

Tehnološko-metalurški fakultet  
Univerzitet u Beogradu

**Vesna M. Lazić**

**Ispitivanje antimikrobnih svojstava tekstilnih  
materijala obrađenih nanočesticama srebra**

Doktorska disertacija

Beograd, 2010.

Mentor:

---

dr Maja Radetić, docent  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

---

dr Zoran Šaponjić, viši naučni saradnik  
Institut za nuklearne nauke „Vinča“

---

dr Petar Jovančić, red. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

---

dr Suzana Dimitrijević, docent  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Datum odbrane doktorske disertacije: \_\_\_\_\_

# Ispitivanje antimikrobnih svojstava tekstilnih materijala obrađenih nanočesticama srebra

## APSTRAKT

U teorijskom delu teze predstavljene su mogućnosti primena tekstilnih vlakana i konvencionalnih antimikrobnih sredstava u proizvodnji biomedicinskog tekstila. Razmatrana je antimikrobna efikasnost nanočestica srebra deponovanih na tekstilne materijale različitim metodama. Opisani su do sada korišćeni postupci za sintezu koloidnih nanočestica srebra različitih oblika, uz poseban osvrt na moguće mehanizame njihovog dejstva na građu i funkciju mikroorganizama.

U eksperimentalnom delu teze, ispitana je mogućnost modifikovanja pamučnih (Co), poliestraskih (PES) i poliamidnih (PA) tkanina koloidnim nanočesticama srebra u cilju dobijanja nanokompozitnih tekstilnih materijala sa stabilnim i postojećim antimikrobnim svojstvima. Da bi se poboljšala efikasnost vezivanja hidrofilnih koloidnih nanočestica srebra za hidrofobna PES i PA vlakna, površine ovih tkanina su prethodno aktivirane korona pražnjenjem na atmosferskom pritisku.

Antimikrobna efikasnost modifikovanih materijala ispitana je prema Gram-negativnoj bakteriji *Escherichia coli*, Gram-pozitivnoj bakteriji *Staphylococcus aureus* i kvascu *Candida albicans*. Ustanovljeno je da se obradom Co, PES i PA tkanina koloidnim nanočesticama srebra obezbeđuje izuzetna antimikrobna efikasnost čija postojanost zavisi od koncentracije primenjenog koloidnog rastvora.

Obradom PES i PA tkanina koronom pre nanošenja koloidnih nanočestica srebra obezbeđuje se bolja antimikrobna efikasnost. Pokazano je da doprinos obrade koronom na antimikrobna svojstva PES tkanina postaje značajno uočljiviji nakon pet ciklusa pranja. Poboljšanje antimikrobnih efekata je direktna posledica povećane efikasnosti vezivanja nanočestica srebra na aktiviranoj površini PES i PA vlakana što je utvrđeno XPS analizom. Istovremeno je SEM analizom potvrđen pozitivan uticaj obrade koronom na ravnomernost distribucije nanočestica srebra po površini vlakana.

Ispitivan je i uticaj prisustva nanočestica srebra na promenu obojenja Co, PES i PA tkanina u zavisnosti od redosleda operacija bojenja i nanošenja koloidnih nanočestica srebra. Istovremeno je ispitan uticaj procesa bojenja na antimikrobnu efikasnost tkanina. Utvrđeno je da se kod Co i PES tkanina postižu odlična antimikrobna svojstva nezavisno od redosleda bojenja i nanošenja nanočesticama srebra. Da bi se postigao zadovoljavajući nivo antimikrobne efikasnosti, PA tkaninu je pak neophodno prvo bojiti, a zatim obraditi koloidnim nanočesticama srebra. Ustanovljeno je da su promene u obojenju tkanina veće kada se nanočestice srebra nanose na tkaninu posle bojenja.

Co, PES i PA tkanine obrađene nanočesticama srebra poseduju odlična antimikrobna svojstva koja pokazuju zadovoljavajuću postojanost na pranje, što ukazuje da se nanočestice srebra mogu koristiti kao vrlo efikasno antimikrobno sredstvo na tekstilnim materijalima.

**Ključne reči: pamuk, poliestar, poliamid, korona pražnjenje, koloidne nanočestice srebra, antimikroba svojstva, postojanost na pranje;bojenje**

## **A study on antimicrobial efficiency of textile materials modified with silver nanoparticles**

### **ABSTRACT**

In the theoretical part of this thesis, the possible applications of textile fibers and conventional antimicrobial agents in the production of biomedical textiles are represented. The antimicrobial efficiency of silver nanoparticles deposited on textile materials using different procedures is considered. So far developed methods for the synthesis of differently shaped colloidal silver nanoparticles are described. Special emphasis has been given to possible mechanism of their impact on structure and function of microorganisms.

The experimental part of the thesis considers the possibility of cotton (Co), polyester (PES) and polyamide (PA) fabrics modification with colloidal silver nanoparticles in order to obtain nanocomposite textile materials with stable and durable antimicrobial properties. To improve the binding efficiency of hydrophilic colloidal silver nanoparticles to hydrophobic PES and PA fibers, the surface of these fabrics was activated by corona discharge at atmospheric pressure.

Antimicrobial efficiency of modified fabrics was tested against Gram-negative bacterium *Escherichia coli*, Gram-positive bacterium *Staphylococcus aureus* and yeast *Candida albicans*. It was found that Co, PES and PA fabrics loaded with colloidal silver nanoparticles exhibited excellent antimicrobial efficiency as well as that the durability of obtained effects depends on the concentration of applied colloid.

Corona treatment of PES and PA fabrics prior to loading of silver nanoparticles provided better antimicrobial efficiency. The contribution of corona pretreatment to antimicrobial efficiency of PES fabrics became more prominent after five washing cycles. XPS analysis implied that improved antimicrobial properties resulted from enhanced binding efficiency of silver nanoparticles to corona activated surface of PES and PA fibers. SEM analysis also confirmed the positive effect of corona treatment on the uniformity of silver nanoparticles distribution over the fiber surface.

The influence of the presence of silver nanoparticles on the color change of dyed Co, PES and PA fabrics as a function of order of dyeing and loading of colloidal nanoparticles was examined. Additionally, the influence of dyeing on the antimicrobial efficiency of fabrics loaded with silver nanoparticles was studied. It was demonstrated that Co and PES fabrics provided excellent antibacterial efficiency, independently of order of dyeing and silver nanoparticle loading. In contrast, to reach the desirable level antimicrobial efficiency, PA fabrics had to be loaded with colloidal silver nanoparticles after dyeing. It was also established that the color change of the fabrics became more obvious when the loading of silver nanoparticles was performed after dyeing.

Co, PES and PA fabrics loaded with silver nanoparticles exhibited excellent antimicrobial efficiency and satisfactory laundering durability, indicating that silver nanoparticles can be utilized as a very efficient antimicrobial agent for textile materials.

**Key words: cotton, polyester, polyamide, corona discharge, colloidal silver nanoparticles, antimicrobial efficiency, laundering durability, dyeing.**

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
------------	---

### Teorijski deo

1. MEDICINSKI TEKSTIL SA ANTIMIKROBNIM SVOJSTVIMA- BIOMEDICINSKI TEKSTIL .....	5
1.1. Osnovni pojmovi o medicinskom tekstilu .....	5
1.2. Antimikrobna sredstva koja se koriste za doradu biomedicinskog tekstila .....	9
1.2.1. Metali, soli metala i metalni oksidi .....	10
1.2.2. Kvaternerne amonijumove soli .....	12
1.2.3. Poliheksametilen-biguanid .....	13
1.2.4. Triklozan .....	14
1.2.5. Hitozan .....	16
1.2.6. Regenerisani N-halamin i peroksidna kiselina .....	17
1.2.7. Boje .....	18
2. ANTIMIKROBNA OBRADA TEKSTILNIH MATERIJALA NANOČESTICAMA SREBRA .....	20
2.1. Efekti koji se postižu primenom nanotehnologija u tekstilnoj industriji .....	20
2.1.1. Metode nanošenja nanočestica na tekstilni materijal .....	21
2.2. Nanočestice srebra kao antimikrobno sredstvo .....	22
3. SINTEZA NANOČESTICA SREBRA .....	29
3.1. Sintaza sfernih nanočestica srebra .....	29
3.1.1. Zelena sinteza sfernih nanočestica srebra .....	31
3.2. Sintaza nanočestica srebra različitih oblika .....	32
3.2.1. Zelena sintaza nanočestica srebra različitih oblika .....	33
4. ČELIJSKA GRAĐA I MEHANIZMI DEJSTVA SREBRA NA BAKTERIJE I GLJIVE .....	36
4.1. Bakterije .....	36
4.1.1. Osnovne razlike između Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija .....	37
4.1.2. Mehanizam dejstva srebra na bakterije .....	38
4.2. Gljive .....	42
4.2.1. Mehanizam dejstva srebra na kvasce .....	43

### Eksperimentalni deo

5. MATERIJAL .....	45
5.1. Tekstilni materijal .....	45
5.2. Hemikalije .....	45
6. SINTEZA NANOČESTICA SREBRA .....	48
7. POSTUPCI OBRADU TKANINA .....	49
7.1. Obrada PES i PA tkanina koronom .....	49
7.2. Obrada tkanina nanočesticama srebra .....	50
7.3. Bojenje tkanina .....	50
7.3.1. Bojenje Co tkanine .....	50

7.3.2.	Bojenje PES tkanine .....	51
7.3.3.	Bojenje PA tkanine .....	51
8.	METODE.....	53
8.1.	Karakterizacija nanočestica srebra .....	53
8.2.	SEM analiza .....	53
8.3.	XPS analiza.....	53
8.4.	Atomska apsorpciona spektrometrijska analiza .....	54
8.5.	Merenje uglja kvašenja .....	54
8.6.	Merenje koordinata boje tkanina.....	55
8.7.	Analiza antimikrobnih svojstva tkanina .....	55
8.8.	Ispitivanje postojanosti antimikrobne efikasnosti na pranje .....	56
9.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	57
9.1.	Karakterizacija nanočestica srebra .....	57
9.2.	Co tkanina modifikovana nanočesticama srebra.....	58
9.2.1.	Morfološka svojstva Co vlakana modifikovanih nanočesticama srebra.....	58
9.2.2.	Obojenje Co tkanina modifikovanih nanočesticama srebra.....	60
9.2.3.	Antimikrobna svojstva Co tkanina modifikovanih nanočesticama srebra...	61
9.2.4.	Postojanost antimikrobnih svojstava Co tkanina modifikovanih nanočesticama srebra na pranje .....	63
9.2.5.	Uticaj bojenja na antimikrobna svojstva Co tkanina modifikovanih nanočesticama srebra .....	66
9.2.6.	Uticaj nanočestica srebra na obojenje Co tkanina .....	67
9.3.	PES i PA tkanine modifikovane nanočesticama srebra.....	68
9.3.1.	Morfološka svojstva PES i PA vlakana obrađenih koronom.....	69
9.3.2.	Promene u hemijskom sastavu površine PES i PA vlakana obrađenih koronom .....	71
9.3.3.	Uglovi kvašenja PES i PA tkanina .....	78
9.3.4.	Morfološka svojstva PES i PA vlakana modifikovanih nanočesticama srebra .....	79
9.3.5.	Promene u hemijskom sastavu površine PES i PA vlakana obrađenih nanočesticama srebra .....	83
9.3.6.	Obojenje PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra.....	87
9.3.7.	Antimikrobna svojstva PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra.....	89
9.3.8.	Postojanost antimikrobnih svojstava PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra na pranje .....	93
9.3.9.	Uticaj bojenja na antimikrobna svojstva PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra .....	95
9.3.10.	Uticaj nanočestica srebra na obojenje PES i PA tkanina .....	100
10.	ZAKLJUČAK .....	103
11.	LITERATURA.....	106

## UVOD

Savremene tendencije razvoja i proizvodnje medicinskih, zaštitnih i higijenskih tekstilnih materijala nameću potrebu za novim tehnološkim postupcima antimikrobne dorade koji bi obezbedili odgovarajuću postojanost postignutih efekata, a da su pri tome prihvatljivi s aspekta ekonomske isplativosti i zaštite životne sredine. Antimikrobna svojstva tekstilnih materijala dobijena konvencionalnim postupcima oplemenjivanja najčešće nisu postojana tj. postignuta funkcionalnost se gubi tokom upotrebe. Do sada su se najčešće kao antimikrobna sredstva za funkcionalizaciju tekstilnih materijala primenjivale kvaternerne amonijumove soli, rastvori soli različitih metala, poliheksametilen-biguanid, triklozan, hitozan, specifične boje, kao i antibiotici.

Vekovima se srebro u različitim oblicima koristilo kao efikasno antimikrobno sredstvo prevashodno u medicinske i terapijske svrhe. Srebro nije toksično za ljudske ćelije i poseduje antimikrobna svojstva za više od 650 vrsta mikroorganizama, pri čemu oni vremenom ne postaju rezistentni na ovaj metal, kao što je slučaj pri upotrebi antibiotika. Kao izvor srebra u procesu dorade tekstilnih materijala koristi se jedinjenje srebro-nitrat koje izaziva neprihvatljivu promenu u obojenju materijala prilikom izlaganja svetlosti, što uprkos zadovoljavajućoj antimikrobnoj efikasnosti predstavlja veliki problem s tehnološkog aspekta. Međutim, razvojem nanotehnologija i jednostavnih postupaka sinteze nanočestica, interesovanje za ovaj metal se značajno intenziviralo obzirom da se modifikovanjem površine vlakana nanočesticama srebra mogu obezbediti odlična antimikrobna svojstva, a da se pri tome druga svojstva tekstilnih materijala bitno ne menjaju. Velika površina nanočestica u odnosu na njihovu zapreminu doprinosi povećanju reaktivnosti čime se povećava i afinitet prema vlaknu. Osim toga, koncept primene nanočestica na tekstilnim materijalima zasniva se na postizanju željenih efekata koji bi imali trajniju postojanost i stabilnost bez upotrebe jako toksičnih organskih jedinjenja.

Razvijeni postupci za sintezu nanočestica definisanih karakteristika površine pružaju mogućnost kontrole mehanizma interakcije između čestica i površine tekstilnih vlakana. Najčešće korišćeni tekstilni materijali za medicinsku i zaštitnu namenu (pamučni, poliestarski i poliamidni) su obrađeni nanočesticama srebra i ispitana je njihova antimikrobna aktivnost, kao i postojanost dobijenih efekata na pranje. Najveći broj

istraživača u dosada objavljenim radovima su koristili komercijalne nanočestice u obradi tekstilnih materijala zbog čije se neuniformne distribucije veličina i prisustva stabilizatora sužava mogućnost kontrole njihove interakcije sa površinom vlakna. Zato su u ovoj tezi za modifikovanje tkanina definisanih karakteristika primenjene koloidne nanočestice srebra sintetizovane bez upotrebe stabilizatora. Utvrđeno je da je efikasnost vezivanja nanočestica srebra za površinu vlakna usko grlo u procesu sinteze tekstilnih kompozita ovog tipa čime je kako stabilnost ovih sistema tako i postojanost dobijenih efekata koje pokazuju problematična. U tom smislu, kontrolisano modifikovanje površine vlakana s aspekta njegove funkcionalizacije (uvođenje odgovarajućih funkcionalnih grupa) u kombinaciji sa poznavanjem karakteristika površine nanočestica srebra može doprineti prevazilaženju ovih problema.

Da bi se obezbedio zadovoljavajući nivo postojanosti postignutih efekata na poliestarskim i poliamidnim tkaninama, površine materijala su pre nanošenja nanočestica srebra aktivirane korona pražnjenjem na atmosferskom pritisku. Tokom obrade tkanina koronom dolazi do interakcije između čestica plazme i površine vlakana, pri čemu se menja morfologija površine vlakana i formiraju odgovarajuće funkcionalne grupe. Promene u hemijskom sastavu površine vlakana doprinose povećanju hidrofилности vlakana čime se pospešuje njihova interakcija sa hidrofилnim koloidnim nanočesticama srebra.

Ova doktorska disertacija je prvenstveno usmerena ka modifikovanju i karakterizaciji površine tekstilnih vlakana, kao i sintezi i karakterizaciji nanočestica srebra u cilju optimizacije uslova za dobijanje funkcionalnih tekstilnih materijala (pamučnog, poliestraskog i poliamidnog) sa stabilnim i postojanim antimikrobnim svojstvima. U tom smislu, za karakterizaciju sintetizovanih koloidnih nanočestica srebra korišćena je UV-Vis spektrofotometrija i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM). Morfološka svojstva površine nemodifikovanih i modifikovanih tekstilnih materijala su praćena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), a promene u hemijskom sastavu rendgen fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). Za utvrđivanje ukupne količine deponovanog srebra na pamučnom materijalu primenjena je atomska apsorpciona spektrometrija (AAS). Promene obojenja tekstilnih materijala usled prisustva nanočestica srebra utvrđene su pomoću refleksione spektrofotometrije.



Antimikrobna efikasnost modifikovanih materijala ispitana je prema sledećim patogenim mikroorganizmima: Gram-negativnoj bakteriji *E. coli*, Gram-pozitivnoj bakteriji *S. aureus* i kvascu *C. albicans*. Posebna pažnja je posvećena postojanosti dobijenih antimikrobnih efekata na pranje.

Obzirom da je proces bojenja uglavnom neizbežna faza u proizvodnji tekstilnih materijala, s tehnološkog aspekta je izuzetno važno obezbediti sinergizam između bojenja i antimikrobne dorade. Stoga je praćen uticaj prisustva nanočestica srebra na promenu obojenja tekstilnih materijala u zavisnosti od redosleda operacija bojenja i nanošenja koloidnih nanočestica srebra. Istovremeno je ispitan uticaj procesa bojenja na antimikrobnu efikasnost tekstilnih materijala.

Imajući u vidu vrtoglav rast broja proizvoda baziranih na nanotehnologijama u različitim sferama svakodnevnog života na globalnom nivou, realno je očekivati da će u skoroj budućnosti nanočestice srebra naći širu komercijalnu primenu i kod tekstilnih materijala.

Doktorska disertacija je urađena u laboratorijama Katedre za tekstilno inženjerstvo, Katedre za biohemijsko inženjerstvo i biotehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, Instituta za nuklearne nauke “Vinča” u Beogradu, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Beogradu, Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (CSIC) u Barseloni i Fakulteta za strojništvo Univerziteta u Mariboru.

### **Iskreno se zahvaljujem**

Mentoru, dr Maji Radetić docentu TMF-a, na nesebičnoj podršci i pomoći pri izboru teme i izrade doktorske disertacije, korisnim savetima tokom eksperimentalnog rada i tokom finalizacije doktorske disertacije, kao i prikupljanju dragocene literature

Komentoru, dr Zoranu Šaponjiću višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke “Vinča”, na korisnim savetima i neprocenjivoj podršci tokom izrade i finalizacije doktorske disertacije

dr Petru Jovančiću red. prof TMF-a, na korisnim savetima i sugestijama tokom finalizacije doktorske disertacije

dr Suzani Dimitrijević docentu TMF-a, na korisnim savetima prilikom izrade i finalizacije doktorske disertacije

dr Vesni Vodnik naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke “Vinča”, na pomoći pri sintezi koloidnog rastvora nanočestica srebra

Branislavu Potkonjak dipl. fiz. hem. IHTM-a, na pomoći pri radu na atomskom apsorpcionom spektrofotometru

Milošu Bokorovu sa Univerziteta u Novom Sadu, na pomoći prilikom SEM analize uzoraka

dr Ricardu Molini sa instituta CSIC u Barseloni, na izradi XPS analize uzoraka tekstilnih materijala

dr Vanji Kokol i dr Zdenki Peršin sa Fakulteta za strojništvo, Univerziteta u Mariboru, na pomoći pri određivanju ugla kvašenja tekstilnih materijala

Draganu Pešiću dipl. inž. preduzeća Mile Dragić iz Zrenjanina, na obezbeđenim tekstilnim materijalima potrebnim za ovo istraživanje

Darki Mihailović dipl. inž. na pomoći i podršci tokom izrade doktorske disertacije

Zahvaljujem se kolegama sa Katedre za tekstilno inženjerstvo i Katedre za biohemijsko inženjerstvo i biotehnologiju na pomoći i podršci tokom izrade disertacije

Konačno, zahvaljujem se suprugu Ivanu, roditeljima Dušici i Mikici, bratu Slaviši i porodici Lazić na svesrdnoj podršci, razumevanju i trudu koji su uložili u mene i bez kojih bi sve bilo mnogo teže

## 1. MEDICINSKI TEKSTIL SA ANTIMIKROBNIM SVOJSTVIMA- BIOMEDICINSKI TEKSTIL

### 1.1. Osnovni pojmovi o medicinskom tekstilu

Intenzivna decenijska istraživanja i spektakularna dostignuća u oblasti medicinskih nauka su podsticajno delovala i na razvoj i na rast proizvodnje novih funkcionalnih materijala tehničkog tekstila iz klase medicinskog, zaštitnog i higijenskog tekstila. Tekstil koji se koristi u medicinske svrhe kao i u sektorima nege i higijene ima veliki udeo u ukupnoj proizvodnji tehničkog tekstila i naziva se *biomedicinski tekstil*. Istraživanja su pokazala da je 2000. godine u Zapadnoj Evropi proizvedeno 30 000 tona medicinskog tekstila sa antimikrobnim svojstvima, a u čitavom svetu čak 100 000 tona (Gao i Cranston, 2008). Proizvodnja je u Zapadnoj Evropi skočila za više od 15% na godišnjem nivou u periodu između 2001. i 2005. godine.

Mada se tekstil već vekovima koristi u medicinske svrhe, tek je poslednjih decenija našao širu primenu u gotovo svim granama medicine. Uglavnom se upotreba biomedicinskog tekstila vezivala za jednostavne gaze i medicinske uniforme, da bi u novije vreme tekstilni materijali postali značajna komponenta složenijih sistema, kao što su biokompatibilni implantati, veštačka tkiva i organi. Za medicinsku namenu koriste se različiti oblici tekstilnog materijala: mono i multi filamenti, netkani tekstil, pletenine i tkanine. U Tabeli 1 prikazana je klasifikacija vlakana koja se koriste u proizvodnji biomedicinskog tekstila. Najznačajnija prirodna vlakna su pamučna, dok su od sintetizovanih vlakana najzastupljenija poliestarska, poliamidna i polipropilenska.

Rajendran i Anand (2002) su na osnovu upotrebnih svojstava, klasifikovali medicinski tekstil u četiri kategorije:

- neimplatibilni materijali,
- implatibilni materijali,
- vantelesni materijali i
- materijali koji se koriste za zdravstvenu i higijensku negu.

Neimplatibilni materijali se ne ugrađuju u čovekov organizam, već se koriste za spoljašnju upotrebu u saniranju i lečenju otvorenih rana, i tu spadaju flasteri, vate, razne

vrste gaza, itd. Implantibilni materijali se ugrađuju u čovekov organizam u formi veštačkih organa, veštačkih kostiju itd. Vantelesni materijali se koriste kao pomoćna sredstva koja ne dolaze u direktni kontakt sa čovekovim organizmom, već su u neposrednoj vezi sa njim. Ovi materijali se upotrebljavaju kao pomoćni materijali za odvajanje plazme iz krvi i ubacivanje sveže plazme, prečišćavanje krvi pacijenata i dr. Materijali za zdravstvenu i higijensku negu se koriste kao pomoćna oprema medicinskog osoblja (rukavice, maske, uniforme, i dr.), i pacijenata (posteljina, prekrivači i dr.). Pregled široke primene vlakana za neimplatibilne materijale i vlakana koja se koriste za zdravstvenu i higijensku negu, (pamuk, poliestar i poliamid), dat je u Tabelama 2 i 3.

**Tabela 1.** Klasifikacija vlakana koja se koriste u proizvodnji biomedicinskog tekstila (Petruyte, 2008)

Vrsta	Poreklo	Vlakno
Prirodna	Životinjska	Svila (pauk, svilena buba)
	Biljna	Pamuk, konoplja, lan
Veštačka	Sintetizovani polimeri	Poliestar
		Poliamid
		Polipropilen
		Poliuretan
		Politetrafluoretilen
	Prirodni polimeri	Regenerisana celuloza
		Kolagen
		Alginat
		Poliglikolna kiselina
		Polimlečna kiselina
		Hitin
		Hitozan
	Drugo	Hialuron
		Ugljenik

Biomedicinski tekstilni materijali, nezavisno od vrste, razvijaju se prema konkretnoj nameni. U tom smislu, trebalo bi uzeti u razmatranje sledeće faktore (Vohrer, 2007):

- *Funkciju:* Tekstil mora potpuno da bude prilagođen nameni, pa npr. krpa za brisanje mora da ima dobru moć adsorpcije, medicinski konac za šivenje mora da bude biorazgradiv, a bolnička posteljina mora da bude udobna i dugotrajna.

- *Cenu*: Ona zavisi od sirovina, procesa proizvodnje i konačne namene proizvoda. Hirurške rukavice i prostirke trebalo bi da imaju relativno nisku proizvodnu cenu, dok je za očekivati da će kardiovaskularni veštački materijal i veštačka koža, zbog zahtevanog visokog kvaliteta, imati visoku proizvodnu cenu.
- *Biokompatibilnost*: Odnosi se na sveukupnu interakciju sa telesnim tečnostima i tkivima u organizmu. Veštački ligamenti su na primer trajno ugrađeni u telo pacijenta, tako da su u dodiru sa krvnim ćelijama i okolnim tkivom, dok su spoljašnji zavoji samo privremeno u dodiru sa kožom.

**Tabela 2.** Neimplatibilni materijali (Rejendran i Anand, 2002)

Vrsta vlakna	Oblik materijala	Primena
Pamučna, viskozna, liocel	Netkani	Upijači
Alginatna, hitozanska, svilena, viskozna, liocel, pamučna	Netkani, tkani, pleteni	Materijal u direktnom dodiru sa ranom
Viskozna i liocel vlakna, plastični filmovi	Netkani, tkani	Osnovni materijal
Pamučna, viskozna, liocel, poliamidna vlakna i elastomerna pređa	Netkani, tkani, pleteni	Jednostavni neelastični i elastični zavoji
Pamučna, viskozna, liocel vlakna i elastomerna pređa	Netkani, tkani, pleteni	Kompresioni zavoji
Pamučna, viskozna, liocel, poliestarska, polipropilenska vlakna i poliuretanska pena	Netkani, tkani	Ortopedski zavoji
Pamučna, viskozna, poliestarska, staklena i polipropilenska vlakna, plastični filmovi	Netkani, tkani, pleteni	Flasteri
Pamučna, viskozna, liocel, alginatna i hitozanska	Netkani, tkani, pleteni	Gaze
Pamučna	Tkani	Tuferi za čišćenje rana
Viskozna i pamučna	Netkani	Vata
Poliaktidna, poliglikolidna i ugljenična	Netkani	Podloge-nosači

S druge strane, biomedicinski tekstil u bolničkoj primeni mora da ispunjava sledeće uslove (Borkow i Gabbay, 2008):

- pokazuje širok spektar antimikrobnog, antifungalnog i antivirusnog dejstva,
- poseduje dobra antimikrobna svojstva prema mikroorganizmima koji su rezistentni na antibiotike,
- ne dozvoljava mikroorganizmima da se razvijaju do aktivnih oblika i
- ne izaziva iritaciju kože.

**Tabela 3.** Materijali koji se koriste za zdravstvenu i higijensku negu  
(Rejendran i Anand, 2002)

Vrsta vlakna	Oblik materijala	Primena
Pamučna, poliestarska, polipropilenska	Netkani, tkani	Hirurški mantil
Viskozna	Netkani	Hirurška kapa
Viskozna, poliestarska i staklena	Netkani	Hirurška maska
Poliestarska i polietilenska	Netkani	Hirurški prekrivač i odelo
Pamučna, poliestarska i poliamidna vlakna, elastična vlaknasta pređa	Pleteni	Hirurške čarape
Pamučna i poliestarska	Tkani, pleteni	Jorgan
Pamučna	Tkani	Čaršav i jastuk
Pamučna i poliestarska	Tkani	Uniforma
Poliestarska i polipropilenska	Netkani	Zaštitna odeća, pelene
Superapsorbujuća	Netkani	Prvi zavoj
Polietilenska	Netkani	Drugi zavoj
Viskozna i liocel	Netkani	Odeća, maramice

Za postizanje uspešnog plasmana biomedicinskog tekstila, neophodno je zadovoljiti zahteve tržišta i uklopiti ih sa mogućnostima same proizvodnje. Cena proizvoda ne sme biti previsoka, a sam proizvod mora da zadovolji sve uslove koje mu postavlja predviđena medicinska namena. Antimikrobno dejstvo je ključna funkcija za većinu biomedicinskih tekstilnih materijala, tako da je potrebno razviti antimikrobnu doradu tkanina koja bi istovremeno bila efikasna i ekonomski isplativa.

Pored obezbeđivanja efikasnosti u borbi protiv širokog spektra bakterijskih i gljivičnih vrsta, idealna antimikrobna dorada tekstilnih materijala mora zadovoljiti i niz drugih zahteva. S medicinskog aspekta, ne smeju se provocirati toksični, alergijski ili iritacioni efekti i antimikrobno obrađen tekstil mora biti usklađen sa standardima u okviru testova kompatibilnosti (citotoksičnost, iritacija i osetljivost) pre izlaska na tržište (Gao i Cranston, 2008). Osim toga, primenjeni postupak dorade mora pružiti zadovoljavajuću postojanost na pranje, hemijsko čišćenje i peglanje. Postojanost na pranje predstavlja možda najveći izazov obzirom da mnogi tekstilni proizvodi tokom svoje upotrebe mogu biti podvrgnuti višestrukom pranju. Antimikrobna dorada ne bi trebalo negativno da utiče na mehanička svojstva, opip i izgled tekstila. Konačno, antimikrobna dorada treba da bude usklađena sa drugim hemijskim procesima, kao što je npr. bojenje, i da obezbeđujući minimalno oslobađanje štetnih materija bude prihvatljiva s ekološkog aspekta.

Već je poznato da je tekstil odlična podloga za razvoj mikroorganizama u uslovima odgovarajuće temperature i vlažnosti kakvi postoje na telu čoveka. Bakterije se kao normalna mikroflora nalaze kako na koži, tako i unutar čovekovog tela. Poznato je da su 30% zdravih ljudi nosači klica *S. aureus* (Beggs, 2003). Međutim, njihov rast i razvoj, kao i lokacija u telu čoveka je kontrolisana funkcijama samog organizma, tako da mu ne štete, niti uzrokuju bolesti. Problem nastaje kada bakterije pređu na tekstilni materijal, kao što su pidžame ili čaršavi, jer uslovi vlažnosti i temperature u toj sredini pospešuju njihovo brzo razmnožavanje. Preko pomenutih tekstilnih materijala mikroorganizmi mogu doći u dodir sa ranom drugog pacijenta i tako ugroziti njegovo lečenje. Bolnička oprema, kao što su npr. rukavice, takođe mogu biti kontaminirani prilikom uzimanja uzorka inficiranog urina i direktno ili indirektno uticati na širenje bolničkih infekcija. U tom smislu, potrebno je sprečiti kontaminaciju medicinskog tekstila i tako suzbiti probleme prilikom oporavka i nege pacijenata.

## **1.2. Antimikrobna sredstva koja se koriste za doradu biomedicinskog tekstila**

Antimikrobna sredstva su sredstva koja imaju sposobnost uništavanja patogenih mikroorganizama, od kojih su najzastupljenije bakterije *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa* i kvasac *Candida albicans* (Kenawy, 2001).

Postoji nekoliko klasa antimikrobnih sredstava koja se koriste u tekstilnoj industriji. Neka od antimikrobnih sredstava se lako oslobađaju prilikom pranja. Iz ovih razloga potrebno je nanošenje velike količine antimikrobnog sredstva na tekstilni materijal da bi se obezbedila dugotrajna antimikrobna svojstva (Gao i Cranston, 2008).

Najzastupljenija antimikrobna sredstva koja se koriste u doradi biomedicinskog tekstila su metali i oksidi metala, kvaternerne amonijumove soli, poliheksametilenbiguanid, triklozan, hitozan, regenerisani N-halamin i peroksidne kiseline i neke vrste boja. U Tabeli 4 prikazani su podaci o komercijalnoj primeni ovih antimikrobnih sredstava na različite vrste tekstilnih materijala.

Danas se koriste dva postupka za antimikrobnu obradu tekstila: dodavanje antimikrobnih sredstava granulama polimera prilikom njihove ekstruzije i dorada gotovih tekstilnih materijala širokim spektrom antimikrobnih sredstava, metodom iscrpljenja ili fulardovanja. Prvi postupak se koristi kod sintetizovanih vlakana i pruža bolju postojanost

obzirom da je antimikrobno sredstvo fizički inkorporirano u strukturu vlakana i oslobađa se sporo tokom upotrebe (Gao i Cranston, 2008).

**Tabela 4.** Primena antimikrobnih sredstava na različita vlakna (Gao i Cranston, 2008)

Antimikrobno sredstvo	Vlakno	Metoda nanošenja	Komercijalna primena	Napomena
Metali i metalni oksidi	Poliestar	F/I <sup>***</sup>	Da	Sporo otpuštanje, velika postojanost
	Poliamid	I	Da	
	Vuna	F	Da	
	Celuloza	F	Da	
Kvaternerne amonijumove soli	Pamuk	F	Da	Kovalentne veze, velika postojanost, moguća rezistentnost bakterija
	Poliestar	F	Da	
	Poliamid	F	Da	
	Vuna	F	Ne	
Poliheksametilenbiguanid	Pamuk	F	Da	Potrebne velike količine, potencijalna rezistentnost bakterija
	Poliestar	F	Da	
	Poliamid	F	Da	
Trikloran	Poliestar	F/I	Da	Potrebne velike količine, rezistentnost bakterija, toksičnost
	Poliamid	F/I	Da	
	Polipropilen	I	Da	
	Acetat celuloze	I	Da	
	Akrilna vlakna	I	Da	
Hitozan	Pamuk	F	Ne	Može izazvati alergijske reakcije kod čoveka, niska postojanost
	Poliestar	F	Ne	
	Vuna	F	Ne	
N-halamin	Pamuk	F	Ne	Potrebna je regeneracija, prisustvo hlora oslobađa neprijatan miris
	Poliestar	F	Ne	
	Poliamid	F	Ne	
	Vuna	F	Ne	
Peroksidne kiseline	Pamuk	F	Ne	Potrebna regeneracija, loša postojanost
	Poliestar	F	Ne	

\*F-antimikrobno sredstvo naknadno nanešeno na tekstilni materijal

\*\*I-antimikrobno sredstvo dodato tokom sinteze vlakana

### 1.2.1. Metali, soli metala i metalni oksidi

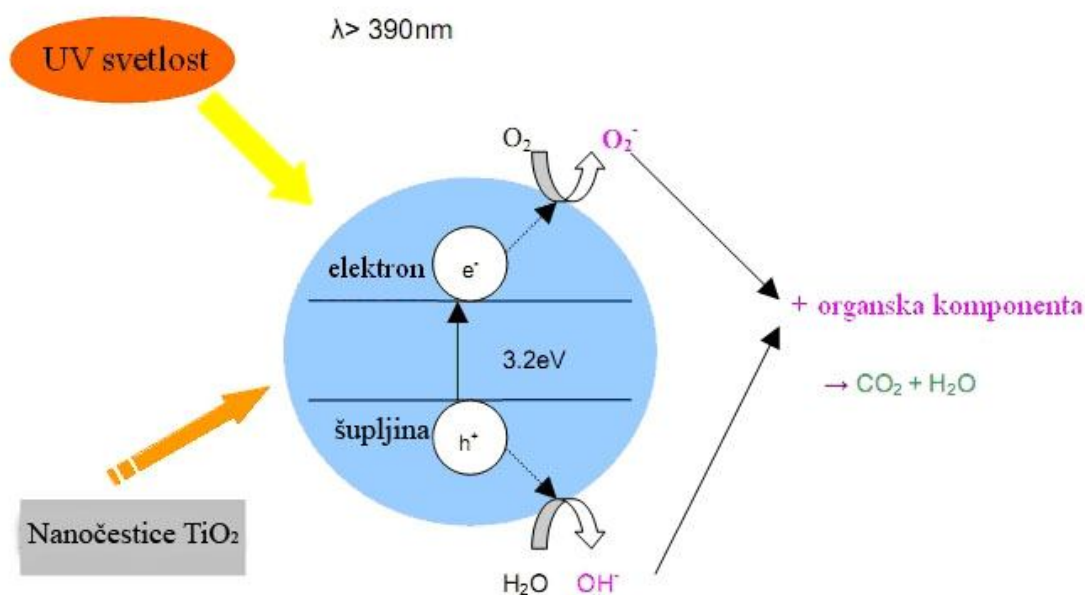
Mnogi metali su toksični za mikroorganizme i pri veoma malim koncentracijama. Najveću primenu ima srebro (Williams et al., 2005), o čemu će biti više reči u sledećem poglavlju, ali dobra antimikrobna svojstva pokazuju i bakar, cink (Charbonneaux i Rochat, 2006) i kobalt (Antelman, 2001). Obrada tekstilnih materijala na bazi prirodnih vlakana



metalima moguća je jedino u fazi dorade. Tako, npr. moguće je pamuk prethodno modifikovati anhidridom ćilibarne kiseline koji obezbeđuje ligande za vezivanje jona metala (Nakashima et al., 2001) ( $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ), čime se poboljšava njihova adsorpcija, a time pospešuje antimikrobna aktivnost pamuka.

Povećanje kapaciteta vezivanja jona metala za površinu proteinskih vlakana se može postići prethodnom obradom taninskom kiselinom ili dianhidridom etilendiamintetrasirćetne kiseline (EDTA). Nakon što je na ovaj način obrađena svila, nanošeni su  $\text{Cu}^{2+}$ -joni i  $\text{Ag}^+$ -joni i postignuta su dobra antimikrobna svojstva za bakteriju *Corynebacterium* (Arai et al., 2001). Ista grupa autora je ispitala i antimikrobna svojstva vune obrađene na identičan način i dobila zadovoljavajuće rezultate (Freddi et al., 2001). Međutim, ovakva obrada agresivnim sredstvima predstavlja problem u tehničkom smislu, a i sa aspekta zaštite životne sredine, tako da nema komercijalnu primenu.

Nanočestice titan-dioksida, cink-oksida i cirkonijum-oksida koje imaju fotokatalitička svojstva mogu se koristiti i kao antimikrobna sredstva, ali poseduju i sposobnost samočišćenja materijala. Kada se aktiviraju svetlošću energije veće od energije njihovog energetskog procepa, dolazi do stvaranja elektrona i šupljina koji učestvuju u redoks reakcijama sa jonskim i molekulskim vrstama u okruženju (Slika 1) (Wong et al., 2006).



**Slika 1.** Fotokatalitički mehanizam delovanja  $\text{TiO}_2$

Čestice  $\text{TiO}_2$  imaju veliki tehnološki potencijal kao netoksičan i ne tako skup materijal i koriste se za obradu raznih tekstilnih materijala u cilju dobijanja tkanina sa multifunkcionalnim svojstvima (Daoud i Xin, 2004; Bozzi et al., 2005; Qi et al., 2007; Yuranova et al., 2007; Daoud et al., 2008).

Tačan mehanizam dejstva  $\text{TiO}_2$  na bakterije nije još uvek potpuno utvrđen (Robertson et al., 2005). Jedna od pretpostavki je da dolazi do razaranja ćelijskog zida bakterije *E. coli* degradacijom endotoksina, koji ulazi u sastav ćelijskog zida (Sunada et al., 1998). Drugi predloženi mehanizam se zasniva na peroksidaciji lipida (Maness et al., 1999; Sunada et al., 2003). Pretpostavlja se da veoma reaktivne čestice kao što su joni superoksida i hidroksi radikali, nastali osvetljivanjem površine  $\text{TiO}_2$  UV svetlošću, napadaju polinezasićene fosfolipide u ćelijskom zidu bakterije i razaraju ih. Na ovaj način unutrašnjost ćelije postaje pristupačnija česticama  $\text{TiO}_2$ , čije prisustvo uslovljava gubljenje nekih životno važnih funkcija kao što je disanje, što dovodi do odumiranja bakterije (Maness et al., 1999; Huang et al., 2000).

### 1.2.2. Kvaternerne amonijumove soli

Kvaternerne amonijumove soli, a posebno one koje sadrže 12 do 18 ugljenikovih atoma u lancu spadaju u grupu efikasnih dezinfekcionih sredstava (McDoneli i Russell, 1999). Ove soli u rastvoru nose pozitivno naelektrisanje na N atomu koje intereaguje sa ćelijskim zidom mikroorganizama, denaturišući proteine iz ćelijskog zida čime razaraju ćelijsku strukturu. Tokom dejstva na mikroorganizme, kvaternerne amonijumove soli ostaju nepromenjene, zadržavajući antimikrobnu aktivnost soli, sve dok je jedinjenje vezano za tekstilni materijal (Kim i Sun, 2000).

Smatra se da se vezivanje kvaternih amonijumovih soli za tekstilni materijal odvija kroz interakciju katjonskih grupa ovih soli i anjonskih grupa na površini vlakana (Kim i Sun, 2001). Poliestarska vlakna kao što su Acrilan<sup>®</sup> (Acrilan, Grčka) i Orlon<sup>®</sup> (Dupont, SAD), na površini imaju karboksilne i sulfo grupe za koje se direktno vezuju kvaternerne amonijumove soli na temperaturama nižim od tačke ključanja (Son et al., 2006).

Vezivanje ovih soli za vunu moguće je zahvaljujući postojanju karboksilnih grupa, koje potiču od aspartanske i glutaminske amino kiseline proteina vune. Pokazalo se da vuna

obrađena cetilpiridin-hloridom (5% na masu materijala) obezbeđuje antimikrobnu efikasnost koja je postojana do deset ciklusa pranja (Zhu i Sun, 2004). Takođe, moguće je kovalentno vezati soli kao što je N-dodecilaminobetain-2-merkaptotetilamin-hidrohlorid za tiol grupe na vuni, cistein-S-sulfonatne ostatke nastale prethodnom obradom vune natrijum-bisulfitom ili za disulfidne veze cisteina, kada se formira asimetrična disulfidna veza. Ovakve kovalentne veze kvaternernih amonijumovih soli i vune takođe doprinose poboljšanju antimikrobnih svojstava (Diz et al., 2001).

Modifikovanjem pamuka solima 4-aminobenzensulfonske kiseline i hlorotriazina stvara se veći broj anjonskih grupa na površini vlakna, koje predstavljaju potencijalna mesta za vezivanje ovih soli (Son et al., 2006).

Vlakna poliamida 66 su hemijski veoma inertna i time je njihovo hemijsko modifikovanje, uključujući i antimikrobnu doradu, otežano. Kim i Sun su predložili postupak u kome bi molekuli boje predstavljali vezu između vlakana i kvaternernih amonijumovih soli (Kim i Sun, 2001). U tom smislu, bojenje poliamidne tkanine kiselim bojama u alkalnim uslovima prethodilo je obradi sa ovim solima. Na taj način je uspostavljena jonska veza između molekula boje i kvaternernih amonijumovih soli, koja je dovoljno jaka da bi pružila relativno postojanu antimikrobnu efikasnost.

Danas je u upotrebi i jedno komercijalno antimikrobno sredstvo BIOGUARD<sup>®</sup> (AEGIS Environments, SAD), koje je bazirano na 3(trimetoksilil)propildimetiloktadecilamonijum-hloridu (AEM) i ima minimalnu inhibitorску koncentraciju (MIC) od 10-100 mg/l za Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije (Russell, 2002). AEM se primenjuje u obliku rastvora i nanosi se na tkaninu fulardovanjem ili sprej tehnikom. Posle sušenja sredstvo je kovalentno vezano za tkaninu i pokazuje odličnu antimikrobnu aktivnost, koja je postojana na pranje. Do sada je ovo sredstvo komercijalno upotrebljeno za obradu pamučnih, poliestarskih i poliamidnih tkanina.

### *1.2.3. Poliheksametilen-biguanid*

Poliheksametilen-biguanid (PHMB) poznat pod trgovačkim nazivom Vantocil, je heterodisperzna smeša poliheksametilen-biguanida različitih molekulskih masa, čija je srednja molekulska masa oko 2500 Da. PHMB pokazuje antimikrobno dejstvo prema

širokom spektru bakterija i malu toksičnost (MIC je 0,5-10 mg/l), a kao dezinfekciono sredstvo se već aktivno primenjuje u industriji hrane, sanitizaciji bazena i proizvodnji medicinskog tekstila (Gao i Cranston, 2008). PHMB uništava celovitost ćelijske membrane, a njegova aktivnost se povećava sa porastom stepena polimerizacije (McDonnell i Russell, 1999).

PHMB je našao primenu u antimikrobnoj obradi celuloznih vlakana, koja su naknadno modifikovana jakim organskim kiselinama, da bi se postigla odgovarajuća postojanost obrade i prevazišla promena obojenja tkanine iz bele u žutu (Payne, 1997). Takođe, koristi se u obradi nekih sintetizovanih vlakana uz prisustvo katalizatora i različitih polimernih smola za umrežavanje (Payne i Yates, 2006).

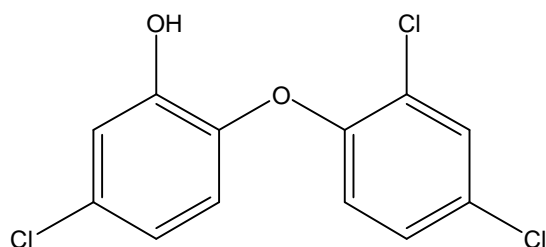
PHMB se može direktno vezati za pamuk na sobnoj temperaturi i pri neutralnom pH metodom iscrpljenja, ili ped-termofiks postupkom koji podrazumeva fulardovanje, sušenje i pečenje (Yang et al., 2000). S obzirom na katjonsku prirodu PHMB, smatra se da se on vezuje za pamuk jonskim i vodoničnim vezama (Blackburn, 2006). Karboksilne grupe na pamuku koje potiču od hemijske dorade takođe mogu biti uključene u neku od ovih interakcija. Bojenjem pamuka reaktivnim bojama, povećava se broj anjonskih sulfo grupa na površini materijala, što pospešuje vezivanje PHMB, ali tako nastale jake jonske veze usporavaju otpuštanje slobodnog PHMB koji poseduje antimikrobnu aktivnost (Kawabata i Taylor, 2007).

Proizveden je i PHMB, pod trgovačkim nazivom Reputex 20<sup>®</sup> (Purista, Velika Britanija), koji se koristi isključivo za doradu tekstila. Reputex ima veću molekulsku masu od Vantocila, jer sadrži oko 16 biguanidnih jedinica u polimeru. Duži polimerni lanac obezbeđuje bolju antimikrobnu aktivnost, ali i veći broj katjonskih grupa odgovornih za vezivanje sredstva za tkaninu. Ovaj polimer se koristi za doradu pamučnih, poliestarskih i poliamidnih tkanina.

#### 1.2.4. Triklozan

Triklozan (2,4,4'-trihlor-2'-hidroksidifenil-etar) je antimikrobno sredstvo sa širokim spektrom dejstva i MIC manjom od 10 mg/l za mnoge vrste bakterija (Slika 2). Za razliku od drugih katjonskih antimikrobnih sredstava koja se koriste za modifikovanje tekstila,

triklozan ne jonizuje u rastvoru. U upotrebi je od 1960. godine u proizvodnji sapuna, krema, gelova za tuširanje, dezodoransa, pasta za zube, itd. (Jones et al., 2000). Mikrobnii rast se inhibira blokiranjem biosinteze lipida (Levy et al., 1999).



**Slika 2.** Triklozan

Najčešća primena triklozana je u obradi pamuka i mešavina s pamukom. Pri tome se triklozan meša sa poliuretanskom smolom i plastifikatorom (Payne, 2004). Može se primeniti i na poliestarska i poliamidna vlakna, gde se kao molekul male molekulske mase, može naneti na materijal metodom iscrpljenja pre, tokom ili posle bojenja (Mao i Murphy, 2001). Tokom upotrebe tkanine, sredstvo polako migrira do površine i postaje antimikrobno aktivno (Mao i Murphy, 2001). Triklozan se može i direktno dodati u polimer tokom samog procesa polimerizacije (Iconomopoulou et al., 2005).

Mnoge kompanije imaju u ponudi vlakna, pređe i tkanine obrađene triklozanom. Na tržištu se u ponudi mogu naći kako proizvodi od poliestra i poliamida obrađeni triklozanom pod trgovačkim nazivom Tinozan AM 100<sup>®</sup> i CEL<sup>®</sup> (Ciba, Švajcarska), tako i triklozanom obrađene pređe acetata celuloze pod nazivom Silfresh<sup>®</sup> (Novaceta, Italija) ili Microban<sup>®</sup> (Microban International, SAD).

Veliki nedostatak triklozana je njegova rezistentnost na neke bakterije, kao i činjenica da se pod uticajem svetlosti razlaže na 2,8-dihlordibenzo-p-dioksin, koji je toksičan (Larsen, 2006). Upravo iz ovih razloga, radi zaštite zdravlja i životne sredine vlade nekih zemalja u Evropi su stavile zabranu na korišćenje triklozana u tekstilnoj ali i drugim industrijama (Gao i Cranston, 2008).

### 1.2.5. Hitozan

Hitozan je netoksičan, biorazgradiv i biokompatibilan biopolimer čime se objašnjava njegova široka primena u medicini, poljoprivredi, farmaceutskoj i tekstilnoj industriji (Lim i Hutson, 2003). Hitozan nastaje kao proizvod deacetilovanja hitina (Slika 3), koji se može naći u ljušturi kraba, jastoga, škampi, rakova i drugih morskih organizama, ali i u nekim gljivama i insektima (Rinaudo, 2006).



**Slika 3.** Deacetilovanje hitina

Primećeno je da hitozan inhibira rast velikog broja mikroorganizama sa MIC 0,05 do 0,1 (w/v), pri čemu njegova aktivnost zavisi od molekulske mase i stepena deacetilovanja (Lim i Hutson, 2003). Mehanizam antimikrobnog dejstva nije sa sigurnošću utvrđen, ali se smatra da pozitivno naelektrisane primarne amino grupe hitozana reaguju sa negativno naelektrisanim grupama na površini mikroorganizama. Ovakve interakcije uslovljavaju promene u hemijskoj građi ćelijskog zidu, koje dovode do poremećaja u ćelijskoj propustljivosti, što dalje može dovesti do oslobađanja intracelularnih materija iz ćelije (Lim i Hutson, 2003).

Primenom hitozana na pamučne materijale obezbeđuju se dobra antimikrobna svojstva, ali postignuti efekti nisu postojani na pranje (Lim i Hudson, 2003). Da bi se poboljšala postojanost na pranje, hitozan se umrežava na pamuku sa dimetiloldihidroksietilenureom (DMDHEU) ili glutardialdehidom, preko hidroksilnih grupa (Lee et al., 1999). Antimikrobna aktivnost se na ovaj način zadržava i do 50 ciklusa pranja.

Poznato je da se vuna može modifikovati hitozanom u cilju smanjenja skupljanja usled filcanja, o čemu svedoče brojna istraživanja (Merill, 1936; Masri et al., 1978), ali ona nisu obuhvatila ispitivanja antimikrobnih svojstava. Uzimajući u obzir antimikrobna svojstva hitozana, za očekivati je da će vuna modifikovana ovim biopolimerom pokazivati

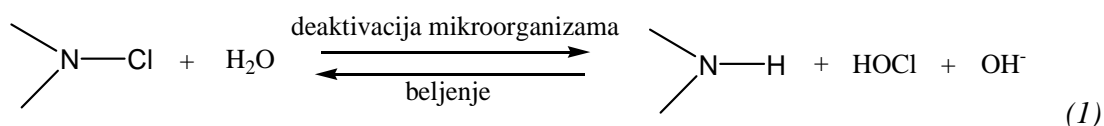
odgovarajuću antimikrobnu aktivnost (Gao i Cranston, 2007). Površina vunenog vlakna je hidrofobna i da bi se ostvarilo bolje vezivanje hitozana neophodno je vuneno vlakno prethodno modifikovati. U tom cilju se koriste različiti hemijski i fizički postupci modifikovanja koji imaju za cilj formiranje novih anjonskih grupa na površini vune, čime se pospešuje elektrostatičko privlačenje sa protonovanim amino grupama hitozana. U tom smislu, pre nanošenja hitozana na vunu, vrši se obrada vodonik-peroksidom (Julia et al., 1998), plazmom (Erra et al., 1999), proteazama (Onar i Sariisik, 2004) ili kalijum-permanganatom (Hsieh et al., 2004). Iako se modifikovanjem vune hitozanom može postići željeni nivo antimikrobne efikasnosti i smanjiti skupljanje usled filcanja, nedostatak ovog postupka se ogleda u pogoršanju opipa i nekih drugih fizičkih svojstava (Gao i Cranston, 2007).

Do danas je sintetizovano mnoštvo derivata hitozana koji se koriste kao antimikrobna sredstva za tekstilne materijale. Neki od ovih derivata poseduju kvaternerne amonijumove grupe koje, kao što je već pomenuto, imaju antimikrobna svojstva.

U novije vreme je primena hitozana proširena i na poliestarska vlakna (Joerger et al., 2006). Švajcarska kompanija Swicofil proizvodi kompozitna vlakna na bazi hitozana i viskoze (Crabyon<sup>®</sup>), koja imaju odlična antimikrobna svojstva. Primena hitozanskih vlakana je za sada ograničena samo na medicinu (Rathe i Hudson, 1994).

#### 1.2.6. Regenerisani N-halamin i peroksidna kiselina

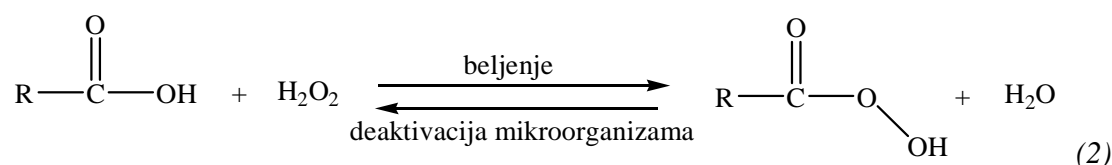
Primena derivata N-halamina koji sadrže hlor otvara mogućnost razvijanja novog, naprednijeg postupka antimikrobne dorade tekstila koji bi obezbedio izuzetnu postojanost dobijenih efekata zahvaljujući sposobnosti ovog jedinjenja da se pod određenim uslovima regeneriše (Worley i Williams, 1988). Pri deaktivaciji mikroorganizama, N-Cl grupa, kojoj se pripisuje sposobnost antimikrobnog dejstva, prelazi u N-H grupu. Međutim, neaktivna supstanca koja sadrži N-H grupu može reagovati sa hlorom iz rastvora za beljenje, tokom procesa pranja regenerišući se do aktivnog oblika prema sledećoj reakciji (1):



Različiti derivati N-halamina se mogu kovalentno vezati za poliestarska (Lin et al., 2002), pamučna (Sun i Xu, 1999) i keratinska vlakna (Wu, 2002), ili naneti na tkanine na bazi celuloznih (Sun i Sun, 2002) i sintetizovanih vlakna (Sun i Sun, 2001).

Zaostali nevezani halogeni na površini tekstilnog materijala proizvode loš miris i mogu obezbojiti tkanine. Ovaj problem se može prevazići redukcijom nevezanih halogena natrijum-sulfitom (Li, 2003).

Peroksidne kiseline se kao jaka dezinfekciona sredstva upotrebljavaju u bolnicama, ali se takođe mogu koristiti za antimikrobnu doradu tekstilnih materijala. Peroksidna kiselina pri deaktivaciji mikroorganizama prelazi u karboksilnu kiselinu, ali se može regenerirati vodonik-peroksidom prema sledećoj reakciji (2):



Peroksidna kiselina se koristi u doradi pamuka (Huang i Sun, 2003) i poliestra (Sun i Huang, 2005). Ovakva obrada je stabilna i posle dužeg stajanja na vazduhu, ali se antimikrobna aktivnost gubi posle nekoliko ciklusa pranja i regeneracije.

### 1.2.7. Boje

Istovremeno bojenje i antimikrobna dorada tekstilnih materijala sa stanovišta zaštite životne sredine i ekonomije predstavlja veliku prednost u proizvodnji materijala specijalne namene. Neke sintetizovane boje koje se koriste u tekstilnoj industriji pokazuju dobru antimikrobnu aktivnost (Tsukada et al., 2002), kao npr. metal-kompleksne boje koje sadrže hrom i kobalt. Ovim bojama se može bojiti svila što istovremeno predstavlja antimikrobnu doradu tog materijala.

Katjonske boje dobijene vezivanjem kvaternernih amonijumovih grupa za aminoantrahinonski hromofor imaju antimikrobna svojstva (Ma i Sun, 2005). Primećeno je da što je veći broj alkil lanaca u monosupstituisanim i bisupstituisanim bojama to su bolja antimikrobna svojstva materijala obojenog ovim bojama.



Pet prirodnih boja *Acacia catechu*, *Kerria lacca*, *Quercus infectoria*, *Rubia Cordifolia* i *Rumex maritimus* koje se koriste za bojenje vune pokazuju antimikrobna svojstva prema bakteriji *Staphylococcus aureus* i kvascu *Candida rugosa* (Singh et al., 2005). Vuna i poliestar obojeni azo-disperznim bojama dobijenim reakcijom sulfanilamidodiazot hloridnih derivata i indan-1,3-diona pokazuju odlična antimikrobna svojstva (Sayed i El-Gaby, 2001).

Boje mogu predstavljati i potencijalna mesta za kovalentno vezivanje drugih antimikrobnih sredstava (Ma et al., 2003).

## **2. ANTIMIKROBNA OBRADA TEKSTILNIH MATERIJALA NANOČESTICAMA SREBRA**

### **2.1. Efekti koji se postižu primenom nanotehnologija u tekstilnoj industriji**

Nanotehnologije privlače sve veću pažnju ne samo naučnika već i industrije s obzirom na velike potencijale s aspekta efikasnosti i ekonomičnosti. Predviđa se da će do 2014. godine vrednost industrijske proizvodnje u oblasti nanotehnologija dostići 3 hiljade milijardi dolara ([www.oneearth.org/article/onr-silver-coated-future?page=all](http://www.oneearth.org/article/onr-silver-coated-future?page=all)). Prema istraživanju koje prati razvoj i rast industrije od 2001. godine, ukupna vrednost proizvoda baziranih na nanotehnologijama u svetskim razmerama raste iz godine u godinu, pa je 2004. godine iznosila 13 milijardi dolara, 2005. godine 32 milijarde dolara, a 2006. godine čak 50 milijardi dolara. Mogućnost razvoja novih materijala sa specifičnim svojstvima upotrebom malih količina nanočestica, prepoznala je i tekstilna industrija.

Brojni konvencionalni postupci dorade ne obezbeđuju trajne efekte na tekstilnim materijalima i njihova funkcionalnost se gubi često posle pranja ili nošenja. Ovi problemi se mogu prevazići primenom nanočestica metala i oksida metala koje se zahvaljujući velikoj površini u odnosu na zapreminu i povećanoj selektivnoj reaktivnosti prema različitim funkcionalnim grupama, efikasnije vezuju za površinu tekstilnih vlakana, čime se postiže veća postojanost dobijenih efekata. Osim toga, razvijeni postupci za sintezu nanočestica definisanih karakteristika površine pružaju mogućnost kontrole mehanizma interakcije između čestica i površine vlakna. Nanošenjem nanočestica na tkaninu ne narušava se njen opip.

Primena nanotehnologija je u tekstilnoj industriji prvi put komercijalno realizovana u kompaniji Burlington, gde je proizveden Nano-Tex<sup>®</sup> materijal (Russell, 2002), da bi kasnije mnoge korporacije počele da ulažu u razvoj ovih tehnologija budućnosti.

UV-zaštita, antistatička svojstva, otpornost na gužvanje i antimikrobna zaštita, su samo neki od efekata koji se postižu obradom tekstilnih materijala nanočesticama metala i oksida metala (Wong et al., 2006).

U novije vreme se razvijaju netoksični i na visokim temperaturama stabilni neorganski UV blokatori na bazi poluprovodničkih oksida (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) koji se koriste za površinsko modifikovanje tekstilnih materijala. Takođe se ispituju mogućnosti upotrebe

nanočestica  $\text{TiO}_2$  za tzv. samočišćenje tekstilnih materijala koje podrazumeva fotodegradaciju organskih jedinjenja koja ulaze npr. u sastav kafe, vina, sokova itd. čime se obezbeđuje čišćenje tekstilnih materijala bez konvencionalnog pranja ili hemijskog čišćenja. Nanočestice  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  su već našle široku komercijalnu primenu u kozmetičkim proizvodima (Xin et al., 2004). Procenjeno je da je optimalna veličina čestica  $\text{TiO}_2$  u cilju UV zaštite između 20 i 40 nm (Burniston et al., 2004). Pamučni i poliestarski materijali obrađeni nanočesticama  $\text{TiO}_2$  sol-gel metodom su pokazali odličnu UV zaštitu koja je postojana i nakon 50 ciklusa pranja (Daoud i Xin, 2004; Qi et al., 2007).

Statičko naelektrisanje se najčešće javlja kod sintetizovanih vlakana, kao što su poliamidna i poliestarska, usled loše higroskopnosti – sposobnosti da apsorbuju vlagu iz vazduha. Antistatička svojstva na tekstilnim materijalima mogu se ostvariti upotrebom nanočestica  $\text{TiO}_2$  (Dong et al., 2002),  $\text{ZnO}$  (Zhou et al., 2003) i  $\text{SnO}_2$  dopovanog antimonom (Wu et al., 2002). Ove nanočestice obezbeđuju oslobađanje elektrostatičkog naboja koji je akumuliran na materijalu. S druge strane, silanski nanosolovi apsorbuju vodu i vlagu iz vazduha preko amino i hidroksilnih grupa i time doprinose smanjenju antistatičkog naelektrisanja na tekstilnim materijalima (Xu et al., 2005).

Otpornost na gužvanje tekstilnih materijala se postiže obradom tkanina različitim polimernim smolama (Wong et al, 2006). Međutim, ova obrada ima brojne nedostatke, kao što su smanjenje otpornosti vlakna na istezanje, otpornosti na abraziju, sposobnost bojenja i apsorpcije vode. Da bi se prevazišli nedostaci obrade tkanina smolama, istraživači su obrađivali pamuk nanočesticama  $\text{TiO}_2$  (Wang i Chen, 2005) i svilu nanočesticama  $\text{SiO}_2$  (Song et al., 2001) čime su postigli odličnu otpornost na gužvanje ovih materijala.

Kao antimikrobna sredstva za obradu tkanina koriste se nanočestice  $\text{TiO}_2$  (Burniston, et al., 2004),  $\text{ZnO}$  (Saito, 1993) i Ag. Nanočestice srebra su se pokazale kao najefikasnije antimikrobno sredstvo u proizvodnji biomedicinskog tekstila.

### *2.1.1. Metode nanošenja nanočestica na tekstilni materijal*

Metode koje se koriste za nanošenje nanočestica na tekstilni materijal su sprej tehnika, štampanje, iscrpljenje i fulardovanje. Najčešće je u upotrebi fulardovanje (Yeo et al., 2003). Fulardovanje podrazumeva obradu tkanine u koloidnom rastvoru nanočestica, koja se zatim

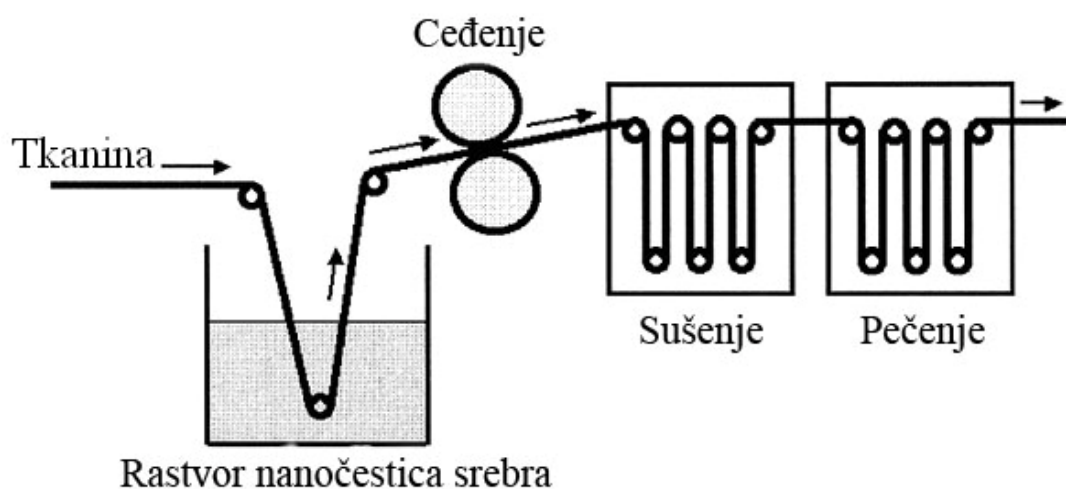
cedi pri određenom stepenu fulardovanja definisanim jednačinom 3 i određenoj brzini kretanja materijala. Posle fulardovanja materijal se suši i peče (*Pad-Cure* postupak).

$$\frac{m_0 - m}{m} \cdot 100\% = \text{stepen fulardovanja} \quad (3)$$

$m_0$  – masa tkanine pre fulardovanja

$m$  – masa tkanine posle fulardovanja

Na Slici 4 je prikazana šema antimikrobne dorade tekstilnih materijala nanočesticama srebra metodom fulardovanja.



**Slika 4.** Šema antimikrobne dorade nanočesticama srebra metodom fulardovanja

## 2.2. Nanočestice srebra kao antimikrobno sredstvo

Već hiljadama godina srebro je prisutno u ljudskoj upotrebi. Koristilo se za nakit, posuđe, novac, dentalne legure, fotografije ili eksplozive. Sudovi od srebra su još u starom veku korišćeni za čuvanje vode i vina (Richard et al., 2002) zbog njegovih antimikrobnih svojstava. Hipokrat, otac moderne medicine, uvidevši lekovita svojstva ovog metala, upotrebljavao je njegov prah za lečenje čireva (Chen i Schluesener, 2008). Godine 1700. srebro-nitrat u čvrstom stanju ili u rastvoru je korišćen kod lečenja polnih bolesti, štitne žlezde, kostiju i

čireva (Klasen, 2000). U XIX veku primećeno je da srebro čak i u malim koncentracijama (1:4000 i 1:10000) vrlo brzo uništava bakterije tifusa (Grier, 1977). U tom periodu je srebro-nitrat korišćen i za ubrzavanje koagulacije krvi na ranama. U Prvom svetskom ratu srebro je imalo ključnu funkciju u sterilizaciji rana. Kasnije je srebro-nitrat korišćen u kapima za oči, u raznim antimikrobnim kremama i dr. (Rai et al., 2009). Krema na bazi srebra-sulfodiazina se i danas koristi kao vrlo efikasna krema kod lečenja opekotina.

Duga izloženost srebru ili jedinjenjima srebra može izazvati pojavu argirije – oboljenja koje podrazumeva promenu pigmentacije kože i/ili očiju (Van de Voorde et al., 2005). Zbog ovog problema, kao i usled razvoja i širenja primene antibiotika, srebro je u jednom periodu izgubilo svoj viševjekovni značaj. Međutim, moderne tehnologije su omogućile srebru da povрати svoj prvobitni „sjaj“. U tom smislu, nanočestice srebra koje pokazuju izuzetna fizička i hemijska svojstva, kao i odličnu biološku aktivnost, iskorišćene su za široku primenu kako u svakodnevnom životu tako i za specifične namene. Procenjuje se da su nanočestice srebra u odnosu na sve druge nanomaterijale koji se koriste u oblasti medicine i higijene ostvarile najviši nivo komercijalizacije ([www.bourneresearch.com](http://www.bourneresearch.com)).

Na tržištu su u ponudi mnogi gotovi proizvodi modifikovani nanočesticama. U oblasti medicine, nanočestice srebra se upotrebljavaju za uniforme medicinskog osoblja, materijal za negu pacijenata, hirurške instrumente i proteze (Cheng et al., 2004). U svakodnevnom životu se upotrebljavaju za sobne sprejeve, deterdžente, prečišćivače vode za piće i boje za farbanje sobnih zidova (Cheng et al., 2004). U prodaji su i mašine za pranje veša koje uključuju prisustvo nanočestica srebra (Cheng et al., 2004). U tekstilnoj industriji proizvodi se odeća specijalne namene, sportska oprema, ali i svakodnevna odeća, kao što su donje rublje i čarape, sa deponovanim nanočesticama srebra (Lee et al., 2007).

Jedna od prednosti korišćenja nanočestica srebra u odnosu na druge oblike srebra je u tome što zbog svojih nanometarskih dimenzija čestice poseduju veliku aktivnu površinu, koja omogućava bolji kontakt i efikasniju interakciju sa mikroorganizmima (Chen i Schluesener, 2008). Najveća prednost korišćenja nanočestica srebra u odnosu na jonsko srebro ( $\text{Ag}^+$ ) sa tehnološkog aspekta posmatrano je u tome što tekstilni materijal obrađen srebro-nitratom postaje braon-crno obojen posle izlaganja svetlu i vazduhu, što nije slučaj kod obrade nanočesticama srebra (Parikh et al., 2005; Vigneshwaran et al., 2006).

Istraživanja u oblasti primene nanočestica srebra na tekstilne materijale su još uvek veoma aktuelna. Veliki broj istraživača je proučavao mogućnost obrade polipropilenskih vlakana nanočesticama srebra i njihove primene u proizvodnji pelena za decu i odrasle, higijenskih peškira i maramica (Jeong et al., 2005a; Jeong et al., 2005b; Yeo et al., 2003).

Jeong i saradnici su modifikovali netkani materijal na bazi mešavine polietilen/polipropilen nanočesticama srebra dispergovanim u vodi i etanolu (Jeong et al., 2005a). Sferične nanočestice srebra su dobijene redukcijom srebro-nitrata hidrazinom. Utvrđeno je da u zavisnosti od izbora disperzionog sredstva variraju dimenzije nanočestica, što ima uticaja na antimikrobna svojstva materijala. Nanočestice iz koloidnog vodenog rastvora imaju dimenzije oko 8 nm, dok su one dispergovane u etanolu znatno manje (oko 3 nm) i ne pokazuju sklonost ka aglomeraciji. Antimikrobni testovi su ukazali da uzorci modifikovani nanočesticama srebra nezavisno od izbora rastvarača pružaju maksimalnu redukciju kolonija Gram-pozitivne bakterije *S. aureus*. S druge strane, uzorci obrađeni nanočesticama srebra iz vodenog koloidnog rastvora ne pokazuju antibakterijsku aktivnost prema Gram-negativnoj bakteriji *K. pneumoniae*, dok uzorci obrađeni nanočesticama srebra iz koloidnog alkoholnog rastvora pokazuju antibakterijsku aktivnost prema ovoj bakteriji. Ovakvo ponašanje se objašnjava manjom dimenzijom nanočestica srebra deponovanih iz alkoholnog rastvora. Ovi autori su takođe došli do zaključka da koncentracija koloidnog rastvora nanočestica srebra ima izuzetan uticaj na antimikrobnu efikasnost materijala. Povećanjem koncentracije koloidnog rastvora nanočestica poboljšava se antimikrobna efikasnost materijala.

Hipler i saradnici su ispitivali antimikrobna svojstva celuloznih materijala na koje su nanete nanočestice srebra, kao i jonsko srebro (Hipler et al., 2005). Rezultati su pokazali da se na ovaj način može ostvariti dobra antifungalna, ali ne tako dobra antibakterijska zaštita. Najbolja antifungalna svojstva su uočena prema kvascima iz roda *Candida* (*C. albicans*, *C. krusei*, *C. tropicalis*, *C. parapsilosis* i *C. glabrata*). Redukovano je gotovo 100% ćelija kvasca *C. albicans* i *C. krusei*, dok je redukcija ostalih vrsta kvasaca nešto lošija.

Do sada je primena nanočestica srebra na vuni veoma malo ispitivana. Ki i saradnici su obrađivali vunu koloidnim alkoholnim rastvorom nanočestica srebra u prisustvu određenih jedinjenja sumpora (NP-Tech, Co., Ltd., Korea), dimenzija nanočestica oko 4 nm (Ki et al., 2007). Nanočestice su nanošene metodom fulardovanja. Utvrđeno je da ovako modifikovana

vuna pokazuje izuzetno dobra antimikrobna svojstva prema bakterijama *S. aureus* i *K. pneumoniae*, čak i u slučaju kada su deponovane veoma male količine srebra. Takođe je ustanovljeno da se upotrebom koloidnih rastvora većih koncentracija može postići i antistatička efikasnost.

Kelly i saradnici su potvrdili postojanje izuzetne antimikrobne aktivnosti nanočestica srebra, koje su dobijene redukcijom srebro-nitrata rastvorom 3-natrijum citrata na samoj vuni (Kelly et al., 2007). Njihovo istraživanje je dodatno ukazalo da se primenom nanočestica srebra vuna može kontrolisano bojiti od žutih do crvenkasto-crnih i plavičasto-crnih tonova. Boja vune prevashodno zavisi od koncentracije redukcionog sredstva odnosno veličine nanočestica srebra.

Xu i saradnici su ispitivali mogućnost dobijanja biorazgradivih polilaktidnih ultrafinih vlakana sa nanočesticama srebra postupkom elektrospininga (Xu et al., 2006). Utvrdili su da se hidrogenovanjem srebro-nitrata formiraju nanočestice veličine oko 30 nm i da njihove dimenzije ne zavise od sadržaja srebro-nitrata u vlaknima. Pokazalo se da ovako sintetizovana nanokompozitna vlakna poseduju izuzetna antibakterijska svojstva, koja su ispitana na *E. coli* i *S. aureus*. Pri tome je ustanovljeno da je oslobađanje srebra u obliku jona u početku brzo, da bi se vremenom usporilo i može trajati duže od 20 dana.

Poliestarska i pamučna vlakna se najviše koriste u proizvodnji sportske odeće, medicinskog i zaštitnog tekstila, pa je stoga modifikovanje ovih vlakana nanočesticama srebra najviše ispitivano. Dosadašnja istraživanja su pokazala da se ovim postupkom mogu obezbediti izuzetna antimikrobna svojstva uz zadovoljavajuću postojanost postignutih efekata (Falletta et al., 2008; Jiang et al., 2006a; Duran et al., 2007; Vigneshwaran et al., 2007; Yuranova et al., 2006; Lee et al., 2003; Lee i Jeong, 2005; Lee i Jeong, 2004).

Vigneshwaran i saradnici su sintetizovali nanočestice srebra veličine oko 20 nm, redukcijom srebro-nitrata skrobom na pamuku (Vigneshwaran et al., 2007). Naime, krajnje aldehidne grupe skroba koji je zaostao na pamučnoj tkanini nakon odskrobljavanja, pri visokom pritisku i temperaturi ponašaju se i kao redukciono sredstvo, ali i kao stabilizatori nanočestica srebra na samom materijalu. Maksimum redukcije bakterije *S. aureus* je dobijen obradom pamuka 0,1 mM rastvorom srebro-nitrata. Međutim, redukcija bakterije *K. pneumoniae* je iznosila samo 88% obradom pamuka 10 mM rastvorom srebro-nitrata.

Yuranova i saradnici su dodavali izopropanol u amonijačni rastvor srebro-nitrata i ovako dobijeni rastvor koristili za obradu pamuka (Yuranova et al., 2006). Nanočestice srebra nastaju redukcijom  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  jona etanolom i izopropanolom. Pamuk obrađen ovim rastvorom je pokazao odlična antimikrobna svojstva za bakteriju *E. coli*.

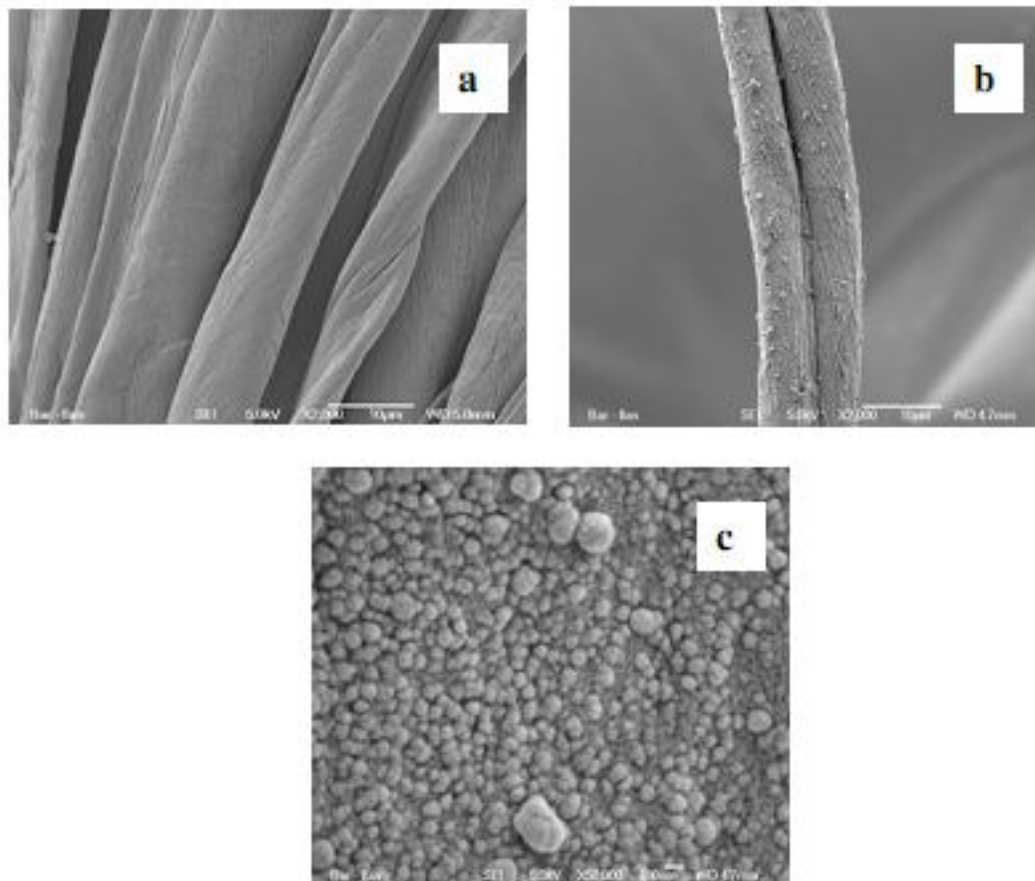
Lee i Jeong su obradili pamučnu i poliestarsku tkaninu komercijalnim nanočesticama srebra veličine 2-3 nm (Lee i Jeong, 2005). Ostvarena je odlična antimikrobna efikasnost za bakterije *E. coli* i *K. pneumoniae*, koja nije promjenjena ni posle 10 ciklusa pranja, za obe ispitivane tkanine. Ista grupa autora je ispitivala uticaj veličine nanočestica srebra, na redukciju bakterija *K. pneumoniae* i *S. aureus* na poliestarskoj tkanini (Lee i Jeong, 2004). Za obe bakterije, kada su veličine čestica iznosile 2-5 nm, koncentracija rastvora nije bila od značaja za obezbeđivanje maksimuma redukcije (10-200 mg/l), dok se za veće čestice (11,6 nm) maksimum redukcije bakterije *S. aureus*, ostvarivao pri koncentraciji koloidnog rastvora od 50 mg/l, a bakterije *K. pneumoniae* čak 200 mg/l (Lee i Jeong, 2004).

Gorenšek i Recelj su utvrdile da pamučna tkanina obrađena nanočesticama srebra dimenzije 80 nm pokazuje baktericidna svojstva prema *S. faecalis* i *S. aureus* (Gorenšek i Recelj, 2007). Istovremeno su utvrdile da prisustvo nanočestica srebra utiče na promenu obojenja pamučne tkanine.

Zanimljiv je predlog Duran-a i saradnika, koji su nanočestice srebra za deponovanje na pamučnoj tkanini dobili redukcijom srebro-nitrata gljivom *F. oxysporum* (Duran et al., 2007). Ovako modifikovana pamučna tkanina pokazuje odlična antibakterijska svojstva prema Gram-pozitivnoj bakteriji *S. aureus*.

Ultrazvučnom depozicijom nanočestica srebra na pamučne tkanine dobijaju se kompoziti sa odličnim antimikrobnim svojstvima testiranim na bakterijama *E. coli* i *S. aureus* (Perelshtein et al., 2008). Ovi istraživači su mišljenja da tokom sinteze nanočestica na tkanini ne dolazi do hemijskog vezivanja srebra za funkcionalne grupe pamuka, već do fizičke adsorpcije nanočestica srebra. Prisustvo nanočestica srebra na tkanini potvrđeno je skenirajućom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije, što je prikazano na Slici 5. Na osnovu ovih mikrofotografija izračunata je prosečna dimenzija nanočestica koja je iznosila 80 nm. Uniformno raspoređene nanočestice po površini vlakna i jaka adhezija između nanočestica i vlakana obezbeđuje antimikrobnu efikasnost koja se ne menja ni posle 20 ciklusa pranja.

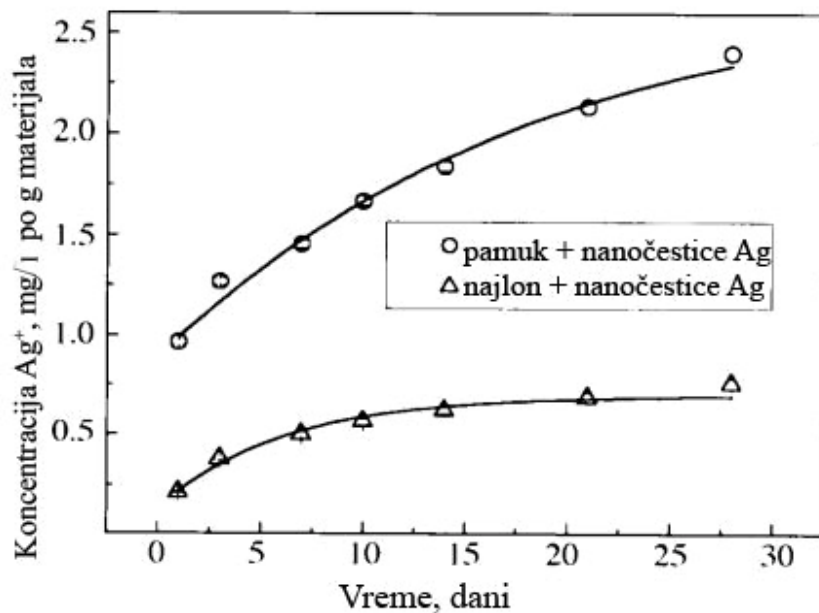




**Slika 5.** SEM mikrofotografije pamučnog vlakna a) neobrađenog, b) obrađenog nanočesticama srebra (fotografije malog uvećanja) i c) obrađenog nanočesticama srebra (fotografije velikog uvećanja), (Perelshtein et al., 2008)

Iako su poliamidna vlakna takođe često u upotrebi, ispitivanje njihovog modifikovanja nanočesticama srebra je do sada bilo simbolično (Perelshtein et al., 2008; Pohle et al., 2007).

Pohle i saradnici su ispitivali antimikrobna svojstva ortopedskih čarapa od pamučnih i poliamidnih vlakana, koje su modifikovane koloidnim rastvorom nanočestica srebra (Pohle et al., 2007). Nanočestice srebra su nanete metodom iscrpljenja. Utvrđeno je da oslobađanje jonskog srebra traje preko 28 dana (Slika 6) i da je ovaj proces kod obe vrste vlakana kontrolisan mehaničkom difuzijom.



**Slika 6.** Oslobađanje jona srebra sa pamučnih i poliamidnih vlakana u funkciji od vremena (Pohle et al., 2007)

Sa pamučnog materijala je oslobođeno četiri puta više srebra nego sa poliamidnog. Ovo je bio očekivan rezultat s obzirom na značajno veće količine deponovanih nanočestica srebra na pamučnom materijalu. Istraživanja su pokazala da oba materijala pokazuju odličnu antibakterijsku efikasnost prema *E. coli*.

### 3. SINTEZA NANOČESTICA SREBRA

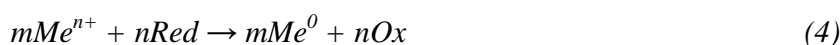
Od načina sinteze nanočestica zavise njihove karakteristike, kao što su veličina čestica, distribucija veličine čestica, oblik, stabilnost, površinsko naelektrisanje i površinska modifikacija (Vodnik, 2008). Najbitnija karakteristika nanočestica kod antimikrobne primene je veličina čestice. Što je čestica manja, veća je specifična površina, tako da su bolje antimikrobne karakteristike materijala (Panáček et al., 2006).

#### 3.1. Sinteza sfernih nanočestica srebra

Jedan od ciljeva istraživanja nanostrukturnih materijala je i kreiranje nanočestica sa novim optičkim i elektronskim svojstvima, kroz kontrolu njihovih veličina i oblika (Vodnik, 2008). Monodisperzne metalne nanočestice su cilj kome se teži, ali specifična svojstva se mogu očekivati i kada to nije u potpunosti ostvareno.

Poslednjih godina značajnu ulogu u nanotehnologiji ima tzv. zelena sinteza nanočestica srebra, koja se iz potrebe za zaštitom životne sredine novim savremenim dostignućima u nauci i industriji sve više potencira (Sharma et al., 2009).

Metode sinteze sfernih nanočestica srebra se baziraju na metodama Lee-Miesel-a (Lee i Meisel, 1982) i Creighton-a (Creighton, 1979), gde se u rastvoru soli srebra redukcija jona metala  $Me^{n+}$  vrši redukcionim sredstvom (Red), prema jednačini 4:



Da bi reakcija bila termodinamički moguća, redoks potencijal redukcionog sredstva mora imati za 0,3-0,4 V negativniju vrednost od redoks potencijala srebra ( $E_0=+0,799$  V, za sistem  $Ag^+/Ag_{metal}$ ) (Vodnik, 2008). Nakon hemijske redukcije jona srebra, formirani atomi srebra  $Me^0$  se spajaju dajući klastere, koji reaguju sa zaostalim atomima metala obrazujući nukleuse  $(Me^0_n)_{nukl}$  koji rastu do kritične veličine formirajući stabilne čestice (Reakcija 5):



Prva faza reakcije kada se obrazuje najveći broj nukleusa, ima odlučujući uticaj na krajnju veličinu čestica. U drugoj fazi reakcije, pored rasta postojećih nukleusa formiraju se novi, doprinoseći većoj polidisperznosti sistema. Polidisperznost sistema se može smanjiti u toku procesa rekristalizacije, tzv. Ostwald-ovog ukрупnjavanja, kada veće čestice rastu na račun manjih (Hunter, 2001). Veliki uticaj na krajnju distribuciju veličina čestica ima proces aglomeracije veoma malih čestica formiranih na početku reakcije (Van Hyning, 1998).

Creighton i saradnici su koristeći jako redukciono sredstvo  $\text{NaBH}_4$  u vodenom rastvoru srebra, sintetizovali čestice veličine 5-20 nm sa apsorpcionim maksimumom na talasnoj dužini od oko  $\lambda=400$  nm (Creighton, 1979). Za razliku od ove metode, Lee-Miesel-ova metoda, koristi slabije redukciono sredstvo, citratni jon koji istovremeno i stabilizuje Ag čestice u toku formiranja, pri čemu se dobija široka distribucija veličina čestica (Pillai i Kamat, 2004). Pored ovih redukcionih sredstava, koriste se i druga kao što su vodonik (Esumi et al., 1992), hidroksilamin (Leopold i Lendl, 2003), hidrazin (Nickel et al., 2000), askorbinska kiselina (Sondi et al., 2003), etilendiamintetrasirćetna kiselina (EDTA) (Keating et al., 1998) i monosaharidi (Panigrahi et al., 2004). U cilju dobijanja uniformnije distribucije veličina čestica, pribegava se sintezi nanočestica Ag u reversnim micelama (Pettit et al., 1993).

Zbog velike površinske energije nanočestica srebra, nestabilnost ovih sistema je povećana i čestice teže, pod dejstvom privlačnih Van der Waals-ovih sila, ka spajanju, aglomeraciji, tj. prelasku u stabilnije stanje (Vodnik, 2008). Dvostrukim električnim slojem, koji se formira oko čestica, u suspenzijama niske jonske jačine se može zaustaviti aglomeracija. Kod suspenzija visoke jonske jačine ili u organskoj fazi koriste se stabilizatori kao što su uređeni monoslojevi (Li et al., 2003), površinski aktivne materije (Cason et al., 2000), polimeri sa različitim funkcionalnim grupama (ciano, amino ili tiol) (Velikov et al., 2003) i dendrimeri (Esumi et al., 2000), koji formiraju zaštitni sloj, adsorbovan direktno na površini nanočestica. Ukoliko se sinteza odvija u prisustvu stabilizatora može doći i do formiranja čestica različitih oblika, usled različitih afiniteta liganada prema različitim kristalografskim ravnima.

Pored stabilizatora, izbor rastvarača je veoma bitan i kada se u toku sinteze zahteva velika koncentracija metalnih jona. Stabilnost nanočestica srebra sintetizovanih u glicerolu bez prisustva stabilizatora, mnogo je veća nego stabilnost nanočestica sintetizovanih u etilenglikolu ili vodenom rastvoru, zbog njihove veće viskoznosti i slabije difuzije (Rele et al.,

2004). Međutim, sinteza se može odvijati u organskoj sredini, u slučaju kada je rastvarač istovremeno i redukciono sredstvo (Sun i Xia, 2002).

Jedno od ograničenja koje se javlja pri upotrebi ovih metoda je nemogućnost sintetizovanja čestica većih dimenzija, jer su one najčešće veličine oko 10 nm. Ovako male čestice se mogu iskoristiti u katalitičkim procesima gdje je glavni zahtev velika specifična površina čestica, dok su za primenu u optici potrebne nešto veće čestice.

Izbor metode zavisi od dalje primene dobijenih čestica. Ukoliko postoji potreba za česticama nešto većih dimenzija koriste se druge metode sinteze kao što su redukcija jona Ag u poroznim čvrstim matricama na visokim temperaturama (Plyuto et al., 1999), kondenzacija metala u gasnoj fazi na čvrstoj podlozi (Zhao et al., 2002), fotoredukcija Ag<sup>+</sup> jona (Abid et al., 2002), elektroliza u rastvoru soli srebra (Kotov et al., 1993), radiolitička sinteza (Nagata et al., 1992), itd. Glavni nedostatak ovih metoda je često široka distribucija veličina čestica i nedovoljna kristaliničnost čestica.

### 3.1.1. Zelena sinteza sfernih nanočestica srebra

U sintezi nanočestica kao redukciono sredstvo ili kao nosači mogu se koristiti i polisaharidi. Kao redukciono sredstvo se koristi β-D-glukoza, koja u blago zagrejanom sistemu u prisustvu skroba redukuje jone srebra (Raveendran et al., 2003). Veza između nanočestica srebra i skroba koja se stvara ovakvom sintezom je slaba i može se raskinuti na višim temperaturama. Takođe, jedna od metoda je redukcija jona srebra unutar skrobnog gela. Vodonične veze koje na ovaj način nastaju sprečavaju stvaranje aglomerata (Raveendran et al., 2003).

Nanočestice srebra kontrolisane veličine su dobijene redukcijom  $[Ag(NH_3)_2]^+$  sa dva monosaharida (glukozom i galaktozom) i dva disaharida (maltozom i laktozom) (Panaček et al., 2006). Sinteza je vršena pri koncentraciji amonijaka 0,005-0,20 mol/l i pH 11,5-13,0 i dobijene su nanočestice srebra veličine 25-450 nm. Veličina nanočestica raste sa povećanjem koncentracije amonijaka.

Heparin se koristi kao redukciono i stabilizaciono sredstvo za sintezu nanočestica srebra, koji pri temperaturi od 70°C u vremenu od 8 h, redukuje AgNO<sub>3</sub> do metalnog srebra (Huang i Yang, 2004). Povećanjem koncentracije AgNO<sub>3</sub> i heparina dolazi do stvaranja većih

nanočestica, tako da se mora naći optimalna koncentracija posebno heparina, kako bi imao funkciju i redukcionog sredstva i stabilizatora. Stabilnost nanočestica sintetizovanih na ovaj način je potvrđena i nakon dva meseca.

Sinteza nanočestica srebra interakcijom između metalnih jona i mikroorganizama je vrlo interesantna sa aspekta biohemije, toksikologije, zaštite životne sredine kao i sa industrijskog aspekta. Aktivne grupe, kao što su hidroksilne grupe saharida i karboksilne grupe kiselina peptidoglukozidnog lanca u ćelijskom zidu mikroorganizama, su mesta gde se vezuje jon metala. Dolazi do hidrolize polisaharida na peptidoglukozidnom lancu koji služi kao elektron donor za redukciju jona metala (Hafeli et al, 1984). Biosinteza nanočestica srebra se može odvijati preko bakterija (Klaus et al., 1999, Shahverdi et al., 2007) i gljiva (Ahmad et al., 2003, Sastri et al., 2003).

### **3.2. Sinteza nanočestica srebra različitih oblika**

Nanočestice srebra različitih oblika različito intereaguju sa svetlošću. Oblik predstavlja veoma osetljiv faktor koji utiče na optička svojstva, odnosno promene u plazmotskoj rezonanci metalnih čestica. Takođe, oblik čestica ima uticaja i na njihova antimikrobna svojstva (Pal et al., 2007). Nanočestice srebra različitih oblika (nanoštapići, nanožice, nanodiskovi, nanoprizme, itd.) su našle primenu u optici (Mock et al., 2002), površinski pojačanoj Ramanskoj spektroskopiji (SERS) (Nie i Emory, 1997), biološkim istraživanjima i dijagnostici (Schultz et al., 2000).

Jedna od metoda sinteze nanoštapića Au i Ag koristi prethodno sintetizovane čestice Au i Ag, koje predstavljaju klice rasta nanoštapića u rastvoru metalnih jona, površinski aktivne materije, cetiltrimetilamonijum bromida (CTAB) i redukcionog sredstva (Murphy i Jana, 2002). Druga metoda je sinteza nanoštapića Au i Ag fotohemijском metodom koja ne zahteva prisustvo klica za formiranje nanoštapića, već se joni srebra dodaju u rastvor CTAB-a i soli zlata pre osvetljavanja ultravioletnom svetlošću (Kim, 2002).

Kontrolisana sinteza nanoprizmi je dobijena transformisanjem nanosfera Ag u zarubljene nanoprizme, osvetljavanjem fluorescentnom svetlošću u prisustvu bis(p-sulfonatofenil) fenilfosfina (Jin et al., 2001).

Oblik i dimenzije nanoštapića Ag (odnos dužine i širine) dobijenih na ove načine, se kontrolišu menjanjem eksperimentalnih uslova pri kojima se odvija sinteza (temperatura, koncentracija klica, odnos koncentracije soli Ag i stabilizatora, reakciono vreme itd.). Stabilizacija anizotropnih čestica, primenom površinski aktivnih supstanci je faktor koji osim što ima uticaj na stabilnost, veličinu i oblik čestica tokom sinteze, utiče i na njihovu reaktivnost i dalju primenu (Kamat, 2002).

Mehanizam rasta čestica sfernog oblika je dobro proučen, dok je mehanizam rasta čestica u određenim pravcima i favorizovanje istih, još uvek predmet istraživanja. Mehanizmom agregacije može se objasniti rast čestica i formiranje određenih oblika u nekim slučajevima (Viau, 2003).

Pored ovih metoda dobijanja čestica različitih oblika u upotrebi je aerosolna tehnika dobijanja tetrahedralnih čestica (Alvarez et al., 1998), tehnika kontrolisane kinetike rasta čestica u tečnom rastvoru (Liu et al., 2001), metode koje koriste različite nosače, kao što su ugljenične nanotube (Ugarte et al., 1996), mezoporozni (Han et al., 2000) i polimerni materijali (Nhattacharrya, 2000) ili micelle (Jana et al., 2001).

Zelena sinteza takođe daje odlične rezultate dobijanja različitih oblika nanočestica, pa je dat pregled nekih od njih.

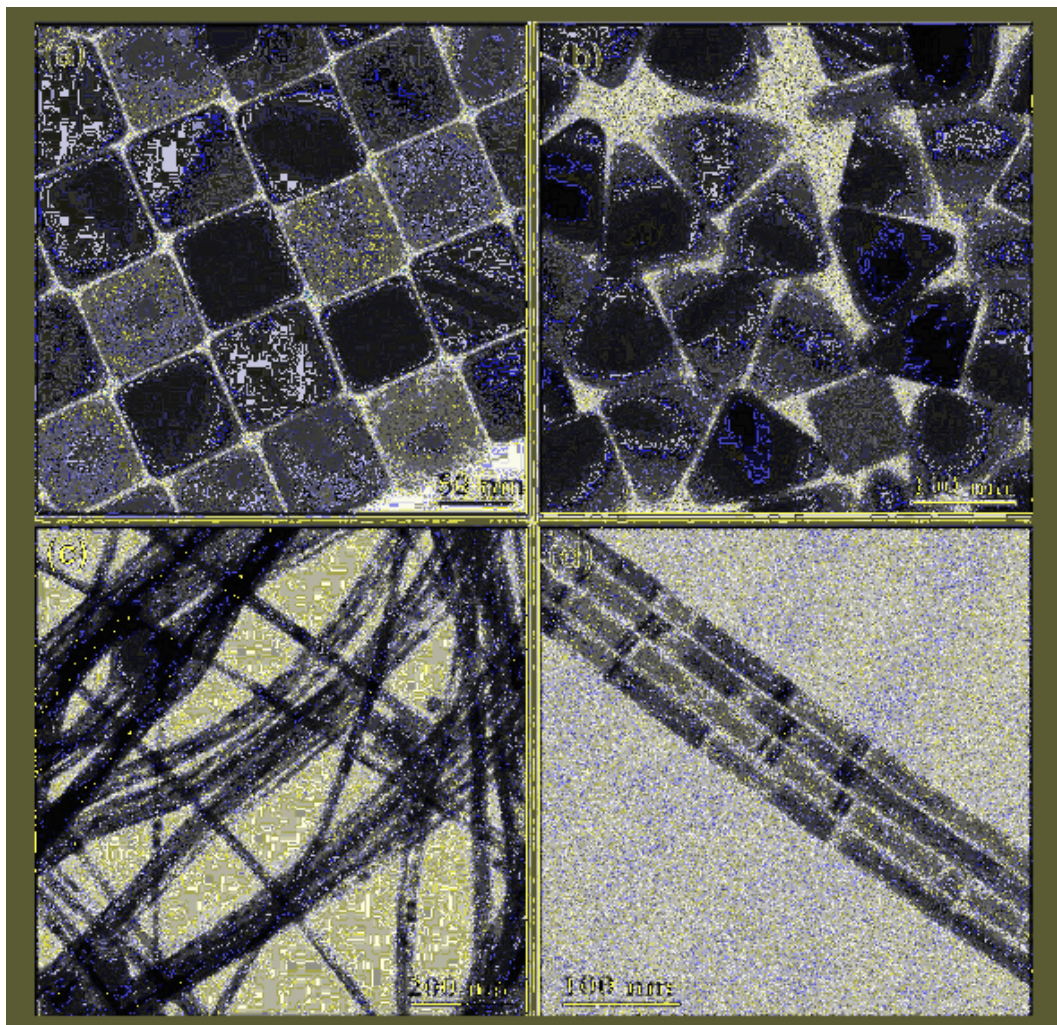
### 3.2.1. Zelena sinteza nanočestica srebra različitih oblika

Tolensovom reakcijom dolazi do sinteze nanočestica srebra u samo jednom koraku (He et al., 2006). Redukcija  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$  (Tolensovog reagensa), najčešće nastalog reakcijom srebro-nitrata i amonijaka, aldehidom prikazana je u jednačini 6:



Primenjuje se i modifikovana Tolensova redukcija, gde se  $\text{Ag}^+$  joni redukuju saharidima u prisustvu amonijaka pri čemu se dobija film nanočestica srebra veličine 50-200 nm ili hidrosolovi srebra, veličine čestica 20-50 nm ili nanočestice srebra različitih oblika (Sato et al., 2003).

Tolensovom reakcijom uz prisustvo *n*-heksadeciltrimetilamonijumbromida (HTAB) određene koncentracije, u vodenoj sredini na 120 °C mogu se sintetizovati nanočestice srebra različitog oblika (Slika 7).



**Slika 7.** TEM mikrofotografije različitih oblika nanočestica srebra: a) kvadratni, b) trouglasti, c) štapičasti, d) snop štapića (Yu i Yam, 2005)

Laserskim osvetljavanjem vodenog rastvora soli srebra mogu se dobiti nanočestice srebra kontrolisanog oblika i veličine (Abid et al., 2002). U ovoj metodi se ne koristi redukciono sredstvo. Mala snaga lasera i kratko vreme osvetljavanja jona srebra daju čestice srebra veličine oko 20 nm, dok jača snaga lasera ili duže vreme osvetljavanja mogu dati čestice veličine 5 nm. Formiranje nanočestica srebra foto-osetljivom tehnikom se može odvijati i korišćenjem živine lampe (Eutis et al., 2005).



Sinteza nanočestica srebra mikrozračenjem je takođe ispitivana. Mikrotalasnim ozračivanjem rastvora karboksimetil celuloze i srebro-nitrata nastaju nanočestice srebra koje su stabilne na sobnoj temperaturi dva meseca (Chen et al., 2008). Mikrotalasnim ozračivanjem rastvora  $\text{AgNO}_3$ -etilen-glikol- $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$ -polivinilpirolidina u vremenu od 3 min nastaju nanočestice srebra različitih oblika (Hu et al., 2008).

Nanočestice srebra različitih oblika se mogu sintetizovati i gama zračenjem (Ramnami et al., 2007). Tako dobijene nanočestice su stabilne u širokom opsegu pH vrednosti od pH=2 do pH=9, dok iznad pH=9 počinju da aglomerišu. Oligosaharidi se mogu koristiti kao stabilizatori za dobijanje čestica gama zračenjem čija veličina varira od 5 do 15 nm. U toku su istraživanja koja uključuju upotrebu i drugih stabilizatora kao što je limunska kiselina, derivati fenola i još neki drugi, da bi se dobile stabilne nanočestice tačno određenog oblika i veličine.

Polioksimetalat (POM) rastvoren u vodi osvetljavanjem dobija sposobnost višestepenog otpuštanja elektrona kojim redukuje jone srebra, a pritom zadržava svoju strukturu (Hill, 1998). U ovoj metodi POM ima više uloga, kao fotokatalizator, stabilizator i redukciono sredstvo. Izborom soli koja se redukuje i različitih derivata POM, dobijaju se nanočestice različitih oblika i veličina.

#### 4. ĆELIJSKA GRAĐA I MEHANIZMI DEJSTVA SREBRA NA BAKTERIJE I GLJIVE

Sam naziv „mikrobiologija“ potiče od grčkih reči: *micros* (mali), *bios* (život) i *logos* (nauka), što bi značilo da je mikrobiologija nauka o životu malih organizama. Međutim, opšte prihvaćena definicija je da mikrobiologija predstavlja nauku o mikroorganizmima (Stojanović i Nikšić, 2002).

Pored termina „mikroorganizmi“ često se upotrebljava i termin „mikrobi“. U mikroorganizme spadaju virusi, bakterije, gljive, alge, lišajevi i praživotinje. Virus su najsitniji mikroorganizmi, bez ćelijske građe, sa genetskim materijalom zaštićenim proteinskim omotačem. Bakterije i plavozelene alge su organizmi sa prokariotskom nedovoljno strukturiranom građom ćelije, dok su više alge, gljive i praživotinje organizmi sa eukariotskom izdiferenciranom građom ćelije.

Patogeni mikroorganizmi (*pathos* – bolest, *genesis* – postanak) predstavljaju grupu onih mikroorganizama koji su štetni po zdravlje čoveka i uzročnici su neželjenih promena u namirnicama. Nekada su to i mikroorganizmi koji predstavljaju normalnu mikrofloru čoveka, međutim njihovim nekontrolisanim razmnožavanjem može doći do pogoršanja njegovog zdravstvenog stanja.

##### 4.1. Bakterije

Osnovna osobina bakterija je odsustvo sistema unutrašnjih membrana (Stojanović i Nikšić, 2002). Citoplazmična membrana predstavlja jedinstveni membranski sistem ćelije bakterija. Topologija ovog sistema je složena jer nabori membrane prodiru duboko u citoplazmu. Pod elektronskim mikroskopom u ćelijama bakterija moguće je uočiti samo dve strukturno različite oblasti: citoplazmu i nukleoplazmu. Citoplazma ima izgled sitnozrnaste mase jer sadrži veliki broj ribozoma, dok nukleoplazma ima nepravilne konture, ali je jasno ograničena od citoplazme. Nukleoplazma je sačinjena od dvostrukih lanaca DNK. Ćelije bakterija su obavijene ćelijskim zidom koji je znatno deblji od membrane.

Po svojim fiziološkim funkcijama bakterije su veoma raznovrsna grupa mikroorganizama, a po svojim morfološkim svojstvima ne postoje velike razlike između određenih rodova.

Najveće razlike se ogledaju u obliku i veličini bakterija, odsustvu ili prisustvu organela za kretanje i njihovom rasporedu, u stvaranju spora i sluzastih omotača i dr.

Otpornost bakterija na spoljne uticaje zavisi od građe ćelijskog zida, koji joj daje čvrstinu i oblik. Čvrstina ćelijskog zida je posledica prisustva glikoproteina, poznatih kao peptidoglukani (mukopeptidi) ili mureini. Mukopeptidi sadrže polisaharidna vlakna međusobno spojena peptidnom vezom.

Povezivanjem polisaharidnih lanaca mureina sa tetrapeptidima stvara se mrežasta struktura bakterijskog zida koja uslovljava poroznost, pa prema tome nema funkciju osmotske barijere. Sprečava ulazak samo velikih molekula, kao što su određeni proteini i nukleinske kiseline.

#### *4.1.1. Osnovne razlike između Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija*

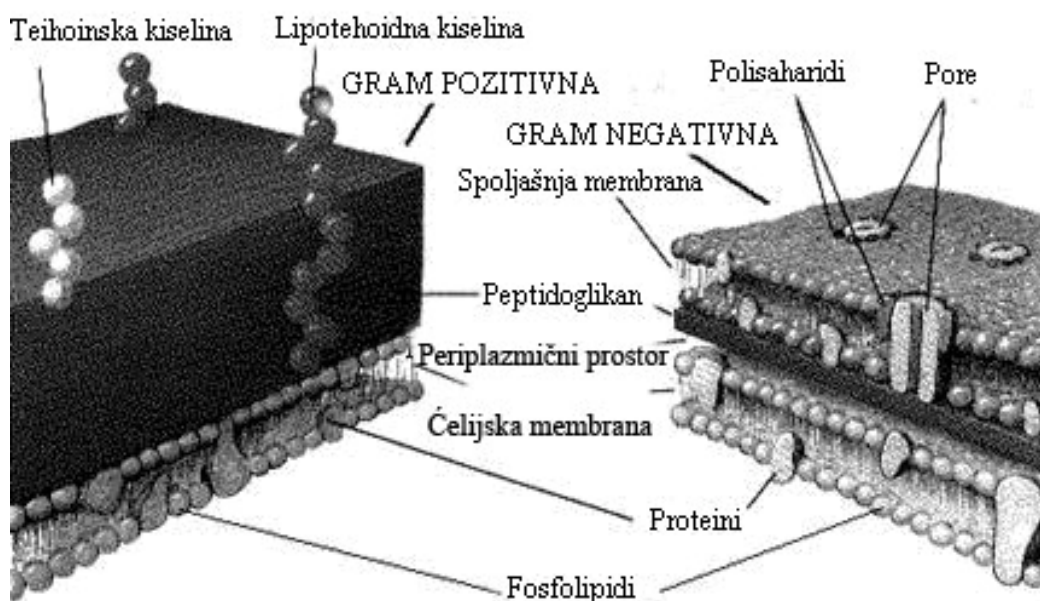
Bakterije se prema strukturi ćelijskog zida dele na Gram–negativne i Gram–pozitivne. Do ove podele je došlo na osnovu rezultata eksperimenta naučnika Christian Grama. Tretiranjem ćelija bakterija bojom Gencijan violet (kristal violet), lugolnim rastvorom (jod u rastvoru kalijum-jodida) i alkoholom, u ćelijama bakterija dolazi do reakcije između joda i boje i obrazuje se kompleks joda i boje (parajodroznilin), koji je rastvorljiv u alkoholu (Stojanović i Nikšić, 2002).

Gram–pozitivne (+) bakterije imaju deblji ćelijski zid koji je nepropustljiv za alkohol i zato nagrađeni kompleks ne može biti rastvoren i migrirati iz ćelije, pa iz tog razloga bakterije ostaju ljubičasto obojene. Kod njih je glavna komponenta ćelijskog zida čvrst mureinski sloj koji je ispunjen teihoinском kiselinom. Ova kiselina čini 50% suve materije ćelijskog zida. Osnova teihoinске kiseline je kod nekih bakterija poliglicerol-fosfat, a kod drugih poliribitol-fosfat.

Gram–negativne (-) bakterije sa tanjim ćelijskim zidom, propuštaju alkohol, koji rastvara kompleks joda i boje kristal violet, pa ćelije ostaju neobojene. Zid Gram (-) bakterija ne sadrži teihioinsku kiselinu, što je sa relativno tankim slojem mukopeptida verovatno razlog za mogućnost rastvaranja kompleksa boje u alkoholu. Pored pomenute kiseline, na mukopeptidima kod ovih bakterija se nalaze vezani polisaharidi u čijem sastavu su glukoza, galaktoza, manoza i drugi monosaharidi. Navedeni polisaharidi su odgovorni za somatsku antigenu specifičnost, označenu kao O antigen. Ova specifičnost se zasniva na tome da

lipopolisaharidi određenog hemijskog sastava izazivaju u krvi stvaranje antitela. Takođe, visok sadržaj lipida u ćelijskom zidu povećava otpornost Gram (-) bakterija. Osim toga, postoje i drugi dopunski sastojci ćelijskog zida, koji su hemijski veoma složeni, ali ne i od veće životne važnosti za bakterije.

Osim razlike u građi mureinske mreže kod Gram (+) i Gram (-) bakterija utvrđene su razlike u celokupnoj građi njihovog ćelijskog zida (Slika 8). Gram (+) bakterije poseduju višeslojnu mureinsku mrežu sa utisnutim dopunskim komponentama ili sastojcima (proteina ili polipeptida, teihoiniske kiseline, polisaharida) pa je zato zid kompaktan i debeo (20 do 80 nm). Kod Gram (-) bakterija ćelijski zid je slojevit i tanji (12 do 33 nm). On poseduje samo jednu mureinsku mrežu i dopunske komponente na spoljnoj strani (proteini, lipopolisaharidi, fosfolipidi i lipoproteini). Visok sadržaj lipida u ćelijskom zidu povećava otpornost Gram (-) bakterija prema površinski aktivnim materijama.



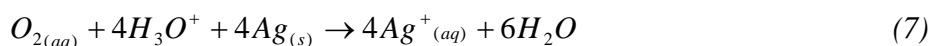
**Slika 8.** Šematski prikaz ćelijskog zida G(+) i G(-) bakterija

#### 4.1.2. *Mehanizam dejstva srebra na bakterije*

Nanočestice srebra i jonsko srebro različito deluju na ćelijski zid mikroorganizama. Međutim, mehanizmi delovanja srebra na mikroorganizme još uvek nisu do kraja razjašnjeni.

Jedno od objašnjenja dejstva  $\text{Ag}^+$ -jona na ćelijski zid bakterija i kvasaca je da oni reaguju sa tiol grupama (-SH) proteina (metioninske ili cisteinske amino kiseline) ili enzimima koji se nalaze u ćelijskom zidu mikroorganizama, denaturišući ih (Marini et al., 2007). Takođe je moguće da  $\text{Ag}^+$ -joni negativno utiču na replikaciju lanaca DNK izazivajući inaktivaciju bakterijskih proteina ili na funkcionisanje respiratornog lanca što može dovesti do odumiranja ćelije (Feng et al., 2000; Matsumura et al., 2002; Melaiye et al., 2005).

U kontaktu sa vodom i u prisustvu kiseonika mala količina nanočestica srebra može da pređe u jonsko srebro, prema jednačini 7:



Neki naučnici smatraju da su upravo joni srebra odgovorni za antimikrobnu aktivnost nanočestica srebra (Morones et al., 2005, Lee et al., 2005, Jeong et al., 2005a).

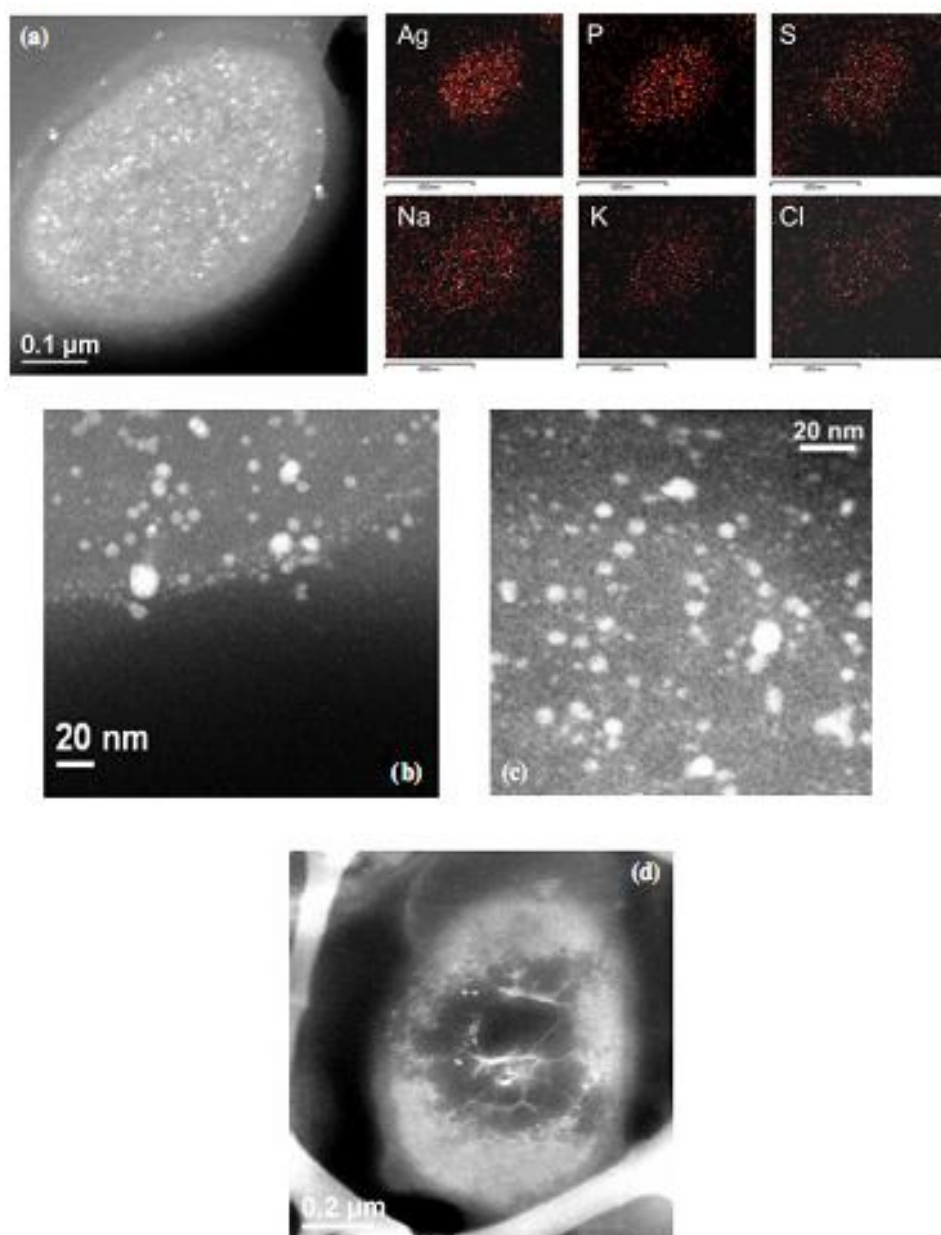
Stoimenov i saradnici su ukazali na važnost uticaja elektrostatičkog privlačenja između negativno naelektrisanog ćelijskog zida bakterije i pozitivno naelektrisanih nanočestica srebra na njihovu antibakterijsku aktivnost (Stoimenov et al., 2002).

MALDI-TOF maseno spektrometrijskom analizom (MALDI-TOF MS) proteina u ćelijskom zidu bakterije došlo se do još jedne pretpostavke o mogućem mehanizmu dejstva nanočestica srebra na ćeliju *E. coli* (Lok et al., 2006). Kod ćelija *E. coli* koje su bile izložene dejstvu nanočestica srebra uočeno je povećanje broja proteina koji se nalaze u ćelijskoj membrani, što kompletno menja njenu strukturu i onemogućava pravilno funkcionisanje.

Moguće je da dolazi do formiranja slobodnih radikala na površini Ag, koji reaguju sa lipidima u ćelijskoj membrani i sprečavaju njeno normalno funkcionisanje (Mendis et al., 2005). Ova saznanja su rezultat merenja spektroskopijom elektron paramagnetnog rezonantnog spektra (EPR) kojima je identifikovano postojanje slobodnih radikala na površini nanočestica srebra (Kim et al., 2007).

Analizom tankog sloja polimera u koji su inkorporirane bakterije, skenirajućom transmisionom mikroskopijom (STEM) pokazano je da nanočestice srebra nisu pronađene samo na površini ćelijskog zida bakterije već i unutar same bakterije što se vidi na Slikama 9a–c (Morones et al., 2005). Ovo je potvrđeno i elementarnom analizom na osnovu razdvajanja elektrona po energijama (EDS) korišćenjem transmisione elektronske

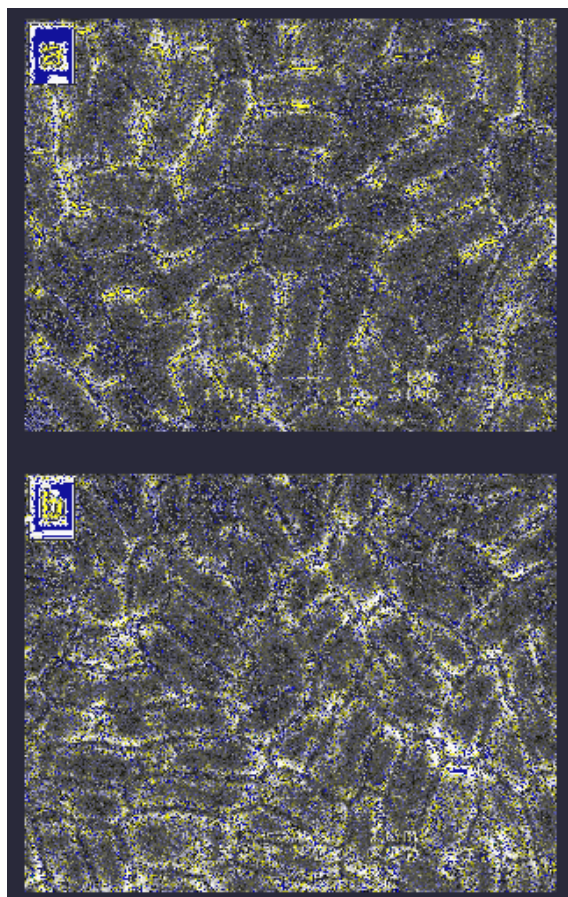
mikroskopije. Nanočestice srebra pronađene unutar same ćelije bakterije su gotovo iste veličine kao nanočestice koje se nalaze na površini ćelijske membrane, što dokazuje da samo čestice koje reaguju sa ćelijskom membranom mogu da penetriraju u unutrašnjost same bakterije.



**Slika 9.** a) levo: prisustvo nanočestica srebra u membrani i unutar bakterije *E. coli*, desno: elementarna zastupljenost u uzorku, analizirana EDS tehnikom, b) membrana *E. coli* i c) unutrašnjost *E. coli* gde se jasno vidi prisustvo nanočestica srebra i d) *E. coli* tretirana srebro-nitratom (Morones et al., 2005).

Poređenjem Slika 9a i 9d vidi se razlika između dejstva nanočestica srebra i rastvora srebro-nitrata na bakterije *E. coli*. Joni srebra formiraju oblast niske molekulske mase u centru bakterije. Ovo je mehanizam odbrane, kojim bakterija aglomeriše lance DNK, štiteći se od toksičnih komponenata, koje pokušavaju da prodru kroz ćelijsku membranu (Feng et al., 2000). Stvaranje ove oblasti nije primećeno kod interakcije sa nanočesticama srebra.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) je pokazano da u kontaktu između bakterije *E. coli* i nanočestica srebra dolazi do značajnih promena i oštećenja ćelijskog zida. Primećeno je formiranje kanala u ćelijskom zidu (Slika 10). Bakterijska membrana sa ovakvim oštećenjima pokazuje značajno povećanje propustljivosti što narušava transport materija i na kraju dovodi do odumiranja bakterije (Sondi i Salopek-Sondi, 2004).



**Slika 10.** SEM mikrofotografija ćelije a) kontrolne bakterije *E. coli*, b) bakterije *E. coli* koje su bile u dodiru sa rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 µg/ml (Sondi i Salopek-Sondi, 2004).

Pretpostavlja se da u slučaju *E. coli* promene u morfologiji ćelijske membrane, nastale dejstvom nanočestica srebra, povećavaju permeabilnost ćelijske membrane i tako propuštaju nanočestice srebra da prodru u citoplazmu (Sondi i Salopek-Sondi, 2004).

Gram (+) i Gram (-) bakterije imaju različitu građu ćelijske membrane. Najbitnija razlika se ogleda u mestu gde se nalazi peptidoglukan, jedna od ključnih komponenata za otpornost ćelijskog zida bakterije. Gram (-) bakterije, kao što je *E. coli* poseduju peptidoglukan u tankom filmu (2-3 nm) između citoplazmične i unutrašnje membrane, dok je kod Gram (+) bakterija on mnogo deblji. Debljina sloja peptidoglukana može biti glavni faktor za veću otpornost bakterije *S. aureus* na dejstvo srebra (Thiel et al., 2007).

#### 4.2. Gljive

Gljive spadaju u eukariotske mikroorganizme (Stojanović i Nikšić, 2002). Ćelije eukariota sadrže organele koje su okružene membranama. Smatra se da u prirodi postoji oko sto hiljada vrsta gljiva. Prave gljive imaju telo končastog oblika koji nosi naziv hifa, čija se širina kreće od 1 do 15  $\mu\text{m}$ . Splet končastih tvorevina predstavlja micelije. Gljive se mogu podeliti na plesni, kvasce i pečurke. Njihovo jedro je jasno oblikovano i okruženo membranom. Osim jedra, mogu se uočiti i druge organele membranske prirode, kao što su: mitohondrije, endoplazmatični retikulum, Goldžijev aparat i dr. Takođe, može se videti i veliki broj ribozoma, a kod starijih ćelija i vakuole. Prisutne su i kapljice masti, zrnaca polimetilfosfata i dr. Citoplazma je okružena citoplazmatičnom membranom, koja naleže na ćelijski zid kojim je ćelija okružena i zaštićena. Između ćelijskog zida i membrane je periplazmin prostor.

*Candida albicans* spada u red kvasaca. Ćelijski zid kvasaca kao i kod bakterija, daje oblik ćeliji i štiti je od mehaničkih uticaja i osmotskog šoka. Kroz pore ćelijskog zida mogu slobodno prolaziti različita jedinjenja, osim onih sa velikom molekulskom masom. Najvažnija komponenta ćelijskog zida su polisaharidi, koji čine 80% suve materije zida. Po svojoj strukturi podsećaju na vlakna koja stvaraju gust i čvrst splet, koji je ispunjen proteinima sa 6 do 10% suve materije zida. Prisutni su i lipidi i fosfolipidi sa 3 do 10% suve materije zida. Fosfati su vezani estarskim vezama za polisaharide. Fosforni ostatak sa funkcionalnom karboksilnom grupom proteina daje ćelijama negativno naelektrisanje, slično kao što je i

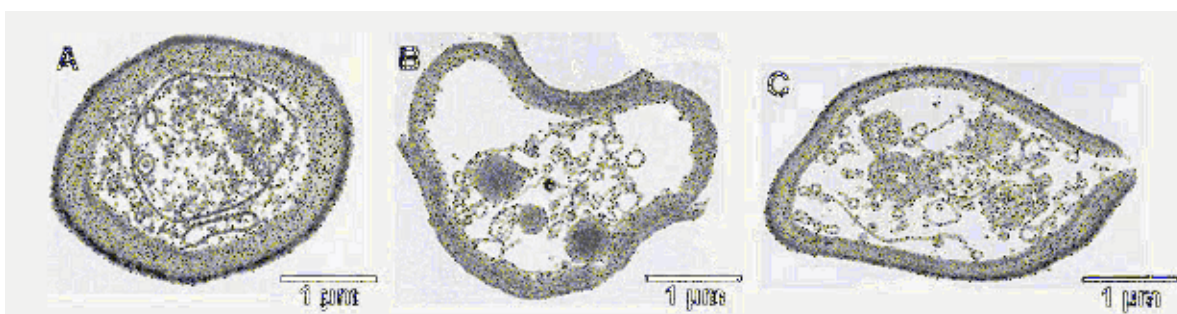


naelektrisanje bakterija. Ovo naelektrisanje utiče na adsorpciju materija iz hranljive sredine. Glavne komponente polisaharida ćelijskog zida su glukani.

#### 4.2.1. Mehanizam dejstva srebra na kvasce

Ćelijama kvasca (*C. albicans*) potreban je kiseonik za sintezu ergosterola u membrani (Thati et al., 2007). Dejstvom srebra dolazi do smanjenja respiratornih funkcija kod kvasca. Redukovani nivo ergosterola prouzrokuje povećanu propustljivost ćelijskog zida i ometa njegovo pravilno funkcionisanje.

TEM mikrofotografije dokazuju da nanočestice srebra vidno oštećuju ćelijsku membranu kvasca *C. albicans* formirajući „kanale“ u ćelijskom zidu kao i pore u plazma membrani, što dalje uzrokuje odumiranje ćelija (Slika 11) (Kim et al., 2008). Ista grupa autora je pratila i promenu membranskog potencijala tokom dejstva nanočestica srebra i uočena su velika variranja tokom dejstva nanočestica, što potvrđuje oštećenje ćelijske membrane.



**Slika 11.** TEM mikrofotografije ćelije *C. albicans*: a) kontrolna ćelija, b) ćelija koja je bila u dodiru sa rastvorom nanočestica srebra koncentracije 170 µg/ml i c) ćelija koja je bila u dodiru sa rastvorom nanočestica srebra koncentracije 400 µg/ml (Kim et al., 2008).

Intraćelijske komponente, kao što su trehaloza i glukoza su vrlo bitne za pravilan rast i razvoj kvasca. Trehaloza štiti proteine i membranu od denaturacije i inaktivacije koje nastaju promenom uslova sredine, kao što su sušenje, dehidratacija, toplota, hladnoća, oksidacija i delovanje toksičnih materija (Alvarez-Peral et al., 2002). Tokom dejstva nanočestica srebra povećava se količina glukoze i trehaloze, jer se na taj način ćelija brani od negativnih spoljnih uticaja (Kim et al., 2008).

Još jedan od mogućih mehanizama dejstva srebra na ćelijski zid podrazumeva narušavanje dvojnog lipidnog sloja, propuštanjem jona i drugog ćelijskog materijala kroz pore, kada se narušava električni potencijal membrane (Kim et al., 2008).

## 5. MATERIJAL

### 5.1. Tekstilni materijal

Za ispitivanje antimikrobne efikasnosti, kao supstrat je korišćena:

- iskuvana, odskrobljena i beljena pamučna (Co) tkanina (168 g/m<sup>2</sup>);
- odskrobljena i beljena poliestarska (PES) tkanina (165 g/m<sup>2</sup>);
- odskrobljena i beljena poliamidna (PA 6.6) tkanina (150 g/m<sup>2</sup>).

Nečistoće sa tkanine su uklanjane pranjem u 0,5% rastvoru nejonskog sredstva za pranje Felosan RG-N (Bezema, Švajcarska), pri odnosu kupatila 1:50. Posle 15 minuta pranja na 50 °C, tkanina je ispirana jedanput u toploj vodi (50 °C) u trajanju od 3 minuta i tri puta u hladnoj vodi, takođe u trajanju od 3 minuta. Tkanina je zatim sušena na sobnoj temperaturi.

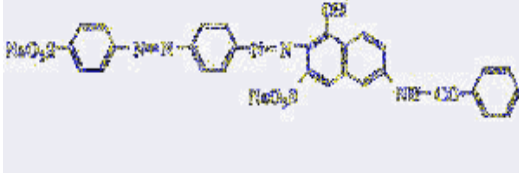
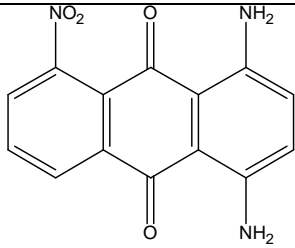
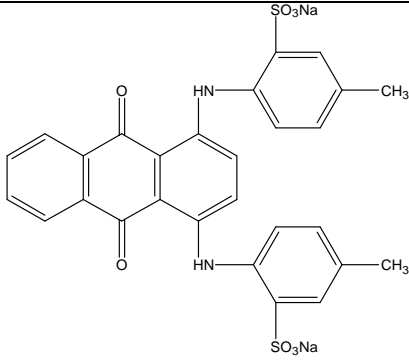
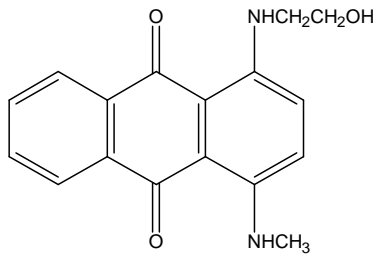
### 5.2. Hemikalije

- Felosan (Bezema, Švajcarska) je korišćen za pranje tkanina.
- Srebro-nitrat – AgNO<sub>3</sub> (Kemika, Hrvatska), p.a. čistoće je korišćen za sintezu koloidnog rastvora nanočestica srebra.
- Natrijum-borhidrid – NaBH<sub>4</sub> (Fluka, Nemačka), p.a. čistoće je korišćen za sintezu koloidnog rastvora nanočestica srebra.
- Azotna kiselina – HNO<sub>3</sub> (POCH, Poljska), 65%, je korišćena za pripremu uzoraka za analizu na atomskom apsorpcionom spektrometru.
- Tripton soja bujon (Torlak, Srbija) je korišćen za pripremu hranljive podoge za rast mikroorganizama.
- Ekstrakt kvasca (Torlak, Srbija) je korišćen za pripremu hranljive podoge za rast mikroorganizama.
- Agar (Torlak, Srbija) je korišćen za pripremu hranljive podoge za rast mikroorganizama.
- Natrijum-dihidrogenfosfat-2-hidrat - NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (ITNMS, Srbija) je korišćen za pripremu fosfatnog pufera.

- Natrijum-hidrogenfosfat-12-hidrat –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (ITNMS, Srbija) je korišćen za pripremu fosfatnog pufera.
- Natrijum-hlorid –  $\text{NaCl}$  (Hemos, Srbija) je korišćen za pripremu fiziološkog rastvora.
- Natrijum-sulfat –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Zorka, Srbija) je korišćen kao elektrolit u procesu bojenja Co i PA tkanina.
- CHT-dispergator (Bezema, Švajcarska) je korišćen u procesu bojenja PES tkanina.
- Glacijalna sirćetna kiselina –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Zorka, Srbija) je korišćena za podešavanje pH u procesu bojenja PES i PA tkanina.
- Boja C.I. direct red 81 je korišćena za bojenje Co tkanine.
- Boja C.I. disperse violet 8 je korišćena za bojenje PES tkanine.
- Boje C.I. acid green 25 i C.I. disperse blue 3 su korišćene za bojenje PA tkanine.

Molekulske strukture ovih boja date su u Tabeli 5.

Table 5. Molekulske strukture boja korišćenih u eksperimentu

Boja	Proizvođač	Komercijalni naziv	C. I. naziv	Molekulska struktura
DR81	ICI	Durazol red 2B	direct red 81	
DV8	BASF	Palanil violet 3B	disperse violet 8	
AG25	BASF	Ortol green B	acid green 25	
DB3	BASF	Colliton blue FFR	disperse blue 3	

## 6. SINTEZA NANOČESTICA SREBRA

Sinteza nanočestica srebra sfernog oblika je bazirana na redukciji vodenog rastvora  $\text{AgNO}_3$  pomoću jakog redukcionog sredstva  $\text{NaBH}_4$  u inertnoj atmosferi (Vuković i Nedeljković, 1993, Šaponjić et al., 2003).

1,70 mg  $\text{AgNO}_3$  je rastvoreno u 100 ml dejonizovane vode koja je zasićena argonom u vremenu od 30 min. Tokom intenzivnog mešanja dodaje se 10 mg  $\text{NaBH}_4$  i rastvor ostavlja u atmosferi argona 1 h. Nakon dodavanja redukcionog sredstva trenutno nastaje transparentni žuto obojeni koloidni rastvor srebra nanometarskih dimenzija čestica. Usled hidrolize viška  $\text{NaBH}_4$ , pH rastvora raste do vrednost  $\text{pH}=9,8$ . Rastvor je stabilan nekoliko sati u atmosferi argona. Opisanom metodom sintetizovan je koloidni rastvor nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l.

Koloidni rastvor nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l sintetizovan je na sličan način. 8,50 mg  $\text{AgNO}_3$  je rastvoreno u 250 ml dejonizovane vode koja je zasićena argonom u trajanju od 30 min. Uz neprestano mešanje dodaje se 125 mg  $\text{NaBH}_4$  i rastvor ostavlja u atmosferi argona 1 h. Nastaje transparentni intenzivno žuto obojeni koloidni rastvor srebra sfernih čestica, pri čemu pH rastvora nastavlja da raste do vrednosti  $\text{pH}=9,8$ . Rastvor je stabilan nekoliko sati u atmosferi argona.

## 7. POSTUPCI OBRADJE TKANINA

### 7.1. Obrada PES i PA tkanina koronom

Obrada PES i PA tkanina koronom na atmosferskom pritisku vršena je na uređaju Vetaphone CP-Lab MK II (Slika 12). Uzorak se postavlja na elektrodu u obliku valjka čija je površina prevučena silikonom. Valjak rotira brzinom od 4 m/min. Rastojanje između dve elektrode je podešeno na 2,0 mm, snaga na 900 W, a broj prolaza tkanine na 30.



**Slika 12.** Uređaj za obradu tekstilnih materijala koronom Vetaphone CP-Lab MK II

## 7.2. Obrada tkanina nanočesticama srebra

Postupak obrade tkanine koloidnim rastvorom nanočestica srebra različitih koncentracija obuhvata potapanje tkanine mase 1 g ( $\pm 0,01$ g) u 45 ml (za Co tkaninu), odnosno 65 ml (za PES i PA tkaninu) koloidnog rastvora srebra koncentracije 10 ili 50 mg/l u trajanju od 5 min, a zatim sušenje na sobnoj temperaturi. Posle 5 minuta termičke obrade u atmosferi vazduha na 100 °C, uzorci su ispirani dva puta u dejonizovanoj vodi u trajanju od 5 min i nakon toga sušeni na sobnoj temperaturi. Ovaj postupak je ponovljen u slučaju dvostruke obrade PES i PA tkanina koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l.

## 7.3. Bojenje tkanina

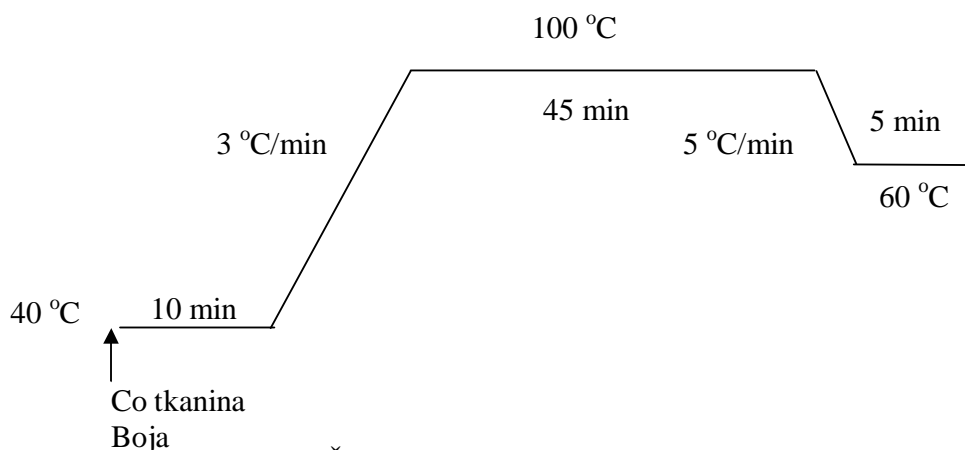
Bojenje Co, PES i PA tkanina po metodi iscrpljenja vršeno je u laboratorijskom uređaju za bojenje Polycolor (Werner Mathis AG, Švajcarska).

### 7.3.1. Bojenje Co tkanine

Šema bojenja Co tkanine direktnom bojom DR81 je prikazana na Slici 13. Bojenje je vršeno pri odnosu kopatila 1:100 u kupatilu sledećeg sastava:

- DR81 0,5%
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,0%

Nakon bojenja tkanina je ispirana, ceđena i sušena na sobnoj temperaturi.



Slika 13. Šematski prikaz postupka bojenja pamučne tkanine



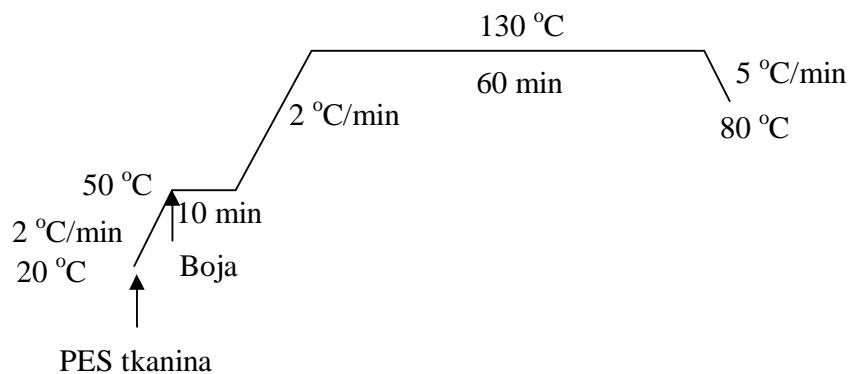
### 7.3.2. Bojenje PES tkanine

Šema bojenja PES tkanine je prikazana na Slici 14. PES tkanina je bojena pri odnosu kupatila 1:25 u kupatilu sledećeg sastava:

- DV8 1,0%
- CHT dispergator 1 g/l
- 30% rastvor  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,5 ml/l

30% rastvor  $\text{CH}_3\text{COOH}$  je istovremeno korišćen i za podešavanje kiselosti rastvora do vrednosti  $\text{pH}=5$ .  $\text{pH}$  vrednosti su merene  $\text{pH}$  metrom (WTW, Nemačka).

Obojena tkanina je tretirana 5% rastvorom Felosana RG-N, pri odnosu kupatila 1:40 u trajanju od 30 minuta i na  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , u cilju uklanjanja nevezane boje. Tkanina je zatim ispirana u toploj vodi u trajanju od 3 min na  $40\text{ }^\circ\text{C}$  i u hladnoj vodi 4 puta po 3 min. Uzorak je zatim sušen na sobnoj temperaturi.



**Slika 14.** Šematski prikaz postupka bojenja poliestarske tkanine

### 7.3.3. Bojenje PA tkanine

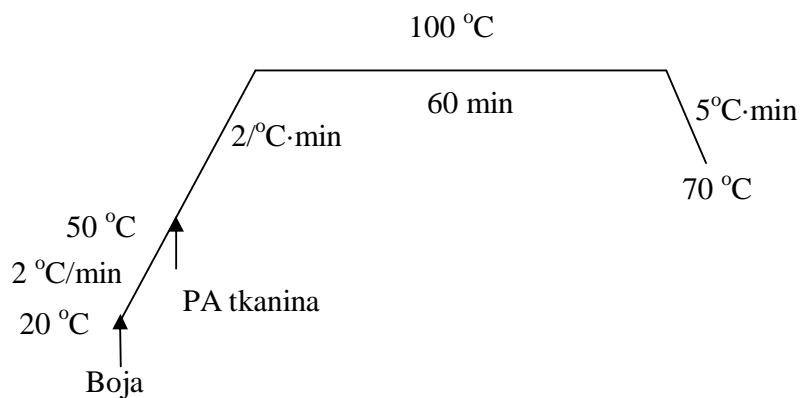
Na Slici 15 prikazana je šema postupka bojenja PA tkanine. Bojenje PA tkanine je vršeno pri odnosu kupatila 1:60, nezavisno od vrste boje. Proces bojenja kiselim bojom se odvijao pri  $\text{pH}=4$  u kupatilu sledećeg sastava:

- AG25 2,0%
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4,0%

a u slučaju bojenja disperznom bojom na pH=5:

- DB3 2,0%

pH vrednost je podešavana 30% rastvorom CH<sub>3</sub>COOH.



**Slika 15.** Šematski prikaz postupka bojenja poliamidne tkanine

Nevezana boja je uklonjena po postupku opisanom u poglavlju 7.3.2.

## 8. METODE

### 8.1. Karakterizacija nanočestica srebra

Oblik i veličina sintetizovanih nanočestica srebra ispitivani su upotrebom transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) PHILIPS EM 440 (Philips, Holandija). Uzorak je pripremljen za analizu tako što je kap koloidnog rastvora nanočestica srebra prenet na standardnu bakarnu mrežicu. Posle otparavanja rastvarača, izvršeno je snimanje na naponu od 100 kV.

UV-Vis apsorpcioni spektri sintetizovanih koloidnih rastvora nanočestica srebra mereni su na instrumentu Thermo Evolution 600 (Thermo Fisher Scientific, SAD).

### 8.2. SEM analiza

Analiza površine neobrađenih vlakana i vlakana obrađenih koronom i nanočesticama srebra izvršena je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa JEOL JSM 6460 LV (JEOL, USA). Uzorci su prethodno pripremljeni za merenje naparavanjem tankog sloja zlata.

### 8.3. XPS analiza

Rendgen fotoelektronska spektroskopija (XPS) je korišćena za određivanje promene u hemijskom sastavu površine vlakana pre i nakon obrade plazmom i nanočesticama srebra. Uzorci su analizirani pomoću XPS uređaja, PHI Model 5500 Multitechnique System (Perkin Elmer, SAD) sa Al K $\alpha$  monohromatskim izvorom X-zračenja snage 350 W. Merenja su vršena pri ulaznom uglu od 45 °. Opseg merenja je bio 0-1100 eV, a dobijeni su spektri visoke rezolucije koji uključuju C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub> i Ag<sub>3d</sub> fotoelektronske pikove. Karakteristična energija vezivanja od 285,0 eV za C-C i C-H grupe je merena u odnosu na referentni C<sub>1s</sub> fotoelektronski pik. Hemijski sastav površine materijala je utvrđen iz površine različitih fotoelektronskih pikova koji su modifikovani određenim faktorima osetljivosti samog instrumenta (Briggs i Seah, 1983).

#### 8.4. Atomska apsorpciona spektrometrijska analiza

Sadržaj srebra na Co tkaninama posle pet ciklusa pranja, kao i sadržaj srebra u rastvoru nakon svakog ciklusa pranja, određen je na atomskom apsorpcionom spektrometru (AAS) Perkin Elmer 403 (Perkin Elmer, USA). Uzorak je pripremljen tako što je spaljen a zatim pepeo rastvoren u azotnoj kiselini.

#### 8.5. Merenje ugla kvašenja

Slobodna površinska energija neobrađene tkanine i tkanine obrađene koronom određuje se merenjem kapilarnih sila vlakana koje su u funkciji od polarnosti rastvarača (Peršin et al., 2004). Ugao kvašenja ( $\theta$ ), koji se geometrijski definiše kao ugao koji se javlja na granici tri faze čvrsto/tečno/gas se preračunava preko izmerene brzine sorpcije vode i *n*-heptana, prema modifikovanoj Washburn-ovoj jednačini (8 i 9). *n*-heptan se koristi kao tečnost koja u potpunosti kvasi tkaninu ( $\cos \theta=1$ ), da bi se odredila vrednost *c* (geometrijski faktor u Washburn-ovoj jednačini koji zavisi od vrste tkanine) (Peršin, 2001):

$$\cos \theta = \frac{mass^2}{t} \frac{\eta}{\rho^2 \gamma c} \quad (8)$$

$$c = 1/2\pi^2 r^2 n_k^2 \quad (9)$$

gde  $mass^2/t$  predstavlja brzinu sorpcije ( $g^2/s$ ), *t* vreme kontakta tkanine sa tečnošću (s),  $\eta$  viskozitet tečnosti (mPas),  $\rho$  gustinu tečnosti (g/ml),  $\gamma$  površinski napon tečnosti (mN/m),  $\theta$  ugao kvašenja između tkanine i tečnosti ( $^\circ$ ), *c* geometrijski faktor, *r* kapilarni radijus i  $n_k$  broj kapilara.

Merenje ugla kvašenja PA i PES tkanina u atmosferi vazduha, vršeno je korišćenjem tenziometra K12 (Kruss, Nemačka), merenjem brzine sorpcije vode i *n*-heptana koristeći metodu Wilhelmy-ove pločice.

### 8.6. Merenje koordinata boje tkanina

Koordinate boje tkanina (CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) su određene pomoću Datacolor SF300 UV refleksionog spektrofotometra, koristeći izvor svetlosti  $D_{65}$  pri standardnom uglu posmatrača od  $10^\circ$ . Pomoću CIE koordinata može se odrediti razlika u obojenju ( $\Delta E^*$ ) prema sledećoj jednačini (10):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (10)$$

gde su:  $\Delta L^*$  - razlika u svetlini boje između modifikovane i kontrolne tkanine;  $\Delta a^*$  - razlika u vrednosti crveno/zeleno koordinate boje, između modifikovane i kontrolne tkanine;  $\Delta b^*$  - razlika u vrednosti žuto/plavo koordinate boje, između modifikovane i kontrolne tkanine.

U zavisnosti od vrste ispitivanja, kontrolni uzorak podrazumeva tkaninu koja je neobrađena ili je samo bojena, ali na kojoj nisu deponovane nanočestice srebra. S druge strane, modifikovani uzorci se odnose na nebojene i obojene tkanine koje su obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra.

### 8.7. Analiza antimikrobnih svojstva tkanina

Antimikrobna svojstva tkanina ispitivana su primenom indikatorskih bakterija *Escherichia coli* (Gram-negativna) ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* (Gram-pozitivna) ATCC 25923 i kvasca *Candida albicans* ATCC 24433.

Inokulum mikroorganizama se priprema zasejavanjem određene kulture na tečnoj podlozi tripton soja bujona, koja je pripremljena tako što je 30,00 g tripton soja bujona i 6,00 g ekstrakta kvasca rastvoreno u 1 l destilovane vode i zatim sterilisano u autoklavu (Sutjeska, Srbija) na  $120^\circ\text{C}$  i pri pritisku od 1,5 bar, u vremenu od 30 min. Inokulum je zatim inkubiran u termostatu na  $37^\circ\text{C}$  preko noći. Mikroorganizmi uzeti iz ekspanencijalne faze rasta (16-18 h nakon zasejavanja) su korišćeni u daljim eksperimentima. Broj mikroorganizama u inokulumu se određuje razblaživanjem inokuluma fiziološkim rastvorom u odnosu 1:10 i 1:100. 0,1 ml rastvora (1:100) se zasejava u sterilne Petri šolje na čvrstoj podlozi tripton soja agar. Ova

podloga je pripravljena tako što je rastvoreno 30,00 g tripton soja bujona, 6,00 g ekstrakta kvasca i 15,00 g agara u 1 l vode, a zatim sterilisano.

U erlenmajer zapremine 300 ml stavi se 70 ml sterilnog fosfatnog pufera (pH 7,2) koji se zasejava sa 700 µl inokuluma. Sterilna tkanina isečena na komadiće (približno veličine 1x1 cm) se dodaje u smešu pufera i mikroorganizama. Ovaj sistem se zatim meša u vodenom kupatilu WNE 14 (Memert, Nemačka) na 37 °C u vremenu od 1 h. Posle toga se 1 ml uzorka razblažuje sterilnim fiziološkim rastvorom u odnosu 1:10 i 1:100 i 0,1 ml zasejava na podlogu tripton soja agar u sterilne Petri šolje, a zatim termostatira 24 h.

Procenat mikrobne redukcije (R, %) se preračunava prema jednačini 11:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\% \quad (11)$$

gde je:  $C_0$  – broj kolonija mikroorganizama izraslih posle kontakta sa kontrolnim uzorkom (tkanina koja nije obrađena nanočesticama srebra), a  $C$  - broj kolonija mikroorganizama izraslih posle kontakta sa tkaninom obrađenom nanočesticama srebra (Lee et al., 2003, Ki et al., 2007, Jeong et al., 2005a).

### 8.8. Ispitivanje postojanosti antimikrobne efikasnosti na pranje

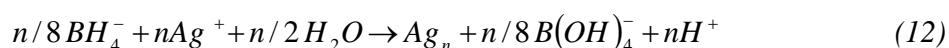
Pranje tkanine je vršeno 0,5% rastvorom Felosana RG-N pri odnosu kupatila 1:40 u laboratorijskom uređaju za bojenje Polycolor (Werner Mathis AG, Švajcarska) pri 45 o/min. Posle 30 min pranja na 40 °C u slučaju PA i PES tkanine, odnosno 95 °C u slučaju Co tkanine, uzorci su ispirani u toploj vodi (40 °C ili 95 °C zavisno od vrste tkanine) u trajanju od 3 minuta i tri puta u hladnoj vodi takođe u vremenu od 3 min. Posle toga su tkanine sušene u sušnici na 70 °C (Lee et al., 2003).

Ovaj postupak je ponavljan pet puta, a zatim su ispitana antimikrobna svojstva tkanina posle petog ciklusa pranja.

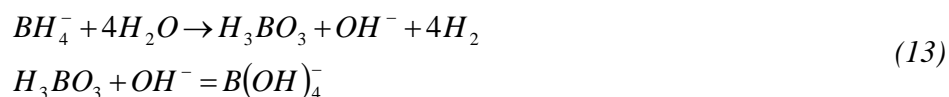
## 9. REZULTATI I DISKUSIJA

### 9.1. Karakterizacija nanočestica srebra

Primarni koloidni rastvor srebra dobijen je redukcijom jona srebra u prisustvu viška  $\text{NaBH}_4$  bez prisustva stabilizatora prema reakciji 12:



Odmah nakon dodavanja  $\text{NaBH}_4$  u vodeni rastvor  $\text{AgNO}_3$ , razvija se intenzivno žuta boja, karakteristična za nanočestice srebra. Ujednačena boja i transparentnost rastvora, ukazuju na odsustvo aglomeracije i sveukupnu stabilnost formiranog sistema. Koloidni rastvor je stabilan i transparentan nekoliko sati u inertnoj atmosferi. Usled hidrolize viška  $\text{NaBH}_4$  (jednačina 13), početna pH vrednost rastvora raste do pH 9,8.

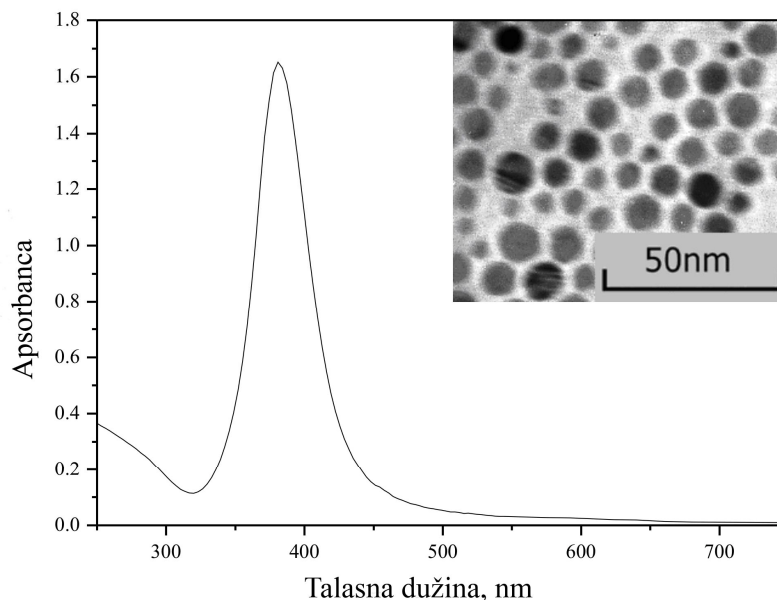


Na Slici 16 je prikazan UV-Vis apsorpcioni spektar vodenog koloidnog rastvora nanočestica srebra. Spektar ukazuje na postojanje intenzivne apsorpcione trake površinskog plazmona, sa maksimumom na 380 nm koja je nastala usled eksitacije elektronskog gasa u česticama metala.

Koloidni rastvor je sintetizovan u odsustvu kiseonika, da bi se izbegle moguće reakcije oksidacije nanočestica srebra (Pal et al., 1997; Vodnik, 2008).

Postojanje uzane simetrične trake površinskog plazmona ukazuje na usku raspodelu veličina čestica i odsustvo neželjene agregacije.

Isečak Slike 16 predstavlja TEM mikrofotografiju nanočestica srebra, koja potvrđuje da su čestice približno sfernog oblika, prečnika oko 10 nm.



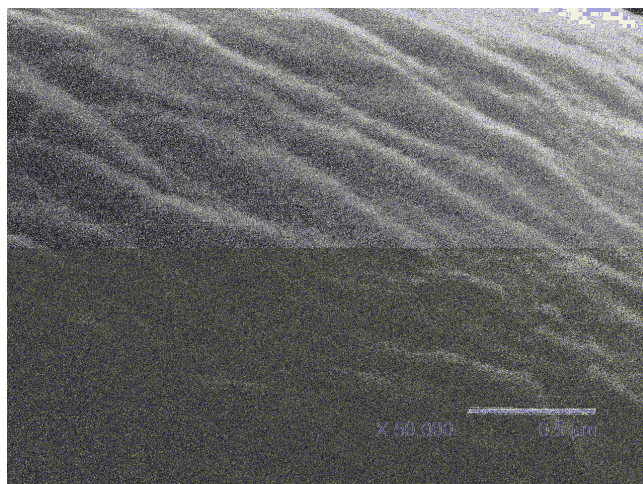
**Slika 16.** Apsorpcioni spektar nanočestica srebra u vodenom rastvoru, isečak: TEM mikrofotografija nanočestica srebra

## 9.2. Co tkanina modifikovana nanočesticama srebra

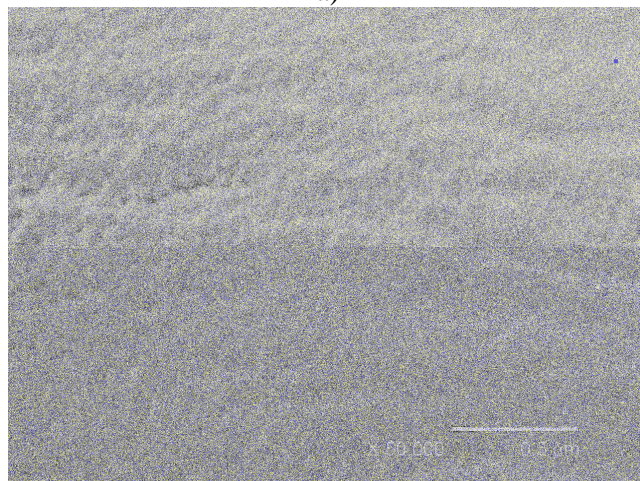
### 9.2.1. Morfološka svojstva Co vlakana modifikovanih nanočesticama srebra

Promene u morfolologiji površine Co vlakna do kojih dolazi nakon deponovanja nanočestica srebra praćene su tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije. Na Slici 17 su prikazane SEM mikrofotografije kontrolnog Co vlakna i Co vlakana obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l i 50 mg/l. Na Slici 17a se može uočiti karakteristična morfolologija Co vlakana sa izraženim brazdama koje su paralelne osi vlakna (Udin et al., 2007). Prisustvo nanočestica srebra na površini vlakana koja su obrađena koloidnim rastvorom koncentracije 10 mg/l nije vidljivo (Slika 17b). Međutim, obrada Co tkanine koloidnim rastvorom veće koncentracije ima za posledicu povećano deponovanje nanočestica srebra na površini Co vlakana koje se jasno mogu uočiti na SEM mikrofotografiji (Slika 17c). Slika 17c potvrđuje da su u ovom slučaju nanočestice srebra ravnomerno raspoređene po površini vlakna. Uočavaju se i agregati nastali spajanjem nekoliko manjih čestica, koji su zadržali približno sferni oblik i dimenzija su do 50 nm.

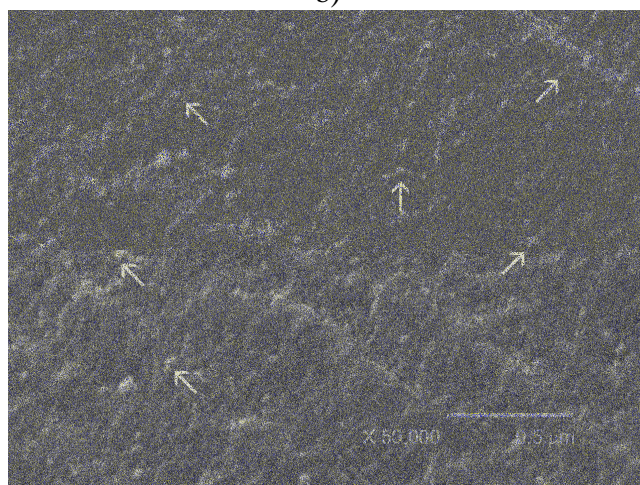




a)



b)

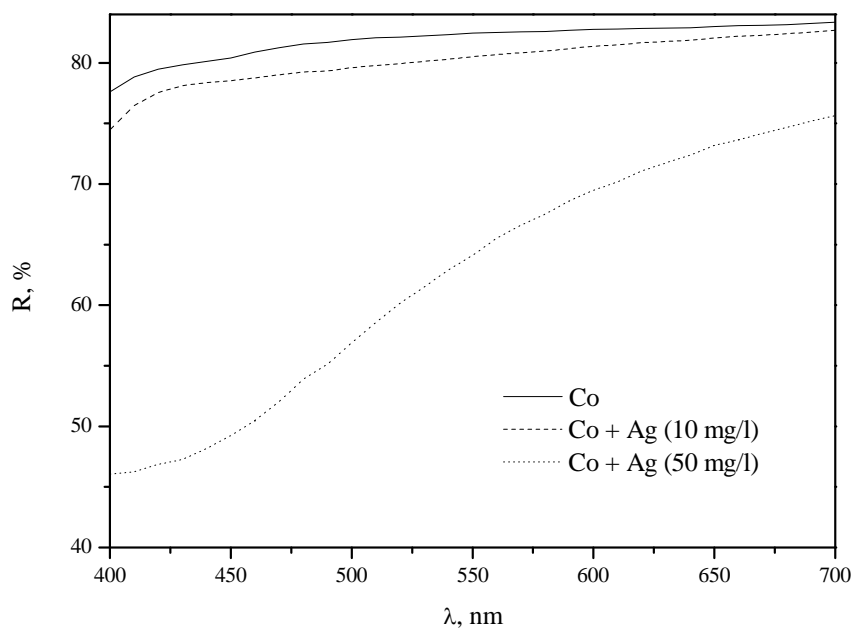


c)

**Slika 17.** SEM mikrofotografije: a) Co vlakna, b) Co vlakna obrađenog koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l i c) Co vlakna obrađenog koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l

### 9.2.2. Obojenje Co tkanina modificovanih nanočesticama srebra

Modifikovanjem Co tkanine nanočesticama srebra dolazi do promene u njenom obojenju, što je potvrđeno merenjem refleksionih spektara UV-Vis spektrofotometrom (Slika 18). Primećeno je da se boja tkanine menja iz bele, pre obrade, u bež-žutu, posle obrade nanočesticama srebra, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Radetić et al., 2008; Yuranova et al., 2003). U slučaju obrade Co tkanine jonskim srebrom, promena u obojenju tkanine je znatno izraženija, jer ide do braon-crne boje (Parikh et al., 2005; Vigneshwaran et al., 2006). Ovako tamna obojenja onemogućavaju bojenje tkanina u svetlim i srednjim tonovima, te s tog aspekta posmatrana primena nanočestica srebra ima veliku prednost.



**Slika 18.** Refleksioni spektri pamuka i pamuka obrađenog nanočesticama srebra

Nastalo obojenje tkanine se zadržava i posle ispiranja u dejonizovanoj vodi i sušenja obrađenih tkanina, čime se potvrđuje da su nanočestice srebra vezane za površinu Co vlakna (Falletta et al., 2008). Slika 18 ukazuje na neznatno smanjenje intenziteta refleksije Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l u odnosu na Co tkaninu, pri čemu je zadržan isti oblik krive refleksije. Promena obojenja Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l je mnogo veća, što je u skladu

sa rezultatima SEM analize. Osim toga, ne samo da na ovim uzorcima dolazi do značajnog smanjenja intenziteta refleksije na svim talasnim dužinama, već se menja i oblik krivih refleksije. Ove promene su posebno izražene u oblasti visokih energija i ukazuju na prisustvo trake površinskog plazmona nanočestica srebra. Pomeranje položaja trake površinskog plazmona ka većim talasnim dužinama (415 nm) (Slika 18), u odnosu na njen položaj u početnom koloidnom rastvoru neaglomerisanih čestica (380 nm) (Slika 16), može se pripisati većoj dijalektričnoj konstanti sredine koja okružuje česticu, izazvanoj aglomeracijom nanočestica srebra na površini tkanine (Šaponjić et al., 2003).

Promene obojenja usled prisustva nanočestica srebra na Co tkaninama su definisane preko CIE  $L^*a^*b^*$  koordinata (Tabela 6). Promene u obojenju nisu vizuelno uočljive ukoliko je razlika u obojenju  $\Delta E^* < 1$ , što je slučaj kod Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l ( $\Delta E^* = 0,96$ ). Međutim, intenzivnije promene u obojenju su primetne kod Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l ( $\Delta E^* = 15,09$ ).

**Tabela 6.** Promena obojenja Co tkanina obrađenih nanočesticama srebra

Uzorak	L*	a*	b*	$\Delta E^*$	Opis
Co	92,72	-0,18	1,36		
Co+Ag (10 mg/l)	91,90	0,30	1,52	0,96	Tamniji, manje zelen, žut
Co+Ag (50 mg/l)	83,77	2,28	13,26	15,09	Tamniji, manje zelen, žut

### 9.2.3. Antimikrobna svojstva Co tkanina modifikovanih nanočesticama srebra

Antimikrobna svojstva Co tkanine modifikovane nanočesticama srebra su testirana na bakterije *E. coli* i *S. aureus*, i kvasac *C. albicans*. Procentualne vrednosti mikrobne redukcije Co tkanine obrađene nanočesticama srebra date su u Tabeli 7. Co tkanina obrađena koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l poseduje dobra antimikrobna svojstva. Maksimum mikrobne redukcije se postiže u slučaju bakterije *S. aureus*. Co tkanina obrađena koloidnim rastvorom nanočestica srebra veće koncentracije obezbeđuje maksimum mikrobne redukcije (<10) nezavisno od ispitivane vrste mikroorganizma.

**Tabela 7.** Antimikrobna svojstva Co tkanina modifikovanih nanočesticama srebra

Uzorak	Mikroorganizam	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini (CFU)	R, %
Co	<i>E. coli</i>	$2,4 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^4$	99,7
Co+Ag (10 mg/l)			$2,4 \cdot 10^2$	
Co		$1,2 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$	99,9
Co+Ag (50 mg/l)			<10	
Co	<i>S. aureus</i>	$2,2 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^4$	99,9
Co+Ag (10 mg/l)			$1,0 \cdot 10^2$	
Co		$5,2 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^4$	99,9
Co+Ag (50 mg/l)			<10	
Co	<i>C. albicans</i>	$2,0 \cdot 10^5$	$9,7 \cdot 10^4$	99,8
Co+Ag (10 mg/l)			$1,8 \cdot 10^2$	
Co		$3,0 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	99,9
Co+Ag (50 mg/l)			<10	

Do sličnih rezultata su došli i Lee i saradnici (Lee, et al., 2003) ispitujući antimikrobna svojstva tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra na bakterijama *K. pneumoniae* i *S. aureus* (Lee et al., 2003). Co tkanina obrađena koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l pokazuje bolja antimikrobna svojstva nego tkanina obrađena rastvorom niže koncentracije (25 mg/l).

Poznato je da veliki uticaj na antimikrobna svojstva tekstilnih materijala ima i veličina deponovanih čestica. Panaček i saradnici su sintetizovali nanočestice srebra čija je veličina varirala od 25 do 450 nm, zavisno od korišćene metode sinteze (Panaček et al., 2006). Najbolja antimikrobna svojstva su pokazale najmanje čestice. Lok i saradnici su ispitivali antimikrobna svojstva nanočestica veličina 9,2 i 62 nm i došli do istih rezultata (Lok et al., 2007).

Čestice Ag (d=10-12 nm) sintetizovane u ovom radu pokazuju željeni nivo antimikrobnih svojstava koja nisu smanjena ni efektom njihove aglomeracije u izvesnoj meri, koja je ustanovljena SEM analizom.

9.2.4. Postojanost antimikrobnih svojstava Co tkanina modificiranih nanočesticama srebra na pranje

Maksimalna antimikrobna aktivnost zadržana je i posle pet ciklusa pranja kod Co tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l, što ukazuje na odličnu postojanost postignutih antimikrobnih svojstava (Tabela 8). Nasuprot tome, Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l pokazuju veoma lošu postojanost antimikrobnih svojstava na pranje.

**Tabela 8.** Antimikrobna svojstva Co tkanina obrađenih nanočesticama srebra posle pet ciklusa pranja

Uzorak	Mikroorganizam	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini posle pranja (CFU)	R, %
Co	<i>E. coli</i>	$2,4 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^4$	0
Co+Ag (10 mg/l)			$1,1 \cdot 10^5$	
Co		$6,2 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^4$	99,9
Co+Ag (50 mg/l)			<10	
Co	<i>S. aureus</i>	$2,2 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^4$	14,8
Co+Ag (10 mg/l)			$7,5 \cdot 10^4$	
Co		$2,0 \cdot 10^5$	$7,6 \cdot 10^4$	99,9
Co+Ag (50 mg/l)			<10	
Co	<i>C. albicans</i>	$2,0 \cdot 10^5$	$9,7 \cdot 10^4$	10,3
Co+Ag (10 mg/l)			$8,7 \cdot 10^4$	
Co		$2,4 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^4$	99,9
Co+Ag (50 mg/l)			<10	

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da postoji mogućnost izbora optimalne koncentracije koloidnog rastvora nanočestica srebra u zavisnosti od dalje namene. Naime, obrada koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l je prihvatljiva u slučajevima kada Co tkanina treba da poseduje zadovoljavajuću antimikrobnu aktivnost, ali ne i postojanost na mokre obrade. Tada je primena ovog postupka opravdana, uzimajući u obzir ekonomski aspekt proizvodnje, kao i vizuelna svojstva tkanine ( $\Delta E^* < 1$ ). Međutim, ukoliko se zahteva veća antimikrobna efikasnost obrađenih tkanina, kao i veća postojanost i stabilnost dobijenih efekata, onda se mora primeniti obrada koncentrovanijim koloidnim rastvorom

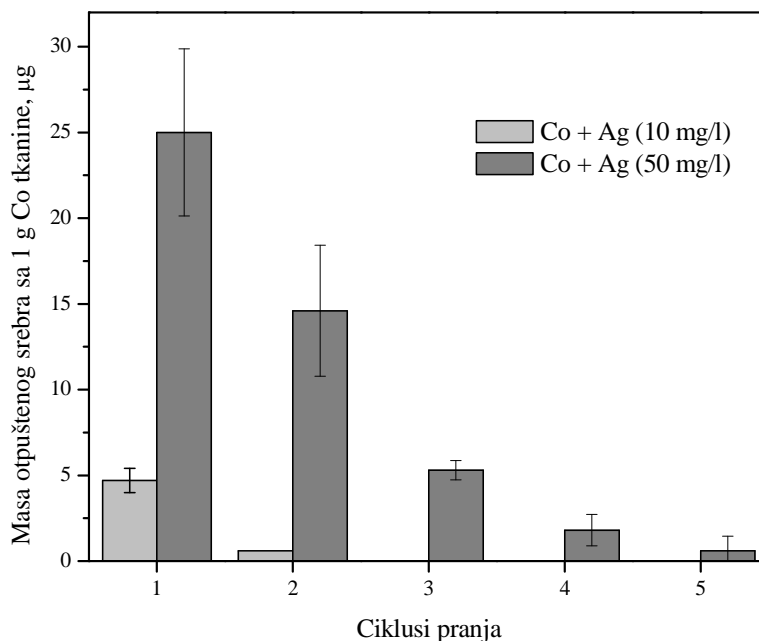
nanočestica srebra. Dobijeni rezultati su u dobroj korelaciji sa dosadašnjim istraživanjima koja su pokazala da se obradom tkanina koncentrovanijim koloidnim rastvorom nanočestica srebra (čak 6 g/l) povećava postojanost dobijenih antimikrobnih efekata na pranje (bakterija *E. coli* i kvasca *C. globosum*), kao i da se njihova stabilnost ne menja i nakon većeg broja ciklusa pranja (10 ciklusa) (Tomšić et al., 2009).

Količina srebra koja se otpušta tokom pranja je kvantitativno utvrđena metodom atomske apsorpcione spektroskopije. Vrednosti mase srebra otpuštenog sa jednog grama tkanine tokom svakog ciklusa pranja, prikazane su na Slici 19. Rezultati pokazuju da se količina otpuštenog srebra sa Co tkanine smanjuje posle svakog ciklusa pranja. Takođe, može se primetiti da se srebro otpušta brže sa Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l tj. da se srebro već posle drugog ciklusa pranja ne može detektovati u kupatilu za pranje. Na jednom gramu Co tkanine posle poslednjeg ciklusa pranja, detektovano je samo 0,4 µg srebra, čime se objašnjava slaba postojanost antimikrobnih svojstava Co tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra niže koncentracije. Ovi rezultati takođe potvrđuju nizak ukupni sadržaj deponovanog srebra na Co tkanini, pa je izostanak veće količine vidljivih nanočestica srebra na SEM mikrofotografijama opravdan.

Otpuštanje srebra sa Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l se odvija mnogo sporije. Posle petog ciklusa pranja u kupatilu za pranje je zaostalo 0,6 µg srebra, dok je na samoj tkanini ostalo 4,0 µg srebra. Količina srebra izmerena nakon petog ciklusa pranja na tkanini obrađenoj koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l je deset puta veća nego količina srebra detektovana na tkanini obrađenoj rastvorom koncentracije 10 mg/l. Očigledno je da veća količina zaostalog srebra na tkanini ima za posledicu dobru postojanost postignutih antimikrobnih efekata. Iako je zaostala količina srebra na Co tkanini mala, ona omogućava adekvatnu antimikrobnu efikasnost.

Ovi rezultati su u skladu sa saznanjima do kojih su došli Lee i saradnici merenjem sadržaja srebra na Co tkanini modifikovanoj nanočesticama srebra metodom fulardovanja, pre i posle pranja, korišćenjem atomske emisije spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-MS) (Lee et al., 2003). Oni su ustanovili da se nakon pet ciklusa pranja sadržaj srebra na Co tkanini smanjio oko osam puta, ali da se uprkos maloj količini zaostalog srebra, održao zadovoljavajući nivo antimikrobne efikasnosti.

Dobijeni rezultati ne ukazuju na oblik srebra otpuštenog u kupatilo tokom pranja, kao ni u kom obliku ono deluje na mikroorganizme. Jedna grupa naučnika smatra da su  $\text{Ag}^+$  joni koji nastaju oksidacijom nanočestica srebra (jednačina 7), odgovorni za ubijanje mikroorganizama (Perelshtein et al., 2008; Pohle et al., 2007; Morones et al. 2005; Xu et al., 2006; Damm et al., 2007). Drugi pristup se zasniva na istraživanju Morones-a koji je otkrio prisustvo nanočestica srebra na ćelijskom zidu bakterija, kao i u samoj ćeliji, što je ukazivalo i na mogućnost postojanja drugog mehanizma delovanja srebra na mikroorganizme kada je ono u obliku nanočestica (Morones et al., 2005). Poznato je da srebro pokazuje veliki afinitet prema jedinjenjima sumpora i fosfora (Hatchett et al., 1996), pa se na osnovu toga može očekivati da nanočestice srebra reaguju sa proteinima bogatim sumporom u ćelijskom zidu, ili sa fosforim jedinjenjima koja npr. ulaze u sastav DNK (Feng et al., 2000; Kim, 2007). Ovako izazvane morfološke promene na ćelijskoj membrani bakterija i moguće oštećenje lanca DNK u kontaktu sa nanočesticama srebra, mogu imati negativan uticaj na respiratorni sistem i druge funkcije bakterije, što dovodi do njenog odumiranja (Morones et al., 2005).



**Slika 19.** Otpuštanje nanočestica srebra sa Co tkanina tokom pranja

9.2.5. Uticaj bojenja na antimikrobna svojstva Co tkanina modifikovanih nanočesticama srebra

Bojenje je proces koji je gotovo nezaobilazan u proizvodnji različitih tekstilnih materijala. Sa tehnološkog gledišta vrlo je bitno ispitati uticaj procesa bojenja na antimikrobna svojstva tkanine. U tom smislu, jedan aspekt ove problematike podrazumeva ispitivanje uticaja bojenja na antimikrobna svojstva Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra, dok se drugi odnosi na uticaj prisustva nanočestica srebra na promenu obojenja tkanine.

Ispitivanja su vršena na Co tkanini obrađenoj koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l. Rezultati ispitivanja antimikrobne efikasnosti Co tkanine modifikovane nanočesticama srebra pre i posle bojenja, prikazani su u Tabeli 9. Jasno je da bojenje Co tkanine bojom DR81 ne utiče na antimikrobnu aktivnost nanočestica srebra nanetih na tkaninu. Nanočestice srebra nanete na Co tkaninu pružaju maksimum mikrobne redukcije nezavisno od redosleda operacija (bojenje i nanošenje nanočestica srebra). Na taj način se pojednostavljuje sam proces proizvodnje jer se ne mora voditi računa o redosledu operacija.

**Tabela 9.** Antimikrobna svojstva Co tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l, pre i posle bojenja bojom DR81.

Uzorak	Mikroorganizam	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini posle pranja (CFU)	R, %
Co	<i>E. coli</i>	$2,2 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^4$	
Co+Ag+DR81 <sup>+</sup>			<10	99,9
Co+DR81+Ag <sup>++</sup>			<10	99,9
Co	<i>S. aureus</i>	$2,1 \cdot 10^5$	$8,7 \cdot 10^4$	
Co+Ag+DR81 <sup>+</sup>			<10	99,9
Co+DR81+Ag <sup>++</sup>			<10	99,9
Co	<i>C. albicans</i>	$2,0 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^4$	
Co+Ag+DR81 <sup>+</sup>			<10	99,9
Co+DR81+Ag <sup>++</sup>			<10	99,9

<sup>+</sup>Nanočestice srebra nanete pre bojenja

<sup>++</sup>Nanočestice srebra nanete posle bojenja

Lee i saradnici su takođe utvrdili da u slučaju Co tkanine, redosled bojenja i nanošenja nanočestica srebra nema uticaja na antimikrobnu efikasnost ispitivanu na bakterijama *S. aureus* i *K. pneumoniae* (Lee et al., 2003). Novija istraživanja su ukazala da je moguće



ostvariti bojenje Co tkanine reaktivnim bojama Cibacron deep red S-B i Cibacron navy S-G, i obradu nanočesticama srebra veličine 80 nm u istom kupatilu metodom iscrpljenja (Gorenšek i Recelj, 2007). Naime, obojene Co tkanine obrađene nanočesticama srebra (koncentracije 20 mg/l) obezbeđuju zadovoljavajuću redukciju bakterija *S. aureus* i *Strep. faecalis*, dok su neefikasne za bakterije *E. coli* i *P. aeruginosa*. Postignuta antimikrobna efikasnost se nakon 10 ciklusa pranja neznatno smanjuje.

#### 9.2.6. Uticaj nanočestica srebra na obojenje Co tkanina

Imajući u vidu veliki uticaj modifikovanja površine na svojstva bojenja tkanine, ispitivan je uticaj obrade Co tkanine koloidnim rastvorom nanočestica srebra pre i posle bojenja na promene njenog obojenja, merenjem refleksionih spektara. Promene obojenja su praćene određivanjem CIE L\* a\* b\* koordinata boja.

Promene u obojenju ( $\Delta E^*$ ) Co tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra pre i posle bojenja bojom DR81 su date u Tabeli 10. Kao što se moglo i očekivati, nanošenje nanočestica srebra dovodi do promene u obojenju tkanine, pri čemu ove promene dosta zavise od redosleda operacija (nanošenje srebra i bojenje). U oba slučaja promene u obojenju su vizuelno uočljive, na šta ukazuje i vrednost  $\Delta E^* > 1$ . Kada se nanočestice srebra nanose na tkaninu posle bojenja razlika u obojenju je gotovo dvostruko veća, nego kada je redosled operacija obrnut.

**Tabela 10.** Promene obojenja Co tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l, pre i posle bojenja

Uzorak	L*	a*	B*	$\Delta E^*$	Opis
Co	56,27	47,62	5,65		
Co+Ag+DR81 <sup>+</sup>	55,73	46,43	5,05	1,44	Tamniji, manje crven, manje žut
Co+DR81+Ag <sup>++</sup>	57,99	45,62	6,35	2,73	Svetliji, manje crven, žut

<sup>+</sup>Nanočestice srebra nanete pre bojenja

<sup>++</sup>Nanočestice srebra nanete posle bojenja

Uzimajući u obzir dobijene rezultate, očigledno je da obradu nanočesticama srebra posle bojenja treba izbegavati, zbog velikih promena u obojenju tkanine. Ove promene obojenja Co tkanine se pripisuju prisustvu nanočestica srebra.

Da prisustvo srebra utiče na promenu obojenja Co tkanine pokazali su i drugi istraživači (Gorenšek i Recelj, 2007). Nezavisno od toga da li je Co tkanina bojena u svetlim (0,1% boje) ili tamnim tonovima (5% boje) reaktivnim bojama Cibacron deep red S-B i Cibacron navy S-G, prisustvo nanočestica srebra značajno utiče na promenu obojenja. Zanimljivo je da je uticaj srebra na promenu obojenja Co tkanine bojene sa Cibacron deep red S-B izraženije kada je koncentracija boje veća. U slučaju boje Cibacron navy S-G je primećeno da prisustvo nanočestica srebra ima veći efekat na promenu obojenja Co tkanine kada je ona bojena u svetlijim tonovima. Razlika u obojenju  $\Delta E^*$  dostiže vrednost od čak 6,20 pri koncentraciji nanočestica srebra od 20 mg/l, dok je veličina nanočestica u rastvoru bila 80 nm. Međutim, nije utvrđena jasna korelacija između koncentracije nanočestica srebra (5 i 20 mg/l) i koncentracije boje (0,1 i 5%) u pogledu promene obojenja tkanine.

### 9.3. PES i PA tkanine modifikovane nanočesticama srebra

U cilju poboljšanja interakcije između hidrofilnih koloidnih nanočestica srebra i hidrofobnih PES i PA vlakana, tkanine su obrađene koronom na atmosferskom pritisku. Naime, primena plazme u modifikovanju površine tekstilnih materijala je već dve decenije u fokusu velikog broja istraživača. S obzirom da su PES, PA i vunena vlakna hidrofobne prirode, dosadašnja istraživanja su prevashodno bila orijentisana ka hidrofilizaciji površine ovih materijala plazmom u cilju poboljšanja njihovih adhezionih svojstava, sposobnosti kvašenja, bojenja i štampanja (Wakida et al., 1994; Wakida et al., 1996; Yip et al., 2002; De Geyter et al., 2006; Pappas et al., 2006; Canel et al., 2007; Morent et al., 2008).

Modifikovanje tekstilnih materijala plazmom je i dalje u interesnoj sferi istraživača i industrije s obzirom na niz prednosti koje pruža u odnosu na konvencionalne postupke dorade, a koji se pre svega ogledaju u velikoj efikasnosti, ekonomičnosti i ekološkoj prihvatljivosti. Tokom obrade tekstilnih materijala plazmom dolazi do hemijske i/ili fizičke interakcije između veoma reaktivnih čestica plazme sa površinom supstrata. Naime, čestice plazme bombarduju materijal, pri čemu neke od njih poseduju dovoljnu energiju za raskidanje postojećih veza na površini vlakna, što je posebno karakteristično za polimerne supstrate. Na površini materijala mogu nastati slobodni radikali koji reaguju sa nadolazećim česticama iz plazme, pa se u zavisnosti od izbora gasa i uslova obrade plazmom, mogu dobiti različiti efekti

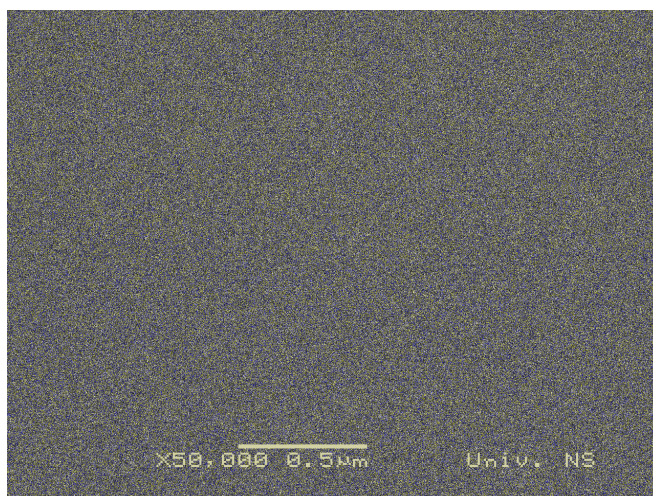
(Radetić i Petrović, 2004). Pri tome se modifikuju samo površinski slojevi vlakana, debljine oko 10 nm, dok unutrašnjost vlakna ostaje nepromjenjena. Kao rezultat pomenutih interakcija dolazi do funkcionalizacije površine vlakana (stvaranja novih funkcionalnih grupa) i/ili uklanjanja materijala sa površine vlakana tzv. nagrivanja (engl. *etching*). Koji će proces biti dominantan zavisi od uslova obrade plazmom (vreme, pritisak, snaga, protok), prirode gasa i naravno, hemijske strukture površine vlakna. Formiranjem odgovarajućih funkcionalnih grupa na površini hidrofobnih vlakana (-COH, -COOH, O-C=O, -O-O-, C=O, itd.), povećava se njihova površinska energija, a time i hidrofilnost površine, pa ona postaju značajno pristupačnija za različite hemijske vrste (molekule vode, molekule boja, itd.). U tom smislu, Bozzi i saradnici su utvrdili da se prethodnom obradom tkanina na bazi PES vlakana i mešavine vuna/PA radiofrekventnom i mikrotalasnom plazmom na niskom pritisku može pospešiti depozicija i vezivanje nanočestica titan-dioksida (Bozzi, et al., 2005). Ista grupa autora je ispitala uticaj aktivacije površine tkanine (mešavina PES/PA) radiofrekventnom plazmom na depoziciju klastera nanočestica srebra (Yuranova et al., 2003). Neosporno je da sistemi koji rade na niskom pritisku, posebno radio-frekventni, obezbeđuju bolju kontrolu uslova obrade, veću stabilnost i uniformnost dobijenih efekata, ali oni zahtevaju upotrebu skupih vakuum pumpi i kao šaržni sistemi otežavaju manipulaciju tekstilnih materijala. Ovi nedostaci se mogu prevazići upotrebom sistema koji rade na atmosferskom pritisku (korona i dijelektrično barijerno pražnjenje). Stoga je u ovoj tezi ispitan uticaj aktivacije površine PES i PA tkanina koronom na vezivanje koloidnih nanočestica srebra.

### 9.3.1. Morfološka svojstva PES i PA vlakana obrađenih koronom

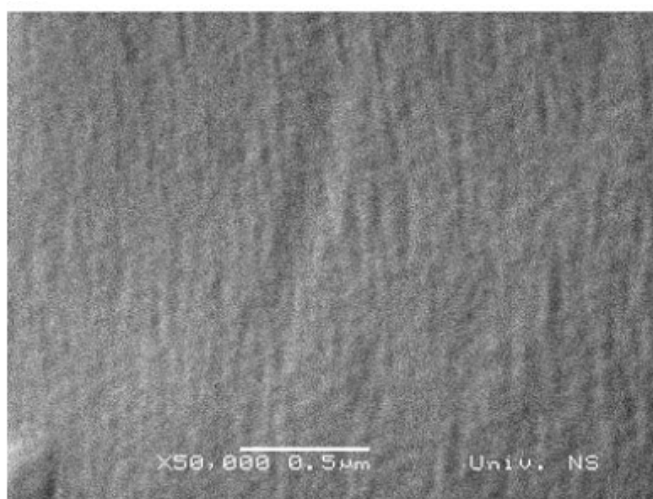
Za praćenje uticaja obrade PES i PA vlakana koronom (CPES i CPA) na njihova morfološka svojstva korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija (Slika 19). Može se primetiti da kontrolna PES i PA vlakna imaju ravnu i glatku površinu (Slike 19a i 19c). Nasuprot njima, vlakna obrađena koronom imaju hrapavu površinu, sa talasastim strukturama submikrometarskih veličina (Slike 19b i 19d). Uočene promene su u skladu sa literaturnim podacima koji se odnose na efekte dejstva kiseonične plazme na niskom pritisku na morfologiju PES i PA vlakana (Yip et al., 2002). Obradom koronom se povećava specifična

površina i hrapavost vlakana. Takođe, homogenost topografije površine vlakana, koja se može videti na svim mikrofotografijama, ukazuje na izuzetnu uniformnost obrade koronom.

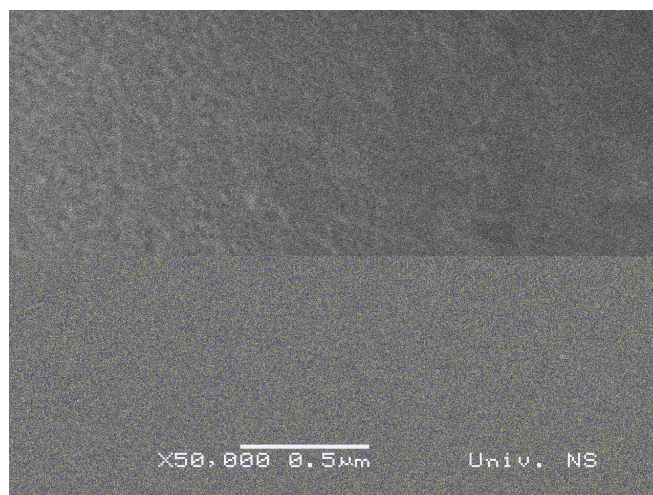
Morfološke promene nastaju usled nagrizanja površine koronom, odnosno kao posledica bombardovanja površine tkanine visokoenergetskim reaktivnim česticama nastalim u pražnjenju (Grill, 1994; Boenig, 1982; De Geyter et al., 2006).



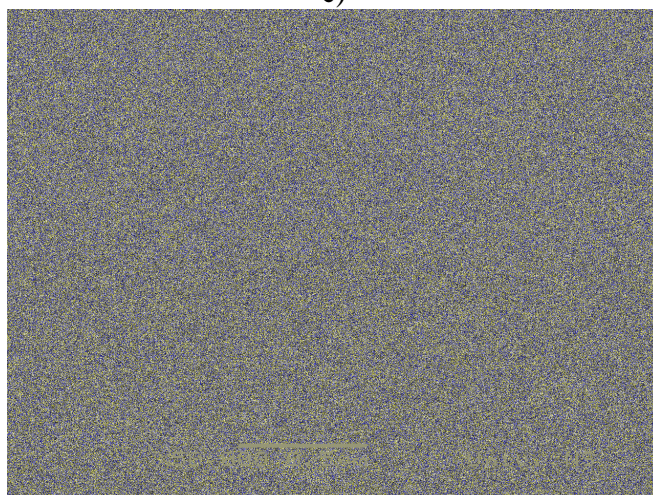
a)



b)



c)



d)

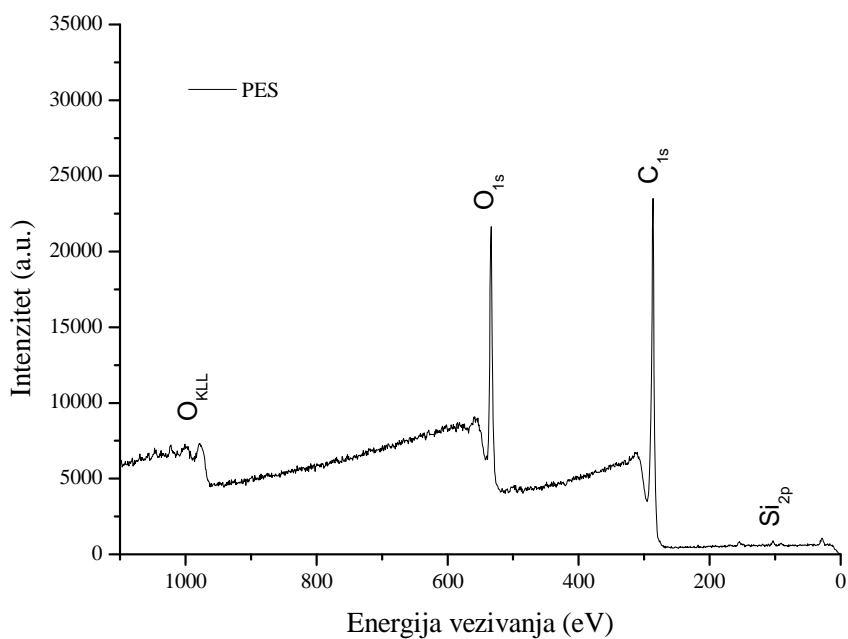
**Slika 19.** SEM mikrofotografije a) PES, b) CPES, c) PA i d) CPA vlakana

### 9.3.2. Promene u hemijskom sastavu površine PES i PA vlakana obrađenih koronom

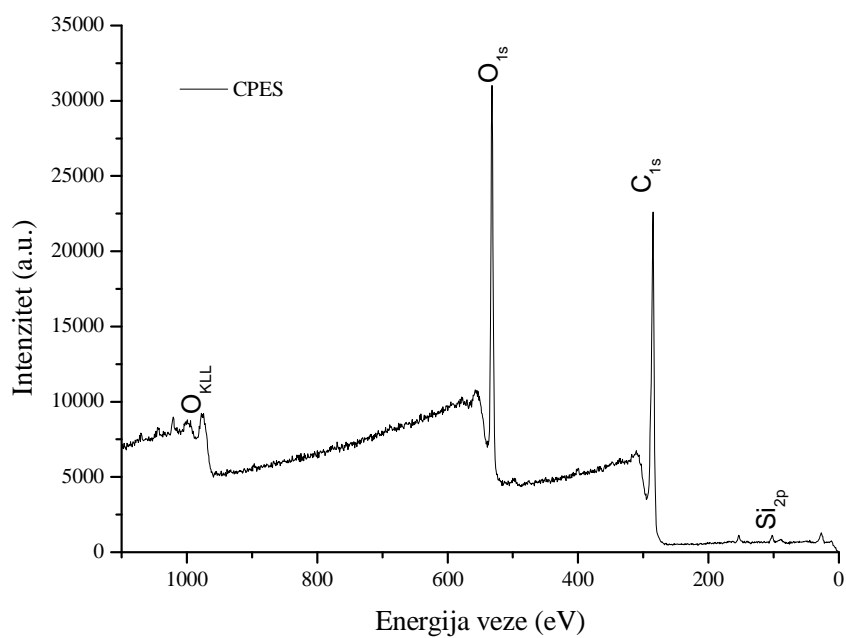
Promene u hemijskom sastavu površine PES i PA vlakana, nastale kao rezultat obrade koronom, su analizirane XPS-om. Na Slici 20 su prikazani XPS spektri PES, PA, CPES i CPA vlakana. Kod PES vlakna se uočava  $C_{1s}$  fotoelektronski pik sa energijom vezivanja od 285 eV i  $O_{1s}$  fotoelektronski pik sa energijom vezivanja od 532 eV (Slika 20a). Kod PA tkanine, javlja se dodatni  $N_{1s}$  pik sa energijom vezivanja od 400 eV (Slika 20c).

Rezultati elementarne analize ispitivanih vlakana prikazani su u Tabeli 11. Jasno je da obradom koronom dolazi do značajnog povećanja sadržaja kiseonika na površini poliestarskih i poliamidnih vlakna. Naime, korona pražnjenjem u vazduhu na atmosferskom pritisku se

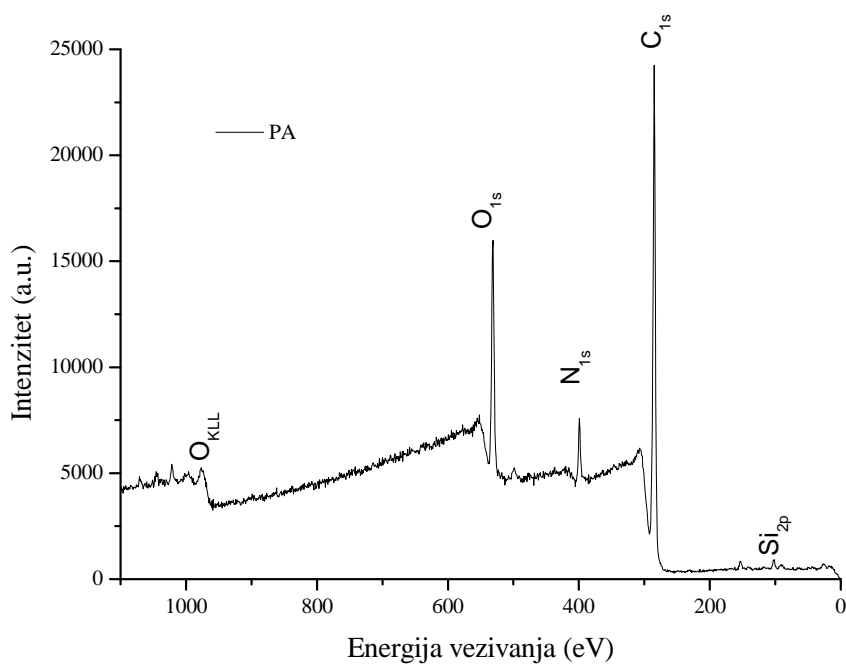
može generisati veliki broj različitih aktivnih čestica uključujući atomski kiseonik, ozon, okside azota i radikale. Atomski kiseonik je čestica koja ima najveći uticaj na promenu u hemijskoj strukturi površine vlakna (De Geyter et al., 2006). U sudaru molekula kiseonika prisutnih u vazduhu sa elektronima u plazmi, dolazi do disocijacije i stvaranja veoma reaktivnog atomskog kiseonika. Istovremeno, pobuđivanje i disocijacija molekula azota mogu izazvati niz različitih plazma hemijskih reakcija kojima se generišu nove količine atomskog kiseonika.



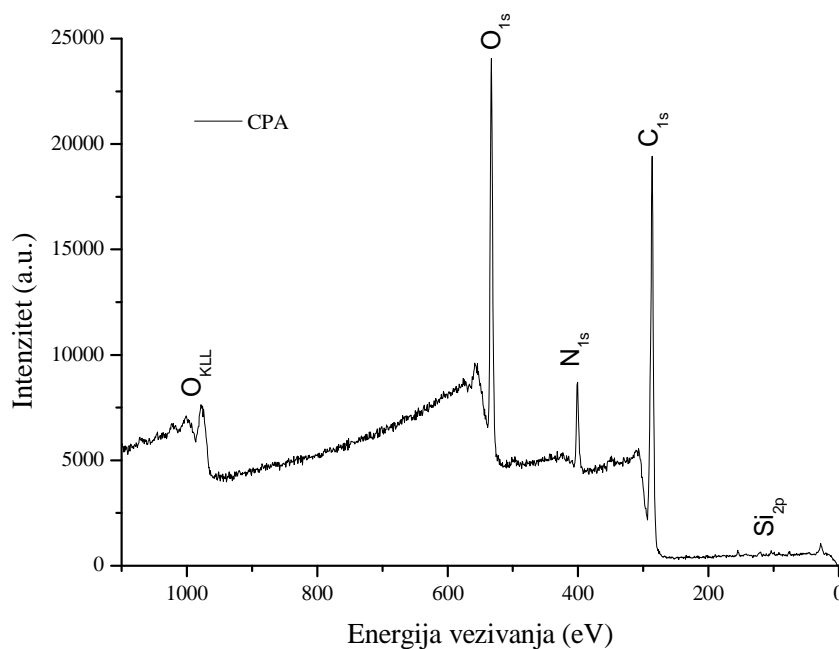
a)



b)



c)



d)

**Slika 20.** XPS spektri a) PES, b) CPES, c) PA i d) CPA vlakana

Obradom koronom povećava se atomski odnos O/C za 37% kod PES tkanine, a za 87% kod PA tkanine. Povećanje atomskog odnosa O/C ukazuje na formiranje novih funkcionalnih grupa na površini vlakana koje sadrže kiseonik (De Geyter et al., 2006). Rezultati takođe ukazuju da nije došlo do formiranja funkcionalnih grupa koje sadrže azot na površini PES vlakana što je u skladu sa literarnim podacima (De Geyter et al., 2008). Nasuprot njima, kod PA vlakana, atomski odnos N/C se povećao za 74%.

**Tabela 11.** Elementarna analiza PES, PA CPES i CPA vlakana

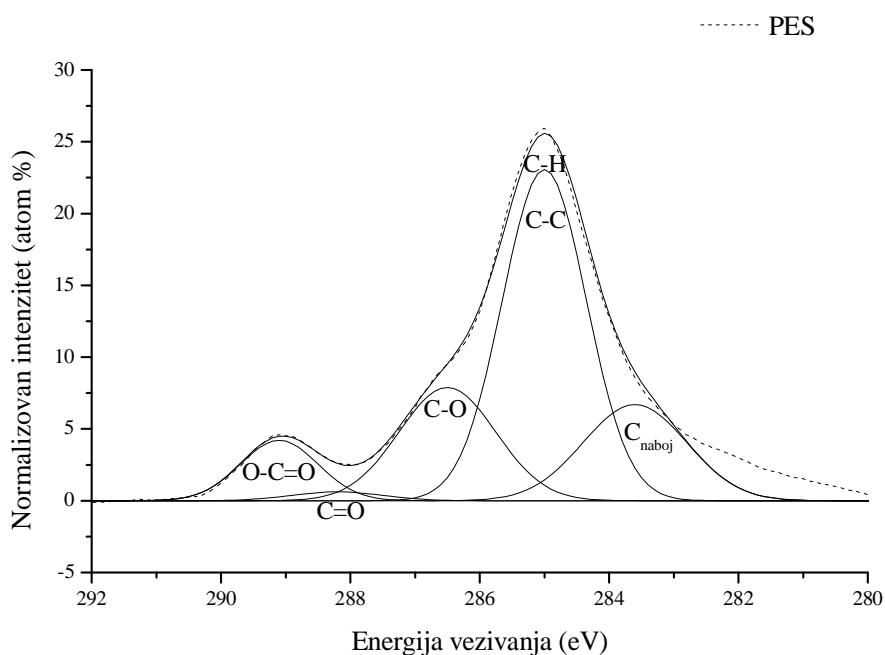
Uzorak	C (atom %)	O (atom %)	N (atom %)
PES	76,81	23,19	0,00
CPES	70,69	29,31	0,00
PA	79,74	14,81	5,46
CPA	68,30	23,67	8,03

U cilju preciznijeg određivanja promena funkcionalnih grupa na površini PES i PA vlakana obrađenih koronom, analizirani su  $C_{1s}$  spektri visoke rezolucije. Metodom

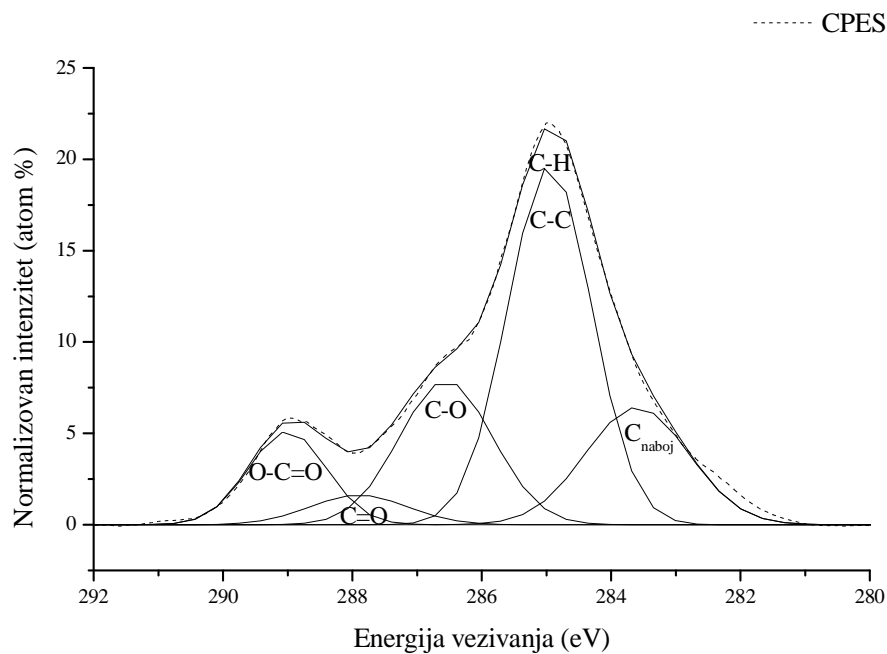


dekonvolucije  $C_{1s}$  spektara definisano je postojanje pet različitih komponentata (Tabela 12, Slika 21). Pik na 285,0 eV se odnosi na C-C i C-H grupe, dok pik na 286,6 eV potvrđuje prisustvo C-N i C-O grupa. Pikovi na 288,3 eV i 289,1 eV se pripisuju C=O i O-C=O grupama. Komponenta koja se javlja na 283,5 eV u spektru PES vlakna i na 283,2 eV u spektru PA vlakna se ne može pripisati nijednoj specifičnoj funkcionalnoj grupi. Međutim, pretpostavlja se da se ovaj pik pojavljuje kao posledica širenja  $C_{1s}$  spektra prouzrokovanog velikim naelektrisanjem PES i PA tkanina tokom XPS merenja (Molina et al., 2003; Brack et al., 1999; De Geyter et al., 2006).

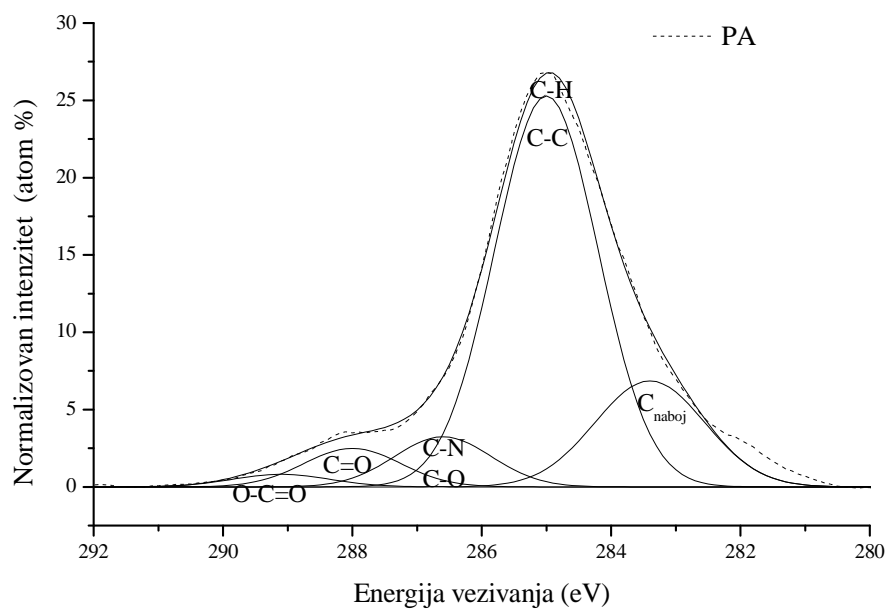
Rezultati iz Tabele 12 ukazuju da se obradom koronom obezbeđuje porast sadržaja C=O i O-C=O grupa na površini PES i PA vlakana, što je u skladu sa uočenim povećanjem sadržaja kiseonika u Tabeli 11. Povećanje broja ovih grupa se može pripisati atomskom kiseoniku (O), koji nastaje disocijacijom molekuskog kiseonika ( $O_2$ ) iz vazduha u plazmi, ali i naknadnim reakcijama između aktivirane površine vlakana i čestica iz atmosfere po završetku obrade plazmom (Pappas et al., 2006). Sadržaj C-N i C-O grupa je ostao isti posle obrade PES vlakana koronom. Nasuprot njemu, sadržaj ovih grupa na površini PA vlakana obrađenih koronom se gotovo dvostruko uvećao u odnosu na neobrađena PA vlakna.



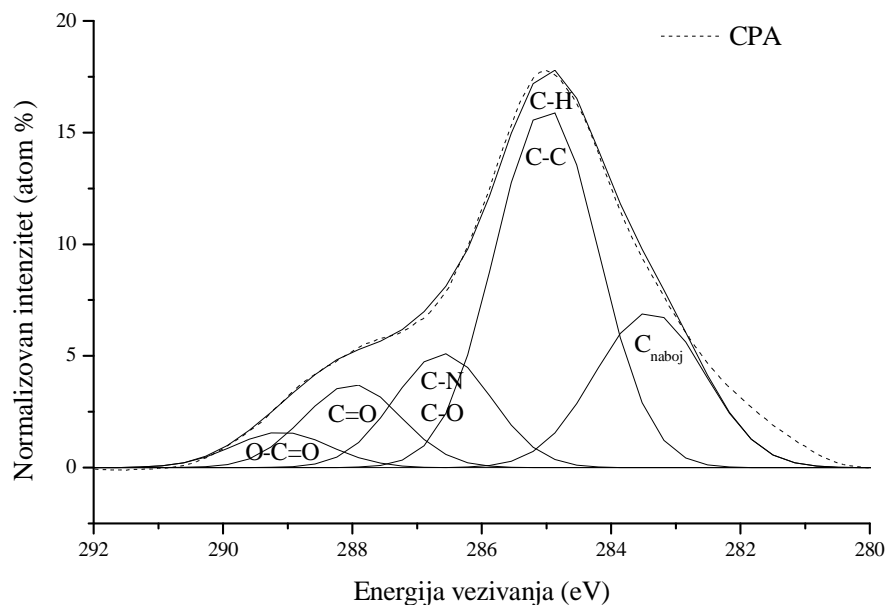
a)



b)



c)



d)

**Slika 21.**  $C_{1s}$  spektri posle izvršene dekonvolucije za: a) PES, b) CPES, c) PA i d) CPA vlakna

**Tabela 12.** Normalizovani intenziteti pikova na  $C_{1s}$  spektru posle izvršene dekonvolucije za PES, PA, CPES i CPA vlakna

Uzorak	Atomski sadržaj (%)				
	$C_{naboj}$ 283,5 eV	C-C 285,0 eV	C-N, C-O 286,6 eV	C=O 288,3 eV	O-C=O 289,1 eV
PES	18,34	51,32	20,23	1,48	8,63
CPES	18,41	45,76	20,45	4,37	11,00
PA	18,81*	65,33	7,86	6,04	1,96
CPA	22,21*	48,42	14,41	10,51	4,46

\*Pik posmatran na 283,2 eV za PA tkaninu.

Pappas i saradnici su takođe ustanovili da se obradom PA vlakana u dijelektričnom barijernom pražnjenju na vazduhu formiraju nove hidroksilne grupe, pretpostavljajući da je to rezultat interakcije aktivirane površine vlakna sa česticama iz atmosferskog vazduha (Pappas et al., 2006). Smanjenje sadržaja C-C i C-H grupa je karakteristično za obradu polimera plazmom. Javlja se kao rezultat raskidanja lanaca usled bombardovanja česticama plazme ili

kao posledica progresivne oksidacije karboksilnih grupa kada se oslobađa ugljen-dioksid (Pappas et al., 2006; Molina et al., 2005). De Geyter i saradnici su došli do sličnih rezultata obradom PET (polietilen teraftalat) filmova u dijelektričnom barijernom pražnjenju na vazduhu (De Geyter et al., 2008). Pri tome, oni su zaključili da čestice vazdušne plazme prvenstveno napadaju C-C i/ili C-H veze formirajući karboksilne i hidroksidne grupe, a ne napadaju fenilne prstenove u lancima PET polimera.

### 9.3.3. Uglovi kvašenja PES i PA tkanina

PES i PA tkanine su hidrofobne prirode i poseduju nisku površinsku energiju (Hossain et al., 2006; Hesse et al., 1995), što je i potvrđeno merenjem ugla kvašenja. Rezultati iz Tabele 13 ukazuju da ugao kvašenja posle obrade koronom opada kod obe tkanine. Ugao kvašenja PES tkanine se smanjio sa 89° na 56°, što je u skladu sa literaturnim podacima (Wei et al., 2007; Leroux et al., 2008). Obrada PA tkanine koronom ima za posledicu smanjenje ugla kvašenja za 7°. Ranija istraživanja su pokazala da se pri agresivnijoj obradi PA tkanine (veća snaga i vreme obrade) kiseoničnom ili azotnom plazmom javljaju značajnije promene u hidrofilitnosti površine materijala (Canal et al., 2007).

**Tabela 13.** Ugao kvašenja PES, PA, CPES i CPA tkanine

Uzorak	Ugao kvašenja (°)
PES	89
CPES	56
PA	83
CPA	76

Do sličih zapažanja došli su i drugi istraživači. Wei i saradnici su ispitivali uticaj vremena obrade kiseoničnom plazmom na ugao kvašenja PES tkanine (Wei et al., 2007). Vreme obrade od 60 s, a naročito od 90 s značajno doprinosi poboljšanju sposobnosti kvašenja PES tkanine u odnosu na vreme od 30 s. Ova grupa istraživača je XPS analizom utvrdila da se posle obrade PES tkanine plazmom, na račun smanjenja udela C-C i C-H grupa povećava udeo -OH, -COOH i C=O funkcionalnih grupa koje su odgovorne za povećanje hidrofilitnosti tkanine. Leroux i saradnici su takođe ispitivali promene uglova kvašenja PES tkanine posle obrade vazdušnom plazmom (Leroux et al., 2008). XPS analizom je potvrđeno smanjenje udela C

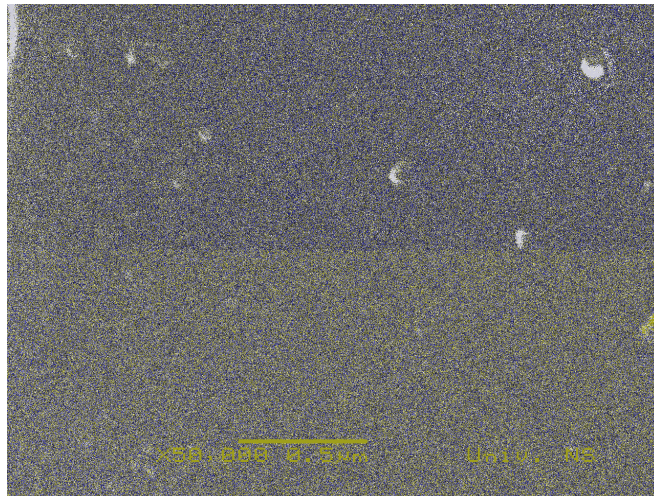
atoma, a povećanje udela O atoma, što se povezuje sa raskidanjem C-C veza i stvaranjem novih –COOH i C=O funkcionalnih grupa. Canal i saradnici su ispitali uticaj vrste gasa (kiseonik, azot ili vazduh) i vremena obrade plazmom na ugao kvašenja PA tkanine (Canal et al., 2007). Vrsta gasa ne igra značajnu ulogu u smanjenju ugla kvašenja, kao ni vreme obrade za azotnu plazmu. Međutim, u slučaju kiseonične plazme povećanjem vremena obrade nastaje više hidrofilnih grupa koje značajnije smanjuju ugao kvašenja PA tkanine.

Dakle, formiranje novih karbonilnih, hidroksilnih i karboksilnih grupa (XPS analiza), kao rezultat mnogobrojnih homogenih i heterogenih plazma hemijskih reakcija, dovodi do smanjenja ugla kvašenja, odnosno do povećanja hidrofilnosti PES i PA tkanine (Hossain et al., 2006; Hesse et al., 1995; Wakida et al., 1996; McCord et al., 2002).

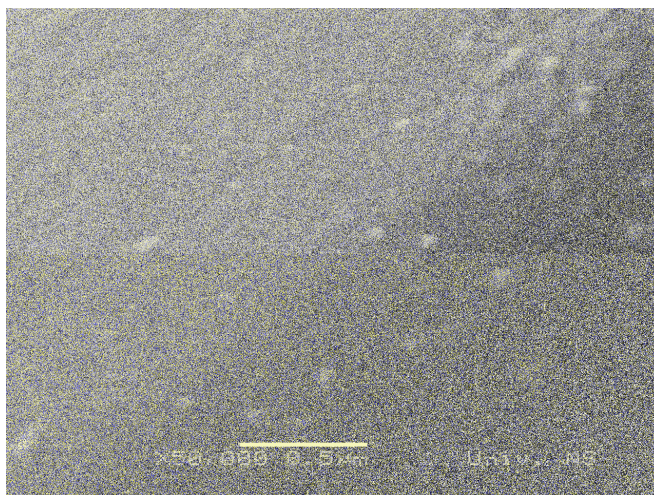
#### 9.3.4. Morfološka svojstva PES i PA vlakana modifikovanih nanočesticama srebra

Morfološke promene koje nastaju na PES vlaknima kao posledica obrade koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l i dvostruke obrade koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l mogu se uočiti na SEM mikrofoografijama prikazanim na Slici 22. SEM mikrofotografija PES vlakana obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l pokazuje prisustvo samo nekoliko aglomerata nanočestica srebra (Slika 22a). Slika 22b prikazuje PES vlakna dvostruko obrađena koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l. Ovde su aglomerati srebra na površini vlakna znatno uočljiviji.

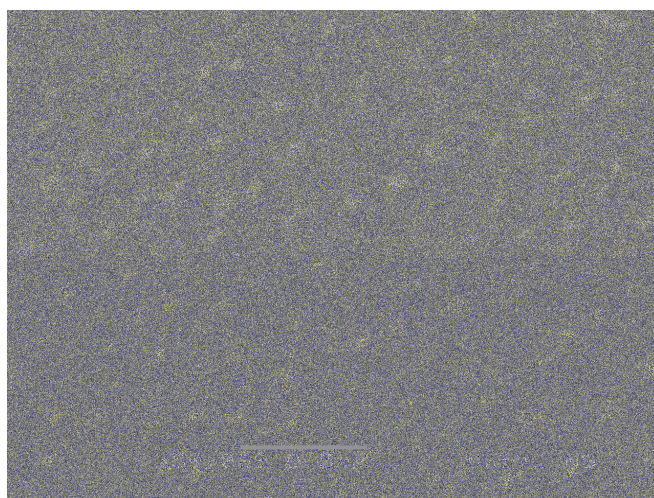
Obrada koronom u velikoj meri doprinosi boljoj i ravnomernijoj distribuciji nanočestica srebra po površini tkanina. Uočava se povećanje broja dispergovanih i uniformno raspoređenih nanočestica po čitavoj površini vlakna, što je direktna posledica hemijskih promena na površini vlakna i povećanja hidrofilnosti nastalih obradom koronom (Slika 22c, d). PES vlakna obrađena koronom i dvostruko obrađena koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l, su gotovo potpuno prekrivena aglomeratima veličina od 20 do 60 nm. Takođe se mogu uočiti sferične čestice prečnika oko 10 nm, koje odgovaraju veličini nanočestica u koloidnom rastvoru.



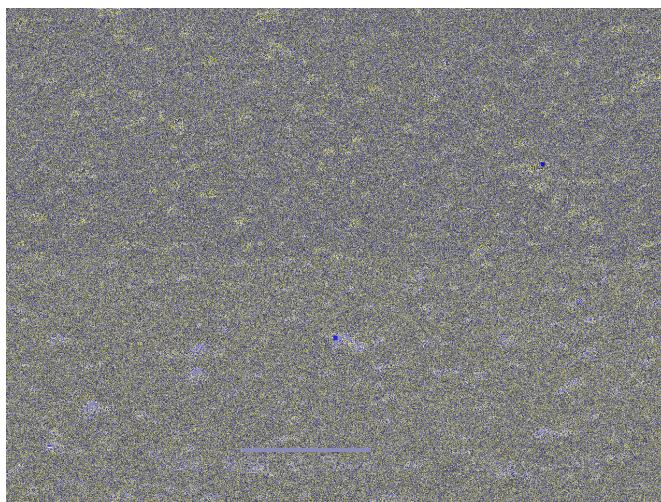
a)



b)



c)



d)

**Slika 22.** SEM mikrofotografije PES vlakna obrađenog nanočesticama srebra:  
a) PES (10 mg/l), b) PES (dvostruka obrada 50 mg/l), c) CPES (10 mg/l) i d) CPES (dvostruka obrada, 50 mg/l)

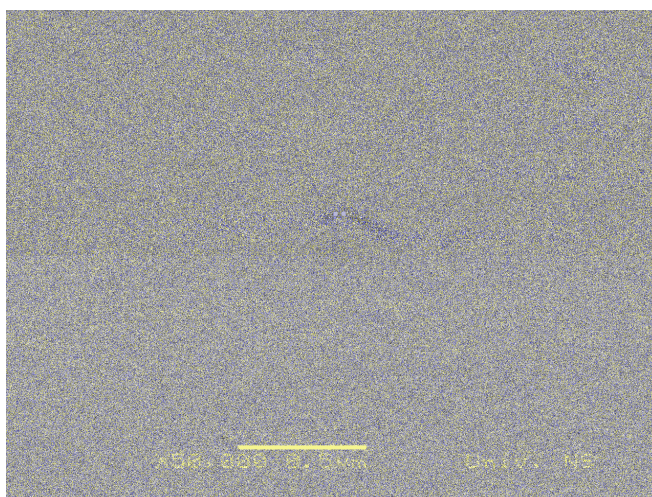
Jiang i saradnici su takođe ispitivali uticaj obrade plazmom na količinu deponovanog srebra na PES tkanini, mereći masu tkanine pre i posle obrade srebrom (Jiang et al., 2006b). Rezultati su pokazali da je promena mase tkanine obrađene plazmom a zatim srebrom veća za 50% od promene mase tkanine obrađene samo srebrom. Oni su ovu pojavu objasnili činjenicom da površina PES vlakna obrađenog plazmom postaje izbrazdana i hidrofilnija što je preduslov za efikasnije deponovanje nanočestica srebra na površinu PES tkanine.

Morfološke promene koje nastaju na PA vlaknima kao posledica obrade koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l i dvostruke obrade koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l prikazane su na SEM mikrofotografijama na Slici 23. Na SEM mikrofotografiji PA vlakna obrađenog koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l se može uočiti nekoliko većih aglomerata srebra (Slika 23a). PA vlakna dvostruko obrađena koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l pokazuju nešto veći broj aglomerata srebra nasumično raspoređenih po površini vlakna (Slika 23b).

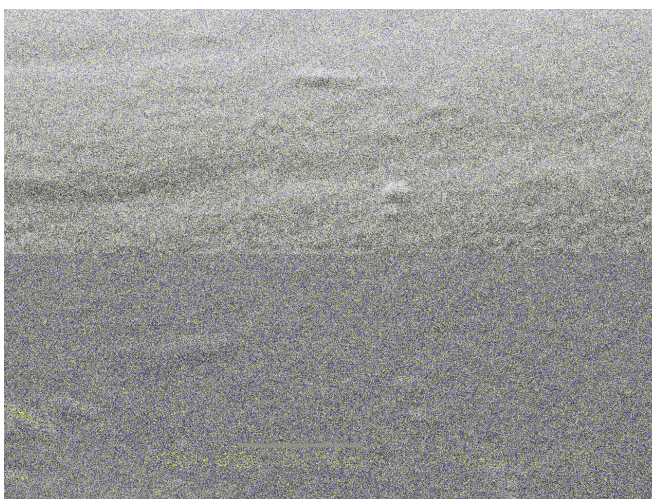
Obrada koronom pozitivno utiče na porast količine deponovanog srebra (Slika 23c-d). Za razliku od PES vlakana, na površini PA vlakana su uočeni aglomerati nanočestica srebra dimenzija oko 100 nm. Veći aglomerati su verovatno posledica hemijskih promena na površini PA vlakana, kao i povećanja hidrofilnosti nastalih obradom koronom. Osim karboksilnih

grupa, polarne amidne grupe mogu takođe biti odgovorne za vezivanje nanočestica srebra za polimer PA (Damm et al., 2007).

Poređenjem SEM mikrofotografija PES i PA vlakna veći broj nanočestica srebra je uočen na PES vlaknima. Pojava većeg broja nanočestica srebra na PES vlaknu može se objasniti postojanjem jake interakcije između benzenovog prstena u polimernoj strukturi PES vlakna i nanočestica srebra. Površinski pojačanom Ramanskom spektroskopijom, (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy - SERS*) je utvrđeno da benzoeva kiselina i njeni derivati imaju veliki afinitet prema srebru, usled čega dolazi do formiranja jakih veza između srebra i benzenovog prstena (Wu and Fang, 2003; Badr and Mahmoud, 2005).

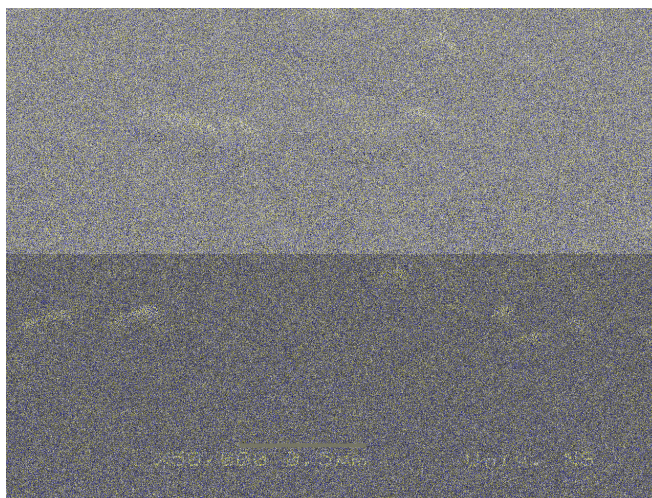


a)

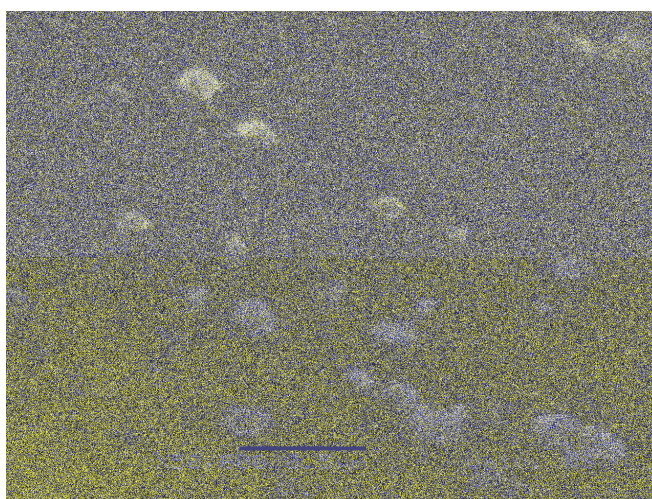


b)





c)



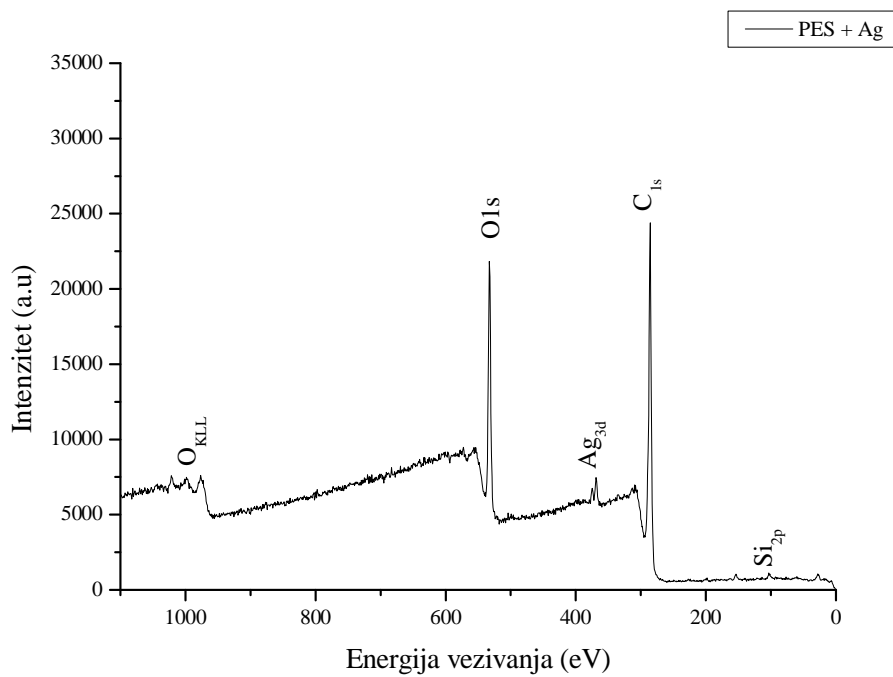
d)

**Slika 23.** SEM mikrofotografije PA vlakna obrađenog nanočesticama srebra: a) PA (10 mg/l), b) PA (dvostruko obrađen, 50 mg/l), c) CPA (10 mg/l) i d) CPA (dvostruko obrađen, 50 mg/l)

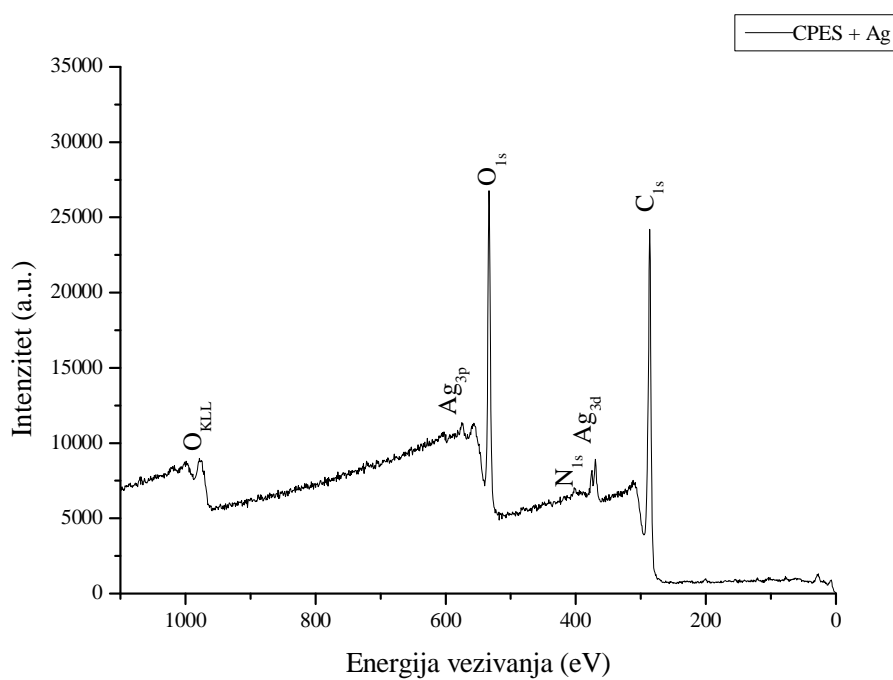
#### *9.3.5. Promene u hemijskom sastavu površine PES i PA vlakana obrađenih nanočesticama srebra*

Potvrda prisustva srebra na površini PES i PA vlakna dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l dobijena je XPS analizom. U Tabeli 14 su prikazani rezultati elementarne analize tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra (PES+Ag, CPES+Ag, PA+Ag i CPA+Ag). Pored karakterističnih  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  i  $N_{1s}$

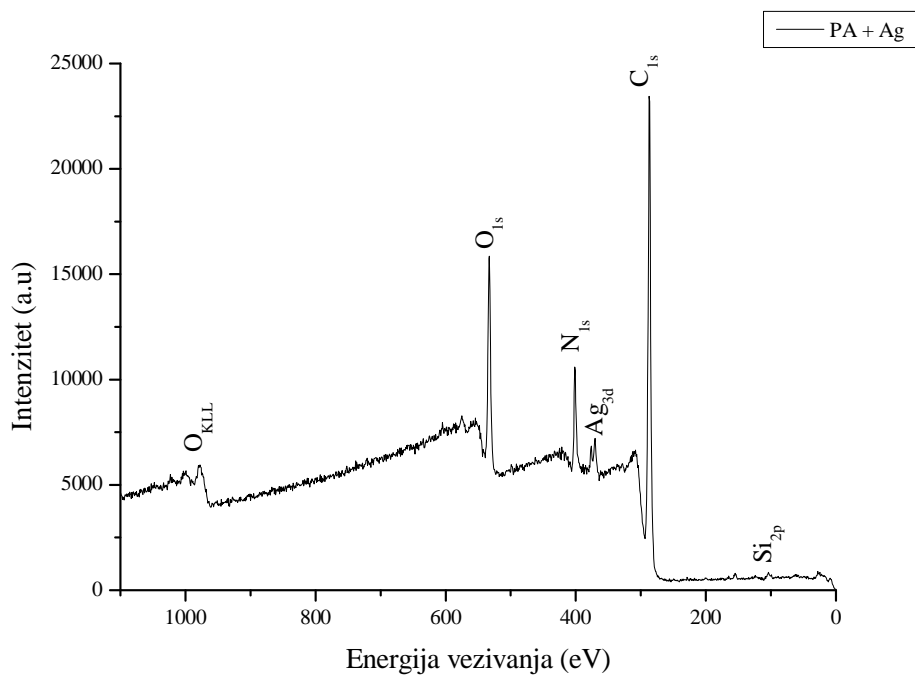
fotoelektronskih pikova u spektrima ovih uzoraka javljaju se pikovi na 573,6 eV i 368 eV koji odgovaraju  $Ag_{3p}$  i  $Ag_{3d}$  unutrašnjim elektronima (Slika 24).



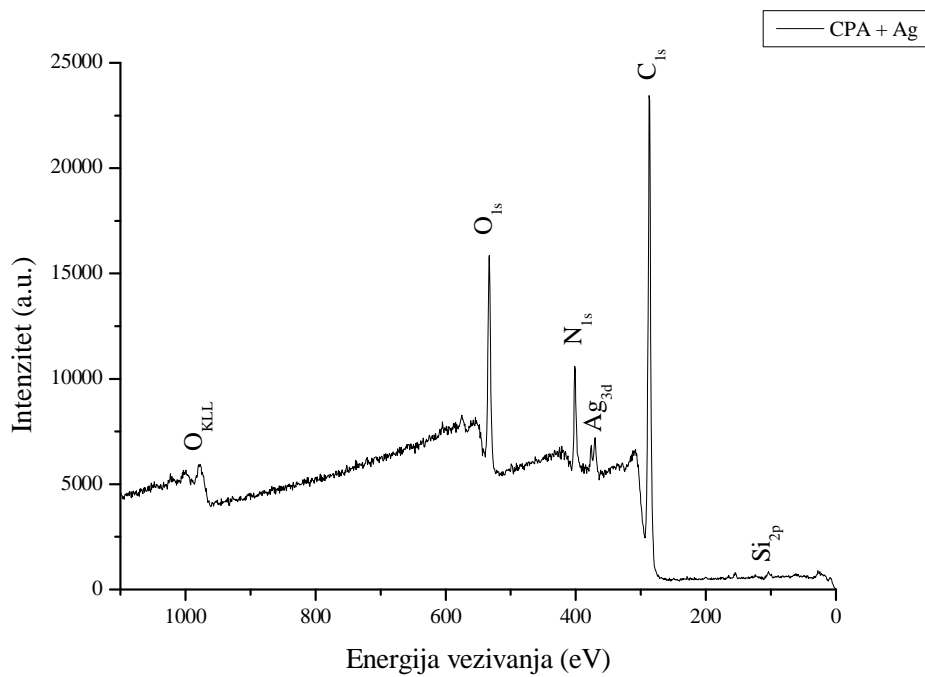
a)



b)



c)



d)

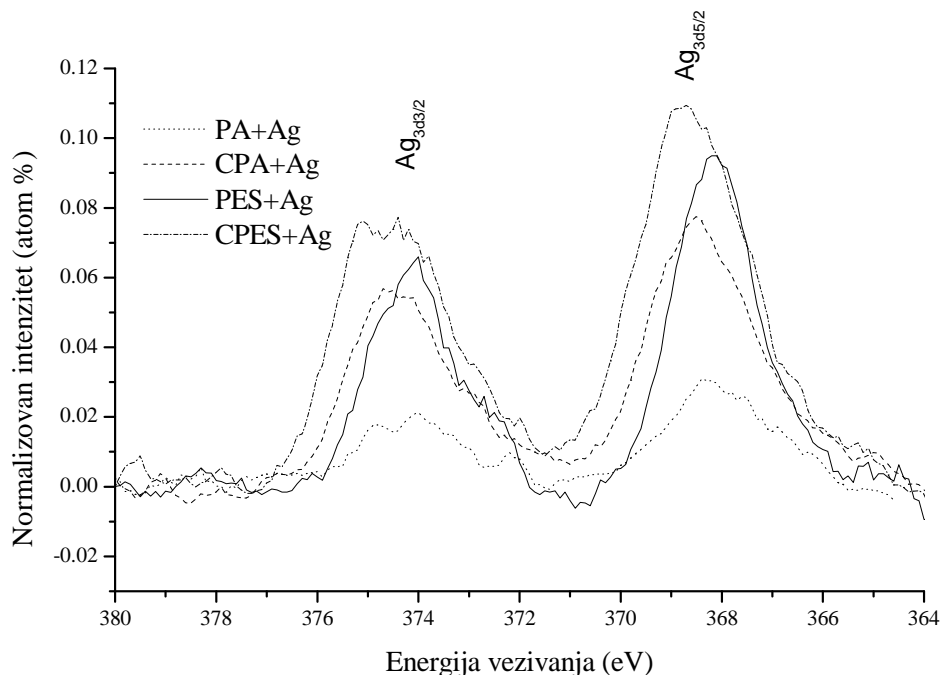
Slika 24. XPS spektri a) PES+Ag, b) CPES+Ag, c) PA+Ag i d) CPA+Ag

**Tabela 14.** Elementarna analiza PES, CPES, PA i CPA tkanina obrađenih nanočesticama srebra

Uzorak	C (%)	O (%)	N (%)	Ag (%)
PES+Ag	78,32	21,35	0,00	0,33
CPES+Ag	74,62	24,83	0,00	0,55
PA+Ag	78,16	17,55	4,16	0,13
CPA+Ag	77,12	13,48	9,03	0,37

Obrada koronom pozitivno utiče na vezivanje nanočestica srebra za površinu PES i PA vlakana, što je potvrđeno elementarnom XPS analizom. Sadržaj srebra na PA vlaknima obrađenim koronom je skoro tri puta veći nego na neobrađenim PA vlaknima. Sadržaj srebra kod PES vlakana obrađenih koronom je za 60% veći u odnosu na neobrađena vlakna. Iz Tabele 14 se jasno može videti da je sadržaj srebra veći na površini PES nego PA vlakna.

Na Slici 25 su prikazani XPS spektri visoke rezolucije površine vlakana u oblasti energije vezivanja unutrašnjih  $Ag_{3d\ 5/2}$  elektrona.

**Slika 25.** XPS spektri PES, CPES, PA i CPA tkanina obrađenih nanočesticama srebra

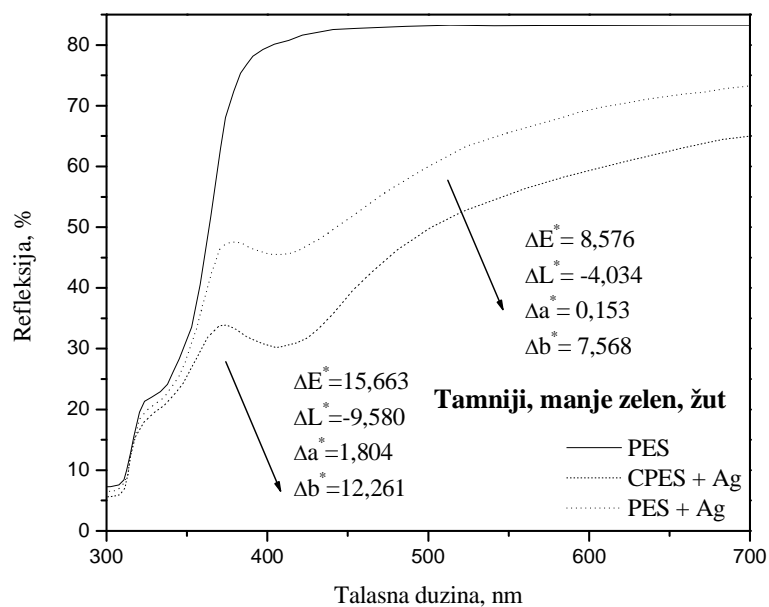
Energija vezivanja unutrašnjih  $Ag_{3d\ 5/2}$  elektrona atoma srebra koji se nalaze na PES i PA vlaknima je 368,1 eV. Nasuprot tome, energija vezivanja unutrašnjih  $Ag_{3d\ 5/2}$  elektrona atoma

srebra koji se nalazi na CPES vlaknima je 368,6 eV, dok je na CPA vlaknima 368,4 eV. Razlog za pomeraj energije vezivanja može biti prisustvo većeg sadržaja krupnijih aglomerata nanočestica srebra na površini CPES i CPA vlakana (Shin et al., 2004). Veći aglomerati srebra koji se javljaju na površini CPA vlakana verovatno izazivaju manji pomeraj energije vezivanja unutrašnjih  $Ag_{3d\ 5/2}$  elektrona u odnosu na pomeraj energije vezivanja unutrašnjih  $Ag_{3d\ 5/2}$  elektrona kod manjih aglomerata nanočestica srebra koji se nalaze na CPES vlaknima (Shin et al., 2004). Takođe je utvrđeno da u XPS spektrima nema signala koji bi se pripisali jedinjenjima koja sadrže  $Ag^+$  jone.

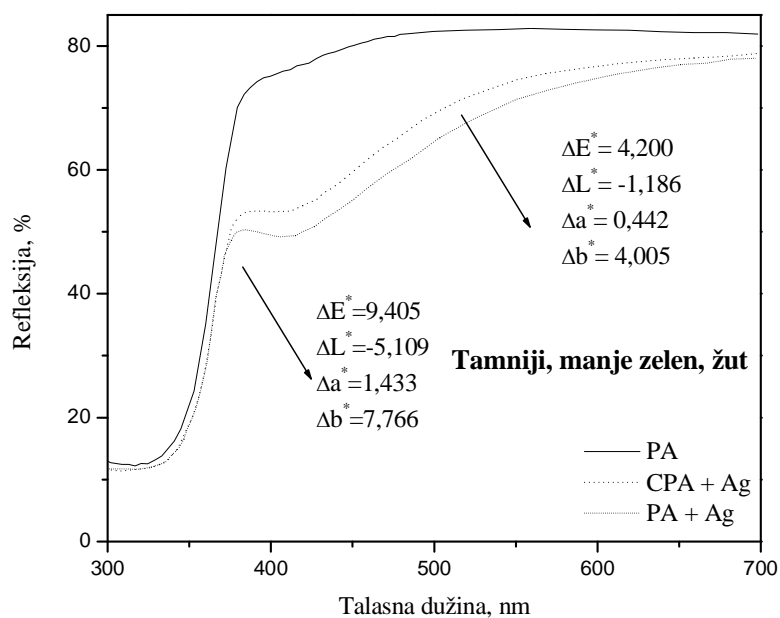
### 9.3.6. Obojenje PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra

Modifikovanjem PES, CPES, PA i CPA tkanina nanočesticama srebra dolazi do promena obojenja tkanine, što je praćeno merenjem refleksionih spektara UV-Vis spektrofotometrom (Slika 26). Boja tkanina posle obrade srebrom prelazi iz bele u žuto-bež, što je u skladu sa literaturnim podacima (Yuranova et al., 2003; Radetić et al., 2008). Najizraženija promena u obojenju se zapaža kod CPES+Ag tkanine, što je u skladu sa SEM mikrofotografijama koje su pokazale da je najveći broj nanočestica srebra prisutno na CPES+Ag vlaknu. Slika 26a ukazuje da je promena obojenja kod CPES+Ag tkanine ( $\Delta E^* = 15,66$ ) veća nego kod PES+Ag tkanine ( $\Delta E^* = 8,58$ ) što je u dobroj korelaciji sa rezultatima XPS analize površine. Kod PA+Ag tkanine (Slika 26b) je ta razlika manje izražena, tako da je promena obojenja na CPA+Ag tkanini ( $\Delta E^* = 9,40$ ) nešto veća nego na PA+Ag tkanini ( $\Delta E^* = 4,20$ ).

Na Slikama 26a i 26b se uočava naglo smanjenje intenziteta refleksije na talasnoj dužini oko 415 nm, što je ustanovljeno i na Co+Ag tkanini. Ova promena ukazuje na prisustvo trake površinskog plazmona nanočestica srebra. Uzrok pomeranja trake ka nižim energijama je već objašnjen u poglavlju 9.2.2.



a)



b)

**Slika 26.** Krive refleksije a) PES i CPES i b) PA i CPA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra

Do sličnih zapažanja došli su i Yuranova i saradnici ispitujući uticaj koncentracije rastvora AgNO<sub>3</sub> kojim su obrađene tkanine prethodno aktivirane plazmom na promenu obojenja tih tkanina (Yuranova et al., 2003). Bela tkanina je nakon obrade srebrom postala žuta. Intenzitet refleksije tkanina je opadao (pojačavalo se obojenje) sa povećanjem koncentracije rastvora AgNO<sub>3</sub> kojim su tkanine obrađivane. Gorenšek i Recelj su takođe utvrdile da se kod PA tkanine obrađene rastvorom nanočestica srebra (veličine 80 nm) koncentracije 10 mg/l javlja velika razlika u obojenju u odnosu na kontrolnu PA tkaninu ( $\Delta E^* = 15,88$ ) (Gorenšek i Recelj, 2009).

### 9.3.7. Antimikrobna svojstva PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra

Antimikrobna svojstva PES i CPES tkanina, kao i PA i CPA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra testirana su na bakterije *E. coli* i *S. aureus* i kvasac *C. albicans*. Procentualne vrednosti redukcije bakterija PES i CPES tkaninama obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l prikazane su u Tabeli 15.

**Tabela 15.** Antibakterijska svojstva PES tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l

Uzorak	Mikroorganizam	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini (CFU)	R, %
PES	<i>E. coli</i>	$2,2 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$	
PES + Ag			$2,9 \cdot 10^4$	85,5
CPES + Ag			$1,6 \cdot 10^3$	99,2
PES	<i>S. aureus</i>	$3,2 \cdot 10^5$	$7,0 \cdot 10^4$	
PES + Ag			$1,1 \cdot 10^4$	84,3
CPES + Ag			$1,0 \cdot 10^4$	85,7

PES tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l ne pokazuju zadovoljavajuća antibakterijska svojstva. Samo CPES+Ag tkanina redukuje broj bakterija *E. coli* za jedan red veličine, dok u svim ostalim slučajevima dolazi do neznatnog smanjenja broja bakterija. Uočava se razlika u procentu redukcije bakterije *E. coli* od 16% u

korist CPES+Ag tkanine u odnosu na PES+Ag tkaninu, što dokazuje prednosti prethodne obrade tkanina koronom.

Procentualne vrednosti redukcije bakterija PA i CPA tkaninama obrađenim koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l prikazane su u Tabeli 16. Poređenjem rezultata iz Tabela 15 i 16 primećuje se da PA tkanina obrađena srebrom iste koncentracije pokazuje bolja antibakterijska svojstva od PES tkanine obrađene srebrom na isti način, za obe bakterije. Izuzimajući PA+Ag tkaninu u slučaju bakterije *E. coli*, ostale ispitivane PA tkanine modifikovane srebrom pokazuju odlična antibakterijska svojstva. Obrada koronom ima pozitivan uticaj na poboljšanje antibakterijskih svojstava PA tkanine, jer se efikasnost redukcije bakterije *E. coli* povećava za 10%.

Poboljšanje antibakterijskih svojstava PA i PES tkanina prethodnom obradom koronom se može objasniti povećanjem specifične površine vlakana i povećanjem hidrofilnosti, što tkaninu čini mnogo pristupačnijom za vezivanje hidrofilnih nanočestica srebra (Jiang et al., 2006b).

**Tabela 16.** Antibakterijska svojstva PA tkanina obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l

Uzorak	Mikroorganizam	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini (CFU)	R, %
PA	<i>E. coli</i>	$2,9 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	90,7
PA + Ag			$1,3 \cdot 10^4$	
CPA + Ag			$2,3 \cdot 10^2$	
PA	<i>S. aureus</i>	$1,4 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^4$	99,7
PA + Ag			$1,6 \cdot 10^2$	
CPA + Ag			20	

Procentualne vrednosti redukcije bakterija *E. coli* i *S. aureus* i kvasca *C. albicans* na PES i CPES tkaninama koje su dvostruko obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l, prikazane su u Tabeli 17. PES+Ag i CPES+Ag tkanine ostvaruju maksimum mikrobne redukcije za obe bakterije, dok u slučaju kvasca *C. albicans* nije postignut maksimum mikrobne redukcije. Ipak PES+Ag tkanina ima lošija antifungalna svojstva od CPES+Ag tkanine. PES+Ag tkanina redukuje broj kolonija kvasaca za jedan red veličine, dok CPES+Ag tkanina smanjuje broj kolonija kvasaca za dva reda veličine.



Falletta i saradnici su ispitivali antimikrobna svojstva PES tkanina obrađenih nanosolom pripremljenog korišćenjem  $\text{AgNO}_3$  i poliakrilata (Falletta et al., 2008). Kvalitativnim antimikrobnim testom (praćenje zona inhibicije na čvrstoj hranljivoj podlozi posle 24 h kontakta) došlo se do rezultata koji pokazuju dobra antifungalna svojstva za kvasac *C. albicans*.

U skladu sa ovim rezultatima može se pretpostaviti da je potrebno duže vreme kontakta PES tkanine modifikovane srebrom i rastvora u kome se nalaze kvasci od 1 h koliko je u korišćenoj metodi ove teze, da bi srebro delovalo na složeniji eukariotski ćelijski zid kvasca *C. albicans*.

**Tabela 17.** Antimikrobna svojstva PES tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l

Uzorak	Mikroorganizam	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini (CFU)	R, %
PES	<i>E. coli</i>	$9,0 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	
PES + Ag			<10	99,9
CPES + Ag			<10	99,9
PES	<i>S. aureus</i>	$5,8 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	
PES + Ag			<10	99,9
CPES + Ag			$2,0 \cdot 10^2$	99,8
PES	<i>C. albicans</i>	$4,2 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^4$	
PES + Ag			$1,9 \cdot 10^3$	96,9
CPES + Ag			$5,6 \cdot 10^2$	99,1

U Tabeli 18 prikazani su rezultati ispitivanja antimikrobne efikasnosti PA i CPA tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l. PA+Ag tkanina pokazuje nešto lošija antimikrobna svojstva od PES+Ag tkanine. Takođe, kao i u slučaju PES+Ag tkanine, i PA+Ag tkanina pokazuje lošiju antifungalnu aktivnost, u odnosu na antibakterijsku aktivnost. Prethodna obrada PA tkanine koronom poboljšava njena antimikrobna svojstva za sva tri mikroorganizma. Efekat ovog postupka u pripremi PA tkanine je posebno izražen kod redukcije *C. albicans*.

**Tabela 18.** Antimikrobna svojstva PA tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l

Uzorak	Mikroorganizam	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini (CFU)	R, %
PA	<i>E. coli</i>	$9,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	
PA + Ag			$3,2 \cdot 10^2$	99,9
CPA + Ag			60	99,9
PA	<i>S. aureus</i>	$5,8 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	
PA + Ag			$4,8 \cdot 10^2$	99,7
CPA + Ag			80	99,9
PA	<i>C. albicans</i>	$4,2 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	
PA + Ag			$1,3 \cdot 10^4$	93,2
CPA + Ag			$1,6 \cdot 10^2$	99,9

PES, CPES, PA i CPA tkanine dvostruko obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l pokazuju mnogo bolja antibakterijska svojstva, nego iste tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Lee et al., 2003, Jeong et al., 2005a). Isti trend je već uočen kod Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l, koja pokazuje mnogo bolja antimikrobna svojstva nego Co tkanina obrađena koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l.

U skladu sa dobijenim rezultatima su istraživanja Lee-a i Jeong-a koji su ispitali uticaj koncentracije koloidnog rastvora nanočestica srebra na antimikrobna svojstva PES tkanina (Lee i Jeong, 2004). PES tkanine obrađene rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10, 20 i 30 mg/l nisu pokazivale zadovoljavajući nivo antibakterijske efikasnosti prema bakteriji *S. aureus*. Međutim, PES tkanine obrađene rastvorom nanočestica srebra koncentracija 50 i 200 mg/l su obezbeđivale maksimum redukcije bakterije *S. aureus*.

Lošija antifungalna svojstva od antibakterijskih se javljaju zbog velike razlike u strukturi samog ćelijskog zida bakterija i gljiva koje su eukariotski organizmi (Stojanović i Nikšić, 2002), kao i razlika u mehanizmu dejstva nanočestica srebra na ćelijski zid bakterija (Murini et al., 2007; Feng et al., 2000; Kim et al., 2007; Morones et al., 2005; Thiel et al., 2007) i gljiva (That et al., 2007; Kim et al., 2008). Takođe, nešto lošiji efekti prema Gram-pozitivnoj bakteriji *S. aureus* u svim posmatranim slučajevima, može se objasniti upravo strukturom

samog ćelijskog zida Gram-pozitivnih bakterija, koji je nešto otporniji na spoljašnje uticaje, nego ćelijski zid Gram-negativnih bakterija (Stojanović i Nikšić, 2002).

### 9.3.8. Postojanost antimikrobnih svojstava PES i PA tkanina modificovanih nanočesticama srebra na pranje

Antimikrobna svojstva PES tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l posle pet ciklusa pranja prikazana su u Tabeli 19. CPES+Ag tkanina zadržava dobru antibakterijsku efikasnost, dok se antifungalna efikasnost malo pogoršava u odnosu na antifungalnu efikasnost pre pranja. PES+Ag tkanina pokazuje lošu postojanost antimikrobnih svojstava posle pet ciklusa pranja. Boljoj postojanosti antimikrobnih efekata CPES tkanina najverovatnije doprinose i novoformirane funkcionalne grupe nastale obradom koronom, koje omogućavaju uspostavljanje bolje interakcije između nanočestica srebra i sada hirofilnije površine vlakana.

**Tabela 19.** Antimikrobna svojstva PES tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom srebra koncentracije 50 mg/l posle pet ciklusa pranja

Uzorak	Mikroorganizam	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini posle pranja (CFU)	R, %
PES	<i>E. coli</i>	$9,0 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	
PES + Ag			$1,1 \cdot 10^4$	92,1
CPES + Ag			<10	99,9
PES	<i>S. aureus</i>	$5,8 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	
PES + Ag			$3,5 \cdot 10^3$	97,3
CPES + Ag			$5,0 \cdot 10^2$	99,6
PES	<i>C. albicans</i>	$4,2 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^4$	
PES + Ag			$9,0 \cdot 10^3$	85,7
CPES + Ag			$2,1 \cdot 10^3$	96,7

U Tabeli 20 prikazana su antimikrobna svojstva PA tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l nakon pet ciklusa pranja. PA+Ag tkanina pokazuje lošiju postojanost antimikrobnih svojstava na pranje od PES+Ag

tkanine. Posle pet ciklusa pranja i PA+Ag i CPA+Ag tkanine ne pokazuju zadovoljavajuću antimikrobnu efikasnost.

Veći aglomerati nanočestica srebra uočeni na SEM mikrofotografijama mogu biti razlog lošije postojanosti antimikrobnih svojstava PA tkanine, zato što pri oslobađanju većih aglomerata oslobađa se i veća količina srebra. Takođe, prisustvo benzenovog prstena u polimernoj strukturi PES vlakna uslovljava jače veze između nanočestice srebra i PES vlakna (Wu i Fang, 2003; Badr i Mahmoud, 2005), što može biti razlog bolje postojanosti antimikrobnih svojstava PES tkanine.

Lee i saradnici su pored ispitivanja postojanosti antimikrobne obrade na pamučnom materijalu ispitivali iste efekte i na PES tkanini (Lee et al., 2003). Lošija postojanost antimikrobnih svojstava PES tkanina obrađenih nanočesticama srebra posle pranja (5, 10 i 20 ciklusa) je u skladu sa prikazanom postojanošću ovde ispitivane PES tkanine koja nije prethodno obrađena koronom. Loša postojanost antimikrobnih efekata posle 10 ciklusa pranja je takođe uočena na PA tkaninama koje su obrađene nanočesticama srebra veličine 80 nm, za bakterije *E coli* i *S. aureus* (Gorenšek i Recelj, 2009).

**Tabela 20.** Antimikrobna svojstva PA tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom srebra koncentracije 50 mg/l posle pet ciklusa pranja

Uzorak	Mikroorganizam	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini posle pranja (CFU)	R, %
PA	<i>E. coli</i>	$9,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	
PA + Ag			$1,1 \cdot 10^3$	99,6
CPA + Ag			$4,2 \cdot 10^4$	83,2
PA	<i>S. aureus</i>	$5,8 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	
PA + Ag			$1,8 \cdot 10^4$	88,0
CPA + Ag			$2,2 \cdot 10^4$	85,3
PA	<i>C. albicans</i>	$4,2 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	
PA + Ag			$8,4 \cdot 10^4$	55,8
CPA + Ag			$6,7 \cdot 10^4$	64,7

Analizom rezultata postojanosti antimikrobnih svojstava PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra na pranje, dolazi se do zaključka da je PA tkaninu kao antimikrobni tekstilni materijal najbolje koristiti za jednokratnu upotrebu, jer ne pokazuje dobru postojanost

antimikrobnih svojstava na pranje. Sa druge strane, PES tkanina, a posebno CPES tkanina obrađena nanočesticama srebra se može koristiti kao vrlo efikasan antimikrobni tekstilni materijal, koji zadržava odlična antimikrobna svojstva i posle pet ciklusa pranja.

#### 9.3.9. Uticaj bojenja na antimikrobna svojstva PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra

Sa tehnološkog aspekta je veoma važno ispitati uticaj redosleda procesa bojenja i nanošenja nanočestica srebra na antimikrobna svojstva tkanina. U tom smislu, PES, PA, CPES i CPA tkanine su dvostruko obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l, pre i posle bojenja. Antimikrobna efikasnost tkanina je ispitana na bakterije *E. coli* i *S. aureus*, kao i na kvasac *C. albicans*.

U Tabeli 21 su prikazani rezultati ispitivanja antimikrobne efikasnosti PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra pre bojenja, dok su u Tabeli 22 prikazani rezultati za PES i PA tkanina koje su modifikovane nanočesticama srebra posle bojenja.

PES+Ag tkanine pokazuju dobru antimikrobnu efikasnost za sva tri ispitivana mikroorganizma, nezavisno od redosleda operacija, nanošenja srebra i bojenja. PA+Ag tkanine pokazuju odlična antibakterijska svojstva kada se modifikuju nanočesticama srebra nakon bojenja (Tabela 22). Međutim, redukcija kvasaca na PA+Ag tkanini nije maksimalna, ali je ipak zadovoljavajuća. Obrnuti redosled operacija tj. modifikovanje nanočesticama srebra pre bojenja ima za posledicu smanjenje efikasnosti redukcije mikroorganizama, naročito *E. coli* i *C. albicans*, gde se antimikrobna svojstva gotovo potpuno gube.

Dakle, obradu PA tkanine nanočesticama srebra treba vršiti nakon bojenja, dok je za PES tkaninu redosled operacija sa aspekta antimikrobnih svojstava bez značaja.

**Tabela 21.** Antimikrobna svojstva PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra pre bojenja

Boja	Uzorak	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini (CFU)	R, %
<i>S. aureus</i>				
AG25	PA*	2,4·10 <sup>5</sup>	2,4·10 <sup>5</sup>	97,8
	PA+Ag		5,2·10 <sup>3</sup>	
DB3	PA*	2,4·10 <sup>5</sup>	1,3·10 <sup>5</sup>	99,9
	PA+Ag		<10	
DV8	PES*	3,0·10 <sup>5</sup>	2,5·10 <sup>4</sup>	99,9
	PES+Ag		<10	
<i>E. coli</i>				
AG25	PA*	5,2·10 <sup>5</sup>	2,7·10 <sup>5</sup>	33,3
	PA+Ag		1,8·10 <sup>5</sup>	
DB3	PA*	5,2·10 <sup>5</sup>	1,7·10 <sup>5</sup>	29,4
	PA+Ag		1,2·10 <sup>5</sup>	
DV8	PES*	3,0·10 <sup>5</sup>	8,5·10 <sup>4</sup>	99,9
	PES+Ag		<10	
<i>C. albicans</i>				
AG25	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	1,4·10 <sup>5</sup>	56,4
	PA+Ag		6,1·10 <sup>4</sup>	
DB3	PA*	2,7·10 <sup>5</sup>	5,9·10 <sup>4</sup>	97,5
	PA+Ag		1,5·10 <sup>3</sup>	
DV8	PES*	3,9·10 <sup>5</sup>	9,0·10 <sup>3</sup>	99,9
	PES+Ag		<10	

\*Obojena neobrađena tkanina na koju nije naneto srebro

Lee i saradnici su takođe utvrdili da PES tkanina prvo bojena a zatim obrađena koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 25 ili 50 mg/l pokazuje maksimum redukcije bakterija *S. aureus* i *K. pneumoniae* (Lee et al., 2003). Suprotan redosled operacija rezultira dobrim antibakterijskim svojstvima prema bakteriji *S. aureus*, ali lošim prema bakteriji *K. pneumoniae*.

**Tabela 22.** Antimikrobna svojstva PES i PA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra posle bojenja

Boja	Uzorak	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini (CFU)	R, %
<i>S. aureus</i>				
AG25	PA*	2,4·10 <sup>5</sup>	2,4·10 <sup>5</sup>	99,9
	PA+Ag		<10	
DB3	PA*	2,4·10 <sup>5</sup>	1,3·10 <sup>5</sup>	99,9
	PA+Ag		<10	
DV8	PES*	3,0·10 <sup>5</sup>	2,5·10 <sup>4</sup>	99,9
	PES+Ag		<10	
<i>E. coli</i>				
AG25	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	2,2·10 <sup>5</sup>	99,9
	PA+Ag		<10	
DB3	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	1,3·10 <sup>5</sup>	99,9
	PA+Ag		130	
DV8	PES*	3,0·10 <sup>5</sup>	8,5·10 <sup>4</sup>	99,9
	PES+Ag		<10	
<i>C. albicans</i>				
AG25	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	1,4·10 <sup>5</sup>	99,6
	PA+Ag		590	
DB3	PA*	2,7·10 <sup>5</sup>	5,9·10 <sup>4</sup>	99,7
	PA+Ag		170	
DV8	PES*	3,9·10 <sup>5</sup>	9,0·10 <sup>3</sup>	99,9
	PES+Ag		<10	

\*Obojena neobrađena tkanina na koju nije naneto srebro

Antimikrobna efikasnost CPES i CPA tkanina obrađenih nanočesticama srebra pre i posle bojenja su prikazana u Tabelama 23 i 24.

**Tabela 23** Antimikrobna svojstva CPES i CPA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra pre bojenja

Boja	Uzorak	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini (CFU)	R, %
<i>S. aureus</i>				
AG25	PA*	4,9·10 <sup>5</sup>	2,3·10 <sup>5</sup>	39,1
	CPA+Ag		1,4·10 <sup>5</sup>	
DB3	PA*	1,3·10 <sup>5</sup>	5,6·10 <sup>4</sup>	99,7
	CPA+Ag		150	
DV8	PES*	3,0·10 <sup>5</sup>	2,5·10 <sup>4</sup>	99,9
	CPES+Ag		<10	
<i>E. coli</i>				
AG25	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	2,2·10 <sup>5</sup>	99,1
	CPA+Ag		2,0·10 <sup>3</sup>	
DB3	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	1,3·10 <sup>5</sup>	99,9
	CPA+Ag		20	
DV8	PES*	3,0·10 <sup>5</sup>	8,5·10 <sup>4</sup>	99,9
	CPES+Ag		<10	
<i>C. albicans</i>				
AG25	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	1,4·10 <sup>5</sup>	10,0
	CPA+Ag		9,0·10 <sup>4</sup>	
DB3	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	5,9·10 <sup>4</sup>	99,7
	CPA+Ag		200	
DV8	PES*	2,7·10 <sup>5</sup>	9,0·10 <sup>3</sup>	99,9
	CPES+Ag		<10	

\* Obojena neobrađena tkanina na koju nije naneto srebro



**Tabela 24.** Antimikrobna svojstva CPES i CPA tkanina modifikovanih nanočesticama srebra posle bojenja

Boja	Uzorak	Početni broj kolonija mikroorganizama (CFU)	Broj kolonija mikroorganizama na tkanini (CFU)	R, %
<i>S. aureus</i>				
AG25	PA*	4,9·10 <sup>5</sup>	2,3·10 <sup>5</sup>	99,8
	CPA+Ag		390	
DB3	PA*	2,4·10 <sup>5</sup>	1,3·10 <sup>5</sup>	99,9
	CPA+Ag		<10	
DV8	PES*	3,0·10 <sup>5</sup>	2,5·10 <sup>4</sup>	99,9
	CPES+Ag		<10	
<i>E. coli</i>				
AG25	PA*	3,6·10 <sup>5</sup>	9,3·10 <sup>4</sup>	99,9
	CPA+Ag		<10	
DB3	PA*	3,6·10 <sup>5</sup>	1,9·10 <sup>5</sup>	99,9
	CPA+Ag		<10	
DV8	PES*	3,0·10 <sup>5</sup>	8,5·10 <sup>4</sup>	99,9
	CPES+Ag		<10	
<i>C. albicans</i>				
AG25	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	1,4·10 <sup>5</sup>	12,0
	CPA+Ag		8,8·10 <sup>4</sup>	
DB3	PA*	3,9·10 <sup>5</sup>	5,9·10 <sup>4</sup>	98,6
	CPA+Ag		830	
DV8	PES*	2,7·10 <sup>5</sup>	9,0·10 <sup>3</sup>	99,9
	CPES+Ag		<10	

\* Obojena neobrađena tkanina na koju nije naneto srebro

CPES+Ag tkanina, isto kao i PES+Ag tkanina, pokazuje maksimum mikrobne redukcije nezavisno od redosleda operacija. Slična svojstva pokazuje i CPA+Ag tkanina kada je obojena bojom DB3, s tim da su antifungalna svojstva CPA+Ag tkanine nezavisno od korišćene boje neznatno lošija. Lošija antifungalna svojstva su u skladu sa već prikazanim antimikrobnim svojstvima neobojene PA+Ag tkanine.

U slučaju bojenja CPA+Ag tkanine bojom AG25 mora se voditi računa o redosledu operacija. Ukoliko se nanočestice srebra nanose na tkaninu posle bojenja sa bojom AG25 ostvaruje se maksimum redukcije obe ispitivane bakterije. Obrnuti redosled operacija dovodi do malog smanjenja antimikrobne efikasnosti za bakteriju *E. coli*, dok se antimikroobna

svojstva za bakteriju *S. aureus* potpuno gube. Bojenje PA tkanine bojom AG25 treba izbegavati ukoliko se žele postići dobra antifungalna svojstva.

Antifungalna svojstva PES i CPES tkanina obrađenih nanočesticama srebra i obojenih bojom DV8 su značajno bolja od istih tkanina koje nisu obojene (Tabela 17). Iz Tabele 17 se vidi da kontrolna PES tkanina obezbeđuje redukciju kolonija kvasaca za jedan red veličine što se može pripisati adsorpciji *C. albicans* na površini tkanine (Yuranova et al., 2003). Sa druge strane, PES tkanina koja je obojena bojom DV8 (bez nanočestica srebra) smanjuje broj kolonija kvasaca za dva reda veličine, što ukazuje na mogućnost da sama boja poseduje antifungalna svojstva. Poznato je da postoje boje koje se koriste u tekstilnoj industriji koje imaju antimikrobna svojstva (Ma i Sun, 2005; Tsukada et al., 2002). Objašnjenje za antimikrobna svojstva boje DV8 se može naći u njenoj molekularnoj strukturi. Naime, ova boja sadrži tri amino grupe za koje se zna da reaguju sa ćelijskim zidom kvasaca i tako sprečavaju njihov rast (Chung and Chen, 2008). Osim toga, boje mogu da predstavljaju i mesta za kovalentno vezivanje antimikrobnih sredstava, čime se može povećati i količina vezanog srebra (Ma et al., 2003).

#### 9.3.10. Uticaj nanočestica srebra na obojenje PES i PA tkanina

U cilju utvrđivanja uticaja prisustva nanočestica srebra na obojenje PES i PA tkanina, promene obojenja su definisane preko CIE  $L^*a^*b^*$  koordinata. Vrednosti promena obojenja ( $\Delta E^*$ ) PES i PA tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/L pre ili posle bojenja date su u Tabeli 25.

Interesantno je da se ne uočava promena u obojenju PA tkanine obojene bojom AG25 i obrađene nanočesticama srebra, nezavisno od redosleda operacija ( $\Delta E^* < 1$ ). Nasuprot tome uticaj nanočestica srebra na obojenje PA tkanine bojom DB3 je mnogo izraženiji. Obrada tkanine nanočesticama srebra pre, a naročito posle bojenja dovodi do uočljivih promena u obojenju. Tkanina postaje tamnija ( $\Delta L^*$ ), manje crvena ( $\Delta a^*$ ) i manje plava ( $\Delta b^*$ ). Slične promene su uočene i kod bojenja PES tkanine bojom DV8. Povećanje udela zelene boje i smanjenja udela plave boje, dokazuje prisustvo nanočestica srebra na tkanini.

PA tkanina obrađena nanočesticama srebra pre, kao i posle bojenja bojom AG25 pokazuje male promene u obojenju ( $\Delta E^* = 0,25$  i  $\Delta E^* = 0,83$ ). Sa druge strane, PA tkanina obrađena

nanočesticama srebra pre bojenja bojom DB3 pokazuje nešto izraženiju promenu obojenja ( $\Delta E^*=1,93$ ), dok u slučaju kada se srebro nanosi posle bojenja ( $\Delta E^*=3,63$ ) ta promena je dosta veća.

**Tabela 25.** Promene obojenja PES i PA tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l pre i posle bojenja

Boja	Uzorak	L*	a*	b*	$\Delta E^*$	Opis
AG25	PA*	30,16	-25,40	-4,72		
	Srebro naneto pre bojenja					
	PA+Ag	29,92	-25,46	-4,75	0,25	Tamniji
	Srebro naneto posle bojenja					
	PA+Ag	29,80	-24,82	-4,23	0,83	Tamniji, manje zelen, manje plav
DB3	PA*	34,80	6,15	-44,78		
	Srebro naneto pre bojenja					
	PA+Ag	33,23	6,83	-43,87	1,93	Tamniji, manje crven, manje plav
	Srebro naneto posle bojenja					
	PA+Ag	34,47	4,28	-41,69	3,63	Tamniji, manje crven, manje plav
DV8	PES*	43,38	14,55	-39,52		
	Srebro naneto pre bojenja					
	PES+Ag	43,37	11,94	-35,31	4,96	Manje crven, manje plav
	Srebro naneto posle bojenja					
	PES+Ag	42,19	9,75	-30,95	9,90	Tamniji, manje crven, manje plav

\*Obojena tkanina bez srebra

Gorenšek i Recelj su ispitivale promene obojenja PA tkanine bojene bojama C.I. Reactive Yellow 213, C.I. Reactive Red 274 i C.I. Reactive Blue 272 (Gorenšek i Recelj, 2009). Razlike u obojenju PA tkanine bojene pomenutim bojama uz dodatak nanočestica srebra (koncentracija 10 mg/l) nisu velike, što je u skladu sa dobijenim rezultatima.

Vrednosti promene obojenja ( $\Delta E^*$ ) CPES i CPA tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l pre ili posle bojenja date su u Tabeli 26. Rezultati pokazuju da prethodna obrada tkanine koronom utiče na promenu obojenja tkanine nakon bojenja, u odnosu na neobrađene tkanine bojene pod istim uslovima. Razlike u obojenju u slučaju bojenja CPA bojom AG25 i bojenja CPES bojom DV8 nisu vizuelno uočljive ( $\Delta E^*<1$ ), dok su kod bojenja CPA bojom DB3 te razlike izraženije ( $\Delta E^*=1,753$ ).

Nezavisno od redosleda operacija, obrada nanočesticama srebra neznatno utiče na obojenje CPA tkanina koje su bojene bojom AG25, jer su u oba slučaja vrednosti  $\Delta E^*<1$ . Nasuprot tome, kod CPA tkanine bojene bojom DB3 (Tabela 26), na obojenje ima veliki uticaj obrada

tkanine nanočesticama srebra pre bojenja, a naročito posle bojenja, kada tkanina postaje manje crvena i manje plava. Slično ponašanje je uočeno i kod CPES tkanine obojene bojom DV8, kada se obojenje tkanine obrađene nanočesticama srebra menja u tamnije, manje crveno i manje plavo. Uočava se velika promena obojenja posebno kod CPES tkanine koja je obrađena nanočesticama srebra posle bojenja ( $\Delta E^* = 23,58$ ). Ova jako velika razlika u promeni obojenja posle obrade tkanine nanočesticama srebra, može biti posledica prisustva velike količine srebra, što potvrđuju i odlična antimikrobna svojstva.

**Tabela 26.** Promene obojenja CPES i CPA tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l pre i posle bojenja

Boja	Uzorak	L*	a*	b*	$\Delta E^*$	Opis
AG25	PA*	30,16	-25,40	-4,72		
	CPA	29,46	-25,38	-4,71	0,70	Tamniji
	Srebro naneto pre bojenja					
	CPA+Ag	30,33	-25,50	-4,79	0,21	Svetliji, zeleniji
	Srebro naneto posle bojenja					
	CPA+Ag	29,67	-25,25	-4,47	0,57	Tamniji, manje zelen, manje plav
DB3	PA*	34,80	6,15	-44,78		
	CPA	33,33	6,96	-44,26	1,75	Tamniji, crveniji, manj plav
	Srebro naneto pre bojenja					
	CPA+Ag	34,97	4,49	-42,76	2,62	Svetliji, manje crven, manje plav
	Srebro naneto posle bojenja					
	CPA+Ag	33,96	3,00	-38,82	6,79	Tamniji, manje crven, manje plav
DV8	PES*	43,38	14,55	-39,52		
	CPES	43,53	14,42	-39,21	0,38	Svetliji, manje crven, manje plav
	Srebro naneto pre bojenja					
	CPES+Ag	42,65	13,28	-37,31	2,65	Tamniji, manje crven, manje plav
	Srebro naneto posle bojenja					
	CPES+Ag	40,55	3,92	-18,67	23,58	Tamniji, manje crven, manje plav

\*Obojena neobrađena tkanina bez srebra

Kolorimetrijska analiza CPES i CPA tkanina ukazuje na trend povećanja udela zelene boje a smanjenje udela plave boje, što može biti dokaz prisustva srebra na materijalu.

## 10. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem antimikrobnih svojstava pamučnih (Co), poliestarskih (PES) i poliamidnih (PA) tkanina obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra, došlo se do sledećih zaključaka:

*Obradom Co, PES i PA tkanina koloidnim nanočesticama srebra obezbeđuje se izuzetna antimikrobna efikasnost čija postojanost zavisi od koncentracije primenjenog koloidnog rastvora.*

*Prisustvo nanočestica srebra na Co vlaknima obrađenim koloidnim rastvorom 50 mg/l potvrđeno je i SEM analizom. Nanočestice srebra i njihovi aglomerati izuzetno ravnomerno pokrivaju površinu Co vlakana. SEM analizom pak nisu uočene nanočestice srebra na vlaknima obrađenim koloidnim rastvorom koncentracije 10 mg/l verovatno zbog njegove niske koncentracije.*

*Nastale promene u obojenju Co tkanina utvrđene refleksionom spektrofotometrijom posledica su prisustva nanočestica srebra na površini vlakana. Analizom refleksionih spektara ustanovljeno je da je promena u obojenju izraženija kod Co tkanina koje su obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra veće koncentracije usled veće količine srebra deponovanog na ovim vlaknima.*

*Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 10 mg/l pokazuju dobra antimikrobna svojstva prema svim ispitivanim mikroorganizmima (Gram-negativna bakterija *E. coli*, Gram-pozitivna bakterija *S. aureus* i kvasac *C. albicans*), ali se maksimum mikrobne redukcije postiže samo u slučaju bakterije *S. aureus*. Antimikrobna aktivnost ovih tkanina nakon pet ciklusa pranja se drastično smanjuje što ukazuje na lošu postojanost dobijenih efekata. Međutim, Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l zadržavaju postignuti maksimum mikrobne redukcije i posle pet ciklusa pranja. Bolja postojanost Co tkanina obrađenih koloidnim rastvorom veće koncentracije pripisuje se većem sadržaju srebra koje je detektovano u ovim uzorcima AAS metodom. Naime, tokom pranja Co tkanina dolazi do očekivanog oslobađanja srebra. Ustanovljeno je da je količina zaostalog srebra u Co tkaninama obrađenim koloidnim*

rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l nakon pranja deset puta veća u odnosu na Co tkanine obrađene koloidnim rastvorom niže koncentracije.

Bojenje Co tkanina direktnom bojom DR81 ne utiče na antimikrobnu efikasnost nanočestica srebra nanetih na tkaninu iz koloidnog rastvora koncentracije 50 mg/l. Nanočestice srebra deponovane na Co tkaninama obezbeđuju maksimum mikrobne redukcije nezavisno od redosleda bojenja i nanošenja nanočestica srebra. Dobijeni rezultati ukazuju da obradu nanočesticama srebra posle bojenja treba izbegavati zbog neprihvatljivih promena u obojenju Co tkanina.

Obrada koronom ne samo da doprinosi povećanju efikasnosti vezivanja srebra na površini PES i PA vlakana, već pozitivno utiče i na ravnomernost distribucije nanočestica srebra po površini vlakana što je potvrđeno SEM analizom. Dobijeni efekti su direktna posledica promene hemijskog sastava i morfologije površine vlakana nastalih obradom koronom. Rezultati XPS analize ukazuju da se pri tome povećava prvenstveno sadržaj C=O, C-O i O-C=O na površini vlakana. Shodno tome povećava se hidrofилnost površine PES i PA tkanina koja je potvrđena smanjenjem ugla kvašenja. Veće smanjenje ugla kvašenja je uočeno kod PES tkanine. SEM analizom je ustanovljeno da se obradom koronom povećava specifična površina i hrapavost vlakana. Dakle, upravo ove promene uslovljene obradom koronom doprinose povećanju pristupačnosti PA, a naročito PES vlakana za koloidne nanočestice srebra.

Obradom PES i PA tkanina koronom pre nanošenja koloidnih nanočestica srebra obezbeđuje se bolja antimikrobna efikasnost. PA tkanine obrađene koloidnim rastvorom srebra koncentracije 10 mg/l pokazuju bolja antibakterijska svojstva od PES tkanine obrađene rastvorom srebra iste koncentracije. Pozitivan efekat prethodne obrade koronom na antibakterijsku efikasnost PA, a posebno PES tkanina je izraženiji u slučaju bakterije *E. coli*. PES tkanine dvostruko obrađene koloidnim rastvorom srebra koncentracije 50 mg/l pružaju bolju antibakterijsku i antifungalnu aktivnost nego PA tkanine. I u ovom slučaju se prethodnom obradom koronom značajno poboljšava antimikrobna efikasnost PA i PES tkanina. Doprinos obrade koronom na antifungalna, a posebno antibakterijska svojstva PES tkanina postaje uočljiviji nakon pet ciklusa pranja jer postignuti nivo antimikrobne efikasnosti ostaje gotovo nepromenjen. Nasuprot njima, PA tkanine pokazuju nezadovoljavajuću postojanost na pranje.

*Izuzetna antimikrobna efikasnost PES tkanina dvostruko obrađenih koloidnim rastvorom nanočestica srebra koncentracije 50 mg/l potvrđena je i posle bojenja ovih tkanina disperznom bojom DV8. Ekvivalentna tendencija je uočena kod PES tkanina koje su prethodno obrađene koronom. Iako se nezavisno od redosleda bojenja i nanošenja nanočestica srebra postiže isti nivo antimikrobne efikasnosti, potrebno je bojiti PES tkanine nakon nanošenja nanočestica srebra zbog značajno manje promene u obojenju. Kod PA tkanina modifikovanih na isti način, za dostizanje zadovoljavajućeg stepena antimikrobne efikasnosti neophodno je vršiti nanošenje nanočestica srebra posle bojenja kiselom bojom AG25 kao i disperznom bojom DB3. Pri tome je uticaj prisustva nanočestica srebra na obojenje PA tkanina bojnih bojom AG25 zanemarljiv za razliku od PA tkanina obojenih bojom DB3.*

*Veća antimikrobna efikasnost PES tkanina se objašnjava većom količinom deponovanih nanočestica srebra na površini vlakana što je utvrđeno XPS analizom. Istovremeno je ustanovljeno da je sadržaj srebra na površini PA vlakana prethodno obrađenih koronom skoro tri puta veći nego na neobrađenim PA vlaknima, dok je sadržaj srebra kod PES vlakana obrađenih koronom za 60 % veći u odnosu na neobrađena PES vlakna. U XPS spektrima nisu zapaženi pikovi koji bi se pripisali jedinjenjima koja sadrže srebro u jonskom obliku.*

*Imajući u vidu narastajuće potrebe za medicinskim, higijenskim i zaštitnim tekstilnim materijalima, može se očekivati da će u bliskoj budućnosti sve veći broj istraživanja biti usmeren upravo ka razvoju materijala koji pružaju efikasnu i stabilnu antimikrobnu zaštitu. Pozitivni rezultati dobijeni obradom tekstilnih materijala nanočesticama srebra ukazuju da bi srebro u ovoj formi moglo efikasno zameniti postojeća antimikrobna sredstva.*

## 11. LITERATURA

- Abid, J. P., Wark, A. W., Brevent, P. F., Girault, H. H., *Chem. Commun.* **7** (2002) 792.
- Alvarez, M. M., Vezmar, I., Whetten, R. L., *J. Aerosol. Sci.* **29** (1998) 115.
- Alvarez-Peral, F. J., Zaragoza, O., Pedreno, Y., Arguelles, J., *Microbiology* **148** (2002) 2599.
- Ahmad A., Mukherjee. P., Senapati S., Mandal D., Khan M.I., Kumar R., Sastry M., *Colloid Surface B* **28** (2003) 313.
- Antelman, M. S., United States Patent no 6,228,491 (2001).
- Arai, T., Freddi, G., Colonna, G. M., Scotti, E., Boschi, A., Murakami, R., Tsukada, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **80** (2001) 297.
- Badr, Y., Mahmoud, M. A., *J. Mol. Struct.* **749** (2005) 187.
- Beggs, CB., *Indoor Built. Environ.* **12** (2003) 9.
- Blackburn, R. S. *Langmuir* **22** (2006) 5636.
- Boenig, H. V., „Plasma science and technology“, Cornell University Press, London, 1982.
- Borkow, G., Gabbay, J., *Med. Hypotheses* **70** (2008) 990.
- Bozzi, A., Yuranova, T., Kiwi, J., *J. Photoch. Photobio. A* **172** (2005) 27.
- Brack, N., Lamb, R. N., Pham, D., Turner, T., *Surf. Interface Anal.* **27** (1999) 1050.
- Briggs, D., Seah, M. P., „Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy“, John Willey and Sons (1983).
- Burniston, N., Bygott, C., Stratton, J., *Surf. Coat. Int. Pt. A.* **87** (2004) 179.
- Canal, C., Gaboriau, F., Molina, R., Erra, P., Ricard, A., *Plasma Process. Polym.* **4** (2007) 445.
- Cason, J. P., Khambaswadkar, K., Roberts, C. B., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4749.
- Charbonneaux, T., Rochat, S., United States Patent Application 20060208390 (2006).
- Chen, J., Wang, K., Xin, J., Jin, Y., *Mater. Chem. Phys.* **108** (2008) 421.
- Chen, X., Schluesener, H. J., *Toxicol. Lett.* **176** (2008) 1.
- Cheng, D., Yang, J., Zhao, Y., *Chin. Med. Equip. J.* **4** (2004) 26-32.
- Chung, Y. C., Chen, C. Y., *Bioresource Technol.* **99** (2008) 2806.
- Creighton, J. A., Blatchford, C. G., Albrecht, M. G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2** (1979) 74 790.
- Damm, C., Muenstedt, H., Roesch, A., *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 6067.



- Daoud, W. A., Xin, J. H., *J. Sol-gel Sci. Techn.* **29** (2004) 25.
- Daoud, W. A., Leung, S. K., Tung, W. S., Xin, J. H., Cheuk, K., Qi, K. *Chem. Mater.* **20** (2008) 1242.
- De Geyter, N., Morent, R., Leys, C., *Surf. Coat. Tech.* **201** (2006) 2460.
- Diz, M., Infante, M. R., Erra, P., Manresa, A., *Text. Res. J.* **71** (2001) 695.
- Dong, W. G., Huang, G., *Text. Res. J.* **23** (2002) 22.
- Duran, N., Marcato, P. D., De Souza, G. I. H., Alves, O. S., Esposito E., *J. Biomed. Nanotechnol.* **3** (2007) 203.
- Erra, P., Molina, R., Jocić, D., Julia, M. R., Cuesta, A., Tascon, J. M. D., *Text. Res. J.* **69** (1999) 811.
- Esumi, K., Ishizuku, N., Torigoe, K., Nakamura, H., Meguro, K., *J. Appl. Polym. Sci.* **44** (1992) 1003.
- Esumi, K., Suzuki, A., Yamahira, A., Torigoe, K., *Langumir* **16** (2000) 2604.
- Eutis, S., Krylova, G., Eremenko, A., Smirnova, N., Schill, A. W., El-Sayed, M., *Photoch. Photobio. Sci.* **4** (2005) 154.
- Falletta E., Bonini, M., Fratini, E., La Nostro, A., Pesavento, G., Bacheri, A., Lo Nostro P., Canton, P., Baglioni, P., *J. Phys. Chem. C.* **112** (2008) 11758.
- Feng, Q. L., Wu, J., Chen, G. Q., Cui, F. Z., Kim, T. N., Kim, J. O., *J. Biomed. Mater. Res.* **52** (2000) 662.
- Freddi, G., Arai, T., Colonna, G. M., Boschi, A., and Tsukada, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **82** (2001) 3513.
- Gao, Y., Cranston, R., *Text. Res. J.* **78** (2008) 60.
- Grier, N., "Silver and its compounds" In: Block SS, Philadelphia (1977) 375.
- Grill, A., "Cold plasma in materials fabrication: From fundamentals to application", IEEE Press, New York, 1994.
- Gorenšek, M., Recelj, P., *Text. Res. J.* **77** (2007) 138.
- Gorenšek, M., Recelj, P., *Textil. Res. J.* **79** (2009) 138.
- Haefeli C., Franklin C., Hardy K., *J. Bacteriol* **158** (1984) 389.
- Han, Y. J., Kim, J. M., Stucky, G. D., *Chem. Mater.* **12** (2000) 2068.
- Hatchett, D. W., Henry, S., *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 9854.
- He, Y., Wu, Y., Lu, G., Shi, G., *Mater. Chem. Phys.* **98** (2006) 178.

- Hesse, A., Hocker, H., Umbach, K. H., Mecheels, J., "Proceeding of the harrogate meeting", Harrogate, Great Britain, IWTO, (1995).
- Hill, C. I., *Chem. Rev.* **98** (1998) 1.
- Hipler, U. C., Elsner, P., Fluhr, J. W., *J. Biomed. Mater. Res. B* **77** (2005) 156.
- Hossain, M M., Herrmann, A. S., Hgemann, D., *Plasma Process. Polym.* **3** (2006) 299.
- Hsieh, S. H., Huang, Z. H., Huang, Z. Z., Tseng, Z. S., *J. Appl. Polym. Sci.* **94** (2004) 1999.
- Hu, B., Wang, S-B., Wang, K., Zhang, M., Yu, S-H., *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 11169.
- Huang, H., Yang, X., *Carbohydr. Res.* **339** (2004) 2627.
- Huang, L. K., Sun, G., *AATCC Rev.* **3** (2003) 17.
- Huang, Z., Maness, P. C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L., Jacoby, W. A., *J. Photoch. Photobio. A* **130** (2000) 163.
- Hunter, R. J., in "Foundations of Colloid Science" Oxvord University Press Inc., New York, (2001).
- Iconomopoulou, S. M., Andreopoulou, A. K., Soto, A., Kallitsis, J. K., Voyiatzis, G. A., *J. Control. Release* **102** (2005) 223.
- Jana, N. R., Gearheart, L., Murphy, C. J., *Chem. Commun.* (2001) 617.
- Jeong, S. H., Hwang, Y. H, Yi, S. C., *J. Mater. Sci.* **40** (2005a) 5413.
- Jeong, S. H., Yeo, S. Y., Yi, S. C., *J. Mater. Sci.* **40** (2005b) 5407.
- Jiang, S. Q., Newton, E., Yuen, C. W. M., Kan, C. W., *Text. Res. J.* **76** (2006a) 57.
- Jiang, S. Q., Yuen, C. W. M., Tao, X. M., Kan, C. W., Choi, P. S. R., "Proc. 6th AUTEX Conference", Releigh NC, USA, NC State University Collage of Textiles, (2006b).
- Jin, R., Cao, Y. E., Mirkin, C. A., Kelly, K. L., Schatz, G. C., Zheng, J. G., *Science* **294** (2001) 1901.
- Joerger, M. C., Koniz, R. F., Sabesan, S, Pennias, J., United States Patent 7,081,139 (2006).
- Jones, R. D., Jampani, H. B., Newman, J. L., Lee, A. S., *Am. J. Infect. Control* **28** (2000) 184.
- Julia, M. R., Cot, M., Erra, P., Jocić, D., Canal, J. M., *Textile Chemist and Colorist* **30** (1998) 78.
- Kamat, P. V., *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 7729.
- Kawabata, A., Taylor, J. A., *Carbohydr. Res.* **67** (2007) 375.
- Keating, C. D., Kovaleski, K. K., Natan, M. J., *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 9414.

- Kelly, F. M., Johanson, J. H., Richardson, M. J., "Proc. 7<sup>th</sup> AUTEX Conference", Tampere, Finland (2007), CD-ROM.
- Kenawy, E.-R., *J. Appl. Polym. Sci.* **82** (2001) 1364.
- Ki, H. Y., Kim, J. H., Kwon, S. C., Jeong, S. H., *J. Mater. Sci.* **19** (2007) 8020.
- Kim, F., *J. Am. Chem. Soc.* **12** (2002) 14316.
- Kim, J. S., *J. Ind. Eng. Chem.* **13** (2007) 718.
- Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J., PaRK, s. j., Lee, H. J., Kim, S. H., Park, Y. K., Hwang, C., Kim, Y., Lee, Y., Jeong, D. H., Cho, M., *Nanomedicine* **3** (2007) 95.
- Kim, K. J., Sung, W. S., Suh, B. K., Moon, S. K., Choi, J. S., Kim, J. G., Lee, D. G., *Biometals* **22** (2009) 235.
- Kim, Y. H., Sun, G., *Text. Res. J.* **70** (2000) 728.
- Kim, Y. H., Sun, G., *Text. Res. J.* **71** (2001) 318.
- Klasen, H. J., "A historical review of the use of silver in the treatment of burns. Part 1 early uses", *Burns*, **30** (2000) 1.
- Klaus, T., Joerger, R., Olsson, E., Granqvist, C-G., *PNAS* **96** (1999) 13611.
- Kostić, M., Radić, N., Obradović, B. M., Dimitrijević, S., Kuraica, M. M., Škundrić, P., *Plasma Polym. Process.* **6** (2009) 58.
- Kotov, N. A., Zaniquelli, M. E. D., Meldrum, F. C., Fendler, J. H., *Langmuir* **9** (1993) 3710.
- Larsen, J. C., *Mol. Nutr. Food Res.* **50** (2006) 885.
- Lee, D., Cohen, R. E., Rubner, M. F., *Langumir* **21** (2005) 9651.
- Lee, H. J., Jeong, S. H., *Text. Res. J.* **75** (2005) 551.
- Lee, H. J., Jeong, S. H., *Text. Res. J.* **74** (2004) 442.
- Lee, H. Y., Park, H. K., Lee, Y. M., Kim, K., Park, S. B., *Chem. Commun.* **28** (2007) 2959.
- Lee, H. J., Yeo, S. Y., Jeong, S. H., *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 2199.
- Lee, P. C., Meisel, D., *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3391.
- Lee, S., Cho, J. S., Cho, G. S., *Text. Res. J.* **69** (1999) 104.
- Leopold, N., Lendl, B., *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5723.
- Leroux, F., Campagne, C., Perwuelz, A., Gengembre, L., *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 3902.
- Levy, C. W., Roujeinikova, A., Sedelnikova, S., Baker, P. J., Stuitje, A. R., Slabas, A. R., Rice, D. W., Rafferty, J. B., *Nature* **398** (1999) 383.
- Li, S., United, States Patent no 6,576,154 (2003).

- Li, X., Zhang, J., Xu, W., Jia, H., Wang, X., Yang, B., Zhao, B., Li, B., Ozaki, Y., *Langmuir* **19** (2003) 4285.
- Lim, S. H., Hudson, S. M., *J. Macromol. Sci. Pol. R.* **43** (2003) 223.
- Lin, J., Winkelman, C., Worley, S. D., Broughton, R. M., Williams, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.* **81** (2001) 943.
- Lin, J., Winkelman, C., Worley, S. D., Kim, J. H., Wei, C. I., Cho, U. C., Broughton, R. M., Santiago, J. I., Williams, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.* **85** (2002) 177.
- Liu, S., Yue, J., Gedanken, A., *Adv. Mater.* **13** (2001) 656.
- Lok, C. H., Ho, C. M., Chen, R., He Q. Y., Yu, W. Y., Sun, H., Tam, P. K. H., Chiu, J. F., Che, C. M., *J. Proteome Res.* **5** (2006) 916.
- Lok, C. H., Ho, C. M., Chen, R., He Q. Y., Yu, W. Y., Sun, H., Tam, P. K. H., Chiu, J. F., Che, C. M., *J. Biol. Inorg. Chem.* **12** (2007) 527.
- Ma, M. H., Sun, Y. Y., Sun, G., *Dyes Pigments* **58** (2003) 27.
- Ma, M., Sun, G., *Dyes Pigments* **66** (2005) 33.
- Maness, P. C., Smolinski, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfrum, E. J., Jacoby, W. A., *Appl. Environ. Microb.* **65** (1999) 4094.
- Mao, J. W., Murphy, L., *AATCC Rev.* **1** (2001) 28.
- Marini, M., De Niederhausern, N., Iseppi, R., Bondi, M., Sabia, C., Toselli, M., Pilati, F., *Biomacromolecules* **8** (2007) 1246.
- Masri, M. S., Randall V. G., Pittman A. G. *Proc. 1st Int. Conf. on Chitin and Chitosan*, Boston, Cambridge: MIT (1978) 306.
- Matsumura, Y., Kunaiki, Y., Kunisaki, S. I., Tsuchido, T., *Appl. Environ. Microbiol.* **69** (2002) 4278.
- McCord, M. G., Hwang, Y. J., Hauser, P. J., Qui, Y., Cuomo, J. J., Hankins, O. E., Bourham, M. A., Canup, L. K., *Text. Res. J.* **72** (2002) 491.
- McDonnell, G., Russell, A. D., *Clin. Microbiol. Rev.* **12** (1999) 147.
- Melaiya, A., Sun, Z., Hindi, K., Milsted, A., Ely, D., Reneker, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 2285.
- Mendis, E., Rajapakse, N., Byun, H. G., Kim, S. K., *Life Sci.* **77** (2005) 2166.
- Merill, W. J., USP 2 047 218 (1936).
- Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, S., *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 6755.

- Molina, R., Espinos, J. P., Yubero, F., Erra, P., Gonzalez-Elipe, A. R., *Appl. Surf. Sci.* **252** (2005) 1417.
- Molina, R., Jovančić, P., Jocić, D., Bertran, E., Erra, P., *Surf. Interface Anal.* **35** (2003) 128.
- Morent, R., De Geyter, N., Verschuren, J., De Clerck, K., Kiekens, P., Leys, C., *Surf. Coat. Tech.* **202** (2008) 3427.
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramirez, J. T., Yacaman, M. J., *Nanotechnology* **16** (2005) 2346.
- Murphy, C. J., Jana, N. R., *Adv. Mater.* **14** (2002) 80.
- Nagata, Y., Watananabe, Y., Fujita, S., Dohmaru, T., Taniguchi, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1620.
- Nakashima, T., Sakagami, Y., Ito, H., Matuso, M., *Text. Res. J.* **71** (2001) 688.
- Nhattacharrya, S., Saha, S. K., Chakravorty, D., *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 3869.
- Nickel, U., Castell, A. Z., Poppl, K., Sheider, S., *Langmuir* **16** (2000) 9087.
- Nie, S., Emory, S. R., *Science* **275** (1997) 1102.
- Onar, N., Sariisik, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **93** (2004) 2903.
- Pal, S., Tak, Y. K., Song, J. M., *Appl. Environ. Microb.* **73** (2007) 1712.
- Pal, T., Sau, T. K., Jana, N. R., *Langmuir* **13** (1997) 1481.
- Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizurová, N., Sharma, V. K., Nevěčná, T., Zbořil, R., *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 16248.
- Panigrahi, S., Kundu, S., Ghosh, S. K., Nath, S., Pal, T., *J. Nanopart. Res.* **6** (2004) 411.
- Pappas, D., Bujanda, A., Demaree, J. D., Hirvonen, J. K., Kosik, W., Jensen, R., McKnight, S., *Surf. Coat. Tech.* **201** (2006) 4384.
- Parikh, D. V., Fink, T., Rajasekharan, N. D., Sachinvala, N. D., Sawhnev, A. P. S., Calamari, T. A., Parikh, A. D., *Text. Res. J.* **75** (2005) 134.
- Payne, J. D., United States Patent no 5,700,742 (1997).
- Payne, J. D., Yates, J. E., European Patent Office Publication no EP1697577(A1) (2006).
- Payne, S. A., United States of Patent Application no 200440077747 (2004).
- Perelshtein, I., Applerot, G., Perkas, N., Guibert G., Mikhailov, S., Gerdanken, A., *Nanotechnology* **19** (2008) 1.
- Peršin, Z., Magistarska teza, Univerzitet u Mariboru, Slovenija (2001).

- Peršin, Z., Stana-Kleinschek K., Sfiligoj-Smole, M., Kreže, T., Ribitsch, V., *Text. Res. J.* **74** (2004) 55.
- Petrulyte, S., *Dan. Med. Bull.* **55** (2008) 72.
- Pettit, C., Lixon, P., Pileni, M. P., *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12974.
- Pilai, Z. S., Kamat, P. V., *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 945.
- Plyuto, Y., Berquier, J. M., Jacquiod, C., Ricolleau, C., *Chem. Commun.* **17** (1999) 1653.
- Pohle, D., Damm C., Neuhof, J., Rosch, A., Munstedt, H., *Polym. Polym. Compos.* **15** (2007) 357.
- Qi, K., Xin, J. H., Daoud W. A., *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* **4** (2007) 554.
- Radetić, M., Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2003).
- Radetić, M., Ilić, V., Vodnik, V., Dimitrijević, S., Jovančić, P., Šaponjić, Z., Nedeljković, J., *Polym. Advan. Technol.* **19** (2008) 1816.
- Radetić, M., Petrović, P., *Hem. Ind.* **58** (2004) 55.
- Rai, M., Yadav, A., Gade, A., *Biotechnol. Adv.* **27** (2009) 76.
- Rajendran, S., Anand, S. C., *Textile Progress* (2002) 10.
- Ramnami, S. P., Biswal, J., Sabharwal, S., *Radiat. Phys. Chem.* **76** (2007) 1290.
- Rathke, T. D., Hudson, S. M., *J. Macromol. Sci. R. M. C.* **C34** (1994) 375.
- Reveendran, P., Fu, J., Wallen, S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 13940.
- Rele, M., Kapoor, S., Sharma, G., Mukherjee, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 590.
- Richard, J. W., Spencer, B. A., McCoy, L. F., Carina, E., Washington J., Edgar, P., et al., *J. Burns Surg. Wound Care* **1** (2002) 11.
- Rinaudo, M., *Prog. Polymer Sci.* **31** (2006) 603.
- Robertson, P. K. J., Bahnemann, D. W., Robertson, J. M. C., Wood, F., *Environ. Chem. Part M* **2** (2005) 367.
- Russell, A. D., *J. Hosp. Infect.* **57** (2004) 97.
- Russell, E., *Textile Horizons* **9/10** (2002) 7.
- Saito, M., *J. Coated. Fabrics* **23** (1993) 150.
- Sastry M., Ahmad A., Khan M.I., Kumar R., *Curent science* **85** (2003) 162.
- Sato, Y., Wang, J. J., Batchelder D. N., Smith, D. A. *Langmuir* **19** (2003) 6857.
- Sayed, A. Z., El-Gaby, M. S. A., *Color. Technol.* **117** (2001) 293.

- Schultz, S., Smith, D. R., Mock, J. J., Schultz, D. A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **97** (2000) 996.
- Shahverdi A.R., Minaeian S., Shahverdi H.R., Jamalifar H., Nohi A-A, *Process Biochem.* **42** (2007) 919.
- Sharma, V. K., Yngard, R. A., Lin, Y., *Adv. Colloid Interfac.* **145** (2009) 83.
- Shin, H. S., Choi, H. C., Jung, Y., Kim, S. B., Song, H. J., Shin, H. J., *Chem. Phys. Lett.* **383** (2004) 418.
- Singh, R., Jain, A., Panwar, S., Gupta, D., Khare, S. K., *Dyes Pigments* **66** (2005) 99.
- Stoimenov, P. K., Klinger, R. L., Marchin, G. L., Klabunde, K. J., *Lanmuir* **18** (2002) 6679.
- Stojanović, M., Nikšić, M., Opšta mikrobiologija, Poljoprivredni fakultet, Beograd (2002).
- Son, Y. A., Kim, B.S., Ravikumar, K., and Lee, S. G., *Eur. Polym. J.* **42** (2006) 3059.
- Sondi, I., Goia, D. V., Matijević, E., *J. Colloid Interf. Sci.* **260** (2003) 75.
- Sondi, I., Salopek-Sondi, B., *J. Colloid Interf. Sci.* **275** (2004) 177.
- Song, X. Q., Liu, A., Ji, C. T., Li, H. T., *J. Jilin Inst. Technol.* **22** (2001) 24.
- Sun, G., and Huang, L. K., United States Patent no 6,962,608 (2005).
- Sun, G., and Xu, X., United States Patent no 5,882,357 (1999).
- Sun, Y. Y., Sun, G., *J. Appl. Polym. Sci.* **81** (2001) 1517.
- Sun, Y., Sun, G., *J. Appl. Polym. Sci.* **84** (2002) 1592.
- Sun, Y., Xia, Y., *Science* **298** (2003) 2176.
- Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 726.
- Sunada, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., *J. Photoch. Photobio. A* **156** (2003) 227.
- Šaponjić, Z. V., Csencsits, R., Rajh, T., Dimitrijević, N., *Chem. Mater.* **15** (2003) 4521.
- Thati, B., Noble, A., Rowan, R., Creaven, B. S., Walsh, M., McCan, M., Egan, D., Kavanagh, K., *Toxicol. in Vitro* **21** (2007) 801.
- Thiel, J., Pakstis, L., Buzby, S., Raffi, M., Ni, C., Pochan, D. J., Shah, S. I., *Small* **3** (2007) 799.
- Tomšič, B., Simončič, B., Orel, B., Žerjav, M., Schroers, H., Simončič, A., Samardžija, Z., *Carbohydr. Polym.* **75** (2009) 618.
- Tsukada, M., Katoh, H., Wilson, S., Shin, B. S., Arai, T., Murakami, R., Freddi, G., 2002, *J. Appl. Polym. Sci.* **86** (2000) 1181.

- Uddin, M. J., Cesano, F., Bonino, F., Bordiga, S., Spoto, G., Scarano, D., Zecchina, A., *J. Photoch. Photobio. A* **189** (2007) 286.
- Ugarte, D., Chatelain, A., de Heer, W. A., *Science* **274** (1996) 1897.
- Van de Vorde, K., Nijsten, T., Schelfhout, K., Moorkens, G., Lambert, J., *Acta Clin. Belg.* **60** (2005) 33.
- Van Hyining, D. L., Zukoski, C. F., *Langmuir* **14** (1998) 7034.
- Velikov, K. P., Zegers, G. E., Van Blaaderen, A. *Langmuir* **19** (2003) 1384.
- Viau, G., *Chem. Commun.* **17** (2003) 2216.
- Vigneshwaran, N., Kathe, A. A., Varadarajan, P. V., Nachane, R. P., Balasubramanya, R. H., *J. Nanosci. Nanotechno.* **7** (2007) 1893.
- Vigneshwaran N., Kumar S., Kathe A.A., Vradarajan P.V., Prasad V., *Nanotechnology* **17** (2006) 5087.
- Vodnik, V., Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (2008).
- Vohrer, U., "Plasma technologies for textiles", Cambridge, England (2007).
- Vuković, V. V., Nedeljković J. M., *Langmuir* **9** (1993) 980.
- Wakida, T., Lee, M., Niu, S., Kobayashi, S., Ogasawara, S., *Sen-i Gakkaishi* **50** (1994) 421.
- Wakida, T., Tokino, S., *Indian J. Fibre. Text.* **21** (1996) 69.
- Wang, C. C., Chen, C. C., *J. Appl. Polym. Sci.* **97** (2005) 2450.
- Wei, Q., Liu, Y., Hou, D., Huang, F., *J. Mater. Process Tech.* **194** (2007) 89.
- Williams, J. F., HaloSource, V., Cho, U., *AATCC Rev.* **5** (2005) 17.
- Wong, Y. W. H., Yuen, C. W. M., Leung, M. Y. S., Ku, S. K. A., Lam, H. L. I., *AUTEX Res. J.* **6** (2006) 1.
- Worley, S. D., Williams, D. E., *CRC Crit. Rev. Environ. Contr.* **18** (1988) 133.
- Wu, D., Fang, Y., *J. Colloid Interf. Sci.* **42** (2007) 6067.
- Wu, F. C., United States Patent Applicationno 20020123281 (2002).
- [www.bourneresearch.com](http://www.bourneresearch.com), 2008
- [www.oneearth.org/article/onr-silver-coated-future?page=all](http://www.oneearth.org/article/onr-silver-coated-future?page=all), 2008
- Xin, J. H., Daoud, W. A., and Kong, Y. Y., *Text. Res. J.* **74** (2004) 97.
- Xu, P., Wang, W., Chen, S. L., *Melliand International* **11** (2005) 56.
- Xu, X., Yang, Q., Wang, Y., Yu, H., Chen, X., Jing, X., *Eur. Polym. J.* **42** (2006) 2081.
- Yang, Y. Q., Corcoran, L., Vorlicek, K., Li, S., *Text. Chem. Color. Am. D.* **32** (2000) 44.



- Yeo, S. Y., Lee, H. J., Jeong, S. H., *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 2143.
- Yip, J., Chan, K., Sin, K. M., Lau, K. S., *J. Mater. Process. Tech.* **123** (2002) 5.
- Yu, D., Yam, V. W-W., *J. Am. Chem. B* **109** (2005) 5497.
- Yuranova, T., Rincon, A. G., Bozzi, A., Parra, S., Pulgarin, C., Alberts, P., Kiwi, J., *J. Photoch. Photobio. A* **161** (2003) 27.
- Yuranova, T., Rincon, A. G., Pulgarin, C., Laub, D., Xantopoulos, N., Mathieu, H. J., Kiwi, J., *J. Photoch. Photobio. A* 181 (2006) 363.
- Yuranova, T., Laub, D., Kiwi, *J. Catal. Today* **122** (2007) 109.
- Zhang, L., Yu, J. C., Yip, H. Y., Li, Q., Kwong, K. W., Xu, A., Wong, P. K., *Langmuir* **19** (2003) 10372.
- Zhao, Y. P., Ye, D. X., Wang, G. C., Lu, T. M., *Nano Lett.* **2** (2002) 351.
- Zhou, Z. W., Chu, L. S., Tang, W. M., Gu, L. X., *J. Electrostat.* **57** (2003) 347.
- Zhu, P., Sun, G., *J. Appl. Polym. Sci.* **93** (2004) 1037.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

Испитивање антимикробних својстава текстилних материјала обрађених наночестицама сребра

---

---

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 9.4. 2014.



Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Испитивање антимикуробних својстава текстилних материјала обрађених наночестицама сребра

која је моје ауторско дело.

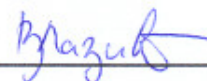
Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



У Београду, 9.4.2014.

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.