

Postojana obrada pamučne i pamuk/poliesterske tkanine s biopolimerom kitozana

Sandra Flinčec Grgac¹, Anita Tarbuk¹, Tihana Dekanić¹, Tea-Dora Biruš¹, Ana Palčić¹

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb

Sažetak: Kitozan je prirodni biopolimer koji ima dobru biokompatibilnost, bioapsorpciju, antiinfektivna, antibakterijska i hemostatska svojstva, ubrzava zacjeljivanje rana te se sve više koristi u antimikrobnoj obradi tekstila. Zbog sve većih zahtjeva za postojanošću antimikrobnih svojstava tijekom održavanja, istražuje se vezivanje kitozana na tekstil. Cilj istraživanja je postići postojanu obradu pamučne i pamuk/poliesterske tkanine, uz korištenje maleinske kiseline kao umreživača i natrijeva hipofosfit monohidrata kao katalizatora. U svrhu određivanja postojanosti obrade provedeno je 10 ciklusa održavanja prema ISO 6330:2021. Sposobnost umrežavanja kitozana s pamučnim i pamuk/poliesterskim tkaninama uz maleinsku kiselinu praćena je pomoću FTIR-ATR, prije i nakon obrade te nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. Utvrđena je promjena mehaničkih svojstava prema ISO 13934-1:2013 i sposobnost upravljanja kapljevitom vlagom prema AATCC TM 197-2017. Maleinska kiselina se pokazala dobrim sredstvom za umrežavanje kitozana što je rezultiralo postojanom obradom.

Ključne riječi: pamuk, pamuk/poliester, kitozan, maleinska kiselina, FTIR-ATR

1. Uvod

Živimo u vremenu velikih zahtjeva vezanih uz racionalno, ekološko i ekonomsko upravljanje sirovinama, resursima i proizvodima jasno propisanih kroz strateške dokumente na globalnoj i nacionalnoj razini koji ukazuju na potrebu primjene modela kružnog gospodarstva [1]. Tekstilna industrija i znanstveno istraživački rad vezan uz proizvodnju i razvoj novih, višefunkcionalnih, ekološki i ekonomski prihvatljivih tekstilija prolazi također tranziciju s ciljem stvaranja proizvoda koji će zadovoljiti stroge zahtjeve i normative s jedne strane, postojanost traženih svojstava i zadovoljstvo korisnika s druge strane. Upravo iz navedenih razloga već dugi niz godina znanstvena istraživanja vezana uz predobradu i oplemenjivanje tekstilija usmjerena su na

primjenu tvari koje zadovoljavaju ekološka, ekonomska i održiva načela, a često su prirodnog porijekla. Zbog izvora iz kojeg se dobiva te svojih svojstava, biopolimer kitozana sve više se primjenjuje u postupcima predobrade i obrade tekstilija.

Kitozan je modificirani biopolimer koji se sastoji od D-glukozamina i N-acetil-D-glukozamina povezanih β -1,4-glikozidnom vezom, a dobiva se iz hitina procesom deacetilacije pri čemu se uklanjaju acetilne skupine iz hitina i dolazi do supstitucije reaktivnih amino skupina. Stupanj deacetilacije (engl. *degree of deacetylation*, DDA) određuje sadržaj slobodnih amino skupina u strukturi što utječe na kemijska i biološka svojstva kitozana [2, 3]. Glavni komercijalni izvori hitina su otpadni produkti morskih organizama poput egzoskeleta jastoga, rakova i škampa, no dobiva se i iz skeleta insekata te gljiva, a na tržištu se nalazi u obliku granula, listića i praha [4]. Odlikuje se dobrom biokompatibilnošću, bioapsorpcijom, te ima sposobnost zacjeljivanja rana, hemostatska, antiinfektivna, antibakterijska, netoksična i adsorpcijska svojstva.

Danas se kitozan sve više koristi za postizanje antimikrobnog djelovanja protiv širokog spektra mikroorganizama, pamučnih, poliesterskih i vunelih tekstilija [5, 6]. Antimikrobno djelovanje kitozana je temeljeno na nekoliko mehanizama. Neki od njih su: elektrostatska interakcija prilikom koje se kationske amino skupine kitozana vežu na anionske skupine mikroorganizama što dovodi do promjene permeabilnosti, čime se ometaju fiziološke aktivnosti bakterija što rezultira inhibicijom njihovog rasta [3], prodor kitozana kroz staničnu stijenku te sprečavanje sinteze proteina [7], taloženje na stanične membrane mikroorganizama čime se utječe na razmjenu hranjivih tvari, neprotonirane amino skupine kitozana mogu kelirati metalne ione na površini stanice što uzrokuje poremećaj rada stanične stijenke mikroorganizma [8]. Glavni nedostaci primjene kitozana kao antimikrobnog sredstva za tekstilije je ovisnost njegove aktivnosti o pH i temperaturi [6]. Kitozan pokazuje slabu topljivost pri pH-vrijednostima iznad 6,5 zbog gubitka kationske prirode [3, 9].

Njegovo svojstvo topljivosti je ispod pH-vrijednosti 5, te se za primjenu u oplemenjivanju tekstilija otapa najčešće u razrijeđenim slabim kiselinama kao što su octena, limunska, mliječna, mravlja, jantarna, jabučna, maleinska, 1,2,3,4-butantetrakarbonsilna i drugo [9 - 11] što predstavlja problem prilikom obrade celuloznih materijala kod kojih nerijetko uslijed uvjeta obrade dolazi do smanjenja mehaničkih svojstava. Također, kemijska modifikacija učinkovit je način poboljšanja topljivosti kitozana, te se mogu poboljšati fizikalno-kemijska svojstva. Kako bi se poboljšalo vezivanje kitozana na tekstilije često se primjenjuju različita sredstva za umrežavanje koja mogu doprinijeti postojanosti, ali i utjecati na željena svojstva zbog reakcije amino skupina sa sredstvom za umrežavanje. Iz tog razloga vrlo je važno izabrati najpovoljnije koncentracije sredstva za umrežavanje i samog kitozana. S ciljem postojane obrade tekstilija uz kitozan se koriste različiti umreživači (dimetilol dihidroksietilen urea (DMDHEU), smole s niskim sadržajem formaldehida, glutardialdehid (GA), 1,2,3,4-butantetrakarbonsilna kiselina (BTCA) i limunska kiselina (CA)) [9, 12-29].

U radu je istražena mogućnost primjene nižih koncentracija maleinske kiseline u odnosu na ranija istraživanja [9] s ciljem postojanog vezivanja kitozana na pamučnu i pamuk/poliester tkaninu te poboljšanja antimikrobne učinkovitosti. Utjecaj kiseline na vezanje kitozana ispitana je Fourierovom transformirajućom infracrvenom spektrofotometrijom nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. Na uzorcima su također ispitana mehanička svojstva, antimikrobna svojstva i sposobnost prijenosa vlage.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijal i obrade

Standardna pamučna tkanina (CO) i tkanina iz mješavine pamuk/poliester (CO_PES) za potrebe ovog istraživanja nabavljene su od tvrtke wfk-Testgewebe GmbH. Standardna pamučna tkanina tvrtke wfk (10A) definirana je u ISO 2267:1986 *Surface active agents – Evaluation of certain effects of laundering – Methods of preparation and use of unsoiled cotton control cloth*, dok je tkanina iz mješavine pamuk/poliester (20A) proizvedena tako da bi obje tkanine bile što sličnijih svojstava. Svojstva tkanina su sljedeća: CO – 100 % pamuk; CO_PES – 35 % pamuk, 65 % poliester; plošna masa 170 gm⁻²; platno vez; broj niti osnove/potke 27/27 cm⁻¹; finoća pređe 295 dtex.

Kitozan tvrtke Mathani Chitosan Pvt. Ltd. dobiven je donacijom tvrtke Tricomed SA. Molekulna masa kitozana je 80, stupanj deacetilacije 90, čestice promjera 0,5-1 µm. Maleinska kiselina (MA) tvrtke Scharlau, natrijevhipofosfit monohidrat (SHP) tvrtke Sigma-Aldrich i NF-9 (neionski tenzid s 9 etilenoksidnih skupina) tvrtke Kemo, korišteni su u ovom istraživanju. Priređena je kupelj koja sadrži 15 gl⁻¹ kitozana, 15 gl⁻¹ MA, 10 gl⁻¹ SHP i 2 gl⁻¹ NF-9. Tkanine su uronjene u kupelj u kojoj su odležavale 20 sati. Potom su obrađene u mikrovalnoj pećnici tvrtke Sharp, 5 min na 80 W, nakon čega je proveden postupak impregnacija-sušenje-kondenzacija uz efekt cijedenja, EC = 100 %. Kondukcijsko sušenje provedeno je na 100 °C kroz 2 min, a termokondenzacija na 150 °C kroz 3 min.

Potom je provedeno 10 ciklusa održavanja. Pranje je provedeno prema ISO 6330:2021 *Textiles – Domestic washing and drying procedures for textile testing* uz 20 g referentnog deterdženta Reference detergent 3 (ECE reference detergent 98) bez fosfata i bez optičkih bjelila tvrtke SDC Enterprises Ltd. Pranje je provedeno na 60 °C u stroju Wascator FOM71 CLS tvrtke Electrolux prema metodi 6N. Sušenje je provedeno u sušilici T5130LAB tvrtke Electrolux prema postupku F.

Svojstva tkanina su ispitana prije i poslije obrade, te nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. Oznake i obrade navedene su u Tablici 1.

Tablica 1: Oznake i obrade tkanina iz pamuka i mješavine pamuk/poliestera

Oznaka	Obrada
CO	Standardna pamučna tkanina
CO_K1	Pamučna tkanina obrađena kitozanom
CO_K1_3W	Pamučna tkanina obrađena kitozanom nakon 3 ciklusa održavanja
CO_K1_10W	Pamučna tkanina obrađena kitozanom nakon 10 ciklusa održavanja
CO_PES	Tkanina iz mješavine pamuk/poliestera
CO_PES_K1	Tkanina iz mješavine pamuk/poliestera obrađena kitozanom
CO_PES_K1_3W	Tkanina iz mješavine pamuk/poliestera obrađena kitozanom nakon 3 ciklusa održavanja
CO_PES_K1_10W	Tkanina iz mješavine pamuk/poliestera nakon obrade kitozanom i provedenih 10 ciklusa održavanja

2.2 Metode

Karakterizacija površine i kemijskog sastava standardne pamučne tkanine (CO) i tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) provedena je na Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektrofotometru (FTIR, Spectrum 100, Perkin Elmer), ATR tehnikom. Izvedena su četiri skeniranja za svaki uzorak pri rezoluciji od 4 cm⁻¹ između 4000 cm⁻¹ i 380 cm⁻¹.

Prekidna sila (F [N]) i istežanje (ε [%]) određeni su prema HRN EN ISO 13934-1:2013 *Tekstil – Vlačna svojstva plošnog tekstila – 1. dio: Određivanje maksimalne sile i istežanja pri maksimalnoj sili metodom trake* na dinamometru Tensolab tvrtke Mesdan S.p.A. uz razmak među stezaljkama 100 mm, širinu uzorka 50 mm i predopterećenje od 2 N. Iz dobivenih vrijednosti sile prekida izračunato je mehaničko oštećenje prema ISO 4312:1989 *Surface active agents – Evaluation of laundering - Methods of analysis and tests for unsoiled cotton control cloth* gdje je U_m mehaničko oštećenje [%], F_0 sila prekida početne tkanine [N], F sila prekida obrađene i/ili oprane tkanine [N]:

$$U_m = \frac{F_0 - F}{F_0} \cdot 100 \text{ [%]}. \quad (1)$$

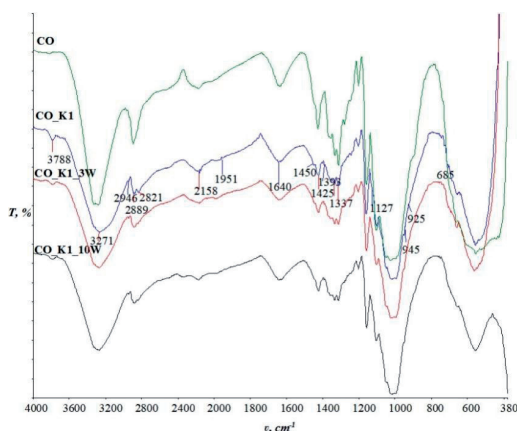
Ispitivanje antimikrobne učinkovitosti provedeno je na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar u skladu s ispitnom metodom AATCC TM 147-2016,

Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method. Za ispitivanje antimikrobne učinkovitosti korišteni su sojevi Gram-pozitivne bakterije *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (*S. aureus*), Gram-negativne bakterije *Escherichia coli* ATCC 8739 (*E. coli*) i gljivice *Candida albicans* ATCC 10231 (*C. albicans*).

Ispitivanje sposobnosti upravljanja vlagom prema AATCC TM 195-2017 *Liquid Moisture Management Properties of Textile Fabrics* provedeno je na uređaju Moisture Management Tester M290 (MMT), tvrtke SDL Atlas pri čemu su dobivene sljedeće mjerne vrijednosti za gornju (engl. *Top surface*, T) - lice i donju (engl. *Bottom surface*, B) - naličje površinu tkanine: vrijeme vlaženja (engl. *Wetting Time*, WT [s]), prirast apsorpcije vlage (engl. *Absorption Rate*, AR [%s⁻¹]), maksimalni promjer vlaženja (engl. *Maximum Wetted Radius*, MWR [mm]), brzina razlijevanja (engl. *Spreading Speed*, SS [mms⁻¹]), indeks akumulativne sposobnosti jednosmjernog prijenosa (engl. *Accumulative One-way Transport Index*, R [%]) i ukupna sposobnost upravljanja (kapljevitom) vlagom (engl. *Overall (liquid) Moisture Management Capability*, OMMC).

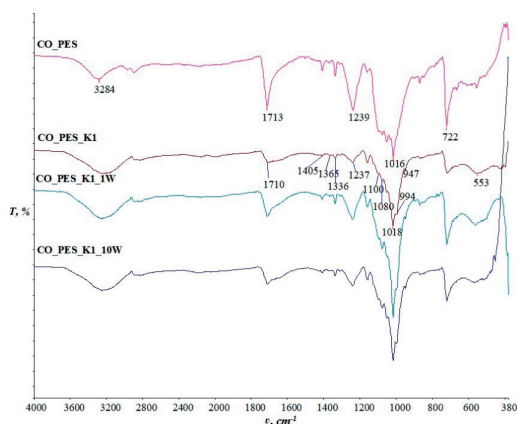
3. Rezultati s raspravom

U radu je istražena postojanost obrade biopolimerom kitozanom pamučne tkanine i tkanine iz mješavine pamuk/poliestera, uz korištenje maleinske kiseline kao umreživača i natrijevog hipofosfit monohidrata kao katalizatora. Fizikalno-kemijska karakterizacija provedena je nakon obrade kitozanom, te nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. Spektralne krivulje dobivene FTIR-ATR analizom pamučne tkanine (CO) nakon obrade i održavanja prikazane su na Slici 1, a tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) na Slici 2.



Slika 1: FTIR spektralne krivulje pamučne tkanine (CO) nakon obrade kitozanom (CO_K1), te nakon 3. (CO_K1_3W) i 10. (CO_K1_10W) ciklusa održavanja

Spektralne vrpce pamučne tkanine na 3341 cm^{-1} ukazuju na istežanje -OH skupina, koje se mijenja obradom kitozanom zbog preklapanja s istežanjem unutar N-H skupina kitozana. Spektralne vrpce CO_K1 pokazuju pojavu simetričnih i asimetričnih vibracija unutar C-H veza karakterističnih za polisaharide na valnim brojevima 2946 cm^{-1} i 2889 cm^{-1} , dok valni broj na 2821 cm^{-1} označava promjenu u metilnoj skupini. Vrh na 2158 cm^{-1} nešto je izraženiji u uzorku CO_K1 nego u neobrađenom uzorku standardne pamučne tkanine, što ukazuje na to da ona sadrži Si-H skupine iz dorade, a povećanje intenziteta u navedenom području nakon obrade ukazuje na prisutnost Si-H skupina u kitozanu, vjerojatno preostalih iz procesa pripreme kitozana. Vrh na 1640 cm^{-1} ima niži intenzitet u usporedbi s neobrađenim pamukom, a odgovara rastežanju C=O veze unutar celuloze pamuka. Može se pretpostaviti da je promjena intenziteta posljedica prisutnosti zaostalih N-acetilnih skupina u kitozanu. Na valnom broju 1450 cm^{-1} formirao se vrh koji je nastao zbog rastežanja unutar CH_2 skupine, dok su na 1425 i 1393 cm^{-1} uz CH_2 bile prisutne i CH_3 skupine. Prema literaturi, vrh na valnim duljinama 946 i 926 cm^{-1} predstavlja vezanje P-O skupine na trimetil skupinu, koja može biti prisutna u strukturi hitina. Na valnom broju 1495 cm^{-1} vidljiv je oštar vrh u slučaju neobrađene pamučne tkanine, nastao savijanjem -C-O-H skupine u -OH ravnini, dok je manje izražen nakon obrade kitozanom [24, 26, 28-33]. Sve fizikalno-kemijske promjene prikazane u spektralnim vrpcama obrađenih uzoraka nakon 3. i 10. ciklusa održavanja jasno su vidljive i ukazuju na trajnu promjenu fizikalno-kemijskih svojstava uzoraka tkanina obrađenih kitozanom. U usporedbi sa spektralnim vrpcama uzoraka obrađenih u kupelji koja je sadržavala 25 g l^{-1} maleinske kiseline uz dodatak 15 g l^{-1} kitozana CO_K2 [9] jasno je vidljivo da su promjene na fizikalno-kemijskoj razini vidljive iz spektralnih vrpca uzorka znatno veće i gotovo neizmijenjene nakon provedenog 3. i 10. ciklusa pranja kod uzorka CO_K1. Navedeno jasno upućuje da je došlo do postojanog vezivanja kitozana na celulozni polimer pamuka posredstvom maleinske kiseline prema ranije prikazanom mehanizmu [9].



Slika 2: FTIR spektralne krivulje tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) nakon obrade kitozanom (CO_PES_K1), te nakon 3. (CO_PES_K1_3W) i 10. (CO_PES_K1_10W) ciklusa održavanja

Iz spektralnih vrpca uzorka tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) vidljiv je oštar vrh koji odgovara vibracijama unutar esterskih veza u području valnog broja 1710 cm^{-1} . Obradom kitozanom vidljiv je mali pomak valnog broja, ali i izrazito slab intenzitet vrha u ovom području, što ukazuje na prigušenje vibracija zbog prisutnosti kitozana. Nastala promjena vidljiva je u svim uzorcima čak i nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. C-O skupine prisutne su na valnim brojevima 806 i 769 cm^{-1} te na 1576 cm^{-1} u uzorku tkanine CO_PES. Istezanje C=O koje potvrđuje rezidualne N-acetilne skupine vidljivo je na 1341 cm^{-1} , kao što je prisutnost C=O u neobrađenoj tkanini na 1312 cm^{-1} . Valni brojevi 1131 i 1100 cm^{-1} ukazuju na vibraciju unutar -C-O-C-. Vrh na 1080 cm^{-1} ukazuje na istezanje C-O veze, kao i vrh na 687 cm^{-1} koji ukazuje na prisutnost C-O skupine. Vrh na 1405 cm^{-1} ukazuje na rastezanje N-H veze. Asimetrično istezanje CH_2 vidljivo je na valnom broju 1365 cm^{-1} , dok je istezanje unutar C-H vidljivo na 868 cm^{-1} u obrađenom uzorku i na 788 cm^{-1} u neobrađenom uzorku CO_PES tkanine. Primjećuje se da su promjene na fizikalno-kemijskoj razini uzoraka obrađenih s kitozanom pripremljenim u kupelji uz dodatak 15 g l^{-1} veće u odnosu na uzorak obrađivan istom količinom kitozana ali uz dodatak 25 g l^{-1} maleinske kiseline [9, 30-39].

Rezultati mehaničkih svojstava pamučne tkanine i tkanine iz mješavine pamuk/poliestera nakon obrade kitozanom te 3. i 10. ciklusa održavanja, iskazani putem sile prekida, F [N], prekidnog istezanja, ε [%] i mehaničkog oštećenja, U_m [%], prikazani su u Tablici 2.

Tablica 2: Mehanička svojstava pamučne tkanine (CO) i tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) nakon obrade kitozanom te 3. i 10. ciklusa održavanja

Uzorak	F_o [N]	ε_o [%]	U_{mo} [%]	F_p [N]	ε_p [%]	U_{mp} [%]
CO	726	8,400	-	803	21,800	-
CO_K1	471	10,900	35,12	472	23,400	41,22
CO_K1_3W	480	13,587	33,88	424	23,210	47,20
CO_K1_10W	436	12,800	39,94	471	21,500	41,34
CO_PES	1044	14,900	-	873	27,900	-
CO_PES_K1	964	18,300	7,66	772	31,900	11,57
CO_PES_K1_3W	937	18,843	10,25	795	32,135	8,93
CO_PES_K1_10W	917	18,800	12,26	800	30,000	8,36

*sila prekida u smjeru osnovnih (F_o [N]) i potkinih niti (F_p [N]), prekidno istezanje osnovnih (ε_o [%]) i potkinih niti (ε_p [%]), mehaničko oštećenje u smjeru osnovnih niti (U_{mo} [%]), mehaničko oštećenje u smjeru potkinih niti (U_{mp} [%])

Iz rezultata prekidnih sila vidljivo je da je došlo do mehaničkog oštećenja obje ispitivane tkanine nakon obrade kitozanom. Oštećenje je značajnije kod pamučne tkanine nego kod tkanine iz mješavine pamuka/poliestera, jer se obrađivalo u kiselom mediju neophodnom za aktivaciju kitozana. Pamuk ima veću osjetljivost na djelovanje kiseline u odnosu na poliester koji zadržava čvrstoću u kiselom mediju, a treba istaknuti i značajno veći broj slobodnih skupina u pamuku kroz koje je kiselina mogla prodrijeti. Nakon provedenih postupaka obrade i održavanja obrađenih tkanina vidljivo je da su najveća mehanička oštećenja nastala uslijed procesa obrade zbog kiselog medija i visokih temperatura termokondenzacije.

U Tablici 3 prikazani su rezultati antimikrobne učinkovitosti uzoraka na bakterije *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* te gljivicu *Candida albicans*. Oznake “+” dodijeljene su uzorcima kod kojih postoji zona inhibicije ali nema bakterija/gljivica na materijalu. Uzorci kod kojih nema zone inhibicije ali postoje bakterije/gljivice na materijalu dodjeljena je oznaka “-”. Oznaka “+/-” dodjeljena je uzorcima kod kojih nema zone inhibicije te nisu prisutne bakterije/gljivice.

Tablica 3: Antimikrobna učinkovitost pamučne i pamuk/poliester tkanine

Uzorak	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>
CO	-	-	-
CO_K1	-	-	+/-
CO_K1_3W	-	-	+/-
CO_K1_10W	-	-	+/-
CO_PES	-	-	-
CO_PES_K1	-	+/-	+/-
CO_PES_K1_3W	-	+/-	+/-
CO_PES_K1_10W	-	+/-	+/-

Iz rezultata prikazanih u Tablici 3 vidljivo je da su na uzorcima CO, CO_K1, CO_K1_3W i CO_K1_10W prisutne bakterije *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* bez zone inhibicije dok je kod uzoraka CO_PES_K1, CO_PES_K1_3W i CO_PES_K1_10W zabilježena antimikrobna učinkovitost na djelovanje Gram negativne bakterije *E. coli*. Kod ispitivanja mikrobiološkog djelovanja na gljivicu *Candida albicans* kod svih obrađenih uzoraka izostala je prisutnost gljivice ispod samog uzorka što upućuje na njihovu antimikrobnu učinkovitost. Zona inhibicije nije uočena niti kod jednog uzorka.

S obzirom na krajnju namjenu upotrebe u bolničkom okruženju kitozanom obrađenih uzoraka istražena je njihova sposobnost upravljanja (kapljevitom) vlagom nakon obra-

de te 3. i 10. ciklusa održavanja prema AATCC TM 195-2017 te su rezultati prikazani u Tablici 3 za pamučnu tkaninu i Tablici 4 za tkaninu iz mješavine pamuk/poliestera.

Tablica 3: Sposobnost upravljanja (kapljevitom) vlagom pamučnih tkanina nakon obrade kitozanom te 3. i 10. ciklusa održavanja prema AATCC TM 195-2017

Tkanina		CO		CO_K1		CO_K1_3W		CO_K1_10W	
Parametar		\bar{x}	CV	\bar{x}	CV	\bar{x}	CV	\bar{x}	CV
WT	T	3,442	0,089	18,922	0,223	3,104	0,051	2,547	0,147
	B	3,724	0,060	13,318	0,019	3,198	0,050	2,133	0,233
AR	T	29,142	0,184	30,874	0,210	66,717	0,024	84,218	0,119
	B	83,704	0,400	41,955	0,395	61,010	0,045	67,838	0,101
MWR	T	21,667	0,133	25,000	0,000	25,000	0,000	27,500	0,129
	B	23,333	0,124	23,333	0,124	25,000	0,000	27,500	0,129
SS	T	2,998	0,076	1,324	0,169	4,838	0,121	5,461	0,038
	B	2,883	0,070	1,277	0,224	4,720	0,119	5,351	0,045
R (%)		132,935	2,525	109,491	0,345	-32,902	0,179	-69,928	0,014
OMMC		0,584	0,460	0,291	0,148	0,414	0,029	0,411	0,046
Tip		MMF		MMF		FA&QDF		FA&QDF	

*koeficijent varijacije (CV); tkanina sa sposobnošću upravljanja vlagom (engl. *Moisture Management Fabric*, MMF); brzo apsorbirajuća i brzo sušeća tkanina (engl. *Fast Absorbing & Quick Drying Fabric*, FA&QDF)

Tablica 4: Sposobnost upravljanja (kapljevitom) vlagom tkanina iz mješavine pamuk/poliestera nakon obrade kitozanom te 3. i 10. ciklusa održavanja prema AATCC TM 195-2017

Tkanina		CO_PES		CO_PES_K1		CO_PES_K1_3W		CO_PES_K1_10W	
Parametar		\bar{x}	CV	\bar{x}	CV	\bar{x}	CV	\bar{x}	CV
WT [s]	T	2,505	0,097	2,630	0,127	2,843	0,149	3,125	0,097
	B	2,567	0,059	2,849	0,136	3,062	0,185	3,188	0,078
AR	T	45,984	0,096	49,864	0,216	63,860	0,157	57,271	0,213
	B	42,412	0,030	59,555	0,251	61,594	0,170	53,728	0,249
MWR	T	25,000	0,000	28,333	0,102	28,333	0,102	26,667	0,108
	B	30,000	0,000	28,333	0,102	30,000	0,000	28,333	0,102
SS	T	5,804	0,043	5,415	0,145	5,999	0,235	4,877	0,217
	B	6,155	0,034	5,311	0,185	5,832	0,191	4,882	0,176
R (%)		15,867	0,391	23,939	0,226	-30,564	0,290	-28,534	0,097
OMMC		0,413	0,018	0,470	0,082	0,415	0,058	0,395	0,095
Tip		FA&QDF		FA&QDF		FA&QDF		FA&QDF	

* koeficijent varijacije (CV); brzo apsorbirajuća i brzo sušeća tkanina (engl. *Fast Absorbing & Quick Drying Fabric*, FA&QDF)

Iz rezultata sposobnosti upravljanja (kapljevitom) vlagom pamučnih tkanina vidljivo je kako su sve ispitane tkanine hidrofilne. Vrijeme vlaženja izmjereno na MMT je vremensko razdoblje u kojem se gornja i donja površina tkanine tek počnu vlažiti i može se usporediti s testom upijanja kapi [40-42]. Vrijeme vlaženja iznosi manje od 4 s što ukazuje na izrazitu hidrofilnost. Jedina iznimka je pamučna tkanina obrađena kitozonom (CO_K1) kod koje je vrijeme vlaženja 18 s, radi veće količine nataloženog kitozana na površini koji je hidrofoban, no još uvijek je uzorak tkanine hidrofilan. Pamučna tkanina (CO) i nakon obrade kitozonom ima velik promjer vlaženja i brzo razlijevanje po donjoj površini što uz izvrstan jednosmjernan prijenos ukazuje na izvrsnu sposobnost upravljanja vlagom te pripada tipu MMF - tkanina sa sposobnošću upravljanja vlagom. Održavanjem se mijenja površina pamučnih tkanina te dolazi do velikoga promjera vlaženja i brzoga razlijevanja na obje površine, a jednosmjernan prijenos slabi te se svrstava pod tip FA&QDF - brzo apsorbirajuća i brzo sušeća tkanina. Sve tkanine iz mješavine pripadaju tipu FA&QDF jer se dodatno može uočiti brže vlaženje uz veliku brzinu razlijevanja na obje površine. Razlog tome je velika kapilarnost poliesterske komponente.

4. Zaključak

Prilikom obrada tekstilnog materijala u svrhu postizanja specifičnih svojstava potrebno je koristiti ekološki povoljna sredstva. Biopolimer kitozan zbog svoje prirode nalazi primjenu u različitim industrijskim granama, između ostalog i u tekstilnoj industriji, prvotno kao sredstvo koje poboljšava iscrpljenje sintetskih bojila, kao pomoćno sredstvo kod tekstilnog tiska, ali i sredstvo koje pokazuje antimikrobnu učinkovitost. U radu su korištena ekološki povoljna sredstva biopolimer kitozan i maleinska kiselina s ciljem postizanja postojane obrade pamučnih i pamuk/poliesterskih tkanina uz postizanje antimikrobnih zaštitnih svojstva. Stabilnost veze kitozana na celulozu pamuka pomoću maleinske kiseline u pamučnoj tkanini i tkanini iz mješavine pamuk/poliestera, potvrđena je na fizikalno-kemijskoj razini primjenom FTIR-a u ATR tehnici čak i nakon 10. ciklusa održavanja. Mehanička oštećenja pamučnih tkanina veća su nego kod mješavine pamuk/poliestera jer poliesterska komponenta doprinosi čvrstoći koja se ne mijenja u kiselom mediju. Iz rezultata antimikrobne učinkovitosti vidljiv je izostanak prisutnosti gljivice *Candida albicans* ispod uzorka kod svih obrađenih i obrađenih opranih uzoraka te se može zaključiti da uzorci inhibiraju rast gljivica. Također je vidljiva antimikrobna učinkovitost uzoraka CO_PES_K1, CO_PES_K1_3W i CO_PES_K1_10W na djelovanje Gram negativne bakterije *E. Coli*. U usporedbi s uzorkom obrađivanim u kupelji s većim udjelom maleinske kiseline [9] može se zaključiti da uzorak obrađen u kupelji uz dodatak 15 gl⁻¹ maleinske kiseline pokazuje učinkovitiju obradu uz manje mehaničko oštećenje obje tretirane tkanine te poboljšana antimikrobna svojstva pamuk/poliesterske tkanine. Zbog krajnjeg cilja primjene tako obrađenih tkanina u bolničkom okružju uzorci su podvrgnuti ispitiva-

nju sposobnosti upravljanja vlagom te je vidljivo kako su sve ispitane tkanine hidrofilne. Pamučna tkanina (CO) i nakon obrade kitozanom ima velik promjer vlaženja i brzo razlijevanje po donjoj površini što uz izvrstan jednosmjerni prijenos ukazuje na izvrsnu sposobnost upravljanja vlagom te pripada tipu tkanina sa sposobnošću upravljanja vlagom (MMF). Održavanjem se mijenja površina pamučnih tkanina te dolazi do velikoga promjera vlaženja i brzoga razlijevanja na obje površine, a jednosmjerni prijenos slabi te se svrstava pod tip - brzo apsorbirajuća i brzo sušeća tkanina (FA&QDF). Sve tkanine iz mješavine pripadaju tipu brzo apsorbirajuća i brzo sušeća tkanina (FA&QDF) jer se dodatno može uočiti brže vlaženje uz veliku brzinu razlijevanja na obje površine. Razlog tome je velika kapilarnost poliesterske komponente.

5. Literatura

- [1] Dostupno na: https://research-and-innovation.ec.europa.eu/research-area/industrial-research-and-innovation/industrial-policy_en#industrial-strategy-and-the-european-green-deal, *Pristupljeno: 2023-11-07*
- [2] Periolatto, M., Ferrero F., Vineis C., Varesano A., Gozzelino G.: Novel Antimicrobial Agents and Processes for Textile Applications, U *Antibacterial Agents*, IntechOpen, ISBN 978-953-51-3200-4, London (2017) doi: 10.5772/intechopen.68423.
- [3] Shirvan, A. R., Shakeri, M., Bashari, A.: Recent advances in application of chitosan and its derivatives in functional finishing of textiles. U *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, Woodhead Publishing, ISBN: 9780081024911, Sawston/Cambridge (2019) 107-133
- [4] Younes, I., Rinaudo, M.: Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications, *Marine Drugs*, **13** (2015) 3, 1133-1174, doi: 10.3390/md13031133
- [5] Lim, S.-H., Hudson, S. M.: Review of chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, **43** (2003) 2, 223-269, doi: 10.1081/MC-120020161
- [6] Morais, D. S., Guedes, R. M., Lopes, M. A.: Antimicrobial approaches for textiles: from research to market, *Materials*, **9** (2016) 6, 498, 21, doi: 10.3390/ma9060498
- [7] Sudarshan, N. R., Hoover, D. G., Knorr, D.: Antibacterial action of chitosan, *Food Biotechnology*, **6** (1992) 3, 257-272, doi: 10.1080/08905439209549838
- [8] Yan, D., Li, Y., Liu, Y., Li, N., Zhang, X., Yan, C.: Antimicrobial Properties of Chitosan and Chitosan Derivatives in the Treatment of Enteric Infections, *Molecules*, **26** (2021) 23, 7136, 27, doi: 10.3390/molecules26237136
- [9] Flinčec Grgac, S., Biruš, T.-D., Tarbuk, A., Dekanić, T., Palčić, A.: The Durable Chitosan Functionalization of Cellulosic Fabrics. *Polymers*, **15** (2023) 18, 3829, 13, doi: 10.3390/polym15183829

- [10] Rabea, E. I., Badawy, M. E.-T., Stevens, C. V., Smagghe, G., Steurbaut, W.: Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action, *Biomacromolecules*, **4** (2003) 6, 1457-1465, doi: 10.1021/bm034130m
- [11] Desbrières, J., Guibal, E.: Chitosan for wastewater treatment, *Polymer International*, **67** (2017) 1, 7-14, doi: 10.1002/pi.5464
- [12] El-tahlawy, K. F., El-bendary, M. A., Elhendawy, A. G., Hudson, S. M.: The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan, *Carbohydrate Polymers*, **60** (2005) 4, 421-430, doi: 10.1016/j.carbpol.2005.02.019
- [13] Öktem, T.: Surface treatment of cotton fabrics with chitosan, *Coloration Technology*, **119** (2003) 4, 241-246, doi: 10.1111/j.1478-4408.2003.tb00179.x
- [14] Zhang, Z.-T., Chen, L., Ji, J.-M., Huang, Y.-L., Chen, D.-H.: Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan, *Textile Research Journal*, **73** (2003) 12, 1103-1106, doi: 10.1177/00405175030730121
- [15] Strnad, S., Šauperl, O., Fras-Zemljič, L.: Cellulose Fibres Functionalised by Chitosan: Characterization and Application. U *Biopolymers*, InTechOpen, ISBN 978-953-307-109-1, London, UK (2010), 181-200
- [16] Sauperl, O., Kostic, M., Milanovic, J., Fras Zemljic, L.: Chemical Binding of Chitosan and Chitosan Nanoparticles onto Oxidized Cellulose, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **10** (2015) 2, 70-77, doi: 10.1177/155892501501000208
- [17] Alonso, D., Gimeno, M., Olayo, R., Vázquez, H., Sepúlveda-Sánchez, J., Shirai, K.: Cross-linking chitosan into UV-irradiated cellulose fibers for the preparation of antimicrobial-finished textiles, *Carbohydrate Polymers*, **77** (2009) 3, 536-543, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.01.027
- [18] Hsieh, S. H., Chen, W. H., Wei, L. L.: A spectroscopic analysis of the reaction mechanism of polycarboxylic acids' crosslinking with chitosan and cotton fabric, *Cellulose chemistry and technology*, **37** (2003) 5-6, 359-369
- [19] Sunder, E., Nalankilli, G.: Crosslinking of Chitosan with Cotton using Polycarboxylic Acids, *International Journal of Engineering Research & Technology*, **3** (2014) 4, 1769-1774
- [20] Chung, Y.-S., Lee, K.-K., Kim, J.-W.: Durable Press and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics with a Citric Acid and Chitosan Treatmentm, *Textile Research Journal*, **68** (1998) 10, 772-775, doi: 10.1177/004051759806801011
- [21] Davidson, G. F.: The Rate of Change in the Properties of Cotton Cellulose Under the Prolonged Action of Acids, *Journal of the Textile Institute Transactions*, **34** (1943) 10, T87-T96, doi: 10.1080/19447024308659271
- [22] Pawlak, A., Mucha, M.: Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica Acta*, **396** (2013) 1-2, 153-166, doi: 10.1016/S0040-6031(02)00523-3
- [23] Flinčec Grgac, S., Tesla, T., Čorak, I., Žuvela Bošnjak, F.: Hydrothermal Synthesis of Chitosan and Tea Tree Oil on Plain and Satin Weave Cotton Fabrics, *Materials*, **15** (2022) 14, 5034, 17, doi: 10.3390/ma15145034
- [24] Flinčec Grgac, S., Milčić, V., Vrbić, A.: Influence of pre-treatment in an alkaline medium on binding chitosan and 2,3-dihydroxy butandionic acid on cotton and polyester/cotton substrata

- te, *AUTEX 2022 Conference Proceedings*, Tokarska, M. (ur.), 363-367, ISBN 978-83-66741-75-1, Łódź, Poland, June 2022, Lodz University of Technology (2022)
- [25] Pušić, T., Kaurin, T., Liplin, M., Budimir, A., Čurlin, M., Grgić, K., Sutlović, A., Volmajer Valh, J.: The Stability of the Chitosan Coating on Polyester Fabric in the Washing Process, *Tekstilec*, **66** (2023) 2, 66, 85-104, doi: 10.14502/tekstilec.66.2023010
- [26] Toshikj, E., Petrovski, O., Petrovska, M., Jordanov, I.: Antimicrobial Active Chitosan-Based Cotton Yarns: Effect of Chitosan Solution Concentration, *Tekstilec*, **66** (2023) 2, 116-125, doi: 10.14502/tekstilec.66.2023021
- [27] Hilal, N. M., Gomaa, S. H., Elsis, A. A.: Improving dyeing parameters of polyester/cotton blended fabrics by caustic soda, chitosan, and their hybrid, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63** (2020) 6, 2379-2393, doi: 10.21608/ejchem.2020.25571.2498
- [28] Flinčec Grgac, S., Tarbuk, A., Dekanić, T., Sujka, W., Draczyński, Z.: The Chitosan Implementation into Cotton and Polyester/Cotton Blend Fabrics, *Materials*, **13** (2020) 7, 1616, 19, doi: 10.3390/ma13071616
- [29] Kim, Y. H., Nam, C. W., Choi, J. W., Jang, J.: Durable Antimicrobial Treatment of Cotton Fabrics Using N-(2-Hydroxy)propyl-3-trimethylammonium Chitosan Chloride and Polycarboxylic Acids, *Journal of Applied Polymer Science*, **88** (2003) 6, 1567-1572, doi: 10.1002/app.11845
- [30] Gatahi, D., Wanyika, H., Kihurani, A., Gatebe, E.: Effect of Biological Control Antagonists Adsorbed on Chitosan Immobilized Silica Nanocomposite on *Ralstonia solanacearum* and Growth of Tomato Seedlings, *Advances in Research*, **6** (2016) 3, 1-23, doi: 10.9734/AIR/2016/22742
- [31] Queiroz, M. F., Teodosio Melo, K. R., Sabry, D. A., Sasaki, G. L., Rocha, H. A. O.: Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?, *Marine Drugs*, **13** (2015) 1, 141-158, doi: 10.3390/md13010141
- [32] Geçer, A., Yıldıız, N., Çallmll A.: Trimethyl Chitosan Nanoparticles Enhances Dissolution of the Poorly Water Soluble Drug Candesartan-Cilexetil, *Macromolecular Research*, **18** (2010) 10, 986-991, doi: 10.1007/s13233-010-1004-0
- [33] Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Neto, A. R. S., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., Medeiros, E. S., Oliveira, J. E.: Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion, *Carbohydrate Polymers*, **137** (2016) 452-458, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.10.093
- [34] Lafif-Beg M. A.: Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) and Textile; 2017; Dostupno na: <https://www.slideshare.net/88azmir/fourier-transform-infrared-spectrometry-ftir-and-textile>; *Pristupljeno*: 2019-08-29
- [35] Geçer, A., Yıldıız, N., Çallmll, A., Turan, B.: Trimethyl chitosan nanoparticles enhances dissolution of the poorly water soluble drug Candesartan-Cilexetil, *Macromolecular Research*, **18** (2010) 10, 986-991, doi: 10.1007/s13233-010-1004-0
- [36] Archanaa, D., Singha, B. K., Dutta, J., Dutta, P. K.: In vivo evaluation of chitosan-PVP-titanium dioxide nanocomposite as wound dressing material, *Carbohydrate Polymers*, **95** (2013) 1, 530-539, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.03.034

- [37] Geng, Z., Yang, X., Boo, C., Zhu, S., Lu, Y., Fan, W., Huo, M., Elimelech, M., Yang, X.: Self-cleaning anti-fouling hybrid ultrafiltration membranes via side chain grafting of poly(aryl ether sulfone) and titanium dioxide, *Journal of Membrane Science*, **529** (2017) 1-10, doi: 10.1016/j.memsci.2017.01.043
- [38] Bhattacharya, S. S., Chaudhari, S. B.: Study on Structural, Mechanical and Functional Properties of Polyester Silica Nanocomposite Fabric, *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, **21** (2014) 1, 43-52
- [39] Munirathnamma, L. M., Ravikumar H. B.: Microstructural characterization of short glass fibre reinforced polyethersulfone composites: A positron lifetime study, *Journal of Applied Polymer Science*, **133** (2016) 32, 43647, 9, doi: 10.1002/app.43647
- [40] Tarbuk, A., Flinčec Grgac, S., Dekanić, T.: Wetting and wicking of hospital protective textiles, *Advanced Technologies*, **8** (2019) 2, 5-15, doi: 10.5937/savteh1902005T
- [41] Dekanić, T., Tarbuk, A., Flinčec Grgac, S.: The liquid moisture management properties of low-temperature cured water-repellent cotton fabrics, *Tekstil*, **67** (2018) 7-8, 189-200
- [42] Nemcokova, R., Glombikova, V., Komarkova, P.: Study on Liquid Moisture Transport of Knitted Fabrics by Means of MMT, *AUTEX Research Journal*, **15** (2015) 4, 233-242, doi: 10.1515/aut-2015-0022

Zahvale

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8780 Bolničke zaštitne tekstilije, HPROTEX. Autori zahvaljuju tvrtki Tricomed SA, Łódź, Poljska na donaciji kitozana.

Autori zahvaljuju Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Andrija Štampar, Odjelu za sanitarnu mikrobiologiju, Službi za zdravstvenu ekologiju, Zagreb, Hrvatska na provedenom antimikrobnom ispitivanju.