

DRAGAN JOCIĆ¹
PETAR JOVANČIĆ¹
MAJA RADETIĆ¹
TATJANA TOPALOVIĆ¹
ZORAN LJ. PETROVIĆ²

¹Katedra za tekstilno
inženjerstvo,
Tehnološko–metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Beograd

²Institut za fiziku, Zemun

PREGLEDNI RAD

677.1/.5+66–96:677.017

PRIMENA SAVREMENIH POSTUPAKA MODIFIKOVANJA POVRŠINE TEKSTILNIH VLAKANA RADI POSTIZANJA MULTIFUNKCIONALNIH SVOJSTAVA TEKSTILNOG MATERIJALA

Savremena obrada tekstilnog materijala ima za cilj postizanje zahtevanog efekta uz ograničavanje modifikovanja samo na površinu vlakna. U poslednje vreme se znatna pažnja poklanja fizičkim postupcima obrade, među kojima se niskotemperaturna plazma smatra veoma pogodnom za obradu površine vlakna. Takođe, postoje i veoma efikasni hemijski postupci obrade, kao što je obrada vodonik peroksidom, biopolimerima ili enzimima. U ovom radu su prikazane neke interesantne kombinacije ovih fizičkih i hemijskih metoda, kojima se modifikuje topografija površine tekstilnih vlakana i na taj način se regulišu tzv. površinska svojstva tekstilnih vlakana. Dobijena svojstva su diskutovana na bazi fizičko–hemijskih promena u površinskom sloju vlakna, koje su ocenjivane preko sposobnosti kvašenja i ugla kvašenja, kao i primenom FTIR/ATR i XPS analize. SEM i AFM tehnika su korišćene za određivanje promena u topografiji površine vlakna, kako bi se one dovele u vezu sa efikasnošću, ravnomernošću i intenzitetom obrade kod postupaka za obradu površine tekstilnih vlakana.

Osnovni cilj savremenih postupaka oplemenjivanja tekstilnog materijala se danas jasno definiše kao obezbeđivanje zahtevanog nivoa njegovih korisnih svojstava modifikovanjem površinskih svojstava vlakana. Modifikovanje površine vlakana i polimera za vlakna je od velikog značaja zbog toga što površinska svojstva ovih materijala u velikom stepenu određuju njihova makroskopska svojstva. Ograničavanjem modifikovanja na površinski sloj, u najvećoj meri se zadržavaju prvobitne morfološke karakteristike vlakana. To smanjuje ili potpuno izbegava njihovo oštećenje, tako da se zadržavaju dobra mehanička svojstva tekstilnog materijala. Tako se preciznom obradom vrlo tankog površinskog sloja vlakna omogućava modifikovanje različitih svojstava vlakana (kvašenje, adhezija, trenje, sposobnost bojenja, optička svojstva i dr.).

Obrada površine vlakana danas dobija na značaju pogotovu zbog toga što je, usled veoma rasprostranjene i raznovrsne primene vlakana i tekstilnog materijala, sve više prisutan zahtev za njihovim specifičnim svojstvima, koja se u praktičnoj upotrebi realizuju preko tzv. "inteligentnog" tekstila koji aktivno reaguje na pobudaj tj. stimulaciju iz okolne sredine (mehanički, termički, hemijski, električni, magnetski ili drugi izvori pobudaja) [1]. Pored obrade modifikovanjem površine vlaknastog materijala, ova specifična svojstva se mogu dobiti i specijalnim postupcima formiranja vlakana, kao i specifičnim postupcima oplemenjivanja, ali se smatra da se prava budućnost savremenog oplemenjivanja tekstila zasniva samo na modifikovanju površine vlakana.

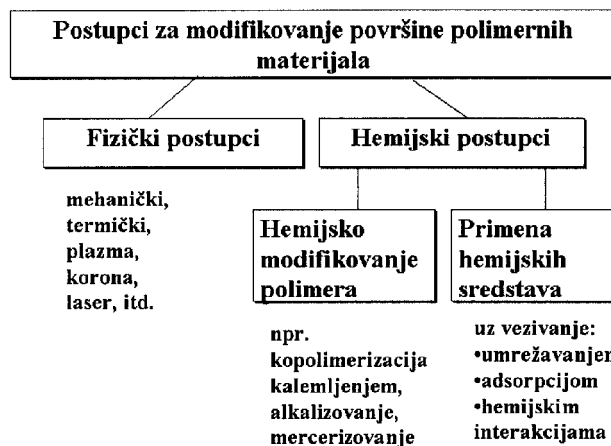
METODE ZA OBRADU POVRŠINE VLAKANA

Danas su razvijene brojne fizičke i hemijske metode za modifikovanje površine vlakana (slika 1), koje su

Adresa autora: D. Jocić, Katedra za tekstilno inženjerstvo, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd

Rad saopšten na skupu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Oktobar 10–11, 2003, Leskovac, kao sekcijско predavanje u okviru rada Sekcije za tekstilno inženjerstvo

uglavnom ekološki prihvatljive i dovode do uštede energije u poređenju sa tradicionalnim metodama obrade tekstilnog materijala [2]. Pošto je već objavljen [3] pregled savremenih metoda na osnovu literaturnih razmatranja, to će se u ovom radu razmatranja ograničiti na modifikovanje površine tekstilnih vlakana, sa posebnim osvrtom na obradu vune, niskotemperaturnom plazmom (NTP), enzimima, vodonik peroksidom i biopolimerom hitozanom (HIT). Ove metode obrade površine su primenjivane pojedinačno ili su kombinovane sa ciljem smanjenja skupljanja vune tj. postizanja otpornosti na skupljanje koja odgovara zahtevima Woolmark kvaliteta. Objašnjen je osnovni koncept kombinovane obrade koji se sastoji od tzv. aktivacije površine vunenog vlakna NTP obradom, vodonik peroksidom i/ili enzimom i zatim stabilizovanja postignutog efekta obradom biopolimerom hitozanom. Korišćenjem najsavremenijih metoda za karakterizaciju površine (SEM, AFM, FTIR–ATR, XPS, ugao kvašenja) [4–7] okarakterisane su promene nastale modifikovanjem vlakana. Rezultati ukazuju na značajne



Slika 1. Postupci za modifikovanje površine polimernih tj. tekstilnih materijala [2].

Figure 1. Methods of surface modification of the polymer and textile materials [2].

promene hemijskog sastava i topografije površine vlakna. Ove promene obezbeđuju vunenom vlaknu nova funkcionalna svojstva tako da, pored smanjenja skupljanja, doprinose i boljoj kvašljivosti, većem stepenu beline i sposobnosti bojenja vune.

Modifikovanje površine polimernih materijala obradom niskotemperaturnom plazmom (NTP) poslednjih godina nailazi na sve veće prihvatanje u različitim industrijskim procesima. Mnogobrojne prednosti obrade plazmom u poređenju sa tradicionalnim mokrim hemijskim postupcima dorade su:

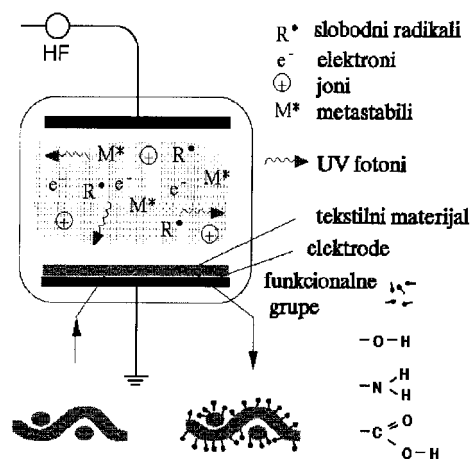
- primenjivost na svim supstratima koji se mogu podvrgnuti obradi u uslovima vakuumu, što podrazumeva skoro potpuno slobodan izbor supstrata;
- optimizacija ili "funkcionalizacija" površinskih svojstava materijala pri čemu ostala svojstva ostaju nepromenjena;
- lako se modifikuju površinska svojstva onih polimernih materijala koje je veoma teško ili čak nemoguće modifikovati tradicionalnim mokrim hemijskim postupcima;
- izvodi se u suvom i zatvorenom sistemu sa visokim stepenom sigurnosti;
- ne zagađuje životnu sredinu.

Uzimajući u obzir energiju čestica koje je čine, plazma predstavlja – pored čvrstog, tečnog i gasovitog – četvrto stanje materije. S fizičkog aspekta, plazma se definiše kao kvazi-neutralan gas koji se sastoji od naelektrisanih i nanaelektrisanih čestica. U zavisnosti od pritiska gasa, poznata su dva značajno različita oblika plazma pražnjenja [8–9]:

(a) Korona pražnjenje (KP) (engl. corona discharge) – pri pritisku gasa koji je blizak ili jednak atmosferskom pritisku, sa elektromagnetnim poljem visokog napona (> 15 kV) i frekvencijama u opsegu 20–40 kHz;

(b) Pražnjenje pri niskim pritiscima (PNP) (engl. glow discharge) – 0.1–10 MPa, elektromagnetno polje nižeg napona (0.4–8.0 kV) sa širokim opsegom frekvencija (0–2.45 GHz).

Tačnije govoreći, oba oblika pražnjenja se mogu definisati kao "niskotemperaturna plazma" (NTP) (engl. low-temperature plasma), ali u najvećem broju radova danas pod terminom plazma se podrazumeva samo pražnjenje pri niskim pritiscima (PNP). Treba istaći da KP obrada više odgovara glatkim proizvodima i u slučaju kada neposredno posle obrade plazmom sledi faza koja koristi promene nastale usled obrade plazmom. S druge strane, PNP obrada odgovara svim tipovima tekstilnih proizvoda i ne uslovljava vreme koje će proteći između obrade plazmom i sledećeg procesa. Četiri glavna efekta PNP obrade – čišćenje površine, parcijalno uklanjanje ili nagrizanje površinskog sloja (engl. etching effect), umrežavanje i hemijsko modifikovanje površine – odigravaju se u kompleksnom sadejstvu koje zavisi od više parametara – prirode gasa ili gasne smeše koja se koristi za izvođenje plazme, pritiska gasa i brzine protoka, vremena obrade, vrste supstrata i njegove geometrije, itd. Na slici 2 prikazan je uprošćeni princip obrade pla-



Slika 2. Princip obrade plazmom [10].

Figure 2. Principle of the cold plasma treatment [10].

zmom. Različite reaktivne čestice (radikali, elektroni, joni i dr.) u plazma reaktoru reaguju sa površinom supstrata.

Efekti koje je moguće postići na tekstilnom materijalu NTP obradom su: smanjenje skupljanja vune usled filcanja, antistatička obrada, poboljšanje svojstava kvašenja (PA, PE, PP, PET, vuna), hidrofobna obrada (pamuk, pamuk/PET), oleofobna obrada (pamuk/PET), poboljšanje svojstava bojenja (vuna, pamuk, PET), beljenje (vuna), UV-zaštita (obojena mešavina pamuk/PET), smanjenje zapaljivosti (PAN, viskoza, pamuk) i dr. Izbor gasa (vazduh, O_2 , N_2 , H_2 itd.) koji se koristi za izvođenje plazme ima najveći uticaj na to koji će se od navedenih efekata postići [11].

Prilikom NTP obrade vune menja se hemijski sastav površine vlakna, tako da ona postaje hidrofilna. To može biti posledica formiranja Bunte-soli i ostataka cisteinske kiseline na polipeptidnim lancima [12]. Naročito prilikom upotrebe oksidujućih gasova, plazma podstiče oksidaciju cistina u A-sloju egzokutikule vune, konvertujući cistin u cisteinsku kiselinu i na taj način smanjujući broj cistinskih premošćenja na površini vlakna [11]. Iako se smatra da plazma prodire do dubine od 50–100 nm unutar vunenog vlakna, što je nedvosmisleno dovoljno duboko za uklanjanje površinskih lipida, postoje indicije da i tzv. unutrašnji lipidi u kompleksu ćelijskih membrana takode mogu biti modifikovani.

Enzimi, kao biokatalizatori sa selektivnim i specifičnim dejstvom, ubrzavaju određene hemijske reakcije i ostaju nepromenjenog hemijskog sastava po njenom završetku. S aspekta zaštite životne sredine i ekonomičnosti, blagi uslovi obrade za enzimski katalizovane procese i mogućnost ponovne upotrebe enzima, čine primenu enzima posebno atraktivnom. Specifičnost obrade tekstilnih vlakana enzimima leži i u činjenici da je to heterogen sistem (tačni enzim i čvrsti supstrat) gde difuzija enzima ima mnogo važniju ulogu nego u homogenim sistemima. Kinetika reakcije ne zavisi samo od koncentracije reaktanata, temperature i pH vrednosti rastvora, već i od difuzije enzima do, i unutar, čvrstog

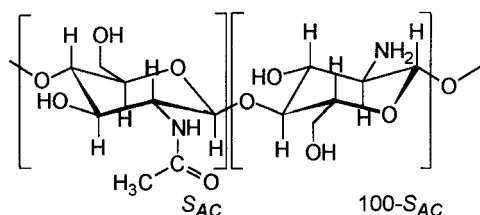
supstrata i difuzije reakcionih proizvoda iz čvrstog supstrata u rastvor. Difuzioni reakcioni proizvodi (peptidi u slučaju vune i oligosaharidi u slučaju pamuka) ponašaju se kao rastvoreni supstrat u sistemu za obradu i mogu vezati neke enzime menjajući tako kinetiku reakcije [13].

Pored obrade NTP, danas je od posebnog interesa i obrada vune enzimima sa ciljem postizanja otpornosti na skupljanje, većeg stepena beline i boljeg opipa [14,15]. Međutim, ako se enzimi primene pri uslovima koji obezbeđuju smanjenje skupljanja vune, vuneno vlakno najčešće biva previše oštećeno zbog neravnomernosti obrade [16]. Zbog toga je izvršen pokušaj kombinovanja enzimske obrade sa obradom vodonik peroksidom, što ima za cilj imobilizaciju dejstva enzima na površini vlakna, pa samim time i smanjenje neželjenog oštećenja vlakna. Ovakvim kombinovanjem, enzimska obrada, koja se sama po sebi ne može smatrati obradom površine vlakna, se može učiniti jednom od metoda za obradu površine vlakana.

Danas se velika pažnja takođe poklanja prirodnim polimerima kao mogućim supstituentima za sintetske polimere u mnogim oblastima primene. Među velikom ponudom prirodnih polimera, smatra se da polisaharid hitozan (HIT) ima veliku budućnost. Zbog pozitivnog naelektrisanja koje mu daje jedinstvena hemijska i fizička svojstva, hitozan danas postaje atraktivan za mnoge upotrebe u obradi tekstila, a naročito zbog svoje rastvorljivosti u razblaženim organskim kiselinama pri $\text{pH} < 6,5$, što je inače osnovni preduslov za industrijsku upotrebu.

Hitozan je deacetilovani derivat hitina. Primarna jedinica je 2-amino-2-deoksi-D-glukoza, takođe međusobno povezana β -(1-4)-glukozidnom vezom, a struktura hitina i hitozana odgovara linearnim kopolimerima od β -(1-4) vezanih glukozoamina i N-acetilglukozoamina (tj. kopolimer poseduje β -(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukozidne jedinice i β -(1-4)-2-acetamido-2-deoksi-D-glukozidne jedinice) (slika 3). Razlika u svojstvima između hitina i hitozana (prvenstveno rastvorljivost) proističe iz razlike u učešću dve vrste ostataka, koja se karakteriše stepenom acetilovanja S_{AC} (engl. degree of acetylation - DA).

Međutim, i pored svih svojih očiglednih prednosti, hitozan prilikom primene u oplemenjivanju tekstilnog materijala pokazuje nedostatke u smislu slabe supstantivnosti, ograničene postojanosti i neravnomernosti obrade.



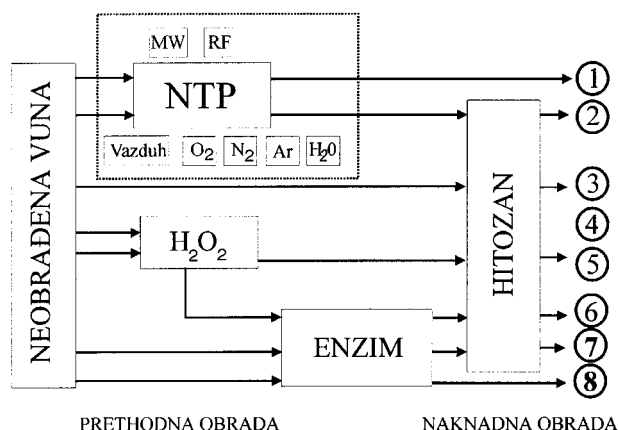
Slika 3. Hemijska struktura hitina/hitozana (S_{AC} =stepen acetilovanja).

Figure 3. The chemical structure of the chitin/chitosan (S_{AC} = degree of acetylation).

Pokazano je da se hitozan može uspešno koristiti za poboljšanje iscrpljenja boje kod pamuka [17] i kod vune [18-20]. Obrada vune hitozanom se najčešće izvodi u cilju smanjenja skupljanja usled filcanja. Ovaj efekat je poznat još od davne 1936. godine, kada se pojavio prvi patent na tu temu [21], a ova ideja i danas privlači veliku pažnju u oblasti obrade protiv skupljanja [22]. Kao najveći problem ovakve primene hitozana na vuni, pokazala se nepostojanost obrade i neravnomernost nanosa hitozana na površini vlakna. Kao jedna od mogućnosti za poboljšanje primene hitozana razmatrana je prethodna obrada vune, koja je vršena na različite načine. Prethodna obrada vune anjonskom površinski aktivnom materijom (Na-lauril sulfat) u maloj meri poboljšava adsorpciju hitozana na vuni [23]. Kao vrlo efikasna prethodna obrada pokazala se obrada vodonik-peroksidom u alkalnoj sredini, kojom se delimično uklanjanja površinski sloj masnih kiselina sa epikutikule i povećava difuzija hitozana u vunu [24]. Rezultati ukazuju da alkalna obrada vodonik-peroksidom koja je praćena obradom vune sa 1% hitozana može da da vuni svojstva smanjenog skupljanja. Takođe, iscrpljenje reaktivne boje je znatno poboljšano na vuni obrađenoj hitozanom. Osnovni nedostatak ove obrade je grub opip obrađene vune, tako da su istraživanja nastavljena u pravcu traženja rešenja za smanjenje koncentracije hitozana u rastvoru za obradu uz zadržavanje postignutih svojstava.

Pošto je za uspostavljanje veze između hitozana i vune potrebno na površini vunenog vlakna obezbediti određen broj anjonskih grupa sposobnih za reakciju sa hitozanom, danas se kao efikasna metoda za ovu svrhu može upotrebiti obrada niskotemperaturnom plazmom [25]. Kao vrlo interesantna prethodna obrada vune takođe je korišćena i obrada enzimima tipa proteaza u prisustvu vodonik-peroksida, koja je zatim praćena obradom hitozanom [26]. Ova prethodna obrada omogućuje da se efikasno iskoristi delovanje enzima i to samo na površini vlakna, tako da se obezbede anjonske grupe sposobne za reakciju sa hitozanom.

Sve pomenute metode za modifikovanje površine vunenog vlakna (niskotemperaturna plazma, enzimi, vodonik peroksid i biopolimer hitozan) su proučavane od strane autora ovog rada, u cilju traženja najbolje opcije tj. kombinacije ovih metoda. Na slici 4 su šematski prikazane opcije koje su proučavane tokom poslednjih 10-tak godina u cilju izbora najbolje tehnike koja treba da obezbedi smanjeno skupljanje vune. Kao što se vidi sa šeme, cilj je da se kombinovanjem tzv. "suvog" postupka (NTP) i različitih "mokrih" sistema obrade (vodonik peroksid, enzimi, bipolimer hitozan), obezbede multifunkcionalna svojstva vune. Osnovna ideja celog postupka je korišćenje NTP obrade i obrade enzim/peroksid kao prethodne obrade koja treba da aktivira površinu vune, što je zatim praćeno naknadnom obradom hitozanom koja ima za cilj da stabilizuje i poboljša postignute efekte modifikovanja površine vlakna.



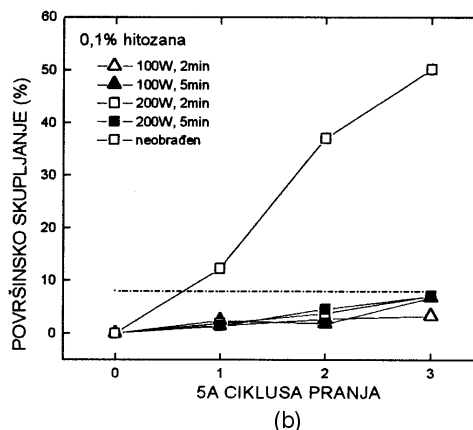
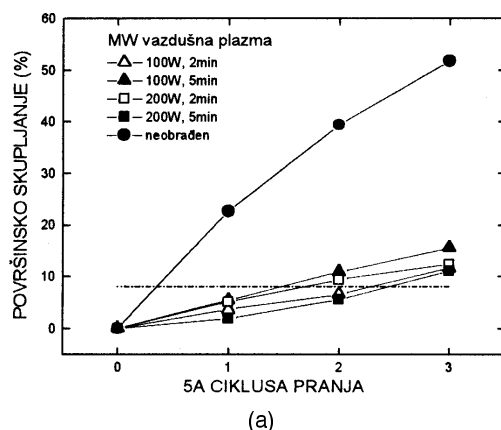
Slika 4. Trenutne opcije koje koristimo za kombinovanje postupaka obrade u cilju funkcionalizacije površine vunenog vlakna.

Figure 4. Present options usable for the combination of different treatment procedure for making functional surface of the wool fibre.

Iskustva stečena na vuni kao supstratu se u posljednje dve godine uspešno primenjuju na modifikovanje površine konoplje.

NTP OBRADA I KOMBINOVANA NTP-HITOZAN OBRADA

U prvim eksperimentima sa vazdušnom NTP, vuna je obrađivana u vremenu od 2 i 5 min. Odmah se pokazalo značajno smanjenje površinskog skupljanja u poređenju sa neobrađenim uzorkom, bez obzira na korišćenu snagu prilikom NTP obrade (slika 5a) [27–28]. Sa ciljem obezbeđivanja postojanosti obrade tj. dugotrajnosti efekta obrade protiv skupljanja vune, izvršena je naknadna obrada hitozanom (slika 5b). Naknadna obrada hitozanom jasno dovodi do efekta obrade protiv skupljanja poznatog kao "mašinska perivost" (površinsko skupljanje je manje od 8%) koji ne zavisi od parametara NTP obrade (snaga i vreme).



Slika 5. Površinsko skupljanje neobrađene i NTP (vazduh) obrađene vunenog pletenine (a) i iste pletenine posle naknadne obrade sa 0,1% hitozana (b) prema Woolmark TM31 metodi testa za skupljanje.

Figure 5. The area shrinkage of the untreated and LTP air treated wool knitted fabric (a) and the same fabric after additional treatment with 0.1% chitosan (b) according to the Woolmark TM31 method – test for determining shrinkage.

Produženo vreme obrade plazmom dovodi do oštrog opipa modifikovane vune kao posledica uklanjanja površinskog sloja masnih kiselina i delimičnog oštećenja vlakna. Zbog toga su dalji eksperimenti bili posvećeni optimizaciji vremena obrade radi izbegavanja značajnijeg oštećenja vune.

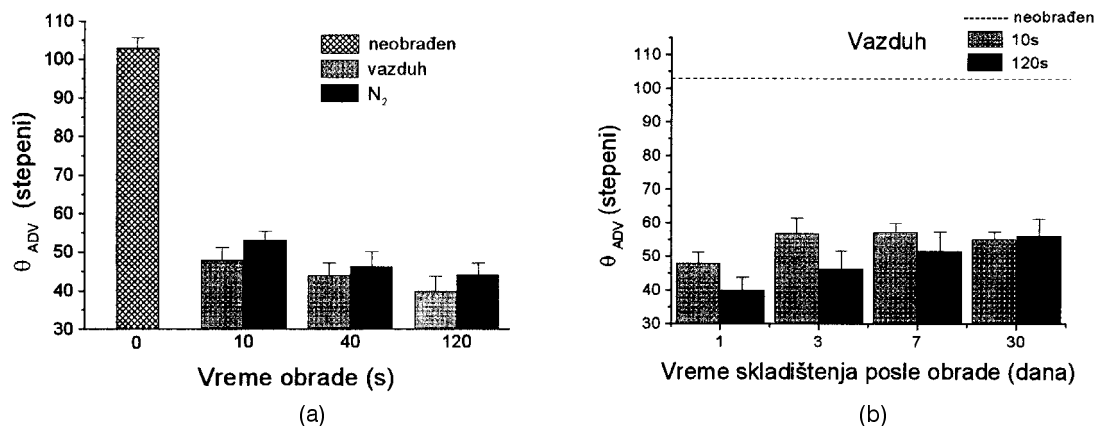
U tabeli 1 su prikazani rezultati skupljanja vunene pletenine obrađene azotnom i vazdušnom plazmom pri različitim vremenima obrade i jednakim ostalim uslovima obrade.

Tabela 1. Površinsko skupljanje (Woolmark TM31) NTP obrađenih vunenih pletenina.

Table 1. The area shrinkage (Woolmark TM31) of LTP treated wool knitted fabrics.

	Površinsko skupljanje posle dva 5A ciklusa pranja
Neobrađen	49,2 %
N ₂ , 100W, 1 mbar, 10 s	23,4 %
N ₂ , 100W, 1 mbar, 40 s	12,3 %
N ₂ , 100W, 1 mbar, 120 s	5,8 %
Vazduh, 100W, 1 mbar, 10 s	11,4 %
Vazduh, 100W, 1 mbar, 40 s	11,4 %
Vazduh, 100W, 1 mbar, 120 s	10,7 %

Uočava se da uzorci obrađeni vazdušnom plazmom pokazuju slične vrednosti skupljanja bez obzira na vreme obrade. U svakom slučaju, obrada duža od 40 s ne dovodi do značajnijeg poboljšanja skupljanja, što ukazuje da je vreme obrade od 40 s dovoljno da poboljša kvašljivost, obezbedi smanjenje skupljanja, a samim time i obezbedi uslove za bolju adheziju polimera. Ovi zaključci su bili potvrđeni i merenjem ugla kvašenja. Nagli pad ugla kvašenja pri kratkim vremenima obrade plazmom (10 s), ukazuje da čestice plazme reaguju vrlo brzo, tj. skoro trenutno, sa makromolekulima na površini vunenog vlakna (slika 6a). Broj hidrofilnih grupa koje su



Slika 6. Srednja vrednost ugla kvašenja (θ_{ADV}) za neobrađena i obrađena vunena vlakna kao funkcija vremena obrade (a) i vremena skladištenja posle NTP obrade (b).

Figure 6. The average value of the contact angle (θ_{ADV}) on untreated and treated wool fibres as a function of LTP treatment time (a) and time of storage after the LTP treatment (b).

se formirale na spoljašnjem sloju epikutikule raste sa produženjem vremena obrade do 40 s, kada dostiže ravnotežno stanje.

Poboljšanje svojstava kvašenja kod NTP obrađene vune se tumači kao posledica prisustva novih hidrofilnih grupa na površini vlakna i delimičnog uklanjanja sloja masnih kiselina, što je potvrđeno XPS analizom [29]. Kao vazдушna, tako i azotna NTP obrada dovode do smanjenja relativne atomske koncentracije ugljenika i do povećanja relativne atomske koncentracije kiseonika (tabela 2), što nedvosmisleno ukazuje na oksidaciju sloja masnih kiselina na spoljašnjem sloju epikutikule.

Tabela 2. Koncentracija elemenata (at. %) za neobrađenu, NTP vazduh (40 s) i NTP azot (40 s) obrađenu vunu.
Table 2. Elemental concentration (at.%) for untreated, LTP air (40 s) and LTP nitrogen (40 s) treated wool.

	Koncentracija elemenata (at. %)				
	C	O	N	S	Si
Neobrađen	76,7	13,5	6,4	2,7	0,7
Vazduh (40 s)	62,9	27,0	7,7	1,3	1,1
N_2 (40 s)	64,9	26,1	7,4	1,2	0,4

Od bitnog značaja je da zbog oksidacije dolazi i do raskidanja cistinjskih veza, tako da se formiraju sulfonske grupe (tabela 3). Potpuno neočekivano, rezultati ukazuju da azotna plazma takođe dovodi do oksidacije površine vunenog vlakna, slično kao vazдушna plazma. Objašnjenje ove pojave zahteva dalja proučavanja, ali se može pretpostaviti da je ovo posledica dejstva kiseonika iz okolne sredine na aktiviranu površinu NTP obrađenog vlakna neposredno po završetku obrade i izlaganju uzorka dejstvu vazduha.

Daljim proučavanjima je uočeno da se sposobnost kvašenja, otpornost na skupljanje i svojstva adhezije polimera pogoršavaju skladištenjem tj. sa vremenom koje protekne od NTP obrade, što je naročito izraženo kod kratkih vremena obrade. Naime, kinetika pogoršanja svojstava kvašenja je slična kod uzoraka obrađenih 40 s

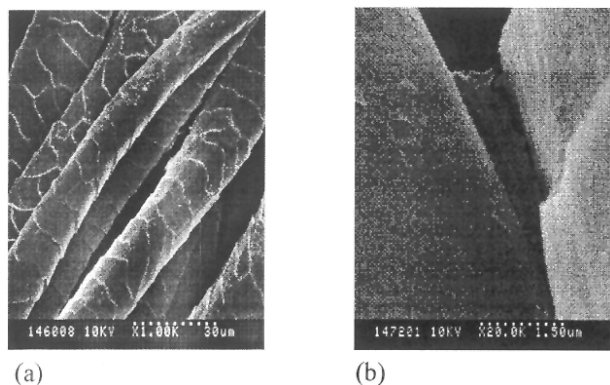
Tabela 3. Podaci o relativnom intenzitetu dekonvoliranog S_{2p} spektra neobrađene vune, kao i NTP vazduh (40 s) i NTP azot (40 s) obrađene vune.

Table 3. Relative intensity data of the deconvoluted S_{2p} spectra of untreated, LTP air (40 s) and LTP nitrogen (40 s) treated wool.

	S-S (%)	-SO ₃ (%)
Neobrađen	100	0
Vazduh (40 s)	64,5	35,5
N_2 (40 s)	61,0	38,9

i 120 s, ali je ovo pogoršanje mnogo brže kod vlakana obrađenih u vremenu od 10 s. Sa Slike 6b se vidi da posle 30 dana skladištenja ugao kvašenja dostiže vrednost koja potpuno nezavisna od vremena NTP obrade, što ukazuje da su grupe na površini vlakna koje su formirane posle NTP obrade u toku ovog vremenskog perioda potpuno reorganizovane [30]. Ovaj rezultat je ukazao na neophodnost primene naknadne obrade hitozanom neposredno posle NTP obrade, radi stabilizovanja efekata dobijenih NTP obradom i obezbeđenja maksimalne efikasnosti obrade.

Sa druge strane, površina vunenog vlakna koja je aktivirana NTP obradom, adsorbuje mnogo više hitozana nego neobrađena vuna. Ovo je i kvantitativno pokazano merenjem ugla kvašenja. Kao što se vidi sa Slike 6a, ugao kvašenja vunenog vlakna posle NTP obrade opada, tako da hidrofobna površina neobrađenog vlakna ($\theta_{ADV} > 90^\circ$) postaje hidrofilna ($\theta_{ADV} < 90^\circ$). Tabela 4 pokazuje da obrada neobrađenog vlakna hitozanom ne utiče na ugao kvašenja, dok kod NTP+HIT obrađenog vlakna ugao kvašenja (78°) znatno raste u odnosu na vrednost kod NTP obrađenog vlakna (55°). Ovo je potvrda prisustva hitozana na površini vlakna, koja ostaje i dalje hidrofilnija od neobrađenog vlakna, ali je istovremeno znatno hidrofobnija od površine vlakna obrađenog samo NTP [31].



Slika 7. SEM mikrofotografije NTP+HIT obrađene vunene pletenine (a) i premošćenje između vlakana kao posledica prisustva hitozana (b).

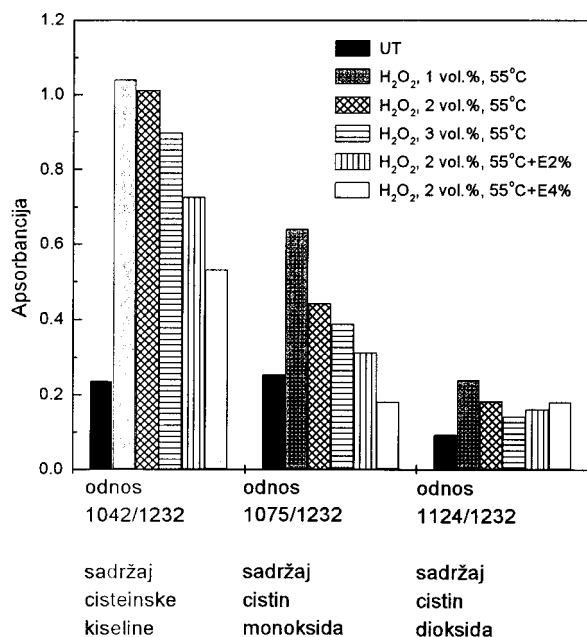
Figure 7. SEM micrographs of LTP+CHT treated wool knitted fabric (a) and the bridge between fibres as the consequence of chitosan presence (b).

Tabela 4. Ugao kvašenja (θ_{ADV}) za neobrađena, HIT, NTP i NTP+HIT obrađena keratinska vlakna, mereno metodom Vilhelmijeve vage.

Table 4. Advancing contact angle (θ_{ADV}) values for untreated, CHT, LTP and LTP+CHT treated keratin fibres measured by the Wilhelmy balance method.

Uzorak	Neobrađen	HIT	NTP	NTP+HIT
θ_{ADV}	$102^\circ \pm 4$	$100^\circ \pm 2$	$55^\circ \pm 4$	$78^\circ \pm 4$

SEM analizom nije mogao biti uočen hitozan na površini vlakna čak i posle primene velikih količina hitozana (slika 7a), ali je moguće uočiti premošćenja između vlakana koja su posledica prisustva hitozana (slika 7b).



Slika 8. FTIR-ATR apsorpcija cisteinske kiseline, cistin monoksida i cistin dioksida u zavisnosti od uslova obrade.

Figure 8. FTIR-ATR absorbance ratios of cysteic acid, cystine monoxide and cystine dioxide as a function of treatment conditions.

Rezultati dobijeni AFM analizom, prikazani u tabeli 5, ukazuju da se visina krljušti neobrađenog vlakna (577,40 nm) neznatno smanjuje posle NTP obrade (560,52 nm) pošto nije došlo do značajnije promene topografije vunenog vlakna. Naknadna obrada hitozanom prouzrokuje uočljivo smanjenje visine krljušti (526,26 nm) kao posledica adhezije polimera na površini vlakna. Izmerena razlika u visini krljušti posle NTP i NTP+HIT obrade ukazuje da hitozan formira veoma tanak sloj na površini vlakna i istovremeno ga čini manje hrapavim. Međutim, iako hitozan formira veoma tanak sloj na površini vlakna, njegovo prisustvo je dovoljno da obezbedi dodatni efekat obrade protiv skupljanja.

Tabela 5. Promena visine krljušti neobrađenog vunenog vlakna kao posledica NTP i NTP+HIT obrade, mereno AFM tehnikom.

Table 5. The change of untreated wool fibre scale height as the consequence of LTP and LTP+CHT treatment, assessed by AFM technique.

Uzorak	Neobrađen	NTP	NTP+HIT
Visina krljušti, nm	577,40	560,52	526,26

PEROKSID-HITIZAN I PEROKSID-ENZIM-HITIZAN OBRADA

Poznato je da vuna obrađena vodonik peroksidom u alkalnim uslovima ima manju tendenciju skupljanja u odnosu na neobrađenu vunu, što se objašnjava povećanjem međusobnog odbijanja između vlakana zbog formiranja cisteinske kiseline [32]. U skladu sa time, osnovni cilj obrade vune vodonik peroksidom je formiranje cisteinske kiseline, što dovodi do povećanja anjonskog karaktera površine vlakna i zatim do poboljšane apsorpcije hitozana.

Iz tabele 6 se vidi da primena hitozana na vuni prethodno obrađenoj peroksidom značajno poboljšava efekat obrade protiv skupljanja [24]. Jasno se uočava uticaj koncentracije hitozana.

U cilju proučavanja reakcije oksidacije površine vune tj. efikasnosti obrade vodonik peroksidom, korišćena je metoda FTIR-ATR kojom je praćen sadržaj cisteinske kiseline, cistin monoksida i cistin dioksida na površini vunenog vlakna za različito obrađene uzorke vune (slika 8). Sadržaj ovih jedinjenja na površini vune blago opada sa povećanjem koncentracije peroksida, ali pri tome sadržaj cisteinske kiseline ostaje 4 puta veći u odnosu na sadržaj cisteinske kiseline kod neobrađene vune [26].

Što se tiče primene enzima je neophodno naglasiti da je znanje o dejstvu enzima na supstratima koji imaju heterogenu morfološku strukturu (kao npr. vuna) još uvek prilično ograničeno, tako da rezultati obrade vune enzimima (naročito sa proteazama) mogu biti vrlo nepredvidljivi i mogu dovesti do znatnog oštećenja vlakna. Radi rešavanja tog problema, kombinovana je obrada vodonik peroksidom sa enzimskom obradom i u tom smislu je proučavan uticaj prisustva enzima u kupatilu za

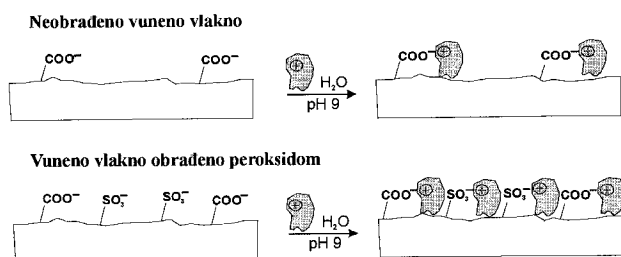
Tabela 6. Površinsko skupljanje (Woolmark TM31) i vreme kvašenja neobrađene i peroksidom obrađene vunene pletenine, naknadno obrađene hitozanom (H_2O_2 prethodna obrada pri pH 9,0, 1h, 70°C).

Table 6. Area shrinkage percentage (Woolmark TM31) and wetting time of untreated and hydrogen peroxide pretreated wool knitted fabrics subsequently treated with chitosan (H_2O_2 pretreatment at pH 9.0, 1h, 70°C).

	Površinsko skupljanje posle dva 5A ciklusa pranja	Vreme kvašenja (s)
Neobrađen	49 %	>2000
0,25 % hitozan	49 %	287
0,5 % hitozan	52 %	177
0,75 % hitozan	32 %	56
1 % hitozan	33 %	13
H_2O_2	32 %	51
H_2O_2 + 0,25 % hitozan	25 %	3
H_2O_2 + 0,5 % hitozan	16 %	2
H_2O_2 + 0,75 % hitozan	14 %	4
H_2O_2 + 1 % hitozan	6 %	5

obradu vodonik peroksidom. Time je omogućeno i snižavanje temperature rastvora za obradu vodonik peroksidom sa 70°C na 55°C što je od velikog ekonomskog i praktičnog značaja. Utvrđeno je da u toj kombinaciji enzim utiče na modifikovanje površine vlakna samo u prvih nekoliko minuta obrade vodonik peroksidom. Štaviše, ovo veoma kratko dejstvo enzima na supstrat je dovoljno da modifikuje površinu vlakna, ili da ukloni deo ćelija kutikule naročito ako se koristi koncentracija od 4% enzima. Rezultati površinskog skupljanja (tabela 7) jasno pokazuju pozitivan uticaj prisustva enzima prilikom obrade peroksidom. Ovaj uticaj se pojačava kasnijom obradom hitozanom, čak i pri najnižim koncentracijama peroksida. Vidi se da vuna koja je obrađena samo enzimom pokazuje loša svojstva skupljanja.

Pretpostavlja se da je u ovom sistemu znatno usporena difuzija enzima u supstrat kao posledica aktivacije adsorpcije enzima na površini vlakna zbog prisustva novoformiranih grupa cisteinske kiseline prilikom obrade peroksidom (slika 9). Na taj način se povećava koncentracija enzima na površini vlakna i ograničava njegovo



Slika 9. Uprošćen prikaz delovanja enzima u sistemu obrade vune sa vodonik peroksidom.

Figure 9. Simplified scheme of enzymatic effect in the wool treatment system with hydrogen peroxide.

Tabela 7. Površinsko skupljanje (Woolmark TM31) i vreme kvašenja neobrađene vunene pletenine, kao i prethodno obrađene enzimom (2 %) i vodonik peroksidom (pH 9,0, 1h, 55°C), a zatim hitozanom (0,3 %).

Table 7. Area shrinkage percentage (Woolmark TM31) and wetting time of untreated, enzyme (2%) and hydrogen peroxide (pH 9.0, 1h, 55°C) pretreated wool knitted fabrics, subsequently treated with 0.3 % chitosan.

	Površinsko skupljanje posle dva 5A ciklusa pranja	Vreme kvašenja (s)
Neobrađen	53 %	inf.
HIT	51 %	843
Enzim	42 %	>9000
Enzim + HIT	34 %	648
1 % H_2O_2	32 %	>6000
2 % H_2O_2	25 %	1680
3 % H_2O_2	27 %	1284
1 % H_2O_2 /enzim	30 %	4665
2 % H_2O_2 /enzim	17 %	113
3 % H_2O_2 /enzim	23 %	46
1 % H_2O_2 + HIT	16 %	298
2 % H_2O_2 + HIT	12 %	234
3 % H_2O_2 + HIT	7,0 %	167
1 % H_2O_2 /enzim + HIT	5,6 %	127
2 % H_2O_2 /enzim + HIT	2,5 %	111
3 % H_2O_2 /enzim + HIT	4,4 %	97

dejstvo na samu površinu zbog imobilizacije putem jonskih interakcija.

Međutim, prekomerno povećanje koncentracije enzima u kupatilu za obradu sa vodonik peroksidom prouzrokuje efekat uklanjanja dela ćelija kutikule čime se smanjuje sadržaj cisteinske kiseline na površini vlakna. Smanjenje sadržaja cisteinske kiseline ima negativan uticaj na adheziju hitozana, a time i na površinsko skupljanje vune.

ZAKLJUČAK

Rezultati proučavanja savremenih postupaka modifikovanja površine tekstilnih vlakana radi dobijanja multifunkcionalnih svojstava tekstilnog materijala, jasno pokazuju opravdanost koncepta kombinovane obrade koji se sastoji iz aktivacije tj. funkcionalizacije površine vlakna niskotemperaturnom plazmom ili vodonik peroksidom u prisustvu enzima, i naknadne stabilizacije postignutih efekata naknadnom upotrebom hitozana. Mehanizam aktivacije površine u svim proučanim sistemima je hemijski i morfološki potpuno razjašnjen, što omogućava njegovu realizaciju pri onim uslovima koji doprinose formiranju novih funkcionalnih grupa na površini materijala, a modifikovanje vunenog vlakna ograničavaju na vrlo tanak površinski sloj. Poboljšanje svojstava kvašenja, adhezije polimera i smanjenja skupljanja vune samo su neka od dobijenih funkcionalnih svojstava vunenih materijala na ovaj način. Primena ova-

kvih i sličnih sistema za obradu tekstilnih materijala sigurno predstavlja budućnost savremenog oplemenjivanja tekstila.

Ohrabrujući preliminarni rezultati na drugim substratima (konoplja [33,34]) ukazuju na univerzalnost iskustava stečenih na vuni.

Ovaj rad sadrži deo rezultata istraživanja nastalih u vezi sa projektom koji finansira Ministarstvo za nauku, tehnologije i razvoj Republike Srbije (evidencioni broj projekta MNT.2.10.0221B).

LITERATURA

- [1] R.R. Mather, Intelligent textiles, *Rev.Prog.Coloration*, **31**, 36-42 (2001).
- [2] D. Knittel, E. Schollmeyer, Technologies for a new century. Surface modification of fibres, *J.Text.Inst.*, Part 3, **91**, 151-165 (2000).
- [3] T. Topalović, P. Jovančić, D. Jocić., Savremeni postupci za modifikovanje površine tekstilnih vlakana, *Tekstilna industrija*, No. 11-12, **49**, 7-18 (2001).
- [4] P. Jovančić, D. Jocić, Primena novih tehnika elektronske mikroskopije u proučavanju površine vunenog vlakna, *Hemijska Industrija*, **51**, 377-389 (1997).
- [5] P. Jovančić, D. Jocić, R. Trajković, Savremene metode za proučavanje površine vunenog vlakna, *Tekstilna Industrija*, **43**, Br.1-3, 5-12, Br.4-6, 5-10 (1995).
- [6] P. Jovančić, D. Jocić, Skenirajuća sondažna mikroskopija u proučavanju površine vunenog vlakna, *Tekstilna Industrija*, **46**, No.1-2, 5-14 (1998).
- [7] P. Jovančić, D. Jocić, B. Tomčik, M. Radetić, Z.Lj. Petrović, B. Tomčik, M.R. Julia, P. Erra, AFM evaluation of wool modified by low-temperature plasma, *European Microscopy and Analysis*, **74**, November, 5-7 (2001).
- [8] K.L. Mittal, A. Pizzi, "Adhesion promotion techniques", Marcel Dekker, New York, (1999).
- [9] W. Rakovski, Plasma treatment of wool today, Part 1 - Fibre properties, spinning and shrinkproofing, *J.Soc.Dyers Colour.*, **113**, 250-255 (1997).
- [10] U. Vohrer, Glow-discharge treatments for the modification of technical textiles - an innovative technology with increasing market potential, <http://www.igb.fhg.de/GVT/en/TechTextile.en.html>.
- [11] C.W. Kan, K. Chan, C.W.M. Yuen, M.H. Miao, Low Temperature Plasma on Wool Substrates: The Effect of the Nature of the Gas, *Textile Res.J.*, **69**, 407-416 (1999).
- [12] T. Klausen, H. Thomas, H. Höcker, Influence of oxygen plasma treatment on the chemical and morphological changes of the wool fibre surface, in "Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf., 28th June-5th July, 1995, Biella, Italy", Vol. II, 241-248 (1995).
- [13] E. Heine, H. Höcker, Enzyme treatments of wool and cotton, *Rev.Prog.Coloration*, **25**, 57-63. (1995).
- [14] P. Jovančić, D. Jocić, R. Trajković, Primena enzima u oplemenjivanju vune i svile, *Hemijska industrija*, **49**, 357-361 (1995).
- [15] P. Jovančić, D. Jocić, J. Dumić, The efficiency of an enzyme treatment in reducing wool shrinkage, *J.Text.Inst.*, Part 1: Fibre Sci.Text.Techn., **89**, 390-400 (1998).
- [16] P. Jovančić, D. Jocić, P. Erra, R. Molina, M.R. Julia, SEM examination of the uniformity of wool shrink-resist treatments, *European Microscopy and Analysis*, **51**, January, 15-16 (1998).
- [17] J.A. Rippon, *J. Soc. Dyers Colour.*, **100**, 298 (1984).
- [18] R.S. Davidson, Y. Xue, Improving the dyeability of wool by treatment with chitosan, *J. Soc. Dyers Colour.*, **110**, 24-29 (1994).
- [19] D. Jocić, M.R. Julia, P. Erra, Application of chitosan/nonionic surfactant mixture to wool assessed by dyeing with reactive dye, *J.Soc.Dyers.Col.*, **113**, 25-31 (1997).
- [20] B. Filipowska, A. Walawska, E. Rybicki, Teinture et chitosan, *L'Industrie Textile*, No.1317, 79-81 (2000).
- [21] W.J. Merrill, Compositions comprising deacetylated chitin, *U.S.Pat.* 2,047,218 (1936).
- [22] M.R. Juliá, D. Brunso, D. Jocić, P. Erra, The use of chitosan in wool shrink-resistance, "Proceedings of the 7th International Conference on Chitin, Chitosan and Euchis '97, Lyon - France, September 3-5, 1997", *Advances in Chitin Science*, Volume II, Edited by A.Domard, G.A.F. Roberts, K.M. Varum, Jacques Andre Publisher, Lyon, France, 797-802 (1997).
- [23] M.R. Juliá, I. Munoz, D. Brunso, M. Cot, D. Jocić, P. Erra, Influencia del lauril sulfato sodico en la sorción de chitosan en la lana, "Proc. XXVII CED Meeting on Surfactants, Barcelona, 6th-9th May 1997", 519-530 (1997).
- [24] M.R. Juliá, M. Cot, P. Erra, D. Jocić, J.M.Canal, The use of chitosan on hydrogen peroxide pretreated wool, *Textile Chem.Col.*, **30**, No.8, 78-83 (1998).
- [25] P. Erra, R. Molina, D. Jocić, M.R. Julia, A. Cuesta, J.M.D. Tascón, Shrink-resistant Properties of Wool Treated with Glow Discharge Plasma and Chitosan Polymer, *Textile Res.J.*, **69**, No.11, 811-815 (1999).
- [26] P. Jovančić, D. Jocić, R. Molina, M.R. Julia, P. Erra, Shrinkage Properties of Peroxide-Enzyme-Biopolymer Treated Wool, *Textile Res.J.*, **71**, No.11, 948-953 (2001).
- [27] P. Erra, D. Jocić, M.R. Juliá, A. Cuesta, J.M.D. Tascón, Wool surface modification by low temperature plasma treatment, 7th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, 22-24 October 1996, Barcelona, Book of Abstracts, p.407 (1996).
- [28] R. Molina, P. Jovančić, D. Jocić, E. Bertrán, G. Viera, M.R. Juliá, P. Erra, Surface characterization of keratin fibres treated with low-temperature plasma, "Proc 10th Int.Wool Text.Res.Conf., November 26-December 1, 2000, Aachen, Germany", Eds. H.Hoecker, B.Kueppers, CD-ROM (ISBN 3-00-007905-X), Poster PL-P1, p.1-10 (2000).
- [29] R. Molina, D. Vidal, P. Jovančić, J.M.D. Tascón, E. Bertrán, G. Viera, M.R. Juliá, P. Erra, Análisis Superficial de Fibras Queratínicas Tratadas con Plasma, "Libro de Comunicaciones 4a Reunion del Grupo Especializado de Coloides e Interfases (GECI), 3-5 de Julio de 2000, Barcelona, España", Eds. M.R.Infante, C.Solans, N.Azemar, ISBN 84-600-9686-6, 81-85 (2001).
- [30] R. Molina, P. Jovančić, F. Comelles, E. Bertrán, P. Erra, Shrink-resistance and wetting properties of keratin fibres treated by glow discharge, *J. Adhesion Sci. Tech.*, **16**, No.11, 1469-1485 (2002).
- [31] D. Jocić, S. Vilchez, R. Molina, P. Jovančić, A. Navarro, M.R. Julia, P. Erra, The dye sorption properties of the low-temperature plasma and chitosan treated wool, in "Chitosan in Pharmacy and Chemistry" (Proc. 4th Conf. Eur. Chitin Soc. (Euchis 2001), 6-10 May 2001, Senigallia (Ancona), Italy), Eds. R.A.A. Muzzarelli and C. Muzzarelli, ATEC, Italy, 317-325 (2002).
- [32] A. Hesse, H. Thomas, H. Höcker, Zero AOX Shrink-proofing Treatment for Wool Top and Fabric, Part 1: Glow Discharge Treatments, *Textile Res. J.*, **65**, 355-361 (1995).

- [33] T. Topalović, M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, D. Pešić, Z.Lj. Petrović, Uticaj obrade niskotemperaturnom plazmom na pojedina svojstva konoplje, XLI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 23–24. januar 2003, Knjiga izvoda radova, SHD, 236 (2003).
- [34] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, T. Topalović, N. Puač, Z.Lj. Petrović, Primena simulacionog programa PIC–MCC

za određivanje svojstava argonske plazme korišćene u obradi konoplje, XLI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 23–24. januar 2003, Knjiga izvoda radova, SHD, 235 (2003).

SUMMARY

USE OF MODERN METHODS OF FIBRE SURFACE MODIFICATION TO OBTAIN THE MULTIFUNCTIONAL PROPERTIES OF TEXTILE MATERIALS

(Review paper)

Dragan Jocić¹, Petar Jovančić¹, Maja Radetić¹, Tatjana Topalović¹, Zoran Lj. Petrović²

¹Katedra za tekstilno inženjerstvo, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd

²Institut za fiziku, POB 68, 11080 Zemun

The modern textile fibre treatments aim to obtain the required level of beneficial effect while attempting to confine the modification to the fibre surface. Recently, much attention has been focused on different physical methods of fibre surface modification, cold plasma treatment being considered as very useful. Moreover, there are efficient chemical methods available, such as peroxide, biopolymer and enzyme treatment. Some interesting combinations of these physical and chemical surface modification methods as means to modify fibre surface topography and thus controlling the surface–related properties of the fibre are presented in this paper. The properties obtained are discussed on the basis of the physico–chemical changes in the surface layer of the fibre, being assessed by wettability and contact angle measurements, as well as by FTIR–ATR and XPS analysis. The SEM and AFM technique are used to assess the changes in the fibre surface topography and to correlate these changes to the effectiveness, uniformity and severity of the textile fibre surface modification treatments.

Key words: Wool • Hemp • Surface modification • Low–temperature plasma • Peroxide • Enzyme • Chitosan • Shrink resistance • Wettability • Contact angle •

Ključne reči: vuna • Konoplja • Modifikovanje površine vlakna • Niskotemperaturna plazma • Vodonič peroksid • Enzim • Hitozan • Otpornost na skupljanje • Sposobnost kvašenja • Ugao kvašenja •