

## FUNKCIONALIZACIJA TEKSTILNIH MATERIJALA PRIMENOM POLIMERNIH SISTEMA OSETLJIVIH NA SPOLJNE STIMULANSE\*

Dragan M. Jocić\*\*

Katedra za tekstilno inženjerstvo, Tehnološko metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Srbija

(ORIGINALAN NAUČNI RAD)  
UDK 577.11+547.995:677.027

Primenom jedne vrlo specifične forme polimera - hidrogela - moguće je kreirati efikasan i lako primenljiv sistem za modifikovanje površine tekstilnog materijala. Osnovno svojstvo hidrogela je da pokazuje zapreminska/fazni prelaz (bubrenje i skupljanje) koji može biti iniciran različitim spoljnim stimulansima (pH, temperatura, vlažnost, itd.), što zavisi od svojstava polimera od kojih je formiran hidrogel. Važno je imati na umu da, posle inkorporacije u tekstilni materijal, sistem za modifikovanje površine (SMP) mora da zadrži mogućnost reakcije na spoljne stimulanse a da njegovo prisustvo istovremeno ne utiče negativno na regularna svojstva i ponašanje tekstilnog materijala. Ovaj zahtev se uspešno može ispuniti korišćenjem hidrogelova sa veličinom čestica u mikro- ili nano-oblasti.

Prikazana rešenja omogućuju stvaranje novih tekstilnih materijala sa dodatnom vrednošću, koji istovremeno zadržavaju svoja pozitivna konvencionalna svojstva (kao npr.: mehanička jačina; fleksibilnost; komfor) i poseduju dodatnu funkcionalnost i/ili osetljivost na spoljne stimulanse, što je implementirano putem modifikovanja vrlo tankog površinskog sloja materijala.

**Ključne reči:** hidrogel; biopolimer hitoza; poli(N-izopropilakrilamid); modifikovanje površine; osetljivost na spoljne stimulanse;

### Uvod

Tehnološki razvoj u prvoj deceniji XXI veka lagano menja način života ljudi putem stvaranja mogućnosti upravljanja sredinom u kojoj živimo i regulisanja pojedinih sfera našeg svakodnevnog života uvođenjem tzv. „inteligentnih“ predmeta. U tom smislu, kao nove naučne discipline se izdvajaju „pametni materijali“ i „intelligentne strukture“ koje trenutno ubrzano prerastaju u jedinstvenu interdisciplinarnu tehnologiju. Savremeno inženjerstvo i projektovanje koristi ovu novu tehnologiju sa ciljem obezbeđivanja „inteligentnih“ svojstava kod različitih materijala. Pored ostalih materijala, i tekstilni materijali imaju znatne koristi od ubrzanog razvoja ove nove tehnologije, koja se danas uveliko koristi za kreiranje i razvoj nove generacije tzv. „pametnih“ tekstilnih materijala. Korišćenjem naučnih i inženjerskih znanja iz oblasti obrade površine materijala, koja se odvija na atomskom i molekulskom nivou, omogućen je i razvoj novih tekstilnih materijala sa naprednim svojstvima tj. dodatnom funkcionalnošću. Naime, putem modifikovanja površine tekstilnog materijala na mikroskopskom nivou, izvire veliki broj novih mogućnosti za podešavanje makroskopskih svojstava materijala, a sve to kao posledica zahteva

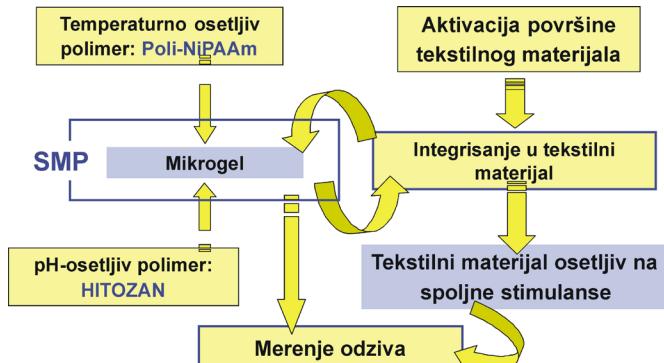
moderne tekstilne industrije koja teži da ispunи kako trenutna tako i buduća očekivanja krajnjeg korisnika čiji je uobičajeni način života znatno izmenjen. U tom smislu, ovaj rad se fokusira na razmatranje inovativne strategije za tzv. funkcionalnu doradu tekstilnih materijala primenom sistema za modifikovanje površine (SMP) na bazi polimera osetljivih na spoljne stimulanse.

### Funkcionalna dorada primenom sistema za modifikovanje površine osetljivog na spoljne stimulanse

Ova inovativna funkcionalna dorada obuhvata inkorporaciju tankog sloja polimera u obliku mikrogela na površinu tekstilnog materijala. Lako sama tehnologija pripada grupi hemijske tehnologije, zbog potrebe za aktivacijom površine tekstilnog materijala može da uključi i specifične fizičke tehnologije, kao sto je npr. obrada niskotemperaturnom plazmom. Istraživačka strategija koja je primenjena za razvoj ove inovativne funkcionalne dorate je šematski prikazana na Slici 1 [1].

\*Rad saopšten na X Simpozijumu „Savremene tehnologije i privredni razvoj“ sa međunarodnim učešćem, Leskovac, 22. i 23. oktobar 2013. godine

\*\* **Adresa autora:** Dragan Jocić, Katedra za tekstilno inženjerstvo, Tehnološko metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120, Beograd, Srbija  
E-majl: drjoc@tmf.bg.ac.rs  
Rukopis primljen: 26. avgusta 2013. godine  
Rad prihvaćen: 10. septembra 2013. godine



**Slika 1.** Strategija korišćena prilikom razvoja tehnologije za inkorporaciju mikrogela na površinu tekstilnog materijala.

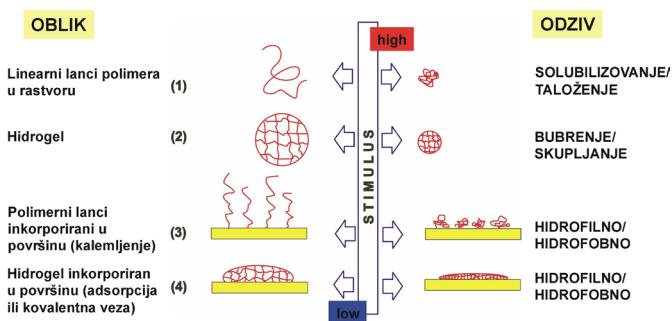
**Figure 1.** Research strategy used for the incorporation of microgel into the textile material surface.

Kao što i sama šema (Slika 1) pokazuje, osnovna komponenta sistema za modifikovanje površine je mikrogel. Mikrogel je ustvari hidrogel čije su čestice submikronske veličine, što znači da se nalaze u rasponu od 100 nm do 1000 nm. U opštem slučaju, ako je formiran od polimera osetljivih na spoljne stimulanse, hidrogel pokazuje svojstvo zapreminskega faznog prelaza (bubreњe ili skupljanje) koji može biti izazvan raznim spoljnim uticajima (stimulansima), kao što su npr. promena temperature, promena pH, promena vlažnosti sredine, itd.). Kakav će odziv hidrogel (ili mikrogel) imati na spoljne stimulanse, zavisi od svojstava polimera od kojih je hidrogel (tj. mikrogel) formiran.

Jedan od osnovnih zahteva za uspešnu inkorporaciju ovakvog sistema za modifikovanje površine je da tekstilni materijal mora da pokazuje svojstvo osetljivosti na spoljne stimulanse, ali istovremeno mora da zadrži većinu „izvornih“ svojstava materijala. Ovaj zahtev se efikasno ispunjava primenom mikrogela, prvenstveno zbog toga što submikronska veličina čestica omogućuje da se inkorporira vrlo tanak površinski sloj koji istovremeno poseduje izuzetno veliku aktivnu površinu po jedinici mase. Iako mikrogel ustvari zadržava jednaku internu strukturu kao makroskopski hidrogel, zbog smanjene veličine čestica fizičko ponašanje mikrogela je veoma različito. Istovremeno, realna vremena odziva na spoljne stimulanse su daleko kraća nego kod primene klasičnog (makroskopskog) hidrogela.

U opštem slučaju, hidrogel se definije kao trodimenzionalna polimerna mreža koja može da primi i zadrži veliku količinu vode [2-3]. U zavisnosti od načina umrežavanja, hidrogelovi se uopšteno klasificuju u fizički umrežene i hemijski umrežene hidrogelove. Fizički umreženi hidrogelovi su nedovoljno stabilni jer su formirani putem slabih privlačnih sila (vodonični mostovi, elektrostaticke ili hidrofobne interakcije) i ne mogu se koristiti za sisteme za modifikovanje površine. Hemijski umreženi hidrogelovi imaju znatno poboljšanu stabilnost zbog toga što poseduju kovalentne veze između lanaca različitih polimera. Kao što je već pomenuto, ako je hidrogel formiran od polimera osetljivih na spoljne stimulanse,

takov hidrogel ima dodatno svojstvo reakcije na pojedine stimulanse, pa se ovakvi hidrogelovi proučavaju naširoko u oblasti biotehnologije i biomedicine. Pošto su temperatura i pH faktori od najvećeg fiziološkog značaja, hidrogelovi koji reaguju na promenu temperature i pH se danas najviše proučavaju o čemu sveduće i brojni pregledni radovi [4-6].



**Slika 2.** Različiti fizički oblici polimera osetljivih na spoljne stimulanse i njihov makroskopski odziv.

**Figure 2.** Different physical forms of stimuli-responsive polymers and their macroscopic response.

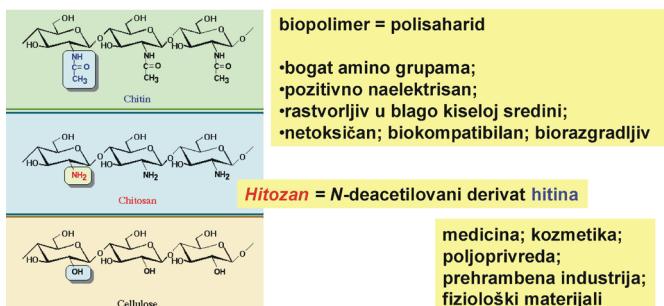
Na Slici 2. je šematski prikazan makroskopski odziv koji nastaje prilikom promene spoljnog stimulansa (npr. pH, temperatura, vlažnost) u zavisnosti od oblika u kome se nalazi polimer. Prilikom inkorporiranja hidrogela na površinu materijala (npr. tekstilni materijal), površinska energija materijala ili neko drugo svojstvo može biti menjana u zavisnosti od stimulansa. Najčešća promena je u smislu hidrofilno-hidrofobno (Slika 2, varijanta 4).

Kao i u mnogim drugim industrijskim primenama, današnji trend potražnje za tzv. ekološkim materijalima je prisutan i u oblasti formiranja hidrogelova gde je naročito prisutna primena biopolimera i njihovih kombinacija sa sintetskim polimerima. Ovo je naročito posledica potrebe za postizanjem biokompatibilnosti i biodegradabilnosti, pa se u literaturi često mogu naći hidrogelovi sa dvostrukim odzivom (temperatura i pH) pripremljeni kombinovanjem sintetskog temperaturno osetljivog polimera i prirodnog pH-osetljivog polimera [7].

Danas je na raspolaganju veliki izbor prirodnih polimera, ali se biopolimer hitozan posebno izdvaja kao dobra opcija za kombinovanje sa sintetskim polimerima osetljivim na spoljne stimulanse. Jedinstvena fizičko-hemijska svojstva hitozana (netoksičan; antimikrobi; bikompatibilan; biorazgradljiv) čine da se danas hitozan koristi u biomedicinske svrhe, u prehrabrenoj industriji, u raznim granama hemijske industrije, kao i u tekstilnoj industriji [8]. U doradi tekstilnog materijala, hitozan se uspešno koristi za modifikovanje topografije površine vlakana, tj. za regulisanje površinskih svojstava vlakana. Poznato je da hitozan poboljšava obojivost nezrelih vlakana kod bojenja pamuka [9], može da se koristi kao zgušnjivač i vezivno sredstvo kod pigmentne štampe na pamuku [10], koristi se za smanjenje skupljanja vune [11] i kao sredstvo za poboljšanje obojivosti vune [12-14], omogućuje da se materijal iz binarne mešavine po-

liestar/vuna simultano boji jednom klasom boja [15-16].

Hitozan je polisaharid sa velikim sadržajem amino grupa, koji se dobija parcijalnim deacetilovanjem hitina [17-18]. Hitin se dobija iz hitinoznog otpadnog materijala (npr. ljuštura rakova) putem komercijalnog postupka ekstrakcije. Po svojoj strukturi hitin je sličan celulozi uz tu razliku što je OH grupa na drugom C atomu svake glukozidne jedinice formalno zamenjena acetilovanom amino grupom (Slika 3).



Slika 3. Hemijska struktura i svojstva hitina i hitozana.

Figure 3. Chemical structure and properties of chitin and chitosan.

Primarna jedinica hitozana je 2-amino-2-deoksi-D-glukoza, takođe međusobno povezana  $\beta$ -(1-4)-glukozidnom vezom. U praksi, hitozan se može razlikovati od hitina prvenstveno po svojoj rastvorljivosti u razblaženoj sirčetnoj i mravljoj kiselini, što je i očekivano svojstvo linearne poliamine. Hitozan se rastvara u razblaženim organskim kiselinama i pri pH<6,5 daje viskozne rastvore. Nerastvorljiv je u vodi. U protonovanom obliku poseduje veliku gustinu nanelektrisanja i vrlo je efikasan u interakciji sa negativno nanelektrisanim biomolekulima i površinama. Specifične fizičko-hemijske karakteristike hitozanu daju i određena biološka svojstva koja se prvenstveno ogledaju kroz biokompatibilnost i bioaktivnost.

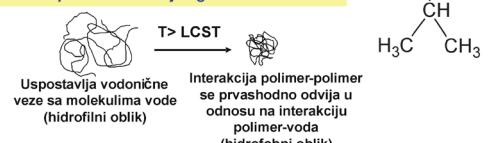
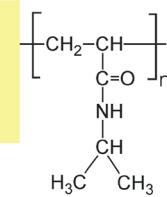
Kao što je već napomenuto, struktura hitina i hitozana odgovara linearnim kopolimerima izgrađenim od  $\beta$ -(1-4) vezanih glukozoamina i N-acetilglukozoamina (tj. kopolimer poseduje  $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukozidne jedinice i  $\beta$ -(1-4)-2-acetamido-2-deoksi-D-glukozidne jedinice) (Slika 3). Različita svojstva hitina i hitozana proističu iz različitog udela dve vrste ostataka, koji se karakteriše stepenom acetilovanja  $S_{AC}$  (engl. degree of acetylation – DA). Usled prisustva različitih atoma i grupa, ova specifična struktura omogućava praktično sve interakcije poznate u hemiji.

Zbog svoje specifične hemijske strukture, tj. pošto sadrži blago bazne grupe (primarne amino grupe imaju pKa vrednost oko 6,3) vezane za hidrofobni lanac polimera, hitozan se ponaša kao tipičan pH-senzitivni polimer. Zbog toga hitozan reaguje na promene pH u spoljnoj sredini putem protonovanja/deprotonovanja koje se manifestuje kroz promenu nanelektrisanja amino grupe [19]. Jonizacijom amino grupe (pri pH vrednostima ispod pKa, protonovanje), javlja se nanelektrisanje duž molekula hitozana, tako da se lanci makromolekula, koji su inače u skupčanom stanju, ispravljaju kao posledica

elektrostatickog odbijanja zbog prisutnih nanelektrisanih grupa. Ova konformaciona promena ima za posledicu da hitozan postaje hidrofilan. Kada se hitozan koristi za formiranje hidrogela, makroskopski odziv na ovakvu faznu promenu (kao posledica promene pH sredine) je promena dimenzija hidrogela (bubrenje/skupljanje).

poli-NiPAAm (poli-N-isopropilakrilamid) je trenutno najpopularniji temperaturno osetljivi polimer

- sadrži hidrofilne i hidrofobne delove
- temperaturna osetljivost je rezultat hidrofilno-hidrofobne ravnoteže u strukturi makromolekula
- makromolekul se skupči ili linearizuje sa malom promenom temperature (oko LCST) kao posledica interakcija sa rastvaračem (voda)
- umrežavanjem formira temperaturno osetljivi gel



Slika 4. Struktura i svojstva poli(N-isopropilakrilamida) (tj. poli-NiPAAm-a).

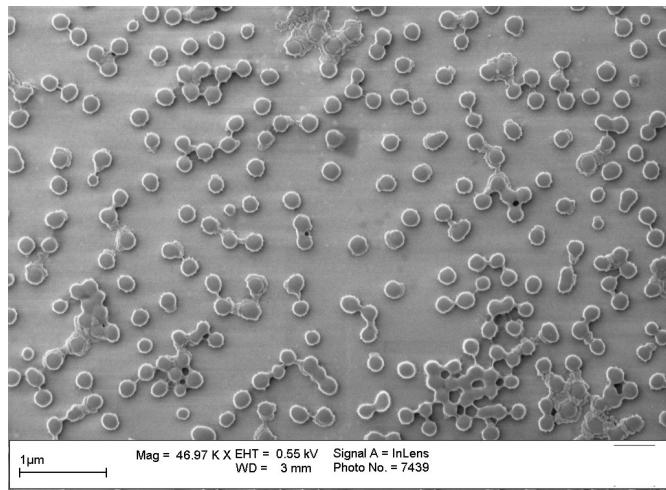
Figure 4. Structure and properties of poly(N-isopropylacrylamide) (poly-NiPAAm).

Među raspoloživim sintetskim polimerima, poli(N-isopropilakrilamid) (poli-NiPAAm) je najčešće proučavan temperaturno osetljivi polimer (Slika 4). Poli-NiPAAm takođe pokazuje zapreminske fazne prelaze zbog nastajanja promene u smislu hidratacije tj. dehidratacije kao posledica rekonfigurisanja bočnih lanaca polimera, kao posledica vrlo malih temperaturnih promena u spoljnoj sredini. Zapreminske fazne prelaze su posledica promene konfiguracije polimera iz skupčane u ispruženu konfiguraciju, i odvija se pri temperaturi od oko 32 °C koja se naziva donja kritična temperatura rastvaranja (LCST) [20]. Ispod LCST prisutna amidna grupa vezuje molekule vode putem vodoničnih veza (tj. polimer se hidratiše i molekul formira istegnutu strukturu), dok iznad LCST dolazi do raskidanja vodoničnih veza, pa polimer istiskuje vezanu vodu (tj. njegovi makromolekuli se dehidratišu i formiraju skupčanu strukturu). Od posebnog je značaja što je LCST vrednost poli-NiPAAm-a u temperaturnoj oblasti između sobne temperature i temperature ljudskog tela, i to je osnovni razlog za tako široku primenu ovog polimera u oblastima biotehnologije, bioinženjerstva i medicine [21].

Kao i hitozan, isto tako i poli-NiPAAm se može koristiti za pripremanje hidrogela, a kombinacijom ova dva polimera u hidrogelu kombinuju se i njihova svojstva osetljivosti na spoljne uticaje, tako se hidrogel formiran od hitozana i od poli-NiPAAm-a karakteriše kao dvostruko osetljiv hidrogel jer poseduje istovremeno osetljivost i na pH i na temperaturu. U literaturi je poznato više metoda za sintezu mikrogela na bazi hitozana i poli-NiPAAm-a, pri čemu se morfologija sintetizovanih mikročestica razlikuje i zavisi od mehanizma polimerizovanja kao posledica primenjenih različitih inicijatora [22-25].

Za formiranje sistema za modifikovanje površine (SMP) na bazi mikrogela hitozana i poli-NiPAAm-a je korišćena metoda opisana u literaturi [22], koja je blago

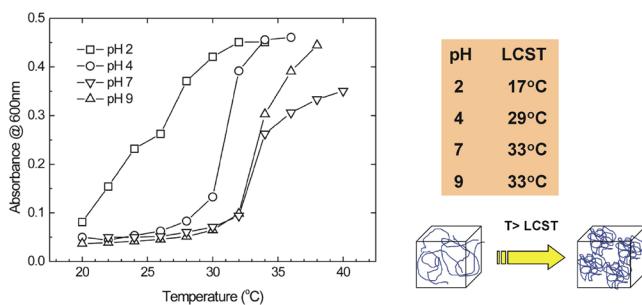
prilagođena. Ovom metodom se dobijaju mikročestice hidrogela (tj. mikrogel) koje poseduju homogeni sferni oblik i čija je raspodela veličine relativno uska. Na Slici 5 je prikazana mikrografija formiranih mikročestica hitozana/poli-NiPAAm-a. U tzv. suvom stanju prosečna veličina čestica se kreće oko 180 nm.



**Slika 5.** Mikrografija čestica mikrogela hitozan/poli-NiPAAm (deponovan na slijemenskoj pločici).

**Figure 5.** SEM photomicrograph of chitosan/poly-NiPAAm microgel particles (deposited on a native oxide layer of a silicon wafer).

Pre korišćenja mikrogela kao sistema za modifikovanje površine tekstilnog materijala, vršena su ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika mikrogela, posebno u smislu pH-temperaturne osetljivosti. Jedna od karakterističnih metoda za ovo ispitivanje je proučavanje faznog prelaza putem UV-VIS spektrofotometrije, kada se vrši zagrevanje (hlađenje) disperzije mikrogela pri različitim pH vrednostima disperzije. Ova metoda vrlo slično opisuje makroskopsku reakciju mikrogela na promene pH i temperature u spoljnih sredini (Slika 6) [26].



**Slika 6.** Fazne promene hitozan/poli-NiPAAm mikrogela proučavane putem UV-vis spektrofotometrije na 600 nm i pri pH 2, 4, 7 i 9 [26].

**Figure 6.** Temperature induced phase transition of chitosan/poly-NiPAAm microgel studied by UV-vis spectrophotometry at 600 nm for pH 2, 4, 7 and 9 [26].

Dijagram (Slika 6) pokazuje da se apsorbancija disperzije mikrogela značajno menja u oblasti temperature od 20 do 40 °C i to u zavisnosti od pH suspenzije (pH 2, 4, 7 i 9). Snižavanjem pH (kisela sredina) temperatura pri kojoj dolazi do skupljanja mikrogela se takođe snižava. Tako se, pri pH 2 temperatura faznog prelaza (LCST) nalazi na oko 26 °C, pri pH 4 na oko 30 °C, dok je pri pH 7 i pH 9 oko 33 °C. Ovakav rezultat je posledica bubreњa/skupljanja čestica mikrogela, tj. njihovog faznog prelaza iz hidrofilnog u hidrofobno stanje. Naime, mikročestice sa povišenjem temperature smanjuju svoju veličinu, i ista pojava se dešava u alkalnoj sredini. Nasuprot tome, sa sniženjem temperature, mikročestice bubre, njihov prečnik raste, što se isto dešava sa smanjenjem pH sredine, tj. sa povećanjem kiselosti sredine. Naravno, pošto se radi o nezavisnim svojstvima osetljivosti dva različita polimera (hitozan i poli-NiPAAm), ukupna reakcija sistema, tj. formiranih mikročestica hidrogela nastaje kombinacijom odziva, pa je različita od reakcije očekivane od pojedinačnih polimera.

### Inkorporacija sistema za modifikovanje površine u tekstilni materijal

Poslednjih godina se radi dosta istraživanja na temu funkcionalne dorade tekstilnih materijala putem inkorporacije sistema za modifikovanje površine (tj. hidrogela), o čemu najbolje svedoče dva publikovana sveobuhvatna pregledna rada [27-28]. Za razliku od oblasti biomedicine, gde se inkorporacija hidrogela u ostale materijale (između ostalih i u tekstilne materijale) vrši sa ciljem ojačavanja tj. poboljšanja mehaničkih svojstava samog hidrogela [29-30], u oblasti tehnologije materijala se inkorporacija hidrogela vrši sa ciljem dobijanja naprednih materijala sa svojstvom osetljivosti na spoljne stimulanse [31]. Pošto su ovakvi materijali namenjeni za široku potrošnju (npr. tekstilni materijal namenjen za odevne predmete), od najveće važnosti su njihova upotrebljiva svojstva (komfor, sigurnost i trajnost), a kao poseban zahtev se izdvaja neophodnost zadržavanja pozitivnih svojstava izvornog materijala koja ne smeju biti uništена funkcionalnog doradom.

U tom smislu, kao najveći izazov kod postupka inkorporacije sistema za modifikovanje površine (SMP) na bazi mikrogela osetljivog na spoljne stimulanse, izdvaja se potreba da se SMP integriše u tekstilni materijal sa dovoljnom postojanošću uz istovremeno zadržavanje efektivnosti (tj. osetljivosti na spoljne stimulanse) samog mikrogela. U toku višegodišnjeg razvoja SMP na bazi mikrogela, potvrđeno je da se efikasna inkorporacija mikrogela može izvršiti na različitim tekstilnim materijalima (tj. konkretno na pamuku, poliamidu i poliestru) iz vodene disperzije mikrogela korišćenjem klasičnih postupaka za doradu tekstila kao što su: fulardovanje-sušenje (pad-dry) i fulardovanje-sušenje-fiksiranje (pad-dry-cure).

Ipak, zbog kompleksnosti samog sistema za modifikovanje površine, da bi se omogućila primena klasičnih

postupaka dorade potrebno je na neki način ostvariti uslove za vezivanje SMP (tj. mikrogela) za tekstilni materijal [32]. U tom smislu su paralelno proučavana dva pristupa: (1) aktivacija tekstilnog materijala pre primene SMP; (2) upotreba dodataka u cilju umrežavanja SMP i tekstilnog materijala.

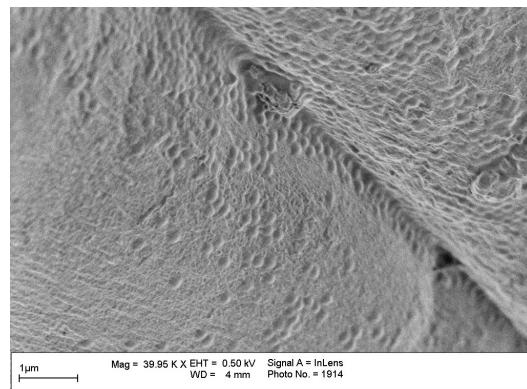
Prvi pristup, tj. aktivacija tekstilnog materijala pre primene SMP, se može ostvariti hemijskim ili fizičkim modifikovanjem površine tekstilnog materijala. Kada je u pitanju pamučni supstrat, hemijski pristup se zasniva na formiranju aktivnih jonskih mesta na površini materijala, koja mogu biti anjonskog karaktera ili katjonskog karaktera. Između više raspoloživih metoda, mogu se izdvojiti karboksimetilovanje putem monohlorsirćetne kiseline (anjonska mesta) ili aminizacija [33-35]. Obe metode su izvodljive u industrijskim uslovima, ali mogu dovesti do određenih poteškoća u praksi. Kada je u pitanju fizički pristup, za aktivaciju površine materijala se danas efikasno može koristiti obrada niskotemperaturnom plazmom (NTP). Putem NTP obrade je moguće formirati veliki broj različitih funkcionalnih grupa na površini susprata, što se može regulisati putem izbora parametara obrade kao što su: primjenjeni gas; vreme obrade; snaga itd. Prema tome, NTP obrada omogućuje tzv. selektivnu obradu pri kojoj se vrši modifikovanje vrlo tankog površinskog sloja materijala (nekoliko desetina nm) bez ikakvog uticaja na unutrašnjost materijala, što je od velikog značaja za zadržavanje pozitivnih svojstava tekstilnog materijala [36]. Pored toga, NTP obrada se smatra ekološki prihvativljivom obradom koja garantuje visokog kvalitet obrađenog materijala uz minimalne troškove obrade i uz stvaranje minimalnih količina otpadnih materija.

Kod obrade pamučnih supstrata NTP obradom, na površini materijala nastaje veliki broj slobodnih radikala koji obezbeđuju formiranje funkcionalnih grupa i hemijskih veza između vlakna i sistema za modifikovanje površine (SMP). U tom smislu se kod pamuka formiraju hidroksilne, karbonilne i karboksilne grupe na površini vlakna, i njihovi udeli prvenstveno zavise od gasa koji se koristi za formiranje plazme (najčešće su to: vazduh, azot i argon), što se može potvrditi primenom rendgen fotoelektronske spektrometrije (X-ray Photoelectron Spectrometry – XPS) [37-38]. Posle prethodne obrade hemijskim metodama ili obrade nisko-temperaturnom plazmom, supstrat se obrađuje disperzijom čestica mikrogela, što se u praksi radi metodom fulardovanje-sušenje (pad-dry). Na prethodno aktiviranoj površini pamučnog vlakna jasno se mogu uočiti deponovane čestice mikrogela (Slika 7a, 7b i 7c).

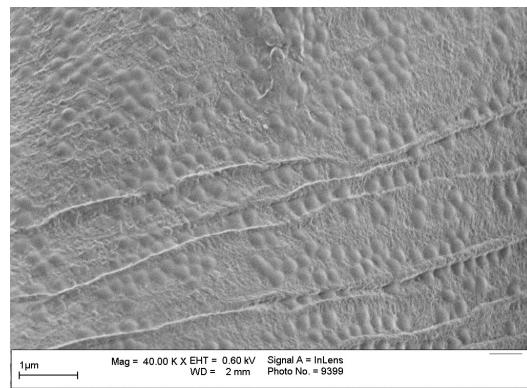
Drugi pristup, tj. upotreba dodataka u cilju umrežavanja SMP i tekstilnog materijala, ne podrazumeva prethodnu aktivaciju supstrata i zasniva se na upotrebi dodatnog sredstva u sistemu za doradu koje ima za posledicu umrežavanje čestica mikrogela i površine supstrata. Na ovaj način, kod pamuka kao supstrata, čestice mikrogela se mogu vezati kovalentnom vezom za površinu pamučnog vlakna. Za ovu svrhu primenjeno je sredstvo za umrežavanje, 1,2,3,4-butan tetrakarboksilna kiselina

(BTCA), koja se već koristi u tekstilnoj industriji kao sredstvo za smanjenje gužvanja (durable press) i to prvenstveno zbog toga što ne sadrži formaldehid, tako da sve više zamenjuje klasična sredstva u obradi protiv gužvanja [39-40].

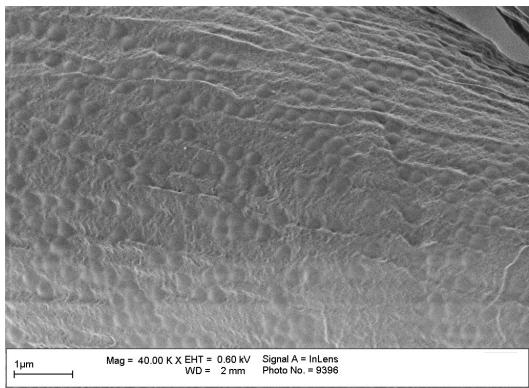
U praksi se obrada ovakvim sistemom vrši putem metode fulardovanje-sušenje-fiksiranje (pad-dry-cure), koja je vrlo jednostavno izvodljiva u industrijskim uslovima i to sa već postojećim klasičnim mašinskim parkom (npr. polu-kontinualno postrojenje za doradu). Disperzija hitozan/poli-NiPAAm mikrogela se pripremi zajedno sa BTCA i katalizatorom u tačno definisanom odnosu (najčešće se koristi Na-hipofosfit kao katalizator), zatim se tkanina fularduje sa stepenom ceđenja 100 %, suši na 70 °C u vremenu do 1h i zatim obrađuje na 160 °C u vremenu od 3 minuta [26, 41-42]. Posle obrade se na površini vlakna jasno uočavaju deponovane čestice mikrogela (Slika 7d). Merenjem postojanosti na pranje je potvrđeno da se količina nanetih čestica mikrogela (mereno u odnosu na masu materijala) smanjuje posle prvog pranja sa 3% na 2,7 %, dok posle petog ciklusa pranja nanos mikročestica iznosi 2,4 %. Ovo ukazuje da čak 80 % sistema za modifikovanje površine ostaje inkorporirano na površini pamučnog vlakna posle 5 ciklusa pranja, što je sasvim zadovoljavajuća postojanost obrade.



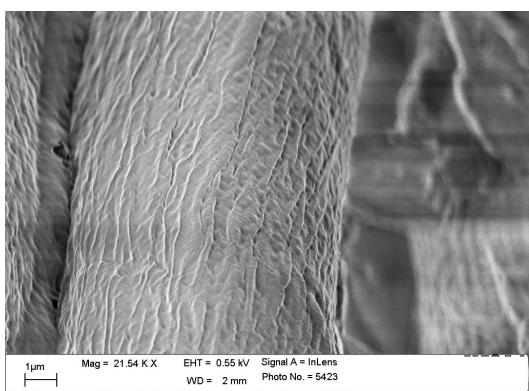
(7a)



(7b)



(7c)



(7d)

**Slika 7.** Morfologija površine pamučnih vlakana posle inkorporacije sistema za modifikovanje površine putem različitih metoda: (a) pamuk prethodno obrađen monohlorsirćetnom kiselinom (karboksimetilovanje); (b) pamuk prethodno obrađen vazdušnom plazmom; (c) pamuk prethodno obrađen argonskom plazmom; (d) umrežavanje 1,2,3,4-butan tetrakarboksilnom kiselinom.

**Figure 7.** Surface morphohology of cotton fibres after incorporation of the surface modifying system by different methods: (a) cotton pretreated with monochloracetic acid (carboxymethylation); (b) cotton pretreated with air plasma; (c) cotton pretreated with argon plasma; (d) crosslinking with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid.

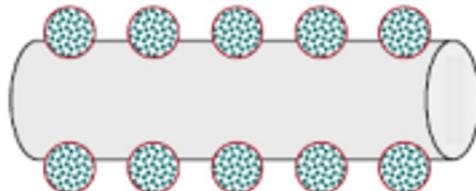
Na Slici 7 su prikazane SEM mikrofotografije površine pamučnog vlakna posle različitih metoda za inkorporaciju sistema za modifikovanje površine. Jasno se može uočiti da su čestice mikrogela čvrsto deponovane na površini vlakna, i može se odrediti njihov oblik, veličina i količina koja je prisutna na površini vlakna. Kada se ovakva morfološka analiza kombinuje sa rezultatima rendgen fotoelektronske spektrometrije (XPS), dolazi se do zaključka da čestice mikrogela pokrivaju 50-60% površine vlakna, pri čemu ostatak površine vlakna ostaje nepokriven sistemom za obradu površine (Slika 7a, 7b i 7c) ili je pokriven filmom umrežene BTCA (Slika 7d).

Metode inkorporacije sistema za modifikovanje površine nisu univerzalno primenjive jer zavise od supstrata na kome se vrši funkcionalna dorada. Za razliku od pamuka, koji se generalno klasificiše kao hidrofilno vlakno, površina sintetskih vlakana pokazuje hidrofobna svo-

jstva, pri čemu je ovo naročito izraženo kod poliestra. Pored toga, poliestar ne sadrži uopšte aktivne grupe za koje bi se mogao vezati mikrogel, pa je za efikasnu obradu sistemom za modifikovanje površine kod poliestra neophodno da se prethodno aktivira površina vlakna i da se potom postupkom kalemljenja ostvari trajna veza između SMP i vlakna. Jedna od efikasnih metoda za aktivaciju površine poliestra je UV fotoindukovano kalemljenje akrilne kiseline, čime se obezbeđuje prisustvo karboksilnih grupa na površini vlakna. Na ovako aktivirano PES vlakno se može naneti disperzija mikrogela putem sol-gel tehnologije [43].

#### Efekti funkcionalne dorade primenom sistema za modifikovanje površine osetljivog na spoljne stimulanse

Kao što je ranije naglašeno, osnovni zahtev prilikom inkorporacije SMP je očuvanje pozitivnih svojstava tekstilnog materijala, pa se prema tome inkorporacija mikrogela na površinu tekstilnog materijala mora obaviti tako da se obezbedi osetljivost na spoljne stimulanse i da se pri tome ne umanje pozitivna svojstva samog supstrata. Pošto se osetljivost mikrogela na spoljne stimulanse manifestuje kroz bubreњe/skupljanje čestica mikrogela, kada su čestice mikrogela inkorporirane na površini tekstilnog materijala za očekivati je da u tom slučaju ima manje prostora za ekspanziju (tj. bubreњe) čestica mikrogela nego što je to slučaj kod slobodnih čestica mikrogela koje nisu immobilisane na površini supstrata. Imajući ovo u vidu, jasno je da je jedan od osnovnih zahteva da se količina nanetog SMP (tj. mikrogela) na površini vlakna drži na neophodnom minimumu, što onda omogućuje efikasni odziv na spoljne stimulanse (tj. sposobnost bubreњa i skupljanja nije fizički ograničena prevelikom gustinom pakovanja mikročestica na površini).

**Slika 8.** Rasporred čestica mikrogela na površini vlakna.

**Figure 8.** The discrete arrangement of microgel particles at the fibre surface.

Posle pažljive optimizacije postupaka inkorporacije SMP, na površini vlakana se može videti specifičan raspored čestica mikrogela i procenjuje se da se najbolji rezultati dobijaju kada je oko 50 % površine vlakna pokriveno mikrogelom (Slika 8). Ovakav raspored čestica mikrogela obezbeđuje promene na površini vlakana, i pri tome opšti izgled materijala i pozitivna tekstilna svojstva ostaju nepromenjeni. SEM mikrografije (Slika 7) vizuelno potvrđuju da se pri nanosu od oko 3 % mikrogela na

površini pamučnog vlakna, u praksi dobija odgovarajući raspored mikročestica.

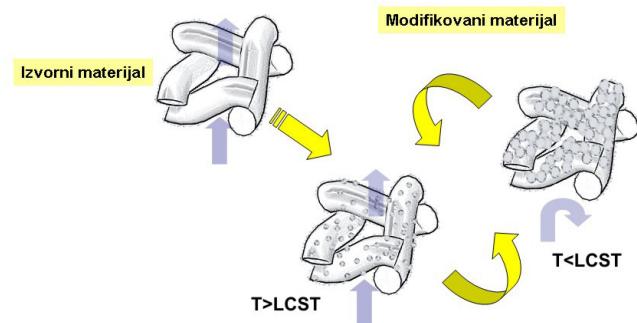
S obzirom da je SMP formiran od čestica mikrogela, jedan od osnovnih elemenata neophodnih za osetljivost na spoljne stimulanse je prisustvo vode koja omogućuje bubreњe mikročestica. Prema tome, voda je pokretač osetljivosti na spoljne stimulanse u slučaju mikrogela, a sami stimulansi (pH, temperatura) su inicijator za promene koje nastaju. Kada se radi o tekstilnom materijalu koji na površini poseduje mikrogel, voda može da potiče od npr. kiše, vodene pare iz okolne sredine ili od znoja korisnika.

U opštem slučaju, kada se pamučni materijal na kome se nalaze inkorporirane čestice mikrogela izloži okolini koja poseduje određen sadržaj vlage, dolazi do apsorpcije vlage kako od strane pamuka tako i od strane mikrogela, i to različitom brzinom, što zavisi od mnogih fizičkih činilaca. U početnom stadijumu sigurno dolazi do konkurenkcije između pamuka i mikrogela, i to se manifestuje kroz ubrzani interakciju vlage sa mikrogelom. Ova pojava je rezultat vrlo malog stepena kristalnosti polimernog SMP u odnosu na vlakno, tako da se SMP javlja kao „pristupačniji“ za apsorpciju vlage od samog vlakna [35].

Propustljivost vlage je jedan od najvažnijih kriterijuma za određivanje konfora odevnih predmeta. Kod klasičnih tekstilnih materijala, propustljivost vlage zavisi od svojstava vlakana od kojih je materijal izrađen, kao i od konstrukcionih svojstava samog materijala. Prema tome, propustljivost vlage se kod klasičnih materijala definise kao „pasivno“ svojstvo, tj. svojstvo koje je definisano karakteristikama materijala i ne postoji mogućnost prilagođavanja materijala promenama u spoljnoj sredini. Ova konstatacija se odnosi i na savremene tzv. „napredne“ materijale za ekstremne uslove upotrebe (ekstremno hladno ili ekstremno toplo) koji danas imaju veliku popularnost u izradi sportske odeće i odeće za ekstremne sportove, kao i za zaštitnu odeću. Primenom sistema za modifikovanje površine koji je osetljiv na spoljne uticaje, ovo „pasivno“ svojstvo može da se modifikuje u pravcu aktiviranja „prema potrebi“ (engl. „on demand“), tj. samo onda kada dođe do promene stimulansa (npr. temperatura) u okolnoj sredini ili prilikom pojačane/smanjene fizičke aktivnosti korisnika. Na ovaj način se drastično približava stepenu razvoju materijala koji mogu da se koriste za izradu tzv. „pametnih“ odevnih predmeta visokih performansi.

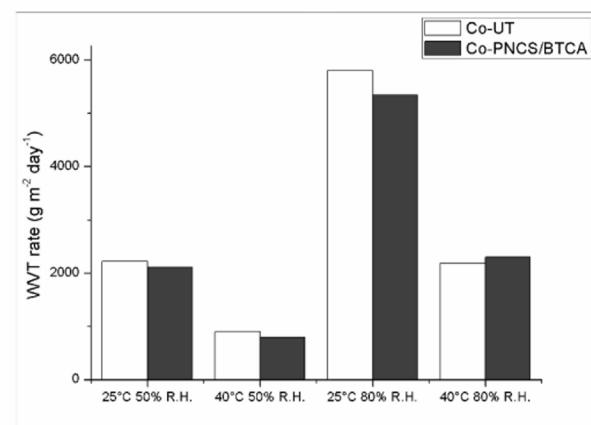
Na Slici 9 je dat šematski prikaz različitih mogućnosti za propuštanje vodene pare kroz tekstilni materijal u koji je inkorporiran mikrogel osetljiv na spoljne uticaje. Pri „suvim“ uslovima, ovakav materijal se ponaša kao običan – nemodifikovan materijal koji pokazuje dobru propustljivost vazduha i vlage, jer su čestice mikrogela u skupljenom (tj. nenabubrelem) stanju i čvrsto prianjanju na površinu vlakna. Pod uslovima drastično povećane vlažnosti okoline i pri temperaturi ispod kritične temperature fazne promene (LCST) mikrogela, međuprostori u tekstilnom materijalu se zatvaraju kao posledica bu-

brenja čestica mikrogela, tako da materijal postaje nepropusan za vlagu. Kada tempretaru okoline poraste iznad kritične temperature fazne promene (LCST) mikrogela, čestice mikrogela se skupljaju, izbacuju vodu iz sebe i postaju hidrofobne, tako da se međuprostori u materijalu otvaraju. Ovo se makroskopski manifestuje kao povećanje prospustljivosti vlage od strane materijala, što obezbeđuje poboljšanje konfora korisnika.



**Slika 9.** Šematski prikaz propuštanja vodene pare kroz tekstilni materijal u koji je inkorporiran mikrogel osetljiv na spoljne stimulanse.

**Figure 9.** Schematic presentation of water vapour transmission through the textile fabric with incorporated responsive microgel.



**Slika 10.** Propustljivost vodene pare (WVT) neobrađene pamučne tkanine (Co-UT) i pamučne tkanine sa inkorporiranim česticama mikrogela (Co-PNCS/BTCA), pri različitim vlažnostima vazduha (50 % i 80 %) i na temperaturi 25 °C i 40 °C.

**Figure 10.** Water vapour transmission rate (WVT) of native cotton fabric (Co-UT) and cotton fabric with incorporated microgel (Co-PNCS/BTCA), at different relative humidity (50 and 80 %) and temperatures of 25 °C and 40 °C.

Na Slici 10 su prikazani rezultati merenja propustljivosti vodene pare (WVT) na pamučnoj tkanini sa inkorporiranim mikrogelom na bazi hitozana i poli-NiPAAm-a, upoređeni sa rezultatima dobijenim na neobrađenoj pamučnoj

tkanini. Merenje je vršeno u uslovima niže vlažnosti okoline (50 % R.H.) i uslovima povišene vlažnosti okoline (80 % R.H.), na temperaturi 25 °C (ispod LCST mikrogela) i 40 °C (iznad LCST mikrogela). Rezultati merenja pokazuju da se pri uslovima niže vlažnosti okoline ponasanje funkcionalizovane pamučne tkanine ne razlikuje od neobrađene tkanine, s time što je propustljivost vodene pare nešto niža nego kod neobrađene tkanine. Ovo je posledica prisustva čestica mikrogela na površini vlakana, koje, iako prisutne u vrlo maloj meri (3 %), ipak delimično fizički blokiraju prolaz vodene pare kroz tkaninu. Zaključak je da se pri niskim vlažnostima okoline sredine, funkcionalizovana tkanina ponaša uobičajeno, kao početni materijal, i ne pokazuje osetljivost na spoljni stimulans (promena temperature). Pri višoj vlažnosti okoline sredine (80 % R.H.) aktivira se osetljivost funkcionalizovanog materijala na temperaturu, tako da se pri temperaturi ispod LCST (25 °C), na kojoj su čestice mikrogela u nabubrelom stanju, smanjuje propustljivost vodene pare kod funkcionalizovanog materijala. Na temperaturi iznad LCST (40 °C), čestice mikrogela su u skupljenom stanju, formiraju hidrofobni sloj na površini pamučnih vlakana, tako da je propustljivost vodene pare onda veća u poređenju sa početnim materijalom. Ovaj rezultat se u potpunosti slaže sa šematskim prikazom datim na Slici 9 [44-45].

### Zaključak

Trenutni razvoj naprednih tekstilnih materijala ukazuje da nema sumnje da će tekstilni materijali osetljivi na spoljne stimulanse, posebno oni koji su dobijeni tzv. funkcionalnom doradom, igrati značajnu ulogu u realizaciji tzv. „pametnih“ tekstilnih materijala u budućnosti. Treba imati na umu da je trenutni ograničavajući faktor kod uvođenja ovakvih materijala na tržište prvenstveno relativno visoka cena koštanja polimera osetljivih na spoljne stimulanse, što je u raskoraku sa cenom samog tekstilnog materijala tj. supstrata koji se podvrgava funkcionalnoj doradi.

Prikazana istraživanja su pokazala da se već sa relativno malom količinom polimera (ne više od 3 % u odnosu na masu materijala) mogu postići svojsta osetljivosti na spoljne stimulanse. To je posledica činjenice da se funkcionalna dorada ograničava samo na površinski sloj materijala, tj. celokupni efekat se postiže modifikovanjem površine tekstilnih vlakana. Sa druge strane, ova činjenica je od velikog značaja za industrijsku primenu metode funkcionalne dorade, jer ne zahteva dodatne investicije u opremu od strane proizvođača tekstilnog materijala.

Rezultati ovog istraživanja su potvrdili efikasnost koncepcije funkcionalne dorade primenom mikrogela osetljivog na spoljne stimulanse, i mogu pružiti idejno rešenje za dalju primenu sistema hidrogela baziranog na drugaćijim polimerima u smislu sistema za modifikovanje površine vlakana, što na relativno jednostavan način omogućuje da se poboljša i nadograđi kvalitet tekstilnih materijala.

### Zahvalnica

Finansijska podrška za ovo istraživanje je dobijena od strane Evropske Komisije, projekat MEXT-CT-2006-042641 (2006-2010) i Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, projekat III 45019 172013.

### Literatura

- [1] <http://www.utwente.nl/ctw/efsm/advanbiotex/projectdetails/>
- [2] N.A. Peppas, A.R. Khare, Preparation, structure and diffusional behaviour of hydrogels in controlled release, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11, 1-35 (1993).
- [3] A.S. Hoffman, Hydrogels for Biomedical Applications, *Annals New York Acad. Sci.*, 944, No. 1, 2-73 (2001).
- [4] A. Kumar, A. Srivastava, I.Y. Galaev, B. Mattiasson, Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 1205-1237 (2007).
- [5] J.F. Mano, Stimuli-Responsive Polymeric Systems for Biomedical Applications, *Adv. Eng. Mater.*, 10, 515-527 (2008).
- [6] J. Kopecek, J. Yang, Hydrogels as smart biomaterials, *Polym. Int.*, 56, 1078-1098 (2007).
- [7] M. Prabaharan, J.F. Mano, Stimuli-Responsive Hydrogels Based on Polysaccharides Incorporated with Thermo-Responsive Polymers as Novel Biomaterials, *Macromol. Biosci.*, 6, 991-1008 (2006).
- [8] D. Jocić, T. Topalović, Biopolimer hitozan: svojstva, interakcije i primena u obradi tekstilnog materijala, *Hemijska industrija*, 58, No.10, 457-469 (2004).
- [9] J. Rippon, Improving the dye coverage of immature cotton fibres by treatment with chitosan, *J. Soc. Dyers Colour.*, 100, 298-303 (1984).
- [10] S.A. Bahmani, G.C. East, I. Holme, The application of chitosan in pigment printing, *J. Soc. Dyers Colour.*, 116, 94-99 (2000).
- [11] M.R. Julia, E. Pascual, P. Erra, Influence of the molecular mass of chitosan on shrink-resistance and dyeing properties of chitosan-treated wool, *J. Soc. Dyers Colour.*, 116, 62-67 (2000).
- [12] 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).
- [13] D. Jocić, S. Vilchez, T. Topalović, R. Molina, A. Navarro, P. Jovančić, M.R. Julia, P. Erra, Effect of Low-Temperature Plasma and Chitosan Treatment on Wool Dyeing with Acid Red 27, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 2204-2214 (2005).
- [14] N. Ristić, P. Jovančić, C. Canal, D. Jocić, Influence of Corona Discharge and Chitosan Surface Treatment on Dyeing Properties of Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, No. 5, 2487-2496 (2010).
- [15] N. Ristic, P. Jovancic, I. Ristic, D. Jocic, One-bath dyeing of polyester/cotton blend with reactive dye after alkali and chitosan treatment, *Industria Textila*, 63, No. 4, 190-197 (2012).
- [16] N. Ristić, P. Jovančić, C. Canal, D. Jocić, One-bath one-dye class dyeing of PES/cotton blends after corona and chitosan treatment, *Fibers and Polymers*, 10, 466-475 (2009).
- [17] M.N.V. Ravi Kumar, A review of chitin and chitosan

- applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27 (2000).
- [18] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 603-632 (2006).
- [19] K.M. Vårum, M.H. Ottøy, O. Smidsrød, Water-solubility of partially N-acetylated chitosans as a function of pH: effect of chemical composition and depolymerisation, *Carbohydrate Polymers*, 25, 65-70 (1994).
- [20] H.G. Schild, Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 163-249 (1992).
- [21] L. Klouda, A.G. Mikos, Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications, *Eur. J. Pharmaceut. Biopharmaceut.*, 68, 34-45 (2008).
- [22] C.F. Lee, C.J. Wen, W.Y. Chiu, Synthesis of poly(chitosan-N-isopropylacrylamide) complex particles with the method of soapless dispersion polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41, 2053-2063 (2003).
- [23] L. Fan, H. Wu, H. Zhang, F. Li, T. Yang, C. Gu, Q. Yang, Novel super pH-sensitive nanoparticles responsive to tumor extracellular pH, *Carbohydrate Polymers*, 73, 390-400 (2008).
- [24] M.F. Leung, J. Zhu, F.W. Harris, P. Li, New Route to Smart Core-Shell Polymeric Microgels: Synthesis and Properties, *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 1819-1823 (2004).
- [25] W. Liu, Y. Huang, H. Liu, Y. Hu, Composite structure of temperature sensitive chitosan microgel and anomalous behavior in alcohol solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 117-121 (2007).
- [26] A. Kulkarni, A. Tourrette, M.M.C.G. Warmoeskerken, D. Jocić, Microgel-based surface modifying system for stimuli-responsive functional finishing of cotton, *Carbohydrate Polymers*, 82, 1306-1314 (2010).
- [27] B. Liu, Y. Hu, The Application of Temperature-Sensitive Hydrogels to Textiles: A Review of Chinese and Japanese Investigations, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 13, No.6, 45-49 (2005).
- [28] D. Crespy, M.R. Rossi, Temperature-responsive polymers with LCST in the physiological range and their applications in textiles, *Polym. Int.*, 56, 1461-1468 (2007).
- [29] J.O. Karlsson, P. Gatenholm, Cellulose fibre supported pH-sensitive hydrogels, *Polymer*, 40, 379-387 (1999).
- [30] K-S. Chen, Y-A. Ku, C-H. Lee, H-R. Lin, F-H. Lin, T-M. Chen, Immobilization of chitosan gel with cross-linking reagent on PNIPAAm gel/PP nonwoven composites surface, *Mater. Sci. Eng. C*, 25, 472-478 (2005).
- [31] D. Jocić, Smart Textile Materials by Surface Modification with Biopolymeric Systems, *Research Journal of Textile and Apparel*, 12, No. 2, 58-65 (2008).
- [32] D. Jocić, The perspective of stimuli-responsive surface modifying systems in developing functionalized textile, *The 9th AUTEX Conference*, May 26-28, 2009, Izmir – Cesme, Turkey, Proceedings (CD-ROM), 474-479 (2009).
- [33] D. Jocić, A. Tourrette, P. Glampedaki, M.M.C.G. Warmoeskerken, Application of temperature and pH responsive microhydrogels for functional finishing of cotton fabric, *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, 24, 14-23 (2009).
- [34] A. Tourrette, P. Glampedaki, M.M.C.G. Warmoeskerken, D. Jocić, Surface modification of textile material with biopolymer-based micro- and nano-hydrogels, *AUTEX 2008 World Textile Conference*, June 24-26, 2008, Città Studi, Biella, Italy, CD-ROM of Proceedings, 8 pages (2008).
- [35] D. Jocić, A. Tourrette, P. Glampedaki, M.M.C.G. Warmoeskerken, Functional finishing of cotton with dual-stimuli-responsive chitosan/poly(N-isopropylacrylamide) micro-hydrogels, *The 86th Textile Institute World Conference*, Hong Kong, 18-21 November 2008, Conference Proceedings (CD-ROM), 251-265 (2008).
- [36] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerk, P. Kiekens, C. Leys, Non-thermal plasma treatment of textiles, *Surf. & Coatings Technol.*, 202, 3427-3449 (2008).
- [37] T.L. Ward, H.Z. Jung, O. Hinojosa, R.R. Benerito, Effect of cold plasmas on polysaccharides, *Surface Science*, 76, 257-273 (1978).
- [38] A. Tourrette, N. De Geyter, D. Jocić, R. Morent, M.M.C.G. Warmoeskerken, C. Leys, Incorporation of poly(N-isopropylacrylamide)/chitosan microgel onto plasma functionalized cotton fibre surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 352, 126-135 (2009).
- [39] C.M. Welch, B.A.K. Andrews, Catalysts and Processes for Formaldehyde Free Durable Press Finishing of Cotton Textiles with Polycarboxylic Acids, U.S. Patent Office, Pat. No. 4 926 865 (1990).
- [40] C.M. Welch, Formaldehyde-Free Durable Press Finishes, Review of Progress in Coloration and related Topics, Vol. 22, 32-41 (1992).
- [41] P. Križman-Lavrič, M.M.C.G. Warmoeskerken, D. Jocić, Microgel functionalized textiles responsive to ambient conditions, *The 10th World Textile Conference (AUTEX2010)*, June 21-23, 2010, Vilnius, Lithuania, Proceedings (CD-ROM), (4 pages) (2010).
- [42] D. Jocić, P. Križman Lavrič, M.M.C.G. Warmoeskerken, Stimuli-responsive cotton by functional finishing with chitosan/poly-NiPAAm microgel, *International Conference on Intelligent Textiles (ICIT2010)*, June 17-18, Seoul, Korea, Proceedings, 15-16 (2010).
- [43] B. Tomsic, P. Krizman Lavric, B. Simoncic, B. Orel, D. Jocic, Sol-gel technology for functional finishing of PES fabric by stimuli-responsive microgel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, 463-476 (2012).
- [44] P. Krizman Lavric, M.M.C.G. Warmoeskerken, D. Jocic, Functionalization of cotton with poly-NiPAAm/chitosan microgel. Part I. Stimuli-responsive moisture management properties, *Cellulose*, 19, 257-271 (2012).
- [45] P. Krizman Lavric, B. Tomsic, B. Simoncic, M.M.C.G. Warmoeskerken, D. Jocic, Functionalization of cotton with poly-NiPAAm/chitosan microgel. Part II. Stimuli-responsive liquid management properties, *Cellulose*, 19, 273-287 (2012).

---

Summary

## FUNCTIONAL FINISHING OF TEXTILE MATERIALS WITH STIMULI-RESPONSIVE POLYMERIC SYSTEMS

Dragan M. Jocić

Department of Textile Engineering, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia

(ORIGINAL SCIENTIFIC PAPER)  
UDK 577.11+547.995:677.027

The efficient and easily applicable surface modifying system for textiles can be created by using a specific polymeric form – hydrogel. Hydrogels exhibit the volume phase-transition property (swelling and shrinking) that can be triggered by various external stimuli (temperature, pH, humidity etc.), depending on the responsive properties of the polymers they are made of. However, after their incorporation into the textile material, surface modifying systems (SMS) must exhibit their responsive properties without screening the regular performance of the textile. This requirement is successfully fulfilled by the use of micro- or nano-sized hydrogels.

Through this approach, the new added-value textile material can be created containing fibres that maintain advantageous conventional properties (e.g. mechanical strength, flexibility and wear comfort) but with advanced functionalities and/or environmental responsiveness implemented by the modification of a very thin surface layer of the material.

**Keywords:** hydrogel; biopolymer chitosan; poly-N-isopropylacrylamide; surface modification; stimuli responsiveness.