

Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita

Prof.dr.sc. **Ana Marija Grancarić**, dipl.ing.

Lea Marković, dipl.ing.

Mr.sc. **Anita Tarbuk**, dipl.ing.

Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju

Zagreb, Hrvatska

e-mail: amgranca@tff.hr

Prispjelo 27.06.2007.

UDK 677.21.027

Izvorni znanstveni rad

Prirodni zeoliti su kristali aluminijevih silikata s jedinstvenim apsorpcijskim i katalitičkim svojstvima. U medicini im se pripisuju antitumorska, antialergijska, antiseptička, antireumatska i druga svojstva, te snažan utjecaj na poboljšanje cirkulacije. Dodatak nanočestica zeolita u različitim fazama predobrade i obrade tekstila novost je u oplemenjivanju tekstila za multifunkcijske učinke zaštite. Zeoliti doprinose zaštiti od UV zračenja jer raspršuju UV zračenje, za razliku od drugih sredstava koja ga apsorbiraju i tako sprječavaju njihovu transmisiju. Dodani azalidima u oplemenjivanju tekstila, zeoliti pojačavaju njihovo učinkovito antimikrobno djelovanje. U radu je pamučno pletivo mercerizirano i bijeljeno uz dodatak nanočestica aktiviranog zeolita, klinoptilolita, te obrađeno azalidom u svrhu postizanja multifunkcijske zaštite. Klinoptilolit je dodan u kupelj za predobradu, obradu i modifikaciju pamuka. Svojstva obrađenog pamuka određena su međunarodnim normama (EN, ISO, AS/NZS, AATCC).

Ključne riječi: pamuk, zeoliti, multifunkcijska obrada

1. Uvod

Materijali visokih svojstava koji se primjenjuju za osobnu sigurnost i zaštitu (medicinski tekstil, tekstil za zaštitu i sport) današnja su smjernica za razvoj tekstila u Europi. Budući da je odjeća čovjekova druga koža i odgovarajuća granica između okoliša i ljudskog tijela, idealan je alat za osobnu sigurnost i zaštitu [1].

Zdrav i aktivan način života doveo je do primjene novih tehnologija u tekstilstvu. Došlo je do naglog razvoja sredstava za antimikrobnu i UV zaštitu, što rezultira osjećajem sigurnosti i dobrobiti za proizvođača i potrošača. Antimikrobno obrađeni materijali pružaju svježinu i sigurnost, dok materijali za UV zaštitu štite od nepovoljnog UV zračenja. Na prvi pogled čini se jednostavnim izvršiti takvu obradu, no njena postojanost predstavlja veći problem [2].

Dodatak nanočestica zeolita u različitim fazama predobrade, obrade i modifikacije rezultira multifunkcijskom zaštitom.

1.1. Prirodni zeolit - klinoptilolit

Zeoliti su hidrirani prirodni i sintetski mikroporozni kristali sa čvrsto definiranim strukturama koje sadrže AlO_4 i SiO_4 tetraedre povezane atomima kisika. Selektivno adsorbiraju vodu i izmjenjuju katione. Imaju raznovrsnu primjenu kao adsorbenti, ionski izmjenjivači, katalizatori i graditelji deterdženata u industriji, poljoprivredi, veterinarskoj medicini, zdravstvu i zaštiti okoliša [3,4].

Prirodni zeoliti su stijenski, mikroporozni silikatni minerali, po sastavu alumosilikati, koji pretežno sadrže jednovalentne ili dvovalentne katione: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože

se kao vulkanske nakupine i stijene. Ima ih oko 276 vrsta. U velikim se zalihama nalaze u oceanima. S obzirom na morfološku građu javljaju se u tri osnovna oblika: vlaknasti, lisnati i kristalni zeoliti [3-5].

Mineral prirodnog zeolita, klinoptilolit, je kristalne konfiguracije, tetraedarske građe, čvrsta prostorna mrežasta tvorevina kroz koju prolaze dugi kanali, u unutrašnjosti kanala nalaze se molekule vode i zemno alkalijski ioni. Budući da ne zauzimaju čvrste položaje, mogući su njihovi pomaci ovih iona u kristalnoj rešetki. U ionskom obliku mogu biti lako otpušteni i izmijenjeni, a da se pritom ne mijenja karakter kristalne rešetke, što klinoptilolitu omogućava snažnu ionsku izmjenu [3,4]. Klinoptilolit vezuje i teške metale [6]. Mnoga istraživanja su pokazala da klinoptilolit apsorbira toksine i plijesni [7]. Njegovo pozitivno djelovanje na metabolizam živih bića, potvrđeno

je u slučaju humane primjene. Najnovija istraživanja provedena posljednjih desetak godina dokazuju njegove mehanizme antikancerogenog i antimetastatskog djelovanja, snažne mehanizme antiviralne aktivnosti, izniman doprinos metabolitičkim procesima, a znanstvenici ga definiraju kao najjači prirodni imunostimulator i antioksidans. Suština djelovanja se temelji na selektivnom adsorpcijskom kapacitetu, selektivnoj ionskoj izmjeni, regulaciji acidobaznog sustava, međustaničnog i unutarstaničnog prostora što rezultira poboljšanjem izmjenjene tvari na razini stanice [8-11].

Brojna su nalazišta klinoptilolita u svijetu, a najpoznatija su na Kubi, u Australiji, SAD-u, te zemljama istočne i južne Europe [12]. (Rusija - Sibir, Kavkaz; Slovačka - Kosiče, Srbija - Vranje, Grčka, Italija) [4]. U Hrvatskoj su nalazišta klinoptilolita na području Donjeg Jesenja kraj Krapine i Mursko Središće u Međimurju [13]. Zeoliti se rijetko koriste onakvi kakvi se nalaze u prirodi, već se podvrgavaju mehaničkim i kemijskim tretmanima radi poboljšanja svojstava.

Tribomehanička aktivacija zeolita klinoptilolita je postupak fine

mikronizacije u mikro i nanočestice, pri čemu se također obavlja visoka aktivacija čestica. Provodi se u patentiranom uređaju, sl.1 (patent: PCT/1B99/00757). Uređaj za tribomehaničku mikronizaciju i aktivaciju (TMA uređaj) sastoji se od kućišta koje se rashlađuje vodom i dva rotorska diska okrenuta jedan prema drugome. Na svakom disku pričvršćeno je 3-7 koncentričnih vijenaca s posebno konstruiranim elementima od tvrdog metala. Diskovi se okreću u suprotnim smjerovima jednakom brzinom okretaja. Polazni materijal unosi se u uređaj kroz centralni dio rotorskog sustava ventiliranjem zračnog strujanja. Zato se čestice ubrzavaju uslijed višekratne promjene smjera kretanja, međusobno kolidiraju i taru se jedna o drugu u kratkim vremenskim intervalima - najmanje tri puta u jednoj tisućinki sekunde pod kutom od 8 do 15° [12]. Pritom se ne izazivaju promjene u kemijskom sastavu, ali se mijenjaju određena fizikalno-kemijska svojstva: povećava se elektrostatski naboj, kapacitet ionske izmjene, specifična aktivna površina i kapacitet apsorpcije tekućine, a iz unutrašnjosti kristalne strukture oslobađa se voda. Značajno je da kristalna kug-

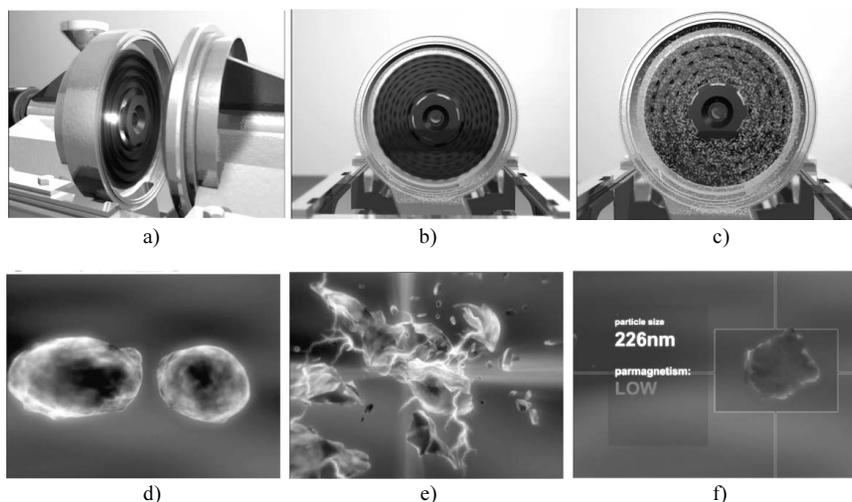
la tijekom postupka aktivacije dobiva površinska napuknuća pa postaje aktivna i u svom unutarnjem sloju. Nanočestice sadržane u jednom gramu mikroniziranog klinoptilolita imaju ukupnu površinu od 50 000 m², a protkane su s 50 mil. km filtarskih mikrokanala, koji su izuzetno moćni terapijski mikrofiltri. Poznati mehanizmi djelovanja zeolita kao i kapacitet njegovog djelovanja ovim tehnološkim postupkom višestruko se povećavaju.

Tribomehanički aktiviran klinoptilolit nalazi se na tržištu pod trgovačkim nazivom Megamin®. Megamin® je mineralni pripravak potpuno prirodnog podrijetla. Sastoji se od kalcij-natrij-magnezij-alumosilikata, te prirodnog kalcijevog i magnezijevog karbonata, a pripremljen je primjenom novorazvijene tehnologije mehaničke aktivacije pod uvjetima centrifugalnih ubrzanja čestica. Građa čestica mineralnog pripravka je mrežasta, osnovni oblik građe je aktivna kristalna rešetka koja sadrži izmjenjive zemno alkalne katione kalcij, magnezij, natrij i kalij, te kristalnu vodu.

Tehnologija primijenjena pri mikronizaciji osnovnih sastojaka Megamina® je novorazvijena i jedinstvena po svome djelovanju na prirodne minerale. Njenom primjenom se dobivaju biološki aktivne nanočestice koje se mogu kretati u međustaničnom prostoru, a i ulaziti u stanicu i čistiti je od različitih štetnih tvari.

Površina čestica Megamina® je nabijena negativnim nabojem, pa tako postaje jaki donator elektrona čime neutralizira pozitivno nabijene slobodne radikale, što mu omogućava široku primjenu i u medicinske svrhe, npr. za liječenje tumora i šećerne bolesti [8-11,14].

Megamin® nije lijek, jer nije prošao neophodna i zakonom propisana istraživanja dokazivanja učinkovitosti i netoksičnosti, ali su istraživanja pokazala da je veliki antioksidans, što je dokazano TAS-om. TAS (Totalni antioksidatni status) je test koji pokazuje stanje unutarnje obrane organizma od moguće bolesti.



Sl.1 Tribomehanička aktivacija: a) TMA uređaj, b) TMA uređaj prije unosa čestica, c) TMA uređaj s česticama, d) čestice klinoptilolita pri unosu, e) sudar čestica pri kojem nastaju mikro i nanočestice, f) nanočestice klinoptilolita [11]

Mjerenja su obavljena na 35 zdravih osoba i u prva dva tjedna uzimanja Megamina® prosječni porast TASA kod tih ljudi bio je 6% [9,14,15]. U najnovijim radovima Grancarić i sur. [2,11,16-20] pokazalo se da prirodni zeoliti raspršuju UV zračenje, čime se povećava učinkovitost zaštite od ovog zračenja pamučnim i poliesterskim materijalima.

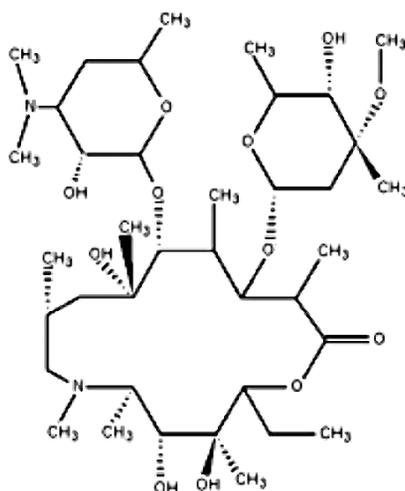
1.2. UV zaštita

Zemljopisni položaj, oblaci, udaljenost od površine Zemlje, prašina, magla, smog i zagađenost zraka utječu na količinu UV zračenja koja dolazi na površinu Zemlje. Sunčevo UV zračenje (UV radiation, UV-R, od 100 do 400 nm) je opasno za život biljaka, životinja i ljudi. Može izazvati eritem, fotostarenje, rak kože, kataraktu, pad imunološkog sustava i drugo [16-23].

Poznato je da odjeća pruža određenu UV zaštitu. Kad UV zračenje dođe do površine tekstilnog materijala, dio zračenja se odbija (refleksija), dio apsorbira (apsorpcija), a dio kroz njega prolazi (transmisija). UV zaštita ovisi o vrsti i tipu vlakna od kojeg je materijal izgrađen, udjelu vlage u materijalu, debljini i strukturi materijala, gustoći tkanine, finoći niti, prisutnosti bojila u vlaknu, dodatku pigmenta u polimeru, vrsti i koncentraciji upotrijebljenih bojila, optičkih bjelila, UV apsorbera i drugo [21-23].

1.3. Antimikrobna zaštita

Azalidi, kao antibiotici, imaju izrazito učinkovito antimikrobno djelovanje. Oni su podvrsta makrolidnih antibiotika (antibiotici koji sadrže laktonski prsten sa 11-19 ugljikovih atoma i glikozidno vezane posebne šećere). Azitromicin, najpoznatiji azalid, trgovačkih naziva Zithromax® (Pfizer) i Sumamed® (Pliva), dobiva se iz eritromicina dodajući atom dušika u laktonski prsten eritromicina A, te tako stvarajući 15-eročlani laktonski prsten, sl.2.



Sl.2 Struktura Azitromicina

Azitromicin se koristi za liječenje respiratornog trakta, mekih tkiva i genitalnih infekcija. Inhibirajući sintezu bakterijskih bjelančevina, djeluje na sposobnost bakterije da se razmnožava i raste. Djeluju na različite Gram-pozitivne, Gram-negativne, anaerobne, intracelularne i atipične mikroorganizme [24]. Izrazito dobro djeluju na plućne mikroorganizme *Chlamydia pneumoniae* i *Mycoplasma pneumoniae* [25]. Gram-pozitivne bakterije uključuju mnoge dobro poznate vrste kao što su *Bacillus*, *Listeria*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Enterococcus*, i *Clostridium*. Mnoge vrste Gram-negativnih bakterija su patogene. Najvažniju skupinu Gram-negativnih bakterija čine proteobakterije – *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Pseudomonas*, *Moraxella*, *Helicobacter*, *Stenotrophomonas*, *Bdellovibrio*, bakterije octene kiseline, *Legionella* i mnoge druge. Medicinski značajni Gram-negativni koki uključuju tri organizma koji uzrokuju mnoge spolno prenosive bolesti (*Neisseria gonorrhoea*), meningitis (*Neisseria meningitidis*) te respiratorne simptome (*Moraxella catarrhalis*). Medicinski značajni Gram-negativni bacili uključuju mnoge vrste. Neke od njih uzrokuju primarne respiratorne probleme (*Hemophilus influenzae*, *Klebsiella pneumoniae*, *Le-*

gionella pneumophila, *Pseudomonas aeruginosa*), primarne urinarne probleme (*Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Enterobacter cloacae*, *Serratia marcescens*) i primarne gastrointestinalne probleme (*Helicobacter pylori*, *Salmonella enteritidis*, *Salmonella typhi*). Primjenom čak i male koncentracije azalida postiže se izvrsna antimikrobna i antibakterijska zaštita u odnosu na druga antimikrobna sredstva. Isto tako, određena antimikrobna sredstva korištena samostalno pokazuju antimikrobnu aktivnost samo na Gram-pozitivnim bakterijama, dok u kupelji s azalidom oba sredstva pokazuju izvanredno djelovanje na Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije zahvaljujući djelovanju azalida. Važno je napomenuti da antibakterijsko djelovanje azalida ostaje i nakon pranja tekstilnog materijala [2].

U ovom radu ispitana je antimikrobna zaštita na Gram-pozitivne (*Staphylococcus aureus*) i Gram-negativne (*Klebsiella pneumoniae*) mikroorganizme prema modificiranoj AATCC metodi (AATCC TM 147-1998 [26] i AATCC TM 100-1999 [27]).

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali

Pamučno pletivo izrađeno je na kružnopletaćem jednoigleničnom stroju Marchisio, tip Jedi. Promjer iglenice iznosi 660,4 mm (26 inča), finoća stroja je E 24, broj pletaćih sustava 62. Broj igala je 1944, dok je broj okretaja iglenice 18 o/min. Pređa u pletivu je finoće 25 tex. Broj uvoja pređe iznosi 744 m⁻¹, a čvrstoća je 12,6 RKM. Ukupna širina pletiva je 87 x 2 cm, površinske mase 123 g/m². Broj očica u nizu iznosi 14 cm⁻¹, a u redu 11 cm⁻¹.

Tribomehanički aktivirani zeolit (TMAZ) - nanočestice klinoptilolita aktivirane i proizvedene tribomehaničkom aktivacijom na patentiranom uređaju u tvrtki Tribomin d.o.o., Osijek. Porijeklo klinoptilo-

lita je Kosiče, Slovačka. Difrakcijskom rendgenskim zrakama utvrđeno je da se uzorak TMAZ sastoji od oko 80% klinoptilolita, a ostatak čine zeoliti montmorolonit i mordenit. Vlaga na 105 °C maksimalno je iznosila 6% [9].

Prosječna veličina čestica iznosi 200 nm. Sastav i fizikalno-kemijska svojstva prema analizi ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft mbH, Aschaffenburg, Njemačka [8] prikazani su u tab.1.

Azalid primijenjen u ovom radu je proizvod kineske tvrtke TNN development Ltd. To je antibiotik širokog spektra djelovanja, prvi predstavnik podskupine makrolidnih antibiotika nazvane azalidi. Antimikrobni spektar ovog azalida uključuje različite Gram-pozitivne, Gram-negativne, anaerobne, intracelularne i atipične mikroorganizme. Jedinstveno svojstvo mu je ciljano djelovanje na mjestu infekcije zbog prenošenja putem bijelih krvnih sta-

nica. U upalno promijenjenim tkivima postiže visoke i postojane terapijske koncentracije djelotvorne pet do sedam dana nakon prestanka uzimanja lijeka. Zbog navedenih svojstava njegova je primjena jednostavna i kratkotrajna [28].

2.2. Postupci obrade

Pletivo je mercerizirano, kemijski bijeljeno, obrađeno zeolitom i azalidom. Nanočestice zeolita dodane su u različitim fazama predobrade, obrade i modifikacije.

Mercerizacija je provedena klasičnim postupkom u 24% NaOH uz dodatak 8 g/l anionaktivnog sredstva za kvašenje Subitol MLF (Bezema) uz omjer kupelji 1:25, na temperaturi od 18 °C u vremenu od 120 s. Slijedi vruće ispiranje destiliranom vodom na 80-90 °C, 40 s, 2 puta hladno ispiranje destiliranom vodom, neutralizacija s 1% CH₃COOH, te niz hladnih ispiranja.

Aktivirani zeolit je nanesen na pamučno pletivo na dva načina - tijekom mercerizacije tako da je 5 g/l zeolita dodano u kupelj za mercerizaciju te naknadno impregnacijom na fularu uz efekt cijedenja 100%.

Za antimikrobnu zaštitu pletivo je obrađeno azalidom postupkom iscrpljenja na aparatu Linitest (Original Hanau). Obrađivano je s 3% azalida na masu materijala 25%-tne vodene otopine azalida 30 min, na temperaturi od 60 °C pri pH 5-6, omjer kupelji 1:20.

Oznake uzoraka i obrade navedene su u tab.2.

2.3. Metode ispitivanja

Gustoća pletiva, odnosno broj očica u nizu i redu na 10 cm određen je prema ISO 4921:2000 - Knitting - Basic concepts - Vocabulary.

Debljina pamučnog pletiva izmjerena na debljinomjeru prema ISO 5084:1996 - Textiles - Determination of thickness of textiles and textile products.

Površinska masa je određena prema ISO 3801:1977 - Textiles - Woven

Tab.1 Sastav i fizikalno-kemijska svojstva TMAZ prema analizi ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft mbH, Aschaffenburg, Njemačka [8]

Kemijski sastav	
Komponenta	%
SiO ₂	65,0-71,3
Al ₂ O ₃	11,5-13,1
CaO	2,7-5,2
K ₂ O	2,2-3,4
Fe ₂ O ₃	0,7-1,9
MgO	0,6-1,2
Na ₂ O	0,2-1,3
TiO ₂	0,1-0,3
Si/Al omjer	4,8-5,4
Empirijska formula	
(Ca,K ₂ ,Na ₂ ,Mg) ₄ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ x 24H ₂ O	
Fizičko-mehanička svojstva	
Specifična masa	2,2-2,5 g/cm ³
Poroznost	32-40 %
Efektivni promjer pora	0,4 nm
Kapacitet izmjene iona	
Ukupni	1,2-1,5
Ca ²⁺	0,64-0,98
Mg ²⁺	0,06-0,19
K ⁺	0,22-0,45
Na ⁺	0,01-0,19
Selektivnost izmjene iona	
Cs>NH ₄ ⁺ >Pb ²⁺ >K ⁺ >Na ⁺ >Mg ²⁺ >Ba ²⁺ >Cu ²⁺ >Zn ²⁺	
Apsorbirane kemikalije	
NH ₃ , ugljikovodici C ₁ – C ₄ , CO ₂ , H ₂ S, SO ₂ , NO _x , aldehidi	
Toksičnost	
Netoksični prema US Code of Federal Regulations (21 CFR 82, Subpart C)	

Tab.2 Oznake i obrade uzoraka

Oznaka	Opis
S	Sirov, neobrađen
SM	Sirov, merceriziran
SZ	Sirov, impregniran zeolitom
SMZ	Sirov, merceriziran, impregniran zeolitom
SZM	Sirov, merceriziran uz dodatak zeolita u mercerizacijsku kupelj
B	Bijeljen
BM	Bijeljen, merceriziran
BZ	Bijeljen, impregniran zeolitom
BMZ	Bijeljen, merceriziran, impregniran zeolitom
BZM	Bijeljen, merceriziran uz dodatak zeolita u mercerizacijsku kupelj
...A	...Obraden azalidom

fabrics - Determination of mass per unit length and mass per unit area.

Prekidna sila i istežanje pletiva izmjereni su na dinamometru MesdanLab Strength Tester prema EN ISO 13934-1:1999 Textiles - Tensile properties of fabrics - Part 1: Determination of maximum force and elongation at maximum force using the strip method.

Izgled uzoraka ocijenjen je putem izrade slika skenirajućim elektronskim mikroskopom Scanning Electron Microscopy (SEM) – digitalne slike snimljene su u DTNW, Krefeld, Njemačka na FEI Quanta 200 uz povećanje 2000 puta. Prikazane slike izabrane su unutar 10 slika snimljenih na 7 različitim mjestima na tkanini.

Stupanj bjeline (CIE whiteness, W_{CIE}) i požućenje (Yellowing Index, YI) pamučnog pletiva nakon obrade određeni su na remisijskom spektrofotometru SF 600 PLUS CT (Datacolor) prema DIN 6167 Description of yellowing of practically white or practically colorless materials.

Sposobnost UV zaštite određena je na transmisivskom spektrofotometru Cary 50 (Varian). Iako postoje HRN EN 13758-1:2003 i HRN EN 13758-2:2003., instrument za nju nema softverski paket, pa je zaštita određena prema AS/NZS 4399:1996 Sun Protective Clothing: evaluation and classification. Izražena je preko Faktora zaštite od ultraljubičastog zračenja, (Ultraviolet Protection Factor, UPF) koji ukazuje na sposobnost zaštite tijela tekstilnim materijalom kako ne bi došlo do opekline [11,12,20]. Vrijednost UPF se određuje prema (1), [20]:

metru Cary 50 (Varian). Iako postoje HRN EN 13758-1:2003 i HRN EN 13758-2:2003., instrument za nju nema softverski paket, pa je zaštita određena prema AS/NZS 4399:1996 Sun Protective Clothing: evaluation and classification. Izražena je preko Faktora zaštite od ultraljubičastog zračenja, (Ultraviolet Protection Factor, UPF) koji ukazuje na sposobnost zaštite tijela tekstilnim materijalom kako ne bi došlo do opekline [11,12,20]. Vrijednost UPF se određuje prema (1), [20]:

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=280}^{400} E(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=280}^{400} E(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta\lambda} \quad (1)$$

gdje su: $E(\lambda)$ - Sunčevo zračenje, $\varepsilon(\lambda)$ - eritematski učinak spektra, $\Delta\lambda$ - interval valnih duljina pri mjerenju, $T(\lambda)$ - propusnost spektra pri valnoj duljini λ .

Antimikrobna zaštita određena je modificiranom metodom od dviju američkih test metoda - AATC TM 147-1998 Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method i AATC TM 100-1999 Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment of. AATCC TM 147-1998 je kvalitativna, a AATCC TM 100-1999 kvantitativna metoda za određivanje antimikrobne aktivnosti obrađenog materijala. Antimikrobni test na Gram-pozitivne koke – *Staphylococcus aureus* i na Gram-negativne bacile – *Klebsiella pneumoniae* proveden je u Zavodu za javno zdravstvo grada Zagreba. Ispitivani uzorak je kružnog oblika promjera 24 mm. U Petrijevoj zdjelici promjera 80 mm nacijepljeni su mikroorganizmi. U sredinu, na nacijepljene mikroorganizme, ulaže se test uzorak. Nakon inkubacije od 24 sata mjeri se promjer uzorka i područja na koje je uzorak djelovao. Razlika između promjera uzorka i promjera područja na koje je uzorak djelovao kvantitativno određuje

djelovanje tekstila na mikroorganizme.

Rezultati su izraženi faktorom f :

$$f = \frac{d_{treated}}{d_{untreated}} \quad (2)$$

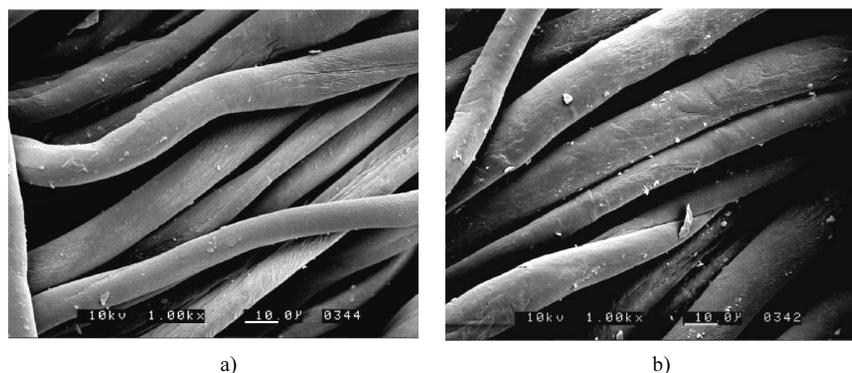
Postojanost obrada na pranje ispitana je nakon 3 pranja prema ISO 105-C08/C09:2001 Textiles - Colour fastness to domestic and commercial laundering using a non-phosphate reference koristeći ECE standardni deterdžent bez fosfata i optičkog bjelila.

3. Rezultati i rasprava

Za postizanje multifunkcijske zaštite pamučnim pletivom, u ovom su radu na pletivu provedeni mercerizacija, bijeljenje, dodatak nanočestica aktivnog klinoptilolita u različitim fazama predobrade, obrade i modifikacije, sl.3 te obrada sredstvom za antimikrobnu zaštitu - azalidom. Svojstva tako dobivenog multifunkcijskog pamuka određena su međunarodnim normama (EN, ISO, AS/NZS, AATCC).

S digitalnih SEM slika pamučnih pletiva obrađenih nanočesticama klinoptilolita, uz povećanje od 2000 puta uočljivo je da je dio nanočestica ušao u prostore između vlakana, dio se ugradio u površinu, a dio ostao na površini. Vidljiva je razlika između pamučnog pletiva koje je naknadno obrađeno zeolitom (SMZ) i onog u koji je zeolit ugrađen tijekom mercerizacije (SZM). Kod uzorka pletiva SMZ veći je broj nanočestica zeolita u međuprostorima i na površini, dok je kod uzorka SZM dio čestica tijekom mercerizacije ostao ugrađen i unutar vlakna.

Rezultati mjerenja strukturnih parametara pletiva - broja očica u nizu i redu na 10 cm prema ISO 4921:2000, površinske mase prema ISO 3801:1977, te debljine pamučnog pletiva prema ISO 5084:1996 prikazani su u tab.3.



a)

b)

Sl.3 SEM slike (snimljene na DTNW, Krefeld, Njemačka) multifunkcijski oplemenjenog pamučnog pletiva nanočesticama zeolita: a) tijekom mercerizacije (SZM), b) impregnacijom (SMZ)

U svim postupcima mokre obrade pletiva dolazi do njegova skupljanja jer pamuk u mokrom bubri i tada se skuplja. Broj redova i nizova pletiva na 10 cm se znatno povećava, osobito u postupku mercerizacije. Stoga mercerizacijom pamučnog pletiva dolazi i do povećanja površinske mase i debljine pletiva. Iz ovog razloga najviše vrijednosti povećanja površinske mase pokazuju mercerizirani uzorci (SM i BM),

gotovo 90%. Obrada nanočesticama zeolita u manjoj mjeri utječe na skupljanje i površinsku masu, otprilike dodatnih 5%. Naknadna obrada azalidom uzrokuje povećanje površinske mase za dodatnih 2%.

Rezultati mjerenja prekidne sile i istezanja pletiva izmjereni na dinamometru MesdanLab Strength Tester prema EN ISO 13934-1 prikazani su u tab.4.

Iz tab.4 je uočljivo da se predobradom smanjuje prekidna sila, odnosno čvrstoća pletiva. Međutim, dobro je poznato da se čvrstoća pamuka mercerizacijom povećava. Dodatkom nanočestica zeolita klinoptilolita, bilo naknadnom impregnacijom, u mercerizaciji ili nakon mercerizacije pamučnog pletiva, njegova se čvrstoća blago smanjuje. Takve minimalne promjene su se mogle očekivati uslijed ugradnje nanočestica. Obradom azalidom dolazi do neznatnog povećanja čvrstoće. Dobiveni rezultati čvrstoće predstavljaju pozitivne znakove obrade, koja nije mijenjala visoke učinke mercerizacije, već ih je čak poboljšala. Među tim učincima je relativno visoko povećanje čvrstoće (oko 25% u odnosu na sirovi pamuk).

Stupanji bjeline (CIE whiteness, W_{CIE}) i požućenje (Yellowing Index, YI) pamučnog pletiva nakon obrade određeni su na remisijskom spektrofotometru SF 600 PLUS CT

Tab.3 Broj očica u redu/nizu na 10 cm, površinska masa i debljina sirovih, bijeljenih, te modificiranih pamučnih pletiva

Uzorak	Broj očica u redu		Broj očica u nizu		Debljina		Površ. masa [g/m ²]
	[oč/ 10 cm]	CV [%]	[oč/ 10 cm]	CV [%]	[mm]	CV [%]	
S	110	1,08	140	0,85	0,60	0,55	123
SM	140	0,77	180	0,66	0,73	0,82	220
SZ	125	0,96	160	1,02	0,65	0,86	138
SZM	140	0,78	225	0,99	0,78	0,66	250
SMZ	145	0,73	205	0,47	0,76	0,74	227
SA	130	0,85	165	0,87	0,62	0,55	155
SMA	135	0,86	165	1,11	0,78	0,82	259
SZA	150	0,55	150	1,15	0,66	0,74	141
SZMA	140	0,77	215	0,78	0,73	1,03	204
SMZA	145	0,72	215	0,78	0,77	0,86	244
B	135	0,82	155	1,05	0,71	0,93	154
BM	145	0,73	190	0,74	0,74	0,77	218
BZ	140	0,82	155	0,78	0,72	0,74	160
BZM	140	0,85	205	0,74	0,76	1,03	230
BMZ	145	0,95	205	0,78	0,77	0,66	235
BA	160	0,65	135	0,82	0,69	0,82	184
BMA	165	0,70	145	0,74	0,79	0,95	240
BZA	150	0,66	145	0,82	0,73	0,86	202
BZMA	165	0,71	225	0,78	0,80	1,02	265
BMZA	165	0,69	215	1,08	0,80	0,55	260

Tab.4 Prekidna sila i istežanje sirovih, bijeljenih, te modificiranih pamučnih pletiva

Uzorak	Prekidna sila		Prekidno istežanje	
	F [N]	CV [%]	ϵ [%]	CV [%]
S	296	2,48	57,1	4,32
SM	416	6,14	85,3	16,96
SZ	377	13,41	62,1	6,77
SZM	390	16,35	90,2	10,43
SMZ	391	22,30	93,3	3,89
SA	350	10,34	66,0	11,37
SMA	425	16,21	89,7	12,43
SZA	372	19,23	68,0	12,55
SZMA	470	1,75	92,9	4,34
SMZA	472	10,52	94,0	12,90
B	284	8,14	50,5	3,20
BM	365	10,00	82,3	3,17
BZ	314	11,78	61,9	1,99
BZM	355	16,33	84,6	3,55
BMZ	357	19,97	83,5	4,38
BA	250	16,88	50,4	3,62
BMA	370	17,32	83,2	4,10
BZA	298	6,37	50,0	3,86
BZMA	375	11,20	92,0	4,21
BMZA	372	14,32	93,5	5,10

(Datacolor) prema DIN 6167. Rezultati su prikazani na sl.4 i 5.

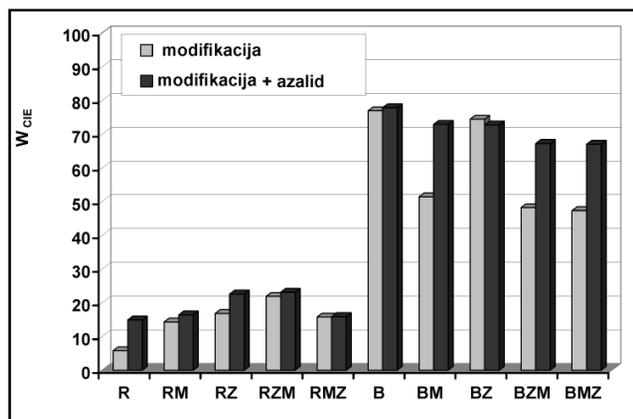
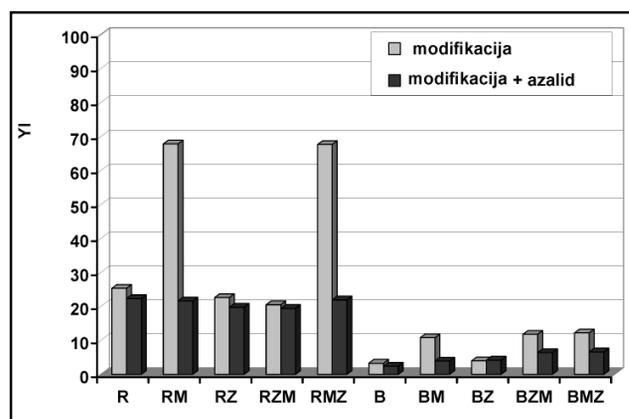
Sirov pamuk sadrži stečene primjese koje mu daju žućkasto obojenje, pa mu je bjelina niska ($W_s = 5,8$). Iskuhavanjem pamuka uklanjaju se masnoće, voskovi, pekti-

ni, proteini i druge organske tvari iz primarne stijenke pamuka, što utječe na povećanje remisije s pletiva i na bjelinu pletiva. Budući da se iskuhavanjem ne postiže zadovoljavajuća bjelina, radi se predbijeljenje i bijeljenje pamučnih pleti-

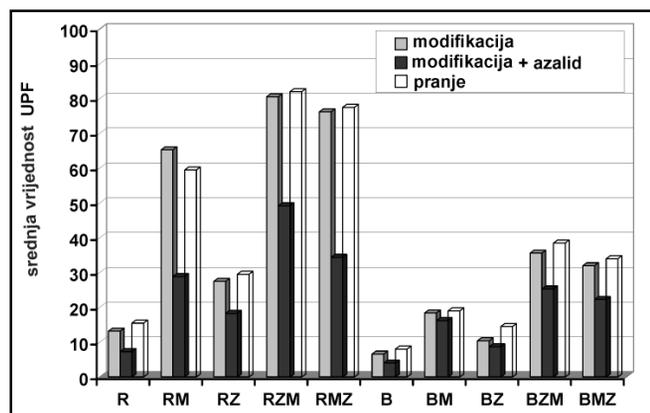
va. Stoga bijeljeno pamučno pletivo ima bjelinu $W_B 76,9$. Mercerizacija pamuka mijenja makro i mikro strukturu vlakna, no remisija i bjelina mu se malo povećavaju na $W_{SM} = 14,3$. Dodatak nanočestica zeolita tijekom i nakon mercerizacije povećava bjelinu sirovog pamuka. Obrada nanočesticama zeolita bijeljenog pamuka u svakom slučaju smanjuje bjelinu, budući da je klinoptilolit zelenkastožut i svoju boju ispoljava na materijalu. Naknadnom obradom azalidom sirovih pamučnih pletiva vrijednosti bjeline i požućenja se gotovo ne mijenjaju, dok je kod bijeljenih uočljiv porast bjeline. Analogno povećanju bjeline smanjuje se indeks požućenja, YI. Najviši indeks požućenja ima sirovo pamučno pletivo zbog pigmentata i primjesa, a najniži kemijski bijeljena pamučna pletiva.

Sposobnost UV zaštite pamučnim pletivom - sirovim, bijeljenim, modificiranim i obrađenim azalidom, prije i nakon 3 ciklusa pranja, određena je na transmisijskom spektrofotometru Cary 50 (Varian) prema AS/NZS 4399:1996 izražena je vrijednostima faktora zaštite od ultraljubičastog zračenja, UPF. Rezultati su prikazani na sl.6.

Sa sl.6 je uočljivo smanjenje zaštite bijeljenjem, dok se mercerizacijom i obradom nanočesticama zeolita, te azalidom zaštita povećava u odnosu na sirovo pletivo. Iako je predo-

Sl.4 Bjelina (W_{CIE}) sirovih, bijeljenih te modificiranih pamučnih pletiva prije i nakon obrade azalidom

Sl.5 Indeks požućenja (YI) sirovih, bijeljenih te modificiranih pamučnih pletiva prije i nakon obrade azalidom



Sl.6 Srednje vrijednosti UPF sirovih i bijeljenih pamučnih pletiva nakon modifikacije, dodatne obrade azalidom i 3 ciklusa pranja

bradom došlo do skupljanja pletiva, uklanjanje primjesa (pektina i pigmentata koji ipak apsorbiraju malen, ali značajan dio UV zračenja) rezultiralo je smanjenjem UV zaštite. Mercerizacijom se struktura pamuka mijenja, što pomaže apsorpciju UV zračenja i remisiju s površine sjajnog vlakna pa se zaštita povećava na izvrsnu zaštitu ($UPF_{SM} = 65,02$). Mercerizacijom i obradom

postiže vrlo dobra zaštita na sirovom pamuku ($UPF_{SZ} = 27,54$) i izvrsna na merceriziranom pamuku. Dodatkom zeolita u mercerizaciji također se povećava UV zaštita na izvrsnu ($UPF_{SZM} = 80,51$). Uzrok tome je djelomično skupljanje pletiva kao i povećanje površinske mase jer se na taj način smanjuje transmisija UV zračenja. Osim toga zeolit doprinosi i dodatnom

nanočesticama zeolita klinoptilolita dodatno se povećava UV zaštita, koja je nešto izraženija kod uzoraka kod kojih je zeolit dodan u mercerizacijsku kupelj. Impregnacijom nanočesticama zeolita

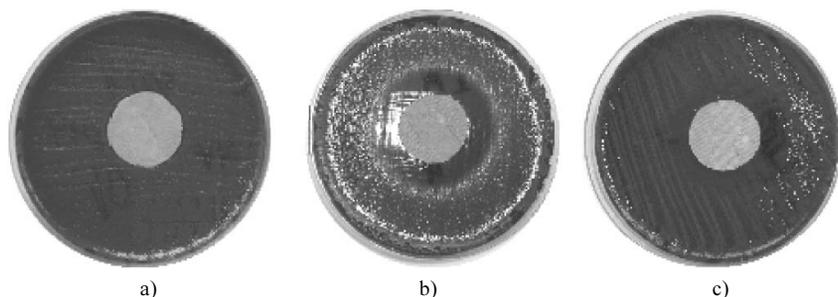
zeolita zaštita se znatno povećava te se postiže vrlo dobra zaštita na sirovom pamuku ($UPF_{SZ} = 27,54$) i izvrsna na merceriziranom pamuku. Dodatkom zeolita u mercerizaciji također se povećava UV zaštita na izvrsnu ($UPF_{SZM} = 80,51$). Uzrok tome je djelomično skupljanje pletiva kao i povećanje površinske mase jer se na taj način smanjuje transmisija UV zračenja. Osim toga zeolit doprinosi i dodatnom

raspršenju zračenja, što također doprinosi povećanjem UV zaštite. U većini slučajeva dodatna obrada azalidom smanjuje UV zaštitu, ali je ona još uvijek viša nego na sirovom uzorku. Dodatkom nanočestica zeolita tijekom i nakon mercerizacije ima vrlo dobru, odnosno izvrsnu zaštitu ($UPF_{SMZA} = 34,40$; $UPF_{SZMA} = 49,21$). Važno je istaknuti da se izvrsna UV zaštita obradom sirovog pamuka zeolitom pranjem dodatno povećava.

Iako je azalid pokazao neznatno smanjenje UV zaštite, njegova visoka učinkovitost u antimikrobnoj zaštiti još se jednom pokazala nezamjenjivom. Izmjerene vrijednosti jasno pokazuju blokadu mikroorganizama prema pamučnom pletivu. U tab.5 i na sl.7 prikazani su rezultati antimikrobnog testa modificiranom metodom od AATCC TM 147-1998 i AATCC TM 100-1999 na djelovanje Gram-pozitivne, *Staphylococcus aureus* i na Gram-negativne, *Klebsiella pneumoniae* bakterije.

Tab.5 Antimikrobna aktivnost sirovih i bijeljenih pamučnih pletiva nakon modifikacije, dodatne obrade azalidom i 3 ciklusa pranja na Gram-pozitivne *Staphylococcus aureus* i Gram-negativne *Klebsiella pneumoniae* bakterije

Uzorak	<i>Staphylococcus aureus</i>						<i>Klebsiella pneumoniae</i>					
	neobrađen		obrađen azalidom		nakon 3 pranja		neobrađen		obrađen azalidom		nakon 3 pranja	
	d [mm]	f	d [mm]	f	d [mm]	f	d [mm]	f	d [mm]	f	d [mm]	f
S	24	1,00	37	1,54	35	1,46	24	1,00	27	1,13	25	1,04
SM	24	1,00	39	1,62	37	1,54	24	1,00	30	1,25	29	1,21
SZ	24,5	1,02	44	1,83	42	1,75	24	1,00	39	1,62	35	1,46
SZM	33	1,38	47	1,95	45	1,88	24	1,00	39	1,62	34,5	1,44
SMZ	34,5	1,44	46	1,91	41	1,71	24	1,00	38,5	1,60	34,5	1,44
B	24	1,00	38	1,58	36	1,50	24	1,00	28	1,16	26	1,08
BM	24	1,00	38,5	1,60	37	1,54	24	1,00	28,5	1,18	26,5	1,10
BZ	24,5	1,02	39	1,62	37,5	1,56	24	1,00	29	1,20	27	1,13
BZM	33,5	1,40	48,5	2,02	46,5	1,94	24	1,00	42,5	1,77	39	1,62
BMZ	35	1,46	48	2,00	46	1,92	24	1,00	42	1,75	38	1,58



Sl.7 Fotografije antimikrobnog testa: a) bez zaštite, b) antimikrobna zaštita na Gram-pozitivnu *Staphylococcus aureus* i c) antimikrobna zaštita na Gram-negativnu *Klebsiella pneumoniae*

Obrada azalidom rezultirala je visokim stupnjem antimikrobne zaštite, dok pletiva obrađena zeolitom pružaju antimikrobnu zaštitu samo na Gram-pozitivni *Staphylococcus aureus*. Predobradama, obradama i modifikacijom povećava se površina adsorpcije. Stoga je uočljiv i porast antimikrobne zaštite u svakom koraku multifunkcijskog oplemenjivanja u ovom radu. Važno je naglasiti da dodatak nanočestica zeolita, bez obzira da li impregnacijom ili tijekom mercerizacije, znatno povećava površinu adsorpcije te je obradom azalidom antimikrobna zaštita najveća. To je pokazalo izrazito sinergističko djelovanje nanočestica zeolita klinoptilolita i azalida. Nakon provedena 3 ciklusa pranja, uzorci obrađeni azalidom pokazali su postojanost.

4. Zaključak

Mercerizacijom pamučnog pletiva dolazi do skupljanja, a zbog toga i do povećanja površinske mase i debljine pletiva. Pamučno pletivo oplemenjeno nanočesticama prirodnog zeolita kao i dodatna obrada azalidom ne pokazuje znatnu promjenu površinske mase i skupljanje pletiva.

Bjelina sirovog pamučnog pletiva obradom sa zeolitom raste, dok kemijski bijeljenog pada zbog prirodnog zelenkasto-žutog obojenja zeolita.

Obradom azalidom ne mijenjaju se vrijednosti bjeline i požućenja gotovo kod svih uzoraka pamučnog

pletiva. Analogno povećanju bjeline smanjuje se požućenje.

Sirovo pamučno pletivo ne pruža UV zaštitu. Bijeljenjem se UV zaštita pletiva smanjuje, dok se mercerizacijom i obradom nanočesticama zeolita ona znatno povećava. Uzrok tome je skupljanje pletiva, pri čemu se smanjuje transmisija UV zračenja te raspršenje zračenja s hrapave površine pletiva na koju su adsorbirane nanočestice zeolita.

Obrada azalidom smanjuje UV zaštitu, ali je azalid zato nezamjenjiv u antimikrobnoj zaštiti pamuka. Nanočestice prirodnog zeolita i azalida pokazuju izrazito sinergističko djelovanje u antimikrobnoj zaštiti tekstila.

Pamučna pletiva obrađena zeolitom i azalidom postojana su na pranje.

Literatura:

- [1] Jayaraman S. et al: Preface, Intelligent Textiles for Personal Protection and Safety, IOS Press, Amsterdam (2006), I
- [2] Grancarić A.M. et al: Antimicrobial Protection of Pretreated Cotton, Proceedings of 6th Autex 2006 World Textile Conference, North Carolina University, College of Textiles, Raleigh NC (2006) 100-106
- [3] Breck D.W.: Crystalline Molecular Sieves, Journal of Chemical Education 41 (1964) 678-689
- [4] Hecht K., E. Hecht-Savoley: Siliziummineralien und Gesundheit, Schibri-Verlag, Berlin – Milow, 2007

- [5] Perić J. et al: The sorption equilibria in natural zeolite – aqueous solutions systems, Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Amsterdam ; London, Elsevier, 2001
- [6] Čurković L. et al: Metal ion exchange by natural and modified zeolites; Water research 31 (1997) 6, 1379-1382
- [7] <http://www.megamin.hr/technology.htm>, pristup 10.6.2007.
- [8] Ivković S. i sur.: Dietary Supplementation with the Tribomechanically Activated Zeolite Clinoptilolite in Immunodeficiency, Advances in Therapy, 21 (2004) 2, Health Communications Inc., Deerfield Beach, Florida, SAD, 135-147
- [9] Pavelić K. et al: Immunostimulatory effect of natural clinoptilolite as a possible mechanism of its antimetastatic ability, Journal of Cancer Research and Clinical Oncology 128 (2002) 1, 37-44
- [10] Grce M., K. Pavelić: Antiviral properties of clinoptilolite, Microporous and Mesoporous Materials 79 (2005) 165-169
- [11] Grancarić A.M. et al: Activated Natural Zeolite on Textiles for Protection and Therapy, Proceedings of ITMC 2007, (ur. V. Končar), Casablanca, Maroko; ENSAIT, Roubaix, Francuska (2007) 46-56
- [12] Euremica Environmental Ltd: Application for Approval of Clinoptilolite, Regulation (EC) No. 258/97 of European Parliament and of the Council of 27th January 1997 Concerning novel food and novel food ingredients
- [13] Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša, ur. Tišma, S., Filipan, T., Farkaš, A., STIH, Zagreb 2007.
- [14] Žarković N. et al: Anticancer and Antioxidative Effects of Micro-nized Zeolite Clinoptilolite, Anticancer Research 23 (2003) 2B, 1589-1596
- [15] ...Megamin; www.hic.hr/dom/357/dom14.htm, pristup 10.6.2007.
- [16] Grancarić A.M. et al: Nanoparticles of Zeolite in the Future Textile Finishing, Proceedings of

- Futurotextiles Conference, EN-SAIT, Lille (2006) 147-153
- [17] Grancarić A.M. et al: UV Protection of Pretreated Cotton - Influence of FWA's Fluorescence, *AATCC Review* **6** (2006) 4, 40-46
- [18] Grancarić A.M. et al: Micro and Nanoparticles of Zeolite for the Protective Textiles, *Proceedings of 7th AUTEX Conference - From Emerging Innovations to Global Business*, Tampere University of Technology (2007) Tampere
- [19] Grancarić A.M. i sur.: Tribomehanički aktivirani prirodni zeolit (TMAZ) u površinskoj modifikaciji poliesterske tkanine, *Polimeri, časopis za plastiku i gumu* **28** (2007.) 4, 221-224
- [20] Grancarić A.M. i sur.: UV zaštita nanočesticama zeolita na modificiranoj poliesterskoj tkanini, *Proceedings of 6th International Scientific Conference on Production Engineering – RIM 2007*, University of Bihać, Faculty of Technical Engineering, Bihać (2007.) 200-201
- [21] Reinert G. et al: UV Protecting Properties of Textile Fabrics and their Improvement, *Textile Chemists and Colorists* **29** (1997) 12, 36-43
- [22] Algaba I. et al: Influence of Fiber Type and Fabric Porosity on the UPF of Summer Fabrics, *AATCC Review* **4** (2004) 2, 26 – 31
- [23] Tarbuk A. i sur.: Zaštita od ultraljubičastog zračenja površinski modificiranom poliesterskom tkaninom; *Tekstil* **55** (2006.) 8, 383-394
- [24] Ballow C.H., G.W. Amsden: Azithromycin: the First Azalide Antibiotic, *The Annals of Pharmacotherapy* **26** (1992) 10, 1253-1261
- [25] Puljiz I. et al: Chlamydia pneumoniae and Mycoplasma pneumoniae pneumonia: Comparison of clinical, epidemiological characteristics and laboratory profiles; *Epidemiology and Infection* (0950-2688) **134** (2006) 3, 548-555
- [26] AATCC TM 147-1999, Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method, AATCC, Research Triangle Park, NC
- [27] AATCC TM 100-1999, Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment of, AATCC, Research Triangle Park, NC
- [28] <http://www.tnn.com.cn/English>
- [29] Australian/New Zealand Standard AS/NZS 4399:1996 - Sun Protective Clothing: evaluation and classification, Sydney, New South Wales: Standards Australia Internat. Ltd

SUMMARY

Active Multifunctional Cotton Treated with Zeolite Nanoparticles

A.M. Grancarić, L. Marković, A. Tarbuk

Natural zeolites are aluminosilicate crystals with unique absorption and catalyst properties. In medicine they are attributed antitumor, antiallergic, antiseptic, antireumatic and other properties. They also exert a strong influence on blood circulation improvement. Addition of zeolite nanoparticles in different textile pre-treatment and treatment phases is a novelty in textile finishing for multifunctional protection effects. Zeolites make a contribution to UV protection since they disperse UV radiation unlike other agents which absorb it and prevent their transmission. If zeolites are added to azalides in textile finishing, they increase their efficacious antimicrobial action. The paper describes cotton knitted fabric mercerized and bleached with addition of activated zeolite, clinoptilolite nanoparticles and treated with azalide to achieve multifunctional protection. Clinoptilolite was added into baths for cotton pretreatment, treatment and modification. Properties of the treated cotton were determined by international standards (EN, ISO, AS/NZS, AATCC).

Key words: cotton, zeolite, multifunctional protection effects

University of Zagreb, Faculty of Textile Technology

Department of Textile Chemistry and Ecology

Zagreb, Croatia

e-mail: amgranca@tff.hr

Received June 27, 2007

Aktive multifunktionelle Baumwolle ausgerüstete mit Zeolith-Nanopartikeln

Natürliche Zeolithe sind Aluminiumsilikat-Kristalle mit der einzigartigen Absorption und Katalysator-Eigenschaften. In der Medizin werden ihnen antikanzerogene, antiallergische, antiseptische, antirheumatische und andere Eigenschaften zugeschrieben. Sie bewirken auch die Besserung der Blutzirkulation. Die Zugabe von Zeolith-Nanopartikeln in verschiedenen Vorbehandlungs- und Textilbehandlungsphasen ist eine Neuheit in der Gewebeveredlung zur Erzielung der multifunktionellen Schutzwirkungen. Zeolithe leisten einen Beitrag zum UV Schutz, da sie die UV-Strahlung zerstreuen, im Gegensatz zu anderen Mitteln die es absorbieren und ihre Übertragung verhindern. Wenn Zeolithe zu Azaliden während der Textilveredlung zugegeben werden, vergrößern sie ihre wirksame antimikrobielle Wirkung. Der Artikel beschreibt eine Baumwollmaschenware, die merzerisiert und unter Zugabe von aktivierten Zeolith-Klinoptilolith-Nanopartikeln gebleicht und mit Azaliden behandelt wurde, um multifunktionelle Schutzwirkung zu erzielen. Klinoptilolith wurde in Flotten zur Vorbehandlung, Behandlung und Modifizierung zugegeben. Die Eigenschaften der behandelten Baumwolle wurden durch internationale Normen (EN, ISO, AS/NZS, AATCC) bestimmt.