрофобност услед увођења група са флуором на површину влакана. Ни један од ових метода не смањује моћ пропустљивости водене паре памучног материјала (Kan and Yuen 2006). Испитиван је и утицај плазме са ваздухом и аргонем на атмосферском притиску на разне физичке особине бељених памучних тканина, као што су, подложност хабању, коефицијент трења, топлотни комфор, пропустљивост водене паре као и особина површине (Karahana et al. 2009).

Група научника са Универзитета Северна Каролина користили су  $CF_4$  and  $C_3F_6$  гасове у плазми на ниском притиску, за третирање памучних тканина у циљу повећања хидрофобности површине (McCord 2000).

Извршена су многа испитивања морфолошких и хемијских промена на површини природних целулозних материјала после третирања у RF плазми са гасом аргонем (Hua et al. 1997; Sahin 2008; Xiangyu et al. 2006; Zhou et al. 2012; Ventura et al. 2016).

Испитивања површине третираних материјала у плазми, помоћу SEM и XPS анализе третираних узорка, су показала да се услед реакције честица плазме са површином узорка, на површини влакана стварају микропоре и пукотине због којих се повећава храпавост површине влакана. Такође је показано да, после реакције плазме са инертним гасом аргонем, услед стајања на ваздуху, на површини целулозног материјала настају нове кисеоничне функционалне групе као што су O-C=O, HC=O и O-CO-O групе (Hua et al. 1997). Ове физичке и хемијске промене на површини целулозних материјала доводе до промена њихових општих физичких, хемијских и морфолошких особина.

Коефицијент апсорпције звука је једна од физичких особина која је слабо испитана у смислу утицаја модификације особина текстилних материјала под дејством плазме. У до сада слабо заступљеним истраживањима утицаја третирања текстилних материјала у плазми на њихове акустичке особине, показано је да се коефицијент апсорпције нетканих текстилних материјала израђених од јуте, кенафа и полиестра мења после третирања у плазми (Youngjoo and Gilsoo 2010).

У тим истраживањима се дошло до потврде директне везе између вискоеластичних механичких особина влакна и њихових акустичких особина. Такође је показано да се третирањем целулозних влакана у плазми под оптималним условима (снага напајања, време излагања, врста гаса, идт.) може знатно повећати њихова савитљивост, отпорност на смицање и отпорност на савијање (Seki et al. 2009; Sun and Stylios 2005). Када се памучна пређа третира у плазми са електричним тињавим пражњењем добија се повећање јачине кидана пређе (Stone et al. 1962). Дејством плазме на целулозна влакна може се повећати и њихов модуо еластичности, што значи да влакна постају крућа (Sobczyk-Guzendaa et al 2013). Увођењем гаса аргона познатим сувим процесом конзервирања површине полимера у плазми постиже се пораст процеса умрежавања између молекула агенса и молекула целулозе при чему је већа затезна чврстоћа влакана у односу на влакна третирана у традиционалном поступку (Tsou et al. 2015; Chen et al.2010). Поред механичких особина влакана третирањем у плазми мења се и расподела пора по величини. Показано је да плазма ефикасније утиче на целулозна влакна него на полиестарска и да се генерално број и величина мањих пора може повећати у материјалу као и слободна површина влакана што у оптималним условима у плазми, резултује и повећањем коефицијента апсорпције звука у третираним материјалима (Youngjoo and Gilsoo 2010).

Ефекти третирања у нискотемпературној плазми на конопљу су раније проучавана (Buschle-Diller et al. 1999; Radetic et al. 2003; Radetic et al. 2007).

Акустичке особине текстилних материјала од конопље различитих структура пређа су проучаване у малом броју радова (Stanković et al. 2016). Показано је да функција коефицијента апсорпције у зависности од фреквенције, највише зависи од порозности, пропустљивости ваздуха и структуре пређа у плетенинама које се састоје од мешавине конопље и памука.

## 5. Мерење термичких и акустичких особина текстилних материјала

### 5.1 Мерење термичких особина текстилних материјала

Динамичко топлотно понашање текстилних материјала за време динамичког (прелазног) периода провођења топлоте кроз материјал су одређене топлотном дифузивношћу и топлотном ефузивношћу и описане су у поглављу 2.1.

Како су динамичке методе за мерење топлотних карактеристика материјала недовољно погодне за порозне влакнасте материјале, нова експериментална метода, која се заснива на Њутновом закону хлађења, је први пут примењена за израчунавање специфичне топлоте влакнастих полимерних материјала (Pavlović et al. 2014).

Експеримент је осмишљен тако да се може одредити брзина хлађења тела које је загрејано на задату температуру ( $60^{\circ}\text{C}$ ) и затим пуштено да се хлади у калориметријском систему. У нашем експерименту, тело је узорак плетенине познате масе који је смештен у калориметријску посуду. Температура тела је мерена у интервалу од 10 секунди помоћу дигиталног термометра.

Температура спољашње средине је истовремено мерена у истим временским интервалима.

Извршена је и симултана компјутерска обрада резултата мерења вредности обе температуре у току времена. Мерењем температуре узорка материјала смештеног у калориметријску посуду у функцији времена, из нагиба графика на логаритамској скали може се експериментално одредити константа хлађења система калориметријска посуду са узорком - околна средина. На основу познавања топлотне отпорности система калориметријски суд и околна средина, који се може калибрационо измерити коришћењем узорака познатих топлотних капацитета, може се експериментално одредити и топлотни капацитет испитиваног узорка.

Циљ у овом делу рада је био да се измере динамичке топлотне карактеристике целулозних текстилних материјала израђених од памука, конопље, вискозе и њихових мешавина. Стога смо мерили специфични топлотни капацитет целулозних текстилних плетенина и користећи познате вредности њихове топлотне проводности и густине (Stanković et al. 2008), израчунали смо динамичке топлотне параметре (топлотна дифузивност и топлотна ефузивност).

### 5.2 Мерење акустичких особина текстилних материјала

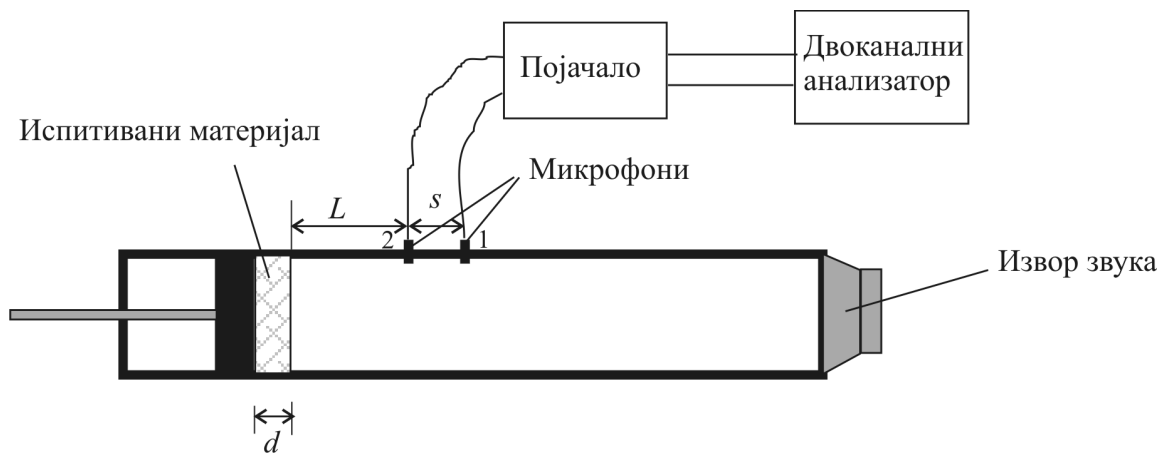
За потребе овог истраживања испитивана је модификација акустичких особина текстилних материјала израђених од мешавине памука и конопље третирањем у радио-фреквентној плазми са гасом аргоном. Извршена су мерења звучног коефицијента апсорпције (SAC- sound absorption coefficient) целулозних текстилних материјала пре и после третирања у плазми и за разне примењене снаге извора напајања RF-плазме у одређеном оптималном периоду времена (20 min), при чему је примећен пораст коефицијента апсорпције скоро у целом опсегу датих

фреквенција. Такође је уочено да је пораст коефицијента апсорпције нарочито изражен за средње вредности примењене снаге извора напајања RF-плазме.

У циљу објашњења уочених промена способности материјала да апсорбује енергију звука после његовог третирања у плазми, извршене су и додатне анализе структуре и хемијског састава површине третираних материјала. На основу стандардне методе за мерење коефицијента апсорпције звучних таласа, пројектован је и конструисан уређај за мерење који се састоји од звучне цеви и два микрофона. Такође је развијен и софтвер за Фуријеову анализу звучних таласа и снимање коефицијента апсорпције у функцији фреквенције. Уређај је тестиран и извршена су мерења коефицијента апсорпције на одабраним текстилним материјалима.

Методe мерења коефицијента апсорпције разних материјала дефинисане су стандардима: ASTM E1050 и ISO 10534-2. Оба ова стандарда, који су усвојени први у Америци, а други од стране Међународне Организације за Стандарде (ISO), заснивају се на методи мерења апсорпције материјала помоћу звучне цеви са два микрофона.

Као стандардна метода за мерење апсорпције материјала користи се звучна цев са два микрофона. Звучна цев са једне стране има извор звука, док се са друге стране поставља чврста препрека на којој се налази испитивани материјал. Звучни талас се емитује из извора, долази до препреке од које се одбија, мењајући притом амплитуду и фазу, док се део звучне енергије апсорбује на испитиваном материјалу. Микрофони се налазе у звучној цеви између извора звука и препреке. Помоћу њих се истовремено детектује директни звучни талас који стиже из извора и одбијени звучни талас. Како се микрофони налазе на различитим растојањима од извора и препреке, они детектују звучне таласе са различитом фазом, па је на основу анализе сигнала, односно њихове амплитуде и фазе могуће одредити рефлексивност, а самим тим и апсорпцију. Због тога се звучни сигнали који се детектују на микрофонима након појачавања доводе до двоканалног анализатора звучних сигнала. У анализатору се врши истовремена амплитудно фреквентна и фазно фреквентна анализа звучних сигнала унесених са микрофона. Прво се врши њихова аналогно дигитална конверзија, а затим упоредна FFT (Fast Fourier Transform) анализа. Конфигурација звучне цеви са два микрофона приказана је на слици 5.1.



Слика 5.1 Схематски приказ стандардне методе за мерење коефицијента апсорпције материјала помоћу звучне цеви са два микрофона.

Мерења коефицијента апсорпције извршена су на узорцима текстилних материјала. Они су припремљени исецањем текстилних материјала у облику круга пречника 29 mm, који одговара пречнику кружног пресека звучне цеви. Тако припремљени узорци се монтирају на поклопац којим се затвара звучна цев са једне стране, а који је на прављен тако да представља затварач звучне цеви и чврсту препреку. Мерења су извршена у области фреквенција од 0 Hz до 5500 Hz, при чему је мерен коефицијент апсорпције (noise absorption coefficient - NAC) у функцији фреквенције. Материјали су одабрани да имају исте конструкционе карактеристике, како би се истакла њихова зависност од сировинског састава. Испитивани су текстилни материјали који се састоје од полиакрилонитрилних и вискозних влакана, а такође и узорци који се састоје од мешавине полиакрилонитрилних и влакана конопље, као и вискозе и конопље, затим текстилни материјали од природне целулозе, памука и конопље и њихових мешавина као и регенерисаних целулозних влакана, вискозе и мешавине вискозе и конопље.

Резултати су графички приказани и упоређивани и затим извођени закључци о акустичким особинама различитих текстилних материјала у односу на њихов састав и конструкционе карактеристике.

На основу упоредне FFT анализе могуће је за сваку фреквенцу добити преносну функцију из релативног односа сигнала са првог и другог микрофона. Преносна функција, се рачуна помоћу једначине (2.60):

$$H_{12}(k) = \frac{p(x_2)}{p(x_1)} = \frac{I_0 e^{-jks} + R I_0 e^{-jk(s+2L)}}{e^{-jk0} + R I_0 e^{-jk2(s+L)}} \quad (5.1)$$

где је  $k$ -таласни број изражен преко фреквенције таласа и брзине звука ( $k=2\pi\nu/c$ ),  $L$  је растојање од микрофона до препреке,  $s$  растојање између микрофона, а  $R$  је комплексна рефлексивност која носи информацију о промени амплитуде и фазе при рефлексiji. Уколико се измери преносна функција, на основу једначине (2.61) може се израчунати рефлексивност материјала за сваку фреквенцију:

$$R(k) = \frac{H_{12} - e^{jks}}{e^{jks} - H_{12}} e^{jk2(s+L)} \quad (5.2)$$

И коначно коефицијент апсорпције материјала се може добити као:

$$a(k) = 1 - a_r = 1 - |R|^2 .$$

На Слици 5.2 приказана је апаратура помоћу које су вршена мерења коефицијента апсорпције звука(SAC) материјала са звучном цеви и два микрофона (ISO 10534-2).



Слика 5.2 Апаратура за мерење коефицијента апсорпције звука(SAC) материјала са звучном цеви и два микрофона према (ISO 10534-2)

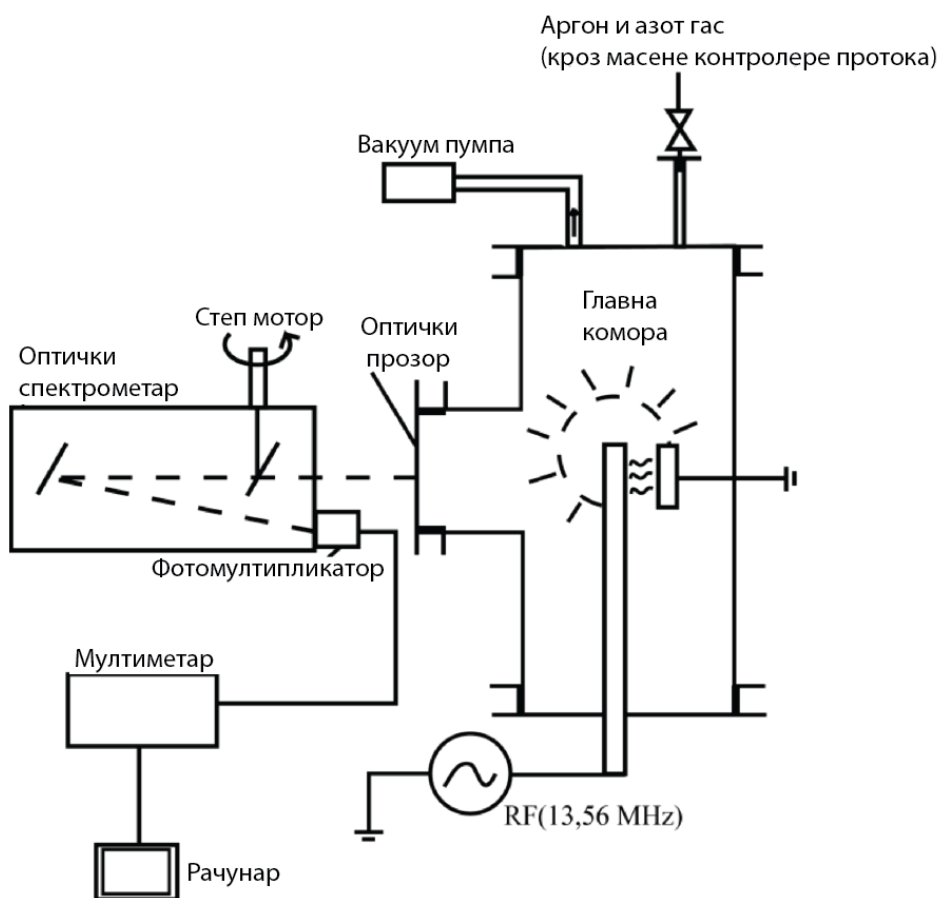
## 6. Третирање целулозних влакнастих материјала у RF плазма реактору са OES дијагностиком плазме

У овом раду, целулозни влакнасти материјали, као што су памук, конопља и њихове мешавине су третиране у радиофреквентној (RF) плазми са гасом аргоном а извршено је и третирање ових материјала у мешавини гасова аргона и азота. За напајање електроде је коришћена снага напајања стандардне фреквенције напона 13,56 MHz у области вредности од 40 до 100 W. Истовремено је било могуће извршити и оптичку емисиону спектроскопију (OES) процеса у плазма реактору у датим експерименталним условима.

Радиофреквентна плазма се добија у капацитивно спрегнутом реактору са гасом аргоном или мешавином гаса аргона и азота. Плазма-реактор је смештен у цилиндричну комору дужине 400 mm и пречника 100 mm од челика 304. У центру цилиндра је смештена бакарна електрода пречника 6 mm. За контролу количине гаса или односа количине гасова у гасној мешавини, коришћен је вакумски систем са контролерима масеног протока гаса. Високонапонски RF генератор са стандардном фреквенцијом напона од 13,56 MHz је примењен за добијање RF пражњења у плазми. RF генератор је повезан са централном електродом док је уземљење повезано са спољашњом страном коморе. Гас аргон је увођен кроз контролере масеног протока гаса на задатој вредности протока од 2 sccm док су се третирања материјала у мешавини гасова аргона и азота вршила на константној вредности протока аргона од 2 sccm а азота на концентрацијама 10, 30 и 60 sccm, респективно. Притисак чистог гаса аргона у комори је 1 Torr а мешавине гасова аргона и азота од око 0,7; 1,0 и 1,6 Torr, за максимални напон од 1200 V. Примењене вредности снаге у току пражњења у плазми, кретале су се у опсегу од 40 W до 100 W. Узорци материјала су уношени у плазму кроз посебно конструисан отвор и сваки узорак је третиран у току процењеног оптималног периода времена од 20 минута. Са једне стране коморе, налази се кварцни прозор који служи за оптичка мерења. Извршена су мерења и праћење радних услова у плазми помоћу оптичког емисионог спектроскопа (OES) високе резолуције у области таласних дужина од 300 - 1000 nm. Оптички систем за оптичка мерења се састоји од сабирних сочива, спектрометра са дугачким оптичким путем и са дифракционом решетком високе резолуције која је повезана са степ-мотором и фотомултипликатором. Помоћу степ мотора се подешава положај дифракционе решетке и угао под којим спектрално зрачење, емитовано из плазма-реактора, пада на дифракциону решетку, чиме се добија разлагање упадне светлости према таласним дужинама и одговарајући емисиони спектар зрачења из плазме. Сабирна сочива су тако подешена да сабирају спектрално зрачење које се емитује приликом пражњења у плазми и које настаје на удаљености 40 mm од аноде у цилиндричној комори. Овако добијен спектар зрачења се у фотомултипликатору, који ради у континуалном режиму, претвара у фотоелектричне струјне сигнале, који се мере за сваки угаони положај дифракционе решетке и затим се у рачунару, даље софтверски детектују и обрађују. Као коначни резултат добија се график емисионог спектра гаса аргона у зависности од примењене снаге пражњења или у случају мешавине гасова добија се емисиони спектар мешавине гасова у зависности од



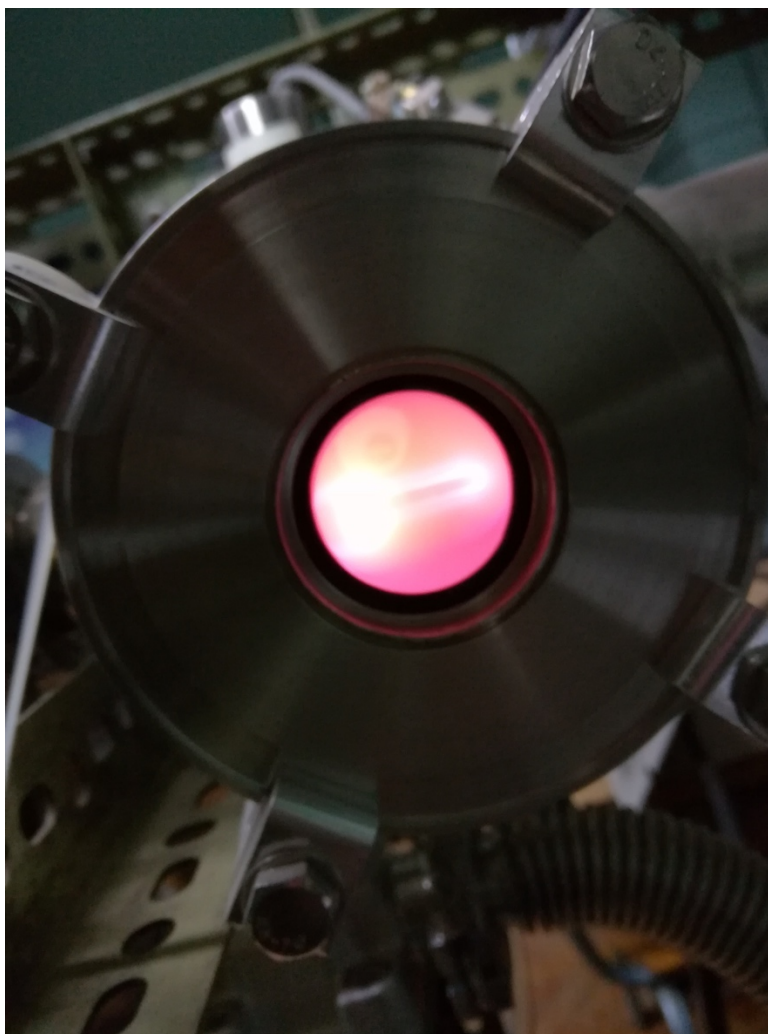
односа количине гасова у плазма реактору и примењене снаге напајања. Резолуција добијених спектра износи 0,01 nm и она је постигнута помоћу дифракционе решетке високе резолуције и дугачког оптичког пута спектрометра од око 4 метра. Шема уређаја, RF капацитивно спрегнутог плазма реактора са фреквенцијом напона извора напајања од 13,56 MHz и оптичким емисионим спектроскопом (OES), који је коришћен за третирање узорака целулозних материјала представљен је на слици 6.1.



Слика 6.1 RF капацитивно спрегнути плазма реактор са фреквенцијом напона извора напајања од 13,56 MHz и оптичким емисионим спектроскопом (OES).

Добијени спектри се затим могу анализирати и из њих се могу добити релативни интензитети спектралних линија гаса аргона и мешавине гасова аргона и азота у зависности од примењених експерименталних услова (количине гасова, снаге напајања, итд.) Изглед тињавог пражења у RF капацитивном генератору плазме у

току процеса третирања узорака целулозних влакнастих материјала приказан је на слици 6.2.



Слика 6.2 Изглед тињавог пражњења у RF капацитивном генератору плазме у току процеса третирања узорака целулозних влакнастих материјала.

## 7. Експерименталне анализе материјала третираних у плазми

### 7.1 Анализа површине узорака скенирајућим електронским микроскопом (SEM) са енергетски-дисперзионим рендгенским спектроскопом (EDAX)

Помоћу енергетски-дисперзионог рендгенског спектроскопа (EDS) или EDAX), се може извршити анализа хемијског састава материјала. Ова метода је квалитативна, полу-квантитативна, квантитативна и производи слику просторне расподеле елемената на површини материјала.

За испитивање морфологије узорака пре и након модификовања плазмом коришћен је скенирајући електронски микроскоп марке JEOL JSM 840-A, који је опремљен са енергетски-дисперзионим рендгенским спектроскопом (EDX) микроанализатором, типа Oxford Instruments INCA Penta FET 93. SEM/EDX анализа узорака је извршена пре третирања у плазми, неколико сати после третирања и седам дана после третирања у плазми. Основни принцип рада једног стандардног скенирајућег електронског микроскопа (SEM) са енергетски-дисперзионим рендгенским спектроскопом са (EDAX) објашњен је у поглављу 3.4.1.

### 7.2 Анализа површине узорака са рендгенским фотоелектронским спектроскопом (XPS-анализа)

XPS анализа модификованих узорака извршена је помоћу инструмента за карактеризацију површине, SPECS (Klјajević et al. 2017) и чији су основни принципи рада предходно описани у поглављу 3.4.2. Фотоелектронска емисија је добијена помоћу монохроматске Al K $\alpha$  линије X-зрачења, енергије фотона 1486.67 eV. Детаљан спектар главних фотоелектронских линија је добијен у анализатору у стационарном трансмисионом режиму са енергијом прага од 20 eV (FAT 20-Fixed Analyzer Transmission), са ходом од 0.1 eV и у трајању од 2 s. Компензација наелектрисања је добијена помоћу електронског млазног топа а оса енергије везе је подешена према положају азотове N 1s линије.

Анализа састава површине материјала је извршена према интензитетима карактеристичних фотоелектронских линија без шума и коришћењем фактора атомске осетљивости датих од стране произвођача. Спектри су анализирани помоћу одговарајућег софтверског пакета.

## 8. Резултати и дискусија

### 8.1 Материјал и резултати мерења

#### 8.1.1 Материјал

Мерења термичких и акустичких особина целулозних влакнастих материјала извршена су на две групе узорака плетених целулозних текстилних материјала исплетених од пређа које су сачињене од влакана памука, конопље, вискозе и њихових мешавина и акустичке особине су мерене на једном узорку компримоване масе памучних влакана. Целулозни влакнасти плетени материјали се састоје од пређа које се добијају упредањем влакана различитим поступцима. Материјали су израђени машинама са истим подешавањем, како би се добиле међусобно што сличније структурне карактеристике материјала у свакој од група. Структурне карактеристике од утицаја на термичке и акустичке особине, обухватају параметре као што су густина петљи, дебљина, површинска маса, густина, финоћа пређе, фактор паковања, покривни фактор итд. Структурне особине испитиваних материјала које су од значаја за њихове термичке и акустичке особине дате су у табели 8.1 и 8.2.

Табела 8.1 Конструкционе карактеристике плетенина од целулозних влакана (памук, конопља) и регенерисаних целулозних влакана (вискоза) и њихових мешавина (конопља/памук, конопља/вискоза) (Pavlović et al. 2014).

Параметар/јединица	Памук	Конопља	Вискоза	Конопља/Памук	Конопља/Вискоза
Густина петљи/Површина (cm <sup>2</sup> )	72	75,4	78	71,5	77
Дебљина (mm)	1,163	0,916	1,048	1,047	0,957
Маса по јединци површине (g m <sup>-2</sup> )	380	365	370	370	370

Хомогене плетенине од чистог памука, конопље и вискозе (памук, конопља, вискоза) су добијене истоветном методом дублирања две једноструке пређе (номиналне финоће 50 tex) приликом плетења. Нехомогене плетенине добијене су комбиновањем две једножичне пређе од различитог типа влакана приликом плетења тако да се добије једна кончана хибридна пређа (конопља/памук, конопља/вискоза) (Табела 8.1) Друга група плетенина је добијена од сложене структуре која се састоји од две пређе добијене од конопље и памука помоћу посебне операције кончања.

При томе је кончање памучне пређе изведено на два нивоа. На овакав начин су добијене кончане пређе, једна од конопље (FCs) и две кончане пређе од памука које се разликује међусобно по степену упредености (FCo1 и FCo2). Конструкционе карактеристике овако добијених пређа дате су у табели 8.2.

Табела 8.2 Карактеристике кончаних хомогених пређа добијених упредањем две једноструке пређе) (Stanković et al. 2016).

Пређа	Састав	Линијска густина/tex	Упреденост/ m <sup>-1</sup>	Пречник/ mm	Густина/ g cm <sup>-3</sup>	Фактор паковања	Маљавост/ m <sup>-1</sup>
FCs	Конопља/ коноља	95,6	297	0,41	0,721	0,48	6,7
FCo1	Памук/памук	103,2	305	0,38	0,910	0,61	14,8
FCo2	Памук/памук	101,2	548	0,34	1,115	0,74	7,2

Комбинацијом три врсте пређе добијене на предходно описан начин (FCs, FCo1 и FCo2), и двоструке пређе, добијене спајањем две једноструке пређе конопље без поступка упредања (2Cs), приликом плетења добијене су четири различите врсте плетенина и то на следећи начин:

- FCo1+2Cs- кончана памучна пређа са мањим степеном упредености и двострука пређа од конопље (без упредања).
- FCo1+FCs- кончана памучна пређа са мањим степеном упредености и кончана пређа од конопље.
- FCo2+2Cs- кончана памучна пређа са већим степеном упредености и двострука пређа од конопље (без упредања).
- FCo2+FCs- кончана памучна пређа са већим степеном упредености и кончана пређа од конопље (Stanković et al. 2016).

Целокупан поступак плетења је извршен на идентично подешеној машини да би се добиле што је могуће сличније структурне карактеристике плетених материјала. Конструкционе особине плетенина добијених на предходно описан начин дате су у табели 8.3.

Табела 8.3 Конструкционе карактеристике плетенина добијених комбинацијом двоструких пређа од конопље и памука (Stanković et al. 2016).

Параметар/јединица	FCo1+ 2Cs	FCo1+ FCs	FCo2+ 2Cs	FCo2+ FCs
Густина петљи (Површина/cm <sup>2</sup> )	72	64	72	64
Дебљина (mm)	2,36	2,38	2,39	2,49
Маса по јединци површине (g m <sup>-2</sup> )	977,6	949,2	1001,8	948,4
Покривнифактор/tex <sup>1/2</sup> mm <sup>-1</sup>	2,06	1,89	1,98	1,86

Физичке карактеристике материјала које утичу на термичке и акустичке особине испитиваних плетених узорака су: порозност, величина пора, пречник влакна, пропустљивост ваздуха, густина итд. Између испитиваних узорака материјала ипак постоје извесне разлике структурних и физичких параметара услед разлике у структури пређа.

Физичке особине плетенина од целулозе (памук, конопља) и регенерисане целулозе (вискоза) и њихових мешавина ( конопља/памук, конопља/вискоза) дате су у табели 8.4.

Табела 8.4 Физичке карактеристике плетенина од целулозе (памук, конопља) и регенерисане целулозе (вискоза) и њихових мешавина ( конопља/памук, конопља/вискоза) (Stanković 2008).

Параметар/јединица	Памук	Конопља	Вискоза	Конопља/Памук	Конопља/Вискоза
Запреминска густина (g cm <sup>-3</sup> )	0,327	0,398	0.353	0.354	0,387
Порозност (%)	78,2	74	76,5	76,4	74,2
Пропустљивост ваздуха (m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> )	34,8	64,7	53,7	46,5	55,3

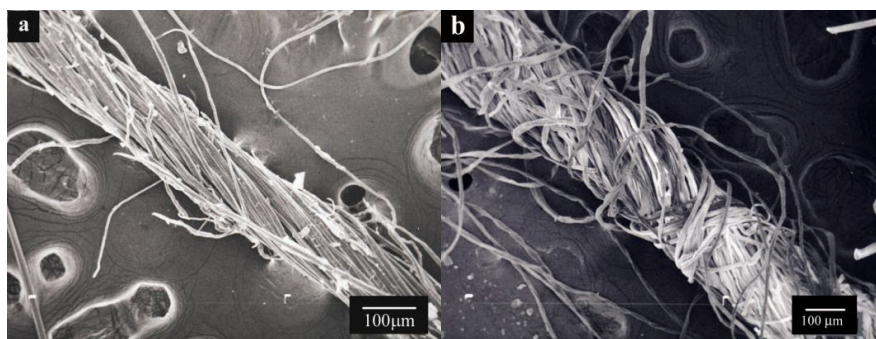
Физичке карактеристике плетенина добијених комбинацијом сложених пређа од конопље и памука дате су у табели 8.5.

Табела 8.5 Физичке карактеристике плетенина добијених комбинацијом сложених пређа од конопље и памука (Stanković et al. 2016)

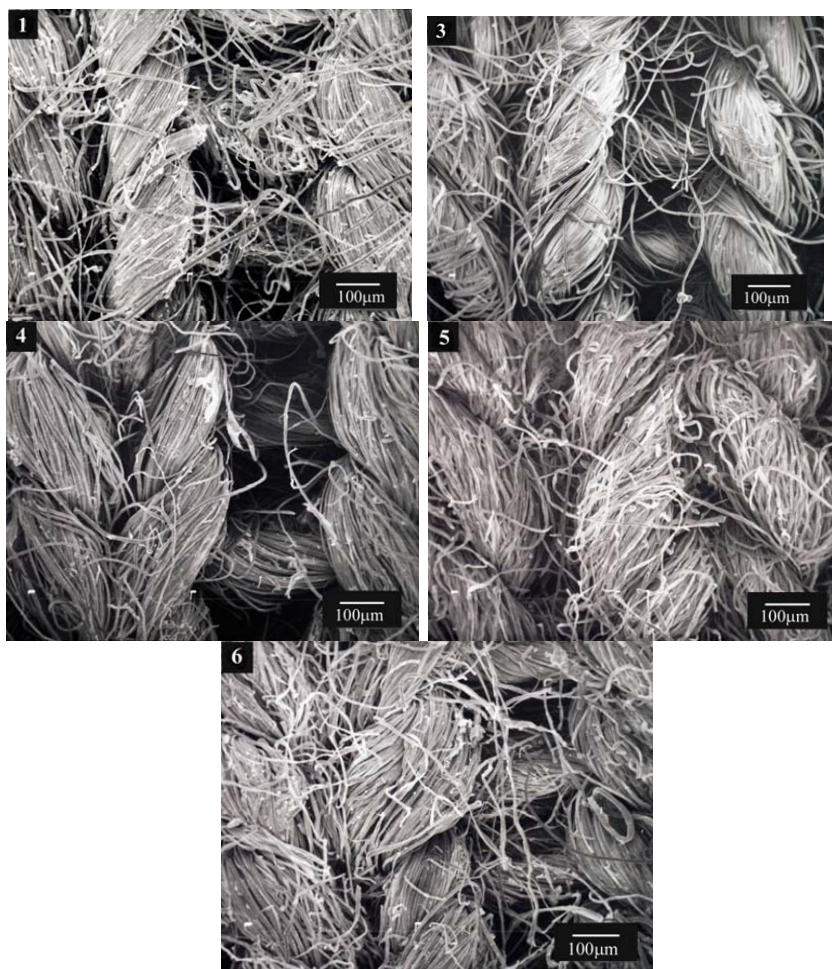
Параметар/јединица	FCo1+ 2Cs	FCo1+ FCs	FCo2+ 2Cs	FCo2+FCs
Запреминска густина (g· cm <sup>-3</sup> )	0,414	0,399	0,419	0,383
Порозност (%)	72,4	73,3	72,1	74,5
Пропустљивост ваздуха (m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> )	23,2	28,5	24,7	26,7

Морфолошке и микроструктурне особине пређа и површине испитиваних целулозних плетених материјала могу се анализирати и помоћу SEM

микрофотографија, добијених у претходним радовима за испитиване материјале који су дати на слици 8.1 и 8.2 (Stanković et al.2016; Stanković 2008).



Слика 8.1 SEM микрофотографије целулозних пређа: а) конопља; б) памук (Stanković et al. 2016)



Слика 8.2 SEM микрофотографије: (1) конопља; (3) вискоза; (4) конопља+вискоза; (5) памук; (6) конопља+памук (Stanković 2008)

За плетене материјале израђене од памука, конопље, вискозе и њихових мешавина измерени су у предходним радовима и неке од термичких параметара које смо користили у нашем експерименталном раду и они су дати у табели 8.6.

Табела 8.6 Термички параметри материјала израђених од памука, конопље, вискозе и њихових мешавина (Stanković et al. 2008).

Влакно	Топлотна отпорност R(K/W)	Топлотна проводност $\lambda$ (W/Km)	Коефицијент преноса топлоте h(W/Km <sup>2</sup> )
Конопља	0,75 ±0,04	0,022±0,001	24±1
Памук	0,81±0,04	0,026±0,001	22±1
Вискоза	0,60±0,03	0,031±0,002	29±2
Конопља/памук	0,56±0,03	0,034±0,002	32±2
Конопља/вискоза	0,57±0,03	0,030±0,002	31±2

Основне карактеристике неплетеног памучног материјала су: дебљина: 2,45-2,55 mm и густина: 0,095–0,15 g/cm<sup>3</sup>. Ови памучни узорци се састоје од испресованих слојева влакана међусобно неповезаних дебљине сличне дебљини плетених целулозних материјала. Кохезивност у овим узорцима произилази из међусобног трења између влакана као код влакана изолационе вуне.

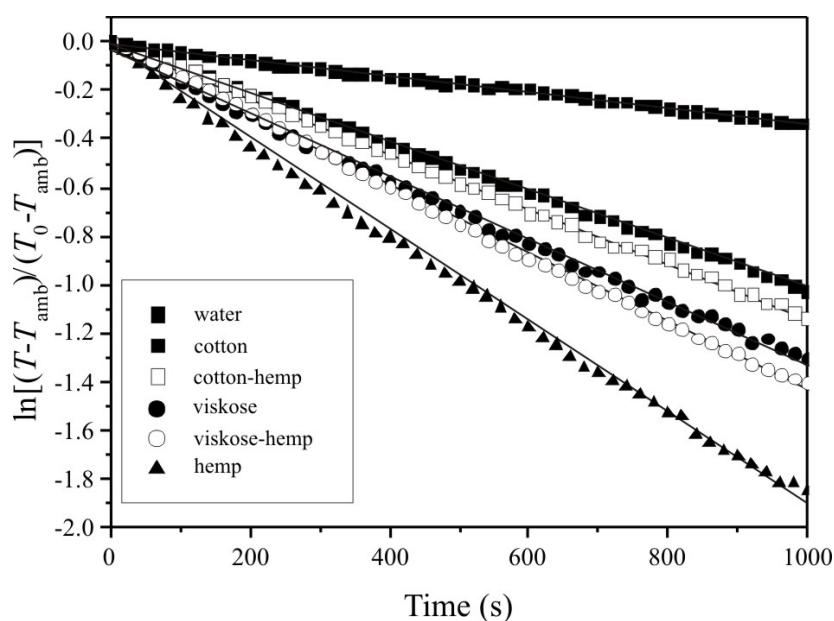


## 8.1.2 Резултати мерења

### 8.1.2.1 Термичке особине целулозних влакнастих материјала са усмереном оријентацијом влакана (плетенине)

#### 8.1.2.1.1 Топлотни капацитет

За израчунавање топлотних капацитета испитиваних узорак коришћени су резултати мерења у опсегу од 50 °C до 25 °C. Константа хлађења је одређена на основу логаритамског графика зависности температуре од времена испитиваних узорак који су приказани на слици 8.3.



Слика 8.3 Топлотна карактеристика узорак текстилних материјала од памука (cotton), вискозе (viskose), конопље(hemp) и њихових мешавина (Pavlović et al. 2014).

На слици 8.3 је приказана и логаритамска зависност температуре од времена када је испитивани узорак била вода. Како је вредност специфичног топлотног капацитета воде позната, експериментално одређена константа хлађења је употребљена да би се одредила топлотна отпорност система калориметријски суд - околна средина. На тај начин је калибрисан калориметријски систем, чиме су омогућена одређивања топлотних капацитета испитиваних узорак. Мерењем константе хлађења када се у калориметријском суду налазе испитивани узорци, може се одредити њихов топлотни капацитет. Како су испитивани узорци различитих величина и маса, да би се мерења унифицирала, одређен је њихов специфични топлотни капацитет, дељењем са масама узорак које су такође експериментално одређене. Експериментално одређене вредности специфичних топлотних капацитета

узорака који се састоје од једне врсте влакана (памука, вискозе и конопље), као и од смесе памука и конопље и вискозе и конопље дате су у табели 8.7.

Табела 8.7 Топлотне карактеристике узорака целулозних плетених материјала

Сировински састав узорака	Топлотна проводност (W/Km)	Специфични топлотни капацитет J/(gK)	Запремински топлотни капацитет (J/m <sup>3</sup> K)	Топлотна дифузивност	Топлотна апсорбиривност
Памук	0.026±0.001	1,35 ± 0,07	441,099	0,058	107,13
Вискоза	0.031±0.001	1,08 ± 0,06	381,294	0,081	108,71
Конопља	0.022±0.002	0,75 ± 0,05	298,852	0,073	81,04
Конопља-памук	0.034±0.002	1,18 ± 0,06	417,012	0,081	119
Конопља - вискоза	0.030±0.002	0,97 ± 0, 06	375,021	0,079	106,12

Из табеле 8.7 може се видети да највећу вредност специфичног топлотног капацитета од узорака који се састоји од једне врсте влакана (хомоген сировински састав) има узорак од памука, док је најмањом вредношћу топлотног капацитета окарактерисан узорак од конопље. Вредности специфичних топлотних капацитета узорака који се састоје од мешавина су између вредности за материјале хомогеног сировинског састава. Структура узорака није разматрана у анализи, па би детаљнија мерења морала да укључе зависност специфичног топлотног капацитета узорака и од структуре текстилних материјала који се испитују.

Иако је целулоза основни састојак влакна памука, вискозе и конопље, постоје и друге компоненте као што су лигнин(у влакнима конопље) који имају специфичну хемијску структуру. Како је топлотни капацитет повезан са молекулском структуром и врстом полимера, целулозе различитог порекла имају и различите топлотне капацитете.

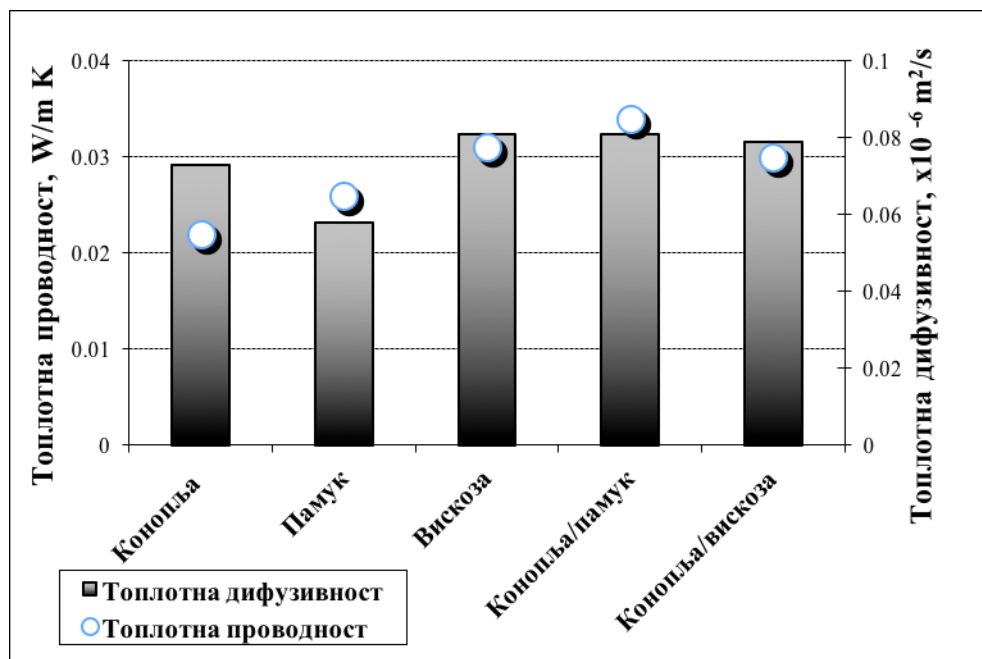
Табела 8.8 Топлотне карактеристике узорака плетенина добијених комбинацијом двоструких пређа од конопље и памука

Сировински састав узорака	Топлотна проводност (W/Km)	Специфични топлотни капацитет(J/g K)	Запреминск и топлотни капацитет (J/m <sup>3</sup> K)	Топлотна дифузивност m <sup>2</sup> /s	Топлотна апсорбивност Ws <sup>1/2</sup> /m <sup>2</sup> K
FCo1+2Cs	0,126	1,64±0,08	678,96	0,186	292,5
FCo1+FCs	0,083	1,28±0,05	510,72	0,162	20,9
FCo2+2Cs	0,119	1,37±0,06	574,03	0,207	261,4
FCo2+FCs	0,106	1,36±0,06	520,88	0,204	235

Циљ у овом делу експерименталног рада је био да се измере динамичке топлотне карактеристике у текстилним материјалима на бази конопље и резултати упореде са испитивањима у другим материјалима од природног и регенерисаног памука. Стога смо мерили специфични топлотни капацитет целулозних текстилних плетених материјала, а са познатим вредностима њихове топлотне проводности и густине (Stankovic et al. 2008), затим смо израчунали динамичке топлотне параметре (топлотна дифузивност, топлотна ефузивност(апсорбивност)). Измерене вредности топлотне дифузивности и топлотне апсорптивности за обе групе испитиваних целулозних плетенина дати су у табели 8.7 и табели 8.8. Дијаграми резултата мерења динамичких топлотних особина испитиваних целулозних материјала дати су на сликама 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 8.10 и 8.11.

#### 8.1.2.1.2 Топлотна дифузивност

Топлотна дифузивност представља брзину којом објекат или материјал постиже топлотну равнотежу са околином. Због тога је висока топлотна дифузивност материјала пожељна термичка особина. Резултати који су добијени за топлотну дифузивност испитиваних материјала дати су у табели 8.7 и 8.8. Упоредни резултати за топлотну проводност и топлотну дифузивност за све испитиване целулозне плетене материјала дате су на сликама 8.4 и 8.6.



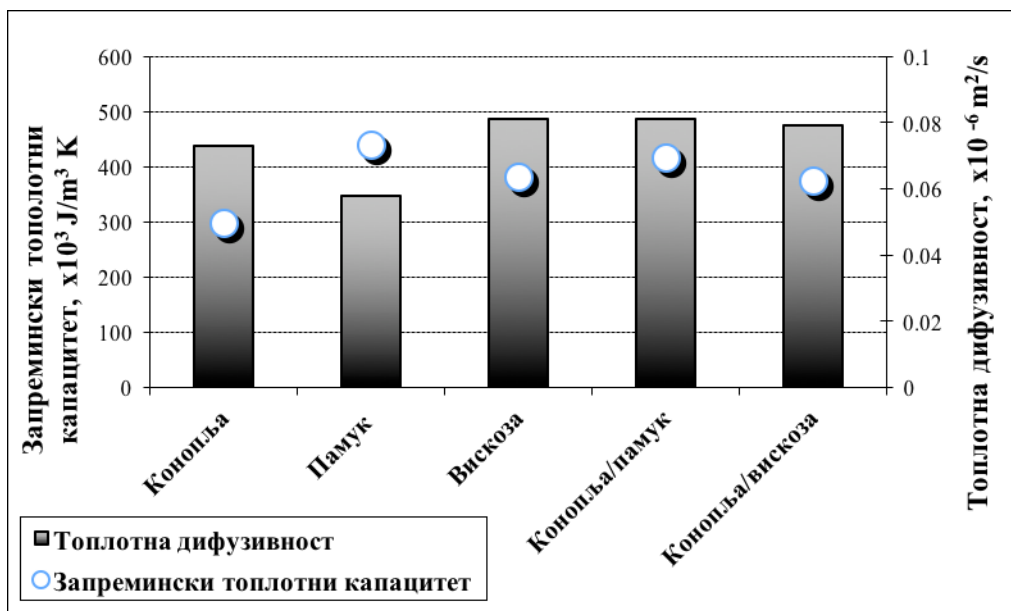
Слика 8.4 Топлотна дифузивност и топлотна проводност целулозних плетених материјала (Pavlović et al. 2014).

Према једначини 2.2 високу топлотну дифузивност имају материјали са високом топлотном проводношћу и малим топлотним капацитетом и густином. Од материјала са једном врстом влакна, највишу дифузивност има вискоза, затим следи конопља и памук.

Највиша вредност топлотне дифузивности код вискозе је услед њене највише топлотне проводности. Иако памук има вишу топлотну проводност од конопље, конопља има мањи топлотни капацитет па је то разлог што конопља има већу топлотну дифузивност (Слика 8.4). Како се плетени материјали у извесној мери разликују по запреминској густини, која може имати утицај на величину топлотне дифузивности, израчунате су вредности запреминског топлотног капацитета множењем специфичног топлотног капацитета са запреминском густином и ова величина је упоређена са топлотном дифузивношћу материјала (Табела 8.7 и 8.8). Графици са упоредним резултатима топлотне дифузивности материјала и запреминског топлотног капацитета за све испитиване материјале дате су на сликама 8.5 и 8.7.

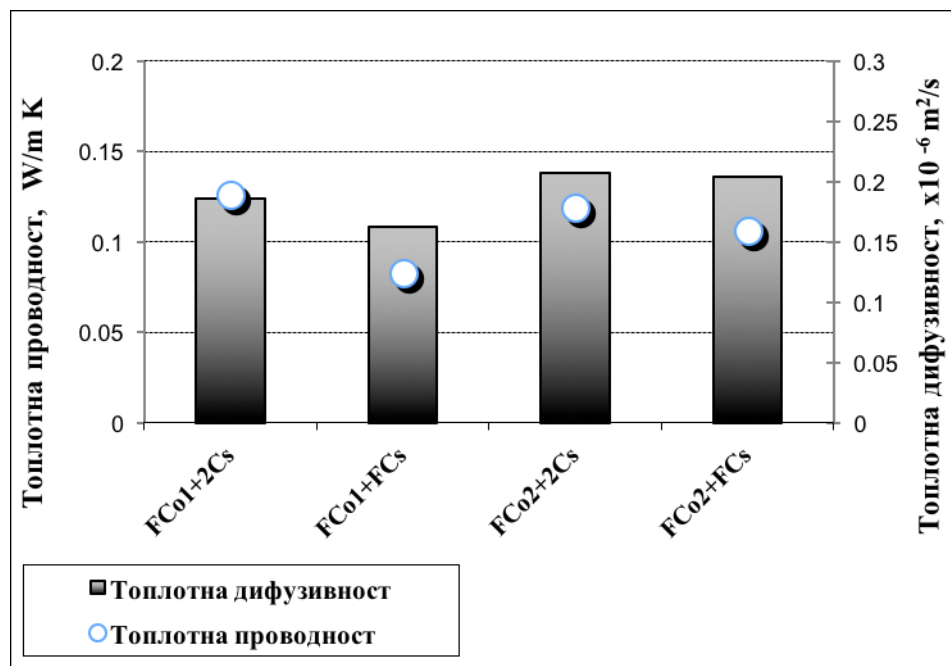
Конопља са најнижим топлотним капацитетом, такође има и најнижу вредност запреминског топлотног капацитета, и поред највише запреминске густине (Табела 8.4). Ипак долази до пораста топлотне дифузивности (Слика 8.5).

Памук који има највишу специфичну топлоту, такође има и највиши запремински топлотни капацитет упркос најнижој запреминској густини. Услед тога, долази до опадања вредности топлотне дифузивности.



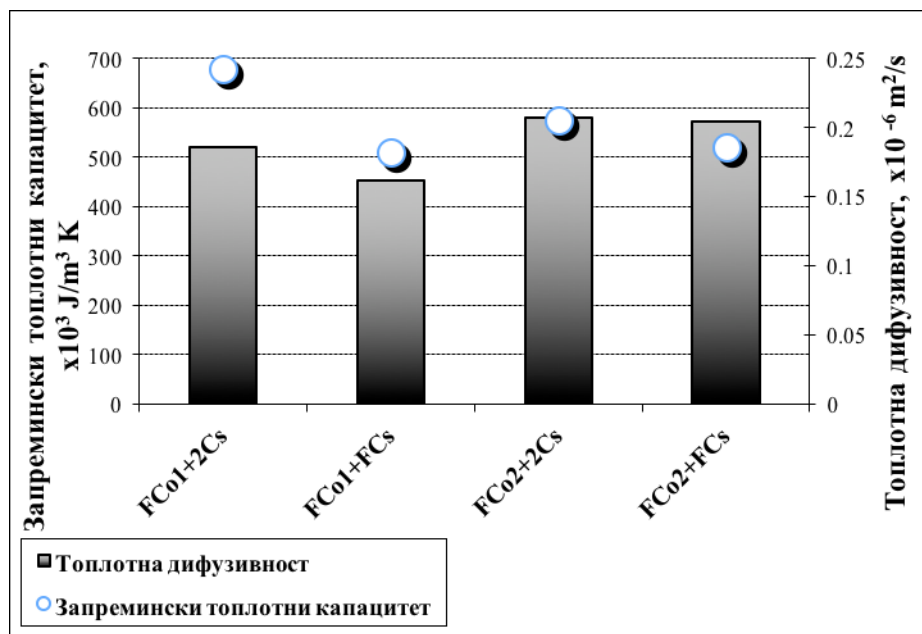
Слика 8.5. Топлотна дифузивност и запремински топлотни капацитет целулозних материјала (Pavlović et al. 2014).

Генерално, топлотна дифузивност материјала од мешавине две врсте влакана је у нивоу вредности топлотне дифузивности за вискозну плетенину. Захваљујући сличним вредностима топлотне проводности и запреминског топлотног капацитета мешавине конопља-вискоза и вискозе, топлотна дифузивност ових материјала је такође слична (Слика 8.4 и 8.5). Такође су занимљиве и термичке особине мешавине две врсте влакна конопље и памука. Плетенине од конопље и памука имају нижу топлотну дифузивност од вискозне плетенине, док плетенина од мешавине конопља/памук има скоро исту вредност топлотне дифузивности као и вискозна плетенина. Ово се може објаснити највишом топлотном проводношћу плетенине од мешавине конопље и памука у поређењу са осталим испитиваним плетенинама.



Слика 8.6 Топлотна дифузивност и топлотна проводност плетенина добијених комбинацијом сложених пређа од конопље и памука

На слици 8.6 може се приметити да највише вредности топлотне дифузивности имају материјали са комбинацијом, FCo2+2Cs и FCo2+FCs, памучне пређе и пређе од конопље. Ово се може објаснити тиме што они имају и највише вредности топлотне проводности. Иако плетенина FCo1+2Cs, има највећу топлотну проводност, његова дифузивност је ипак снижена услед његовог највећег топлотног капацитетета (Слика 8.6) па је и његова дифузивност мања. Плетенина са најмањом топлотном проводношћу, FCo1+FCs и највећом густином има и најмању дифузивност. Плетенина FCo2+2Cs има већу топлотну проводност од FCo2+FCs, док плетенина FCo2+FCs има мањи запремински топлотни капацитет од плетенине FCo2+2Cs, па им је топлотна дифузивност приближно исте вредности.



Слика 8.7 Топлотна дифузивност и запремински тополотни капацитет плетенина добијених комбинацијом двоструких пређа од конопље и памука

Ако се упореде вредности топлотних дифузивности ове две групе испитиваних целулозних материјала може се видети да су оне вишеструко веће код материјала направљених од пређа које су комбинација сложених пређа памука и конопље (Табела 8.8) него код целулозних плетенина добијених упредањем једноструких хомогених пређа од памука, конопље и вискозе и њихових мешавина (Табела 8.7). Такође су и њихове топлотне проводности као и топлотни капацитети знатно већи.

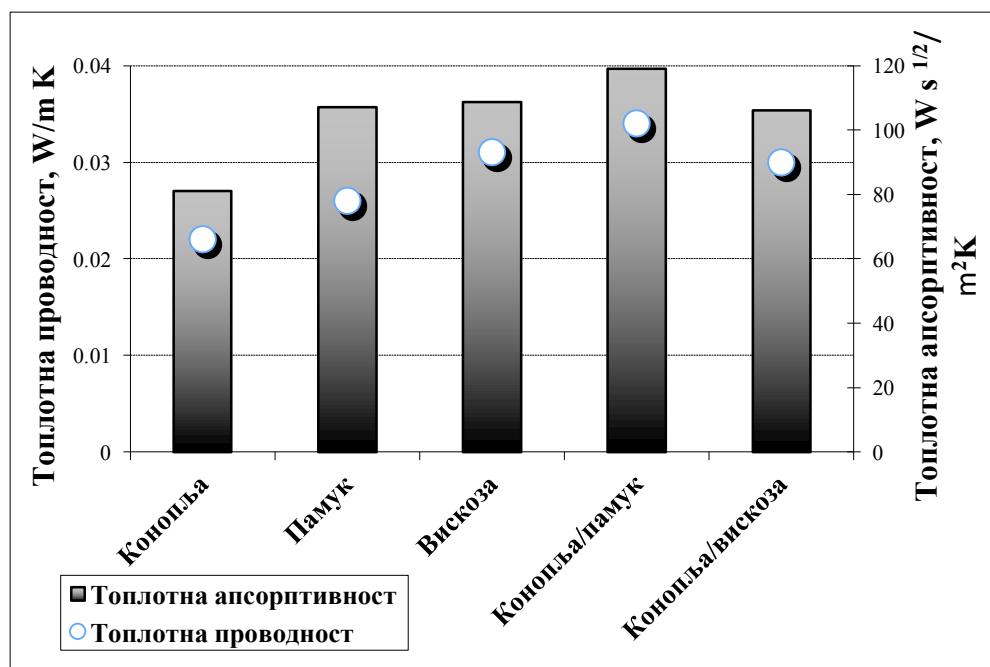
На основу преходног излагања може се закључити да на вредност динамичке термичке особине, топлотну дифузивност целулозних плетенина, највећи утицај имају вредност топлотног капацитета и топлотне проводности узорка. Ове термичке особине су зависне од састава и начина добијања пређа, степена упредености и начина плетења тј. од структуре плетенине.

### 8.1.2.1.3 Топлотна ефузивност (апсорптивност)

Термална ефузивност (апсорптивност) представља објективну меру топло-хладног контактног осећаја и одређује разлику температура између два тела која су у контакту. Када дође до контакта између људске коже и тканине, која има другачију температуру од температуре коже, долази до размене топлоте између коже и тканине и јавља се субјективни топли или хладни осећај. За дати градијент температуре, са порастом густине топлотног протока у правцу нормалном на површину материјала, топлотна апсорбивност материјала расте и осећај при додиру са материјалом је хладнији. Супротно топлотној дифузивности, која је инверзно пропорционална

запреминском топлотном капацитету, квадрат топлотне апсорптивности материјала је директно пропорционалан запреминском топлотном капацитету и топлотној проводности (Једначина 2.3). То практично значи да без обзира да ли материјал добро проводи или апсорбује топлоту она ће брзо бити одведена са површине и температурна разлика између два материјала у контакту ће опадати.

Резултати топлотне апсорптивности за све предходно испитиване материјале дати су у табелама 8.7 и 8.8 и приказани су на сликама 8.8, 8.9, 8.10 и 8.11.

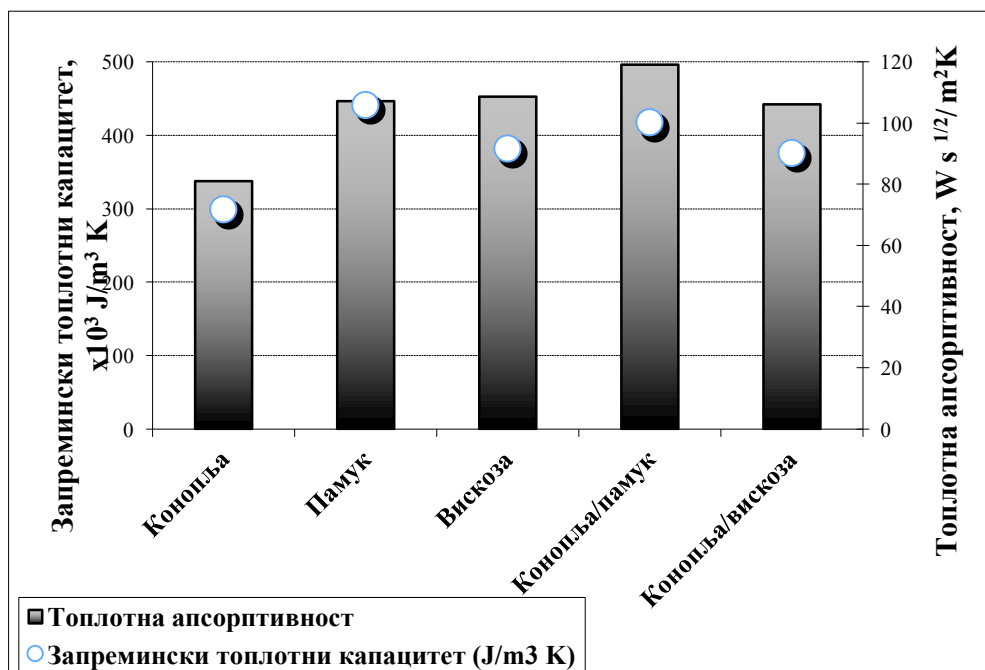


Слика 8.8 Топлотна апсорптивност и топлотна проводност целулозних плетених материјала (Pavlović et al. 2014).

Плетенина од конопље, која има најнижу топлотну проводност и топлотни капацитет има и најнижу вредност топлотне апсорптивности, док плетенина од мешавине конопље и памука са највећом топлотном проводношћу има и највећу топлотну апсорптивност. Приближне вредности топлотне проводности плетенине од вискозе и мешавине конопље и вискозе доводе и до сличних вредности у њиховој топлотној апсорптивности (Слика 8.8). Према предходним истраживањима о вези између тактилног осећаја и физичких величина, што боље неки материјал проводи топлоту он се осећа као хладнији приликом додиром. Захваљујући највишој вредности



запреминског топлотног капацитета (специфичне топлоте), памучна тканина има приближно исту топлотну апсорптивност као и вискоза и конопља-вискоза (слика 8.9), иако је топлотна проводност памучне плетенине најмања.

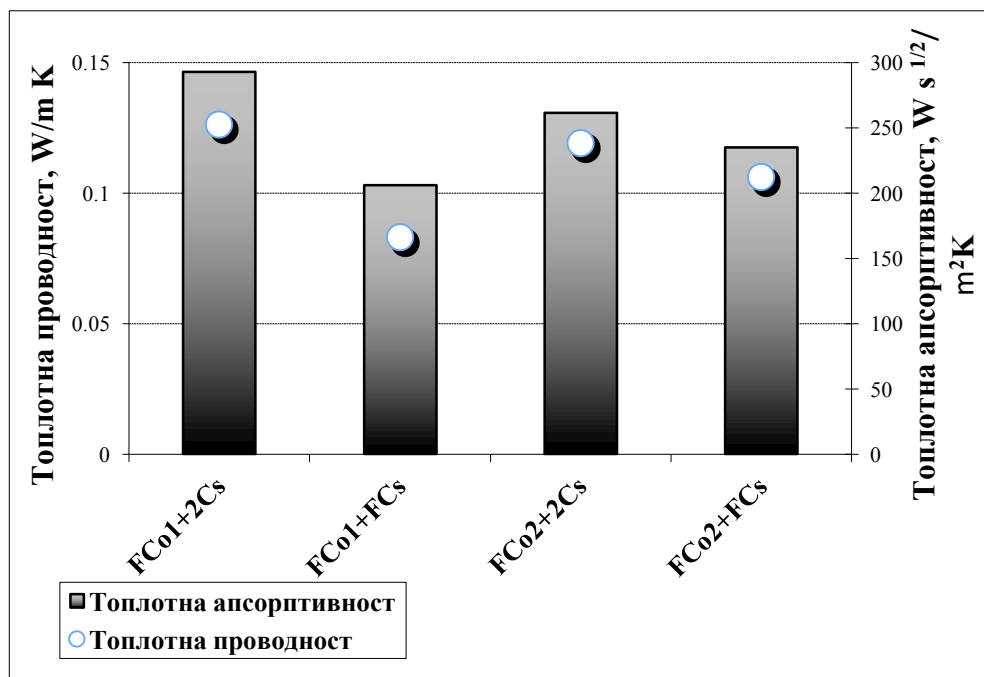


Слика 8.9 Топлотна апсорптивност и запремински топлотни капацитет целулозних плетених материјала (Pavlović et al. 2014).

У случају текстилних материјала, пожељан тактилни осећај зависи од коначне употребе материјала. Тако нпр. тактилна топлота дрвета се сматра једном од најважнијих особина дрвета.

Топлотна апсорптивност материјала (сувих, без влаге) се креће у области од 50 to 150  $Ws^{1/2}/m^2K$ . Уопште је прохваћено да текстилни материјали који су направљени од природних полимерних влакана, са знатним саджајем влаге, имају већу топлотну апсорптивност и пружају хладнији осећај. Због тога се очекује од целулозних влакнастих материјала да пружају тактилни осећај од пријатног до хладног, што их чини погодним за израду летњих одевних предмета. Ипак, референтне границе топлотне апсорптивности које одређују топли или хладни тактилни осећај тканина још није утврђен. И поред тога, претпоставља се да вредности топлотне апсорптивности целулозних текстилних материјала добијене у овом експерименту (106,12–119,0  $Ws^{1/2}/m^2K$ ), са изузетком плетенине од конопље, пружају тактилни осећај хладноће. Са друге стране, сматрамо да топлотна апсорптивност плетенине од конопље (81,04  $Ws^{1/2}/m^2K$ ) пружа неутрални тактилни

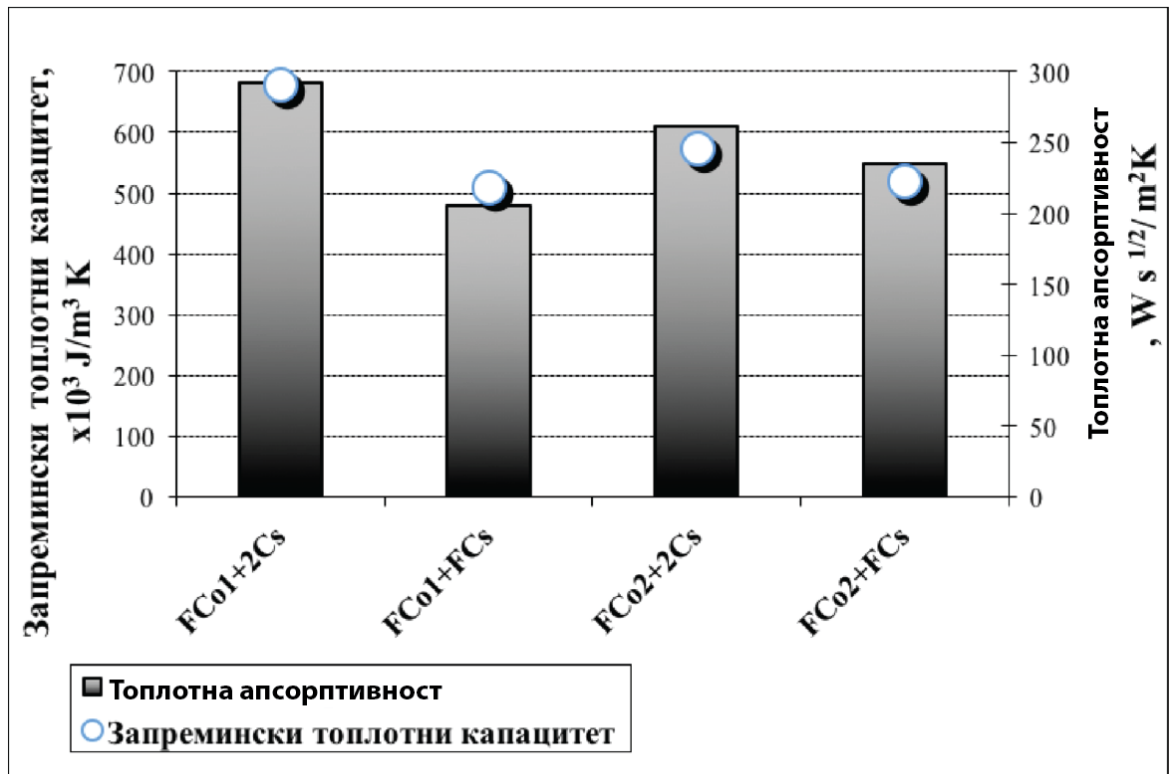
осећај, из разлога што је то показано у неким тестовима ношења ових материјала који до сад још нису објављени.



8.10 Топлотна апсорптивност и топлотна проводност плетенина добијених комбинацијом сложених пређа од конопље и памука

У оквиру групе плетенина добијених комбинацијом сложених пређа од конопље и памука као што се може видети на слици 8.10, највишу топлотну апсорптивност има материјал FCo1+2Cs, који има и највећу вредност топлотне проводности и топлотног капацитета (Табела 8.8). Очекивано је да материјал FCo1+FCs који има најмању вредност топлотне проводности и топлотног капацитета има и најмању топлотну апсорптивност. У складу са односом величина топлотне проводности и топлотног капацитета материјала FCo2+2Cs и FCo2+FCs према овим топлотним величинама за предходна два описана материјала, понашају се и њихове топлотне апсорптивности.

Топлотна апсорптивност ових материјала у поређењу са њиховим запреминским топлотним капацитетима, понаша се на исти начин као и у случају претходно изложених резултата.



#### 8.11 Топлотна апсорптивност и запремински топлотни капацитет плетенина добијених комбинацијом сложених пређа од конопље и памука.

Када се упореде две групе испитиваних целулозних плетенина, види се вишеструко већа вредност топлотне апсорптивности и топлотне проводности код материјала који су направљени комбиновањем сложених пређа од памука и конопље. Ово је резултат утицаја како различите структуре (начина и степена упредања, плетења, густине паковања, итд.) тако и различитог сировинског састава ових плетенина.

На основу свих претходно изложених резултата могу се донети одређени закључци.

Сви материјали, било да су од чисте конопље или од њених мешавина, показују топлотну дифузивност у нивоу вискозне плетенине. Топлотна апсорптивност плетенина на бази конопље се може поредити са оном код памучних и вискозних

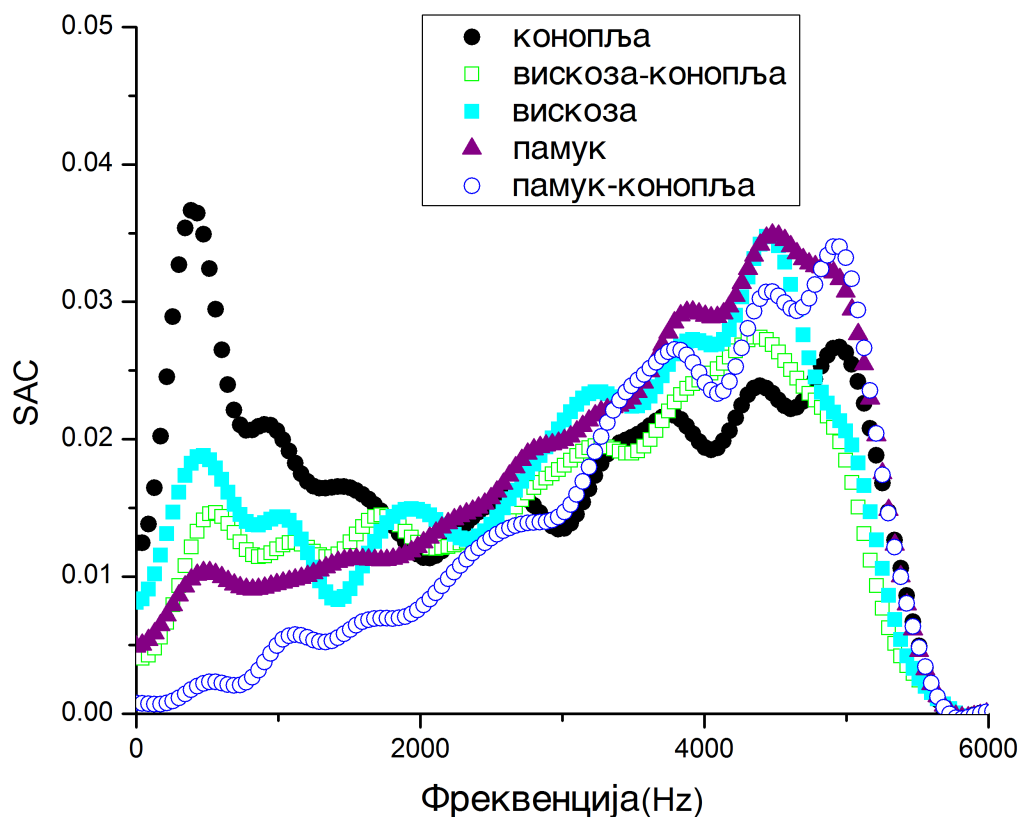
плетенина. Плетенина од чисте конопље ипак има нешто нижу топлотну апсорптивност што указује на неутрални тактилни топлотни осећај.

Ове позитивне динамичке термичке особине плетених материјала на бази конопље могу доћи још више до изражаја приликом употребе одговарајућих технологија упредања пређа и њиховом комбинацијом и различитим начинима плетења тј. добијањем оптималне структуре плетених материјала. Са аспекта пожељних динамичких термичких особина комфора текстилних материјала, уопштено се може закључити да се конопља и текстилни материјали на бази конопље могу равноправно употребљавати са традиционално комфорним целулозним влакнима (памук, вискоза).

Примена текстилних материјала од конопље и њених мешавина са памуком у индустрији одеће заснива се на њиховој повољној топлотној дифузивности и апсорптивности при чему дају неутралан и хладни тактилни осећај и као такви имају пожељне особине у испуњавању захтевних критеријума комфора одеће.

#### 8.1.2.2 Коефицијент апсорпције звука (SAC) целулозних влакнастих плетених материјала

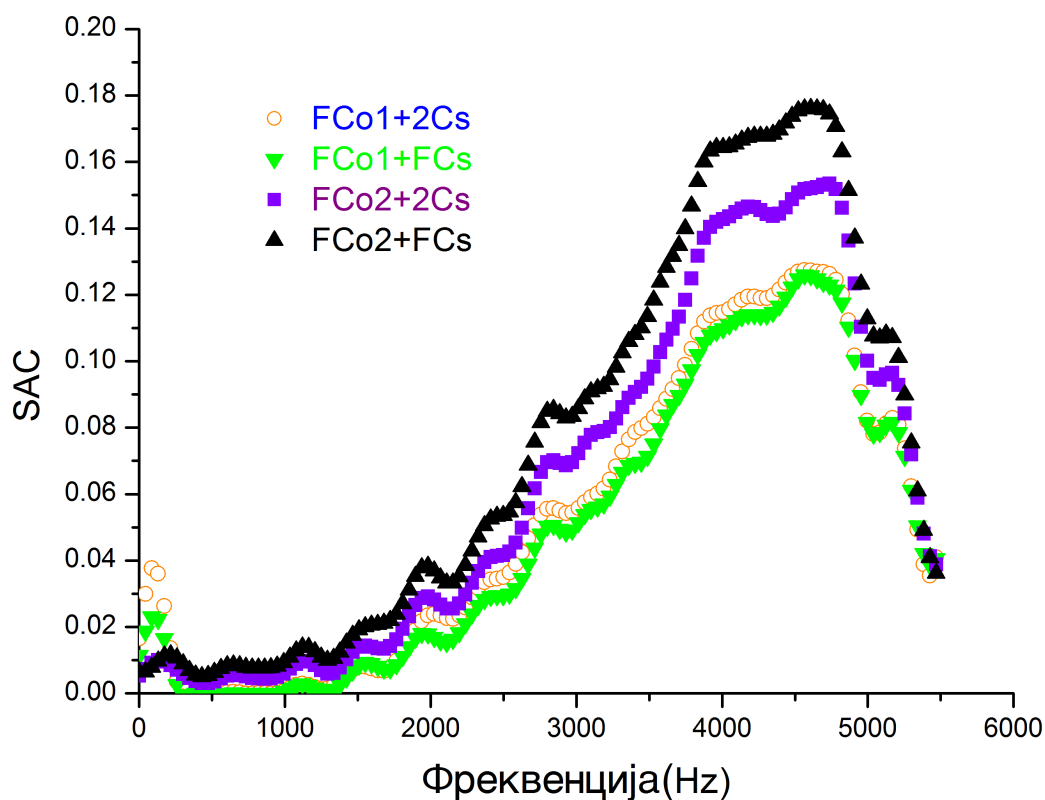
Мерења коефицијента апсорпције звука извршена су на узорцима плетенина описаних у претходном поглављу. Они су припремљени исецањем текстилних материјала у облику круга пречника који одговара пречнику кружног пресека звучне цеви. Тако припремљени узорци се монтирају на поклопац којим се затвара звучна цев са једне стране, а који је направљен тако да представља затварач звучне цеви и чврсту препреку. Мерења су извршена у области фреквенција од 0 Hz до 5500 Hz, при чему је мерен коефицијент апсорпције (sound absorption coefficient - SAC) у функцији фреквенције. Резултати мерења коефицијента апсорпције (SAC) плетенина од целулозе (памук, конопља) и регенерисане целулозе (вискоза) и њихових мешавина ( конопља/памук, конопља/вискоза) дати су на слици 8.12. Материјали су одабрани да имају исте конструкционе карактеристике, како би се истакла њихова зависност од сировинског састава као и физичких карактеристика.



Слика 8.12 Коефицијент апсорпције звука (SAC) плетенина од целулозе (памук, конопља) и регенерисане целулозе (вискоза) и њихових мешавина ( конопља/памук, конопља/вискоза).

На слици 8.12 се може приметити да на вишим фреквенцијама звучних таласа памук има највећи коефицијент апсорпције звука, а да је коефицијент апсорпције конопље најнижи. Такође се може видети да је на нижим фреквенцијама звучних таласа ситуација обрнута, тј. конопља има највећи коефицијент апсорпције а плетенине од памука и мешавине памука и конопље најнижи коефицијент апсорпције. Коефицијенти апсорпције других испитиваних материјала који су коришћени су између ових вредности. Параметар који највише утиче на коефицијент апсорпције звука у материјалу је његова порозност. Са једне стране неопходно је да материјал буде порозан и отворене структуре да би таласи продрли у материјал, али са друге стране, велики број отворених и великих пора повећава и пропустљивост ваздуха па такође омогућава несметани пролазак звучних таласа кроз материјал и смањује коефицијент апсорпције звука материјала. Пожељно је да материјал има одређени број полуотворених и мањих пора које су међусобно повезане вијугавим каналима, које би чиниле и већу порозност али и мању пропустљивост ваздуха.

Узимајући ово у обзир може се закључити да памучна плетенина са највећом порозношћу а најмањом пропустљивошћу ваздуха (Табела 8.4), најбоље апсорбује звучне таласе на средњим и вишим фреквенцијама јер је у тој области фреквенција, таласи дубље продиру кроз отворене поре у материјал и доминантан је ефекат губитка енергије звучних таласа услед трења молекула о зидове пора као и претварања звучне енергије у топлотну енергију у материјалу. На нижим фреквенцијама механизми апсорпције звука су другачији. Таласи већих таласних дужина лакше пролазе кроз отвореније структуре са већом порозношћу али на њихову апсорпцију већи утицај има густина материјала и резонантни ефекти губитка енергије звука. Зато се може закључити да плетенина од конопље која има најмању порозност али највећу пропустљивост ваздуха као и највећу густину, најбоље апсорбује звучне таласе ниже фреквенције (Табела 8.4). На SEM снимку (слика 8.2) се може видети да је структура памучне плетенине затворенија од плетенине од конопље, што омогућава таласима на вишим фреквенцијама да лакше и дубље продру у памучни материјал и да боље интерагују са зидовима шупљина и површином влакана. Плетенина од мешавине конопље и вискозе има највећу густину петљи и мању порозност од памука као и већу пропустљивост ваздуха од памука а мању од конопље па је њен коефицијент апсорпције између ове две граничне вредности у датом опсегу фреквенција. Чиста вискоза има коефицијент пропустљивости ваздуха мањи од мешавине конопље и вискозе а већу порозност од конопље тако да је резултујући ефекат висок коефицијент апсорпције звука на вредностима фреквенције у којој је максимум апсорпције звука за памук а минимум за конопљу. На нижим фреквенцијама због мање густине у односу на конопљу и веће густине од памука (Табела 8.4), конопља-вискоза има мањи коефицијент апсорпције од конопље а већи од памука. Конопља-памук има мању пропустљивост ваздуха од конопље, вискозе и конопље-вискозе а порозност већу од конопље и конопље-вискозе а у рангу порозности вискозе па су и њене вредности коефицијента апсорпције на вишим фреквенцијама веће од конопље и конопље-вискозе а мање од памука и вискозе. Из изведених закључака може се видети да коефицијент апсорпције звука плетенина на средњим и вишим фреквенцијама највише зависи од порозности и пропустљивости ваздуха плетенине при чему су распоред и величина пора у материјалу и пропустљивост ваздуха међусобно функционално зависни параметри.



Слика 8.13 Коефицијент апсорпције звука (SAC) плетенина добијених комбинацијом сложених пређа од конопље и памука (Stanković et al. 2016)

Друга група плетених материјала има веће вредности коефицијента апсорпције звука од предходно испитиваних плетенина (Слика 8.13) пре свега због своје двоструко веће дебљине (Табела 8.1 и 8.3).

Прво што се може одмах приметити у спектру функције зависности коефицијента апсорпције звука ових плетенина од фреквенције (Слика 8.13) је изразити степен поклапања облика функција свих материјала у целом спектру фреквенција. Овако добро слагање облика функција произилази из велике сличности њихове структуре и геометрије као и састава пређа. Плетенина FCo2+FCs има највећи коефицијент апсорпције у целом спектру фреквенција. Може се приметити да би према конструкционим и физичким карактеристикама, као и саставу пређа плетенине FCo2+FCs и FCo1+FCs требале да показују најсличније акустичке особине. Међутим плетенина FCo1+FCs показује најмањи коефицијент апсорпције од свих других плетенина. Највећа измерена разлика између ове две плетенине је у степену упредености пређа од памучних влакана (FCo1 код FCo1+FCs и FCo2 код FCo2+FCs са  $300\text{ m}^{-1}$  и  $600\text{ m}^{-1}$ , респективно). Мања густина паковања кончане пређе од конопље код плетенине FCo2+FCs омогућава да пређа од конопље може

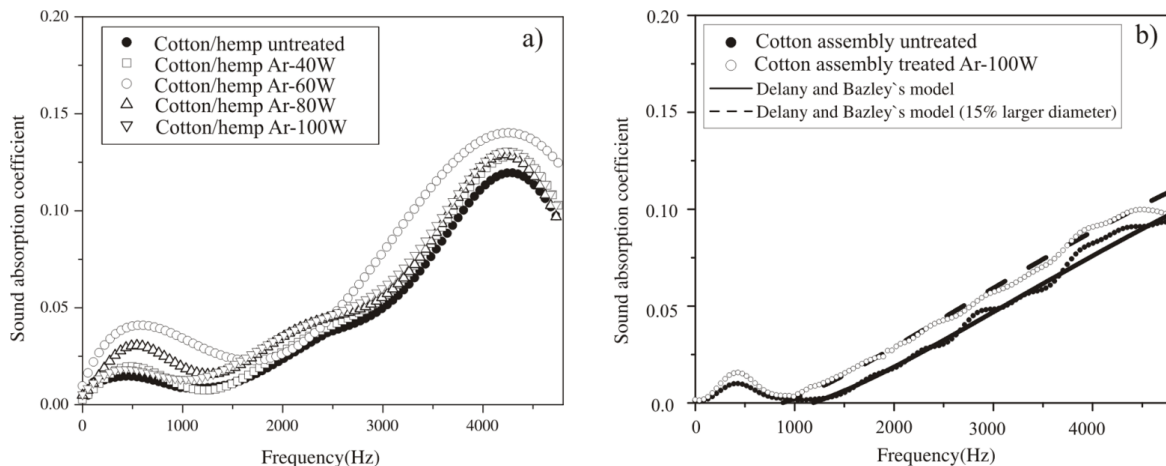
слободније да вибрира услед интеракције са звучним таласима и на тај начин повећа пригушење звука у плетенини. Код материјала FCo1+ FCs који има највећу пропустљивост ваздуха, пропуштање таласа кроз отворене поре материјала је доминантни ефекат па је и његов коефицијент апсорпције најмањи у односу на све остале плетенине.

Материјал FCo2+2Cs има већи коефицијент апсорпције од материјала FCo1+ 2Cs иако су сличних структура и геометрије, међутим разлика у густини паковања такође највише утиче на то да плетенина FCo2+ 2Cs са мањом густином паковања има већу покретљивост влакана и већи коефицијент апсорпције звука. На основу предходног излагања може се закључити да се у случају апсорпције звука на вишим фреквенцијама поред утицаја пропустљивости ваздуха јавља и утицај резонантног осциловања пређа и влакана у плетенини који такође пригушује звучне таласе у зависности од могућности пређа да се покрећу у плетенини.

### 8.1.2.2 Коефицијент апсорпције звука (SAC) целулозних влакнастих материјала са усмереном и насумичном оријентацијом влакана третираних у RF плазми са аргоном.

Добијени спектри коефицијента апсорпције звука у области фреквенција од 0 Hz до 4800 Hz, за нетретиране и третиране, плетене и неплетене узорке испитиваних целулозних материјала, су приказани на слици 8.14 а и слици 8.14 б, респективно.

Од плетенина (усмерена оријентација влакана) за испитивање ефеката третирања у плазми на акустичке особине, изабран је као најрепрезентативнији за испитивање, узорак са највећим коефицијентом апсорпције у целој области фреквенција, плетенина са ознаком FCo2+FCs, чије су конструкционе и физичке особине као и спектар коефицијента апсорпције звука представљени у поглављу 8.1.1.



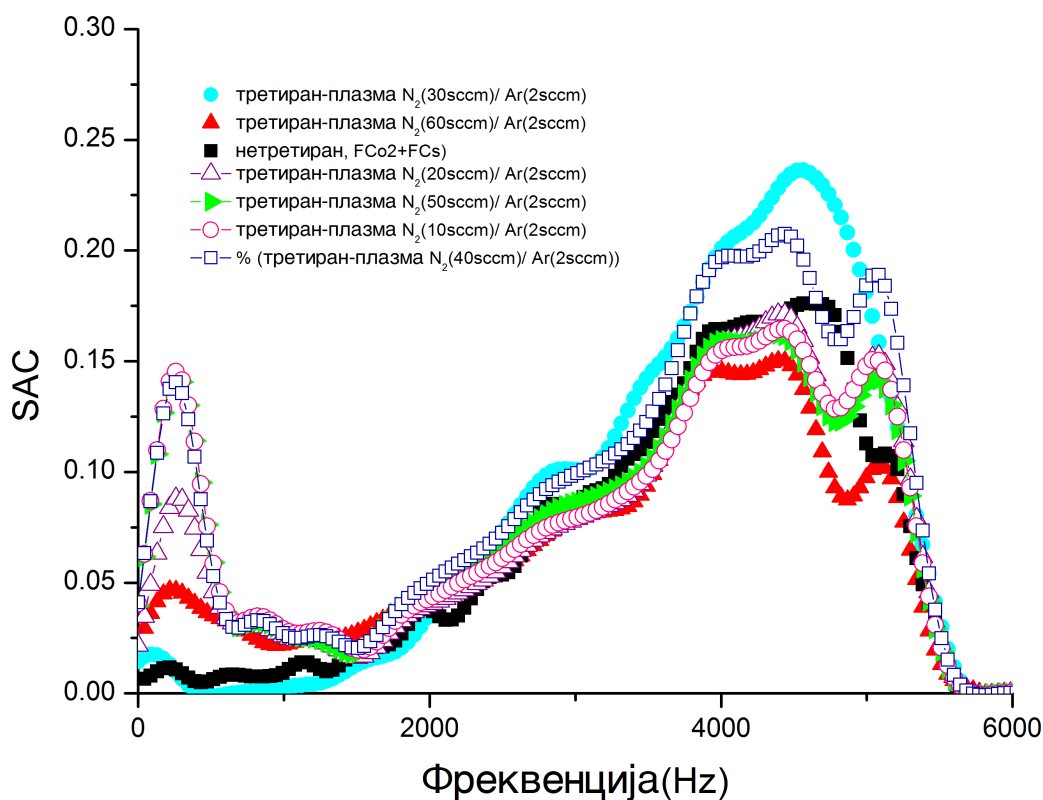


Слика 8.14 Коефицијент апсорпције звука за нетретиране и третиране материјале у плазми са аргоном: а) узорци плетенине третирано на различитим снагама напајања; б) узорци неоријентисаних влакнастих материјала са приказаним експерименталним и теоријским резултатом добијеним на основу Delany-Bazley теоријског акустичког модела за две различите вредности пречника влакна (преузето из Pavlović et al. 2019).

На обе слике се могу видети SAC спектри за нетретиране и третиране узорке. Као што се може видети из графика, третирање узорка у плазми доводи до пораста вредности коефицијента апсорпције у SAC спектру у скоро целом опсегу датих фреквенција. Овај пораст коефицијента апсорпције је нарочито изражен за средње вредности примењене снаге напајања RF-плазме (око 60 W).

### 8.1.2.3 Коефицијент апсорпције звука (SAC) целулозних влакнастих материјала третираних у RF плазми са мешавином гасова аргона и азота.

Извршено је и третирање узорака плетених материјала FCo<sub>2</sub>+FCs у плазми са мешавином два гаса, аргона и азота. Концентрација гаса аргона у плазми је одржавана константно на вредности од 2 sccm, док се вредност концентрације гаса азота мењала у опсегу од 10 до 60 sccm. На основу познатих параметара у плазми добијене су и вредности редукованог електричног поља пражњења, E/N, за све мерне услове у плазми. Вредности E/N су се кретале у области од 200 до 700 Td. Резултати коефицијента апсорпције звука нетретираног и третираног узорка у плазми са мешавином гасова аргона и азота дати су на слици 8.15.



Слика 8.15. Коефицијент апсорпције звука ( SAC), FCo<sub>2</sub>+FCs нетретираних и третираних узорка у плазми са мешавином гасова аргона и азота за различите концентрације азота у мешавини од 10 до 60 sccm и различите вредности редукованог електричног поља E/N у опсегу вредности од 200-700 Td.

На слици 8.15. може се видети да је ефекат повећања SAC још више изражен приликом третирања узорка у плазми са аргоним и азотом. Највећи пораст коефицијента апсорпције звука јавља се на вишим вредностима фреквенције (3000 до 4500 Hz) и за оне узорке који су третирани на средњим вредностима опсега примењеног редукованог електричног поља(E/N)(за концентрацију азота од 30 sccm и 40 sccm).

Увођењем гаса азота у плазма реактор у запремини плазме се сада поред атома и јона аргона у ексцитованом или основном стању, налазе и атоми и јони азота који такође могу бити побуђени и јонизовани приликом судара са електронима у плазми. Повећањем концентрације честица у плазми тј. притиска долази и до повећања броја интеракција између честица у плазми и молекула полимера на површини материјала тј. до повећања пресека за плазма честицама индуковано раскидање веза у

молекулима полимера што доводи и до изразитијег повећања SAC третираних материјала. Механизми ових процеса ће бити детаљније објашњени у наредним поглављима тезе.

Дакле постоји нека оптимална вредност редукованог електричног поља или концентрације атома азота у плазми за дату смешу гасова, за коју је повећање SAC максимално.

Повећање концентрације азота у гасу изнад ове утврђене оптималне вредности (смањење редукованог електричног поља), доводи до већег броја судара електрона са атомима азота при чему се смањује дужина њиховог средњег слободног пута услед чега се смањује и њихова способност да доведу до ексцитације и јонизације атома аргона, па се смањује и број ексцитованих атома и јона аргона у гасу тј. опадају интензитети линија у карактеристичном емисионом спектру атома аргона (Слика 8.19). На овим вредностима редукованог електричног поља, не очекује се утицај третирања материјала у плазми на промену коефицијента апсорпције звука (SAC). Смањење концентрације азота у гасу испод ове утврђене оптималне вредности (повећање редукованог електричног поља), побуђени атоми и јони аргона и азота као и високоенергетски електрони интензивно интерагују са површином материјала и доводе до откидања делова материјала са површине узорка тзв. нагризања и његове постепене деградације што може довести до смањења вредности SAC.

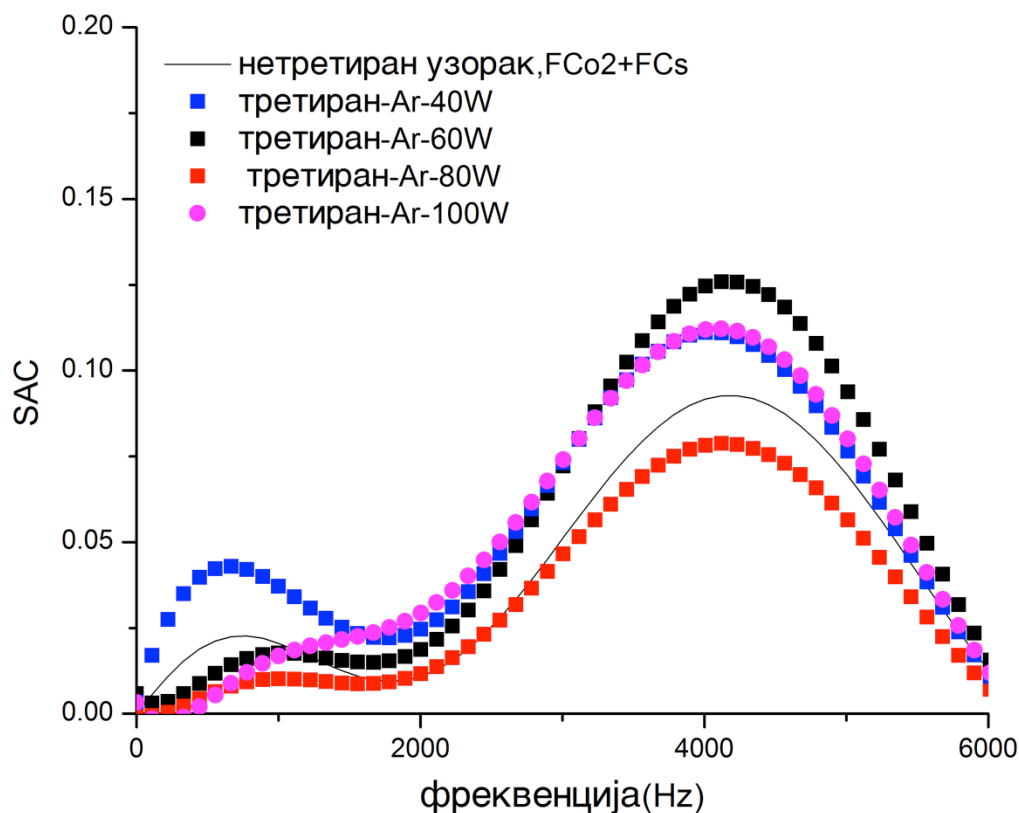
За разлику од предходних резултата утицаја третирања материјала у плазми са аргонем на коефицијент апсорпције звука (Слика 8.14 а), у случају када се у реактор плазме уведе и гас азот јавља се и ефекат смањења коефицијента апсорпције третираних материјала под одређеним условима у плазми у односу на нетретирани узорак.

Уочене промене у SAC спектру третираних материјала показују да се способност материјала да апсорбује механичке звучне таласе под одређеним оптималним условима у плазми може повећати али се такође може и смањити после третирања у плазми.

Такође се може уочити да је пораст вредности SAC у спектру нарочито изражен за средње вредности у опсегу примењене снаге напајања у случају третирања у плазми са чистим аргонем.

У циљу објашњења елементарних процеса у плазми који доводе до модификације површине материјала услед којих настају уочене промена способности материјала да апсорбује енергију звука после његовог третирања у плазми, извршене су и додатне анализе структуре и хемијског састава површине третираних материјала као и теоријска израчунавања о којима ће бити реч у наредним поглављима ове тезе.

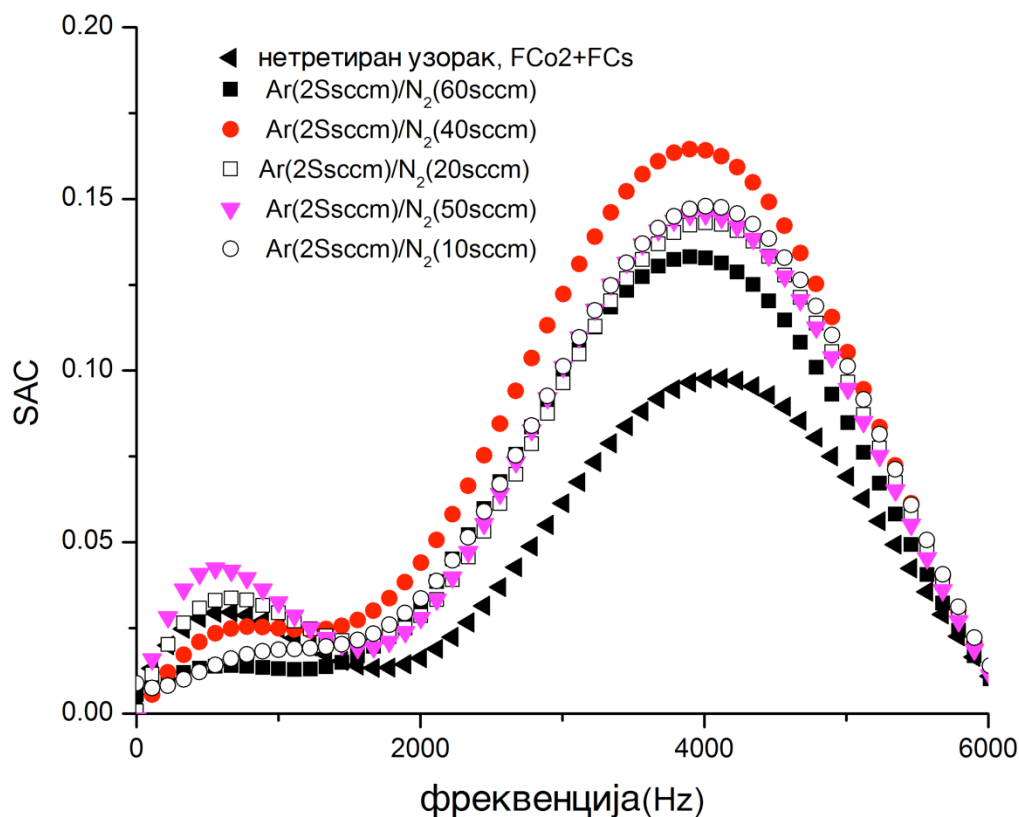
Коефицијенти апсорпције истих узорака третираних у плазми са чистим аргонем и смешом гасова аргона и азота, поново су мерени после одређеног периода времена после третирања и стајања на нормалним атмосферским условима да би се уочио могући ефекат старења и реверзибилности добијених ефеката. Резултати тих мерења су дати на слици 8.16. и 8.17.



Слика 8.16 Коефицијент апсорпције звука (SAC) узорка FCo2+FCs нетретираног и третираног у плазми са чистим аргоном за вредности снаге напајања 40, 60, 80 и 100 W мерен девет месеци после третирања у плазми и стајања на нормалним атмосферским условима.

На слици 8.16 може се видети да се ефекат повећања SAC после третирања у плазми са чистим аргоном, није изгубио ни девет месеци после третирања у плазми. Повећање SAC је и даље највеће на средњим вредностима примењене снаге напајања (60 W).

Ефекат старења није примећен ни за вредности SAC узорка третираних у плазми са мешавином гасова, аргона и азота, за различите концентрације гаса азота (10, 20, 40, 50, 60 ссм) тј. за различите вредности редукованог електричног поља, E/N (од 200 до 700 Td) (Слика 8.17) после девет месеци стајања на атмосферским условима. Повећање SAC је и даље највеће за средње вредности редукованог електричног поља тј. концентрацију гаса азота од око 40 ссм.



Слика 8.17. Коефицијент апсорпције звука (SAC) узорка FCo2+FCs, нетретираног и третираног у плазми са мешавином гасова, аргона и азота, за различите концентрације гаса азота (10, 20, 40, 50, 60 ссцм) тј. за различите вредности редукованог електричног поља,  $E/N$  (од 200 до 700 Td).

За детаљније објашњење добијених ефеката, најпре су искључени топлотни ефекти као узрок модификације материјала због тога што је пораст температуре у узорцима материјала за време излагања утицају плазме био мањи од 25 °C.

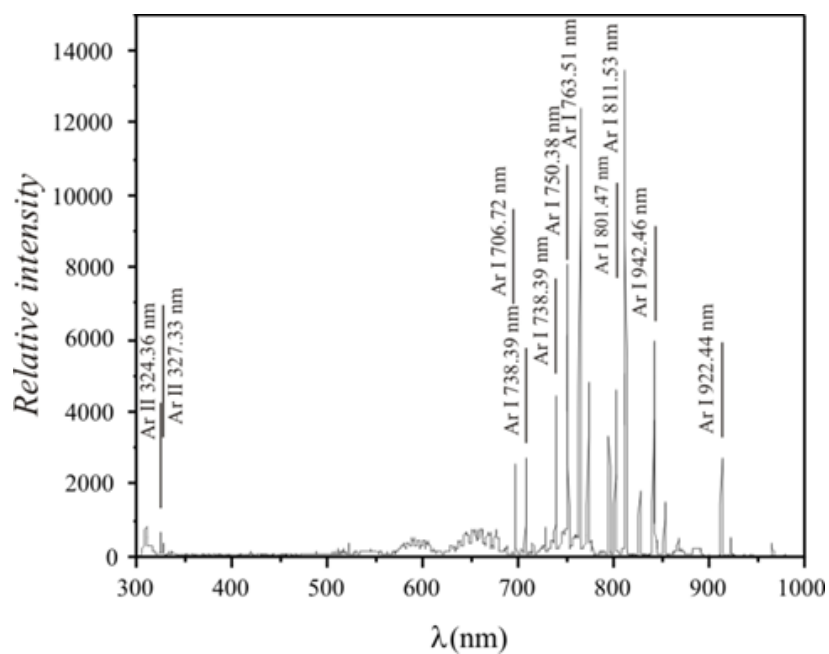
Главни процеси који доводе до модификације материјала у плазми са инертним гасом аргоним, су интеракције слободних електрона, јона, побуђених атома, метастабилних атома аргона и азота са молекулима полимера (Arefi-Khonsari et al. 2008).

Да би детаљније проучили ове интеракције најпре смо извршили одговарајућу дијагностику плазме помоћу оптичког емисионог спектрометра (OES) као и одговарајуће теоријско израчунавање .

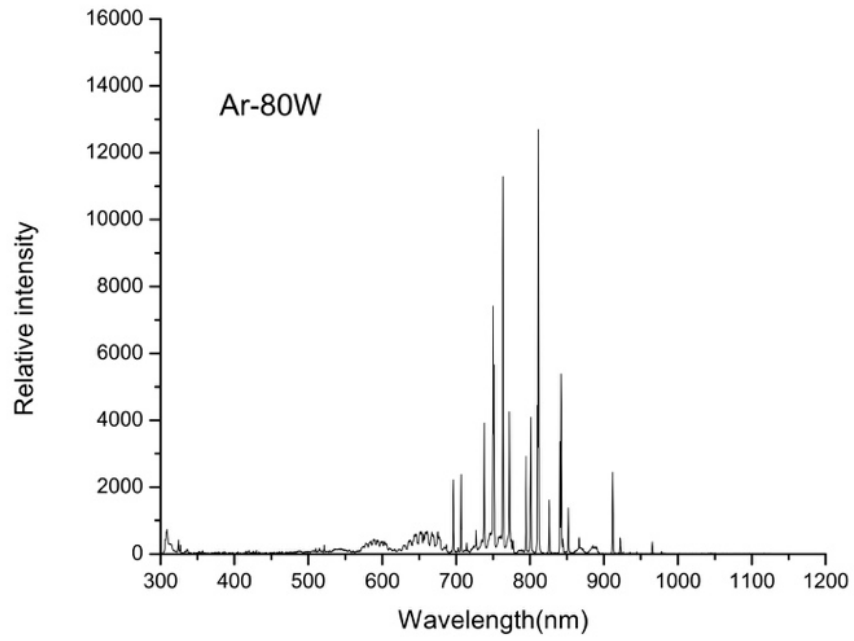
#### 8.1.2.4 Резултати OES и EEDF дијагностике плазме

Истовремено са третирањем узорка у плазми са аргоном и мешавином аргона и азота, је извршена и OES (оптичка електронска спектроскопија) дијагностика за све примењене услове у плазми као што су, врста гаса, количина гаса, снага напајања плазме и вредност редукованог електричног поља. OES дијагностика плазме у различитим условима је извршена у видљивој и блиско-инфрацрвеној (VIR) области спектра.

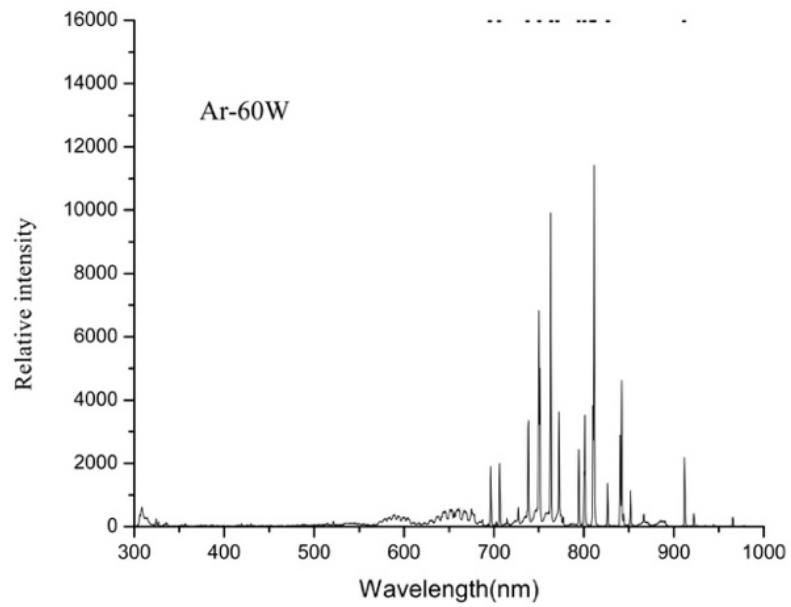
Карактеристични емисиони спектри спектралних линија аргона за примењене снаге напајања RF-плазме од 40 W ,60 W, 80 W и 100 W, дате су на слици 8.18. Одговарајуће ознаке спектралних линија су дате у горњем делу слике 8.18 а.



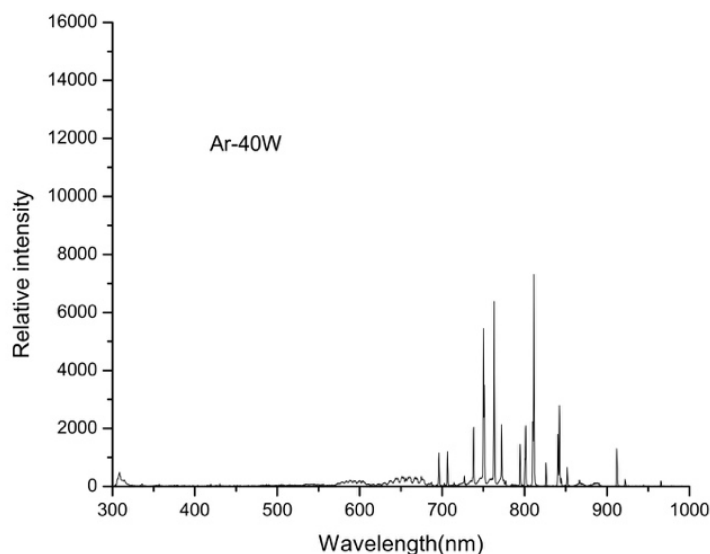
a)



b)



B)



г)

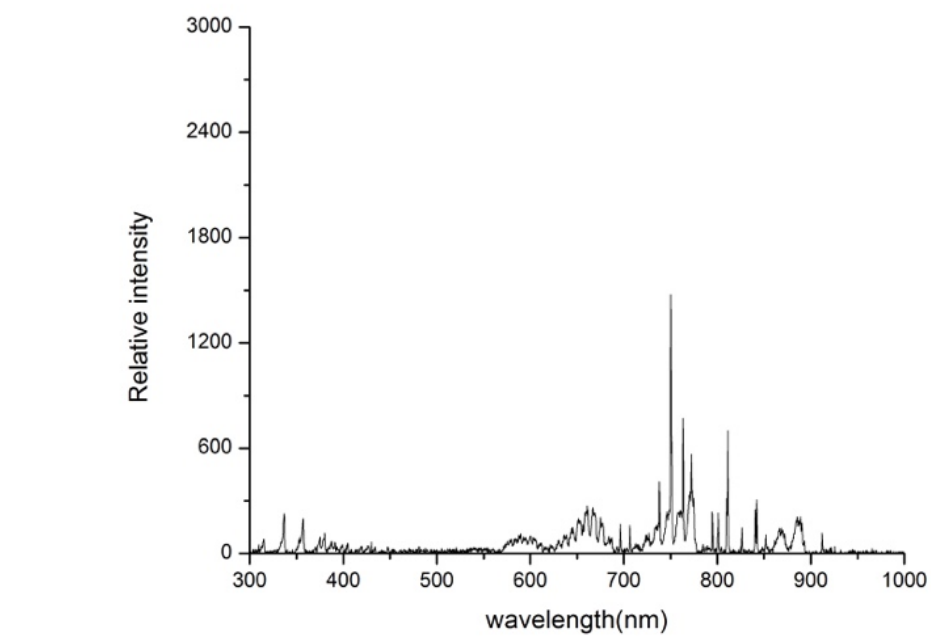
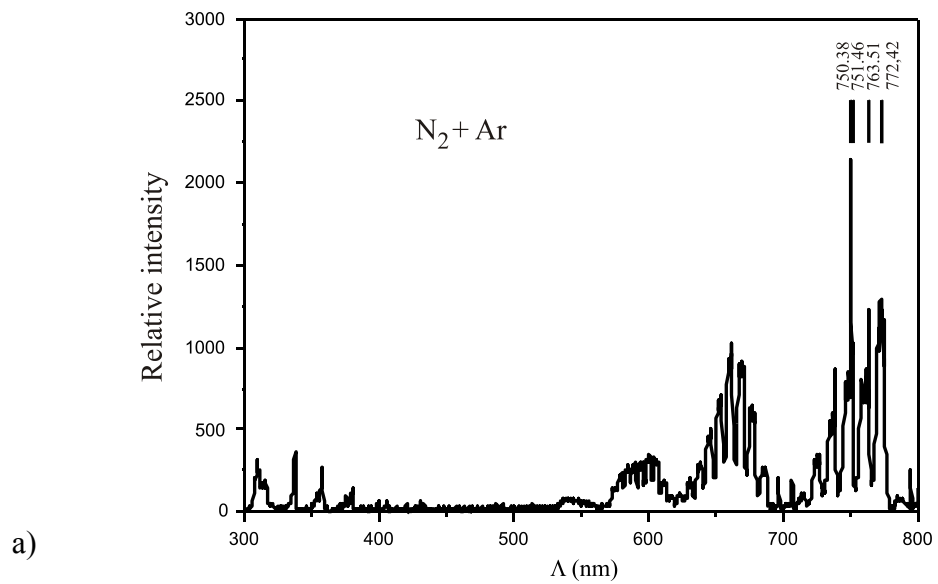
Слика 8.18 Оптички емисиони спектри RF плазме са аргоном за примењене снаге напајања од а) 100 W; б) 80 W; в) 60 W и г) 40 W.

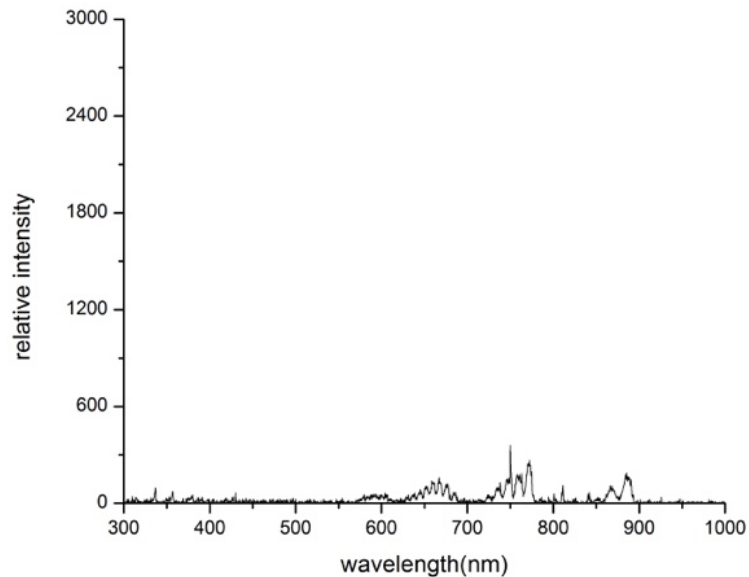
На емисионим спектрима гаса аргона може се приметити пораст интензитета спектралних линија аргона када се повећава снага напајања. Тако је интензитет спектралних линија аргона најмањи на примењеној снази напајања од 40 W а највећи за примењену снагу од 100 W (Слика 8.18). Из тога се може закључити да у плазми у сударним процесима настаје највећи број побуђених атома и јона аргона када је примењена снага напајања највећа и обрнуто. Овај резултат нам говори да се у тим условима ствара довољан број ексцитованих атома и јона аргона који емитују зрачење у видљивој и UV области спектра које може интераговати са молекулима полимера на површини целулозних материјала и изазвати раскидање веза у молекулима полимера.

Карактеристични емисиони спектри мешавине гаса аргона и азота за различите вредности односа концентрација аргона и азота (различите вредности редукованог електричног поља ( $E/N$ )), дате су на слици 8.19. Одговарајуће ознаке спектралних линија су дате у горњем делу слике 8.19 а.

Поред карактеристичних емисионих линија аргона могу се уочити и карактеристичне емисионе спектралне линије атома и јона азота  $N_2^+$  на таласним дужинама 337,1 nm и 391,4 nm респективно.







в)

Слика 8.19 Оптички емисиони спектар плазме са мешавином гаса аргона и азота за вредности редукованог електричног поља ( $E/N$ ) од: а) ( $n(N_2/Ar) = 10/2\text{sccm}$ ; б) ( $n(N_2/Ar) = 30/2\text{ sccm}$  и в) ( $n(N_2) = 60\text{ sccm}$ ).

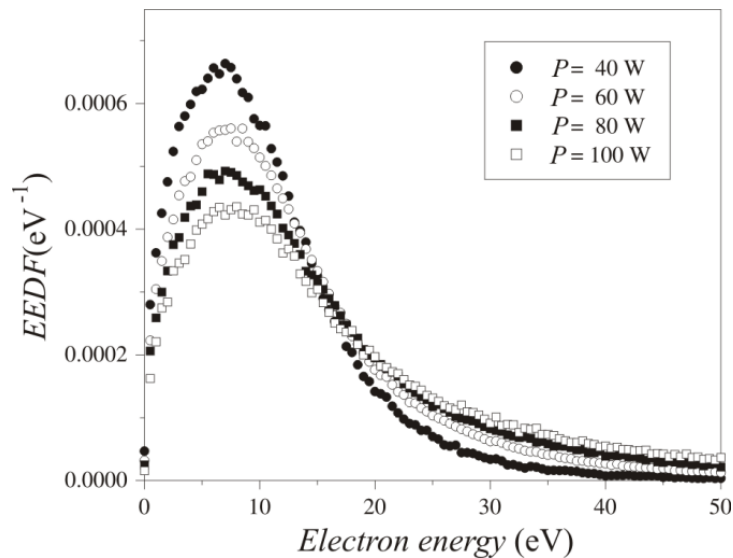
У циљу дијагностике плазме, изабрали смо да анализирамо релативне интензитете спектралних линија атома аргона за различите односе количине гасова у мешавини, као и за различите снаге напајања. Најинтензивније спектралне линије аргона су изабране јер је спектрални шум најмањи и најмање утиче на грешку мерења.

Табела 8.9 Спектралне линије атома аргона изабране за дијагностику плазме.

$\lambda$ (nm)	Рел. интензитети Рел. однос протока (2/10)	Рел. интензитети Рел.односпотока (2/30)	Рел.интензитети Рел.односпотока (2/60)
750.38	0,2398	0,0761	0,08636
751.46	0,0874	0,0108	0,04658
763.51	0,0970	0,0608	0,02484
772.42	0,0565	0,0115	0,01519

Релативни интензитети спектралних линија аргона за различите односе гасова и протоке гаса азота су дати у табели 8.9. Из табеле 8.9 се може закључити да су спектралне линије аргона најинтензивније када је проценат азота у мешавини најмањи. То се и очекује узимајући у обзир да у том случају азот преузима само мали део енергије електрона. Када је удео азота већи, релативни интензитети спектралних линија опадају јер азот преузима већи део енергије електрона у сударним процесима. Предходно изложено се такође може и видети на спектру атома аргона на слици 8.19.

Такође је израчуната и функција расподеле електрона по енергијама (EEDF), за све примењене услове у плазми са чистим аргоном, помоћу модела симулације за транспорт електрона, екситацију и јонизацију атома аргона путем судара са електронима у RF-плазми развијеног и коришћеног у предходним радовима (Popovic et al. 2014; Aoneas et al. 2017)



Слика 8.20 Функција расподеле електрона по енергијама за различите вредности снаге напајања у плазми са чистим аргоном (P).

Добијена функција расподеле електрона по енергијама (EEDF), усредњена по RF периоду осцилација електричног поља у плазми је приказана на слици 8.20.

Као што се може видети са слике 8.20, функција расподеле електрона по енергијама зависи од примењене снаге извора напајања RF-плазме. Средња енергија електрона расте са порастом снаге и цела функција расподеле електрона се помера ка вишим вредностима енергија. Помоћу добијених EEDF функција, израчунати су коефицијенти брзине за екситацију и јонизацију атома аргона за све примењене снаге напајања. Израчунате суме коефицијената брзине за екситацију у

ексцитованим стањима која емитују зрачење, заједно са коефицијентима брзине за јонизацију су приказни у табели 8.10.

Из емисионих спектра добијених OES дијагностиком плазме, добијени су релативни интензитети емисионих спектралних линија атома и јона аргона за различите примењене снаге напајања.

Суме релативних интензитета емисионих спектралних линија атома и јона аргона за различите снаге напајања су такође дате у табели 8.10.

Померање EEDF функције је условљено и порастом релативних интензитета спектралних линија и промени њихових међусобних релативних односа. Из табеле се такође може видети да суме релативних интензитета емисионих линија за ексцитацију, добијених деексцитацијом побуђених атома аргона, расту на исти начин као и израчунати коефицијенти брзине за одговарајућа ексцитована електронска стања, са порастом примењене снаге напајања. Исти закључак се може извести и за суме интензитета емисионих линија јона аргона и израчунате коефицијенте брзине за јонизацију атома аргона. Овакво слагање експериментално добијених релативних интензитета емисионих спектралних линија и израчунатих коефицијената брзина помоћу модела симулације, потврђује наш теоријски добијен померај EEDF функције.

Табела 8.10 Нормализоване суме релативних интензитета спектралних емисионих линија и усредњених по периоду и коефицијенти брзине ( у  $10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ) за различите вредности снаге напајања (преузето из Pavlović et al. 2018).

Снага	40 W	60 W	80 W	100 W
Интензитети спектралних линија аргона	1,0	2,33	2,68	2,99
Коефицијенти брзине за ексцитацију	5,9	9,9	13,5	16,5
Интензитети спектралних линија јона аргона	0,004	0,017	0,029	0,045
Коефицијенти брзине за јонизацију	5,4	11,8	19,0	26,1

Из предходних експерименталних и теоријских резултата може се закључити да се на средњим и вишим снагама напајања ствара велики број ексцитованих атома и јона аргона у простору плазма реактора.

У плазми са аргонем и азотом се поред ексцитованих атома и јона аргона у простору плазма реактора јављају и ексцитовани атоми и јони азота. Они интерагују са молекулима полимера и узрокују процесе раскидања веза између атома у молекулима полимера (Slepicka et al. 2013). Истовремено, електрони високих

енергија који су приказани на крају EEDF функције имају довољно енергије за процесе размене енергије са макромолекулима полимера и раскидање веза у молекулима полимера.

Услед раскидања веза у молекулима полимера долази до стварања група радикала који чине молекуле полимера нестабилним. Ове групе са незасићеним везама у полимерним молекулима, које се углавном састоје од атома угљеника могу да се вежу са кисеоником у процесима оксидације или може доћи до рекомбинације веза. Ови незасићена места у молекулима полимера такође могу формирати везе са атомским групама из суседних полимерних молекула. Овај ефекат је познат као умрежавање (cross-linking) помоћу активних честица у инертном гасу (CASING) (Schonhorn et al. 1967) који је детаљно објашњен у поглављу 3.5.7. Из резултата досадашњих проучавања и мерења вредности пресека за електрон индуковано цепање угљених-водоник, угљеник-кисеоник и угљеник-угљеник веза (Zheng et al. 1996; Tian et al. 1998; Feil et al. 2006; Szymanska et al. 2014; Grill et al. 1993., Freund et al. 1990) и Rejoub et al. 2003) могу се израчунати коефицијенти брзине за процесе цепања ових веза у молекулима полимера приликом судара са слободним електронима у плазми. Тако се из предходно добијених енергија везе атома у молекулима и енергија јонизације и ексцитације атома гаса у плазми као и добијених функција расподеле електрона по енергијама може закључити да слободни електрони имају довољно енергије да раскину везе у молекулима полимера. Поред слободних електрона са третираном материјалом се сударају и јони у плазми (Slepicka et al. 2013) који такође могу довести до модификације полимера. Побуђени атоми емитују видљиво или ултраљубичасто (VUV) зрачење приликом деексцитације, које такође може бити апсорбовано у молекулима полимера и изазвати раскидање веза у молекулима полимера. Раскидање веза у молекулима полимера могу изазвати и побуђени атоми у метастабилним стањима нерадијативним механизмима преноса енергије.

Да би и експериментално додатно потврдили претпостављене механизме интеракција до којих долази приликом интеракција честица у плазми и молекула полимера у материјалима извршена су даље анализе морфологије и хемијског састава узорака материјала пре и после третирања у плази.

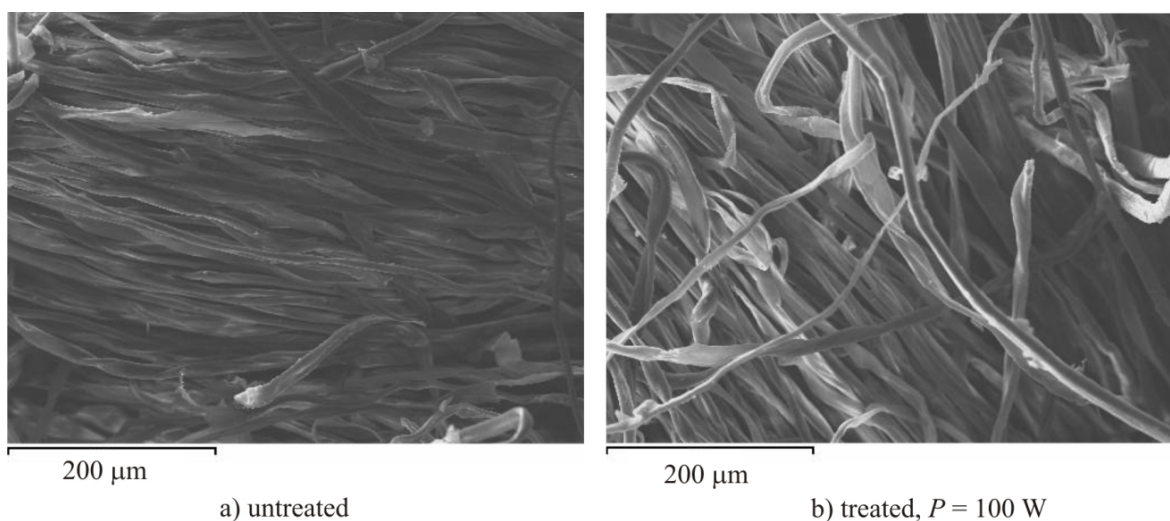
#### 8.1.2.5 Резултати анализе материјала скенирајућим електронским микроскопом (SEM)

Извршена су додатне анализе микроструктурних промена третираних материјала у плазми помоћу скенирајућег електронског микроскопа (SEM). Квалитативне промене у микроструктури материјала могу се проучити поређењем

микроскопски добијених слика нетретираног и третираног материјала. Сlike изабраних узоракa су приказане на слици 8.21.

Може се приметити да нетретирани узорци имају организован распоред влакана док су влакна у третираном узорку хаотично распоређена. У случају материјала третираних у плазми, јасно су видљива оштећења у структури влакана. Површина влакана постаје грубља после третирања у плазми. Сличне резултате за модификацију влакнастих материјала третирањем у плазми добили су и многи други аутори (Xiangyu et al. 2006; Zhou et al. 2012; Ventura et al. 2016). Ефекте промена у нанотопографији влакана, добијених третирањем у плазми, такође су учили и други аутори (Calvimontes et al. 2011; Vasiljevic et al. 2013).

Повећањем хrapавости и стварањем микропукотина и микропора на повшини влакна после третирања у плазми, повећава се и ефективна слободна површина влакна (Shishoo 2007) услед чега је трење између молекула ваздуха и зидова пора веће приликом проласка звучних таласа кроз материјал па је и апсорпција звука у материјалу већа.



Слика 8.21 SEM фотографије влакнастих узоракa ( усмерена оријентација влакана) од природне целулозе: а) нетретиран б) третиран узорак у плазми са аргоном при снази напајања од 100 W ( преузето из Pavlović et al. 2019).

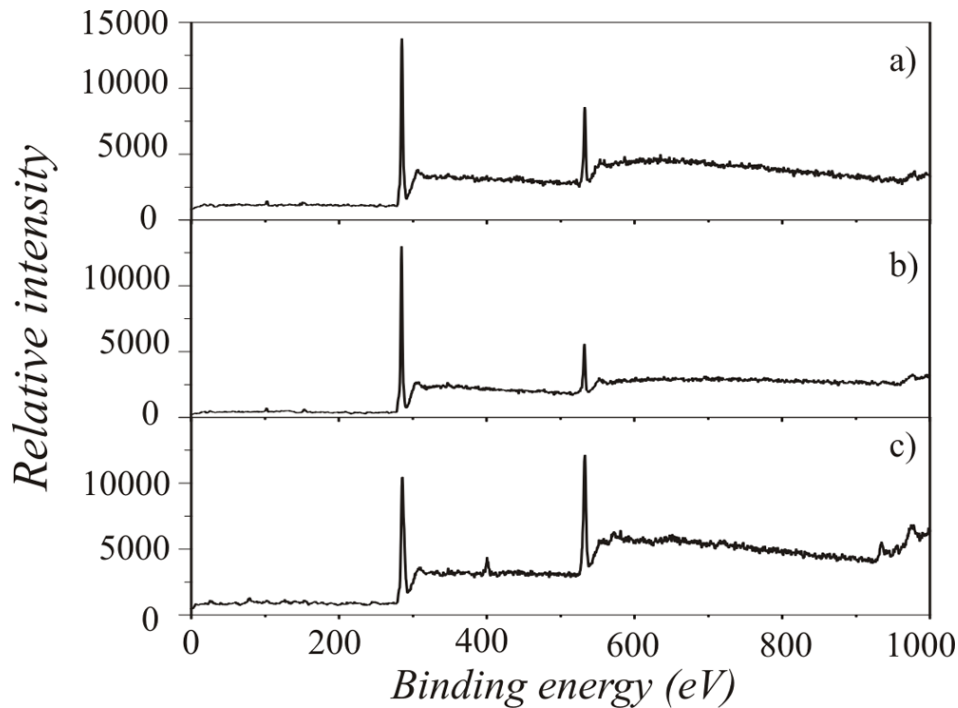
SEM анализа нетретираних и третираних узоракa у плазми даје само грубу процену врсте механизма модификација површине материјала. За детаљнију анализу утицаја третирања природних целулозних влакнастих материјала у плазми извршена су даља испитивања промене хемијског састава узоракa услед третирања у плазми.

#### 8.1.2.6 Резултати рендгенске фотоелектричне спектроскопске XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) и рендгенске енергетски- дисперзионе спектроскопске EDAX анализе третирањих узорака у плазми

За детаљније испитивање утицаја третирања у плазми на акустичке особине целулозних влакнастих материјала, анализирали смо промену хемијског састава до које долази на површини третирањих материјала. У ту сврху користили смо рендгенску фотоелектричну спектроскопију (XPS) и рендгенски енергетски-дисперзиони спектроскоп (EDAX).

На слици 8.22 приказани су резултати XPS анализе у области енергија везе од 0 до 1000 eV, нетретирањих узорака, третирањих узорака у плазми одмах након третирања и после три дана од третирања у плазми. После третирања у плазми узорци су изложени утицају нормалних атмосферских услова. Као што је и било очекивано, изразити пикови у XPS спектру припадају кисеонику и угљенику (534,7 eV и 286,7 eV, респективно).

Може се уочити да се однос угљеника и кисеоника мења после третирања у плазми, тј. удео кисеоника опада. Удео кисеоника у нетретирањим узорцима је око 37% док је удео угљеника је око 63%. Одмах након третирања у плазми, удео кисеоника опада на 23 % док удео угљеника расте на 77 %. Сличан ефекат опадања процента кисеоника на површини целулозних влакана одмах након третирања у плазми уочио је и Sahin (2008).



Слика 8.22 XPS анализа (а) нетретираног узорка, (б) узорка који је анализиран одмах после третирања у плазми и (с) узорка после три дана стајања у атмосферским условима (преузето из Pavlović et al. 2019).

Када су узорци после третирања у плазми изложени утицају нормалних атмосферских услова дошло је до пораста удела кисеоника у материјалу на 45 %, што је више од вредности удела кисеоника у нетретираном узорку, док је удео угљеника опао на 50 %. Такође је примећено и присуство азота са уделом од 5% (403,1 eV) (Слика 8.22с). Промена односа угљеника и кисеоника је додатно потврђена и независном EDAX анализом истих узорака.

На слици 8.23 се могу видети снимци пикова C1s XPS спектра високе резолуције нетретираних узорака (Слика 8.23а), третираних узорака одмах након третирања (Слика 8.23б) и третираних узорака након три дана од третирања и стајања на нормалним атмосферским условима (Слика 8.23с).

Због раскидања С-О и С-С веза у макромолекулима целулозе за време третирања у плазми, пикови за О-С-О и С-С-О везе опадају у поређењу са одговарајућим пиковима за нетретирани узорак. Исти механизам цепања веза би требао да доведе и до опадања пика за С-ОН везе, али део раскинутих О-С-О веза постаје незасићена С-О веза, што резултује порастом пика за С-ОН везе. На слици 8.23 б се такође може уочити пик за чист угљеник С, што је такође последица цепања веза у молекулима полимера. У тим процесима, атом угљеника постаје радикал, који



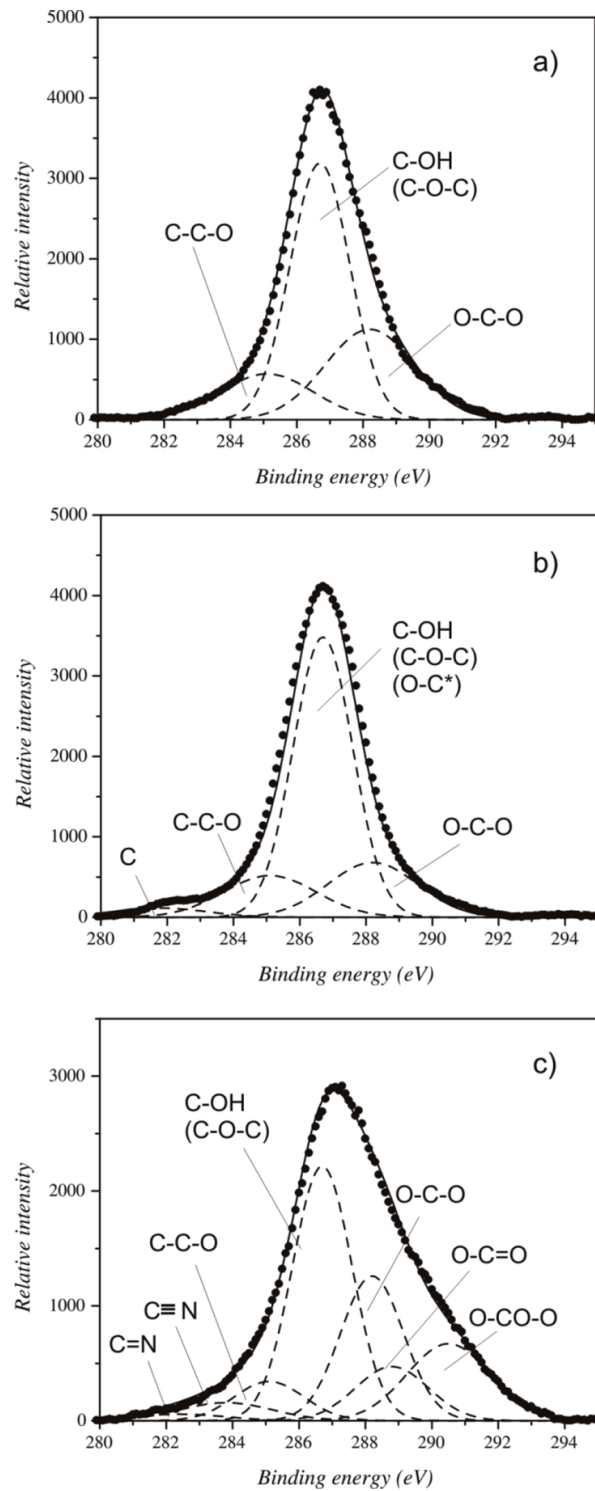
тежи да веже кисеоник. Услед тога, кисеоник из ваздуха тежи да се веже и замени откинуте ОН групе и да засити атоме угљеника у радикалима који су настали цепањем С-С и О-С-О веза и који постоје у облику незасићених О-С\* радикалних веза.

Радикални делови полимерног ланца су нестабилни и они теже да буду брзо редуковани у атмосферским условима (Sabharwal et al. 1993). Због тога, у процесима оксидације после третирања у плазми, количина кисеоника расте све док се раскинуте угљеничне везе не засите (Zemljić et al. 2009). Ефекат оксидације после третирања плазмом (ex situ post plasma oxidation) се може видети на C1s XPS спектру на слици 8.23 ц, где се препознају нови пикови који потичу од присуства нових функционалних група у молекулима полимера, О-С=О, НС=О и О-СО-О. Ефекат је раније потврђен приликом процеса третирања полимера у плазми са аргоном, при чему долази до процеса цепања С-С веза у бензеновом прстену а која су изводили и други аутори (Hua et al. 1997). Повећање процента кисеоника услед третирања полимера у плазми је већ потврђено XPS анализом од стране многих других аутора (Wong et al. 1999; Kolarova et al. 2013; Vosmanska et al. 2014).

На слици 8.23 ц могу се уочити и додатни пикови који одговарају енергијама везе за С=N и С≡N. Удео азота у спектру је 5%, и азот се јавља услед процеса активације целулозних ланаца у интеракцији са плазмом са аргоном и процеса засићења слободних радикала у процесима оксидације после третирања у плазми. Такође се може приметити и релативно опадање у централном пику који припада углавном С-ОН вези али и посредним О-С\* везама и С-О-С везама између суседних макромолекула. Посредне О-С\* везе се засићују у постоксидационим процесима и обично постају О-С-О и С-ОН везе које се обнављају у току постплазма оксидације и њихов број остаје скоро исти као и пре третирања у плазми.

Број С-О-С веза које међусобно повезују суседне макромолекуле целулозе опада (Pavlović et al. 2019).

У светлу изложених XPS резултата, предходно поменута неповратност пораста SAC целулозних материјала који настаје услед третирања у плазми се може јасно разумети. Како су главни процеси који се дешавају на површини узорка у току третирања у плазми, раскидање целулозних ланаца, раскидање С1-С2 веза и веза између суседних макромолекула, овај процес је неповратан.



Слика 8.23 C1s XPS фитовани спектри високе резолуције за (a) нетретиран узорак, (b) узорак одмах после третирања у плазми и (c) три дана након третирања у плазми (преузето из Pavlović et al. 2019)

Да би се објаснио узрок пораста SAC после третирања у плазми, можемо користити резултате XPS анализе, који јасно показују да је један од главних ефеката третирања у плазми цепање веза у ланцима целулозе. Други ефекат је цепање веза између суседних макромолекула. Оба ова ефекта доводе до опадања крутости влакана тј. влакна постају еластичнија за трансверзалне осцилације што су показали и други аутори (Yuan et al. 2004). На микро-механичком нивоу, пораст еластичности влакана доводи до пораста амплитуда осцилација влакана у току побуђивања звучним таласем и као резултат, количина механичке енергије звука коју они апсорбују је већа. То доводи до повећања SAC као последице третирања у плазми. Као последица цепања веза између суседних макромолекула, густина паковања ланаца целулозе у фибрилама на површини влакана се смањује доводећи до повећања пречника влакна. Да би ово потврдили, упоредили смо експериментално добијен спектар SAC памучних влакнастих неплетенина са теоријским моделом који су развили Delany и Bazley који предвиђа акустичке особине порозних влакнастих материјала (Delany and Bazley 1970). Добијени резултати приказани су на слици 8.14. б. Први је за пречник влакна нетретираног узорка, а други је за 15% већи пречник (приближно процењен) третираног узорка. Уочљиво је добро слагање између експериментално добијеног SAC спектра нетретираног узорка и спектра добијеног помоћу Delany-Bazley модела. У случају третираног узорка експериментално добијен спектар се добро слаже са спектром добијеним са Delany и Bazley моделом за претпостављени 15 % већи пречник влакна. Овакво добијено слагање потврђује нашу претпоставку да је један од разлога пораста SAC после третирања у плазми, већи пречник влакна, услед цепања веза између суседних макромолекула целулозе (Pavlović et al. 2019).

На макроскопском нивоу, пораст пречника влакна, доводи до пораста пречника пређе, услед чега се величина пора у тканом и нетканом материјалу незнатно смањује. Како ово смањење није превише изражено, може се сматрати да генерално долази до повећања апсорпције звука услед повећања силе трења између ваздуха и површине влакана.

Даља истраживања би се односила на детаљнију анализу узорка третираних у плазми са мешавином гасова, азота и аргона и другим, у оптималним условима за које је добијено највеће повећање SAC и утврђивања морфолошких, физичких и хемијских модификација на површини целулозних материјала које су довеле до побољшања њихових акустичких својства. Такође би се даља истраживања базирала и на анализама узорка код којих је дошло до смањења SAC под одређеним условима у плазми са мешавином аргона и азота.

Из предходних теоријских и експерименталних излагања могао би се извести почетни закључак да под одређеним условима у плазми (снага напајања, концентрација гаса, врста гаса итд.) брзина процеса стварања слободних радикала у макромолекулима на површини целулозних влакана надмашује брзину оксидације, при чему долази до интензивне рекомбинације и повезивања суседних макромолекула полимера (умрежавања) тзв. CASING ефекта на површини целулозних влакана услед чега она постају крућа па је и њихова способност да пригуше осцилације настале услед простирања звучног таласа мања, тј. њихова способност да апсорбују звучне таласе се смањује у односу на нетретиране узорке.

## Закључак

Предмет истраживања ове докторске дисертације је испитивање термичких и акустичких својства целулозних влакнастих материјала као и испитивање промена акустичких својства целулозних влакнастих материјала после третирања у плазми. Проучавање процеса у плазми који доводе до модификације целулозних влакнастих материјала и утицај појединачних елементарних процеса на граници плазма-материјал, на промене акустичких целулозних влакнастих материјала су такође део истраживања у овој тези.

Целулоза је најраспрострањенија полимерна сировина у природи. Природна целулозна влакна се најчешће добијају из семена памука или коре стабљика биљака (памук, лан, конопља, јута, итд.) и користе се за производњу сирове тканине у текстилној индустрији. Тканине добијене од природне целулозе се најчешће користе у индустрији одеће али се широко примењују и у другим областима као што су аутомобилска, грађевинска и авио индустрија. Зато је познавање физичких и хемијских особина целулозних влакана веома важно а многобројне могућности њихових модификација у различитим технолошким процесима су од посебног значаја.

Из предходно наведених разлога извршена су мерења термичких и акустичких карактеристика узорака целулозних влакнастих материјала, као и њихове акустичке особине после третирања у ниско-температурној RF плазми. Ради бољег разумевања процеса у плазми као и процеса на површини третираних узорака материјала који доводе до модификације површине материјала и промене њихових физичких и хемијских особина, извршена су додатна теоријска израчунавања као и хемијске, физичке и морфолошке анализе узорака.

Мерењем звучног коефицијента апсорпције (SAC) целулозних текстилних материјала пре и после третирања у плазми примећен је пораст коефицијента апсорпције скоро у целом опсегу датих фреквенција. Истовремено је извршена и OES (оптичка емисиона спектроскопија) дијагностика за сваку примењену снагу напајања извора плазме. Такође је израчуната и функција расподеле електрона по енергијама (EEDF), за све примењене услове у плазми помоћу модела симулације за транспорт електрона, екситацију и јонизацију атома аргона путем судара са електронима у RF-плазми добијеног и коришћеног у предходним радовима. Да би испитали макро-структурне промене третираних материјала извршене су додатне анализе узорака целулозних материјала помоћу електронског микроскопа (SEM) у Лабораторији за раст кристала Физичког факултета Универзитета у Београду.

Испитане су и хемијске промене материјала после третирања плазмом помоћу рендгенског енергетски-дисперзионог спектроскопа (EDXS) у Лабораторији за раст кристала Физичког факултета Универзитета у Београду.

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) анализа површине целулозних текстилних материјала третираних у плазми је извршена у Институту Винча.

На основу резултата свих наведених мерења и анализа закључили смо да је пораст вредности SAC третираних целулозних материјала, пре свега последица раскидања хемијских веза у макромолекулима полимера на површини третираних

материјала до којих је дошло услед интеракција честица у плазми (електрона, јона, атома, ексцитованих атома и јона, метастабилна, фотона, итд.) са површином целулозних влакана. Услед раскидања веза у ланцима макромолекула повећава се еластичност влакана и она могу лакше да осцилују под утицајем упадног звучног таласа па се самим тим повећава и њихова способност да апсорбују звучне таласе.

Други процес који доводи до повећања SAC третираних целулозних материјала је и цепање веза између ланаца макромолекула целулозе услед чега долази до повећања пречника влакна па самим тим и до повећања SAC како је и теоријски потврђено применом Delany и Bazley акустичког теоријског модела за дате експерименталне параметре.

Нарочито је важно истаћи да су позитивни ефекти који се добијају третирањем полимерних површина у плазми (хидрофилност, хидрофобност, квашење, итд.) често непостојани и реверзибилни са ограниченим периодом трајања (до 24 h) (Zemljic et al. 2009), тј. долази до тзв. ефекта старења. У случају модификације акустичких особина целулозних влакнастих материјала третирањем у плазми, мерењем вредности SAC истих узорака после седам дана, три месеца и девет месеци после третирања у плазми и стајања на нормалним атмосферским условима ефекат старења није потврђен. Овакав резултат је очекиван с обзиром на чињеницу да настале хемијске промене на површини целулозних материјала, а које доводе до промене коефицијента апсорпције звука, нису реверзибилне што је и потврђено XPS анализом узорака.

Узевши у обзир да су плетени материјали коришћени у овом истраживању израђени као материјали за израду одеће и кућног текстила, добијене вредности SAC су очекиване (Honarvar et al. 2010; Yang et al. 2010; Rwawiire et al. 2017; Islam and Alam 2018). Са те тачке гледишта, ефекат пораста апсорпције звука после третирања тканина у плазми је од великог значаја. Из тог разлога сматрамо да су могућности поступка третирања материјала у плазми у циљу повећања SAC још веће за целулозне влакнасте материјале који се користе за техничке употребе (звучни изолатори).

Пред научницима и инжињерима поставља се реални изазов достизања оптималних технолошких и економских аспеката третирања влакнастих целулозних материјала у плазми.

## Литература

Allard JF, Atalla H, Propagation of Sound in Porous Media: Modelling Sound Absorbing Materials, Second Edition, 2009, John Wiley & Sons.

Allard JF, Depollier C, Nicolas J, Lauriks W, Cops A. Propriétés acoustiques des matériaux poreux saturés d'air et de l'onde de Biot. *J Acoust* 1990;3: 29–38.

Allard, J. F., Propagation of Sound in Porous Media, Modeling Sound Absorbing Materials, London, Elsevier, 1993.

Allard, J.F., C. Depollier and P. Guignouard, 1989. “Free Field Surface Impedance Measurements Of Sound-Absorbing Materials With Surface Coatings” *Applied Acoustics*, 26(3): 199-207..

Allard, JF and Champoux, Y (1992) ‘New empirical equations for sound propagation in rigid frame fibrous materials’, *Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 91, No. 6, pp.3346–3353..

Al-Oqila FM, Sapuan SM, Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry, *J. Clean. Prod.* 66 (2014) 347–354.

Aoneas MM, Vojnović MM, Ristić MM, Vičić MD, Poparić BG (2017) Ionization of CO in radio-frequency electric field. *Phys Plasma* 24: 023502.

Arefi-Khonsari F, Tatoulian M (2008) Plasma processing of polymers by a low-frequency discharge with asymmetrical configuration of electrodes. In: d’Agostino R, Favia P, Kawai Y, Ikegami H, Sato N, Arefi-Khonsari F (eds) *Advanced plasma technology*. Wiley, New York, pp 137–170.

Arenas M, Crocker J, Recent Trends in Porous Sound-Absorbing Materials, *Noise Vib. Control Mag.* (2010) 12–17.

Asdrubali F, “Properties of new sustainable materials for noise control”, *Proc. of the 1st International Workshop on Sustainable Materials for Noise Control*, Terni, Italy, October 2005.

Asdrubali F, Survey on the acoustical properties of new sustainable materials for noise control, *Euronoise 2006*, Tampere, Finland.

ASTM E1050, Standard test method for impedance and absorption of acoustical materials using a tube, two microphones and a digital frequency analysis system. .

Attenborough K. Acoustical characteristics of porous materials. *Phys Rep* 1982;82(3):179–227..

Avcioğlu Kalebek N. Sound Absorbing Polyester Recycled Nonwovens for the Automotive Industry. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2016, Vol. 24, 1(115): 107-113 .

Baldwin MJ, Fewell MP, Haydon SC et al (1998) RF-plasma nitriding of stainless steel. *Surf Coat Technol* 98:1187–1191..

Benerito RR, Ward TL, Soignet DM, Hinojosa O (1981). Modifications of cotton cellulose surfaces by use of radiofrequency cold plasma and characterisation of surface changes by ESCA *Textile Res. J.*, 51: 224- 232..

Beradi U, Iannace G (2015) Acoustic characterization of natural fibers for sound absorption applications. *Building and Environment*.94:840–852.

Beradi U, Iannace G (2017) Predicting the sound absorption of natural materials: best-fit-inverse laws for the acoustic impedance and the propagation constant. *Appl Acoust* 115:131–138.

Beradi U, Iannace G, Di Gabriele M (2017) Acoustic characterization of broom plant. *J Nat Fibers* 14(6):858–863.

Beranek Leo L, *Acoustics*, 1986..

Beranek, L. Leo, 1960. “Noise reduction, prepared for a special summer program at MIT” McGraw-Hill, New York..

Beranek, L. Leo, 1992. “Noise and Vibration Control Engineering, Principles and Applications” Chapter 8: Sound-Absorbing Materials And Sound Absorbers, Wiley, New York.

Bies DA, Hansen CH. Flow resistance information for acoustical design. *Appl Acoust* 1980;13:357–91..

Bies DA. Acoustic properties of porous materials. In: Beranek LL, editor. *Noise and Vibration Control*. New York: McGraw-Hill; 1971.

Bilova M, Ervin Lumnitzer, Acoustical parameters of porous materials and their measurement, *ACTA TECHNICA CORVINIENSIS – BULLETIN of ENGINEERING*(2011) ISSN:2067-3809 .

Biot, M. A., "Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid; II. Higher-Frequency Range," *Journal of the Acoustical*.

Biot, MA, "Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid; I. Low- Frequency Range," *Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 28, No 2, pp. 168-178, 1956..

Bismarck A, Mishra S, Lampke T: *Plant Fibers as Reinforcement for Green Composites, in Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, eds. A.K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005..

Bledzki AK, Gassan J, *Composites reinforced with cellulose based fibres*, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 221–274. .

Bo-Young Hur, Bu-Keoun Park, Dong-In Ha and Young-Su Um, *Sound Absorption Properties Of Fiber And Porous Materials*, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1989.

Boenig, H. V., *Plasma Science and Technology* (London: Cornell University Press), 1982..

Bogaertsa A, Erik Neytsa, Renaat Gijbelsa, Joost van der Mullenb, *Gas discharge plasmas and their applications*, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 609–658.

Borcia C, G. Borcia, N. Dumitrascu, *Surface treatment of polymers by plasma and UV radiation*, *Rom. Journ. Phys.*, Vol. 56, Nos. 1–2, P. 224–232, Bucharest, 2011..

Brandon, D., Kaplan, W.D., 2008. *Microstructural Characterization of Materials*. John Wiley & Sons, Ltd.

Brennan W, W. Feast, H. Munro and S. Walker. *Investigation of the Aging of Plasma Oxidized Peek*. *Polymer*, 32: 1527-1530, 1991..

Brosse N, Dufour A, Meng X, Ragauskas A, *Miscanthus: A fast-growing crop for biofuels and chemicals production*, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 6 (5) (2012) 580 598. .

Buksnowitz C, Adusumalli R, Pahler A, Sixta H, Gindl W (2010) *Acoustical properties of lyocell, hemp, and flax composites*. *J Reinf Plast Compos* 29(20):3149–3154.

Buschle-Diller, G., Fanter, C. & Lothi, F., *Structural Changes in Hemp Fibers as a Result of Enzymatic Hydrolysis with Mixed Enzyme Systems*, *Textile Research Journal* , vol. 69,1999, pp. 244..

Calvimontes A, Peter Mauersberger, Mirko Nitschke, Victoria Dutschk, Frank Simon, *Effects of oxygen plasma on cellulose surface*, *Cellulose* (2011) 18:803–809 DOI 10.1007/s10570-011-9511-5.



Camargo JSG, Aparecido Junior de Menezes, Nilson Cristino da Cruz, Elidiane Cipriano Rangel, Adriana de Oliveira Delgado-Silva, Morphological and Chemical Effects of Plasma Treatment with Oxygen (O<sub>2</sub>) and Sulfur Hexafluoride (SF<sub>6</sub>) on Cellulose Surface, *Materials Research*. 2017; 20(Suppl. 2): 842-850 .

Carlsson G. and Strom G. 1991a. Reduction and oxidation of cellulose surfaces by means of cold plasma. *Langmuir* 7: 2492–2497.

Carlsson G. and Strom G. 1991b. Adhesion between plasma-treated cellulosic materials and polyethylene. *Surf. Interface Anal.* 17: 511–515.

Carlsson G. and Strom G. 1995. Water sorption and surface composition of untreated or oxygen plasma-treated chemical pulps. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 1: 17–32.

Carneiro, N., Souto, A.P., Silva, E., Marimba, A., Tena, B., Ferreira, H. & Magalhaes, V., *Coloration Technology*, Vol. 117, 2001, pp. 298..

Castagnede B, Achour Aknine, Bruno Brouard and Viggo Tarnow, 2000. “Effects of compression on the sound absorption of fibrous materials” *Applied Acoustics*, 61: 173-182.

Chabert P, Nicholas Braithwaite, *PHYSICS OF RADIO – FREQUENCY PLASMAS*, Cambridge University Press, Cambridge, 2011. .

Champoux, Y, and Stinson, MR, “On Acoustical Models for Sound Propagation in Rigid Frame Porous Materials and the Influence of Shape Factors,” *Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 92, No 2, pp. 1120-1131, 1992..

Chan C.M, T.M. Ko, H. Hiraoka, *Polymer surface modification by plasmas and photons*, *Surface Science Reports*, Volume 24, Issues 1–2, May 1996, Pages 1-54.

Chan, C.M., 1994, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser/Gardner Publications, Inc., New York..

Chanzy H, Imada K, Vuong R, *Electron Diffraction from the Primary Wall of Cotton Fibers*, *Protoplasma*, 1978, 94, 299-306.

Chen JR, “Free-radicals of fibers treated with low temperature plasma,” *J. App. Polym. Sci.*, 42, 2035 (1991).

Chen, C, Chen, J. C. and Yao, W. H., (2010). Argon plasma treatment for improving the physical properties of crosslinked cotton fabrics with dimethyloldihydroxyethyleneurea-acrylic acid, *Textile Research Journal*, 80 (8), pp. 675-682. .

- Choudhary U, Dey E, Bhattacharyya R and Ghosh SK, A Brief Review on Plasma Treatment of Textile Materials, *Adv Res Text Eng - Volume 3 Issue 1* – 2018..
- Chuanwei Miao • Wadood Y. Hamad Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, *Cellulose* (2013) 20:2221–2262.
- Clough RL and Shalaby S W 1996, *Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications*, American Chemical Society, Washington, D.C..
- Con Wassilieff, 1996. “Sound Absorption of Wood-Based Materials” *Applied Acoustics*, 48(4): 339-356..
- Conrad. JH, 1983. “Engineering Acoustics and Noise Control”, Englewood Cliffs, N.J, Control Foundation..
- Crist BV, *Handbook of Monochromatic XPS Spectra: Polymers and Polymers Damaged by X-Rays*, Wiley, 2000..
- Crookes W, “On Radiant Matter”, A lecture delivered to the British Association for the Advancement of Science, August 22, Sheffield, 1879. .
- Cullen, P.J., Milosavljević V. (2015) *Prog. Theor. Exp. Phys.* 2015/6, 063J01.
- Dahlet MD, Rice EJ, Groesbeck DE (1990) Effects of fiber motion on the acoustic behavior on anisotropic, flexible fibrous materials. *J Acoust Soc Am* 87(1):54–66.
- Danmei Sun, Surface modification of natural fibres using plasma treatment, June, 2016..
- Delany ME, Bazley EN. Acoustical properties of fibrous absorbent materials. *Appl Acoust* 1970;3: 105–16..
- Denes F, Raymond A. Young and Majid Sarmadi, Surface functionalization of Polymers Under Cold Plasma Conditions, *Journal of Photopolymer Science and Technology* Volume 10, Number 1 (1997) 91-112..
- Desarnaulds V et Al., “Sustainability of acoustic materials and acoustic characterization of sustainable materials”, *Proc. of ICSV12, Lisbon, Portugal, 2005..*
- Dias T and Monaragala R, Sound absorption in knitted structures for interior noise reduction in automobiles, *Meas. Sci. Technol.* 17 (2006) 2499–2505..
- Dias T, Monaragala R and Lay E, Analysis of thick spacer fabrics to reduce automobile interior noise, *Meas. Sci. Technol.* 18 (2007) 1979–1991..

- Dorai R. and Kushner M. J., A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 666–685..
- Doutres O, Yacoubou Salissou, Nouredine Atalla, Raymond Panneton, Evaluation of the acoustic and non-acoustic properties of sound absorbing materials using a three-microphone impedance tube, *Applied Acoustics* 71 (2010) 506–509..
- Dunn IP, Davern WA. Calculation of acoustic impedance of multi-layer absorbers. *App Acoust* 1986;19:321–34..
- Echeverria CA, Pahlevani F et al (2019) Engineered hybrid reinforced composites for sound absorption building applications. *Resour Conserv Recycl* 143:1–14.
- Edwards WR J V, Hunter L, McAlister D D, Gamble GR, "Cotton Fibers", *Handbook of fiber chemistry*, Third edition, Editor: M. Lewin, London, Taylor & Francis Group, 2007..
- Farnworth B, P.A. Dolhan, Heat and water transport through cotton and polyester underwear, *Text. Res. J.* 55 (1985) 627..
- Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M, Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites, *Macromol. Mater. Eng.* 299 (2014) 9–26.
- Fatima S, Mohanty AR, Acoustical and fire-retardant properties of jute composite materials, *Appl. Acoust.* 72 (2011) 108–114.
- Favoino EDH, The potential role of compost in reducing greenhouse gases, *Waste Manag. Res.* 26 (2008) 61–69. .
- Feil S, Gluch K, Bacher A et al (2006) Cross sections and ion kinetic energy analysis for the electron impact ionization of acetylene. *J Chem Phys* 124:214307.
- Felix J, Gatenholm P, Schreiber HP (1994) Plasma modification of cellulose fibers: effects on some polymer composite properties. *J Appl Polym Sci* 51(2):285–295.
- Freund RS, Wetzel RC, Shul RJ (1990) Measurements of electron-impactionization cross sections of N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CS, S<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, and metastable N<sub>2</sub>. *Phys Rev A* 41(11):5861–5868 .
- Fridman A, A Chirkov, A Gustol, Non – thermal atmospheric pressure discharges, *Topical Review*, Institute of Physics Publishing, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) R1–R24 .
- Fridman A, Lawrence A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*, Taylor&Trancis, 2004. .

- Friedbacher, G., Bubert, H., 2011. *Surface and Thin Film Analysis*, Second. ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA..
- Friedrich J and J. Gähde. Investigation on Plasma Etching of Polymer. Part II. Effect of Plasma Parameters on the Degradation Rate and Uncovering of Supermolecular Polymer Structure. *Acta Polymerica*, 31: 52-58, 1980.
- Garai M, Pompoli F, A simple empirical model of polyester fibre materials for acoustical applications. *Applied Acoustics* 66 (2005) 1383–1398..
- Gardner GC, OLeary ME, Hansen S, Sun JQ. Neural network for prediction of acoustical properties of polyurethane foams. *Appl Acoust* 2003;64(2):229–42..
- Gibson LJ, Ashby MF, Harley BA, 2010, *Cellular materials in nature and medicine*. Cambridge, UK: Cambridge University Press..
- Gibson LJ, The hierarchical structure and mechanics of plant materials, *R. Soc. Interface* (2012) 9, 2749–2766..
- Gilliam MA, PhD Thesis, University of Missouri, Columbia (2006).
- Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Lyman, C., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Third. ed. Springer US.
- Grace JM, Gerenser LJ (2003) Plasma treatment of polymers. *J Dispers Sci Technol* 24:305– 341.
- Grill V, Walder G, Scheier P et al (1993) Absolute partial and total electron impact ionization cross sections for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> from threshold up to 950 eV. *Int J Mass Spectrom Ion Process* 129:31–42. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(93\)87026-O](https://doi.org/10.1016/0168-1176(93)87026-O).
- Grill, A., *Cold Plasma Processes for Surface Modification*, Cold Plasma in Materials Fabrication (IEEE publishers), 1994..
- Gunzler H and Williams A, *Handbook Of Analytical Techniques*, WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001..
- Hamet JF. ModeÅllisation Acoustique dun enrobeÅL Drainant. Bron: Rapport INRETS; 1992. p. 159..
- Harmsen PFH, Huijgen WJJ, Bermudez Lopez LM, Bakker RRC, *Literature Review of Physical Chemical Pretreatment Process for Lignocellulosic Biomass*, Food & Biobased research, Biosynergy, Energy research Centre of the Netherland, 2010. .

Hasabo A, Mohammed Ahamed, Rajendran R., Balakumar C., Jayakumar S., Plasma Treatment in Textile Substrates - A Review, Journal of engineered fibers and fabrics · January ,2012..

Heinze T, Liebert T, Unconventional Methods in Cellulose Functionalization, Progress in Polymer Science, 2001, 26, 1689-1762.

Hemen Dave, Lalita Ledwani, S.K. Nema, Nonthermal plasma: A promising green technology to improve environmental performance of textile industries, Research Gate, 2019..

Hemen Dave, PhD Thesis, University Jaipur, India (2014) .

Herrera-Estrada L, Pillay S, Vaidya UK, Banana fiber composites for automotive and transportation applications, SPE Automotive Composites Conference., Sep 16-18, 2008.

Hes L, M. Araujo, V.V. Djulay, Effect of mutual bonding of textile layers on thermal insulation and thermal contact properties of fabric assemblies, Text. Res. J. 66 (4) (1996) 245..

Hes, L., Dolezal, I., „New method and equipment for measuring thermal properties of textiles“, J. Textile Mash. Soc. Jpn., Vol.42, No.8, 1989, 124-128. .

Hirabayashi T, David J. McCaa, Robert G. Rebandt, Phillip Rusch and Pranab Saha, 1999. “Automotive Noise And Vibration Control Treatments, Sound and Vibration”.

Hon DNS, Shiraishi N, Wood and cellulosic chemistry, revised, and expanded, CRC Press, 2000. .

Honarvar MG, Jeddi AAA, Tehran MA (2010) Noise absorption modeling of rib knitted fabrics. Text Res J 80(14):1392–1404.

Honarvar MG, Jeddi AAA, Tehran MA (2010) Noise absorption modeling of rib knitted fabrics. Text Res J 80(14):1392–1404.

Horoshenkov, K.V. and M.J. Swift, 2001. “The Effect Of Consolidation On The Acoustic Properties of Loose Rubber Granulates”, Applied Acoustics, 62(6): 665-690..

Hua ZQ, Sitaru R, Denes F, Young RA (1997) Mechanisms of oxygen- and argon-RF-plasma induced surface chemistry of cellulose. Plasmas and Polymers 2(3): 199-224..

Hwang YJ and. Mccord MG, Effects of Helium Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Low-Stress Mechanical Properties of Polypropylene Nonwoven Fabrics Textile Res. J. 75(11), 771–778 (2005) .

Ibrahim, M.A. and R.W. Melik, 1978. "Physical Parameters Affecting Acoustic Absorption Characteristics of Fibrous Materials", Proceedings of the mathematical and physical society of Egypt, 46..

Inagaki, N. 1996, Plasma Surface, Modification and Plasma Polymerization, Technomic Pub. Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania..

Islam S, Alam SMdM (2018) Investigation of the acoustic properties of needle punched nonwoven produced of blend with sustainable fibers. Int J Cloth Sci Technol 30(3):444–458.

Ismail L, Ghazali M, Sound Absorption of Arenga Pinnata Natural Fiber, World Acad. Sci. 4 (2010) 804–806..

ISO 10534-2, Acoustics – Determination of sound absorption coefficient and impedance in impedance tubes – Part 2: Transfer-function method. .

ISSN 2250–2378, Vol.2, Issue 2 June 2012 45-55. Its Application to Printing, Textile Research Journal, Vol. 61, 1991, pp. 595..

Jirsak O, T. Gok, B. Ozipek, N. Pan, Comparing dynamic and static methods for measuring thermal conductive properties of textiles, Text. Res. J. 68 (1) (1998) 47..

Jovancic, P., Jovic, D., Radetic, M., Topalovic, T. & Petrovic, Z. Lj., The Influence of Surface Modification on Related Functional Properties of Wool and Hemp, Materials Science Forum, Vol. 494, 2005, pp.283..

Jovanović RS, Edicija: Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, II Celulozna prirodna i hemijska vlakna, Građevinska knjiga, Beograd, 1989..

Jović D, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu (2017)..

Jung H. Z , T. L. Ward, R. R. Benerito The Effect of Argon Cold Plasma on Water Absorption of Cotton, 1977, Textile Research Research Journal..

Kale KH, Desai AN, "Atmospheric pressure plasma treatment of textiles using non-polymerising gases", Indian Journal of Fibre & Textile Research, vol. 36, pp. 289-299, September 2011..

Kamlangkla, K, Paosawatyanong, B, Pavarajarn, V, Jose H. Hodak & Satreerat K Hodak, Mechanical strength and hydrophobicity of cotton fabric after SF6 plasma treatment, Applied Surface Science, Vol. 256, 2010, pp.5888..

Kan CW and Yuen CWM, Textile Modification with Plasma Treatment, RJTA Vol. 10 No. 1, 2006..

Karahan H. A., Özdoğan E., Demir A., Ayhan H. & N. Seventekin, Effects of Atmospheric Pressure Plasma Treatments on Certain Properties of Cotton Fabrics, Fibres & Textiles in Eastern Europe, Vol. 17, 2009, pp. 19..

Kartick Samanta, Manjeet Jassal & Ashwini K Agrawal, Atmospheric pressure discharge plasma and its applications in textile, Indian Journal of Fibre & Textile Research Vol. 31, march 2006, pp. 83-98..

Kasalica B, Poparić G, Fizika akustike, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet.

Kawabata S, S. Niwa, H. Sakaguchi, Application of the new thermal tester “thermolabo” to the evaluation of the clothing comfort, J. Text. Mach. Soc. Jpn. 38 (1985) 343..

Kim HH, Wu CX, Katsura S, Mizuno A. Non-Thermal Plasma Processing for De-NOX/SOX. ICESP. 1998..

Klemm D. Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W, Comprehensive Cellulose Chemistry, Fundamentals and Analytical Methods. Weinheim, Wiley- VCH Verlag GmbH, 1998, vol. I..

Knapen E, R. Lanoye, G. Vermeir and D. Van Gemert, 2003. “Sound Absorption By Polymer- Modified Porous Cement Mortars”, 6th International Conference on Materials Science and Restoration, MSR-VI Aedificatio Publishers, pp: 347-358..

Koizumi T, N. Tsujiuchi and A. Adachi, The Development Of Sound Absorbing Materials Using Natural Bamboo Fibers, High Performance Structure And Composites Book, WIT Press, 2002..

Kolarova K, Vosmanska V, Rimpelova S, Sorcik VS (2013) Effect of plasma treatment on cellulose fibre. Cellulose 20: 953-961.

Kondo T, Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives, in Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, ed. S. Dumitriu, Marsel Dekker, New York, 2005..

Kramar AD, Doktorska disertacija, TMF, Univerzitet u Beogradu (2015)..

Krucinska I, Gliscinska E, Michalak M et al (2015) Soundabsorbing green composites based on cellulose ultra-short/ ultra-fine fibers. Text Res J 85(6):646–657.

Labat J, Fizika jonizovanih gasova. Beograd, Fizički fakultet, 1991..

Lambert RF. The acoustical structure of highly porous open-cell foams. *J Acoust Soc Am* 1982;72(3):879–87. Society of America, Vol. 28, No 2, pp. 179-191, 1956..

Langmuir I, ``Oscillations in Ionized Gases``, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 14 (1928) 627. .

Lee, Y, & Joo C (2003). Sound absorption properties of recycled polyester fibrous assembly absorbers. *Autex Research Journal*, 3, 78-84..

Li X, Tabil ELG, Panigrahi ES, Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber- Reinforced Composites: A Review, (2007) 25–33.

Lieberman MA, A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley, New York,1994..

Limare A, T. Duvaut, J. Bachmann, Photopyroelectrical measurement of the thermal properties of knitted textile samples. Influence of composition, structural parameters and water content, *Int. J. Therm. Sci.* 42 (2003) 963..

Machala, Z., Janda, M., Hensel, K., Jedlovský, I., Leštinská, L., Foltin, V., Martišovitš, V, Morvová, M., 2007. Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications. *Journal of Molecular Spectroscopy* 243, 194 – 201. .

Maeda K, T. Makabe, N. Nakano, S. Bzenic´, and Z. L. Petrovic´, *Phys.Rev. E* 55, 5901 (1997)..

Mamtaz H, MOHAMMAD H. FOULADI, M. AL-ATABI, Modelling of Acoustic Wave Propagation through the Natural Fiber Composites , *Journal of Engineering Science and Technology*, Special Issue on SOMCHE 2014 & RSCE 2014 Conference, January (2015)..

Marsh G (2003) Next step for automotive materials. *Mater Today* 6(4):36–43.

Martin J.R., G.E.R. Lamb, Measuring of thermal conductivity of nonwovens using a dynamic method, *Text. Res. J.* 57 (12) (1987) 721..

Mc Cord, M., A Novel Non-Aqueous Fabric Finishing Process, *Annual Report NCSU* , 2000..

Mechel F.P. Ausweitung der absorberformel von Delany and Bazley zu tiefen frequenzen. *Acustica* 1976; 35: 210-213..

Miao C, Hamad WY, Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, *Article in Cellulose*, 2013.



Michael Coates and Marek Kierzkowski, 2002. "Acoustic Textiles - Lighter, Thinner And More Absorbent", Technical-Textiles-International..

Midha VK & Chavhan MV, NONWOVEN SOUND ABSORPTION MATERIALS, International Journal of Textile and Fashion Technology (IJTFT).

Miki, Y. (1990) Acoustical properties of porous materials-modifications of Delany-Bazley models. J. Acoust. Soc. Jpn.(E), 11(1),19-24..

Mingzhang Ren and Finn Jacobsen, 1993. "A Method Of Measuring The Dynamic Flow Resistance And Reactance of Porous Materials", Applied Acoustics, 39(4): 265-276..

Morent R, 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..

Morse PM, Ingard KU. Theoretical Acoustics. New York: McGraw-Hill; 1968..

Morvová, M., 2007. Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications. Journal of Molecular Spectroscopy 243, 194 – 201. .

Moszynski P, Who warns noise pollution is a growing hazard to health in Europe, BMJ. 342.

Narang PP. Material parameter selection in polyester fibre insulation for sound transmission and absorption. Appl Acoust 1995; 45:335–58..

Navaneetha, K., Pandiyaraj & Selvarajan, V., Non-thermal plasma treatment for hydrophilicity improvement of grey cotton fabrics, Journal of materials processing technology. Vol. 199, 2008, pp.130..

Nichols Jr RH. Flow-resistance characteristics of fibrous acoustical materials. J Acoust Soc Am 1947;19(5):866–71..

Nick A, Becker U, Thoma W (2002) Improved acoustic behavior of interior parts of renewable resources in the automotive industry. J Polym Environ 10(3):115–118.

Nielsen L. E., Mechanical properties of polymers and composites, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1974 [Knjiga].

Nithya, E., Radhai, R., Rajendran, R., Shalini, S., Rajendran, V. & Jayakumar, S., Synergetic effect of DC air plasma and cellulase enzyme treatment on the hydrophilicity of

cotton fabric, non-polymerising gases", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 36, pp..

O'Sullivan A C, *The Structure Slowly Unravels, Cellulose*, 1997, 4, 173-207..

Oldham DJ, Egan CA, Cookson RD (2011) Sustainable acoustic absorbers from the biomass. *Appl Acoust* 72:350–363.

Pac M.J., M.A. Bueno, M. Renner, Warm-cool feeling relative to tribological properties of fabrics, *Text. Res. J.* 71 (2001) 806..

Padhye, M.R., Bhat, N.V. and Mittal, P.K.1976, 'Electron microscopical study of plasma-etched polymers', *Textile Research, Journal*, vol. 46, pp. 502-504..

Page DH, El-Hosseiny F, Winkler K (1971) Behaviour of singlewood fibres under axial tensile strain. *Nature* 229:252–253.

Parikh DV, Chen Y, Sun L (2006) Reducing automotive interior noise with natural fiber nonwoven floor covering systems. *Text Res J* 76(11):813–820.

Pascual M, R. Balart, L. Sánchez, O. Fenollar, O. Calvo, Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface, *Journal of Materials Science* July 2008, Volume 43, pp 4901–4909..

Pavlović S.S., Milosavljević V.M., Cullen P.J., Stanković S.B., Popović D.M. and Poparić G.M., Plasma Modification of Acoustical Properties of Textile Fabrics Made of Natural Cellulose Fibers (Cotton, Hemp), 29th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases - SPIG, Belgrade, Serbia, 2018.

Pavlović SS, S. Stanković, D. Popović, G. Poparić, Transient thermal response of textile fabrics made of natural and regenerated cellulose fibers, *Polymer Testing*, 34 (2014) 97-102. .

Pavlović SS, Stanković BS, Žekić A, Nenadović M, Popović MD, Milosavljević V, Poparić BG, Impact of plasma treatment on acoustic properties of natural cellulose materials, *Cellulose* (2019).

Pejić B, *Doktorska disertacija, TMF, Beograd*, 2009..

Piao D, Y. Uyama and Y. Ikada. Aging of Plasma Treated Polymers. *Kobunshi Ronbunshu*, 48: 529-534, 1991..

Placinta G, F. Arefi-Khonsari, M. Gheorghui, J. Amouroux, and G. Popa, "Surface properties and the stability of PET films treated in plasmas of helium- oxygen mixtures," J. App. Polym. Sci., 66, 1367 (1997)..

Poll HU, Schladitz U, Schreiter S (2001) Penetration of plasma effects into textile structures. Surface and Coatings Technology 142-144: 489-493..

Poparić GB, Republički seminar o nastavi fizike 2011, Fizika akustike, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet, Studentksi trg 12, 11000 Beograd, Srbija.

Popović MP, Vojnović MM, Aoneas MM et al (2014) Ionization of N<sub>2</sub> in radio-frequent electric field. Phys Plasma 21: 063504..

Praskalo JŽ, Doktorska disertacija, TMF, Univerzitet u Beogradu (2010)..

Radetić MM, Petrović LjZ, Mogućnost primene plazma tehnologije u modifikovanju polimernih i tekstilnih materijala. Hem. Ind. 58(2), 55-63(2014).

Radetic, M., Jovic, D., Jovancic, P., Topalovic, T., Puac, N. & Petrovic Z.Lj., Book of Abstracts of 41 st Meeting of the Serbian Chemical Society,(Belgrade,Serbia), 2003, pp.235.

Radetic, M., Jovancic, P., Jovic, D., Topalovic, T., Puac, N. & Petrovic Z.Lj., The Influence of Low-temperature Plasma and Enzymatic Treatment on Hemp Fabric Dyeability, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe , Vol.15, 2007, pp.63..

Radu CD, 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..

Raizer IUP, M.N. Shneider, and N.A. Yatsenko. Radio-frequency capacitive discharges. CRC, 1995..

Rashidi A, H Moussavipourgharbi, M Mirjalili, Effect of low-temperature plasma treatment on surface modification of cotton and polyester fabrics, Indian Journal of Fibre & Textile Research, Vol. 29, March 2004, pp 74-78.

Raspopovic' Z , S. Dujko, T. Makabe, and Z. L. Petrovic' , Plasma Sources Sci. Technol. 14, 293–300 (2005)..

Riekerink O, PhD Thesis, University of Twente, Enschede, Nederlands (2001)..

- Ristić MM, Aoneas MM, Vojnović MM, Galijaš SMD, Poparić BG (2018) Excitation of electronic states of CO in radio-frequency electric field by electron impact. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 38: 903-916. doi: 10.1007/s11090-018-9892-4.
- Ristić MM, Aoneas MM, Vojnović MM, Poparić BG (2017) Excitation of electronic states of N<sub>2</sub> in radiofrequency electric field by electron impact. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 37(5): 1431-1443 . doi: 10.1007/s11090-017-9826-6.
- Ristic' M, G. B. Poparic', and D. S. Belic', *Chem. Phys.* 331, 410–416 (2007)..
- Rodden Matthews Suzanne, PhD Thesis, North Carolina State University, 2005..
- Rodi E, PhD Thesis, Université Paris-Est, 2017..
- Roth JR, 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..
- Rwawiire JS, Wandera, No Title, in: *Nat. Fibers A Blue Print Ecofriendly Text. Biocomposites, Proceedings of XVth International Scientific and Practical Workshop: Physics of Fibrous Materials, 2012: pp. 67–73. .*
- Rwawiire S, PhD Thesis, Technical University of Liberec (2016).
- Rwawiire S, Tomkova B, Militky J, Hes L, Kale BM (2017) Acoustic and thermal properties of a cellulose nonwoven natural fabric. *Applied Acoustics* 116:177–183.
- Ryu, J., Wakida, T. & Takagishi, T., Effect of Corona Discharge on the Surface of Wool and Its Application to Printing, *Textile Research Journal*, Vol. 61, 1991, pp. 595..
- Sabharwal HS, Denes F, Nielsen L, Young RA (1993) Free-radical formation in jute from argon plasma treatment. *Agric J Food Chem* 41: 2202-2207..
- Sahin HT (2008) RF-argon plasma induced surface modification of paper. *Surface Review and Letters* 15: 503-508.
- Sahin HT, Manolache S, Young RA, Denes F. Surface fluorination of paper in CF<sub>4</sub>-RF plasma environments. *Cellulose*. 2002;9(2):171-181..
- Sarmadi M, F. Denes, Surface modification of polymers under cold plasma conditions, August 1996, *Tappi Journal* 79(8):189-204.
- Saveljev I.V., *Kurs Fizike, Moskva, Nauka, 1989..*

Schmidt AC et al, "A Comparative Life Cycle Assessment of Building Insulation Products made of Stine Wool, Paper Wool and Flax", *Int. J LCA*, 9 (1) 53-66, 2004..

Schonhorn H and R. H. Hansen, Surface treatment of polymers for adhesive bonding, *J App. Polym. Sci.*, 11,1461 (1967)..

Seddeq HS, Factors Influencing Acoustic Performance of Sound Absorptive Materials, *Aust. J. Basic & Appl. Sci.*, 3(4): 4610-4617, 2009..

Seki, Y., Sever K., Sarikanat M., Gülec H.A. and Tavman, I.H, THE INFLUENCE OF OXYGEN PLASMA TREATMENT OF JUTE FIBERS ON MECHANICAL PROPERTIES OF JUTE FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC COMPOSITES, 5th International Advanced Technologies Symposium (IATS'09), May 13-15, 2009, Karabuk, Turkey.

Sengupta S, Sound reduction by needle-punched nonwoven fabrics, *Indian J. Fibre Text. Res.* 35 (2010) 237–242. .

Shah J.N. and Shah S.R., Innovative Plasma Technology in Textile Processing: A Step towards Green Environment, *Res. J. Engineering Sci.*, Vol. 2(4), 34-39, April (2013).

Shi L, "Investigation of Surface Modification and Reaction Kinetics of PET in RF CF<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>," *J. Polym. Eng.*, 19(6), 445 455(1999)..

Shishoo R, Editor, *Plasma Technologies for Textiles*. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2007..

Shoshani Y and Yakov Yakubov, Use of Nonwovens of Variable Porosity as Noise Control Elements, *INJ*, Winter 2003.

Shoshani Y, Rosenhouse G (1990) Noise absorption by woven fabrics. *Appl Acoust* 30:321–333.

Shoshani Y, Rosenhouse G, "Noise Insulating Blankets Made of Textiles", *Applied Acoustics*, Vol. 35, No 2, 1992, 129-138..

Shoshani Y, Yakubov Y (1999) A model for calculating the noise absorption capacity of nonwoven fiber webs. *Text Res J* 69(7):519–526.

Shujing Peng, Zhiqiang Gao, Jie Sun, Lan Yao, & Yiping Qiu, Influence of argon/oxygen atmospheric dielectric barrier discharge treatment on desizing and scouring of poly (vinyl alcohol) on cotton fabrics, *Applied Surface Science* , Vol. 255, 2009, pp.9458..

Simionescu, C.I. and Denes, F. 1980, 'The use of plasma-chemistry in the field of synthesis and modification of the natural macromolecular compounds', *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 14, pp. 285-288..

Siqueira G, Bras J, Dufresne A, *Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications*, (2010) 728–765.

Sjostrom E, *Wood chemistry: fundamentals and applications*, Elsevier, 2013. .

Slepíčka P, Kasalkova NS, Stranska E, Bačakova L, Švorčík V (2013) Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers. *Express Polymer Letters* 7:535-545.

Sobczyk-Guzendaa A, A; Szymanowskia, H.; Jakubowskia, W., Błasińskab, A.; Kowalskia J. and Gazicki-Lipmana, M., (2013). Morphology, photocleaning and water wetting properties of cotton fabrics, modified with titanium dioxide coatings synthesized with plasma enhanced chemical vapor deposition technique, *Surface and Coatings Technology*, 217(25), pp. 51–57. .

Soltani P, Zerrebini M (2013) Acoustic performance of woven fabrics in relation to structural parameters and air permeability. *J Text Inst* 104(9):1011–1016.

Soltani P, Zerrebini M. The Analysis of Acoustical Characteristics and Sound Absorption Coefficient of Woven Fabrics. *Textile Research Journal*. 2012, Vol. 82, Issue 9, pp. 875-882. .

Sparavigna A, *Plasma treatments for textiles an innovative technology for traditional and technical fabrics*, 2008.

Stanković S, Pavlović S, Popović D, Poparić G, Potential of yarn folding in terms of sound absorption by rib knitted fabrics, 16th Autex World Textile Conference, June 8–10, 2016, Ljubljana, Slovenia. .

Stanković Snežana B, *Doktorska disertacija, TMF, Univerzitet u Beogradu* (2008)..

Stankovic SB, D. Popovic, G.B. Poparic, Thermal properties of textile fabrics made of natural and regenerated cellulose fibers, *Polym. Test.* 27 (2008) 41. .

Stojanović O, Stojanović N, *Hemija ugljenih hidrata*, TMF, Beograd, 1979..

Stone R. B.; John R. and Barrett J., (1962). Study reveals interesting effects of gas plasma radiations on cotton yarn, *Textile bulletin*, 88, pp. 65-69. .

Sun F, P. Banks-Lee and H. Peng, 1993. "Sound Absorption In An Anisotropic Periodically Layered Fluid-Saturated Porous Medium", *Applied Acoustics*, 39: 65-76..

Sun, D. and Stylios, G.K., Investigating the plasma modification of natural fiber fabrics– The effect on fabric surface and mechanical properties, *Textile Research Journal*. Vol. 75(9), 2005, pp.639..

Szymanska E, Mason NJ, Krishnakumar E et al (2014) Dissociative electron attachment and dipolar dissociation in ethylene. *Int J Mass Spectrom* 365–366:356–364.

Tanaka F, Iwata T, Estimation of the elastic modulus of cellulose crystal by molecular mechanics simulation, *Cellulose*. 13 (2006) 509–517. .

Tascan M, & Vaughn, EA (2008). Effects of total surface area and fabric density on the acoustical behavior of needle punched nonwoven fabrics. *Textile Research Journal*, 78, 289-296 Teli MD, Pal A, & Roy D, (2007). Efficacy of nonwoven materials as sound insulator. *IJFTR*, 32, 202-206..

Tascan, M., and Vaughn, E. A., "Effects of Fiber Denier, Fiber Cross-Sectional Shape and Fabric Density on Acoustical Behavior of Vertically Lapped Nonwoven Fabrics," *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Vol. 3, No 2, pp. 32-38, 2008..

Thilagavathi G., E. Pradeep, T. Kannaian, L. Sasikala, Development of Natural Fiber Nonwovens for Application as Car Interiors for Noise Control, *J. Ind. Text.* 39 (2010).

Thomann M & Jackson S (2009). The Acoustical Properties of Wool Carpet. *Historic Floor covering and Textile*..

Tian C, Vidal CR (1998) Cross sections of the electron impact dissociative ionization of CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. *J Phys B At Mol Opt Phys* 31:895–909.

Tsou C-H, Suen M-C, Tsou C-Y, Chen J-C, Yeh J-T, Lin S-M, Lai Y-C, Hwang J-Z, Huang S-H, Hung W-S, Hu C-C, Lee K-R, Lai J-Y. Argon Plasma in a New Process for Improving the Physical and Anti-bacterial Properties of Crosslinked Cotton Cellulose with Dimethyloldihydroxyethyleneurea-Maleic Acid. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2015; 23, 1(109): 49-56. .

Turo D., Vignola J., and Glean A., *Acoustic Metrology*, Chapter 4, Impedance Tube - part 1, Surface impedance, reflection and absorption coefficients measurements, June 21, 2012 [Knjiga].

United Nations, "Report of the World Commission on Environment and Development", 1987. [Knjiga].

Vaideki, K., Jayakumar, S., Rajendran, R. & Thilagavathi, G., Investigation on the effect of RF air plasma and neem leaf extract treatment on the surface modification and antimicrobial activity of cotton fabric, *Applied Surface Science*, Vol. 254, 2008, pp.2472..

Van der Heide, P., 2011. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc.

Vasile S, Automotuve industry a high potential market for nonwovens sound insulation, *Jorn. Of Tex. And apparel technology and menagement*, Volume 3, Issue 4, 2004..

Vaughn EA, and Tascan M., "Effects of Total Surface Area and Fabric Density on the Acoustical Behavior of Needlepunched Nonwoven Fabrics," *Textile Research Journal*, Vol. 78, No. 4, pp. 289-296, 2008..

Ventura H, Josep Claramunt , Antonio Navarro, Miguel A. Rodriguez-Perez and Mònica Ardanuy , Effects of Wet/Dry-Cycling and Plasma Treatments on the Properties of Flax Nonwovens Intended for Composite Reinforcing, *Materials* ,2016.

Vidaurre EFC, Achete CA, Gallo F, Garcia D, Simao R, Habert AC (2002) Surface Modification of Polymeric Materials by Plasma Treatment. *Materials Research* 5:37-41.

Vigo T L., *Textile Processing and Properties: Dyeing, Finishing, and Performance*, Elsevier, Amsterdam (1994)..

Voronina N, Acoustics properties of fibrous materials, *Applied Acoustics* 42, (1994), 165-174..

Vosmanska V, Kolarova K, Rimpelova S, Svorcik VS (2014) Surface modification of oxidized cellulose haemostat by argon plasma treatment. *Cellulose* 21: 2445-2456.

Wakelyn P J, Bertoniere NR, French AD, Thibodeaux D P, Triplett BA, Rousselle MA, Goynes W R, Edwards J V, Hunter L, McAlister D D, Gamble GR, "Cotton Fibers", *Handbook of fiber chemistry*, Third edition, Editor: M. Lewin, London, Taylor & Francis Group, 2007..

Watts, J.F., Wolstenholme, J., 2005. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John, Wiley & Sons, Ltd..

Weikart, C.M.; Yasuda, H.K.; "Modification, Degradation, and Stability of Polymeric Surface Treated with Reactive Plasmas", *J. Polym. Sci. A* 38 (2000) 3028-3042. .

Wertheimer, Michael R., Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review, *Article in Journal of Adhesion Science and technology*,1993..



- Westerlind B, Larsson A, Rigdahl M (1987) Determination of the degree of adhesion in plasma-treated polyethylene/ paper laminates. *Int J Adhes Adhes* 7(3):141–146.
- Wolf Rory, Amelia Carolina Sparavigna, Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion, *Engineering*, 2010, 2, 397-402.
- Wong K. K, X. M. TAO, C. W. M. YUEN, AND K. W. YEUNG , Low Temperature Plasma Treatment of Linen, *Textile Res. J.* 69(11), 846-855 ( 1999)..
- Xiangyu X, Yueping W, Xiaodan Z et al (2006) Effects on surface properties of natural bamboo fibers treated with atmospheric pressure argon plasma. *Surf Interface Anal* 38:1211–1217.
- Yang G, Jaakkola P, Wood chemistry and isolation of extractives from wood, Literature 55 study for BIOTULI project, University of Applied Sciences, Saimaa, 2011 .
- Yang S, Yu W, PanN (2010) Investigation of the sound-absorbing behavior of fiber assemblies. *Text Res J* 81(7):673–682.
- Yang T, Xiaoman Xiong, Rajesh Mishra, Jan Novák<sup>1</sup>, Jiří Chaloupek, Filip Sanetnik and Jiří Militký, Investigation on Acoustic Behavior and Air Permeability of Struto Nonwovens, *Fibers and Polymers* 2016, Vol.17, No.12, 2078-2084.
- Yang W., Y. Li, Sound absorption performance of natural fibers and their composites, *Sci. China Technol. Sci.* 55 (2012) 2278–2283 [Knjiga].
- Yasuda H, A. Sharma and T. Yasuda. Effect of Orientation and Mobility of Polymer Molecules at Surfaces on Contact Angle and Its Hysteresis. *Journal of Polymer Science-Polymer Physics Edition* 19, 1285-1291, 1981.
- Yoneda M., S. Kawabata, Analysis of transient heat conduction and Its application, part I. The fundamental analysis and applications to thermal conductivity and thermal diffusivity measurements, *J. Textile Machinery Soc. Jpn.* 29 (1983) 73..
- Yoneda M., S. Kawabata, Analysis of transient heat conduction and its application, part II. Theoretical analysis of the relationship between warm/cool feeling and transient heat conduction in skin, *J. Textile Machinery Soc. Jpn.* 31 (1985) 79..
- Youngjoo N, Gilsoo C (2010) Sound absorption and viscoelastic property of acoustical automotive nonwovens and their plasma treatment. *Fibres and Polymers* 11: 782-789.
- Yuan X, Jayaraman K, Bhattacharyya D (2004) Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfiber– polypropylene composites. *Compos A* 35:1363–1374.

Zaisheng Cai, Yiping Qiu, Chuyang Zhang, Yoon-Jiong Hwang and Marian Mccord, Effect of Atmospheric Plasma Treatment on Desizing of PVA on Cotton, *Textile Research Journal*, Vol. 73(8), 2003, pp.670..

Zemljič LF, Persin Z, Stenius P (2009) Improvement of chitosan adsorption onto cellulosic fabrics by plasma treatment. *Biomacromolecules* 10:1181–1187.

Zheng SH, Srivastava SK (1996) Electron-impact ionization and dissociative ionization of acetylene. *J Phys B At Mol Opt Phys* 29:3235–3244.

Zhou Z, Wang J, Huang C et al (2012) Influence of absorbed moisture on surface hydrophobization of ethanol pretreated and plasma treated ramie fibers. *Appl Surf Sci* 258: 4411–4416.

Zubaidi, H. and Hirotsu, T. 1996, 'Graft polymerisation of hydrophilic monomers onto textile fibres treated by glow discharge plasmas', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61, no. 9, pp. 1579-1584.

Zugenmaier P, *Conformation and Packing of Various Crystalline Cellulose Fiber*, *Progress in Polymer Science*, 2001, 26, 1341-1417.

Zulkifh R, Mohd Nor NR, Mat Tahir MF et al (2008) Acoustics properties of multi-layer coir fibers sound absorption panel. *J Appl Sci* 8(20):3709–3714.

Zwikker C and Kosten CW, (1949) *Sound Absorbing Materials*. Elsevier, New York..

## Биографија

Сања Павловић рођена је 21. 04. 1974. године у Јагодини. Основну школу и гимназију завршила је у Аранђеловцу. Дипломирала је на Физичком факултету Универзитета у Београду 1999. године на смеру Примењена физика са просечном оценом 8,7 (оцена дипломског рада 10).

Године 2008. магистрала је на Физичком факултету Универзитета у Београду, на одсеку за Метрологију, темом "Испитивање и имплементација инфрацрвеног сензора у области температуре од 0 °С до 300 °С(Оцена магистрског рада 10).

Од 1999. године ради у Високој школи струковних студија-Београдска политехника као асистент на предметима "Физика", "Метрологија" и од 2014. до 2017. на предмету "Заштита од буке и вибрација".

Докторске студије на Физичком факултету на смеру Примењена физика уписала је школске 2016/2017. године, под менторством проф. др Горана Попарића. Предвиђене испите положила је са просечном оценом 10.

Објавила је два рада у међународним часописима (2 из категорије M21a) из области термичких и акустичких особина целулозних влакнастих материјала и примене плазме у модификацији целулозних материјала. Учествовала је на три међународне конференције.

## Списак публикација

### Радови у међународним часописима:

1. Pavlović, S. Stanković, D. Popović, G. B. Poparić, *Transient Thermal Response of Textile Fabrics Made of Natural and Regenerated Cellulose Fibers*, Polymer Testing, 34 (2014) 97-102, ISSN: 0142-9418, IF (2014) = 2,24.
2. Sanja S. Pavlović, Snežana B. Stanković, Andrijana Žekić, Miloš Nenadović, Dušan M. Popović, Vladimir Milosavljević, Goran B. Poparić, *Impact of plasma treatment on acoustic properties of natural cellulose materials*, Cellulose (2019). DOI: 10.1007/s10570-019-02547-1, ISSN: 0969-0239, IF (2019)= 3,917.

### Радови у зборницима међународних конференција:

1. (Pav2)
2. Sanja S. Pavlović, Vladimir M. Milosavljević, Patrick J. Cullen and Goran B. Poparić, *Optical Diagnostic and Modeling of RF Plasma Discharges in The N<sub>2</sub> - Ar Gas Mixture*, 28th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases - SPIG, August 29 – September 2, 2016, Belgrade, Serbia, Contributed Papers , pp.260.
3. S. S. Pavlović, V. M. Milosavljević, P. J. Cullen and G. B. Poparić, “*Optical Diagnostic of RF Plasma Discharges in the N<sub>2</sub> - Ar Gas Mixtures*”, 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases-27th SPIG, August 26 – 29, 2014, Belgrade, Serbia, Contributed Papers, pp.307.
4. Pavlović, S. Stanković, D. Popović, G. B. Poparić, *Transient thermal characteristics of cellulose knitted fabrics*, Book of Abstracts of the 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Belgrade, Serbia, June 27-29, 2013, pp. 139.
5. M. Novakovic, S. Stanković, D. Popovic, M. Bizjak, S.Pavlovic, G. Poparic, *Thermal contact properties of textile materials exposed to repeated wash and wear cycles*, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 25-28 Avgust 2015., Ljubljana, Slovenia.
6. Pavlović, S. Stanković, D. Popović, G. B. Poparić, *Potential of yarn folding in terms of sound absorption by rib knitted fabrics*, 16th AUTEX World Textile Conference 2016 June 8–10, 2016, Ljubljana, Slovenia.

Радови у зборницима националних конференција:

1. С. Павловић, С. Станковић, Д. Поповић, Г. Попарић  
„Мерење малих вредности топлотног капацитета“, 12. Конгрес физичара  
Србије, 28.4-2.5. 2013., Врњачка Бања, Постер саопштења, рр. 412.
2. С. Павловић, С. Станковић, Д. Поповић, Г. Попарић , „Мерење коефицијента  
апсорпције звучних таласа текстилних материјала“, 12. Конгрес физичара  
Србије, 28.4-2.5. 2013., Врњачка Бања, Постер саопштења, 416-419.