

Ultrazvučna priprema sol-gel procesa nanašanja nanočestica na polimere

Iva Samaržija, mentori: doc. dr. dr. sc. Iva Rezić i doc. dr. sc. Maja Somogyi Škoc

Sažetak: Materijali celuloze modificirani nanočesticama metala i metalnih oksida tehnološki su značajni materijali zbog izuzetno zanimljivih svojstava kao što su njihova izvrsna antibakterijska i antimikrobna svojstva, otpornost na vodu te razna druga zaštitna svojstva. Stoga se premazi s Ag, ZnO, TiO₂ i drugim nanočesticama mogu naći u tkanim i netkanim celuloznim materijalima kao što su geotekstili, zaštitna odjeća, sportska odjeća, ambalaža za hranu i unutarnje tkanine za automobile.

Ovo istraživanje predstavlja razvoj metode ultrazvučne pripreme materijala i ekstrakcije nanočestica sa celuloznih materijala modificiranih sol-gel postupkom radi dobivanja antimikrobnih tekstila.

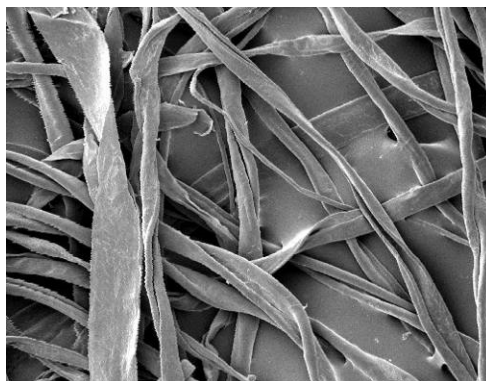
Ključne riječi: nanočestice, sol-gel proces, polimeri

1. UVOD

Nanočestice metalnih oksida daju izvrsnu antibakterijsku i antimikrobnu zaštitu te pružaju otpornost na vlagu i razna druga svojstva. Naročito su čestice srebra i cinkovog oksida izrazito snažni antimikrobni reagensi. Stoga se celulozni materijali s premazima nanočestica Ag i ZnO mogu naći u različitim tkanim i netkanim celuloznim materijalima kao što su geotekstili, zaštitna odjeća, sportska odjeća, ambalaža za hranu i unutarnja tkanina za automobile. Izvanredna antimikrobna aktivnost nanočestica ZnO koja prima značajan globalni interes rezultat je vrlo malih promjera nanočestica koje su daleko ispod raspona dimenzija mikroorganizama.

Štoviše, nanočestice ZnO imaju povećanu specifičnu površinu koja rezultira povećanom površinskom reaktivnošću čestica koje stvaraju ZnO materijale s fotooksidacijskim i fotokatalitičkim učincima na kemijske, fizikalne i biološke vrste. Mnogi istraživači istražuju antibakterijska svojstva ZnO i Ag nanočestica i njihovih formulacija. Nedavna istraživanja pokazala su da nano-veličine ZnO mogu djelovati i na mikroorganizme gdje ulaze unutar stanice. ZnO i Ag nanočestice pokazale su antimikrobne učinke na različite mikroorganizme, uključujući Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije, kao i na spore koje su inače otporne na visoke temperature i visoki tlak.

Pamuk je u osnovi najzastupljenije i najviše upotrebljavano prirodno vlakno koje izrasta iz sjemenke istoimene biljke. Iz jedne sjemenke izrasta oko 2000 do 7000 vlakana, a svako vlakno je jedna stanica, zbog čega se vlakna ubrajaju u jednostanična vlakna. Karakterističnog je oblika blago uvijene vrpce širine 12 do 20 μm, a duljina mu varira između 10 i 60 mm (slika 1.) [1].



Slika 1. Mikroskopski prikaz pamučnog vlakna [3]

Pamuk je fino, mekano i podatno vlakno u pravilu bijele i blijedo žućkaste boje.

Svrstava se u vlakna srednje čvrstoće (3-5 cN / dtex) koja se povećava u mokrom stanju. (3,3-6 cN / dtex). Dobre je istezljivosti (15-25 % pri prekidu) i savitljivosti [1].

Pamučno vlakno je prirodno celulozno vlakno biološki složene građe, kemijski je pretežito građeno od celuloze (90-96 % prema težini vlakna) [4].

Pored celuloze u vlaknu su u manjoj količini prisutne tvari kao što su pektini, voskovi, organske kiseline, proteini i minerali koji se nalaze u vanjskom dijelu vlakna. Postotni udio tih raznovrsnih tvari je različit u pojedinim vrstama pamuka što ovisi o brojnim faktorima kao što su klimatski čimbenici, sastav tla, primijenjene agrotehničke mjere tijekom uzgoja biljaka [2].

Voskovi sadrže masne kiseline i estere ugljikovodika s 24 do 30 C- atoma. Pektini se sastoje od poligalakturonske kiseline i njezinih Ca-, Mg-, ili Fe- soli. Mineralne tvari su Ca, K, Mg i Na. Vlakno uz sve navedeno u sebi sadrži i vlagu [2]. U tablici 1. navedeni su podaci o udjelu raznih tvari u sirovom pamuku [2].

Tablica 1: Kemijski sastav pamučnog vlakna [2]

Tvar	Udio, % mas.
Celuloza	82 do 89
Apsorbirana vlaga	7 do 10
Pektini	0,6 do 1,1
Proteini	1,0 do 1,8
Organske kiseline	0,5 do 0,9
Voskovi	0,4 do 0,9
Ostalo	1,0
Mineralne tvari i pepeo	0,6 do 1,5

2. NANOTEHNOLOGIJA

Nanotehnologija se temelji na spoznaji da čestice veličine manje od 100 nm daju nanomaterijalima i nanostrukturama koje izgrađuju nova svojstva i mijenjaju način na koji se ponašaju. Nanotehnologiju možemo definirati kao:

„Osmišljavanje, karakterizaciju, proizvodnju i primjenu materijala, naprava i sustava kontrolom oblika i veličine na nanoskali (gdje nanoskala podrazumijeva područje veličina od 1 do 100 nm)“.

„Kreiranje funkcionalnih materijala, naprava i sustava kroz kontrolu materijala na nanometarskoj skali (1-100 nm) te iskorištavanje novih fenomena i svojstava (fizikalnih, kemijskih i bioloških) koji se javljaju pri ovim dimenzijama“.

„Istraživanje i razvoj tehnologije na atomskoj, molekularnoj ili makromolekularnoj razini zbog temeljnog razumijevanja fenomena i materijala na ovoj skali veličina i zbog kreiranja i korištenja struktura, uređaja i sustava koji imaju nova svojstva i funkcije upravo zbog svoje male veličine“.

„Nanotehnologija je smišljanje sićušnih naprava za prikupljanje enormne količine novca“ [23].

Posljednjih nekoliko godina prefiks *nano* pokazao se presudnim za niz pozitivnih i negativnih uporaba proizvoda koji sadržavaju nanočestice. Nanočestice na neki način postaju „trend“ čemu svjedoče brojna istraživanja, znanstveni časopisi sa mnogobrojnim nanootkrićima, patentni uredi koji su preplavljeni nanotehničkim rješenjima te mnogobrojni simpoziji i konferencije o nanopodručju koji se održavaju diljem svijeta [5].

Prefiks *nano* znači faktor 10^{-9} i može se primijeniti na vrijeme (nanosekunde), volumen (nanolitar), masu (nanogram) ili duljinu (nanometar). U svakodnevnoj uporabi nano se odnosi na duljinu, a nanoskala u pravilu podrazumijeva duljinu od atomske razine (oko 0,1 nm do 100 nm) [5].

Nanočestice su općenito „superfine“ čestice veličine od 1 nm do 1 mikrona, odnosno umanjene čestice nekog elementa koje su zadržale sva svojstva nekog elementa, ali i poprimile neka posebna svojstva [8].

Nanočestice su vrlo reaktivne zbog svoje velike površine i mogu pokazivati jedinstvenu bioraspodjelu određenu veličinom. Svojstva nanočestica koja treba uzeti u obzir pri procjeni opasnosti su veličina, oblik, aglomeracijsko stanje, topljivost, površinska svojstva (veličina površine, naboj) [5].

Područje nanotehnologije može se podijeliti na tri dijela. U prvu skupinu pripadaju *nanomaterijali*. To su jednokomponentni ili višekomponentni materijali kod kojih je barem jedna dimenzija komponente u rasponu između 0,1 i 100 nm. Toj skupini pripadaju nanočestice, nanovlakna, nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine.

Drugu skupinu čine *nanoolati*. To su alati i tehnike za sintezu nanomaterijala, manipuliranje atomima i proizvodnju struktura za uređaje te za mjerenja i karakterizaciju materijala i uređaja na nanoskali.

Treći dio pripada *nanouređajima*. To su naprave na nanoskali važne u mikroelektronici i optoelektronici [6].

Razlikujemo i dvije vrste nanostrukture kada se razmatra utjecaj nanotehnologije na okoliš i na zdravlje svih živih organizama. Prvoj skupini pripadaju nanokompoziti, nanostrukturirane površine i nanokomponente (elektroničke, optičke, senzori) u kojima su nanočestice uključene u materijal ili uređaj (fiksne nanočestice).

Drugoj skupini pripadaju slobodne nanočestice, koje su prisutne u pojedinim fazama proizvodnje ili uporabe kao individualne nanočestice. Smatra se da najveći problem predstavljaju izolirane, slobodne čestice, što ne znači da ne treba biti oprezan i s proizvodima u kojima su integrirane nanočestice.

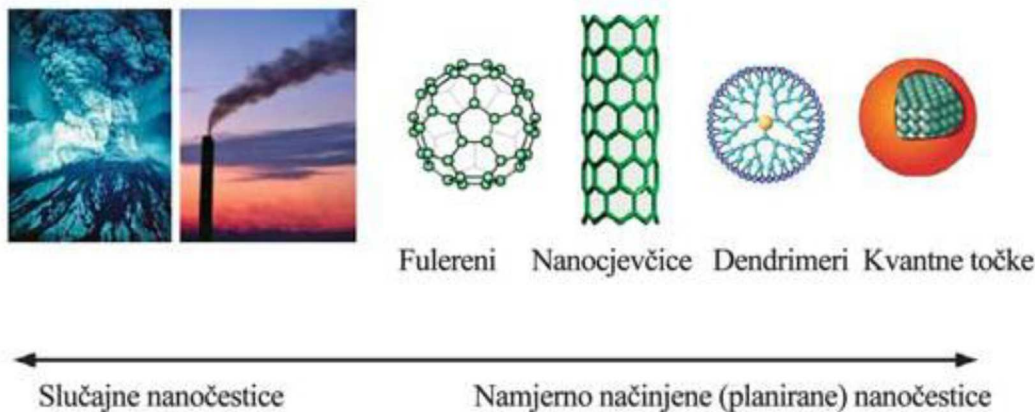
Prema nastanku, nanočestice se mogu podijeliti u dvije skupine: namjerno načinjene (tehničke, planirane, krojene) nanočestice i slučajne (nenamjerno načinjene) nanočestice. Namjerno načinjene nanočestice, kao što su kvantne točke i dendrimeri (slika 2) stvorene su radi iskorištavanja svojstava inherentnih nanorazini (vodljivost, spektralna svojstva, bioraspodjela itd).

Nenamjerno načinjene nanočestice mogu potjecati od antropogenih izvora

(izgaranjem goriva) ili iz prirodnih izvora (npr. čestice nastale tijekom šumskih požara, erupcije vulkana i sl.).

Neke čestice poput fulerena ili ugljikovih nanocjevčica

mogu pripadati i jednoj i drugoj skupini [7].



Slika 2. Primjeri slučajnih i namjerno načinjenih nanočestica [7]

Nanočestice i nanomaterijali imaju veliku primjenu u elektronici, fizici, dizajnu materijala, upotrebljavaju se kao senzori, katalizatori, a sve više i u biomedicini. Čestice na nanoskali (najčešće 0,1–100 nm) imaju drugačija, tj. bolja ili potpuno nova optička, elektronska, magnetska, površinska i mehanička svojstva. Npr. feri- i feromagnetne čestice smanjenjem dimenzija do nanometarskih veličina postaju superparamagnetne. Superparamagnetne čestice ne zadržavaju magnetizaciju nakon uklanjanja magnetskog polja, a istodobno imaju magnetska svojstva slična feromagnetnim tvarima, što omogućuje njihovu primjenu u biomedicini.

Drugi razlog za sintezu nanočestica je u dimenzijama nužnim za pojedinu primjenu;

npr. za biomedicinsku primjenu potrebno je da su čestice manje od 100 nm

(optimalno 6–15 nm) da bi mogle proći kroz kapilare i da ne budu uklonjene od makrofaga te da su uniformne (čestice uske distribucije po veličini).

Mikroemulzije su izuzetno pogodan medij za sintezu nanočestica zbog termodinamičke stabilnosti, velike topljivosti i polarnih i nepolarnih komponenti, kao i zbog mogućnosti kontrole veličine, disperznosti i morfologije sintetiziranih nanočestica.

Nanočestice metala imaju raznovrsnu primjenu kao katalizatori, senzori, ferrofluidi i dr. Dobivaju se redukcijom metalnog kationa ili miješanjem dviju mikroemulzija (jedna sadrži otoplenu metalnu sol, a druga otopljeni reducent) ili izravnom redukcijom metalnih kationa vodikom (koja je za većinu metala spora), natrijevim borhidridom, topljivim hidrazin hidratom ($N_2H_4 \cdot 2H_2O$) ili hidrazin diklorovodikom ($N_2H_4 \cdot 2HCl$).

Brojni konvencionalni postupci dorade ne osiguravaju trajne efekte na tekstilnim materijalima i njihova funkcionalnost se često gubi nakon procesa pranja ili nošenja. Ove probleme možemo riješiti primjenom nanočestica metala i oksida metala koji se efikasnije vežu za površinu tekstilnih vlakana zahvaljujući velikoj površini i povećanoj selektivnoj reaktivnosti prema različitim funkcionalnim grupama. Osim toga, razvijeni postupci za sintezu nanočestica definiranih karakteristika površine pružaju mogućnost kontrole mehanizma interakcije između čestica i površine vlakna. Nanošenjem nanočestica na tkaninu ne narušava se njen opip. Primjena nanotehnologije u tekstilnoj industriji prvi put je komercijalno realizirana u kompaniji Burlington, gdje je proizveden Nano-Tex® materijal [10].

Obradom tekstilnih materijala nanočesticama metala i oksida metala postižu se razni efekti kao što su UV-zaštita, antistatička svojstva, otpornost na gužvanje i antimikrobna zaštita [11].

U novije vrijeme se ispituju upotrebe nanočestica TiO_2 za tzv. „samočišćenje“ tekstilnih materijala, za komercijalnu primjenu u kozmetičkim proizvodima, za razvoj netoksičnosti i stabilnosti na visokim temperaturama, postojanost na UV zrake, statički elektricitet, otpornost na gužvanje. Kao antimikrobna sredstva za obradu tkanina koriste se nanočestice TiO_2 , ZnO i Ag . Nanočestice srebra su se pokazale kao najefikasnije antimikrobno sredstvo u proizvodnji biomedicinskog tekstila [12].

Srebro (Ag)

Srebro je bijel, sjajan i plemenit metal koji ima najvišu električnu i toplinsku vodljivost, visoku reflektivnost (osobito u infracrvenom i vidljivom dijelu spektra) i veliku otpornost prema koroziji. Njegova velika otpornost prema koroziji objašnjava se prvo njegovom visokom elektropozitivnošću, a manje stvaranjem zaštitnog sloja na površini metala. Zbog prilično visokog standardnog potencijala srebro se ne otapa u neoksidirajućim kiselinama ali se otapa u dušičnoj i vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini. Najvažniji spojevi srebra su: srebrovi (I) halogenidi, srebrov (I) nitrat (AgNO_3), srebrov (I) oksid [14].

Tisućama godina srebro je prisutno u ljudskoj upotrebi; koristilo se za izradu nakita, posuđa, novca, fotografija i eksploziva, a njegovi spojevi su od srednjeg vijeka stavljeni na rane i opekotine da bi bolje zacijelile te su korišteni umjesto antibiotika sve do Prvog Svjetskog rata. Srebro je oduvijek poznato po svojim antimikrobnim svojstvima te i danas ima značajnu primjenu u medicini. Antimikrobno djelovanje imaju i drugi teški metali osim srebra no srebro jedino nije otrovno. Jedina posljedica prevelikog unosa srebra u organizam je obojenost kože koja nije štetna.

Sa razvojem nanotehnologije povećava se i interes za nanočestice srebra. One pokazuju izuzetna fizička i kemijska svojstva kao i odličnu biološku aktivnost. Njihova prednost u odnosu na klasično srebro je velika aktivna površina koja im omogućava bolji kontakt i efikasniju interakciju sa mikroorganizmima zbog čega lakše prodiru u bakterijske stanice i time se povećava njihovo antibakterijsko djelovanje [13].

Nanočestice srebra imaju široku primjenu u svakodnevnom životu te i za specifične namjene te se procjenjuje da su ostvarile najviši nivo komercijalizacije u odnosu na druge nanomaterijale. Upotrebljavaju se u izradi uniformi medicinskog osoblja, materijala za njegu pacijenata, za kirurške instrumente i proteze, u svakodnevnoj primjeni za osvježivače prostora, deterdžente za pranje rublja, pročišćivače vode za piće, boje za farbanje zidova. U tekstilnoj industriji koriste se za proizvodnju odjeće za specijalne namjene; sportske opreme, ali i odjeće za svakodnevnu upotrebu; čarape i donje rublje [12].

Postoje brojna istraživanja o primjeni nanočestica srebra na tekstilne materijale i ona su još uvijek aktualna. Dosadašnja istraživanja su pokazala da tekstilni materijal obrađen nanočesticama srebra pokazuje izuzetno dobra antibakterijska i antifungalna svojstva te je antimikrobna aktivnost nanočestica srebra dokazana na pamučnom, poliesterskom, poliamidnom, vunenom i polipropilenskom tekstilnom materijalu [12].

Cinkov oksid (ZnO)

Cinkov oksid (ZnO) je u prirodi jako rasprostranjen i često se koristi u svakodnevnom životu. To je najznačajniji spoj cinka i amfoteran je u prirodi ako se nalazi kao mineral cinkit u obliku heksagonalnih kristala. Pri sobnoj temperaturi je bijeli amorfan prah i upotrebljava se kao uljana boja (cinkovo bijelilo) koji zagrijavanjem reverzibilno postaje žut, a žaren s kobaltovim (II) oksidom daje Rinamanovo zelenilo. Cinkov oksid se izdvaja kao jedan od najznačajnijih materijala u tehnološkom smislu, zahvaljujući nekim od svojih osnovnih fizičko-kemijskih svojstava (Tablica 2) [16].

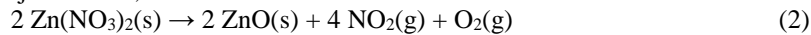
Tablica 2: Najbitnija fizičko-kemijska svojstva cinkovog oksida [16]

Cinkov oksid (ZnO)	
Formula	ZnO
Molekulska masa	81,408 g/mol
Gustoća	5,606 g/cm ³
Kristalna struktura	Heksagonalna
Agregatno stanje	Čvrsto
Točka taljenja	1975 °C
Točka vrenja	2360 °C

Svojstva cinkovog oksida ovise o metodi dobivanja, a lako nastaje izgaranjem cinkove pare u struji zraka:



Može se dobiti i zagrijavanjem nitrata, karbonata ili hidroksida:



Cinkov oksid je u vodi je netopljiv, ali se otapa i u kiselinama i u lužinama, odnosno ima amfoteran karakter.

Otapanjem u kiselinama nastaju odgovarajuće cink-soli :



Otapanjem u lužinama nastaju različiti hidroksocinkatni ioni:



ili

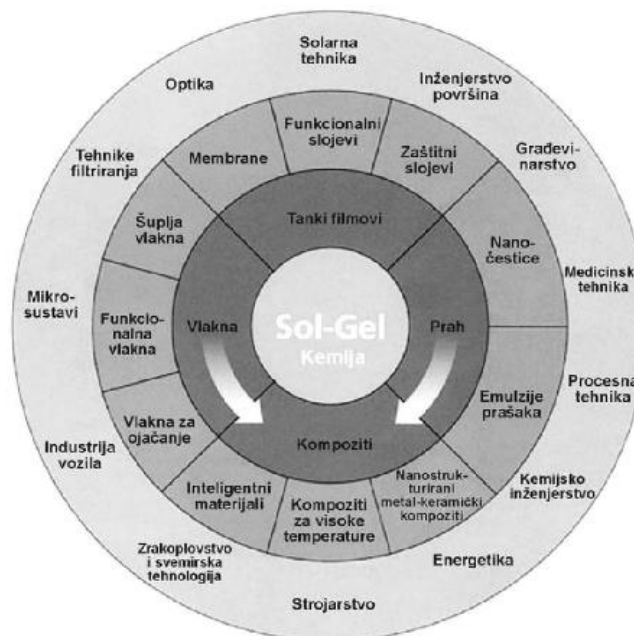


Cinkov oksid je uglavnom niske toksičnosti, ima adstringentno (skupljajuće), dermoprotektivno i antiseptičko djelovanje. Efikasno je sredstvo u borbi protiv bakterija kao što su stafilokok ili streptokok. Ima veliku sposobnost apsorpcije ultraljubičastih i rendgenskih zraka. Koristi se kao pomoć kod herpesa, ekcema, impetiga i pruritisa. Upotrebljava se u proizvodnji automobilskih guma, u medicini pri liječenju rana i kožnih bolesti, u kozmetici za sapune, pudere i depilatore, farmaceutici za masti i paste, tekstilnoj industriji i sl. Vrlo je raširena i primjena cinkovog oksida u obliku nanočestica / nanopraška za sol-gel prevlake, za UV zaštitu, za antimikrobne prevlake, za transparentne prevlake koje apsorbiraju razna zračenja, za biocidnu zaštitu i sl. [24].

U odnosu na nanočestice srebra nanočestice cinkovog oksida imaju nekoliko prednosti kao što su niska cijena, bijela boja i sposobnost UV zaštite. Brojnim istraživanjima pokazalo se da nanočestice ZnO pružaju i dobra antibakterijska svojstva te se mogu se koristiti za ojačavanje polipropilena [15].

3. SOL-GEL PROCES

U današnje vrijeme je vrlo raširen jedan od drukčijih pristupa u površinskoj modifikaciji tekstilnih materijala. Riječ je o sol-gel postupku kojim se omogućuje stvaranje materijala u obliku prašaka, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala. Ima vrlo široku primjenu pa se koristi u različitim područjima kao što su kemijsko inženjerstvo, zrakoplovstvo, svemirska tehnologija, optika, strojarstvo i tekstilno inženjerstvo (slika 3) [17].



Slika 3. Primjena sol-gel postupka u različitim područjima [18]

Zbog svoje prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama (ispod 100 °C) sol-gel postupak je vrlo pogodan za stvaranje organsko-anorganskih hibridnih materijala. Na taj način se izbjegava raspad osjetljivih organskih sastojaka. Temeljna ideja istraživanja i razvoja organsko-anorganskih hibridnih materijala je postizanje kombinacije anorganskih i organskih dijelova na molekularnoj razini uz postizanje sinergijske kombinacije svojstva tipičnih za svaki sastavni dio [18].

Velike su mogućnosti koje pruža sol-gel postupak u osmišljavanju i stvaranju novih površinskih svojstava tekstilnih materijala. Neka od izabranih svojstava su prikazana u tablici 4.

Tablica 4: Utjecaj sol-gel postupka na svojstva tekstilija[17]

Sol-gel prevlake na tekstilu	
Tekstilna svojstva	pad tkanine udobnost opip mogućnost upijanja propusnost
Svojstva površine	vodo/uljeodbojnost otpornost na habanje (foto-)katalitička aktivnost funkcija barijere
Optička svojstva	boja fotokromatski efekt UV - apsorpcija
(bio-)aktivni sistemi	biocidne prevlake
Poboljšana svojstva	otpornost na toplinu magnetska svojstva električna vodljivost

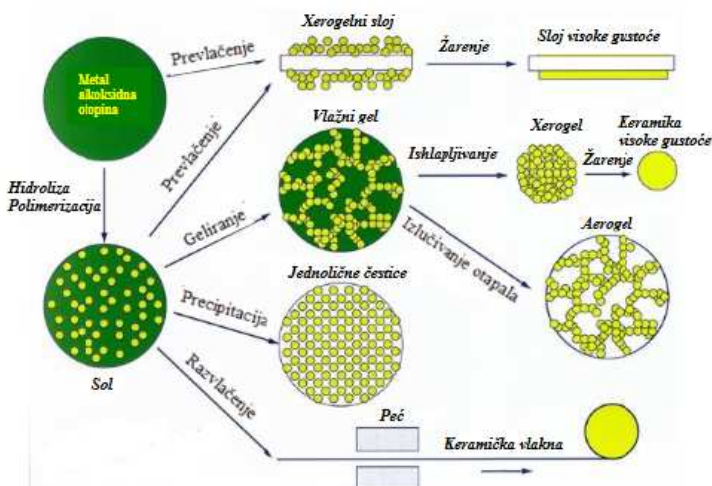
Kao što i samo ime implicira sol-gel postupak uključuje razvoj anorganskih mreža kroz formiranje koloidne otopine (sol) i geliranje sola u obliku mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Koloidna otopina (sol) predstavlja otopinu koja sadrži vrlo sitne čestice, promjera od 1 nm do 1 μm, koje su jednoliko suspendirane u tekućini.

Gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini, pri čemu nastaje želatinasti materijal krući od sola [25].

Za opisivanje sol-gel postupka na funkcionalnoj razini važne su tri reakcije:

- hidroliza,
- kondenzacija alkohola
- kondenzacija vode (slika 4).

Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator pri čemu nastaje neprekinuta trodimenzijska metaloksidna mreža [21].



Slika 4. Shema sol-gel postupka

U reakcijama hidrolize sa dodatkom vode, zamjenjuje se alkoksidna skupina (OR) sa hidroksilnom skupinom (OH). Kondenzacija uključuje Si-OH skupinu proizvodeći vezu Si-O-Si, pri čemu nastaje nusprodukt voda, gdje je Si metal koji sudjeluje u reakciji. Čimbenici kao što su pH vrijednost, molarni omjer H₂O / Si i katalizatori mogu prisiliti završetak hidrolize prije nego počinje kondenzacija.

Kako broj Si-O-Si veza raste, individualne molekule ugrađuju se u zajednički nagomilani sol (koloidna otopina). Polimerizacijom se dalje čestice sola međusobno formiraju u mrežu i nastaje gel.

Gel faza u sol-gel postupku se opisuje kao trodimenzionalni kruti kostur koji je okružen tekućom fazom. Tekuća i kruta faza su kontinuirane i koloidnih (nanometarskih) dimenzija. Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg hlapivi spojevi (voda, alkohol), pod utjecajem visoke temperature izlaze iz gela (nastaje tzv. kserogel) i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija [21]. Ovaj postupak pruža mogućnost industrijske primjene nanošenja tankih prevlaka na različite podloge.

Sol-gel postupak pripreme tankih oksidnih prevlaka ima mnoge *prednosti*:

- visoka čistoća prekursora,
- visoka homogenost prevlake,
- niska temperatura postupka,
- nije potrebna upotreba vakuuma,
- niska cijena,
- dobivanje vrlo glatke prevlake,
- visoka prilagodljivost i izvedivost,
- dobivanje jednolike debljine prevlaka,
- mogućnost prevlačenja velikih površina

Uz brojne prednosti, sol-gel postupak u primjeni pokazuje i neke *nedostatke*:

- visoke cijene sirovina,
- složene reakcije hidrolize i kondenzacije (osjetljivost na uvjete pripreme),
- način i vrsta miješanja smjese
- veliko skupljanje tijekom procesa,
- zaostale fine pore,
- zaostale hidroksidne skupine,
- zaostaci ugljika,
- dugotrajan proces [17].

4. ULTRAZVUČNA OBRADA

Ultrazvuk je titranje materijalnih čestica frekvencija viših od 20 kHz (20 000 titraja u sekundi), koje se valno širi kroz tvar. Prema frekvenciji titranja i prosječnim slušnim mogućnostima ljudi mehaničko titranje dijelimo na *infraczvuk* (do 16 Hz), *zvuk* (16 Hz-20 kHz) i *ultrazvuk* (više od 20 kHz). Za titranje frekvencija viših od 1010 Hz koristi se naziv *hiperzvuk* [25].

Ultrazvuk ima vrlo veliku i značajnu primjenu u različitim područjima ljudske djelatnosti kao što su: medicina, ginekologija, hidroakustika, u industriji čišćenja i zavarivanja raznih proizvoda, npr. dijelova strojeva i instrumenata, medicinske opreme i staklenog pribora, filtera, optičkih leća, poluvodiča, raznih sklopova i ostalih elektroničkih elemenata, nakita i dr. Posljednjih 20-ak godina veliki razvoj i primjena prati se i u tekstilnoj industriji u preradbenim i doradbenim procesima u smislu poboljšanja tradicionalnih mokrih obrada te u procesima postizanja što učinkovitijeg pranja. Primjena ultrazvuka u takvim procesima i njegova učinkovitost naročito djeluju na smanjenje potrošnje vode, energije, vremena, količine nepoželjnih i štetnih kemikalija, čime smanjuju opterećenja otpadnih voda tvarima koje najčešće nisu razgradljive [26, 27]. Pored tzv. mokrih procesa obrade veliki je broj istraživanja o primjeni ultrazvuka na svojstva i modifikaciju različitih vrsta vlakana kako prirodnih tako i umjetnih, ispitivanjem promjene njihovih mehaničkih, dimenzijskih, sorpcijskih i fizikalno-kemijskih svojstava. Rezultati pokazuju pozitivan učinak ultrazvučne obrade bez značajnih narušavanja osnovnih svojstava ispitivanih vlakana ili pređa [28,29].

Istraživanja vezana za vunu posebno su aktualna u pogledu primjene ultrazvuka u procesima dorade vezanim uz smanjenje skupljanja vune usljed pustenja. Istraživanja su provedena obradama vune enzimima savinaze u sinergiji s ultrazvukom frekvencije snage 175 W, čime su postignuti značajni rezultati poboljšanja u vidu smanjenog skupljanja, a što je postignuto uništavanjem ljuski po površini vlakna [31]. Ultrazvuk kao pogodan medij u novije vrijeme primijenjen je u postupcima obrade viskoznih vlakana otopinom hitosana u ultrazvučnoj kupelji pri konstantnoj frekvenciji od 40 kHz.

Rezultati pokazuju da je takvom obradom došlo do promjene na razini kemijske i morfološke strukture vlakana bez promjena na vlažna svojstva.

U takvim uvjetima molekule hitosana kemijski reagiraju s površinom viskoznih vlakana, što je potvrđeno FTIR analizom.

Ovakva primjena svakako bi mogla imati značajnu primjenu u razvoju proizvoda vezanih uz područje medicine, tekstila, sporta, kozmetici i higijenskih proizvoda [30].

U okviru projekta „Ekološki aspekti svojstava vlakana i kvalitete tekstila“ skupina istraživača radila je na utvrđivanju utjecaja ultrazvuka frekvencije 30 kHz-a na razini vlakana odnosno u kojoj mjeri ultrazvuk djeluje na strukturu i svojstva različitih vrsta vlakana: od poliamidnih, aramidnih, polipropilenskih, celuloznih, vunениh, pri čemu su dobiveni rezultati koji ukazuju na opravdanost primjene ultrazvuka kao ekološki povoljnog medija koji pozitivno utječe na svojstva takvih vrsta vlakana. Pri tom se kod PA vlakna smanjila sklonost tih vlakana starenju djelovanjem UV zračenja bez značajnog narušavanja osnovnih mehaničkih svojstava [31]. Kod aramidnih vlakana (Kevlar) ultrazvučna obrada povoljno djeluje na smanjenje sklonosti starenju, a što je negativno svojstvo ovih vlakana [31]. Istraživanja o djelovanju ultrazvuka na termičko skupljanje vlakana od

PA6 i PA 6.6 te polipropilenskih vlakana pokazala su pozitivan učinak na polipropilenskim, a negativan na poliamidnim vlaknima[31]. Paul i sur. [28] te Valu i sur. [28] utvrdili su da se djelovanjem ultrazvuka u procesima bijeljenja i obrade celuloznih materijala s natrijevom lužinom mijenjaju parametri kristalne rešetke celuloze. S druge strane Pai i sur. [32] su utvrdili pozitivan učinak ultrazvučne obrade na vlačnu čvrstoću ugljikovih vlakana, a V. Ignjatović i sur. [32] su utvrdili da ultrazvučna obrada nema značajan utjecaj na mehanička svojstva te da ne oštećuje vlakna.

Pozitivni učinci utjecaja ultrazvuka na svojstva različitih vrsta tekstilnih vlakana i pređa potaknuli su i istraživanja u pogledu djelovanja ultrazvuka na svojstva pamučnih tkanina.

5. LITERATURNE REFERENCE

- [1] Čunko R.: Genetski modificiran Bt pamuk i globalne promjene u proizvodnji pamučnih vlakana, *Tekstil* **62** (1-2) 14-30 (2013.).
- [2] Čunko R., Andrassy M.: *Vlakna*, Zrinski d.d., ISBN 953-155-089-1, Čakovec, 2005.
- [3] Pamučno vlakno, , Preuzeto: 15.06.2017.
https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=cotton+under+microscope&hl=en&#imgsrc=6mm03sd_txIv2M .
- [4] Pervez M. N., Shafiq F., Jilani M. M., Sarwar Z., Cai Y. J. : Research on Crystallinity, Morphology of Cotton Subjected to Enzyme and Crosslinking Treatment", *Materials Science Forum*, Vol. **893**, pp. 71-76, 2017.
- [5] Ivanković M.; Nanomaterijali i nanoprodukti – mogućnosti i rizici, **32**(2011) 1:23-28.
- [6] Špehar M., Rezić I., Kaurić A. G.: Zlato – od alkemije do nanočestica, TEDI 2015.
- [7] Stern S.T., McNeil S. E.; **Nanotechnology safety concerns revisited**, *Toxicol Sci* (2008) 101 (1): 4-21.
- [8] Jerković Z., Pavlović G.; Ekološki aspekti primjene nanomaterijala-nanoekologija, TEDI Vol 5 (2015).
- [9] Nanočestice, preuzeto: 17.06.2017; <http://www.sciencealert.com/news/20112001-21756.html> .
- [10] Russell E. ; Nanotechnologies and the shrinking world of textiles, *Textile Horizons*, 2002. **9/10**: p. 7-9.
- [11] Wong Y. W. H., Yuen C. W. M. , Leung M. Y. S. , Ku S. K. A. , Lam H. L. I.; Selected applications of nanotechnology in textiles, *AUTEX Research Journal*, Vol. **6**, No 1, March 2006.
- [12] Lazić V. M. ; Ispitivanje antimikrobnih svojstava tekstilnih materijala obrađenih nanočesticama srebra, Doktorska disertacija, 2010.
- [13] Kralj T.; Fizikalna i kemijska svojstva peptida i proteina koji vežu srebro(Physical and chemical properties of silver binding peptides and proteins), PMF; Sveučilište u Splitu, 2012.
- [14] Kemijski elementi i spojevi, Preuzeto:19.06.2017, <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/spojevi.html>.
- [15] Marković D. D.: Multifunkcionalna svojstva tekstilnih materijala modificiranih nanočesticama titan-dioksida, Doktorska disertacija, 2011.
- [16] Filipović, I.; Lipanović, S.: Opća i anorganska kemija, II dio Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [17] Somogyi, M.: Modifikacija naslojenih tekstilija za osobnu zaštitu primjenom sol-gel procesa, Zagreb, Tekstilno tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, doktorski rad, 2010.
- [18] Filetin, T.: Primjena nanomaterijala u tehnici // *Suvremeni materijali i postupci* /, Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 167-187, 2005
- [19] Somogyi Škoc, M: Medicinski tekstil, interna skripta, akad. god. 2015./2016.
- [20] Mahltig, B.; Textor, T.: *Nanosols and Textiles*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., British Library Cataloguing-in-Publication Data, 2008
- [20] Macan, J.: Priprava hibridnih materijala za prevlake sol-gel procesom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, disertacija, 2006.
- [21] Filetin, T.: Primjena nanomaterijala u tehnici, http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/hazu_nano1.pdf , preuzeto 20.06.2017.
- [22] Brinker, C.J.; Scherer, G.W.: *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc. an Imprint of Elsevier, United States of America, 1990.
- [23] Blagojević S.L., Kurajica S.: Uvod u nanotehnologiju, interna skripta, FKIT, 2016./2017.
- [24] Li, Z.-R.; Xu, H.-Y.; Fu, K.-J.; Wang, L.-J.: ZnO Nanosol for Enhancing the UV-Protective Property of Cotton Fabric and Pigment Dyeing in a Single Bath, *AATCC Review*, 38-41, 2007
- [25] Ercegović S.; Promjene svojstava, kemijske i morfološke građe vune djelovanjem ultrazvuka“, magistarski rad, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2005.
- [26] Waskooskerken M. M. C. G. et al.: Laundry process intensification by ultrasound, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2002.) 210, 277-285.
- [27] Betcheva R. et al.: Enzyme Assisted Ultrasound Scouring of Raw Wool Fibres, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* (2011.) 2, 65-70.

- [28] Čunko R., Pezelj E.: Utjecaj ultrazvuka na mehanička svojstva vlakana i pređa, Tekstil 48 (1999.) 175-180.
- [29] Čunko R. i sur.: Utjecaj ultrazvuka na fizička svojstva vune, Tekstil 55 (1) (2006.) 1-10.
- [30] Liu Z. et al.: Application of Ultrasound in Anti-felting Finishing Process, Journal of Fiber Bioengineering & Informatics 4:4 (2011), 337-347.
- [31] Čunko R., Tomljenović A.: Promjene fizikalnih svojstava celuloznih vlakana, Tekstil 52 (2), (2003.) 47-54
- [32] Čunko R. Ispitivanje tekstila-Fizikalne i instrumentalne metode karakterizacije osnovnih svojstava tekstilija, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb 1995.
- [33] Somogyi Škoc, M.: Fizikalno- mehanička ispitivanja tekstila, interna skripta, predlošci za vježbe. 2014./2015.
- [34] Metode pripreme i karakterizacije materijala, Opis metoda karakterizacije, Spektroskopske metode, Institut Ruđer Bošković, 2009
- [35] Kovačić, T.: Struktura i svojstva polimera, skripta, Split, veljača 2010.

Financiranje - zahvala

Hrvatska zaklada za znanost, uspostavni istraživački projekt „Sinteza i ciljane primjene metalnih nanočestica – STARS“ UIP-2014-09-1534, voditeljice doc. dr. dr. sc. Ive Rezić



„Mišljenja, zaključci ili preporuke navedene u ovom diplomskom radu odnose se na autora i ne održavaju nužno stajališta Hrvatske zaklade za znanost“