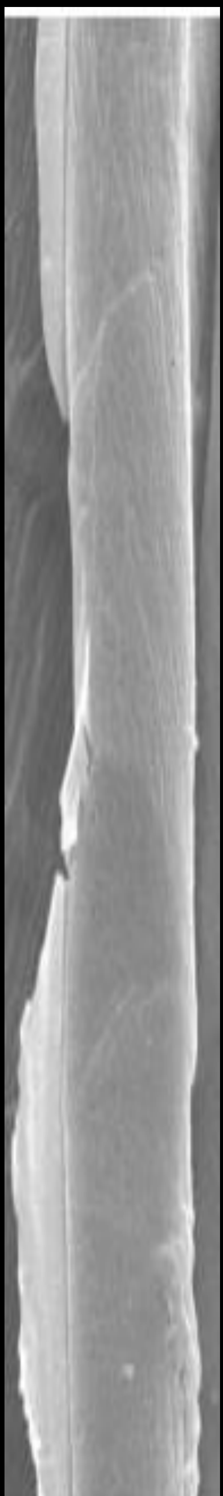


УНИВЕРЗИТЕТ “Св. КИРИЛ И МЕТОДИЈ” – СКОПЈЕ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ
СКОПЈЕ

ЕКОЛОШКИ ПАМУЧНИ БИОАКТИВНИ МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗА НА ХИТОЗАН

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

М-р Емилија Тошиќ

Скопје, 2017

УНИВЕРЗИТЕТ “СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ” – СКОПЈЕ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ
СКОПЈЕ

ЕКОЛОШКИ ПАМУЧНИ БИОАКТИВНИ МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗА НА ХИТОЗАН

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

М-р Емилија Тошиќ

Скопје, 2017 година

МЕНТОР: **Д-р Игор Јорданов, вонреден професор**
Технолошко-металуршки факултет - Скопје
Универзитет “Св. Кирил и Методиј”- Скопје

ЧЛЕНОВИ НА КОМИСИЈА: **Д-р Биљана Манговска, редовен професор**
Технолошко-металуршки факултет - Скопје
Универзитет “Св. Кирил и Методиј”- Скопје

Д-р Весна Димова, редовен професор
Технолошко-металуршки факултет - Скопје
Универзитет “Св. Кирил и Методиј”- Скопје

Д-р Милена Петровска, редовен професор
Медицински факултет - Скопје
Универзитет “Св. Кирил и Методиј”- Скопје

Д-р Невенка Величкова, вонреден професор
Факултет за медицински науки - Штип
Универзитет “Гоце Делчев”- Штип

ДАТА НА ОДБРАНА:

ДАТА НА ПРОМОЦИЈА:

БЛАГОДАРНОСТ

Оваа докторска дисертација е изверена на Институтот за тектилно инженерство при Технолошко-металуршки факултет во Скопје, а дел на Медицинскиот факултет, институтот за микробиологија и паразитологија на универзитетот “Св. Кирил и Методиј”-Скопје.

Посебна благодарност на мојот ментор проф. д-р **Игор Јорданов**, за правилното насочување, за советите и конструктивните дискусии, како и несебичното залагање при водењето, изработката и финалното обликување на докторската дисертација.

Благодарност кон проф. д-р **Биљана Манговска** за нејзината несебична помош и за споделувањето на нејзиното искуство, за советите и дискусиите во текот на изработката на овој труд и при финалното обликување на докторската дисертација.

Искрена благодарност до проф. д-р **Милена Петровска** за советите и дискусиите која ми ги даваше при испитувањата на антимикробната активност, изведени на Медицинскиот факултет, институтот за микробиологија и паразитологија, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”- Скопје, како и при финалното обликување на докторската дисертација.

Благодарност и до члeновите од комисијата проф. д-р **Весна Димова** и проф. д-р **Невенка Величкова** за корисните совети и дискусии кои ми ги даваа во текот на изработката на овој труд и при финалното обликување на докторската дисертација.

Благодарност на сите вработени и други лица кои на било кој начин ми помогнаа при изработката на оваа докторска дисерација.

На мојата фамилија

Благодарност за моралната подршка, разбирање и истрајност при реализирањето на оваа докторската дисертација.

АПСТРАКТ

Антимикробен текстилен материјал добиен со нанесување хитозан на памучен производ претставува одлична можност за добивање еколошки антимикробен текстил.

Главен предизвик за добивање ваков производ е воведување на еколошки ензимски постапки за подготовка на текстилниот материјал, подобрување на слабата постојаност на перење и добивање антимикробен текстил за повеќекратна употреба. Постојаноста на перење зависи од формираните врски помеѓу хитозанот и памукот. Хитозанот, со памукот, може да гради ковалентни (помеѓу алдехидните групи од памукот и амино групите од хитозанот), јонски (помеѓу карбоксилните групи од памукот и амино групите од хитозанот) или водородни врски. Колку се појаки врските помеѓу хитозанот и памукот, толку е подобра постојаноста на перење. Природно, памукот содржи хидроксилни групи кои со оксидација може да бидат преведени во алдехидни или карбоксилни.

За таа цел, во докторската дисертација, применети се ензимските еко-постапки на изварување, варирaн е типот и степенот на оксидација на памукот, молекуларната маса на хитозанот и фазите на нанесување на хитозанот. Дополнително се дефинирани концентрацијата на оксидационото средство и времето на третман за добивање алдехидна и карбоксилна оксицелулоза со низок, среден и висок степен на оксидација и оптималната концентрација на хитозан.

Антимикробниот текстилен материјал добиен од хитозан и карбоксилна оксицелулоза добиена со оксидација на ензимски изваруваниот памучен материјал има добри антимикробни својства и добра постојаност на перење, помалку е оштетен, не пожолтува и претставува добра основа за добивање еколошки антимикробен текстилен материјал.

ABSTRACT

Antimicrobial textile based on chitosan and cotton goods presents excellent opportunity for obtaining eco-antimicrobial textile.

The main challenges for obtaining this kind of antimicrobial textile are introduction eco-friendly enzymatic pretreatments, improving washing durability as well as obtaining antimicrobial textile for multiple uses. Washing durability depends on the formed intermolecular bonds between chitosan and cotton. The chitosan can be bonded by covalent (between aldehyde groups from cotton and amino groups from chitosan); electrostatic (between carboxyl groups from the cotton and amino groups from the chitosan); and hydrogen bonds. Stronger intermolecular cotton-chitosan bonds give antimicrobial textiles with improved washing durability. Naturally, the cotton fiber contains hydroxyl groups that can be easily transformed to aldehyde and carboxyl groups by oxidation.

Thus, different eco-enzymatic pretreatments, different kinds and degree of oxidation, chitosan with different molecular weight as well as techniques of chitosan application were varied in the dissertation. Additionally, the optimal concentration of chitosan, and concentration and the treatment time for obtaining oxy-cellulose with low, middle and high degree of oxidation are defined.

Antimicrobial textile based on the chitosan and carboxyl oxi-cellulose, obtained from oxidized enzymatic scoured cotton, has good antimicrobial properties, good washing durability, lower damages and present good basis for obtaining eco-friendly antimicrobial textile material.

СКРАТЕНИЦИ

Ознака	Значање
MM	Молекуларна маса на хитозан
DD	Степен на деацетилирање на хитозан
A	Алкално изварување во ригорозни услови
AB	Алкално изварување и белење во ригорозни услови
OA	Алдехидна оксицелулоза
OC	Карбоксилна оксицелулоза
SA	Изварување со NaOH
SB	Изварување со BioPrep 3000 L
SN	Изварување со NS 29048
MSA	Мерцеризирање и изварување со NaOH
MSB	Мерцеризирање и изварување со BioPrep 3000 L
MSN	Мерцеризирање и изварување со NS29048
SAM	Изварување со NaOH и мерцеризирање
SBM	Изварување со BioPrep 3000 L и мерцеризирање
SNM	Изварување со NS 20948 и мерцеризирање
LOA	Алдехидна оксицелулоза со низок степен на оксидација
HOA	Алдехидна оксицелулоза со висок степен на оксидација
LOC	Карбоксилна оксицелулоза со низок степен на оксидација
HOC	Карбоксилна оксицелулоза со висок степен на оксидација
ChM	Хитозан со мала молекуларна маса
ChM	Хитозан со средна молекуларна маса
ChH	Хитозан со голема молекуларна маса
EDR	Постапка за нанесување на хитозан; исцрпување-сушење-плакнење
ERD	Постапка за нанесување на хитозан; исцрпување-плакнење-сушење
EPDR	Постапка за нанесување на хитозан; исцрпување-цедење со валјаци-сушење-плакнење
EPRD	Постапка за нанесување на хитозан; исцрппување-цедење со валјаци-плакнење-сушење
AB-Ch	Алкално изварувани и белени преѓи во ригорозни услови со хитозан
LOA-Ch	Алдехидна оксицелулоза со низок степен на оксидација со хитозан
HOA-Ch	Алдехидна оксицелулоза со висок степен на оксидација со хитозан
LOC-Ch	Карбоксилна оксицелулоза со низок степен на оксидација со хитозан
HOC-Ch	Карбоксилна оксицелулоза со висок степен на оксидација со хитозан

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД

Интересот за побезбедна и поздрава животната средина, како и очекувањата во однос на хигиената и стандардите за здравствена заштита (заштита од микроорганизми) имаат големо влијание врз секојдневниот развој на биоактивни антимикробни текстилни материјали. Примената на текстилните материјали во здравствените институции, за потребите на медицинскиот персонал и пациентите во тие установи, претставуваат главен извор на бактерии и интрахоспитални инфекции. Микоробилошки контаминираниот текстил е потенцијална можност за дополнително влошување на здравствената состојба на пациентите и медицинскиот персонал воопшто.

Текстилот во секторот здравство и хигиена, главно е изработен од памук или вискоза во форма на ткаенини, плетенини или неткаен текстил и истиот може да биде за еднократна или повеќекратна употреба (80 % од текстилот во секторот здравство и хигиена е за повеќекратна употреба). Зголемениот интерес за антимикробен медицински текстил за повеќекратна употреба се должи на можноста за контрола на инфекциите и намалување на медицинскиот отпад, од што произлегува економската оправданост за овој вид текстил.

Хитозанот со неговите антитоксични и биоразградливи својства е одлично природно антимикробно средство кое може да ги замени синтетичките средства кои се среќаваат на пазарот.

Извори на хитозан, со висока економска оправданост, се секундарните производи од преработувачката индустрија на морска храна и истиот се добива од хитин со негово деацетилирање. Структурата на хитозанот е слична со структурата на целулозата со таа разлика што има присуството на амино група на C-2 атомот и може да се смета како целулоза во која хидроксилната група (-OH) на C-2 атомот е заменета со амино група (-NH_2). Реактивноста на хитозанот се должи на амино групата на C-2 атомот и двете хидроксилни групи на C-3 и C-6 атоми. Истиот е нерастворлив во вода, алкалии и органски растворувачи, а се раствора во киселини.

Покрај поликатјонската природа, биоразградливоста и нетоксичноста, хитозанот поседува антимикробни, хемостатски, имунолошки, антиалергенски и антиинфламаторни биолошки својства. Неговата антимикробна активност зависи од молекуларната маса, степенот на деацетилирање и pH на растворот.

Поврзувањето на хитозанот со целулозниот текстилен материјал е помеѓу амино групите од хитозанот и хидроксилните, карбоксилните и алдехидните групи од целулозните текстилни материјали со помош на водородни, јонски или ковалентни врски, соодветно.

Целулозата е еден од најценетите природни биополимери за добивање антимикробен текстил. Нејзината биоразградливост, нетоксичност и одличните физичко-механички својства ја прават идеален носач за антимикробни средства. Меѓутоа, истата има и хидрофилни својства кои се идеални за развој на микроорганизмите.

Досегашните истражувања за антимикробниот текстил на база на хитозан се направени со поврзувањето на хитозанот со целулозата помеѓу амино и алдехидните групите, соодветно. Многу малку се знае за влијанието на молекуларната маса и степенот на деацетилирање на хитозанот врз антимикробната активност. Типот на врска целулоза-хитозан, исто така, може да влијае на антимикробната активност и може да биде пресудна за постојаноста на перење. Досегашните испитувањата се направени на вискозни, лиоцел и модални влакна без при тоа да се земат предвид својствата на хитозанот. Мал е бројот на вакви истражувања изведени на памук.

Од ова произлегува дека врз антимикробните својства на целулозните текстилни материјали на база на хитозан може да влијаат: типот и количината на групи од целулозата, врската хитозан-целулоза, постапката на нанесување и својствата на хитозанот.

Памукот главно содржи хидроксилни групи кои со оксидација може да бидат оксидирани до алдехидни и карбоксилни групи.

Нашите претходни испитувања покажаа дека различните постапки на подготовка на памучните материјали имаат влијание врз својствата на површината на памукот. Воведените еколошки постапки на изварување со ензими, во комбинација со мерцеризирањето, значително влијаат на типот и количината на функционалните групи. Вака подготвениот памук има помали оштетувања, а ензимската постапка на изварување е еколошки поволна и двојно го намалува загадувањето на отпадните води.

Поради тоа, потребно е да се најде соодветна комбинација од подготовка и оксидација на памукот со која ќе се создадат соодветна количината на функционални групи за поврзување на хитозанот и целулозата, без притоа да дојде до оштетување на целулозата.

Целта на докторската дисертација е да се добие еколошки антимикробен текстилен материјал на база на хитозан со подобрени постојаности на повеќекратно перење.

За таа цел се варирани и испитувани типот и степенот на оксидација, молекуларната маса на хитозанот и еколошките фази на подготовка на текстилниот материјал за нанесување на хитозанот.

Дефинирани се концентрацијата на оксидационото средство и времето на третирање за за добивање алдехидна и карбоксилна оксицелулоза со низок, среден и висок степен на оксидација, како и оптималната концентрација на хитозан и постапката за негово нанесување.

2. ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ

2.1. АНТИМИКРОБЕН ТЕКСТИЛ

Со глобализацијата на светскиот пазар, текстилната индустрија се соочува со предизвик да ја зголеми продуктивноста и да го одржи одличниот квалитет на производите со минимални загадувања на животната средина. Како резултат на строгите еколошки стандарди и потребата од нови технолошки решенија кои се економски оправдани, делот од текстилната индустрија кој е фокусиран на доработката на текстилните производи вложува многу пари, енергија и време во истражување и развој на нови иновативни технологии кои се еколошки, евтини и лесни за примена, а при тоа произведените производи да не ги менуваат своите почетни својства [1,2].

За да се постигнат овие цели истражувањата се насочени во две насоки. Едната е поврзана со примена на почисто производство со кое ќе се заштеди вода и енергија во процесите на мокрите доработки, а другата се однесува на замена на хемикалиите кои имаат екотоксиколошко дејство, со хемикалии кои не ја загадуваат животната средина и носат ознака ,,green" [3,4].

Потребата и свеста за здрав живот се главен императив на денешницата. Луѓето се загрижени за своето здравје од причини што ризикот и честотата од заболувања придизвикани од различни видови на микроорганизми секојдневно се зголемуваат.

Последната декада се направени бројни истражувања за да се добие антимикробен текстил кој не само што ќе ги задржи почетните својства, туку и ќе го спречи ширењето на микроорганизмите со инхибирање на нивниот раст или со нивно уништување [2].

Памучните влакна поради нивните одлични комфорни својства се едни од најупотребуваните за добивање текстилни производи кои се користат во секојдневниот живот на човекот, и воедно наоѓаат огромна примена во медицината. Како резултат на нивната хемиска струкура и својства, тие се биоразградливи, изразито хидрофилни и претставуваат одличен медиум за раст, развој и ширење на микроорганизмите [5]. Текстилните производи од памучни влакна за медицински цели мора да имаат антимикробни својства кои се добиваат со хемиска модификација на памукот или доработка со одредени антимикробни средства.

2.1.1. ПОТРЕБИ, ЦЕЛИ И БАРАЊА ОД АНТИМИКРОБЕН ТЕКСТИЛ

Текстилот изработен од памучни влакна е во постојан контакт со микроорганизмите од средината, особено кога станува збор за здравствени институции. Поради неговата површина и способност да задржува влага, претставува идеален супстрат за раст и развој на активни микроорганизми кои се размножуваат и растат и неактивни микроорганизми кои не се размножуваат и растат [6,7,8].

Неактивни микроорганизми се оние кои што инкубирани во медиум за раст и развој, при подолго време и при поволни услови, не се размножуваат и не ја зголемуваат својата маса и волумен. Микроорганизмите што навидум не растат, поради неповолни услови може да се живи и при воспоставување поволни услови за раст и развој повторно се активираат и растат.

За нормален раст и развој на микроорганизмите потребен е медиум со оптимални температура и pH, кој содржи вода, извор на енергија, јаглерод, азот, форфор, минерални материи, а ако микроорганизмите се аеробни потребен е и кислород.

Во нормални услови на користење на текстилот и нормална здравствена состојба на човекот, микроорганизмите се непатогени. Текстилот од природно потекло, како памукот, е повеќе подложен на дејството на микроорганизмите, во споредба со текстилот од синтетичко потекло, поради неговата порозна хидрофилна структура која задржува вода, кислород и хранливи материи кои претставуваат идеални услови за нивен раст и развој [6, 9].

Текстилот во медицината е во постојан контакт со човечките телесни течности како крв, пот, урина и др., а при тоа органските материи од текстилот се идеална подлога богата со хранливи материи за раст и развој на микроорганизмите. Од секоја бактериска клетка за 7 h може да се добијат 1 048 576 клетки [10].

Микроорганизмите предизвикуваат несакани ефекти врз текстилот, како што се: неговото гниење, обезбојување, непријатен мирис, намалување на комфорот и иницирање здравствени проблеми, како физичка иритација, алергии, токсични реакции, инфекции и појава на одредени болести [11].

Микроорганизмите, при идеални услови за раст и развој, и/или во комбинација со намален имунолошки систем на човекот, присуство на рани, исекотини или изгореници стануваат патогени [12,13].

Најчести микроорганизми кои се најдени на текстилните материјали за медицински цели се грам-позитивните *cocci*, како *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus spp*; и грам-негативните *bacilli*, како *Escherichia coli*, *Acinetobacter*, *Enterobacter* и анаеробната бактерија *Klebsillia spp* и *Propionibacterium sp* [14-19].

Текстилните материјали кои се користат од страна на медицинскиот персонал и пациентите, претставуваат главен извор на инфекции, бактерии и вируси [16,20,21]. Микоробилошки загадениот текстил е потенцијална опасност за дополнително влошување на здравствената состојба кај пациентите и нарушување на здравствената состојба кај медицинскиот персонал. Интрахоспиталните инфекции од патогени микроорганизми претставуваат актуелен проблем во современата медицина поради зачестеноста, продолжувањето на времето на хоспитализација и зголемување на трошоците за лекување [22,23].

Целта на антимикробниот текстил е да се заштити материјалот од дејството на микроорганизмите, да се спречи преносот и ширењето на патогените микроорганизми, да се спречи развојот на миризба по распаѓањето на микроорганизмите, и да се создадат материјали кои ќе дејствуват превентивно и/или лековито.

Од антимикробниот текстил се бара [6,24-27]:

- ефективна инхибиција или уништување на широк спектар микроорганизми;
- компатибилност со нормалната микрофлора на кожата;
- да не предизвикува алергии и иритација на кожата;
- постапката на добивање да е компатибилна со другите постапки на доработка;
- да не е токсичен;
- да е постојан на перење.

2.1.2. ТИП И МЕХАНИЗАМ НА ДЕЈСТВО НА АНТИМИКРОБЕН ТЕКСТИЛ

Активен антимикробен текстил е текстилен материјал кој по третманот со средство, кое е носител на антимикробните својства, добива антимикробни својства.

Материјалите за дезинфекција нудат краткорочно решение, а антимикробните текстилни материјали нудат долгорочно решение при превенција и заштита од микроорганизмите.

Постојат неколку различни класификации на антимикробните средство [28,29]. Тие се делат според хемиската структура на антимикробното средства, механизмот на антимикробна активност и според постојаноста на перење. Во согласност со овие класификации, антимикробните средства се делат на синтетички или природни; биоциди или биостати; антимикробни средства кои се врзуваат со текстилниот материјал или се атсорбираат на неговата површина; како и антимикробни средства со добри и лоши постојаности на перење [30]. Биоцидите предизвикаат уништување на микроорганизмите, а биостатите го инхибираат нивниот раст. Начинот на дејствување зависи и од концентрацијата на активната супстанција во текстилниот материјал.

Антимикробната активност на текстилот, технички, може да биде преку дифузија на антимикробното средство во околината или преку контакт на антимикробното средство со микроорганизмите (**Слика 1**) [31].

Комерцијално најзастапен е антимикробниот текстил чија активност се остварува со постепено ослободување на антимикробното средство од површината на текстилниот материјал и интеракција со микроорганизмите [27,32]. Како резултат на миграцијата на средството од текстилот во околината, концентрацијата на активната супстанција во текстилот се намалува и постепено опаѓа под границата на ефективност. Поради миграционите својства на антимикробното средство, овој тип на текстил нема добри постојаности на перење. Пример за овој тип на антимикробен текстил е текстилен материјал третиран со сребро [33,34].

Антимикробниот текстил, чија активност е преку контакт, содржи антимикробно средство кое е врзано со хемиски врски за текстилниот материјал, делува како бариера спречувајќи го развојот на микроорганизмите, т.е. нивно неконтролирано размножување [28]. Хемиското поврзување на средството со текстилот ја оневозможува миграцијата на средството во околината. Антимикробниот текстил чија активност е преку контакт има поголема постојаност на перење во споредба со текстилот чија активност е преку дифузија. Пример за овој тип антимикробен текстил е текстилен материјал третиран со поликатјонско антимикробно средство [34].

Слика 1. Тип на антимикробен текстил, негови предности и недостатоци

Иако антимикробното средство е присутно на површината на текстилот, тоа може да ја загуби неговата активност на тој начин што ќе биде деактивирано или механички отстрането во текот на носењето или перењето.

2.1.3. ПРИМЕНА НА ТЕКСТИЛОТ ВО МЕДИЦИНАТА

Секоја текстилна форма дизајнирана и произведена за потребите на медицината е наречена медицински текстил. Текстилните материјали имаат широка употреба во медицината и хирургијата, секторот здравство и хигиена, или да бидат дизајнирани за специјални потреби при оперативни зафати, постоперативни треатмани и лекување на рани и изгореници во стерилни услови. Посебно место завземаат како материјали за превенција, особено во хирургијата и лекувањето на рани.

Медицинскиот текстил во зависност од примената се класифицира како [35-37]:

1) неимплантантен текстил (гази, завои, тампони, фластери), кој се користи за надворешна употреба на телото. Функцијата на овој текстил е да ја спречи дехидратацијата и микробиолошката контаминација на раната, како и заштита од инфекции, апсорпција на крв и телесни течности (лечење хронични рани, опекотини, во постоперативниот процес на лечење и др.). Помагаат при регенерација на кожата при третирање на рани, изгореници или исекотини;

2) екстракорпорален (медицински помагала, вештечки органи) се користи за подобрување на функциите на виталните органи,

3) имплантантен (вештечки лигаменти, тетиви, мрежи) се користи при интервенции во човечкото телото без разлика дали тоа е затворање на рана или хирушка интервенција и

4) текстил во секторот здравство и хигиена во хирургијата, во кој спаѓа текстил за покривање на инструменти, операционен стол, пациенти, хирушки униформи и наметки, капи, маски и сл. и текстил во медицината во кој спаѓаат униформи за персоналот, лабораториски мантили, постелнини, тампони и сл.

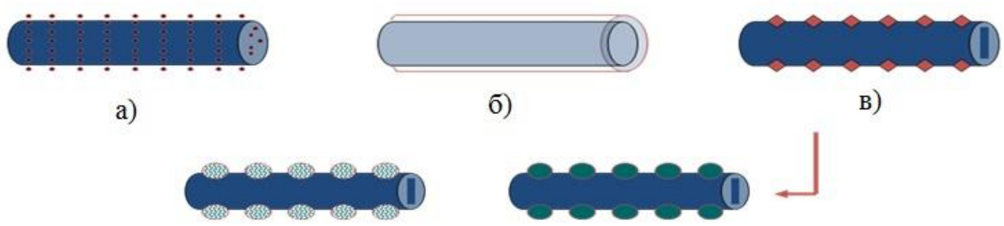
Текстилот во секторот здравство и хигиена е изработен од памук и вискоза. 80 % од овој текстил е за повеќекратна употреба [38].

Зголемениот интерес за антимикробен медицински текстил за повеќекратна употреба се должи на економската оправданост, намалување на отпадокот, контрола над инфекциите и друго [38].

2.2. ТЕХНОЛОГИЈА И МЕТОДИ ЗА ДОБИВАЊЕ АНТИМИКРОБЕН ТЕКСТИЛ

Во зависност од потеклото, хемискиот состав и структурата на антимикробното средство, како и видот на текстилниот материјал, се користат различни технологии со кои се постигнуваат антимикробните својства на текстилните материјали [6].

Антимикробниот текстил може да се добие со внесување на антимикробно средство во растоп или раствор на полимерот во фазата формирање на влакната (**Слика 2-а**) или негово нанесување на површината на текстилот (**Слика 2 б** и **в**). Изборот на технологијата и методот на производство зависат од суровинскиот состав на текстилниот материјал и природата на антимикробното средство.



Слика 2. Технологија за добивање антимикробен текстил

Процеси за производство на антимикробен текстил се [34,39,40]:

- **Нанесување на антимикробното средство во фазата испредување на влакната** (**Слика 2-а**) се врши преку додавање на антимикробното средство во полимерот за формирање на влакна (растоп или раствор). Антимикробните средства се внесуваат во фазата на подготовка на полимерниот растоп или раствор за предење или веднаш пред процесот испредување. Ефикасноста на процесот зависи од хемиската компатибилност на антимикробното средство, структурата на полимерот и процесот на испредување. Со цел да се добие добра распределба на антимикробното средство во влакната, треба да се употреби средство кое добро се раствора или диспергира во полимерот [41]. Според параметрите на процесот на производство на влакна потребна е соодветна селекција на антимикробното средство компатибилно со условите на работа. Активноста на вака добиениот антимикробен текстил се должи на дифузијата на средството низ влакното и негово постепеното ослободување во околината без модификација на појдовните својства на истиот. Овој процес е погоден за текстилни материјали од хемиско и антимикробно средство од синтетичко потекло.
- **Нанесување на антимикробното средство на површината на текстилот** (**Слика 2 б** и **в**) се врши во фазата доработка. Овој метод е погоден за текстилни материјали од природни и синтетички влакна. Претставува ефикасно решение за постигнување антимикробни својства заради големата контактна површина на текстилот со околината. Овој начин на нанесување антимикробни средства може негативно да влијае на допирот и

комфорот на текстилниот материјал, а постојаноста на перење и триење зависат од типот на формирани врски помеѓу текстилниот материјал и антимикробното средство [41].

Постојаноста на перење и триење може да се подобри со [42]:

- обработка на текстилните материјали со реактанти и предкондензати или средства за вмрежување;
- микрокапсулација на антимикробното средство;
- наслојување на антимикробното средство на површината на текстилот;
- хемиска модификација на текстилниот материјал и врзување со антимикробното средство со ковалентни, јонски или водородни врски и
- калемење на антимикробното средство на текстилниот материјал.

Техники за нанесување на антимикробното средство се со исцрпување, фулардирање, фулардирање-сушење-вмрежување, фулардирање-сушење, нанесување на филм, пена, и печатење.

2.3. АНТИМИКРОБНИ СРЕДСТВА

Антимикробните средства се разликуваат според нивната природа, ефикасноста, методот на нанесување на текстилниот материјал, влијание врз човекот и животната средина и цената [6,28,29,43,44].

Постојат различни класификации на антимикробните средства [30]. Во зависност од потеклото, механизмот на антимикробно дејство, ефикасноста и постојаноста на перење тие се делат на:

- природни и синтетички;
- биостатици и биоциди;
- без способност за миграција (врзани) и со способност за миграција;
- средства кои постепено се ослободуваат и средства кои формираат бариера и
- средства со добри и лоши постојаности на перење.

Антимикробните средства можат да бидат од природно или синтетичко потекло. Средства од синтетичко потекло се неорганските соли и солите на органските киселини, јодоформ (супстанции што постепено ослободуват јод), феноли и тиофеноли, антибиотици, триклосан, полихексаметилен бигуанид (PNMB), кватернерни амониумови соединенија, деривати на формалдехид и амини [45-47].

Средствата од природно потекло можат да бидат од животинско (хитин, хитозан, лизозоми и лактопероксидаза), растително (есенцијални масла, алдехиди, естри) и микробиолошко (нисин) потекло [47,48].

Постојат различни типови синтетички антимикробни средства кои сами посебе се токсични, [45,46] имаат редуциран спектар на микробиолошка инхибиција, и не се биоразградливи.

Со цел да се минимизираат ризиците поврзани со примената на синтетичките средства, се настојува нивна замена со антимикробни средства од природно потекло, кои не се токсични и не се штетни по човекот и околината [49,50].

Хитозанот, како едно од антимикробните средства од животинско потекло, има неколку предности над останатите природни антимикробни средства. Тоа се високата антимикробна активност, широкиот спектар на активност, високиот степен на инхибиција на микроорганизмите и ниската токсичност [51].

2.3.1. ХИТОЗАН

Хитозанот е втор најзастапен природен биополимер по целулозата во природата. Тој е биоразградлив, не е токсичен и има уникатни биолошки својства. Извори на хитозан, со висока економска оправданост, се секундарните производи од преработката на морска храна [52,53]. Тој во голем обем се произведува во различни делови на светот (Јапонија, Северна Америка, Полска, Русија, Италија, Норвешка и Индија) [51]. Годишното производство на хитозан се проценува на 10^9-10^{10} t [54,55]. На пазарот хитозанот за прв пат е пласиран во деведесеттите години од минатиот век и е предмет на истражување и примена во различни индустриски гранки и области како што се прехранбената и текстилната индустрија, земјоделието, медицината, фармацијата, биотехнологијата и технологијата на вода [56,57,58]. Во текстилната индустрија, хитозанот наоѓа примена за добивање влакна, боење на памук [58], доработка на волна, доработка против брчкање, собирање, горење и антистатичка дорабока [59], печатење [60], композити [61] и од неодамна за ink jet печатење [62].

Поради неговите уникатни биолошки и антимикробни својства, хитозанот е одлично средство за замена на антимикробните средства од синтетичко потекло, а со неговите реактивни амино и хидроксилни групи се поврзува (со ковалентни, јонски или водородни врски) со модифициранaта површина на целулозните текстилни материјали.

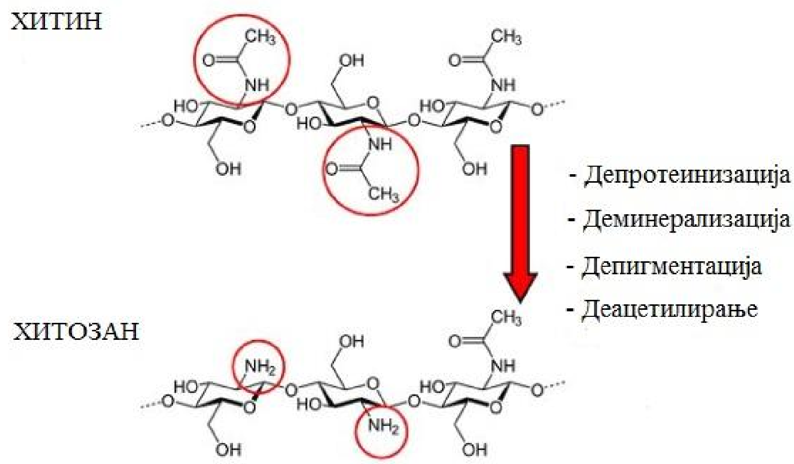
2.3.1.1. ИЗОЛИРАЊЕ, ДОБИВАЊЕ И СТРУКТУРА НА ХИТОЗАН

Хитозанот се добива од хитин. Изолацијата на хитинот од секундарните производи од преработувачката индустрија на морската храна вклучува три фази [63-65]:

- деминерализација на калциум карбонат и калциум фосфат со киселини (HCl, HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH) на собна температура;
- отстранување на протеините (депротеинизација) со NaOH, Na_2CO_3, KOH, $NaHSO_3$, Na_2SO_3, Na_2S, Na_3PO_4 и
- обезбојување со етанол, ацетон и топла 50 % оцетна киселина или со белење со H_2O_2, $KMnO_4$, NaOCl.

Хитозанот е дериват на хитинот и се добива со негово деацетилирање (40-45 % NaOH, 120 °C, 1-3 h) (**Слика 3**) [66]. Степенот на деацетилирање зависи од условите на деацетилирање и се зголемува со зголемување на концентрацијата на NaOH, температурата и времето на деацтетилирање. Со зголемување на степенот на деацетилирање се намалува молекуларната маса на хитозанот.

Хемиски, хитинот е хомополимер од N-ацетил-амидо-2-дезокси-β-D-глукопиранозни единки. Неговата молекуларна маса и морфологијата на кристалите зависат од изворот од кој се добиваат. Се добива во една од трите кристални полиморфни форми: α-, β- или γ-хитин (**Слика 4 а, б** и **в**) [67,68]. Трите форми се разликуват во пакувањето на веригите во кристалните подрачја. α-хитинот има антипаралелни вериги, β-хитинот има паралелни а γ-хитинот има комбинација од две паралени и една антипаралелна верига. α- и β-хитинот имаат C=O….H-N интермолекуларни врски, додека интермолекуларните водородни врски помеѓу –CH_2OH групите се присутни само кај α-хитинот. Затоа β-хитинот полесно бабри во вода за разлика од α-хитинот кој има силна тридимензионална мрежа од водородни врски. β-хитинот се наоѓа во лигњи и е редок, додека најмногу застапен е α-хитинот кој се наоѓа во морски ракови, инсекти и габи. Од тие причини хитозанот за комерцијална употреба се добива од α-хитин.

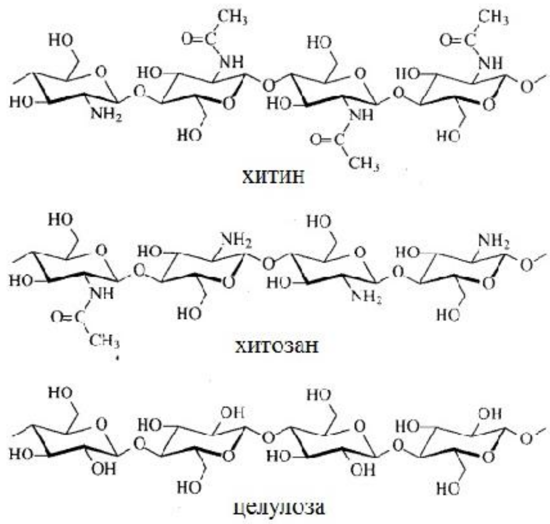


Слика 3. Процес на деацетилирање на хитин и добивање на хитозан

Слика 4. Три полиморфни конфигурации на хитин (a) α-хитин, (b) β-хитин и (c) γ-хитин

Структурите на хитинот, хитозанот и целулозата се прикажани на **Слика 5**. Структурно, хитинот е хомополисахарид составен од N-ацетил-D-глукозамински, GlcNAc ($C_8H_{13}NO_5$) повторувачки единки, поврзани со β-(1→4) глукозидни врски, додека технички, структурата на хитинот е слична на целулозата и може да се смета како целулоза во која хидроксилната група (-OH) на C-2 атомот е заменета со ацетиламидна група ($-NHCOCH_3$) [69]. Хитозанот претставува линеарен поликатјонски хетерополисахарид составен од N-ацетил-D-глукозамин, GlcNAc ($C_8H_{13}NO_5$), и D-глукозамин, GlcN ($C_6H_{11}NO_4$), поврзани со β-(1→4) глукозидни врски.

Повеќето од природните полисахариди (целулоза, декстрин, пектин) во природата се кисели додека хитинот и хитозанот се алкални.



Слика 5. Структура на хитин, хитозан и целулоза

2.3.1.2. ФИЗИЧКО-ХЕМИСКИ СВОЈСТВА

Физичко-хемиските својства на хитозанот се степенот на деацетилирање, молекуларната маса, вискозноста, хемиската реактивност, растворливоста во различни медиуми, способноста за формирање филм и др.

Хитозанот е комерцијално достапен со различен степен на чистота, различна молекуларна маса и должина на веригите, различен вискозитет, степен на деацетилирање, густина на полнеж и негова застапеност и содржина на соли. Изборот на хитозан зависи од неговата примена. Хитозанот се дистрибуира на пазарот како раствор, прашок, влакна, филм, гел, мембрани и др. [70].

Степен на деацетилирање (DD). Разликата помеѓу хитинот и хитозанот е во степенот на деацетилирање. Со деацетилирање ацетиламидните групи се заменети со амино групи. Односот помеѓу N-ацетил-D-глукозаминските (GlcNAc) и D-глукозаминските (GlcN) единки во хитозанот претставува степенот на деацетилирање. Степенот на деацетилирање е дефиниран како просечен број на D-глукозамински единки на 100 мономери изразен како процент. Тој ја одредува содржината на слободни амино (NH_2) групи во хитозанот и е едно од најзначајните хемиски својства кои влијаат на физичко-хемиските, биолошките и антимикробните својства и неговата примена [71]. Степенот на деацетилирање може да биде од 60 до 99 % и зависи од условите на деацетилирање. Тој се зголемува со зголемување на концентрацијата на NaOH, температурата и времето на деацетилирање. Во процесот на деацетилирање доаѓа до намалување на молекуларната маса на хитозанот.

Степенот на деацетилирање може да се одреди директно со одредување на количината на амино групите или индиректно преку одредување на содржината на ацетил групите во хитозанот (степенот на N-ацетилирање). Методи за одредување на DD се титриметриски [72], IR спектроскопија [73], UV спектроскопија и др.

Молекуларна маса (ММ). Молекуларната маса на хитозанот е важно својство кое ја одредува неговата употреба. ММ на хитинот и хитозанот варира во зависност од суровината и методот на подготовка. ММ на хитинот е поголема од $1x10^6$ Da [65]. Хитозанот на пазарот е достапен како хитозан со мала (50-190 kDa), средна (190-310 kDa) и голема (>310-375 kDa) молекуларна маса со степен на деацетилирање 75-85 % за хитозан со мала и средна и >75 % за хитозан со голема молекуларна маса [74,75]. ММ на хитозанот е важен фактор кој влијае на неговите антимикробни својства.

Методи за одредување на молекуларната маса на хитозанот се вискозиметрија [76], хроматографија [77] и спектрофотометрија.

Вискозност. Вискозноста на хитозанот е својство што ја одредува неговата примена и зависи од степенот на деацетилирање, молекуларната маса, концентрацијата, јонската јачина, pH и температурата [78]. Вискозитетот на раствори на хитозан се зголемува со зголемување на неговата молекуларна маса и концентрацијата, а се намалува со намалување на pH и зголемување на температурата.

Растворливост. Хитинот е семикристален полимер и затоа не се раствора во органски растворувачи или разредени киселини при умерени услови. Хитинот се деполимеризира во јаки минерални киселини, а делумно се раствора во мешавина од диметилацетамид и литиум хлорид [79]. Растворувачите на хитинот се токсични и корозивни и од тие причини за комерцијална употреба се користи хитозанот. Со деацетилирање на хитинот над 60 % се добива хитозан кој се раствора во разредени киселини.

Хитинот и хитозанот не се раствораат во вода. Хитозанот не се раствора и во алкалии и органски расворувачи, а формира соли растворливи во вода со органските (оцетна, мравска, млечна, глутаминска и малеинска) и неорганските (хлороводородна) киселини. Растворливоста на хитозанот се должи на амино групите [80,81] и зависи од степенот на деацетилирање на хитинот, молекуларната маса, концентрацијата и типот на растворувач, pH средината и температурата [82,83]. Таа опаѓа со намалување на DD и зголемување на MM.

Хемиска реактивност. Реактивноста на хитозанот се должи на амино групата на C-2 и двете хидроксилни групи на C-3 и C-6 атомот [79,84]. Овие реактивни групи може со хемиска модификација да се променат со што се менуваат физичко-хемиските својства и растворливоста на хитозанот. Хидроксилните групи на хитозанот може да се естерифицираат и етерифицираат. Амино групите во хитозанот може да се алкилираат, ацилираат и редуктивно алкилираат со алкилхалиди, кисели хлориди и алдехиди или кетони, соодветно. За модифицикација на хитозанот може, исто така, да се користи вмрежување или калемење [64,65].

Боја. Бојата на хитинот и хитозанот се должи на пигментот каротеноид чија главна компонента е астаксантин [85]. Каротеноидите се врзани со протеините во епителниот слој на егзоскелетот на хитин. Нивото на каротеноиди во раковите е многу ниско и варира во зависност од нивната исхрана, големина и генетските разлики [86]. Концентрациите на пигмент кој се наоѓа во отпадоците од ракови и шкампи се 139 и 147 ppm, соодветно [85].

2.3.1.3. БИОЛОШКИ СВОЈСТВА

Интересот во медицината за хитиниот и хитозанот се должи на нивните уникатни биолошки својства како што се биоразградливост, биокомпатабилност и нетоксичност [52,58], и на антиалергенските, антитумурните, хемостатските, антимикробните и антиоксиданските својства [87]. Биолошките својства на хитозанот се должат на неговата поликатјонска природа која зависи од DD и MM. Други фактори се конформацијата на веригите и растворливоста.

Биоразградливост. Хитинот и хитозанот можат да се разградат *in vitro* со неколку типови на различни неспецифични ензими како лизозоми, пепсин, папин, целулази, пектинази, протеази и липази [88-90].

Кинетиката на разградување на хитозанот е инверзна на степенот на кристалиничност, кој пак зависи од степенот на деацетилирање (DD). Друг фактор кој влијае на биоразградливоста е присуството на ацетиламидните групи и нивната дистрибуција. Биоразградливоста се зголемува со намалување на DD, т.е. зголемување на бројот на ацетиламидните групи и нивната хомогена застапеност.

Биокомпатабилност. Хитозанот е добро прифатен од живите ткива како кожа, очна мембрана и носна слузница. Биокомпатабилноста зависи од DD, ММ, методот на добивање и изворот на хитозан. Биокомпатабилноста се зголемува со зголемување на DD [91].

Нетоксичност. Хитозанот има LD_{50} околу 16 g/kg што е многу сличен со солта и гликозата [80]. Токсичноста на хитозанот зависи од DD [92].

2.3.2. МЕХАНИЗМИ НА АНТИМИКРОБНО ДЕЈСТВО

Антимикробната активност на хитозанот е испитувана *in vivo* и *in vitro* на различни микроорганизми. Раните истражувања за антимикробниот потенцијал на хитозанот и неговите деривати датираат од 1980-1990 година [93,94]. Главно, во овие истражувања хитозанот се сметал за бактериоцид или бактериостат без да биде направена разлика помеѓу овие дејства. Неодамнешните истражувања укажуваат дека иако точниот механизам на антимикробно дејство не е целосно познат, повеќе фактори може да влијаат на неговото антимикробно дејство.

Точниот механизам на дејството на хитозанот се уште не е целосно дефиниран, но се претпоставуваат два механизма.

Според првиот механизам хитозанот реагира со површината од бактериската клетка [95]. При тоа доаѓа до интеракција помеѓу позитивниот полнеж од хитозанот и негативниот полнеж на површината на бактериската клетка, што води до емисија на интрацелуларните компоненти и прекин на виталните функции на клетката.

Во овој модел интеракцијата е со посредство на електростатски сили помеѓу протонизираните NH_3^+ групи од хитозанот и негативниот полнеж од површината на бактериската клетка [88,96-98].

Резултатот од електростатските интеракции може да доведе до:

- промена во пропустливоста на цитоплазматската мембрана со што предизвикува осмотска нерамнотежа во внатрешноста и на тој начин го инхибира развојот на микроорганизмите и
- хидролиза на пептидоглуканот од клеточниот ѕид на микроорганизмите што доведува до истекување на интерцелуларните компоненти, како протеини и нуклеински киселини.

Според овој модел хитозанот со поголем број протонизирани амино групи ќе има поголема антимикробна активност.

Според вториот механизам интеракцијата помеѓу позитивниот полнеж на хитозанот и DNA ја инхибира синтезата на mRNK и ја трансформира до DNA [99,100]. Вториот механизам е контраверзен заради големата молекуларна маса на хитозанот. Имено, неопходна е негова хидролиза од голема до мала молекуларна маса, која ќе овозможи пенетрација во клетката на микроорганизмите.

2.3.3. ФАКТОРИ КОИ ВЛИЈААТ НА АНТИМИКРОБНИТЕ СВОЈСТВА НА ХИТОЗАНОТ

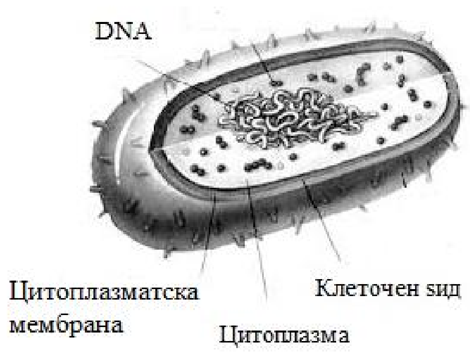
Фактори кои влијаат на антимикробната активност на хитозанот се:

- типот на микроорганизми: грам-позитивни или грам-негативни;
- својствата на хитозанот: DD, MM, вискозитетот, концентрацијата и неговата растворливост и
- условите на користење: pH, температура, време на третман итн.

2.3.3.1. ТИП НА МИКРООРГАНИЗМИ

Иако поседува широк спектар на антимикробна активност, хитозанот покажува различна ефикасност на инхибиција кон различни габи, грам-позитивни и грам-негативни бактерии. Бактериите се помалку чувствителни на антимикробното дејство на хитозанот во споредба со фунгите. Антифунгалната активност на хитозанот е поголема при помало pH.

Бактериите се едноклеточни организми изградени од цитоплазма обвиткана со цитоплазматска мембрана после која следува клеточниот ѕид (**Слика 6**). Цитоплазмата содржи нуклеински киселини во вид на хромозоми кои се носители на генетските информации. Цитоплазматската мембрана е изградена од двослој на фосфолипиди со хидрофобни и хидрофилни делови. Таа е семипорозна со можност за трансфер на мали молекули без полнеж додека поголемите молекули со полнеж треба да бидат поврзани со протеини. Клеточниот ѕид на бактериите е составен од слој на пептидоглукан кој е составен од остатоци од шеќери и амино киселини. Формите на пептидоглуканот се вмрежени, хидрофилни мрежи но имаат отворена структура и дозволуваат транспорт на молекули со и без полнеж до 50 kDa [101].

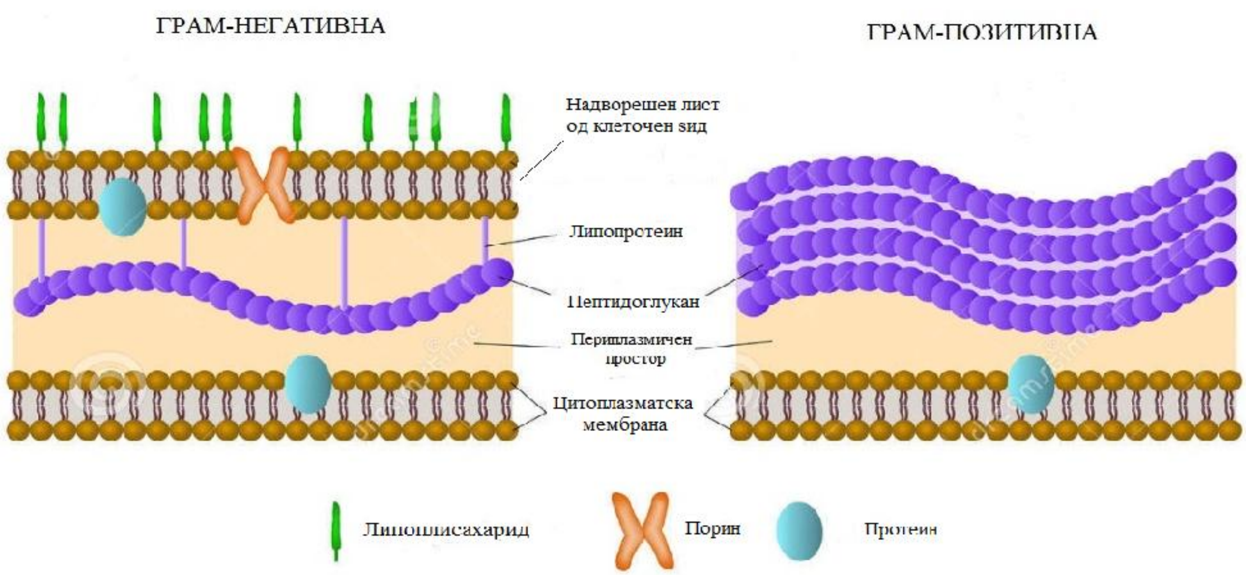


Слика 6. Градба на бактериска клетка

Бактериите во однос на разликите во клеточниот ѕид се поделени на грам-позитивни и грам-негативни (**Слика 7**).

Кај грам-позитивните бактерии, клеточниот ѕид е составен од дебел слој на пептидоглукан [52]. Спротивно, кај грам-негативните бактерии клеточниот ѕид е составен од тенок слој од пептидоглукан после кој следува надворешениот лист составен од липополисахариди [102].

Иако клеточниот ѕид е присутен кај двата типа бактерии, дебелината на слојот од пептидогликанот е значително различен. Површината на бактериите има комплексна структурна и хемиска хетерогеност. Површината на бактериите содржи липополисахариди, протеини и пептидоглукан кои имаат влијание на полнежот, а од него зависи интеракцијата на бактеријата со околината и текстилниот материјал. Начинот на антибактериската активност е комплексен процес кој е различен кај грам-позитивните и грам-негативните бактерии поради разликите на површината на бактериските клетки.



Слика 7. Клеточен ѕид на грам-негативна и грам-позитивна бактерија

Постојат различни анализи за влијанието на антимикробната активност на хитозанот врз типот на микроорганизмите. Според некои истражувања не се најдени разлики во антимикробната активност на хитозанот кон грам-позитивни и грам-негативни бактерии. Спротивно на ова толкување, хитозанот има поголема антимикробна активност кон грам-негативните бактерии во споредба со грам-позитивните [55]. Негативниот полнеж на површината на клетките на бактериите има влијание на интеракцијата со хитозанот и неговите деривати. Негативниот полнеж на површината на клетките на грам-негативните бактерии е поголем во споредба со грам-позитивните кој води до поголема количина на атсорбиран хитозан и нивна поголема инхибиција [55]. Хидрофобноста на површината е друг важен фактор кој влијае на интеракциите помеѓу бактериите и хитозанот, како резултат на различната атхезија [103].

Според други истражувања антимикробната активност е поголема кон грам-позитивните бактерии (*Listeria monocytogenes, Bacillus megaterium, Bacillus cereus, Staphylococcus aureus, Lactobacillus plantarum, Lactobacillus brevis, Lactobacillus bulgaris*) во споредба со грам-негативните (*Esherichia coli, Psedomonas fluorescens, Salmonella typhymurium, Vibrio parahaemolyticus*) бактерии [104].

2.3.3.2. СВОЈСТВА НА ХИТОЗАНОТ (DD, MM, ВИСКОЗИТЕТ, КОНЦЕНТРАЦИЈА И РАСТВОРЛИВОСТ)

Според одредени истражувања на водените раствори на хитозанот, неговата антимикробна активност зависи од DD, MM и pH на растворот.

Досегашните истражувања, генерално, се согласуваат дека антимикробната активност на хитозанот се зголемува со зголемување на степенот на деацетилирање [105]. Зголемувањето на DD значи зголемување на бројот на амино групи во хитозанот кои во кисела средина протонизираат, со што се зголемуваат можностите за интеракции на позитивниот полнеж од хитозанот и негативниот полнеж од површината на клетките на микроорганизмите.

Постојат различни анализи за влијанието на молекуларната маса на хитозанот и неговата антимикробна активност. Според некои истражувања не се најдени разлики во антимикробната активност на хитозанот со мала и голема молекуларна маса [106,107]. Спротивно на ова толкување, намалувањето на молекуларната маса на хитозанот води до зголемување на неговата антимикробна активност [108-110], додека во други истражувања антимикробната активност е поголема кај хитозан со поголема молекуларна маса [111,112]. Антимикробната активност на хитозанот од групата на мали, средни и големи молекуларни маси, кон грам-позитивните бактерии се зголемува со зголемување на молекуларната маса [108,110].

Од друга страна, досегашните истражувања, генерално се согласуваат дека антимикробната активност на хитозанот се зголемува со зголемување на степенот на деацетилирање [105].

2.3.3.3. УСЛОВИ НА КОРИСТЕЊЕ (pH, ТЕМПЕРАТУРА, ЈОНСКА ЈАЧИНА)

Антимикробната активност на хитозанот е pH зависна. Тој е растворлив само во кисела средина и станува поликатјон во раствори кои имаат pH под 6,3 (pKa на хитозанот е 6,3-6,5) [46]. Се смета дека хитозанот има антимикробна активност само во кисела средина [97, 113], иако не е целосно докажано. Намалената антимикробна активност на хитозанот при pH 7 се должи на непротонизираните амино групи и слабата расторливост [114]. Според некои анализи, хитозанот и неговите деривати целосно ја губат антимикробната активност во неутрални услови. Нов пристап на антимикробното истражување се микросферите на хитозан во цврст диспергиран систем кои при помал DD (62,2 %) покажуваат најдобра инхибиција на микроорганизмите во неутрална средина [113]. Според други анализи степенот на супституција (DS) кај дериватите на хитозан има влијание на антимикробната активност. Антимикробната активност на N-алкилирани деривати на хитозан (DS 30-40 %) кон *Escherichia coli* се зголемува со зголемување на pH од 5 и максимумот е околу pH 7,0-7,5 [115]. Овие анализи укажуват дека антимикробната активност не се должи само на позитивниот полнеж на амино групите. Спротивно на ова, речиси ништо не се знае за антимикробната активност на хитозанот во алкална средина.

Растворот на хитозан скалдиран на 25 °C има слична или послаба антимикробна активност во споредба со складирање на 4 ºC [116]. Целосната редукција на грам-негативната бактерија *Escherichia coli* на температура од 25 и 37 °C е постигната за време од 5 h и 1 h, соодветно [117]. При пониска температура (4 °C и 15 °C) бројот на *Escherichia coli* се намалува во првите 5 h, а потоа останува константен. При пониска температура, намалената антимикробна активност е како резултат на намалената интеракција помеѓу хитозанот и клетките.

Зголемената јонска јачина на растворот на хитозан ја зголемува неговата растворливост, а со тоа ја зголемува и антимикробната активност [113].

2.4. ТЕКСТИЛЕН МАТЕРИЈАЛ

Модерните биомедицински материјали имаат можност за комбинација на различни видови текстилни влакна со различни антимикробни средства. Текстилните материјали кои се користат во медицината, во зависност од потеклото на влакната и антимикробните средства, може да се класифицираат на природни (биоразградливи) и синтетички (бионеразградливи), а може да бидат во форма на влакна, филаменти, прамени, преѓи, плетенини, ткаенини или неткаен текстил. Текстилот за медицинска употреба треба да биде нетоксичен, антиалергенски, неканцероген со способност да се стерилизира без промена на неговите физичко-хемиски својства.

Интересот за биоразградливи биоматеријали кои имаат антимикробни својства бележи посебен пораст во изминатата деценија, од едноставна причина што не е неопходно нивно накнадно отстранување од организмот. Тие се разложуваат под дејство на ензимите присутни во организмот (биоразградливи полимери) или други хемиски соединенија во самите телесни течности (биоапсорбирани полимери). Нивна основна предност во однос полимерите кои не се биоразградливи е тоа што немаат реакција на туѓо тело со организмот и имаат способност да го регенерираат ткивото.

Целулозата е најзастапен природен биополимер и е еден од основните полимери за производството на текстилните материјали кои се применуваат во медицината. Текстилот во секторот здравство и хигиена главно се изработува од памук и вискоза (ткаенини, плетенини или неткаен текстил) кои се изградени од целулоза.

2.4.1. ПАМУК

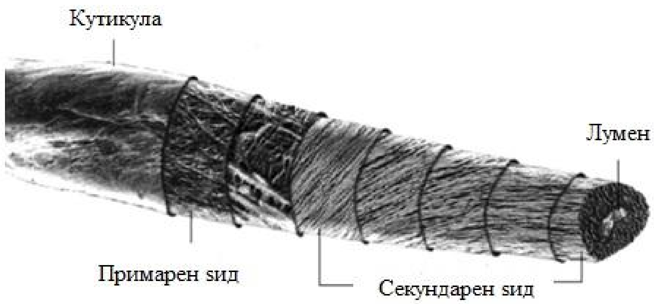
Памукот претставува едно од најважните природни влакна во светски рамки, а неговиот удел на пазарот е 75 % од сите природни влакна [118]. Тој е најчиста форма на целулоза и припаѓа на групата влакно од семе, од видот Gossypium. Во развојот на влакната се разликуваат период на раст и период на созревање. Во првиот период влакната растат по должина, при што се создава примарниот ѕид. Во периодот на созревање, влакното се исполнува со целулоза. Памукот во светот се одгледува во многу земји (Египет, Индија, Судан, САД и др.).

2.4.1.1. СОСТАВ НА ПАМУК

Памучното влакно е едноклеточно целулозно влакно кое припаѓа на групата растителни влакна од семе. Напречниот пресек на памучното влакно е во вид на зрно грав.

Ваквиот напречен пресек дозволува различна ориентација и организација на структурата на влакното, а со тоа и различно однесување при бабрење и пристапност на реагенси.

Памучното влакно, гледајќи од надвор кон внатре, е составено од кутикула, примарен, секундарен, терциерен ѕид и лумен (**Слика 8**).



Слика 8. Структурни елементи на памук

Кутикулата (со дебелина од 250 nm) претставува надворешен аморфен слој од влакното кој главно содржи восоци, пектини и протеини. Овие специфични супстанции имаат заштитна улога во текот на растот и развојот на памукот, но при мокрите доработки му даваат хидрофобни својства. Процентуалниот состав на кутикулата е 17,4 % восоци, 19,6 % пектини и 30,4 % протеини [119].

Примарниот ѕид (со дебелина од 500 nm) содржи најмалку 50 % целулоза, 12 % пектини и протеини, 7 % восоци и 14 % други компоненти [120]. Целулозата во примарниот ѕид е во вид на макрофибрили испреплетени во мрежа, лево и десно во однос на оската на влакното под агол од 70 ^{o}, натопени во смеса од пектини и протеини.

Секундарниот ѕид (со дебелина од 4000 до 5000 nm) се карактеризира со концентрични слоеви од целулозни макрофибрили во спирална форма со различни агли и различна ориентација во однос на оската на влакното. Секундарниот ѕид е составен од целулоза со кристаличност до 70 %.

Процентот на нецелулозните компоненти во кутикулата и примарниот ѕид (восоци, пектини и протеини) варира од видот на памукот, климатските услови и условите на одгледување.

Восоците (околу 1 % од вкупната маса на памучното влакно) се сложена маса составена од високомолекуларни монохидроксилни алкохоли и нивни етри, виши масни киселини и нивни естри, цврсти јаглеводороди и некои инертни материи [121]. Според способноста да се сапунифицираат, восоците се делат на восоци што можат (40 %) и восоци што не можат да се сапунифицираат (60 %) [122].

Во групата на восоци што се сапунифицираат спаѓаат вишите масни киселини во слободна или естерифицирана состојба, како што се: палметинската $C_{15}H_{31}COOH$, стеаринската $C_{17}H_{35}COOH$ и олеинската $C_{17}H_{33}COOH$ киселина. Овие масни киселини и нивните естерифицирани форми при обработка со NaOH се хидролизираат до натриумови соли на масни киселини и алкохоли и лесно се отстрануваат од површината на памучното влакно.

Во групата на восоци кои не се спунифицираат спаѓаат:

- високомолекуларните монохидроксилни алкохоли (C_{23}-C_{24}) како што се: n-триаконтанол $C_{30}H_{61}OH$, госипол $C_{30}H_{29}OH$, монтанол $C_{28}H_{57}OH$, церол $C_{26}H_{53}OH$ [122];
- глицерол естерифициран со масни киселини и
- заситени и незаситени јаглеводороди со состав $C_{27}H_{56}$, $C_{30}H_{60}$, $C_{31}H_{64}$, $C_{32}H_{66}$.

Восоците кои не се сапунифицираат, не се раствараат во вода, но се екстрахираат во органски растворувачи [121]. Растителните восоци имаат температура на топење од 60 до 80 ^{o}C и во таква состојба лесно се емулгираат во алкална средина во присуство на површински активни супстанции и се отстрануваат од површината на влакното.

Пектини. Нивната содржина е околу 1,3 % од вкупната маса на памучното влакно. Тие претставуваат полимери кои по хемиски состав се полисахариди и се составени од линеарен и разгранет дел. Линеарниот дел претставува полигалакуронска киселина која се добива со α-(1,4)-поврзување на D-галактуронската киселина. Разгранетите делови претставуваат полимери од рамнопиранозни остатоци и се поврзани со линеарната полигалатуронска верига со α-(1,2)-поврзување. Овој разгранет дел може да биде составен од 1 до 20 остатоци на D-ксилоза, L-фруктоза, L-арабиноза или D-галактоза [123]. Незначителен дел од карбоксилните групи во полигалактуронската киселина се естерифицирани, а поголемиот дел се неутрализирани со јони на калциум и магнезиум.

Растворливоста на пектините зависи од нивната молекуларна маса и присуството на карбоксилни и метоксилирани групи. Со зголемување на бројот на метоксилирани карбоксилни групи се намалува бројот на интермолекуларни водородни врски помеѓу полигалактуронската киселина и се зголемува растворливоста на пектините.

Се уште нема доволно информации за дистрибуцијата на супстанциите кои содржат азот во кутикулата и примарниот ѕид, иако протеините се најзастапени во кутикулата

Распределбата на нецелулозните компоненти во кутикулата се уште не е доволно разјаснета, но се претпоставуваат неколку можни структури [121]:

- восоците на површината по кој следат протеините и на крај пектините;
- восоците на површината а под овој слој смеса од протеини и пектини;
- восоците на површината, потоа смеса од протеини и пектини во кој пектините претставуваат природен лепак помеѓу целулозата и восокот, со изразени микропори на површината на восокот.

2.4.1.2. СТРУКТУРА НА ПАМУК

2.4.1.2.1. МОЛЕКУЛАРНА СТРУКТУРА

Целулозата претставува синдиотактичен стереорегуларен природен полимер кој се добива со поликондензација на 1,4-β-D глукопиранозни прстени поврзани со 1,4-β-D глукозидни врски, во кој пиранозните прстени се наоѓаат во транс конформација (**Слика 9**).

Во глукопиранозниот прстен се наоѓаат три хидроксилни групи, една примарна (на C-6) и две секундарни (на C-2 и C-3 атом). Секундарните групи покажуваат кисел карактер и дисоцираат до одреден степен. Од тие причини целулозата до одреден степен може да се разгледува како поликиселина со многу слаб кисел карактер. Таа реагира со супстанции со базен карактер, ги атсорбира и е стабилна во нивно присуство на високи температури.

Според просторниот распоред, конформацијата на основната единка и обликот на макромолекулата, целулозата спаѓа во полукрути полимери. Основните причини за нејзината крутост се цикличната структура на нејзината основна единка и јаките поларни хидроксилни групи. Глукопиранозниот прстен може да завземе осум енергетски поволни конформациони положби на “столица” и “када”, кои може да влијаат на реактивната способност на хидроксилните групи и на поликристалната структура на целулозата. 1,4-β-

D глукозидната врска го одредува линеарното простирање на макромолекулата, нејзината конформација и свиеноста околу оската на симетрија.

Степенот на полимеризација (DP) кај целулозата варира во зависност од изворот на нативната целулоза и се движи до 14000.

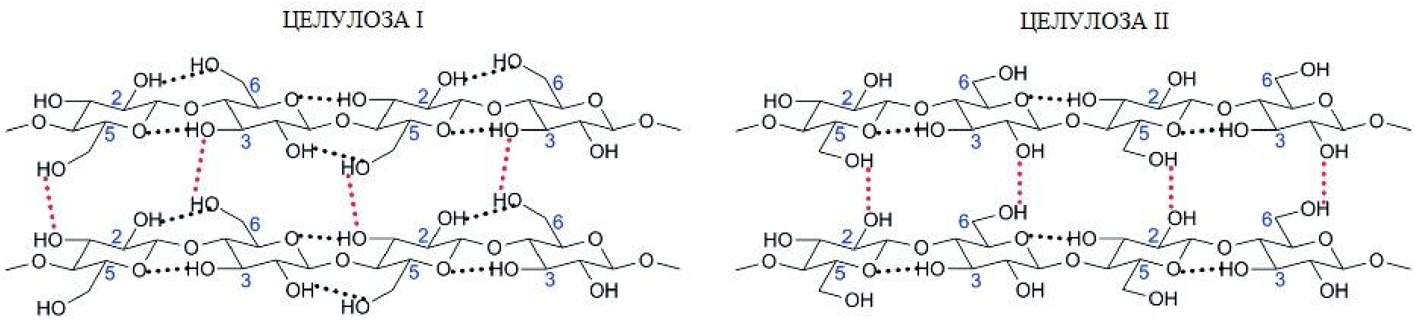
2.4.1.2.2. НАДМОЛЕКУЛАРНА СТРУКТУРА НА ЦЕЛУЛОЗАТА

Целулозата во памучното влакно се карактеризира со фибриларна структура. Основна единка на фибрилите е елементраниот фибрил или елементарниот кристалит. Овој основен елемент го два концептот на “кристален фибрил” за фината структура на памучното влакно. Со поврзување на елементарните фибрили се добиваат микрофобрилите кои со агрегирање градат ресест фибрил од чиј крај штрчат молекулите на целулозата во вид на реси и претставува надмолекуларна форма широко прифатена за целулозата. Повеќето вакви фибрили го градат памучното влакно.

Современите испитувања покажале висока ориентација на макромолекулите и висок степен на среденост на надмолекуларната структура (степен на кристаличност поголем од 60 %). Разликите во среденоста во внатрешноста на надмолекуларната структура се поврзани со периодична измена на среденостите по должина на памучното влакно, кои се јавуваат на површината на фибрилите во облик на мали подрачја со намалена среденост. Кристално-фибриларната теорија ги дефинира како слаби места или слаби зони. Овие слаби места имаат одлучувачко влијание на механичките и физичко-хемиските својства на памукот. Тие во добра мера ги одредуваат реактивноста и сорпционите својства, затоа што во текот на различните процеси во нив започнува реакцијата. Главно, таквите реакции се одвиваат на површината на фибрилите и во системот на пори и капилари.

По фазен состав целулозата не е еднородна и се состои од подрачја со помал и поголем степен на среденост. Средените подрачја имаат кристална или близу до кристална структура, а помалку средените се смета дека се аморфни. Се разликуваат: кристална структура на нативната целулоза (целулоза I) и кристална структура на регенерираната целулоза, целулоза II, III, IV и V, кои се добиваат со модификација на нативната целулоза. За текстилната индустрија значајни се целулозата I и целулозата II.

Конформационата положба на CH_2-OH групата овозможува создавање на интра- и интер- молекуларни врски во два правца (**Слика 9**). Целулозата I има две интрамолекуларни водородни поврзувања помеѓу O(5) .... HO(3) и O(6) .... HO(2) и интермолекуларно водородно поврзување O(3) ... HO(6). Интермолекуларната водородна врска O(6) ...HO(3) се гради помеѓу две соседни вериги кои се наоѓаат во иста рамнина.



Слика 9. Интрамолекуларно и интермолекуларно водородно поврзување кај целулоза I во и помеѓу рамнините

Целулоза II се добива со обработка на целулоза I во алкалија, со регенирање од раствор или со мерцеризирање на нативната целулоза I. Во двата случаи целулозата II настанува со кинење на водородните врски од целулозата I и рекристализација, така што целулозата II е термодинамички постабилна од нативната целулоза. Зголемената стабилност се објаснува со ослободување на енергија во процесот на создавање целулозата II, кое е проследено со зголемување на ентропијата. Тоа укажува на помал степен на средeност на кристалната структура на целулоза II во однос на целулоза I и е последица на антипаралелното ориентирање на макромолекулите кои се наоѓаат во соседните паралелни рамнини (**Слика 9**). Системот на водородни врски во целулоза II е покомплексен што се докажува со термодинамичката стабилност и иреверзибилност на промената целулоза II во целулоза I.

Целулозата II има интрамолекуларно водородно поврзување O(5)...HO(3) и интермолекуларни водородни врски O(2)...HO(6) помеѓу веригите од аглите и O(3)...HO(6) помеѓу централните вериги во решетките. Освен интермолекуларно поврзување помеѓу веригите во една рамнина се појавува и интермолекуларно водородно поврзување помеѓу веригите во две соседни рамнини. Како резултат на ширењето на кристалната решетка веригите се искривуваат за одреден агол, доаѓа до приближување на веригите од две соседни рамнини кои се поврзуваат со водородни врски O(2) (централна верига)....HO(2).

2.4.1.3. СВОЈСТВА НА ПАМУКОТ

Својствата на памукот се карактеризираат со истите показатели како и својствата на други влакна, од кои најзначајни се физичко-хемиските [124].

2.4.1.3.1. ФИЗИЧКО-ХЕМИСКИ СВОЈСТВА

Физички својства се:

- **должина** на памукот е од 10-56 mm. Должината на линтерсот е под 10 mm.
- **финост,** односно должинска маса на памукот се движи од 1-4 dtex.
- **сјајот** зависи од структурата на кутикулата и содржината на восоци. Грубиот памук нема сјај.
- **јачина на кинење** во сува состојба се движи од 15-50 cN/tex, а јачината во мокра состојба изнесува 100-110 % од оваа вредност.
- **еластичноста** се движи од 5-10 %. Издолжувањето на памукот во мокра состојба е поголемо.
- **релативна влажност** има 8,5 %
- **специфична густина** има 1,54 g/cm^2

Хемиски својства се:

Натопување и бабрење. Целулозата има способност да бабри во вода и водени раствори или во органски растворувачи. Бабрењето на целулозните влакна во вода е интермицеларно. Бабрењето во органски растворувачи е послабо во споредба со водата и е пропорционално со поларноста на течноста. Интер- и интракристалиничното бабрење може да биде ограничено и неограничено. Бабрењето во нормални алкохоли се намалува со зголемување на нивната молекуларна маса, а неполарните јаглеводороди воопшто не предизвикуваат бабрење. Бабрењето во бензол е незначително.

Ограничено бабрење се постигнува при максимална апсорбирана количина на раствор или растворувач (пример памук во раствор на 18 % NaOH).

Неограниченото бабрење се постигнува кога целулозата постепено преминува во диспергирана форма или конечно во раствор (пример Schweizer-ов реагенс). Притоа се кинат интермолекуарните врски на кое се должи меѓусебното поврзување на веригите. Како резултат на тоа доаѓа до разделување на веригите до тој степен што кохезијата помеѓу нив станува минимална или потполно незначителна, и постепено растворање на целулозата во растворувачот.

Влијание на киселини. Памукот е отпорен на ладни разредени киселини, а под дејства на топли и концентрирани киселини се создава хидроцелулоза. При делумна хидролиза се кинат глукозидните врски создавајќи кратки олигомери, а при потполна хидролиза се создава глукоза.

При секое кинење на една глукозидна (ацетална) врска под дејство на киселина се создава нова редуктивна, хемиацетална група и нова хидроксилна група на С-4 атом од глукопиранозната единка од другата страна на прекинатата глукозидна врска. Реакцијата на хидролиза е топохемиска реакција, во која киселината најпрво дејствува на површинските слоеви од влакната, потоа на внатрешните, пред се аморфните.

Влијание на алкалии. Разредени алкални раствори на собна температура не ја оштетуваат целулозата, но предизвикуваат структурни и низа хемиски и физичко-хемиски промени. Со зголемување на температурата постојат услови за активно дејство на кислородот од воздухот на целулозата, а алкалната средина има улога на катализатор. Под дејство на алкалија се добива алкална целулоза. Таа може да постои во два облика во зависност од тоа дали целулозата при реакцијата ќе се однесува како алкохол и ќе гради алкохолат односно Na-сол на целулозата или под дејство на алкалија ќе се образува алкална целулоза како молекуларно или адитивно соединение.

Физичко-хемиските процеси кои се одвиваат во алкална средина, се последица на интензивното бабрење и делумното растворање на нискомолекуларните фракции. Степенот на бабрење на целулозата во голема мера е определен од температурата и концентрацијата на алкалија. Под влијание на алкалија со концентрација до 10 % доаѓа до интермицеларно бабрење, до 18 % доаѓа до интрамицеларно, додека при поголеми концентрации од 30 % доаѓа до собирање на влакното. Под влијание на водени раствори на алкалија, дисоцираните молекули на алкалија продираат прво во аморфните подрачја, а со пораст на концентрацијата над 12 % и во кристалните. При тоа доаѓа до рушење на структурата на целулоза I и се гради целулоза II. Mercer утврдил дека обработката на памукот со алкалија предизвикува собирање на влакната, зголемување на механичките својства, зголемена способноста за апсорпција на боја, зголемен сјај и др. [125].

Влијание на оксидациони средства. Под влијание на оксидациони средства (типот и условите, температура, pH) се добива оксицелулоза со карбоксилни или алдехидни групи.

Влијание на микроорганизми. Памукот нема добри постојаност на микроорганизми и под нивно влијание се разложува до биомаса. За да се подобри постојаноста на микроорганизми се врши третирање на памукот со биолошки активни соединенија.

2.5. ПОВРЗУВАЊЕ НА ХИТОЗАНОТ СО ЦЕЛУЛОЗАТА

Целулозата и хитозанот како најраспростанети полисахариди во природата претставуваат потенцијална суровина за развој на биоактивен текстилен материјал со антимикробни својства.

Можни постапки за хемиско поврзување на хитозанот со текстилните материјали се третирање со хитозан во комбинација со предкондензати кои образуваат смоли или реактанти кои се способни да се вмрежат со целулозата [126], капсулација на хитозанот во микро и нано капсули и директно поврзување на хитозанот од раствор со водородни, јонски или хемиски врски [95]. Постапката за поврзување на хитозанот со претконднзати, или реактанти има ограничена примена поради нивната токсичноста и намалување на физичко-механичките и комфорни својства на текстилните материјали. Капсулацијата е нова постапка, се уште во развој, која бара долготраен и макотрпен процес на создавање микро- и нано-капсули.

Поврзувањето на хитозанот од раствор со водородни, јонски или ковалентни врски се врши помеѓу амино и водородните врски од хитозанот со хидроксилните, карбоксилните и алдехидните групи кои може да ги имаат целулозните текстилни материјали. Иако се очекува различно поврзаниот хитозан да има различна антимикробна активност, одредени прелиминарни испитувања покажале дека активноста на различно нанесениот хитозан е слична [127,128]. Од досегашните испитувања скоро и да не постојат испитувања на постојаноста на перење на текстилниот материјал во зависност од типот на врска помеѓу хитозанот со текстилните целулозни материјали [127-137].

2.5.1. ТИП НА ПОВРЗУВАЊЕ (РЕВЕРЗИБИЛНО И ИРЕВЕРЗИБИЛНО)

Поврзувањето на хитозанот со површината на целулозата може да биде [138]:

- реверзибилно поврзување што овозможува ослободување на хитозанот од површината на текстилот во околината, и
- иреверзибилно поврзување што овозможува присутност на хитозанот на површината на текстилот во подолг период на употреба и перење на текстилниот материјал.

Реверзибилно врзаниот хитозан со целулозата е атсорпбиран на површината на текстилниот материјал и поврзан со водородни врски; или атсорбиран хитозан капсулиран во микро или нано капсули [139].

Иреверзибилно поврзаниот хитозан е постојан на повеќекратно перење. Иреверзибилното поврзување настанува помеѓу карбоксилните или алдехидните групи на површината на текстилниот материјал со амино групите од хитозанот со јонски или ковалентни врски. Постапките за третман на текстилот со хитозан, за постигнување постојана антимикробна активност, треба да задоволат два услова:

- задоволителна количина на врзувачки места на површината на текстилниот материјал со кои хитозанот ќе може да се поврзе со стабилни јонски или ковалентни врски, и во исто време и
- задоволителна количина на слободни амино групи во хитозанот кои ќе бидат носители на антимикробните својства.

Погодна постапка за активација на целулозата за иреверзибилно поврзување на хитозанот е оксидација со различни оксидациони средства кои создаваат алдехидни или карбоксилни групи на површината на текстилниот материјал.

2.5.2. ТИП НА ВРСКИ И УСЛОВИ ЗА НИВНО ФОРМИРАЊЕ

Поврзувањето помеѓу хитозанот и целулозата, условите на работа и однесувањето на целулозата и хитозанот во текот на добивање и употреба се истражувани во повеќе студии.

Истражувањата, генерално, покажуваат дека поврзувањата на хитозанот со целулозата се со Van der Waals-ови, водородни, јонски или ковалентни врски [126,129,140-142], за чие формирање се неопходни посебни услови и подготовка на целулозата бидејќи полнежот, растворливоста и реактивноста на хитозанот се pH зависни. Поврзувањето на целулозата со хитозан при pH < 6,5 може да биде со Van der Waals-ови, водородни, јонски и ковалентни врски, а при pH > 6,5 со Van der Waals-ови и водородни врски. На овој начин типот на формирани врски може да има значително влијание на прореагираните амино групи, а со тоа и на активноста на антимикробниот текстил.

Поврзувањето на хитозан од раствор (pH < 6,5) е следен преку атсорпција на хитозан на триметилсилил целулоза како модел за следење на атсорпцијата. Забележано е дека хитозанот од раствор се поврзува со Van der Waals-ови и водородни врски помеѓу недисоцираните карбоксилни групи од целулозата и потполно протонизираните амино групи од хитозанот при pH 2. Сличен феномен е добиен и кај памукот при pH 3,6. Поврзувањето на хитозан од раствор со триметилсилил целулоза при pH 4-6,5 се врши со јонски врски помеѓу дисоцираните карбоксилни групи од целулозата и протонизираните амино групи од хитозанот. Поврзувањето на хитозанот од колоиден раствор (pH > 6,5) со триметилсилил целулозата е со Van der Waals-ови и водородни врски [140].

Освен поврзување со Van der Waals-ови, водородни и јонски врски, поврзувањето на хитозанот со целулозата можат да биде и со ковалентни имински врски. Поврзувањето на хитозан од раствор (pH < 6,5) со памук со ковалентни врски е pH зависна реакција и се одвива помеѓу алдехидните групи од памукот и амино групите од хитозанот при pH 4-5 [143].

2.5.2.1. ВЛИЈАНИЕ НА СВОЈСТВАТА НА ХИТОЗАН НА ПОВРЗУВАЊЕТО СО ЦЕЛУЛОЗАТА

Двата важни параметри кои влијаат на физичко-хемиските својства на хитозанот се DD и MM. DD влијае на константата на дисоцијација (*pKa*) на хитозанот и неговата растворливост.

При DD < 40 %, хитозанот е нерастворлив во вода како резултат на големиот број на водородни врски помеѓу хидроксилните и амино групи и хидрофобните интеракции кои се резултат на присуството на метил групите од N-ацетил-D-глукозаминските единки, GlcNAc ($C_8H_{13}NO_5$) [145].

При DD ≥ 40 %, хитозанот е растворлив во разредени киселини. Протонизацијата на амино групите од глукозаминските единки допринесува за кинење на водородните врски, солватација на катјонските места а потоа и солубилизација на хитозанот кога балансот помеѓу интеракциите растворувач-полимер и полимер-полимер стануваат поволни. При DD > 40 %, хитозанот е растворлив во раствори на киселини во зависност од pH. Намалувањето на DD од 100 до 40 % води до зголемување на pH во која хитозанот е растворлив. Ова е резултат на зголемувањето на *pKa* со намалување на DD и зголемување на крутоста на полимерната верига со намалување на DD. Поголем DD на хитозанот, поголема количина на слободни амино групи ($-NH_2$) кои при протонизирање стануваат катјонски амино групи ($-NH_3^+$) со што даваат позитивен полнеж на површината. Оваа поликатјонска природа се очекува да ја зголеми интеракцијата помеѓу површината на хитозанот и полнежот на целулозата, а со тоа хитозанот со поголем DD ќе има поголема реактивност и поголемо поврзување со целулозата.

DD има влијание на поврзувањето и преку конформациите на веригите. Хитозан со DD поголемо од 80 % има исправени вериги како резултат на предоминантните електростатски одбивни сили помеѓу протонизираните амино групи. При DD помеѓу 50 и 80 % ефектот на ацетил групата станува доминантен, предизвикувајќи јаки интермолекуларни водородни врски и зголемени странични пречки на ацетиламидните групи во споредба со амино групите. Ова ја ограничува флексибилноста на веригите во хитозанот и ја зголемува нивната крутост. Со намалување на DD под 50 % полимерот почнува да се агрегира, што ја зголемува концентрацијата на полимерни агломерати на површината при негова атсорпција.

Молекуларната маса на хитозанот исто така има влијание на реактивноста на хитозанот. Молекуларната маса е важна за физичко-хемиските својства на хитозанот.

Големината и конформациите на веригите на хитозанот имаат влијание на реактивноста а со тоа и на антимикробната активност. Мобилноста, привлечноста и јонските интеракции на малите вериги се полесни во споредба со големите, што ја олеснуваат адаптацијата на издолжената конформација и ефективното поврзување со функционалните групи од површината на целулозата.

Во случај на електростатски интеракции помеѓу полиелектролитот, хитозанот со голема молекуларна маса резултира во поголем степен на заплетканост, што дава цврст комплекс [146]. Со намалување на молекуларната маса на хитозанот, заплетканоста на веригите што учествуваат во формирањето на комплексот се намалува, давајќи при тоа слаб комплекс. Хитозан со голема молекуларна маса води до поголема јачина како резултат на јаките интер-верижни поврзувања со водородни врски, што исто така резултира и со слаба растворливост и реактивност со целулозата.

Реакцијата помеѓу хитозанот и целулозата зависи од повеќе фактори вклучувајќи ги покрај DD, MM, константата на дисоцијација (*pKa*), конформациите на вергите и pH на растворот, температурата и јонската јачина на растворот.

Со промена на јонската јачина на растворот, со додавање на сол во растворот на хитозан, делумно се инхибираат одбивните сили помеѓу дисоцираните групи во веригите, а со тоа се намалува и крутоста на веригите.

Поврзувањето на хитозанот на површината на целулозата може да се оптимизира преку точно комбинирање на времето на третирање, концентрацијата, температурата и pH. Оптимизацијата на овие параметри е неопходна затоа што ковалентното или јонското поврзување на хитозанот со целулозата се одвиваат при различни услови.

2.6. МОДИФИКАЦИЈА НА ЦЕЛУЛОЗАТА ЗА ПОВРЗУВАЊЕ СО ХИТОЗАН

Добивањето на антимикробни текстилни материјали вклучува површинска модификација и функционализација на целулозата со соодветни хемикалии. Целулозата може да се модифицира на различни начини со цел да се добијат различни целулозни структури кои што ќе имаат големо влијание на крајните физичко-хемиски својства како што се растворливоста, бабрењето, јачината на кинење, атсорпцијата, реактивноста, или да се обезбедат функционални групи за реакција со други хемикалии.

Модификација може да се врши со физички или хемиски методи. Физичките методи се термички третман, третман со плазма, ласер или корона и др. Хемиските методи се поделени на хемиска модификација со хемикалии за да се создадат нови функционални групи на целулозата или нанесување на хемикалии (биополимери) на површината на текстилниот производ. Хемиската модификација за воведување нови функционални групи се врши со оксидација, со ензими, мерцеризација, естерификација, калем кополимеризација и др. [147].

Целулозата во природна состојба и хитозанот може да се поврзат меѓу себе и да градат водородни врски кои не се доволни за добивање антимикробен текстил кој ќе има добри употребни својства. За таа цел целулозата се модифицира со одредени хемикалии за да се создадат нови групи кои, со хитозанот, ќе градат јонски или ковалентни врски.

Најчесто користена постапка за создавање функционални групи кај целулозата е оксидацијата, која, во досегашните истражувања е изведена на памучни материјали кои претходно се подготвени во ригорозни услови, како што е алкално изварување и белење со високи конецнтрации на NaOH и H_2O_2 [131,148-150]. Досега не се направени истражувања како влијаат еколошките обработки со ензими (кои ја штитат структурата на влакното и се еколошки поволни) на оксидацијата на памукот.

Нашите претходни истражувања укажуваат дека преостанатите нецелулозни компоненти по различните ензимски обработки имаат значајно влијание на полнежот на површината на влакната и својствата на памучното влакно [151,152].

Овие истражувања покажаа дека при оксидацијата на памукот, задолжително мора да се води сметка на фазите на подготовка на памучните материјали за оксидација, затоа што тие може да имаат значително влијание на содржината на новосоздадени функционални групи и на својствата на текстилните материјали.

2.6.1. ПРЕДОБРАБОТКА НА ПАМУКОТ ЗА ОКСИДАЦИЈА

Предобработката на памучните материјали ги опфаќа изварувањето (алкално или ензимско со алкална или кисела пектиназа), белењето или мерцеризирањето [131,148-150].

2.6.1.1. ИЗВАРУВАЊЕ

Изварувањето е постапка со која се отстрануваат нецелулозните компоненти од површината на памучното влакна, за да се подобри неговата хидрофилност и реактивност. Изварувањето се врши со алкалии или со ензими (пектинази).

Класичното алкално изварување на памукот се врши во 1-4 % раствор на алкалија на температура на вриење, во присуство на средство за натопување, средство за перење и комплексони. Под дејство на алкалијата влакното претрпува одредени физички промени, тоа бабри, со што се олеснуваат сите колоидно-хемиски процеси. Апсорбираниот NaOH ги сапунифицира сложените естери и врши неутрализација на масните киселини. При сапунификација доаѓа до создавање на натриумови соли на палметинска, олеинска и стеаринска киселина, сапуни кои вршат емулгирање на нерастворливите во вода виши акохоли и јаглеводороди со голем број јаглеродни атоми. Хидрофобниот карактер на памучното влакно го даваат восоците, Ca и Mg- пектатите и метоксилираната пектинска киселина. Протеините под дејство на врелиот алкален раствор хидролизираат до натриумови соли на аминокиселините. За време на класичното алкално изварување доаѓа до комплетно отстранување на кутикулата, но при тоа може да дојде и до оштетување на памукот кое е проследено со формирање оксицелулоза. При тоа се добива памук кој е комплетно исчистен од нецелулозни компоненти и лесно може да биде оштетен со оксидирањето.

Поради големиот број недостатоци на класичното алкално изварување, како што се високата количина на потрошена вода, големото биолошко и хемиско оптоварување на отпадните води, големата потрошувачка на енергија и оштетувањето на целулозата, рационално решение е ензимското изварување. Ензимите поради нивната специфична природа на дејство, ги отстрануваат нецелулозните компоненти на памукот, не ја оштетуваат целулозата, штедат енергија и се компатибилни со другите хемикалии , а отпадните води се двојно помалку загадени во споредба со отпадните води од класичното алкално изварување.

За време на ензимското изварување, како резултат на селективното дејство на ензимите, доаѓа до хидролиза на пектинот од кутикулата, а со тоа се овозможува отстранување на восоците, протеините и другите нецелулозни компоненти. Под влијание на механичкото дејство и хидролиза на пектините се кине врската восоци-целулоза и тие се отстрануваат од површината на влакното. За да се овозможи задржување на восоците во бањата се додаваат комплексони (EDTA). EDTA освен врзување на јоните на тешките метали, овозможува сапунификација и емулгирање на восоците во бањата за изварување. Најдобри ензими за изварување на памукот се пектиназите кои може да дејствуваат во слабо алкална или кисела средина. Умерените услови при работа и селективното дејство на ензимите ја модифицираат површината на памукот без негово оштетување [153].

2.6.1.2. МЕРЦЕРИЗАЦИЈА

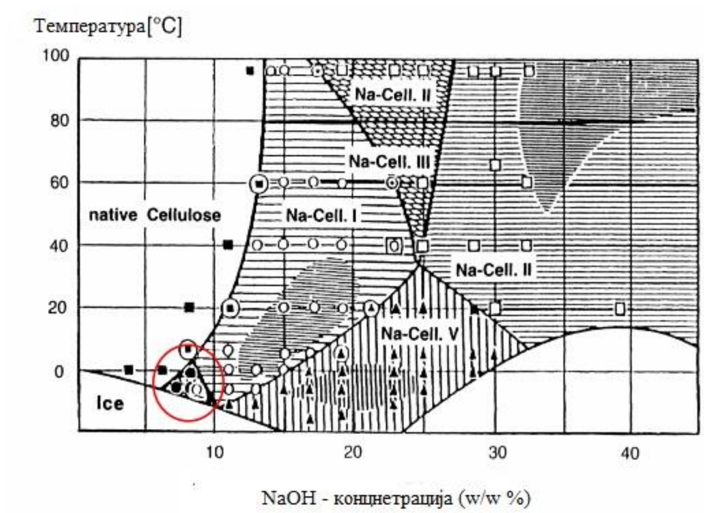
Мерцеризацијата е постапка за модификација на надмолекуларната структура на целулозата со цел да се подобри афинитетот кон бојата, хемиската реактивност, димензионата стабилност, јачината на кинење, сјајот и мазноста на влакната [154-156]. Мерцеризацијата се врши со 20-30 % NaOH на 20 ºC. За време на мерцеризацијата доаѓа до хемиски, физичко-хемиски и структурни промени на целулозата (**Слика 10**).

При дифузија на алкалијата влакното бабри, се разрушуваат старите и се формира нов систем на водородни врски, кој се должи на конформацијата на CH_2OH групите од елементарната единка. При тоа се менува надмолекуларната структура, целулозата I преминува во целулоза II, се намалува степенот на кристаличност, се зголемува порозноста, капиларноста и специфичната површина, а како резултат на бабрењето се намалува природната свиеност на памукот со менување на напречниот пресек од форма на грав во кружен напречен пресек. Целулозата II има поголема стабилност и помала среденост од целулоза I. Оваа структура е иреверзибилна. Најбитен параметар во целата постапка е степенот на бабрење на целулозата, а тој е во функција од концентрацијата на натриум хидроксидот.

Во текот на мерцеризирањето се јавуваат два вида напрегања, прво како резултат на силите на собирање наспроти на бабрењето, предизвикани во текот на апсорпцијата на алкалијата и второ, намерно внесено во текот на плакнењето на преѓите или ткаенините.

Степенот на мерцеризација зависи од бабрењето на влакното, кое зависи од концентрацијата на алкалија, температурата на третирање, степенот на полимеризација и изворот на целулоза, напрегањето во текот на мерцеризирањето, сушењето, типот на мерцеризирање и природата на материјалот.

Мерцеризацијата најчесто се изведува на памучни преѓи во вид на штрени во сува состојба. По мерцеризација, преѓите вообичаено се изваруваат, полубелат и бојат или белат и оптички белат.



Слика 10. Фазен дијаграм целулоза-NaOH во воден систем

2.6.2. ОКСИДАЦИЈА

Оксидацијата на целулозата е еден од методите за модификација и функционализација со која се создаваат функционални групи кои лесно се контролираат [157] со регулирање на концентрацијата на оксидансот, pH, температурата, времето на реакција како и состојбата на целулозата која стапува во реакција. Таа може да се изведе на примарните (C-6) или на секундарните (C-2 и C-3) хидроксилни групи и може да биде селективна и неселективна. Селективната оксидација се изведува со Na или K-перјодат, TEMPO, PINO и др.[143,148,158-161], а неселективната со $HClO_4$, пермангант, хипохлорит и водороден пероксид [148,162]. Под дејство на некои оксидациони средства и во зависност од pH на средината, оксидацијата на целулозата е ограничена на ОН групи на одредени места во молекулот.

Оксидационите средства може да ги модифицираат хидроксилните групи со или без кинење на глукозидната врска и отварање на глукопиранозниот прстен. Рекацијата на оксидација се одвива топохемиски на хетероген начин постепено по слоеви. Подлабоките слоеви на влакното може да претрпат помал степен на оксидација а уште подлабоките може да останат и потполно некоксидирани, освен доколку оксидационот средство има време да дејствува. Кога е висок степенот на деградација, влакното станува трошно, круто и лесно може да се претвори во прав.

Добиените оксицелулози служат како корисни супстрати за добивање на материјали базирани на целулоза кои може да атсорбираат хемикалии како метали, протеини, полимери и бои и се користат во медицината, прехранбената индустрија, козметичките производи, полимерните композити и апсорбенти на метали [158].

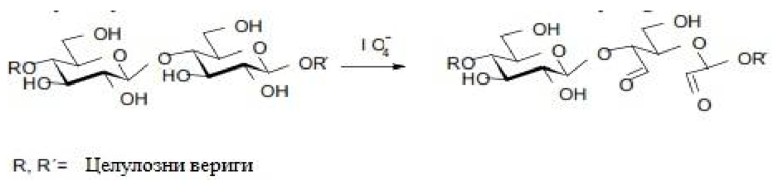
Оксидационите продукти на целулозата имаат широка примена во различни форми како листови, ленти, филмови, суспензии, пасти, текстилни материјали или гелови. Оксицелулозите може да се користат во форма на продукти нерастворливи во вода, сами или во комбинација со други материјали, како полимери, протеини, ензими, бои, пептиди итн. и нискомолекуларни продукти растворливи во вода, како полигалактоуронска киселина со повеќе од 90 % карбоксилни групи. Повеќе од 70 % карбоксилни групи се потребни за формирање на гелови, 18-21 % за хемостатски хирушки гази и 3-13 % за апсорбирачки конци со хемостатска активност [158,163].

Диалдехидната целулоза може да се користи за имобилизација на протеини, антибиотици или хормони [164].

2.6.2.1. СЕЛЕКТИВНА ОКСИДАЦИЈА

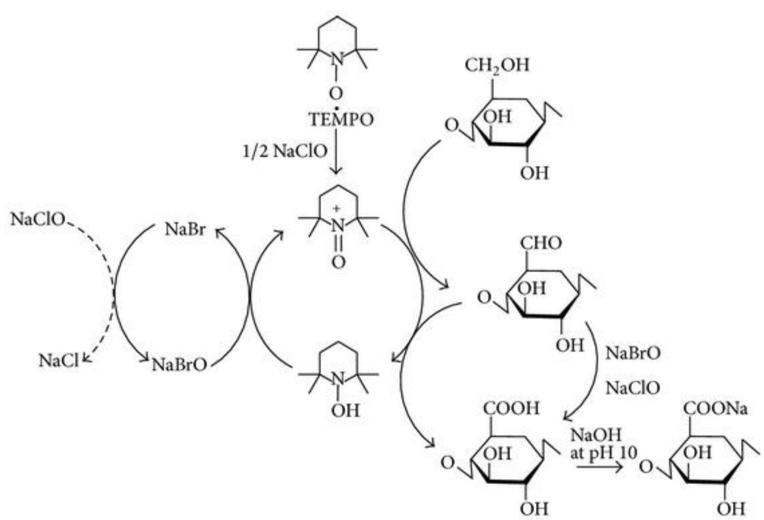
Селективна оксидација на целулозата најчесто се врши со натриум или калиум перјодат ($NaIO_4$, KIO_4) и 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO) нитроксил радикал.

Оксидацијата со перјодат е реакција со висока селективност за конверзија (преведување) на 2,3-дихидроксидните групи во алдехидни групи [165] (**Слика 11**) кои понатаму може да се конвертираат во карбоксилни [161]. Реакцијата протекува со формирање на алдехидни групи на C-2 и C-3 атом и истовремено кинење на C-C врската. Оксидиран памук со различна количина на алдехидни групи може да се подготви со оксидација на целулозата со перјодат со различна концентрација, време на третман на различни температури.



Слика 11. Оксидација на целулозата со перјодат

TEMPO (2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил) е растворлив во вода и стабилен нитроксил радикал кој се користи за селективна оксидација на примарните хидроксилни (C-6) групи до карбоксилни преку посредна фаза на алдехидни групи (**Слика 12**).



Слика 12. Механизам на TEMPO-оксидација на целулоза

Оксидациониот систем TEMPO/NaClO/NaBr за прв пат е применет на полисахариди растворливи во водени услови со NaClO како примарен оксиданс и катализатор NaBr при pH 9-11 [161,166], а како продукт е добиена полигалактуронска киселина. Нитороксил радикалот влијае на оксидацијата на хидроксилните групи до карбоксилни, додека хипобромидот што се создава *in situ* од хипохлоритот и бромидот ја врши понатамошната оксидација на алдехидните групи до карбоксилни. Реакцијата најчесто се врши во pH 10-11, но може и во неутрална средина. Полисахариди нерастворливи во вода како целулоза, скроб, хитин, хитозан исто така може да се оксидираат со системот NaClO/NaBr како систем за регенерација на нитросониум јонот ($TEMPO^+$) кој е актуелното оксидационо средство.

Оксидациониот системот TEMPO/NaClO/NaBr е главно истражуван на целулозна пулпа, додека на целулозни текстилни форми не се направени истражувања.

2.6.2.2. НЕСЕЛЕКТИВНА ОКСИДАЦИЈА

Оксидацијата на целулозата може да се врши со различни оксидациони средства, од кои најголем број се неселективни, пропратена со формирање на несакани странични продукти. Оксицелулозата за примена во медицината се добива со селективен процес на оксидација со различен степен на оксидација.

Од неодамна, перхлорната киселина се користи за неселективна оксидација на примарните хидроксилни групи во карбоксилни затоа што покажува одлична спопобност за оксидација без значително оштетување на целулозата [167].

2.7. ПОСТОЈАНОСТ НА АНТИМИКРОБНАТА АКТИВНОСТ НА ПАМУК ТРЕТИРАН СО ХИТОЗАН ПО ПЕРЕЊЕ

Стратегијата за заштита на текстилот од микробиолошко загадување го вклучува и процесот на перењето. Овој процес може да доведе до загуба на антимикробната активност како резултат на растворање на антимикробното средство во растворот за перење и/или негово механичко отстранување во текот на носењето или перењето[168,169]. Антимикробната активност на текстилните материјали продолжува додека концентрацијата на антимикробното средство не падне под минималната концентрација потребна за инхибиција или уништување на микроорганизмите. Под оваа концентрација, антимикробниот текстил ја губи антимикробната активност.

На пазарот обично се бара доработка со најмала активна концентрација на антимикробно средство и највисока постојаност на перење.

Хитозанот ја губи антимикробна активност во алкална средина како резултат на загубата на катјонската природа на амино групите [170,171] и ниската постојаност на перење како резултат на слабите поврзувања со памукот [172].

2.8. ЦЕЛИ НА ДОКТОРАТОТ

Од горе кажаното може да се заклучи дека главен проблем кој треба да се реши за користење на хитозанот како средство за добивање антимикробен текстилен материјал е да се нанесе доволна количина хитозан, кој треба да биде поврзана со текстилниот материјал со стабилни врски кои ќе ја зголемат постојаноста на перење. При тоа треба да се користат еколошки постапки на подготовка на текстилниот материјал кои ќе бидат економски и еколошки прифатливи.

Целта на докторската дисертација е добивање еколошки памучни биоактивни материјали на база на хитозан преку менување на постапката на подготовка и оксидација (со што се внесува различен тип и количина на функционални групи) со цел негово поврзување со целулозата со различни врски.

Предмет на истражувањата во рамките на докторската дисертација се:

- Влијание на типот на подготовка, како што се ензимското изварување со алкална и кисела пектиназа, на создадените функционални групи на памукот;
- Влијание на редоследот на подготовката, изварување-мерцеризирање или мерцеризирање-изварување, на типот и содржината на функционални групи на памукот;
- Влијание на концентрацијата и времето на оксидација со KIO_4 врз количината на новосоздадени функционални групи;
- Влијание на концентрацијата, молекуларната маса на хитозанот и постапката на негово нанесување на памукот врз антимикробната активност пред и после перење и
- Влијание на типот и количината на функционални групи кај оксицелулозата врз антимикробната активност пред и после перење.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

3.1. ОПИС НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

Добивањето еколошки памучни биоактивни материјали со антимикробни својства е изведено со нанесување хитозан на еколошки подготвени и оксидирани памучни преѓи во три етапи:

Во првата етапа е изведена оксидација на памучна преѓа и добивање алдехидна и карбоксилна оксицелулоза со низок, среден и висок степен на оксидација. Користени се ригорозно изварувани и белени памучни преѓи за да се избегне влијанието на нецелулозните компоненти врз степенот на оксидација. Варирани се концентрацијата и времето на третман со калиум перјодат за добивање различна количина алдехидни групи кои се конвертирани до карбоксилни со натриум хлорит. На вака подготвените памучни преѓи следени се количината на алдехидни и карбоксилни групи, промените на површината на памукот, неговите електрокинетички својства и степенот на оштетување.

Во втората етапа, на алдехидна и карбоксилна оксицелулоза е нанесен хитозанот. Дефинирани се оптималната концентрација на хитозан и постапката за нанесување, а следени се и влијанието на типот на оксицелулоза, степенот на оксидација, молекуларната маса на хитозанот и перењето врз антимикробната активност на антимикробниот текстилен материјал.

Во третата етапа испитувано е влијанието на предобработката на материјалот врз степенот на оксидација и врз антимикробната активност на добиениот антимикробен текстилен материјал. За ова испитување се користени оптимизираните услови од испитувањата во претходните етапи. Користен е 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса, при pH 4-4,5, нанесен по постапката исцрпување-цедење со валјаци-плакнење-сушење (EFDR).

На вака подготвените антимикробни текстилни материјали следени се количината на нанесен хитозан, количината на слободни амино групи, антимикробните својства и механичките својства пред и после перење.

3.2. УПОТРЕБЕНИ МАТЕРИЈАЛИ И ХЕМИКАЛИИ

3.2.1. Користени материјали

Испитувањата се изведени на памучна двожична преѓа со должинска маса 30x2 tex и 330 завои/m произведени во VETEX AD Велес, Македонија.

3.2.2. Користени хемикалии

За модификација и оксидација на памучните преѓи употребени се хемикалиите дадени во **Табела 1**.

Табела 1. Употребени хемикалии за предобработка, оксидација и функционализација на памучните преѓи со хитозан и нивна анализа

Име	Примена
BioPrep 3000 L (Novozymes)	Ензимски препарат за изварување на база на алкална пектиназа
NS 29048 (Novozymes)	Ензимски препарат за изварување на база на кисела пектиназа
Subitol MEZ-N (CHT)	Средство за натопување
NaOH, p.a (Sigma-Aldrich)	Алкалија за алкално иварување и мерцеризирање
Na_3PO_4, p.a. (Sigma-Aldrich)	Пуфер за подесување на pH
CH_3COOH, глацијална, p.a. (Sigma-Aldrich)	Киселина
CH_3COONa, p.a., (Sigma-Aldrich)	Натриумова сол на оцетна кислеина
HCl, 35-37 %, (Sigma-Aldrich)	Киселина
EDTA, p.a. (Sigma-Aldrich)	Сексвестерно средство (комплексон)
Cotoblanc HTD-N (CHT)	Анјонактивно средство за перење
Kemonecer NI (KEMO)	Нејоногено средство за натопување
Subitol MEZ-N (CHT)	Средство за натопување
H_2O_2, 35 % (w/w), (Sigma-Aldrich)	Средство за белење
Na_2CO_3, p.a. (Merck)	Алкалија
KIO_4, p.a. (Merck)	Селективно оксидационо средство
2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO), p.a. (Sigma-Aldrich)	Селективно оксидационо средство
$NaClO_2$, p.a., (Sigma-Aldrich)	Селективно оксидационо средство
$HClO_4$, p.a. (Sigma-Aldrich)	Неселктивно оксидационо средство
Chitosan (LOW MOLECULAR WEIGHT), viscosity: 20-300 cP, 1 wt. % in 1 % CH_3COOH (25 ºC, Brookfield)(lit.), physical form: 75-85 % deacetilated, (Sigma-Aldrich)	Биополимер за антимикробна доработка на памук
Chitosan (MEDIUM MOLECULAR WEIGHT), viscosity: 20-800 cP, 1 wt. % in 1 % CH_3COOH (25 ºC, Brookfield)(lit.), physical form: 75-85 % deacetilated, (Sigma-Aldrich)	Биополимер за антимикробна доработка на памук
Chitosan (HIGH MOLECULAR WEIGHT), viscosity: 800-2 000 cP, 1 wt. % in 1 % CH_3COOH (25 ºC, Brookfield)(lit.), physical form: > 75 % deacetilated, (Sigma-Aldrich)	Биополимер за антимикробна доработка на памук
NaClO sodium solution (available chlorine 10-15 %), (Sigma-Aldrich)	Оксидационо средство
Siriuslichtblau FGG 200 % (C.I. 225)	Директна боја за одредување степен на чиста целулоза

Bezactiv Blau HE-RM, (CHT Group)	Реактивна боја за одредување степен на чиста целулоза
Oil Red (C.I 26125)	Боја за одредување восоци
Methylene Blue (C.I. 52015)	Катјонска боја за одредување пектини
Bemacid Blau 200 %, (CHT Group)	Кисела боја за одредување протеини
2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC), p.a., (Sigma-Aldrich)	Редукционо средство
KOH, p.a., (Sigma-Aldrich)	Алкалија
Glucose, p.a., (Sigma-Aldrich)	Шеќер
J_2, p.a., (Sigma-Aldrich)	Јод
$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$, p.a., (Sigma-Aldrich)	Редукцино средство
$Ca(CH_3COO)_2$, p.a., (Sigma-Aldrich)	Калциумова сол на оцетна киселина
NaCl, p.a., (Sigma-Aldrich)	Сол
NH_4Cl, p.a., (Sigma-Aldrich)	За подесување pH
NH_4OH, p.a., (Sigma-Aldrich)	За подесување pH
$Na_2SiO_{3,\ p.a.,}$ (Sigma-Aldrich)	Стабилизатор
C.I Acid Orange 7, p.a., (Sigma-Aldrich)	Кисела боја
Eriochrom black T (C.I. 14645)	Индикатор
Phenolphthalein (C.I. 764)	Индикатор
Staphylococcus aureus AATCC 29213	Бактериски сој за грам-позитивна бактерија
Escherichia coli AATCC 25922	Бактериски сој за грам-негативна бактерија
Microbiology Nutrient Broth, (Merck)	Стерилен хранителен бујон
Mueller-Hinton agar, (Merck)	Стерилен хранителен агар
Sodium chloride solution (0,9 %), (Sigma-Aldrich)	Стерилен физиолошки раствор

3.3. ПОСТАПКИ НА РАБОТА

3.3.1. ПОДГОТОВКА НА ПАМУКОТ ЗА ОКСИДАЦИЈА

Суровите и мерцеризираните памучни преѓи (во форма на штрени) изварувани се алкално и ензимски со алкална и кисела пектиназа во Ahiba Turbomat TM-6 уред за боење.

3.3.1.1. Алкално изварување и белење (ригорозни услови)

Алкално изварување во ригорозни услови изведено е во бања со модул 30:1, со 20 g/dm^3 NaOH, 2 cm^3/dm^3 Cotoblanc HTD-N (анјонактивно средство за перење) и 1 cm^3/dm^3 Kemonecer NI (нејоногено средство за натопување), на 100 °C за време од 90 min. По изварувањето, изведено е ригорозно белење во бања со модул 30:1, 6 cm^3/dm^3 H_2O_2 (35 %), 1 cm^3/dm^3 Kemonecer NI, 2 g/dm^3 Na_2SiO_3 при pH 11,2, на 95 °C 30 min. По изварувањето и белењето изведено е едно топло плакнење со дестилирана на 80 °C, 10 min, едно плакнење на 60 °C, 10 min и едно ладно плакнење на 20 °C, 10 min. По плакнењето, преѓите се сушени на собна температура.

3.3.1.2. Мерцеризирање

Мерцеризирањето е изведено во 23,5 % раствор на NaOH и 1 cm^3/dm^3 Subitol MEZ-N (средство за натопување) на JAEGLI уред за мерцеризирање на 18 °C. Потоа, штрените се истегнати до нивната почетна должина. По мерцеризирањето, изведено е едно топло плакнење со дестилирана на 80 °C, 1 min и едно ладно плакнење на 20 °C, 1 min. По плакнењето, преѓите се сушени на собна температура.

3.3.1.3. Алкално изварување

Алкалното изварување е изведено во бања со модул 16,6:1, со 3,2 g/dm^3 NaOH, 2 cm^3/dm^3 Cotoblanc HTD-N и 1 cm^3/dm^3 Kemonecer NI, на 100 °C за време од 60 min. По изварувањето, изведено е едно топло плакнење со дестилирана на 90 °C, 15 min, и едно ладно плакнење на 20 °C, 15 min. По плакнењето, преѓите се сушени на собна температура.

3.3.1.4. Ензимско изварување со алкална пектиназа

Ензимското изварување со алкална пектиназа изведено е во бања со модул 16,6:1, со 0,666 g/kg BioPrep 3000L, 0,15 g/dm^3 Na_3PO_4 (pH 9) и 1 cm^3/dm^3 Kemonecer NI, на 55 °C, 30 min. Потоа во бањата се додадени 0,4 g/dm^3 EDTA и температурата е зголемена на 90 °C 15 min, за да се изврши деактивација на ензимот. По изварувањето, изведено е едно топло плакнење со дестилирана на 90 °C, 10 min, едно плакнење на 70 °C, 10 min, и едно ладно плакнење на 20 °C, 10 min. По плакнењето, преѓите се сушени на собна температура.

3.3.1.5. Изварувањето со кисела пектиназа

Ензимското изварувањето со кисела пектиназа е изведено во бања со модул 16,6:1, со 0,625 g/kg NS 29048, во ацетатен пуфер pH 4 (0,5 cm^3/dm^3 CH_3COOH глац. и 0,5 g/dm^3 CH_3COONa) во присуство на 1 cm^3/dm^3 Kemonecer NI на 45 °C 30 min. Потоа во бањата се додадени 0,8 g/dm^3 EDTA и температурата е зголемена на 90 °C, 15 min, за да се изврши деактивација на ензимот. По изварувањето, изведено е едно топло плакнење со дестилирана на 90 °C, 10 min, едно плакнење на 70 °C, 10 min, и едно ладно плакнење на 20 °C, 10 min. По плакнењето, преѓите се сушени на собна температура.

Ознаките на третираните преѓи и должинските маси се дадени во **Табела 2**.

Табела 2. Ознаки и должинска маса на различно третирани памучни преѓи

Ознаки	Памучни преѓи	Должинска маса (tex)
R	Сурово	58,36
AB	Изварувано со NaOH и белено со H_2O_2 во ригорозни услови	57,98
SA	Изварувано со NaOH	58,10
SB	Изварувано со BioPrep 3000 L	59,39
SN	Изварувано со NS 29048	57,37
MSA	Мерцеризирано, изварувано со NaOH	58,35
MSB	Мерцеризирано, изварувано со BioPrep 3000 L	57,46
MSN	Мерцеризирано, изварувано со NS29048	58,52
SAM	Изварувано со NaOH, мерцеризирано	58,75
SBM	Изварувано со BioPrep 3000 L, мерцеризирано	59,71
SNM	Изварувано со NS 20948, мерцеризирано	57,80

3.3.2. ОКСИДАЦИЈА

3.3.2.1. Оксидација со калиум перјодат (KIO_4)

Оптимизација на параметрите за оксидација со калиум перјодат, како што се концентрацијата и времето на третман, изведена е во бања со модул 50:1 во ацетатен пуфер (pH 4-4,5), на 60 °C.

Користен е калиум перјодат со 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 и 1 g KIO_4/g целулоза, за време од 30, 60 и 120 min. По обработката преѓите се плакнети пет пати на 20 °C, 15 min и деминерализирани во бања со модул 50:1, со 0,2 M HCl, на 20 °C, 30 min. По деминерализацијата, изведени се пет плакнења на 20 °C, 10 min. По плакнењето, преѓите се сушени на собна температура.

3.3.2.2. Конверзија на алдехидните во карбоксилни групи со натриум хлорит ($NaClO_2$)

Конверзијата на алдехидните во карбоксилни групи [161] изведена е во бања со модул 30:1, со 0,905 g $NaClO_2$/g оксидиран памук во 1 M CH_3COOH, на 20 °C 12 h. По обработката преѓите се плакнети пет пати на 20 °C, 15 min и деминерализирани во бања со модул со 50:1, со 0,2 M HCl, на 20 °C, 30 min. По деминерализацијата, изведени се пет плакнења на 20 °C, 10 min. По плакнењето, преѓите се сушени на собна температура.

3.3.2.3. Оксидација со перхлорна киселина ($HClO_4$)

Оксидацијата со перхлорна киселина изведена е во бања со модул 35:1, со 1 M $HClO_4$, на 20 °C, 12 h. По обработката преѓите се плакнети пет пати на 20 °C, 15 min и деминерализирани во бања со модул со 50:1, со 0,2 M HCl, на 20 °C, 30 min. По деминерализацијата, изведени се пет плакнења на 20 °C, 10 min. По плакнењето, преѓите се сушени на собна температура.

3.3.3. АНТИМИКРОБНА ОБРАБОТКА СО ХИТОЗАН

3.3.3.1. Растворање на хитозан

Хитозанот се раствора во 1 % CH_3COOH на 60 ºC со константно мешање до целосно растворање.

3.3.3.2. Оптимизација на концентрацијата на хитозан

Оптимизацијата на концентрацијата на хитозан изведена е по постапката исцрпување-сушење-плакнење (EDR) со користење 0,2, 0,6 и 1 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса. Исцрпувањето е изведено во бања со модул 30:1 на 60 ºC, 2 h при pH 4-4,5. Третираните примероци се сушени на 60 ºC 12 h, плакнети пет пати на 20 ºC 10 min, а потоа се сушени на собна температура.

3.3.3.3. Оптимизација на постапката за нанесување на хитозан

Оптимизацијата на постапката за нанесување на хитозан е изведена менувајќи ги следните постапки:

- **исцрпување-цедење со валјаци-сушење-плакнење (EFDR)**

Исцрпувањето е изведено во бања со модул 30:1, во 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса при pH 4-4,5 на 60 ºC, 2 h. Потоа, примероците се цедени низ двовалјаци под притисок од 1,6 bar, сушени на 60 ºC, 12 h, плакнети пет пати на 20 ºC, 10 min, и на крај сушени на собна температура.

- **исцрпување-цедење со ваљаци-плакнење-сушење (EFRD)**

Исцрпувањето е изведено во бања со модул 30:1, во 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса при pH 4-4,5 на 60 ºC 2 h. Потоа, примероците се цедени низ двоваљаци под притисок од 1,6 bar, плакнети пет пати на 20 ºC, 10 min, и на крај сушени на собна температура.

- **исцрпување-сушење-плакнење (EDR)**

Исцрпувањето е изведено во бања со модул 30:1, во 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса при pH 4-4,5 на 60 ºC 2 h. Потоа, примероците се сушени на 60 ºC 12 h, плакнети пет пати на 20 ºC, 10 min, и на крај сушени на собна температура.

- **исцрпување-плакнење-сушење (ERD)**

Исцрпувањето е изведено во бања со модул 30:1, во 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса при pH 4-4,5 на 60 ºC 2 h. Потоа, примероците се плакнети пет пати на 20 ºC 10 min, и на крај сушени на собна температура.

3.3.3.4. Нанесување хитозан со различна молекуларна маса

Изборот на молекуларната маса на хитозанот за антимикробна доработка е изведена според постапката исцрпување-цедење со ваљаци-сушење-плакнење (EFDR).

Исцрпувањето е изведено во бања со модул 30:1, со 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала, средна и голема молекуларна маса при pH 4-4,5 на 60 ºC, 2 h. Потоа примероците се цедени под притисок од 1,6 bar, сушени на 60 ºC, 12 h, плакнети пет пати на 20 ºC, 10 min, и на крај сушени на собна температура.

3.4. ИСПИТУВАЊА И МЕТОДИ

3.4.1. Финост на преѓи

Финоста на преѓите е одредена според стандардот ASTM 1059. Добиената вредност е средна вредност од 30 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

3.4.2. Губиток на маса

Губитокот на маса е пресметан од масата на апсолутно сувите примероци пред и после обработката според формулата:

$$\Delta m\ (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100$$

каде: m_1 е маса на апсолутно сув примерок пред обработка (g), а m_2 е маса на апсолутно сув примерок после обработка (g).

Добиената вредност е средна вредност од 3 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

3.4.3. Одредување степен на чиста целулоза со боење со соодветни бои

Степенот на чиста целулоза е одреден со боење на примероците со директната боја Siriuslichtblau FGG 200 % на 100 ºC и со реактивната боја Bezactiv Blau HE-RM на 60 ºC. Примероците се плакнети на 20 ºC, 10 min и сушени на собна температура. На обоените примероци измерена е L* колор координатата (светлина на бојата) на рефлексионен спектрофотометар X-Rite Color i7 според стандардот ISO EN 14184-1:1998. Добиената вредност е средна вредност од 5 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

3.4.4. Одредување восоци, пектини и протеини на површината на памучното влакно, со боење со соодветни бои

Количината на восоци е одредена со боење на примероците во 0,4 %-тен раствор на Oil Red (C.I 26125) боја, според рецептура опишана во литературата [173].

За одредување на количината на пектини [174], боењето е изведно во бања со модул 50:1, со 0,5 % Methulene Blue (катјонска боја), во присуство на 1 cm^3/dm^3 Kemonecer NI при pH 4,5 (CH_3COOH) на 90 ºC, 30 min. Methulene Blue е катјонска боја која реагира со карбоксилните групи од пектините. По боењето примероците се плакнети и сушени на собна температура.

За одредување на количината на протеини [174], боењето е изведно во бања со модул 50:1, со 0,5 % Bemacid Blau 200 % (кисела боја), 1 cm^3/dm^3 Kemonecer NI и 1 g/dm^3 $(NH_4)_2SO_4$ на 90 ºC, 30 min. Bemacid Blau 200 % е анјонска (кисела) боја која реагира со амино групите од протеините. По боењето примероците се плакнети и сушени на собна температура.

На обоените примероци е измерена L* колор координатата на рефлексионен спектрофотометар X-Rite Color i7 според стандардот ISO EN 14184-1:1998. Добиената вредност е средна вредност од 5 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

Помалите L* вредности укажуваат на поголемо присуство на компонентата која се обојува.

3.4.5. Одредување алдехидни групи со тетразолиум метод (TTC) [175,176]

Примерок со маса 0,01 g е третиран во 0,5 cm^3 0,01 M 2,3,5-трифенилтетразолиум хлорид (TTC) и 0,5 cm^3 0,3 M KOH на 100 ºC, 10 min во одмерна мензура со шлиф од 10 cm^3. Потоа следеше брзо ладење под млаз вода и дополнување со метанол до 10 cm^3. Количината на алдехидни групи се одредува врз основа на обоена реакција на формираниот формазан кој беше измерен на Perkin Elmer Lambda спектрофотометар на 482 nm. Подготовката на калибрационата крива е изведена со додавање на 0,05 cm^3, 0,1, 0,05, 0,025 и 0,01 %-тен раствор на гликоза во реакциониот систем (наместо примерок). Добиената вредност е средна вредност од 3 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

3.4.6. Одредување алдехидни групи јодометриски (I)

Примерок со маса 0,08 g е потопен во 30 cm^3 0,008 M NaOH и 10 cm^3 0,001 M I_2. По 3 h константно мешање на собна температура, 25 cm^3 од растворот и 15 cm^3 0,3 M HCl се титрирани со 0,0075 M $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ во присуство на скроб како индикатор. Добиената вредност е средна вредност од 3 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

3.4.7. Одредување алдехидни групи преку разликата пред и после конверзија до карбоксилни со натриум хлорит ($NaClO_2$) [161]

Разликата помеѓу количината на карбоксилни групи добиена пред и после конверзија со $NaClO_2$ ја дава количината на алдехидни групи.

3.4.8. Одредување карбоксилни групи со апсорпција на метиленско сино (MB) [149,177]

Примерок со маса 0,5 g е потопен во 25 cm^3 раствор на метиленско сино (300 mg/dm^3) и 25 cm^3 боратен пуфер (pH 8,5) 1 h на 20 °C. По обработката, 25 cm^3 од растворот се пипетирани во одмерна колба од 100 cm^3 која е дополнета со дестилирана вода до 100 cm^3. Апсорпциониот максимум на приготвениот раствор од метиленско сино е измерен на Perkin Elmer Lambda 2 UV/VIS спектрофотометар. За одредување на концентрацијата на метиленско сино во раствор е користена баждарна крива направена со познати концентрации на метиленско сино. Количината на карбоксилни групи е одредена според равенката.

$$COOH\ (mmol/g) = \frac{(7.5 - A)\cdot 0.00313}{E}$$

каде: *A* е количина на неапсорбирано метиленско сино (mg), а *E* е маса на примерок (g).

Добиената вредност е средна вредност од 3 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

3.4.9. Одредување карбоксилни групи со Ca-ацетатен метод [166,178,179]

Во ерленамерка од 300 cm^3 е потопена преѓа со маса 1 g во 100 cm^3 дестилирана вода и 60 cm^3 0,25 M $Ca(CH_3COO)_2$, а со константно мешање 12 h на собна температура е постигната јонска размена. По третманот, концентрацијата на Ca-јони и количината на оцетна киселина се одредени со титрација, со користење на техниките комплексометрија и неутрализација, соодветно. На тој начин се пресметани карбоксилните групи на преѓите пред и по оксидација.

Комплексометрија (EDTA). 25 cm^3 Ca-ацетатен раствор е титриран со 0,1 M EDTA во присуство на ериохром црно Т како индикатор. pH на растворот е 10 и се подесува со додавање на 5 cm^3 пуфер (NH_4Cl+NH_4OH). Количината на карбоксилните групи на испитуваните примероци е пресметана според равенката:

$$COOH\,(mmol/g) = \frac{(V_a - V_b)\cdot C}{m}$$

каде: V_b е волумен (cm^3) на EDTA потрошен при титрација на проба со преѓа, V_a е волумен (cm^3) на EDTA потрошен при титрација на слепа проба, *c* е концентрација на EDTA (mol/l) и *m* е маса на примерок (g).

Неутрализација (NaOH). 25 cm^3 Ca -ацетатен раствор е титриран со 0,01 M NaOH, во присуство на тимол сино како индикатор. Количината на карбоксилните групи е пресметана според равенката:

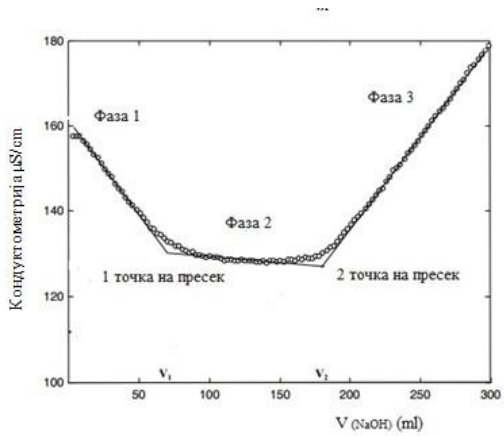
$$COOH\ (mmol/g) = \frac{\frac{160}{25}\cdot 0.01M\ NaOH \cdot V\,(NaOH)}{m}$$

каде: 0,01 M NaOH е концентрација на NaOH, *V* е волумен (cm^3) на NaOH користен при титрација, *m* е маса на испитуваниот примерок (g).

Добиената вредност е средна вредност од 3 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

3.4.10. Одредување карбоксилни групи со кондуктометрија [161]

Ситно исецкан примерок со маса 0,6 g е потопен во 110 cm^3 дестилирана вода и 10 cm^3 0,01 M NaCl. По 30 min константно мешање се додадени 2 cm^3 0,1 M HCl и се титрира со 0,04 M NaOH. Додавањето на NaOH е со волумен од 0,25-0,5 cm^3/min. Кондуктивноста е измерена со Universal Meter WTW Multiline P4 кондуктометар и сонда TetraCon® 325 WTW. Кондуктометриската крива на титрација (**Слика 13**) се состои од неутрализација на вишок на HCl (фаза 1), неутрализација на карбоксилни групи (фаза 2) и додавање на NaOH во вишок (фаза 3).



Слика 13. Кондуктометриска титрациона крива на модифициран памук

Количината на карбоксилни групи се пресметува според равенката:

$$COOH\ (mmol/g) = \frac{(V_2 - V_1)\ NaOH \cdot c(NaOH)}{m}$$

каде: V_2 е волумен на NaOH потрошен за неутрализација на вишокот на HCl и неутрализација на карбоксилните групи (cm^3), V_1 е волумен на NaOH потрошен за неутрализација на карбоксилните групи (cm^3), *c* е концентрација на NaOH (mol/dm^3) и *m* е маса на примерок (g).

Добиената вредност е средна вредност од 3 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

3.4.11. Одредување амино групи спектрофотометарски со C.I Acid Orange 7 метод [180]

Примерок со маса 0,25 g е потопен во 100 cm^3 ацетатен пуфер pH 4 (0,5 g/dm^3 CH_3COONa + 0,5 g/dm^3 CH_3COOH глац.) во присуство на 0,02 g/dm^3 C.I Acid Orange 7 на 30 °C 3 h. По третманот апсорбираната боја на примероците пред и по третманот со хитозан е одредена преку разликата на концентрацијата на боја во раствор пред и по третманот.

Апсорпциониот максимум (484 nm) на растворот од C.I Acid Orange 7 е измерен на Perkin Elmer Lambda 2 UV/VIS спектрофотометар. За одредување концентрација на боја во раствор е користена баждарна крива направена со познати концентрации на боја.

3.4.12. Интензитет на обојување на обоениот примерок со Acid Orange 7 (K/S)

Интензитетот на обојување на обоениот примерок со Acid Orange 7 (K/S) зависи од концентрацијата на хитозан на површината на материјалот, се мери на рефлексионен спектрофотометар X-Rite Color i7, а е пресметан по Kubelka-Munk-овата равенка која ја дава врската помеѓу K/S и R (рефлексијата).

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

каде: *R* е рефлектирана светлина, *K* е коефициент на апсорпција и *S* е коефициент на расејување на светлината на примерокот.

3.4.13. Степен на фиксиран (DF) и нефиксиран (DNF) хитозан [181]

Степенот на нефиксиран хитозан (DNF, %) се пресметува според равенката:

$$DNF\ (\%) = \frac{K/S\ по\ перење}{K/S\ пред\ \ перење} \cdot 100$$

каде: *DNF* е степен на нефиксиран хитозан (%), $K/S_{\text{по перење}}$ е интензитет на Acid Orange 7 бојата на примерокот после перење и $K/S_{\text{пред перење}}$ е интензитетот на Acid Orange 7 бојата на примерокот пред перење.

Степенот на фиксиран хитозан (DF, %) се пресметува според равенката:

$$DF\ (\%) = 100 - DNF$$

3.4.14. Механички својства

Јачината на кинење (Fa), издолжувањето (ε) и работата на кинење (A) се измерени според стандардот EN ISO 2062 1995 (2009) на Tinus Olsen (SDL ATLAS) динамометар со растојание помеѓу клеми 300 mm и брзина 100 mm/min. Резултатите претставуваат средна вредност од 25 мерења со коефициент на варијација помал од 10 %.

3.4.15. Степен на полимеризација (DP)

Степенот на полимеризација е одреден вискозиметарски по растворање на примерокот во EWNN (натриумова сол на железо-тартаратна киселина) [180, 182].

3.4.16. Степен на белина и колор координати

Степенот на белина е одреден според стандардот ISO 105-J02:1999 на рефлексионен спектрофотометар X-Rite Color i7, со извор на светлина A65 и отвор 10 mm. Степенот на белина е изразен преку Whiteness Index од CIELab скалата за белина. Истовремено се измерени и CIELab колор координатите.

3.4.17. Стабилност на оксицелулоза на алкалија

Стабилноста на оксицелулозата на алкалија е одредена според стандардот TAPPI T 212cm-02 2002. Примерок со маса од 2 g е потопен во 100 cm^3 1 % NaOH на 60 °C 60 min. По третманот примерокот е плакнет со 100 cm^3 топла вода, два пати со 25 cm^3 10 % CH_3COOH и топла вода до целосна неутрализација. Примероците пред и по третманот се сушени до константна маса на 105 °C. Процентот на растворливост-стабилност (S) се пресметува според равенката:

$$S\ (\%) = [(A-B)/A] \times 100$$

каде: *A* е маса на сув примерок пред третман (g) и *B* е маса на сув примерок по третман (g).

Добиената вредност е средна вредност од 3 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

3.4.18. Карактеризација на структурата на целулозата со FTIR-ATR спектроскопија

Промените во структурата на памукот се следени со помош на инфрацрвена спектроскопија на FTIR-ATR спектрофотометар Spectrum GX 69876 (Perkin Elmer). Снимањето е изведено од 4000 до 500 cm^{-1} со интервал на снимење 1 cm^{-1} и резолуција 4 cm^{-1}. Секој примерок е сниман три пати со 16 скенирања на секое снимање.

3.4.19. Скенирачка електронска микроскопија (SEM)

Промените на површината пред и после оксидацијата и пред и после нанесување на хитозанот се следени со електронски скенирачки микроскоп JEOL-2.

3.4.20. Антимикробна активност

Антимикробната активност на примероците со хитозан на *Escherichia coli* AATCC 25922 (грам-негативна бакетрија) и *Staphylococcus aureus* AATCC 29213 (грам-позитивна бактерија) пред и после перење е одредена квантитативно според стандардот AATCC Test Method 100-2004. Примерок со маса 2 g е потопен во 57 cm^3 хранителен бујон инокулиран со култура со концентрација 1,5-3,0 x 10^5 CFU/ml (coloni forming units) и инкубиран на 37 ºC 1 h. Потоа е извршена инокулација на плочите и истите се инкубирани на 37 ºC 24 h, по што се изброени активните бактериски клетки. За секој примерок се изведени две мерења. Антимикробната активност е прикажана како процент на редукција (R %) од односот помегу разликата на бактериски клетки (CFU/ml) после и пред нивниот контактот со испитуваниот примерок во однос на бројот на активни бактериски клетки (CFU/ml) пред контактот со контролниот примерок. Добиената антимикробна активност е средна вредност од 3 мерења со коефициент на варијација помал од 5 %.

Антимикробната активност е испитана на Медицинскиот факултет, институтот за микробиологија и паразитологија, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”- Скопје.

3.4.21. Постојаност на антимикробата активност на перење

Постојаноста на антимикробната активност на различно модифицираниот и оксидиран памук со хитозан е одредена според стандардот AATCC 61 (2A)-1996. Еден циклус на перење според овој стандард заменува 5 циклуса на домашно перење. Перењето на примероците е изведено во бања со модул 50:1, со 5 g/dm^3 сапун и 2 g/dm^3 Na_2CO_3, со 10 метални перли на 60 ^oC, 30 min во ATLAS Launder-Ometer уред за перење. По перењето е изведено плакнење на 40 ^oC, 10 min и сушење на собна температура.

3.4.22. Зета потенцијал (ζ)

Зета потенцијалот е одреден со метод на струење на потенцијалот на Brookhaven-Paar Elektrokinetic Analyser (EKA) со цилиндрична ќелија во зависност од pH и пресметан според равнката на Helmholtz-Smoluchowsky [183].

3.4.23. Анализа на варијанса (ANOVA)

ANOVA дисперзионата анализа е изведена за да се докаже како влијаат предобработките, оксидацијата и количината на нанесен хитозанот врз количината на новосоздадени групи и врз антимикробните својства на добиените антимикробни памучни материјали.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Добивањето на еколошки памучни биоактивни материјали е изведено со нанесување хитозан на еколошки подготвени и оксидирани памучни преѓи.

Во првата етапа е изведена оксидација на памукот со цел добивање алдехидна и карбоксилна оксицелулоза со низок, среден и висок степен на оксидација. При тоа се варирани концентрацијата и времето на третман со KIO_4 и дополнително обработени со $NaClO_2$, а следени се количината на новосоздадени функционални групи, промените на површината на памукот, електрокинетичките својства и степенот на оштетување.

Во втората етапа е изведено нанесување на хитозанот на алдехидната и карбоксилната оксицелулоза. При тоа се дефинирани оптималната концентрација на хитозан и постапката за нанесување на хитозанот, а следени се и влијанието на типот на оксицелулозата, степенот на оксидација, молекуларната маса на хитозанот и перењето врз антимикробната активност на добиениот антимикробен текстилен материјал.

Во третата етапа испитано е влијанието на предобработката врз степенот на оксидација и врз антимикробната активност на добиениот антимикробен текстилен материјал на база на хитозан пред и после перење.

4.1. ОКСИДАЦИЈА НА ПАМУЧНИ ПРЕЃИ СО KIO_4

Со хемиска оксидација на памучни преѓи создадени се нови алдехидни или карбоксилни групи кои ќе служат како центри за поврзување со хитозанот.

За таа цел се користени ригорозно предобработени памучни преѓи, целосно исчистени од нецелулозните компоненти (примерок AB), со цел да се исклучи влијанието на нецелулозните компоненти на оксидацијата. Предобработката во ригорозни услови е изведена со алкално изварување и белење со високи концентрации на NaOH и H_2O_2.

4.1.1. ВЛИЈАНИЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА KIO_4 И ВРЕМЕТО НА ТРЕТМАН ВРЗ СТЕПЕНОТ НА ОКСИДАЦИЈА

Со промена на концентрацијата на KIO_4 и времето на третманот, дефинирани се условите за добивање соодветен тип и количина на функционални групи. По оксидација со KIO_4 се создаваат алдехидни групи и се добива алдехидна оксицелулоза (OA). После обработка на алдехидната оксицелулоза со натриум хлорит, алдехидните групи преминуваат во карбоксилни и се добива карбоксилна оксицелулоза (ОС).

Оксидацијата е следена преку количината на функционали групи, промените на површината, електрокинетичките својства и степенот на оштетување. Количината на карбоксилни групи е одредена со метод на јонска размена со калциум ацетат и со кондуктометрија, а количината на алдехидни групи со тетразолиум (ТТС) метод. Количината на алдехидни групи, исто така, е одредена од разликата помеѓу количината на карбоксилни групи одредена пред и после обработка со натриум хлорит. Електрокинетичките својства се одредени преку зета потенцијалот (ζ). Карактеризацијата на површината пред и после оксидација е изведена со SEM и FTIR-ATR спектроскопија. Степенот на оштетување е следен преку механичките својства, степенот на полимеризација и стабилноста на оксицелулозата на алкалија, а дополнително се следени степенот на белина (WI) и b* колор координатата (сино-жолта координата) од CIELab колор координатниот систем.

4.1.1.1. КОЛИЧИНА НА НОВОСОЗДАДЕНИ АЛДЕХИДНИ И КАРБОКСИЛНИ ГРУПИ

Оптималните параметри за оксидација се одредени со варирање на концентрацијата на KIO_4 и времето на третирање. Целулозата поради нејзиниот полиалкохолен карактер е осетлива на оксидација [185]. Во **Табела 3** се прикажани количината на алдехидни и карбоксилни групи одредени со различни методи, после оксидација со KIO_4 и конверзија со $NaClO_2$. Со зголемување на концентрацијата на KIO_4 и времето на третман, се зголемува количината на алдехидни групи, а со тоа и степенот на оксидација. Создадените групи со оксидација го претставува степенот на оксидација [185]. Памучната преѓа оксидирана со различните концентрации на KIO_4 и време од 30 min има од 50 до 1300 mmol/kg алдехидни групи одредени со Ca-ацетатен метод, кои речиси целосно се конвертираат до карбоксилни со натриум хлорит. Количината на алдехидните и карбоксилните групи одредена со Ca-ацетатниот метод е во добра корелација со истите групи одредени со кондуктометрија (r = 0,99). Ако се пресмета коефициентот на корелација помеѓу количината на алдехидни групи одредени со Ca-ацетатниот метод и TTC и кондуктометрија со TTC методот, се добиваат помали коефициенти на корелација.

Тоа е резултат на намалувањето на количината на алдехидни групи одредени со ТТС методот при повисок степен на оксидација.

При одредување на алдехидните групи во алкална средина (работни услови на ТТС методот) доаѓа до растворање и деполимеризација на алдехидната оксицелулоза со среден и висок степен на оксидација (**Табела 3**) [179,186].

Табела 3. Количина на алдехидни и карбоксилни групи на алкално изварувани и белени памучни преѓи после оксидација со KIO_4 и после конверзија со натриум хлорит, одредени со Ca-ацетатен метод, кондуктометрија и тетразолиум (ТТС) метод

Третман	t (min)	c	Q COOH/CHO (mmol/kg)								
			Ca-ацетатен метод			Кондуктометрија			ТТС		
			B_{COOH}	A_{COOH}	CHO	B_{COOH}	A_{COOH}	CHO	B_{COOH}	A_{COOH}	CHO
AB			54,27	64,27	10,00	44,22	62,67	18,45	14,78	13,17	1,61
KIO_4	30	0.05	50,17	103,51	53,34	70,44	128,22	57,78	81,79[а]	14,49	67,30
		0.1	49,12	149,30	100,18	67,67	200,34	132,67	193,84[а]	14,70	179,10
		0.2	52,81	460,35	407,54	67,11	458,67	391,56	313,55[а]	14,77	298,80
		0.4	69,47	793,57	724,10	64,95	713,66	648,71	286,32[б]	17,99	286,30
		1	70,00	1384,21	1314,21	67,33	1278,22	1210,89	255,55[б]	24,04	231,50
	60	0.05	43,51	137,19	93,68	63,13	253,33	190,20	138,02[а]	17,98	120,00
		0.1	51,58	213,33	161,75	63,33	337,33	274,00	205,79[а]	18,94	186,80
		0.2	71,14	569,51	498,37	52,89	596,22	543,33	284,81[б]	17,56	267,20
		0.4	72,51	1029,24	956,73	57,55	998,00	940,45	200,70[в]	14,91	185,80
		1	72,40	1762,57	1690,17	56,00	1624,00	1561,11	235,18[в]	16,15	219,00
	120	0.05	56,84	156,49	99,65	72,33	303,00	230,67	165,09[а]	17,90	147,20
		0.1	58,95	282,11	223,16	65,00	453,67	388,67	199,48[б]	17,61	181,40
		0.2	72,63	718,25	645,62	62,89	711,00	648,11	254,55[б]	20,20	234,40
		0.4	73,33	1254,85	1181,52	64,00	1224,00	1130,00	262,11[в]	22,53	239,60
		1	75,32	1852,40	1777,08	59,00	1736,67	1677,67	222,86[в]	26,94	195,90

Забелешка: AB - алкално изварување и белење во ригорозни услови; а - без оштетување, б - делумно оштетување, в - целосно оштетување; t - време на третман; c - концентрација на перјодат (g KIO_4/g целулоза); B_{COOH} - количина на карбоксилни групи после оксидација со KIO_4; A_{COOH} - количина на карбоксилни групи после конверзија со натриум хлорит

Резултатите од влијанието на концентрацијата на KIO_4 и времето на третман врз количината на создадени функционални групи (ANOVA дисперзиона анализа) покажуваат дека истите имаат значајно влијание ($p < 0,05$) врз количината на алдехидни и карбоксилни групи (**Табела 4**).

Табела 4. Влијание на концентрацијата на KIO_4 и времето на третман врз количината на алдехидни и карбоксилни групи одредено со ANOVA дисперзиона анализа

ANOVA	Зависни варијабли			
Независни варијабли (Фактори)	CHO (mmol/kg)		COOH (mmol/kg)	
	Ca-ацетатен метод	Кондуктометрија	Ca-ацетатен метод	Кондуктометрија
Време на третман	**0,011**	**0,000**	**0,008**	**0,000**
Концентрација на KIO_4	**0,000**	**0,000**	**0,000**	**0,000**
Забелешка: $p < 0,05$ значајно влијание				

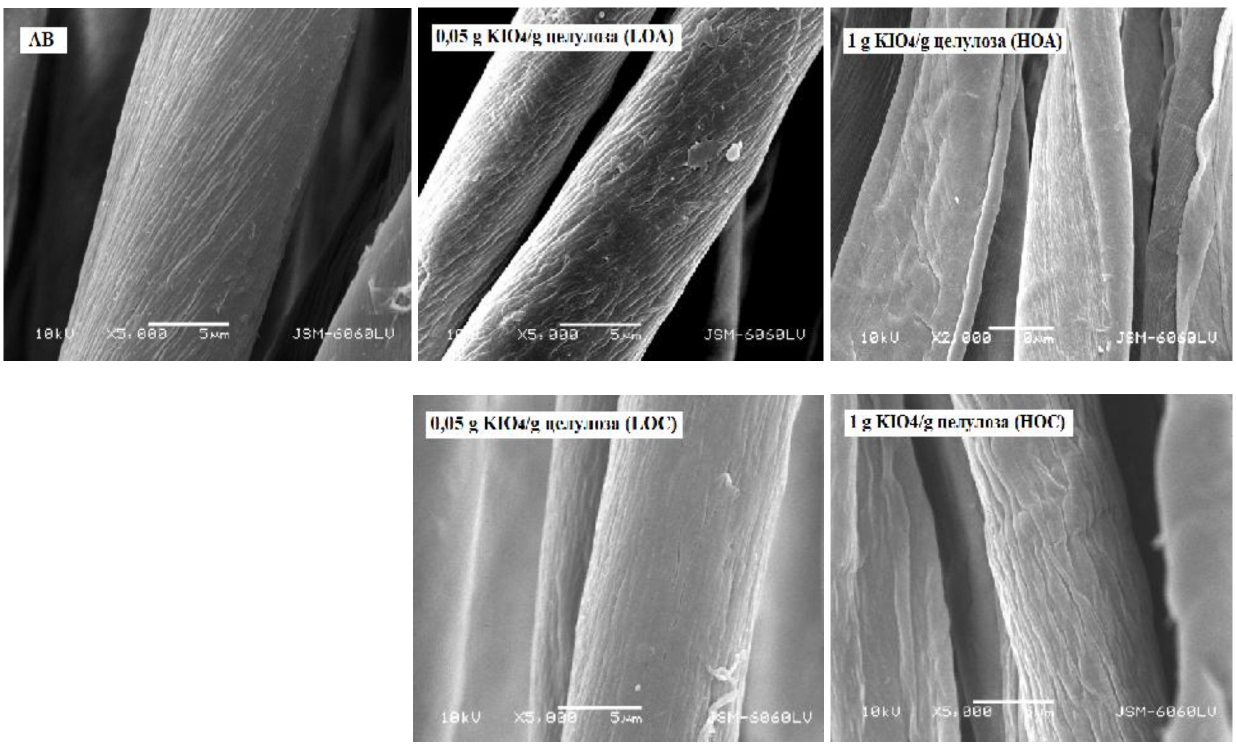
Резултатите од **Табела 3** укажуваат дека различен степен на оксидација и тип на оксицелулоза може лесно да се постигне преку контрола на концентрацијата на KIO_4 за време од 30 min и конверзија со $NaClO_2$. При концентрација на калиум перјодат 0,05 и 0,1 g KIO_4/g целулоза (умерени услови) и време на третман од 30 min се добиваат околу 100 mmol/kg алдехидни групи одредени со Ca-ацетатенен метод; со 0,2 g KIO_4/g целулоза (неригорозни услови) околу 400 mmol/kg алдехидни групи, а со 0,4 и 1 g KIO_4/g целулоза (ригорозни услови на оксидација) се добива голема количина на алдехидни групи од 700 до 1300 mmol/kg (**Табела 4**). Со тоа се добива алдехидна оксицелулоза со низок (LOA), среден (MOA) и висок (HOA) степен на оксидација, а после обработка со натриум хлорит се добива карбоксилна оксицелулоза со низок (LOC), среден (MOC) и висок (HOC) степен на оксидација. Оксидацијата се карактеризира со загуба на маса, што е резултат на создавање оксидативни продукти растворливи во вода [185]. Резултатите од следењето на губитокот на маса при оксидација со KIO_4 и конверзија со $NaClO_2$, прикажани во **Табела 5**, укажуваат дека при оксидација и конверзија губитокот на маса е до 1,1 %. При тоа се забележува дека губитокот на маса по оксидација со KIO_4 е поголем од губитокот на маса по конверзијата со $NaClO_2$. Вкупниот губиток на маса после конверзија не надминува 0,4 %.

Табела 5. Загуба на маса на алкално изварувани и белени памучни преѓи после оксидација со различни концнетрации на KIO_4 и конверзија со натриум хлорит

Концентрација на калиум перјодат (g KIO_4/g целулоза)	Време на третман (min)	Δ m (%)	
		KIO_4	$KIO_4/NaClO_2$
0,05	30	0,8	0,4
0,1		0,9	0,3
0,2		0,8	0,3
0,4		0,9	0,1
1,0		1,1	0,0

4.1.1.2. ПРОМЕНИ НА ПОВРШИНАТА НА АЛДЕХИДНАТА И КАРБОКСИЛНАТА ОКСИЦЕЛУЛОЗА

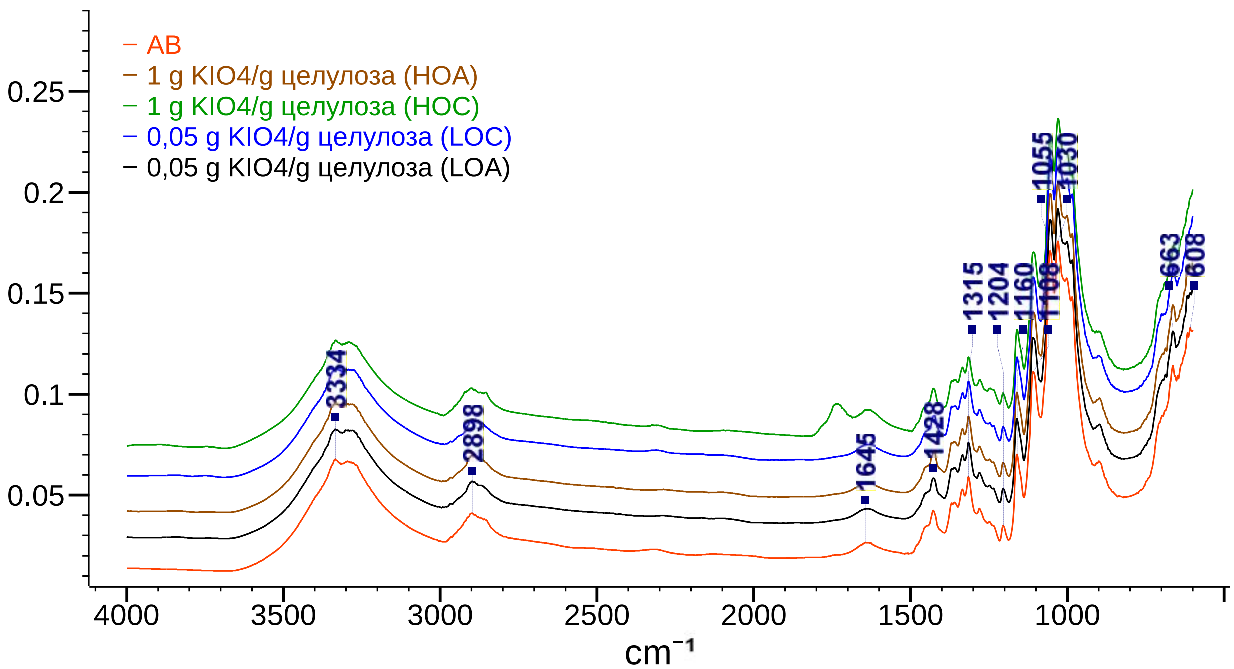
Промените на површината на преѓите пред и после оксидација со калиум перјодат и конверзија со натриум хлорит се следени со скенирачки електронски микроскоп (SEM), а SEM сликите се прикажани на **Слика 14**. Ригорозно предобработените памучни преѓи (**Слика 14, AB**) имаат јасно изразени фибрили на површината на влакното или целосно отстранета кутикула. По оксидација површината станува груба, поинтензивно кај оксицелулозата со висок степен на оксидација, во споредба со оксицелулозата со низок степен на оксидација. SEM сликите за OA и OC се слични.



Слика 14. SEM слики на алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) пред и после оксидација со различна концнетрација на KIO_4 за време од 30 min (LOA и HOA) и конверзија со натриум хлорит (LOC и HOC)

Памучните преѓи пред и после оксидација покажуваат FTIR спектри карактеристични за целулозата (**Слика 15**). Идентификацијата на алдехидни, кето и карбоксилни групи кај оксицелулозата може да биде отежнато бидејќи истите апсорбираат во тесно подрачје од спектарот (помеѓу 1720 cm^{-1} и 1780 cm^{-1}) [187,188]. OA покажува пикови на 1740 cm^{-1} и

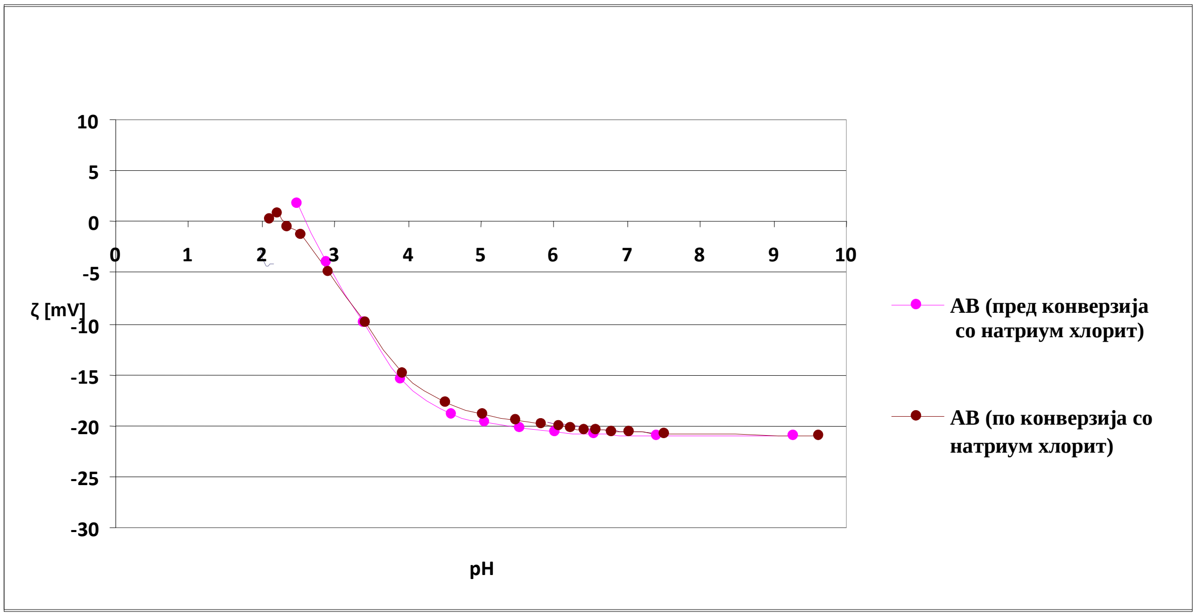
880 cm^{-1}, карактеристични за алдехидните групи [189]. Карбоксилните групи во COONa форма имаат карактеристичен пик на 1610 cm^{-1}, а во форма на COOH (по третман со 0,01 HCl) имаат карактеристичен пик на 1735 cm^{-1} [190,191].



Слика 15. FTIR спектри на алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) пред и после оксидација со различна концнетрација на KIO_4 за време од 30 min (LOA и HOA) и конверзија со натриум хлорит (LOC и HOC)

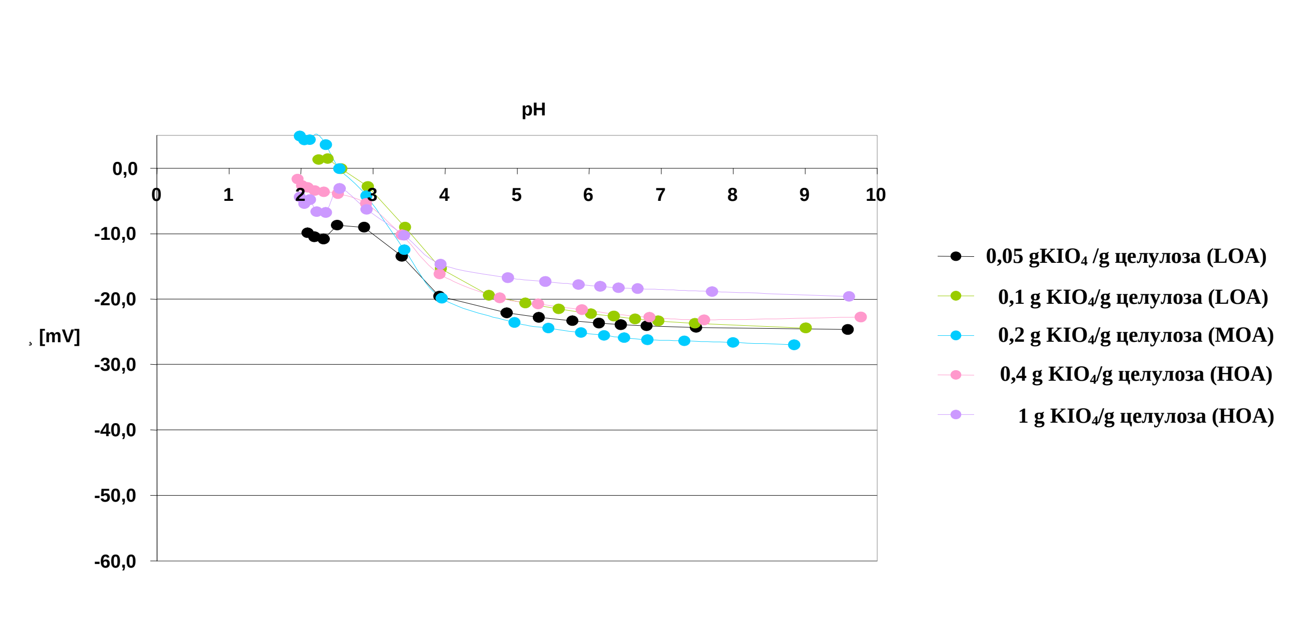
4.1.1.3. ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧКИ СВОЈСТВА

Промената на типот и количината на функционалните групи со оксидација со KIO_4 и конверзија со натриум хлорит има влијание на полнежот на површината, а добиените оксицелулози имаат различни електрокинетички својства и различен ζ-потенцијал. Алкално изваруваните и белени памучни преѓи имаат негативен полнеж, во целото pH подрачје (pH 2,5-10), а вредностите за ζ-потенцијалот се од -25 до -20 mV (**Слика 16)**.

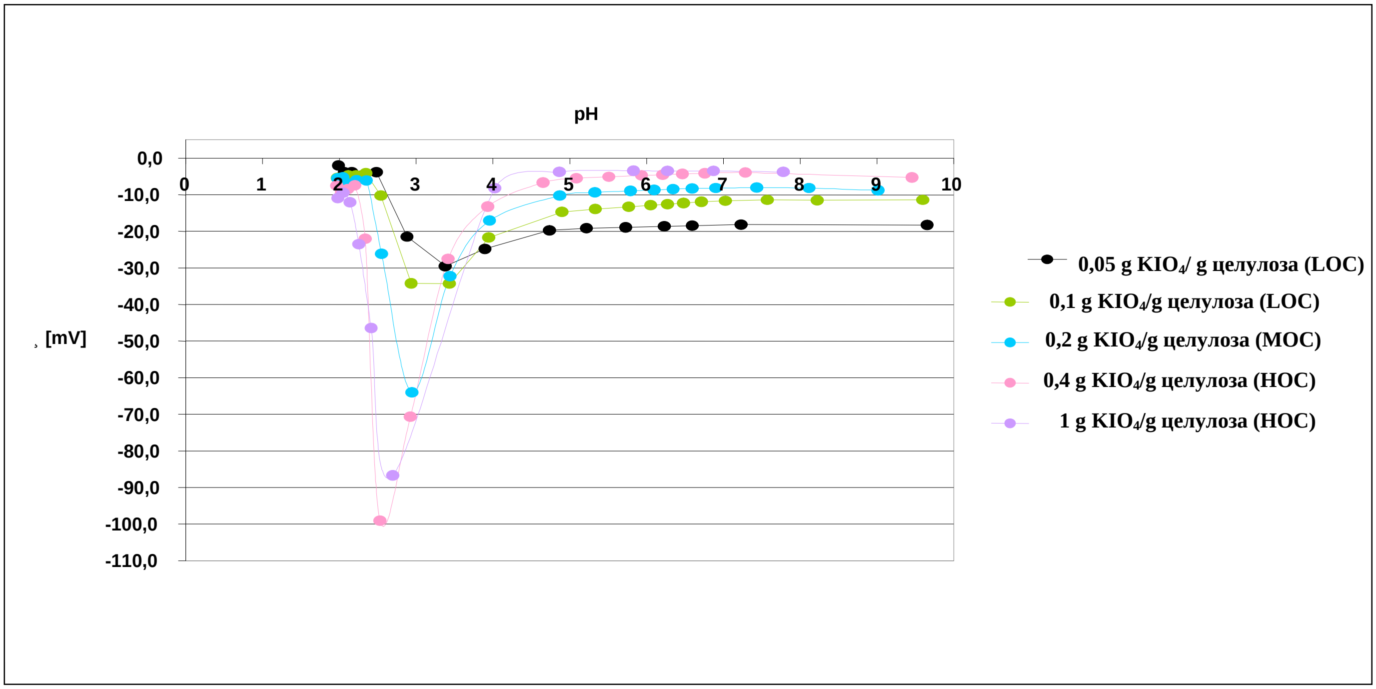


Слика 16. Зета потенцијал (ζ) на алкално изварувани и белени (AB) памучни прееѓи пред и после конверзија со натриум хлорит во зависност од pH на растворот на електролит (0.001 M KCl)

Вредностите за ζ-потенцијал на оксицелулозите добиени со KIO_4 пред и после конверзија со $NaClO_2$ се прикажани на **Слика 17** и **18**. Алдехидната оксицелулоза нема значајно влијание на вредностите на ζ-потенцијалот. Независно од количината на алдехидните групи (степенот на оксидација) алдехидната оксицелулоза покажува ζ-потенцијал сличен со неоксидираните примероци. Карбоксилната оксицелулоза има значајно влијание на ζ-потенцијал споредено со алдехидната оксицелулоза. Вредностите за ζ-потенцијал кај карбоксилната оксицелулоза при pH 3,5 се намалуваат до -100 mV со зголемување на количината на карбоксилни групи (**Слика 18**). Ова се должи на дисоцијацијата на -COOH групите (*pKa* 3,5). Полнежот на површината зависи од присуството на групите, како карбоксилни [-COOH], кои може да примаат или оддаваат H^+ во зависност од pH средината [192,193].



Слика 17. Зета потенцијал (ζ) на алдехидна оксицелулоза со низок (LOA), среден (MOA) и висок (HOA) степен на оксидација, добиена со различна концнетрација на KIO_4 за време од 30 min, во зависност од pH на растворот на електролит (0.001 M KCl)



Слика 18. Зета потенцијал (ζ) на карбоксилна оксицелулоза со низок (LOC), среден (MOC) и висок (HOC) степен на оксидација, добиена со различна концнетрација на KIO_4 за време од 30 min и конверзија со $NaClO_2$, во зависност од pH на растворот на електролитот (0.001 M KCl)

4.1.1.4. ОШТЕТУВАЊЕ НА АЛДЕХИДНА И КАРБОКСИЛНА ОКСИЦЕЛУЛОЗА

Оштетувањето во зависност од степенот на оксидација е следено преку механичките својства, степенот на полимеризација и стабилноста на оксицелулзата на алкалија, а резултатите се прикажани во **Табела 6** и **7**. Со зголемување на концентрацијата на KIO_4 или времето на третман се зголемува количината на создадени функционални групи (степенот на оксидација), и се намалуваат механичките својства. OA има поголемо оштетување во споредба со OC (**Табела 6**).

Оксидацијата со KIO_4 ја кине врската помеѓу C-2 и C-3 [148,160,186], ја зголемува количината на алдехидни групи [165], а тоа доведува до скратување на целулозните вериги и намалување на нејзината стабилност [191]. Со зголемување на степенот на оксидација се намалува DP (**Табела 7**). Поголемиот DP кај оксицелулозите со мала количина на алдехидни групи (степен на оксидација) се должи на умерените услови на оксидација.

Табела 6. Јачина на кинење (Fa), издолжување (ε) и работа на кинење (A) на оксицелулози добиени со KIO_4 пред и после конверзија со натриум хлорит

Третман	t (min)	c	Механички својства											
			OA			OC			OA			OC		
			Fa (N)	ε (%)	A (mJ)	Fa (N)	ε (%)	A (mJ)	Δ (%) Fa	Δ (%) ε	Δ (%) A	Δ (%) Fa	Δ (%) ε	Δ (%) A
AB			9,7	16,2	159,4	7,7	14,2	112,2						
KIO_4	30	0,05	6,5	11,5	80,2	6,8	14,4	98,6	-32,98	-29,01	-49,69	-11,69	0,01	-12,12
		0,1	5,6	13,6	74,3	5,1	12,9	66,3	-42,26	-16,05	-53,38	-33,77	-9,15	-40,91
		0,2	4,8	14,1	64,2	4,6	12,5	60,0	-50,52	-12,96	-59,72	-40,26	-11,97	-46,52
		0,4	4,1	13,2	51,3	4,4	12,4	56,8	-57,73	-18,52	-67,82	-42,86	-12,67	-49,38
		1	3,4	12,5	39,1	3,1	8,6	31,4	-64,95	-22,84	-75,47	-59,74	-39,44	-72,01
	60	0,05	6,6	14,5	94,7	6,1	11,9	76,5	-31,96	-10,49	-40,59	-20,78	-16,20	-31,82
		0,1	5,4	11,9	68,8	5,3	12,4	69,3	-44,33	-26,54	-56,84	-31,17	-12,68	-38,23
		0,2	4,4	14,2	58,8	4,3	13,3	56,3	-54,64	-12,35	-63,11	-44,16	-6,33	-49,82
		0,4	3,3	12,6	39,1	3,8	11,4	45,1	-65,98	-22,22	-75,47	-50,65	-19,72	-59,80
		1	3,0	12,0	33,9	2,4	6,5	20,2	-69,07	-25,93	-78,73	-68,83	-54,23	-81,99
	120	0,05	5,9	13,7	82,1	5,5	13,5	74,6	-39,18	-15,43	-48,49	-28,57	-4,93	-33,51
		0,1	4,9	12,7	60,0	4,8	10,7	57,2	-49,48	-21,60	-62,26	-37,66	-24,65	-49,02
		0,2	3,8	14,7	49,1	3,7	11,6	43,6	-60,82	-9,26	-69,20	-51,95	-18,31	-49,02
		0,4	3,0	13,0	34,7	2,7	8,1	25,5	-69,07	-19,75	-78,23	-64,93	-42,96	-77,27
		1	2,8	12,5	31,0	1,3	7,6	16,2	-71,13	-22,84	-80,55	-83,12	-46,48	-85,56

Забелешка: AB - алкално изварување и белење во ригорозни услови; t - време на третман; c - концентрација на перјодат (g KIO_4/g целулоза); OA - алдехидна оксицелулоза; OC - карбоксилна оксицелулоза

Стабилноста на оксицелулозата на алкалија е добар метод за одредување на нејзиното оштетување (**Табела 7**). Стабилноста на алкалија се намалува со зголемување на степенот на оксидација. Оксицелулозите со низок и среден степен на оксидација имаат поголема стабилност на алкалија во споредба со оксицелулозата со висок степен на оксидација.

Табела 7. Степен на полимеризација (DP) и стабилност на алдехидната (OA) и карбоксилната (OC) оксицелулоза на алкалија

Третман	t (min)	c	DP		S (%)	
			OA	OC	OA	OC
AB			3345,57	2551,79	0,8	0,3
KIO_4	30	0,05	649,21	646,66	1,8	0,5
		0,1	450,59	432,81	3,7	0,8
		0,2	378,48	301,21	7,0	1,6
		0,4	143,21	242,03	15,2	5,1
		1	76,76	197,69	27,2	15,2

Забелешка: АВ - алкално изварување и белење во ригорозни услови; t - време на третман; c - концнетрација на прејодат (g KIO_4/g целулоза); S - стабилност на оксицелулзоата на алкалија

Типот на функционални групи, исто така има влијание на стабилноста на оксицелулозата на алкалија. По конверзија на алдехидните во карбоксилни групи, стабилноста на оксицелулозата на алкалија се зголемува.

На оксидираните памучни преѓи се следени степенот на белина и b* колор координатата, а резултатите се прикажани во **Табела 8**. Резултатите укажуваат дека алдехидната оксицелулоза има помал степен на белина и поголема жолтина од карбоксилната оксицелулоза. Со зголемување на концентрацијата на KIO_4 и времето на третман се зголемува количината на создадени алдехидни групи (степен на оксидација), а со тоа се намалува степенот на белина и се зголемува пожолтувањето.

Табела 8. Степен на белина (WI) и b* колор координа на оксицелулози добиени со KIO_4 пред (OA) и после конверзија со натриум хлорит (OC)

Третман	t (min)	c	OA		OC	
			b*	WI	b*	WI
AB			1,41	82,65	0,80	88,65
KIO_4	30	0,05	2,01	79,52	0,75	85,85
		0,1	2,33	77,90	0,68	85,99
		0,2	2,18	78,26	0,51	85,80
		0,4	2,24	77,48	0,65	85,87
		1	2,60	75,37	0,64	83,28
	60	0,05	3,92	62,87	1,16	69,87
		0,1	4,85	57,53	2,10	74,56
		0,2	6,19	49,43	1,62	76,20
		0,4	7,42	45,80	1,02	76,40
		1	7,61	42,63	0,70	65,92
	120	0,05	4,57	61,67	2,40	69,32
		0,1	4,94	58,61	2,28	74,51
		0,2	7,50	45,21	1,23	74,65
		0,4	9,78	31,27	1,83	73,84
		1	8,21	30,75	1,59	73,76

Забелешка: AB - алкално изварување и белење во ригорозни услови; c - концентрација на перјодат (g KIO_4/g целулоза); t - време на третман

Резултатите во овој дел од докторската дисертација покажаа дека со користење на KIO_4 со концентрациите 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 и 1 g KIO_4/g целулоза, оптимално време за добивање алдехидна оксицелулоза со различен степен на оксидација и најмало оштетување е 30 min, а после обработка со $NaClO_2$ се добива карбоксилна оксицелулоза. Карбоксилната оксицелулоза има помало оштетување, подобри механички својства, подобра стабилност на алкалија, поголем степен на белина и помала жолтина во споредба со алдехидната оксицелулоза.

4.2. НАНЕСУВАЊЕ ХИТОЗАН НА АЛДЕХИДНА И КАРБОКСИЛНА ОКСИЦЕЛУЛОЗА

По дефинирање на условите на оксидација за добивање алдехидна и карбоксилна оксицелулоза со различен степен на оксидација, дефинирани се влијанието на концентрацијата и постапката за нанесување на хитозан врз антимикробната активност. Дополнително се испитани влијанието на типот на оксицелулозата, степенот на оксидација, молекуларната маса на хитозанот и перењето врз антимикробната активност на добиениот антимикробен текстилен материјал.

4.2.1. ВЛИЈАНИЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА ХИТОЗАН НА АНТИМИКРОБНАТА АКТИВНОСТ

На неоксидираните алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) нанесен е хитозан со мала молекуларна маса (ChL) со концентрација 0,2, 0,6 и 1 % при pH 4-4,5 по постапка исцрпување-сушење-плакнење (EDR). На вака подготвените преѓи следени се количината на нанесен хитозан, количината на слободните амино групи, промените на површината и антимикробната активност.

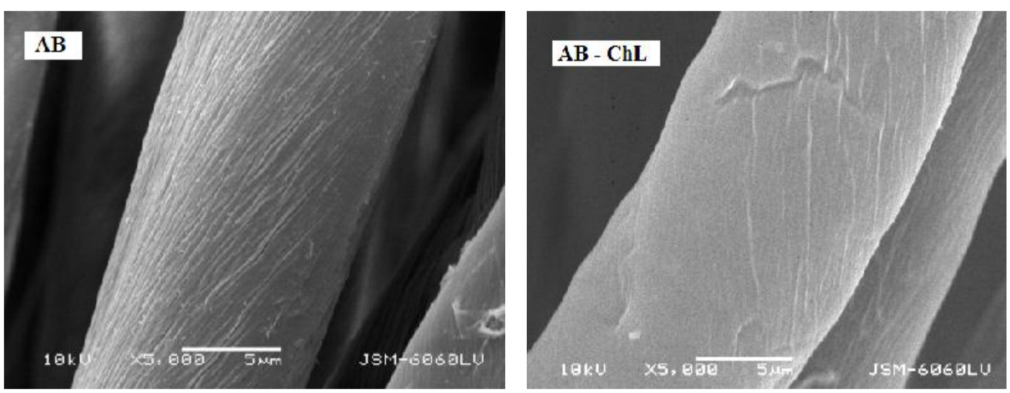
Количината на нанесен хитозан и количината на слободните амино групи после нанесувањето на хитозан на алкално изваруваните и белени памучни преѓи се прикажани во **Табела 9**. Хитозанот има афинитет да се атсорбира на целулозата заради нивната слична природа [140]. Зголемувањето на концентрацијата на хитозан во бањата ја зголемува количината на нанесен хитозан и количината на слободни амино групи.

Табела 9. Количина на нанесен хитозан и количина на слободни амино групи на алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) со хитозан со мала молекуларна маса нанесен при pH 4-4,5 по постапка EDR, во зависност од концентрацијата на хитозан

Концентрација на хитозан во бања (%)	Δ m (%)	K/S	NH_2 (mmol/kg)
0,2	2,51	1,03	19,78
0,6	4,86	3,70	20,27
1,0	7,51	5,93	20,75

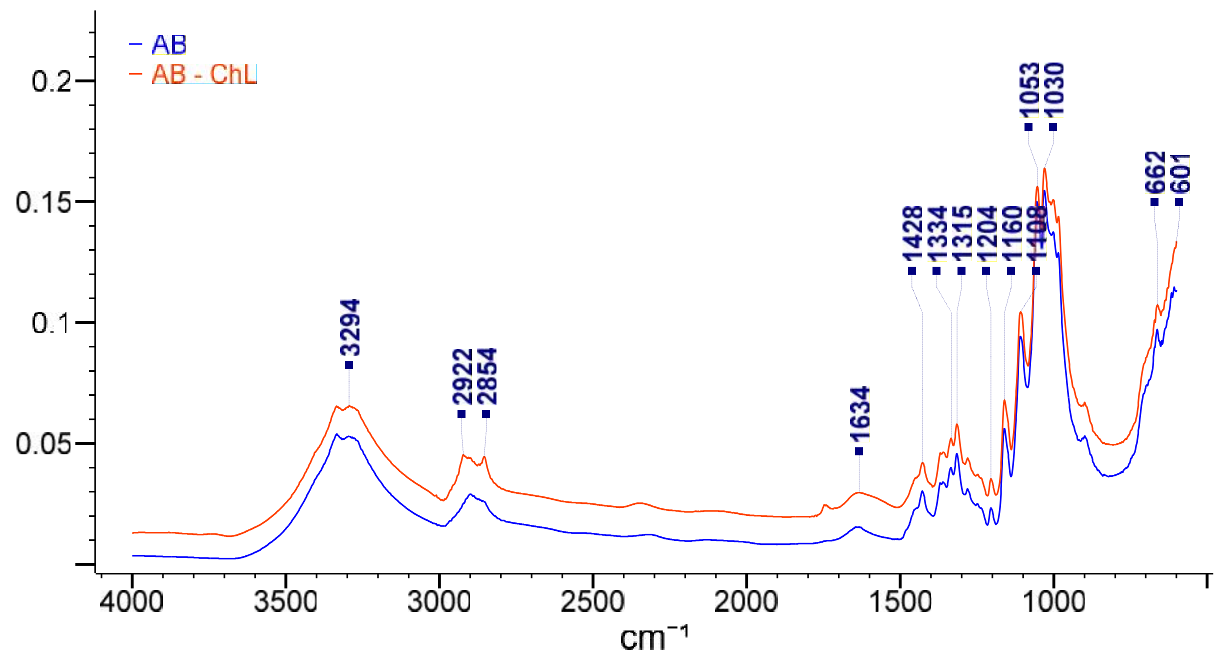
При третирање со 1 %-тен раствор на хитозан се добива 7,51 % нанесен хитозан и количина на слободни амино групи од 20,75 mmol/kg. Количината на слободни амино групи после нанесувањето на хитозанот на површината на памукот е одредена со боење со Acid Orange 7 (кисела боја која реагира со протонизираните слободни амино групи). Количината на слободни амино групи следена преку интензитетот на обојување на антимикробниот текстилен материјал со киселата боја (K/S) и одредената количина на слободни амино групи по метод на исцрпување на истата боја (NH_2, mmol/kg) се прикажани во **Табела 9**. Резултатите укажуваат дека со зголемување на концентрацијата на хитозан се зголемува количината на слободни амино групи. Поголема количина на слободни амино групи дава поголема K/S вредност [194]. Ниските вредности на K/S укажуваат дека не постојат слободни амино групи од хитозанот кои ќе реагираат со анјонската боја.

Промените на површината по нанесување на хитозанот се воочени на SEM сликите кои се прикажани на **Слика 19**. Алкално изваруваните и белени памучни преѓи (**Слика 19, AB**) имаат јасно изразени фибрили на површината на влакното или целосно отстранета кутикула, додека по нанесување на хитозанот, површината станува мазна со незначителни вдлабнатини без празнини и агломерати на хитозан (**Слика 19, AB-ChL**).



Слика 19. SEM слики на алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) пред и после нанесување на 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса (AB-ChL) при pH 4-4,5 по постапка EDR

Промените на површината на памучните преѓи после нанесувањето на хитозанот се воочени од FTIR спектрите, а FTIR спектрите се дадени на **Слика 20**. Хитозанот и памукот имаат слични FTIR спектри [195]. Неоксидираните памучни преѓи покажуваат карактеристични FTIR спектри за целулоза. По нанесување на хитозанот, се забележува зголемување на пиковите на 1655 cm^{-1} (C=O, амид I) и 1550 cm^{-1} (N-H, амид II). Дополнително, присуството на хитозан е потврдено со зголемувањето на пикот 3295 cm^{-1} карактеристичен за ν(N-H), ν(O-H) and ν(NH_2), и зголемувањето на пиковите 2922 cm^{-1} и 2854 cm^{-1} карактеристични за ν(C-H). Зголемувањето на пиковите на 1655 cm^{-1} (C=O, амид I) и 1550 cm^{-1} (N-H, амид II) се карактеристични на присуството на хитозан [196-199]. Во зависност од DD пикот при 1550 cm^{-1} може да се појави и на 1604 cm^{-1}, 1598 cm^{-1} или 1592 cm^{-1} [199].



Слика 20. FTIR спектари на алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) пред и после нанесување 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса (AB-ChL) при pH 4-4,5 по постапка EDR

На алкално изваруваните и белени памучни преѓи, третирани со различна концентрација на хитозан, следена е антимикробната активност. Ефикасна антимикробна активност имаат оние текстилни материјали кои ги редуцираат грам-негативните и грам-позитивните бактерии повеќе од 70 % [200,201]. Во нашиот случај антимикробната активност е тестирана на *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) и *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија), а резултатите се дадени во **Табела 10**. Антимикробната активност на *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) е најниска при 0,2 % хитозан и се зголемува со зголемување на концентрацијата на хитозанот. Веќе при 0,6 % раствор на хитозан има 90 % редукција на *Staphylococcus aureus*. Антимикроната активност на хитозанот на *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) е околу 98 % и при ниски концентрации на хитозан. Слободните амино групи од хитозанот реагираат со водородните јони и даваат NH_3^+ катјони, кои реагираат со негативниот полнеж од површината на бактериската клетка, што води до емисија на интрацелуларните компоненти и прекин на виталните функции на клетката [202,203]. Според некои истражувања, третираниот памук со хитозан има поголема антимикробна активност на грам-позитивни (*Staphylococcus aureus*) бактерии, во споредба со грам-негативните (*Escherichia coli*) [179,201]. Според други истражувања, генерален тренд е дека антимикробниот текстил на база на хитозан повеќе го инхибира растот и развојот на грам-негативните во споредба со грам-позитивните бактерии [204].

Табела 10. Процент на редукција на *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) и *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) на алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) со различна концнетрација на хитозан со мала молекуларна маса при pH 4-4,5 по постапка EDR

Концентрација на хитозан (%)	$R_{(Staphylococcus\ aureus)}$ (%)	$R_{(Escherichia\ coli)}$ (%)
0,2	76,49	97,81
0,6	91,74	98,04
1,0	89,64	99,64

На алкално изваруваните и белени памучни преѓи третирани со хитозан се следени механичките својства (**Табела 11**). Дополнително се следени степенот на белина и b* колор координатата (**Табела 11**). По третманот со хитозан доаѓа до намалување на јачината на кинење и работата на кинење до 20 %, а издолжувањето до 8 % (**Табела 11**). Хидролитичкото дејство на киселината (хитозанот се раствора во 1 % раствор на оцетна киселина) најверојатно допринесува за намалување на механичките својства.

Табела 11. Јачина на кинење (Fa), издолжување (ε), работа на кинење (A), степен на белина (WI) и b* колор координа на алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) пред и после нанесување на различни концнетрации на хитозан со мала молекуларна маса при pH 4-4,5 по постапка EDR

Концентрација на хитозан (%)	Механички својства			WI и b*	
	Fa (N)	ε (%)	A (mJ)	WI	b*
0,0 (AB)	9,67	16,22	159,40	76,24	0,95
0,2	7,77	16,09	127,93	73,15	1,73
0,6	8,49	14,97	133,62	60,43	3,27
1,0	7,98	14,91	122,29	40,72	4,85

Со зголемување на концентрацијата на хитозанот се намалува степенот на белина и се зголемува жолтината на третираниот памук, кој се гледа од зголемените вредности на b* колор координатата (**Табела 11**). За намалување на степенот на белина кај третираниот памук може да допринесе и термичката стабилност на хитозанот. Со зголемување на температурата доаѓа до промена на бојата на хитозанот, што укажува дека загревањето предизвикува деградација на хитозанот [205,206]. Во нашиот експеримент температурата на сушење на хитозанот после нанесување беше 60 ^{o}C. Оваа температура на сушење придонесува за намалување на белината и зголемување на жолтината кај памукот третиран со поголема концентрација на хитозан.

Резултатите од **Табела 10** и **11** покажуваат дека оптимална концентрација за нанесување на хитозанот е 0,6 %-тен раствор на хитозан.

4.2.2. ВЛИЈАНИЕ НА ПОСТАПКАТА ЗА НАНЕСУВАЊЕ НА ХИТОЗАН НА АНТИМИКРОБНАТА АКТИВНОСТ

Нанесувањето на хитозанот може да се одвива според различни постапки. Во секоја од нив може да се менуваат редоследот на исцрпувањето, цедењето со ваљаци, плакнењето и сушењето [207,208,131]. По дефинирањето на оптималната концентрација на хитозан (0,6 %), од интерес беше да се дефинира оптималната постапка за негово нанесување. На алкално изваруваните и белени памучни преѓи (AB) нанесен е 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса (ChL) при pH 4-4,5 по различни постапки.

При тоа се користени четири постапки:

- исцрпување-сушење-плакнење (EDR);

- исцрпување-плакнење-сушење (ERD);
- исцрпување-цедење со валјаци-сушење-плакнење (EFDR) и
- исцрпување-цедење со валјаци-плакнење-сушење (EFRD).

На вака подготвените преѓи следени се количината на нанесен хитозан, количината на слободни амино групи, промените на површината и антимикробната активност.

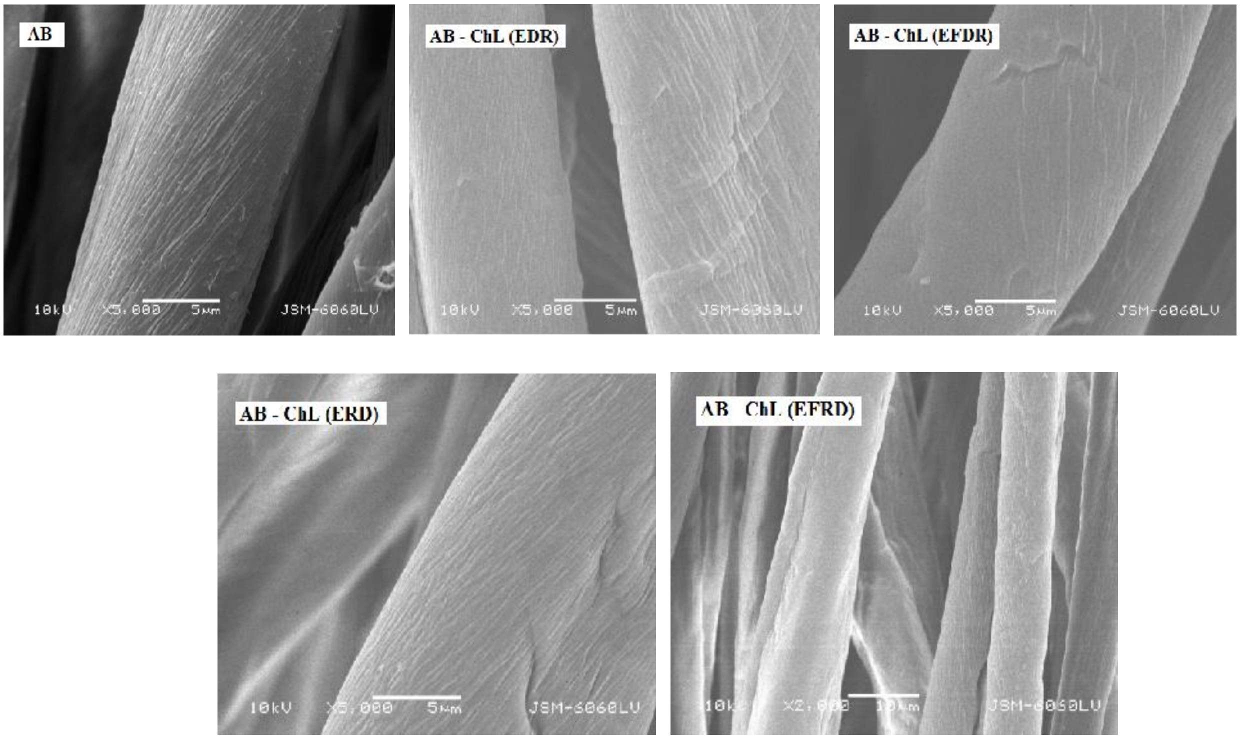
Количината на нанесен хитозан и количината на слободни амино групи кај различните постапки за нанесување на хитозан се прикажани во **Табела 12**. Резултатите укажуваат дека постапките EDR и EFDR имаат поголема количина на нанесен хитозан и поголема количина на слободни амино групи. Разликата помеѓу нив е во коефициентот на варијација кој е помал кај постапката EFDR, што може да укажува на порамномерно нанесување на хитозанот, во споредба со постапката без цедење со валјаци (EDR).

Кога фазата плакнење е пред фазата сушење, доаѓа до отстранување на дел од нанесениот хитозан. Затоа со постапките ERD и EFRD се добива помала количина на нанесен хитозан и помала количина на слободни амино групи од претходно споменатите.

Табела 12. Количина на нанесен хитозан и количина на слободни амино групи на алкално изварувани и белени памучни преѓи со 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса нанесен при pH 4-4,5 по различни постапки

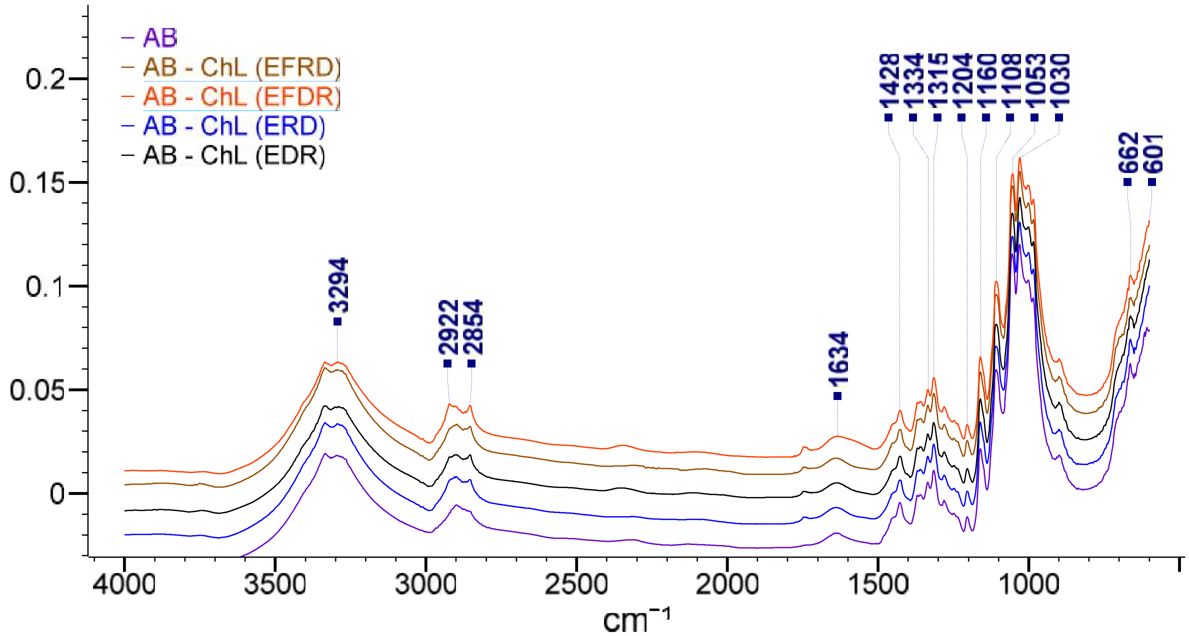
Концентрација на хитозан (0,6 %)		EDR			ERD			EFDR			EFRD		
		Δ m (%)	K/S	NH_2 (mmol/kg)	Δ m (%)	K/S	NH_2 (mmol/kg)	Δ m (%)	K/S	NH_2 (mmol/kg)	Δ m (%)	K/S	NH_2 (mmol/kg)
AB		**5,19**	**3,72**	**21,03**	**0,24**	**0,69**	**5,42**	**4,06**	**3,10**	**21,19**	**0,22**	**0,73**	**2,15**
	Cv(%)	14,97	35,12	2,67	10,28	11,46	1,68	10,13	24,12	2,29	8,12	2,50	1,74
Забелешка: AB - алкално изварување и белење во ригорозни услови													

Присуството на хитозан по различните постапки за нанесување воочено е со скенирачки електронски микроскоп (SEM), а SEM сликите се прикажани на **Слика 21**. Алкално изваруваните и белени памучни преѓи (**Слика 21, AB**) имаат јасно изразени фибрили на површината на влакното или целосно отстранета кутикула. По нанесување на хитозан, независно од применетата постапка површината станува мазна.



Слика 21. SEM слики на алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) пред и после нанесување на 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса (AB-ChL) при pH 4-4,5 по различни постапки EDR, ERD, EFDR, EFRD

Промените на површината, по нанесување на хитозанот, се следени со FTIR-ATR спектроскопија (**Слика 22**). Присуството на хитозан на алкално изваруваните и белени памучни преѓи е потврдено со зголемувањето на пиковите на 1655 cm^{-1} (C=O, амид I) и 1550 cm^{-1} (N-H, амид II). Дополнително, присуството на хитозан е потврдено со зголемувањето на пикот 3294 cm^{-1} карактеристичен за ν(N-H), ν(O-H) и ν(NH_2), и зголемувањето на пиковите 2922 cm^{-1} и 2854 cm^{-1}, карактеристични за ν(C-H). FTIR спектрите на AB-ChL (EFDR) и AB-ChL (EDR) имаат поголем интензитет за карактеристичните пикови во споредба со AB-ChL (EFRD) и AB-ChL (ERD) што укажува на поголемо присуство на хитозан по овие постапки за нанесување на хитозанот.



Слика 22. FTIR спектри на алкално изварувани и белени памучни преѓи (AB) пред и после нанесување 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса (AB-ChL) при pH 4-4,5 по различни постапки EDR, ERD, EFDR, EFRD

Влијанието на постапките за нанесување на хитозанот врз процентот на редукција на *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) и *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) е прикажано во **Табела 13**. Најдобри резултати покажува постапката EFDR. Кај другите постапки редукцијата на *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) е одлична, но редукцијата на *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) не го задоволува стандардот од 70 % редукција на бактеријата.

Табела 13. Процент на редукција на *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) и *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) на алкално изварувани и белени памучни преѓи со 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молкуларна маса нанесен при pH 4-4,5 по различни постапки

Постапка	R (%)	
	Staphylococcus aureus	*Escherichia coli*
EDR	66,40	99,40
ERD	59,09	98,84
EFDR	74,06	99,73
EFRD	56,01	95,61

Резултатите од **Табела 13** покажуваат дека со користење на 0,6 %-тен раствор на хитозан при pH 4-4,5, оптимална постапка за нанесување на хитозан е исцрпување-цедење со валјаци-сушење-плакнење (EFDR).

4.2.3. ВЛИЈАНИЕ НА ТИПОТ НА ОКСИЦЕЛУЛОЗА, СТЕПЕНОТ НА ОКСИДАЦИЈА И МОЛЕКУЛАРНАТА МАСА НА ХИТОЗАНОТ НА АНТИМИКРОБНАТА АКТИВНОСТ

За да се добие антимикробен текстилен материјал на база на хитозан, потребно е хитозанот да се атсорбира и поврзе со површината на памукот. Атсорпцијата на хитозанот зависи од површинските карактеристики на памукот, концентрацијата и pH на растворот, постапката за нанесување и др. [140]. Поврзувањето на хитозанот со памукот зависи од функционалните групи кои ги има на неговата површина [139]. Природно, памукот има хидроксилни групи кои со оксидација може да се преведат во алдехидни или карбоксилни [143,148,158-161].

Поврзувањето на хитозанот со памукот се одвива со водородни (помеѓу амино и хидроксилните), јонски (помеѓу амино и карбоксилните) и ковалентни врски (помеѓу амино и алдехидните групи). При тоа сите овие начини на поврзување се одвиваат во кисела средина со pH околу 4 [140,143].

Која од врските за поврзување помеѓу хитозанот и памукот ќе се создаде ја одредува постојаноста на антимикробната активност на перење. Доколку се градат ковалентни или јонски врски постојаноста на антимикробната активност на перење би требало да биде подобра. Градењето само на водородни врски ќе ја намали постојаноста на антимикробната активност на перење.

Со врзување на хитозанот со памукот, дел од амино групите се блокираат и не се способни да учествуваат во антимикробната активност. Со зголемување на блокираните амино групи, антимикробната активност се намалува.

Затоа, во оваа фаза од докторатот се анализирани влијанието на типот на оксицелулоза, степенот на оксидација и молекуларната маса на хитозанот врз антимикробната активност на добиениот антимикробен текстил пред и после перење. На алдехидна и карбоксилна оксицелулоза (OA и OC) со низок, среден и висок степен на оксидација е нанесен хитозан со мала, средна и голема молекуларна маса. Алдехидната и карбоксилната оксицелулоза се добиени со оксидација со KIO_4 на алкално изваруваните и белени памучни преѓи со концентрација 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 и 1 g KIO_4/g целулоза за време од 30 min и конврзија со натриум хлорит. 0,6 %-тен раствор од хитозан е нанесен по постапката исцрпување-цедење со валјаци-сушење-плакнење (EFDR) при pH 4-4,5.

На вака подготвените памучни преѓи се следени количината на нанесен хитозан, количината на слободни амино групи, промените на површината, антимикробната активност и степенот на оштетување.

Количината на нанесен хитозан и количината на слободни амино групи кај алдехидната и карбоксилната оксицелулоза се прикажани во **Табела 14**. Количината на нанесен хитозан се зголемува до алдехидната оксицелулоза која има мала количина на алдехидни групи, а потоа се намалува. Количината на нанесен хитозан кај карбоксилната оксицелулоза се зголемува до примерокот кој има средна количина на карбоксилни групи и потоа останува константна. Генерално, може да се каже, дека количината на нанесен хитозан е нешто поголема кај алдехидната оксицелулоза во однос на карбоксилната оксицелулоза. Резултатите од **Табела 14** укажуваат дека молекуларната маса нема значајно влијание на количината на нанесен хитозан. Влијанието на типот на оксицелулоза, степенот на оксидација и молекуларната маса на хитозанот, детално ќе бидат дискутирани во **Табела 17**. Количината на внесени слободни амино групи со нанесување на хитозанот на површината на памукот е одредена преку боење со киселата боја Acid Orange 7. Количината на слободни амино групи следена преку интензитетот на обојување на антимикробниот текстилен материјал со киселата боја (K/S) и одредената количина на слободни амино групи по метод на исцрпување на истата боја (NH_2, mmol/kg) се прикажани во **Табела 14**. Резултатите укажуваат дека со зголемување на количината на алдехидни и карбоксилни групи кај OA и OC, соодветно, се зголемува количината на нанесен хитозан и се зголемува количината на внесени слободни амино групи од хитозанот, кај примероците со ниска количина на алдехидни и карбоксилни групи.

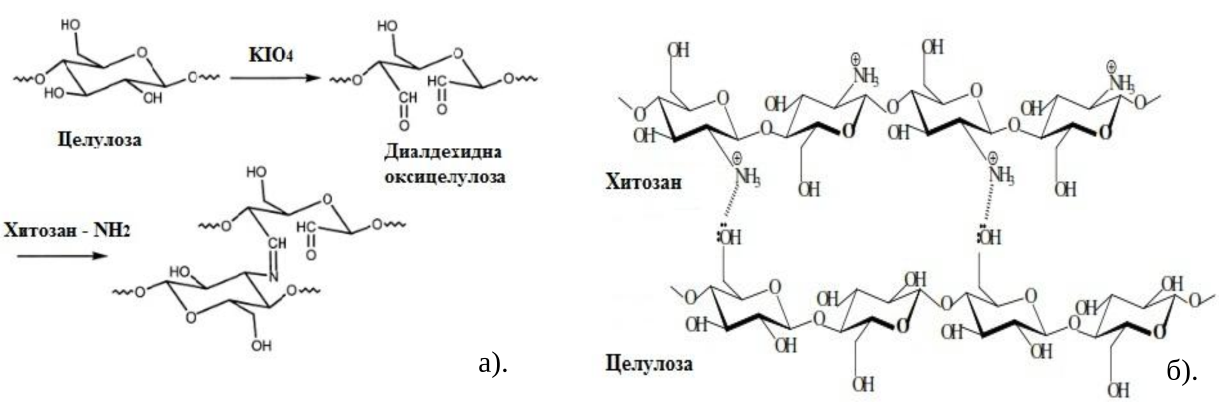
Табела 14. Количина на нанесен хитозан и количина на слободни амино групи кај алдехидна (OA) и карбоксилна (OC) оксицелулоза со хитозан со различна молекуларна маса во зависност од степенот на оксидација

CHO/COOH (mmol/kg)	SO	Δ m (%)						K/S						NH_2 (mmol/kg)					
		ChL		ChM		ChH		ChL		ChM		ChH		ChL		ChM		ChH	
		OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC
60	L	4,84	3,96	6,07	5,35	5,08	4,20	5,17	4,65	5,35	4,42	4,02	4,40	21,9	21,12	21,57	21,45	21,41	21,31
130		5,14	4,56	5,59	4,91	4,82	5,14	5,59	3,61	4,67	3,69	3,57	3,90	22,07	21,08	21,70	21,23	21,68	21,34
400	M	4,49	4,50	4,56	5,04	4,72	4,27	4,88	3,44	4,62	4,19	3,44	3,16	22,02	21,17	21,85	21,36	21,66	21,11
700	H	3,67	4,52	4,27	4,93	4,68	4,49	4,64	2,43	4,11	3,77	3,28	2,88	21,9	21,02	21,74	21,09	21,54	21,22
1 300		2,31	4,40	4,07	4,95	4,24	5,10	3,64	0,83	3,95	0,74	3,24	0,70	20,95	18,97	20,20	18,57	20,18	18,27

Забелешка: Степен на оксидација на оксицелулоза (SO) - L (низок), M (среден) и H (висок); Молекуларна маса на хитозан - ChL (мала), ChM (средна) и ChH (голема)

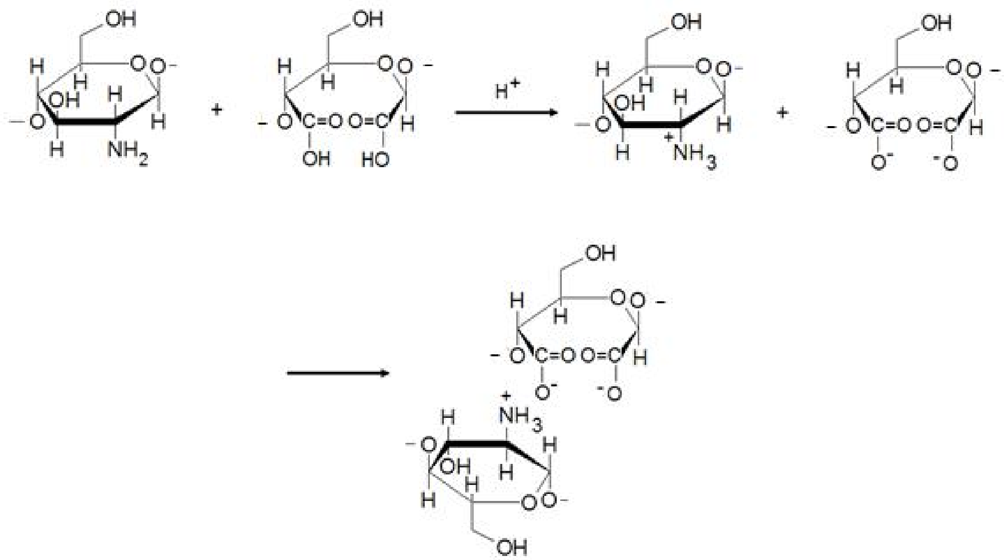
Кај OA со средна и голема количина на алдехидни групи, количината на слободни амино групи се намалува незначително, а кај OC се намалува значително. Ова најверојатно се должи на механизмите на поврзување на хитозанот и алдехидната оксицелулоза и помеѓу хитозанот и карбоксилната оксицелулоза.

Хитозанот, се претпоставува дека со алдехидната оксицелулоза се поврзува со ковалентниимински [132,185,208] или со водородни врски (**Слика 23 а** и **b**).



Слика 23. Реакција на поврзување на алдехидна оксицелулоза со хитозан: а) градење ковалентни имински врски и б) градење водородни врски

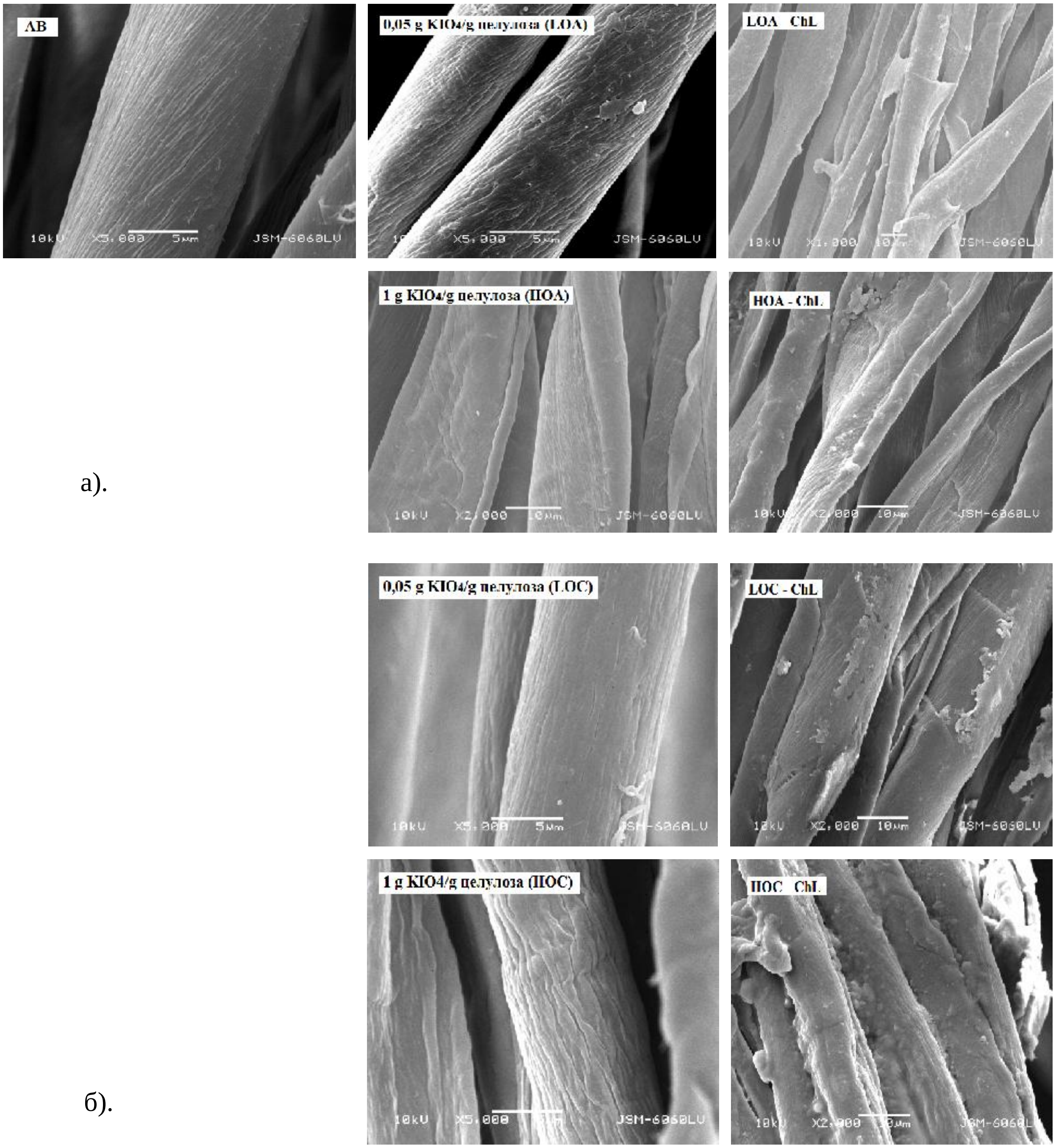
Од друга страна, хитозанот и карбоксилната оксицелулоза се поврзуваат со јонски [185,200,209,210] врски при pH 4 според шемата на **Слика 24**.



Слика 24. Реакција на поврзување на карбоксилна оксицелулоза со хитозан со јонски врски

Незначителното намалување на количината на слободни амино групи кај хитозанот поврзан со алдехидната оксицелулоза, кај примероците со среден и висок степен на оксидација (**Табела 14**), можеби укажува дека, иако при поврзување на хитозанот и алдехидната оксицелулоза се градат ковалентни и водородни врски, претежно се создадени водородните врски во однос на ковалентните имински врски. Намалувањето на количината на слободните амино групите кај поврзаниот хитозан со карбоксилната оксицелулоза со среден и висок степен на оксидација, најверојатно е резултат на градењето јонски врски помеѓу амино групите од хитозанот и карбоксилните групи.

SEM сликите на алдехидната и карбоксилната оксицелулоза пред и после нанесување на хитозан се прикажани на **Слика 25 а** и **б**. Резултатите укажуваат дека после нанесување на хитозанот на оксицелулозата со низок степен на оксидација се забележува неговото присуство во одредена мера. Со зголемување на степенот на оксидација, количината на нанесен хитозан е зголемена.



Слика 25. SEM слики: а) алкално изварувани и белени памучни прeѓи (AB) и оксидирани со различни концентрации на KIO_4 за време од 30 min (LOA, HOA) и б) обработени со $NaClO_2$ (LOC, HOC) пред и после нанесување 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса (LOA-ChL, HOA-ChL, LOC-ChL, HOC-ChL) при pH 4-4,5 по постапка EFDR

Од SEM сликите (**Слика 25 а** и **б**) може да се забележи дека поголема количина на нанесен хитозан има кај карбоксилната оксицелулоза со висок степен на оксидација (HOC-ChL) во споредба со алдехидната оксицелулоза со висок степен на оскидација (HOA-ChL). За да се испита што се случува при атсорпцијата на хитозанот на оксидираните памучни преѓи, пресметан е степенот на фиксиран и нефиксиран хитозан, а резултатите се прикажани во **Табела 15**. Степенот на нефиксиран хитозан е пресметан од односот на хитозанот на површината на примероците пред и после перење. Резултатите укажуваат дека степенот на фиксирање е поголем кај хитозанот нанесен на OC во однос на хитозанот нанесен на OA. Ова го потврдува претходно констатираното, дека системот хитозанот со алдехидна оксицелулоза (OA-Ch) можеби претежно гради водородни отколку ковалентни имински (Schiff's base) врски. Кај системот хитозан со карбоксилна оксицелулоза (OC-Ch), најверојатно целиот хитозан е поврзан со јонски врски. При поголема количина на карбоксилни групи, тие градат поголем број на јонски врски со амино групите од хитозанот, а тоа е причина зошто количината на слободни амино групи кај системот OC-Ch се намалува.

Табела 15. Степен на фиксиран (DF) и нефиксиран (DUF) хитозан на алдехидна (OA) и карбоксилна (OC) оксицелулоза со различен степен на оксидација и хитозан со различна молекуларна маса

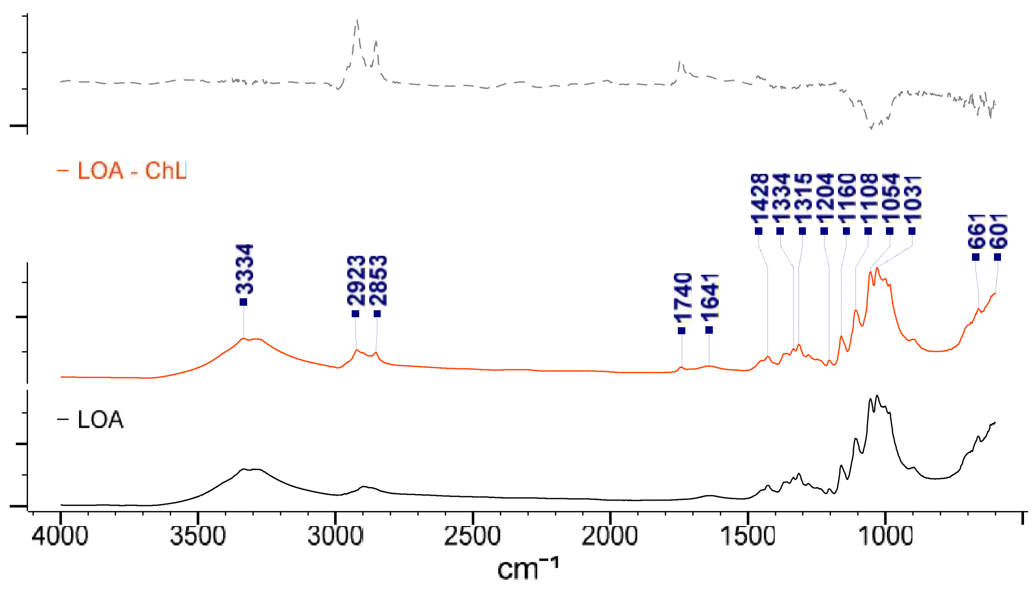
CHO/COOH (mmol/kg)	SO	DF (%)						DUF (%)					
		ChL		ChM		ChH		ChL		ChM		ChH	
		OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC
60	L	50,10	60,86	51,96	92,54	105,97	114,77	-49,90	-39,14	-48,04	-7,46	+5,97	+14,77
130		70,85	73,13	82,66	111,65	115,68	110,26	-29,16	-26,86	-17,34	+11,65	+15,68	+10,26
400	M	83,20	93,31	87,02	89,02	153,19	130,37	-16,80	-6,69	-12,98	-10,98	+53,19	+30,38

Забелешка: Степен на оксидација на оксицелулоза (SO) - L (низок) и M (среден); Молекуларна маса на хитозан - ChL (мала), ChM (средена) и ChH (голема)

Промени на површината на OA и OC по нанесување на хитозан се воочени и од FTIR спектрите добиени со FTIR спектроскопија (**Слика 26 а, б, в** и **г**). Присуството на хитозан на оксидираните памучни пеѓи е потврдено со зголемување на пиковите на 1655 cm^{-1} (C=O, амид I) и 1550 cm^{-1} (N-H, амид II). Присуството на хитозан на OA и OC е потврдено од зголемувањето на интензитетот на пикот на 3335 cm^{-1} ν(O-H, N-H и NH_2) и особено на 2923 cm^{-1} и 2853 cm^{-1} ν(C-H) (**Слика 26 а, б, в** и **г**). Поврзувањето на OA со хитозанот со ковалентни имински (Schiff's base (C=N)) врски, помеѓу алдехидните и амино групите се карактеризира со појава на пик на 1615,4-1640 cm^{-1} [129,203,208,211]. Во нашите FTIR спектри овој пик се појавува во вид на рамо што укажува дека поврзувањето со ковалентни имински (Schiff's base) врски се одвива во мал број.

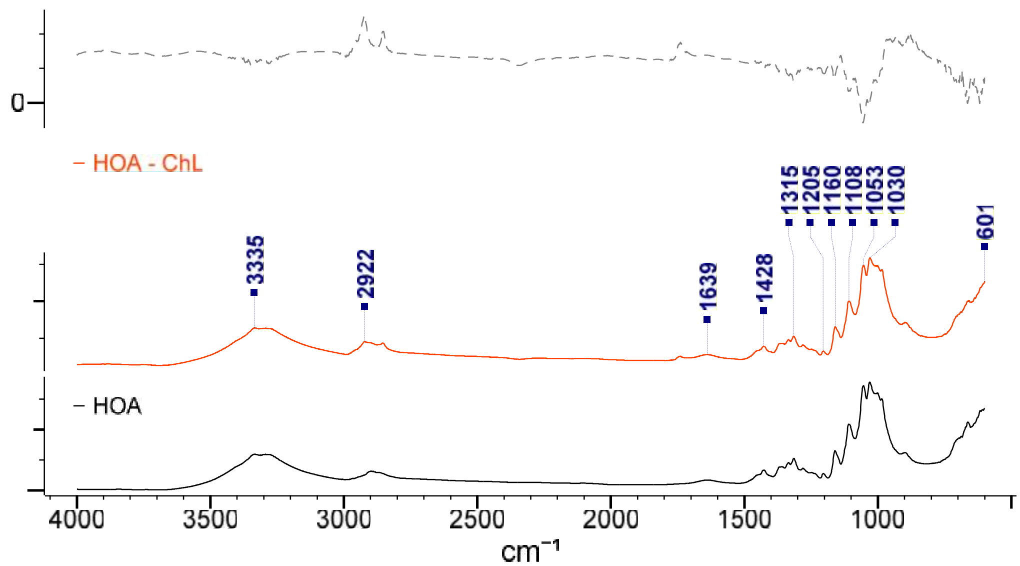
Поврзувањето на хитозан со ОА може да се следи и од намалувањето на интензитетот на пиковите карактеристични за секундарните C-2 и C-3 хидроксилни групи (**Слика 26 а** и **б**). Нивното намалување може да биде резултат на оксидацијата на хидроксилните до алдехидни, но и како резултат на водородното поврзување на овие групи со некои групи од хитозанот. Позабележително намалување на овие пикови се забележува кај алдехидната оксицелулоза со висок степен на оксидација (**Слика 26-б**), во однос на ОА со низок степен на оксидација (**Слика 26-а**).

Присуството на хитозанот на ОС е потврдено со намалувањето на интензитетот на пикот на 1743 cm^{-1}, карактеристичен за карбоксилните групи, и зголемувањето на интензитетот на пикот на 1604 cm^{-1} карактеристичен за N-H, амид II од хитозанот (**Слика 26 в** и **г**). Оваа промена укажува на формирање на јонски врски помеѓу амино групите од хитозанот и карбоксилните групи [211].

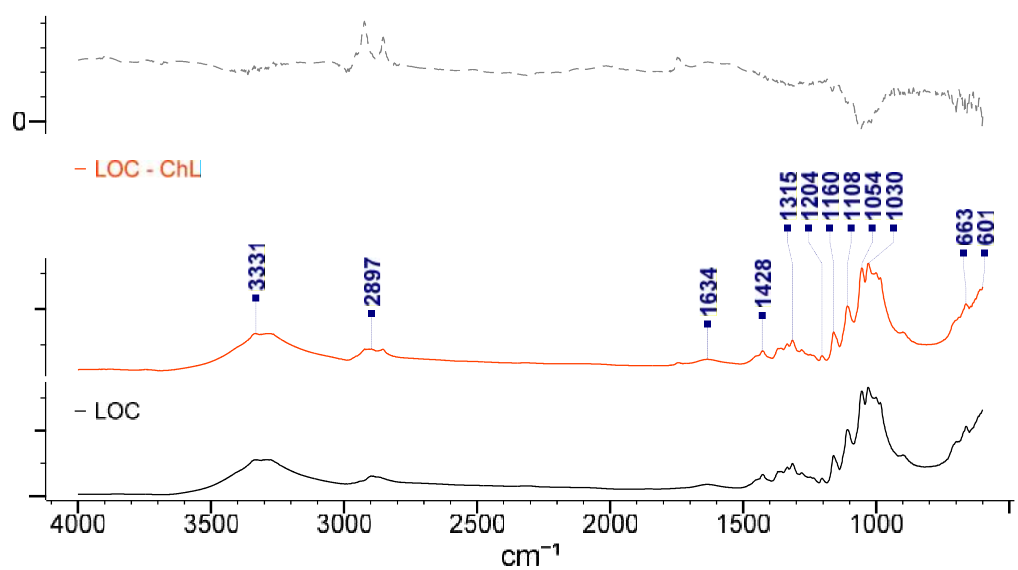


Слика 26-а. FTIR спектри на алдехидна оксицелулоза со низок степен на оксидација (LOA) пред и после нанесување на 0,6 %-тен раствор на хитозан со мала молекуларна маса (LOA-ChL) при pH 4-4,5 по постапка EFDR и нивната разлика

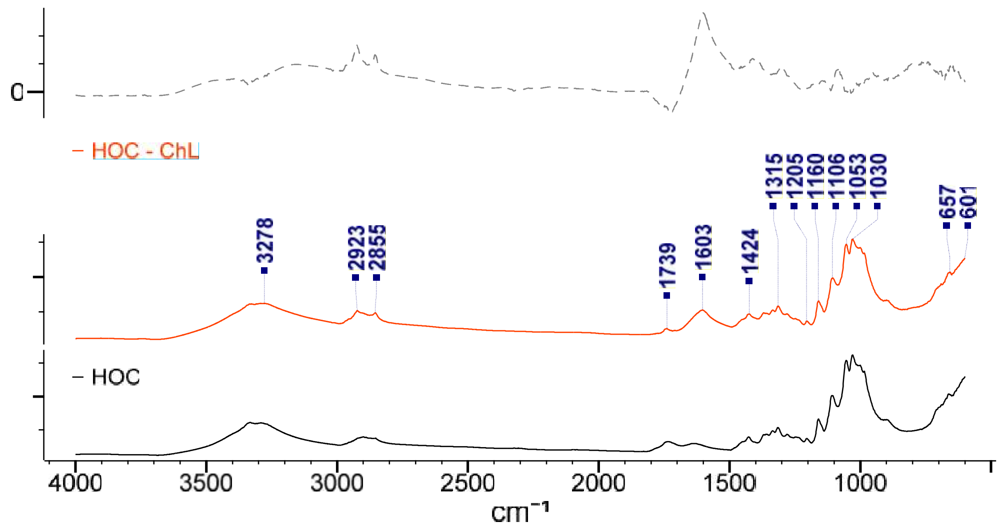
Присуството на хитозанот може да се следи и преку одземање на FTIR спектрот на оксидираниот од примерокот после нанесувањето на хитозан [195,210]. Намалувањето на вредности за пиковите на 1153, 1105 и 1053 cm^{-1}, повторно потврдува дека се намалува бројот на хидроксилни групи.



Слика 26-б. FTIR спектри на алдехидна оксицелулоза со висок степен на оксидација (HOA) пред и после нанесување на хитозан со мала молекуларна маса (HOA-ChL) при pH 4-4,5 по постапка EFDR и нивната разлика



Слика 26-в. FTIR спектри на карбоксилна оксицелулоза со низок степен на оксидација (LOC) пред и после нанесување хитозан со мала молекуларна маса (LOC-ChL) при pH 4-4,5 по постапка EFDR и нивната разлика



Слика 26-г. FTIR спектри на карбоскилна оксицелулоза со висок степен на оксидација (HOC) пред и после нанесување хитозан со мала молекулрана маса (HOC-ChL) при pH 4-4,5 по постапка EFDR и нивната разлика

Антимикробната активност на добиениот антимикробен текстил во зависност од типот на оксицелулоза, степенот на оксидација и молекуларната маса на хитозан е прикажана во **Табела 16**. Резултатите укажуваат дека иако и двата система OA-Ch и OC-Ch имаат задоволителна антимикробна активност (процент на редукција на бактериите поголем од 70 %), во сите случаи OA-Ch има подобра антимикробна активност од OC-Ch. Од **Табела 16** може да се забележи дека молекуларната маса на хитозанот нема значајно влијание, додека степенот на оксидација има значајно влијание врз антимикробната активност кон двете бактерии.

Табела 16. Процент на редукција на *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) и *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) на алдехидна (OA) и карбоксилна (OC) оксицелулоза со хитозан со различна молекуларна маса во зависност од степенот на оскидација

CHO/COOH (mmol/kg)	SO	R *Staphylococcus aureus* (%)						R *Escherichia coli* (%)					
		ChL		ChM		ChH		ChL		ChM		ChH	
		OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC
60	L	88,53	79,25	86,62	72,62	86,81	70,36	99,09	98,65	95,95	98,91	99,64	98,96
130		89,20	78,33	86,24	77,66	87,86	72,94	99,11	98,75	93,40	97,36	99,37	98,37
400	M	90,07	85,88	90,60	78,23	90,17	85,52	99,11	98,08	91,85	97,64	97,31	96,27
700	H	90,41	93,19	91,95	92,86	90,15	92,53	99,06	71,85	92,61	70,94	97,53	96,81
1 300		91,17	96,48	90,98	95,61	86,86	98,22	98,33	64,08	95,61	77,69	96,27	89,31

Забелешка: Степен на оксидација на оксицелулоза (SO) - L (низок), M (среден) и H (висок); Молекуларна маса на хитозан - ChL (мала), ChM (средена) и ChH (голема)

Двата типа на оксицелулози со низок и среден степен на оксидација после нанесувањето на хитозан имаат процент на редукција поголем од 70 % на двете бактерии (**Табела 16**). Интересно е тоа што OC-Ch системот, со сите молекуларни маси на хитозан, има помала антимикробна активност од OA-Ch. Тоа е најверојатно резултат на намалувањето на слободните амино групи од хитозанот кои се поврзуваат со јонски врски со карбоксилните групи од OC.

Резултатите од ANOVA дисперзионата анализа потврдуваат дека степенот на оксидација и типот на оксицелулоза имаат значајно влијание врз количината на слободни амино групи и процентот на редукција на бактериите, а молекуларната маса на хитозанот нема значајно влијание врз истите својства (**Табела 17**).

Табела 17. Влијание на степенот на оксидација, типот на оксицелулоза и молекуларната маса на хитозан врз количината на нанесен хитозан, количината на слобидни амино групи и процент на редукција на *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) и *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) одредено со ANOVA дисперзионата анализа

ANOVA	Независни варијабли (Фактори)	Зависна варијабла				
		Q_m	Q_{NH2}		R	
		Δ m (%)	K/S	NH_2	R_{SA} (%)	R_{EC} (%)
Главни ефекти	Степен на оксидација (SO)	0,575	**0,000**	**0,000**	**0,023**	**0,027**
	Тип на оксицелулоза (OA и OC)	0,093	**0,000**	**0,000**	**0,001**	**0,034**
	Молекуларна маса на хитозан (MM)	**0,027**	0,057	0,329	0,584	0,240

Забелешка: $p < 0,05$ има значајност

Степенот на оштетување на алдехидната и карбоксилната оксицелулоза по нанесување на хитозанот е следен преку механичките својства, кои се прикажани во **Табела 18**. Резултатите укажуваат дека во сите случаи поголем губиток на јачината на кинење има OA-Ch, без разлика на молекуларната маса на хитозанот во споредба со OC-Ch. Овој тренд се забележува при сите степени на оксидација. Интересно е дека при повисок степен на оксидација јачината на кинење на OA-Ch паѓа под 1 N што е во граници на неупотребливост на текстилниот материјал.

Табела 18. Механички својства на алдехидна (OA) и карбоксилна (OC) оксицелулоза пред и по нанесување хитозан со различна молекуларна маса во зависност од степенот на оксидација

Q	SO	Fa (N)								g (%)								A (mJ)							
				ChL		ChM		ChH				ChL		ChM		ChH				ChL		ChM		ChH	
		OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC
60	L	6,1	5,5	4,9	5,5	5,3	4,5	5,3	4,9	13,9	13,2	11,2	11,7	11,7	10,6	12,6	11,5	88,2	74,3	64,2	60,6	69,4	57,4	74,7	65,8
130		5,7	4,9	3,9	4,9	4,0	3,8	4,4	3,6	14,8	11,9	11,7	8,9	8,9	9,6	11,7	10,4	80,8	61,6	36,1	40,6	45,1	46,4	58,7	43,9
400	M	4,3	3,9	1,6	3,9	2,1	2,8	3,1	3,1	13,0	11,3	7,8	8,5	8,0	7,2	9,4	8,3	53,6	46,1	13,2	32,0	18,2	25,3	32,3	33,7
700	H	3,9	3,3	<1	3,3	1,5	2,5	2,3	3,3	12,1	10,5	-	6,3	7,6	5,8	8,1	7,0	45,7	36,8	-	19,0	11,9	17,9	19,2	28,5
1 300		3,1	2,9	<1	2,9	<1	1,9	1,5	2,0	10,6	7,6	-	4,3	-	3,6	7,1	3,5	30,9	25,7	-	9,1	-	6,4	10,2	7,2

Забелешка: Q - CHO/COOH (mmol/kg); Степен на оксидација на оксицелулозата (SO) - L (низок), M (среден) и H (висок); Молекуларна маса на хитозан - ChL (мала), ChM (средна) и ChH (голема)

Степенот на белина и вредностите за b* колор координатата се прикажани во **Табела 19**. Исто како кај ОА пред нанесување на хитозан, по нанесување на хитозанот, степенот на белина се намалува, а жолтината се зголемува. За разлика од OA-Ch, OC-Ch има поголем степен на белина и е помалку жолт. Тоа укажува дека системите OA-Ch не можат да се користат за добивање на производи од кои се бара висок степен на белина.

Табела 19. Степен на белина и b* колор координа на алдехидна (ОА) и карбоксилна (ОС) оксицелулоза пред и после нанесување хитозан со различна молекуларна маса во зависност од степенот на оксидација

Q	SO	WI								b*							
				ChL		ChM		ChH				ChL		ChM		ChH	
		OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC	OA	OC
60	L	79,52	85,85	47,38	48,52	48,87	53,66	61,96	69,61	2,01	0,75	7,44	5,50	6,42	5,82	4,40	3,66
130		77,90	85,99	33,38	55,86	30,60	57,74	51,07	69,22	2,33	0,68	9,62	5,25	7,57	4,85	6,15	3,85
400	M	78,26	85,80	12,54	51,70	5,10	59,60	39,94	70,69	2,18	0,51	12,28	6,08	15,07	4,60	8,25	2,72
700	H	77,48	85,87	8,69	59,03	6,66	57,56	31,19	69,60	2,45	0,65	13,52	5,18	12,99	4,74	9,33	2,87
1300		75,37	83,28	-37,1	55,20	6,27	55,66	11,07	61,96	2,60	0,64	20,58	5,53	11,87	4,82	12,05	3,62

Забелешка: Q - CHO/COOH (mmol/kg); Степен на оксидација на оксицелулоза (SO) - L (низок), M (среден) и H (висок); Молекуларна маса на хитозан - ChL (мала), ChM (средна) и ChH (голема)

4.2.4. ВЛИЈАНИЕ НА ПЕРЕЊЕТО НА АНТИМИКРОБНАТА АКТИВНОСТ ПО ТРЕТМАНОТ СО ХИТОЗАН

Од досегашните испитувања скоро и да не постојат испитувања за постојаноста на перење на текстилните материјали во зависност од типот на врска помеѓу хитозанот со текстилните целулозни материјали [127-137]. Подготвените антимикробни памучни преѓи се перени 5 пати во апаратот Линитест и на нив се следени губитокот на маса после перење, количината на слободни амино групи и антимикробната активност спрема двете бактерии. Во овој експеримент се земени оксицелулозите со низок и среден степен на оксидација и трите молекуларни маси на хитозан. Оксицелулозите со висок степен на оксидација не се испитувани заради високиот степен на оштетеност.

Резултатите од следењето на губитокот на маса после перење се прикажани во **Табела 20**. Резултатите укажуваат на поголем губиток на маса кај OA-Ch во споредба со OC-Ch. Губитокот на маса кај OA-Ch со висок степен на оксидација, достигнува до 7,5 %. Тоа ја потврдува претпоставката дека поврзувањето на хитозанот со алдехидната оксицелулоза е претежно со водородни а помал дел со ковалентни имински врски. Молекуларната маса на хитозанот има значително влијание на губитокот на маса на хитозанот после перењето. Најголем губиток на маса се забележува кај примероците на кои е нанесен хитозан со мала молекуларна маса, а тој се намалува со зголемувањето на молекуларната маса на хитозанот. Кај хитозанот со поголема молекуларна маса, можно е формирање еден вид кора која настанува во фазата сушење после исцрпувањето и цедењето со валјаци [132].

Губитокот на маса кај антимикробниот текстил од карбоксилна оксицелулоза и хитозан (**Табела 20**) достигнува до 2,5 % кај хитозанот со мала молекуларна маса и се намалува со зголемувањето на молекуларната маса на хитозанот. Помалиот губиток на маса на овој тип антимикробен текстил може да се должи на настанатите јонски врски помеѓу хитозанот и карбоксилната оксицелулоза. Овие врски се појаки од водородните кои се создаваат помеѓу хитозанот и алдехидната оксицелулоза. Тоа е причината поради која OC-Ch има помал губиток на маса после перење.

Табела 20. Загуба на маса после перење на OA-Ch и OC-Ch во зависност од молекуларната маса на хитозан и степенот на оксидација

CHO/COOH (mmol/kg)	SO	Δ m (%)					
		OA-Ch			OC-Ch		
		ChL	ChM	ChH	ChL	ChM	ChH
60	L	-0,97	-1,19	-0,12	-1,65	-0,12	-0,08
130		-2,51	-2,22	-0,17	-1,79	-0,17	-0,33
400	M	-7,48	-7,51	-0,73	-2,48	-0,73	-0,76

Забелешка: Степен на оксидација на оксицелулоза (SO) - L (низок) и M (среден); Молекуларна маса на хитозан - ChL (мала), ChM (средена) и ChH (голема)

Количината на слободните амино групи пред и после перење на антимикробниот текстилен материјал е прикажана во **Табела 21** и **22**. Количината на слободни амино групи е следена преку интензитетот на обојувањето на антимикробниот текстилен материјал со Acid Orange 7 (кисела боја) (K/S) и преку атсорпцијата на истата боја на антимикробниот текстилен материјал (NH_2, mmol/kg). Иако, антимикробниот текстилен материјал добиен со нанесување на хитозанот на алдехидната оксицелулоза има поголема количина на слободни амино групи пред перење, после перење таа позначително се намалува во однос на антимикробниот текстил добиен со нанесување на хитозан на карбоксилната оксицелулоза.

Табела 21. Количина на слободни амино групи кај алдехидна оксицелулоза со хитозан со различна молекуларна маса во зависност од степенот на оскидација пред и после перење

CHO (mmol/kg)	SO	OA-Ch											
		K/S						NH_2 (mmol/kg)					
		ChL		ChM		ChH		ChL		ChM		ChH	
		UW	W	UW	W	UW	W	UW	W	UW	W	UW	W
60	L	5,17	2,59	5,35	2,78	4,02	3,78	21,9	21,91	21,57	21,59	21,41	21,12
130		5,59	3,96	4,67	3,86	3,57	4,13	22,07	21,44	21,70	21,60	21,68	21,51
400	M	4,88	4,06	4,62	4,02	3,44	5,27	22,02	21,98	21,85	21,58	21,66	21,23

Забелешка: UW - пред перење; W - после перење; Степен на оксидација на оксицелулоза; (SO) - L (низок) и M (среден); Молекуларна маса на хитозан - ChL (мала), ChM (средена) и ChH (голема)

Табела 22. Количина на слободни амино групи кај карбоксилна оксицелулоза со хитозан со различна молекуларна маса во зависност од степенот на осkдиација пред и после перење

COOH (mmol/kg)	SO	OC-Ch											
		K/S						NH_2 (mmol/kg)					
		ChL		ChM		ChH		ChL		ChM		ChH	
		UW	W	UW	W	UW	W	UW	W	UW	W	UW	W
60	L	4,64	2,83	4,42	4,09	4,40	3,75	21,12	20,59	21,45	21,21	21,31	20,73
130		3,61	2,64	3,69	4,12	4,27	4,30	21,08	21,08	21,23	20,80	21,34	20,68
400	M	3,44	3,21	4,19	3,73	3,16	4,12	21,17	21,17	21,36	21,03	21,11	20,76

Забелешка: UW - пред перење; W - после перење; Степен на оксидација на оксицелулоза (SO) - L (низок) и M (среден); Молекуларна маса на хитозан - ChL (мала), ChM (средена) и ChH (голема)

Слично како при следењето на губитокот на маса после перење, количината на слободните амино групи прикажана преку интензитетот на обојување на примерокот (K/S) кај OA-Ch се намалува најмногу кај хитозанот со најмала молекуларна маса (**Табела 21**). Количината на слободни амино групи кај антимикробниот текстил добиен од алдехидна оксицелулоза и хитозан со средна молекуларна маса, исто така, се намалува после перење. Кај антимикробниот текстил добиен со алдехидна и карбоксилна оксицелулоза и хитозан со голема молекуларна маса не доаѓа до намалување на количината на слободни амино групи после перење (**Табела 21** и **22**). Ова го потврдува претходно кажаното дека хитозанот со алдехидната оксицелулоза можеби претежно гради водородни (наместо ковалентни имински врски), а со карбоксилната оксицелулоза гради јонски врски.

Антимикробната активност на *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* на различно добиените антимикробни текстилни материјали пред и после перење е прикажана во **Табела 23** и **24**, соодветно. Резултатите укажуваат дека во сите случаеви антимикробниот текстилен материјал добиен со нанесување на хитозан со различна молекуларна маса на алдехидната оксицелулоза има поголема антимикробна активност од тој што е добиен со нанесување на карбоксилната оксицелулоза. Како што беше кажано, ако хитозанот нанесен на алдехидната оксицелулоза се поврзува претежно со водородни врски, останува поголема количина на слободни амино групи кои ја даваат поголемата антимикробна активност во однос на карбоксилната оксицелулоза. При добивање на антимикробен текстил од хитозан и карбоксилна оксицелулоза слободните амино групи од хитозанот и карбоксилните од целулозата градат јонски врски и со тоа се блокираат амино групите кои ја даваат антимикробната активност на текстилниот материјал.

Табела 23. Процент на редукција на *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) на алдехидна (OA) и карбоксилна (OC) оксицелулоза со хитозан со различна молекуларна маса во зависност од степенот на оксидација пред и после перење

CHO/COOH (mmol/kg)	SO	R (*Staphylococcus aureus*) (%)											
		ChL				ChM				ChH			
		OA		OC		OA		OC		OA		OC	
		UW	W	UW	W	UW	W	UW	W	UW	W	UW	W
60	L	88,53	44,19	79,25	41,75	86,62	44,94	72,62	32,19	86,81	41,75	70,36	28,03
130		89,20	47,91	78,33	42,41	86,24	45,04	77,66	30,71	87,86	43,70	72,94	29,76
400	M	90,07	54,76	85,88	53,03	90,60	50,06	78,23	31,25	90,17	47,50	85,52	31,20

Забелешка: UW - пред перење; W - после перење; Степен на оксидација на оксицелулоза (SO) - L (низок) и M (среден); Молекуларна маса на хитозан - CL (мала), CM (средена) и CH (голема)

После перење останува истиот тренд на антимикробната активност. Алдехиданта оксицелулоза има поголема антимикробна активност во однос на карбоксилната оксицелулоза. Меѓутоа, процентот на намалување на антимикробната активност во однос на примероците пред перење е поголем кај алдехидната оксицелулоза.

Резултатите од следењето на антимикробната активност на антимикробните текстилни материјали добиени во оваа докторска дисертација, во однос на *Escherichia coli* укажуваат дека и пред и после перење, антимикробната активност на добиените текстилни материјали е за најмалку 10 % поголема од граничната вредност. Тоа укажува дека овие услови за добивање на антимикробен текстил од хитозан со мала, средна и голема молекуларна маса и алдехидна и карбоксилна оксицелулоза е одличен начин за добивање антимикробен текстил кој ќе го штити човекот од *Escherichia coli* во подолг период на носење и одржување.

Табела 24. Процент на редукција на *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) на алдехидна (OA) и карбоксилна (OC) оксицелулоза со хитозан со различна молекуларна маса во зависност од степенот на оксидација пред и после перење

CHO/COOH (mmol/kg)	SO	R (*Escherichia coli*) (%)											
		ChL				ChM				ChH			
		OA		OC		OA		OC		OA		OC	
		UW	W	UW	W	UW	W	UW	W	UW	W	UW	W
60	L	99,09	95,41	98,65	93,14	95,95	93,44	98,91	84,35	99,64	92,50	98,96	90,42
130		99,11	91,57	98,75	89,42	93,40	87,15	97,36	84,32	99,37	93,58	98,27	85,20
400	M	99,11	90,96	98,08	89,63	91,85	87,44	97,64	87,54	97,31	88,40	96,27	80,70

Забелешка: UW - пред перење; W - после перење; Степен на оксидација на оксицелулоза (SO) - L (низок) и M (среден); Молекуларна маса на хитозан - ChL (мала),ChM (средена) и ChH (голема)

Резултатите прикажани во овој дел од докторската дисертација укажуваат дека за добивање антимикробен текстил со добри антимикробни својства пред и после перење може да се користи карбоксилна оксицелулоза со низок степен на оксидација и хитозан со мала молекуларна маса.

4.3. ДОБИВАЊЕ ЕКОЛОШКИ АНТИМИКРОБЕН ТЕКСТИЛ НА БАЗА НА ХИТОЗАН

Досегашните испитувања во докторската дисертација беа направени на памучна преѓа која беше ригорозно подготвена за да се исклучи влијанието на нецелулозните компоненти врз оксидацијата, поврзувањето со хитозанот и врз антимикробните и останатите својства на антимикробниот текстил.

Од резултатите може да се заклучи дека оксицелулозата со среден и висок степен на оксидација е сериозно оштетена и влијае негативно на механичките својства. Овие оксицелулози може да се користат во случај кога се произведува антимикробен текстил за еднократна употреба.

Од друга страна, постапките за подготовка на памучниот материјал со високи концентрации на NaOH и H_2O_2 се еколошки неповолни и бараат многу време и енергија.

За таа цел, во наредниот дел од докторатот се воведени ензимските постапки за изварување, сами или во комбинација со мерцеризирањето, како мокри постапки за модификација на памучните материјали. Овие постапки се еколошки и економски поволни.

Како оксидациони средства за добивање карбоксилни групи се користени $KIO_4/NaClO_2$ и $HClO_4$.

4.3.1. ВЛИЈАНИЕ НА ТИПОТ И РЕДОСЛЕДОТ НА ПРЕДОБРАБОТКА НА ОКСИДАЦИЈАТА

Промените на површината на памукот и нецелулозните компоненти по различните “green” предобработки се испитувани во нашите претходни испитувања [151,152]. Различно предобработените преѓи имаат различен состав на нецелулозни компоненти. Промените се анализирани преку боење со директни и реактивни бои за одредување на чиста целулоза и со Oil Red (C.I. 26125), Methulene Blue (катјонска боја) и Bemacid Blue GLF 200 % (кисела боја) за одредување на количината на восоци, пектини и протеини, соодветно **(Табела 25)**. Резултатите укажуваат дека најголем степен на чиста целулоза и најмала количина на заостанати восоци, пектини и протеини имаат алкално изваруваните (SA) преѓи, а најголема количина на нецелулозни компоненти имаат преѓите изварувани со алкална пектиназа (SB), после кои следуваат изваруваните со кисела пектиназа (SN) (**Табела 25**).

Количината на алдехидни и карбоксилни групи на различно предобработените преѓи пред оксидација е прикажана во **Табела 26**. Најмала количина на алдехидни и карбоксилни групи имаат SA преѓите, после кои следуваат SB и SN. Овој тренд е забележан кај сите различни текови на поредобработка (S, MS и SM).

Табела 25. L* вредности на различно предобработени памучни преѓи обоени со Siriuslichtblau FGG 200 % (директна боја) (L_{dir}*), Bezaktiv Blau HE-RM (реактивна боја) (L_{reac}*), Oil Red (C.I. 26125) (боја за восоци) (L_{OR}*), Methulene Blue (катјонска боја за пектини) (L_{MB}*) и Bemacid Blue GLF 200 % (кисела боја за протеини) (L_{BB}*)

Предобработка	L_{dir}*	L_{reac}*	L_{OR}*	L_{MB}*	L_{BB}*
SA	52,945	48,397	56,47	66,51	77,22
SB	52,537	48,287	52,24	60,58	74,40
SN	52,405	48,504	51,83	58,19	74,41
MSA	46,424	37,560	62,81	68,37	77,76
MSB	44,999	35,573	57,14	63,94	73,12
MSN	45,178	37,165	50,73	59,55	72,98
SAM	46,461	34,784	64,99	68,55	77,62
SBM	44,921	34,810	60,27	66,12	75,73
SNM	43,710	35,123	56,53	62,62	75,69

Табела 26. Количина на алдехидни и карбоксилни групи на различно предобработени памучни преѓи одредени со TTC, I, MB, EDTA, NaOH

Предобработка	Q (mmol/kg)				
	Q_{CHO} (mmol/kg)		Q_{COOH} (mmol/kg)		
	TTC	I	MB	EDTA	NaOH
SA	17,2	18,4	12,7	15,0	49,6
SB	18,2	23,1	19,4	20,0	61,6
SN	22,4	50,2	21,9	20,0	62,4
MSA	15,2	34,4	10,1	15,0	50,0
MSB	18,2	36,2	24,5	23,5	57,6
MSN	20,6	55,9	26,2	25,0	60,8
SAM	17,5	55,9	12,7	15,0	51,2
SBM	18,6	70,0	14,7	20,0	59,8
SNM	20,9	76,6	16,9	25,0	62,4

Резултатите од ANOVA дисперзионата анализа потврдуваат дека типот на изварување има значајно влијание на количината на алдехидни групи одредена со TTC ($p = 0{,}004$) и I ($p = 0{,}013$) методите, и на количината на карбоксилни групи одредена со EDTA ($p = 0{,}010$) и NaOH ($p = 0{,}000$) методите (**Табела 27)**. За време на класичното алкално изварување, протеините и пектините се хидролизираат до ниско молекуларни соединенија, а восоците се сапунифицираат и емулгираат.

Табела 27. Влијание на редоследот на предобработка и типот на изварување на количината на алдехидни и карбоксилни групи одредено со ANOVA дисперзионата анализа

ANOVA	Зависна варијабла				
Независна варијабла (Фактор)	Q (mmol/kg)				
	Q_{CHO}		Q_{COOH}		
	TTC	I	MB	EDTA	NaOH
Редослед на предобработка	0,329	**0,003**	0,267	0,260	0,224
Тип на изварување	**0,004**	**0,013**	0,055	**0,010**	**0,000**
Забелешка: $p < 0{,}05$ значајно влијание					

При ензимското изварување, пектиназите го хидролизираат пектинот од кутикулата и на тој начин го овозможуваат отстранувањето на восоците, пектините и протеините од кутикулата. Како резултат на умерените услови на работа и селективното дејство на ензимите, дел од нецелулзоните компоненти остануваат на површината од памукот, а со тоа се намалуваат и вредностите за Lor*, L_{MB}* и L_{BB}* (**Табела 25**) и се зголемува количината на карбоксилните групи (**Табела 26**). Полигалактоуронската киселина, која е основна компонента на пектините, исто така содржи карбоксилни групи кои можат да ја зголемат количината на карбоксилни групи кај ензимски изваруваните преѓи [212]. Изварувањето со кисела пектиназа, кое се изведува во кисела средина, покажува поголема тенденција за отстранување на Ca^{+} јони, и со тоа се зголемува количината на карбоксилни групи, во споредба со изварувањето со алкална пектиназа, кое се изведува во алкална средина [213]. SA преѓите имаат најмала количина на алдехидни и карбоксилни групи, после кои следуваат SB и SN (**Табела 26**).

Мерцеризираните преѓи, независно од редоследот (текот) на предобработка (MS или SM) имаат ист тренд на зголемување на количината на алдехидни и карбоксилни групи како само изваруваните (S). Алкално изваруваните преѓи имаат најмала количина на алдехидни и карбоксилни групи, после кои следуваат ензимски изварените со алкална и кисела пектиназа (**Табела 26**).

Резултатите од ANOVA дисперзионата анализа потврдуваат дека редоследот на предобработка нема значајно влијание на количината на алдехидни и карбоксилни групи (**Табела 27**). Исклучок се јавува кога алдехидните групи се одредени со јодометрија ($p = 0,003$).

Јодометрија е метод кој се користи за одредување на алдехидните групи и фината структура (достапноста) на целулозата [214,215]. Хемискиот состав на растворот во двата случаи е ист, но условите на реакција се различни. Во случај кога јодометрија се користи за одредување на алдехидни групи, јодот реагира со истите и ги трансформира во карбоксилни [216]. Кога јодометрија се користи за одредување на фината структура на целулозата, тривалентниот јоден јон формира монослој и може да се користи за одредување на специфичната внатрешна површина [214]. Во нашиот случај јодот реагира со алдехидните групи, но исто така може да формира и монослој во внатрешноста од површината на памучните влакна. Тоа е, најверојатно, причината зошто редоследот на предобработка има значајно влијание на алдехидните групи, само кога тие се одредени со јодометрија.

Различно предобработените памучни перѓи се оксидирани со калиум перјодат и перхлорна киселина, а количината на создадени алдехидни групи одредени со тетразолиум (TTC) и јодометрија (I), и карбоксилните групи одредени со метиленско сино и Ca-ацетатен метод (EDTA и NaOH), се прикажани во **Табела 28**. Резултатите од ANOVA дисперзионата анализа потврдува дека оксидацијата со KIO_4 има значајно влијание на количината на алдехидни групи одредени со TTC (p = 0,000) и I (p = 0,000) (**Табела 29**).

Табела 28. Количина на алдехидни и карбоксилни групи на различно предобработени (P) и оксидирани (O) памучни преѓи со KIO_4 и $HClO_4$ одредени со TTC, I, MB, EDTA, NaOH

Предобрабаотка	Q (mmol/kg)														
	Q_{CHO}						Q_{COOH}								
	TTC			I			MB			EDTA			NaOH		
	P	O_{KIO_4}	O_{HClO_4}	P	O_{KIO_4}	O_{HClO_4}	P	O_{KIO_4}	O_{HClO_4}	P	O_{KIO_4}	O_{HClO_4}	P	O_{KIO_4}	O_{HClO_4}
SA	17,2	200,0	22,8	18,4	65,0	19,7	12,7	16,3	15,2	15,0	25,0	35	49,6	56,8	52,6
SB	18,2	208,0	29,2	23,1	65,9	25,4	19,4	22,0	20,6	20,0	27,5	40	61,6	65,4	63,8
SN	22,4	219,3	29,1	50,2	74,4	47,8	21,9	23,6	24,6	20,0	45,0	40	62,4	68,8	72,1
MSA	15,2	244,7	18,6	34,4	90,3	29,1	10,1	11,5	16,1	15,0	25,0	35	50,0	53,6	54,6
MSB	18,2	274,7	24,4	36,2	102,5	30,0	24,5	23,6	28,5	23,5	30,0	45	57,6	60,8	62,9
MSN	20,6	252,7	23,2	55,9	95,0	48,8	26,2	30,4	30,8	25,0	44,0	45	60,8	64,0	72,4
SAM	17,5	230,7	19,7	55,9	85,6	42,2	12,7	9,8	17,1	15,0	20,0	35	51,2	61,8	53,7
SBM	18,6	250,0	22,9	70,0	100,6	43,3	14,7	15,2	18,8	20,0	25,0	37,5	59,8	65,6	61,7
SNM	20,9	243,3	21,4	76,6	90,3	51,6	16,9	25,3	21,0	25,0	45,0	37,5	62,4	70,4	68,6

Забелешка: P - Предобрбаотка; O_{KIO_4} - Оксидација со KIO_4; O_{HClO_4} - Оксидација со $HClO_4$

Оксидацијата на различно предобработените памучни преѓи со KIO_4 претежно создава алдехидни и мала количина на карбоксилни групи. За време на оксидацијата со KIO_4 доаѓа до кинење на врската помеѓу C-2 и C-3 атом во анхидроглукопиранозните единки и при тоа селективно се создаваат алдехидни групи на овие две позиции [214]. Оксидацијата со KIO_4 е изведена во умерени услови (0,1 g KIO_4/g целулоза) за да се воведе ниска количина на алдехидни групи, а со тоа да се добие и низок степен на оштетување. Трендот за менување на количината на алдехидни групи одредени со TTC и јодометрија е ист. Вредностите за TTC после оксидација со KIO_4 се 9 пати поголеми од неоксидираните, а со јодометрија се максимум до 2,7 пати поголеми. Разликата во зголемувањето на количината на алдехидни групи одредена со TTC и I укажува дека TTC е почувствителен метод за одредување на алдехидни групи. Создадената количина на алдехидни групи со

KIO_4 е конвертирана до речиси иста количина на карбоксилни групи со обработка со натриум хлорит.

Иако перјодатот за време на оксидацијата има специфично дејство, можно е формирање карбоксилни групи за време на овој процес. Статистички, оксидацијата со KIO_4 исто така има значајно влијание на количината на карбоксилни групи одредена со EDTA ($p = 0{,}000$) и NaOH ($p = 0{,}001$) (**Табела 29**).

Табела 29. Влијание на оксидацијата, редоследот на предобработка и типот на изварување на количината на алдехидни и карбоксилни групи после оксидација со KIO_4 и $HClO_4$ одредено со ANOVA дисперзионата анализа

ANOVA	Зависни варијабли									
Независна варијабла (Фактор)	Q_{CHO} (mmol/kg)				Q_{COOH} (mmol/kg)					
	TTC		I		MB		EDTA		NaOH	
	KIO_4	$HClO_4$	KIO_4	$HClO_4$	KIO_4	$HClO_4$	KIO_4	$HClO_4$	KIO_4	$HClO_4$
Оксидација	**0,000**	**0,000**	**0,000**	**0,020**	0,178	**0,015**	**0,000**	**0,000**	**0,001**	**0,000**
Редослед на предобработка	**0,039**	**0,030**	**0,001**	**0,000**	**0,032**	**0,011**	0,700	**0,034**	**0,039**	0,815
Тип на изварување	0,415	**0,005**	0,067	**0,000**	**0,000**	**0,000**	**0,000**	**0,000**	**0,000**	**0,000**
Забелешка: $p < 0{,}05$ значајно влијание										

Оксидација на различно предобработените памучни преѓи со перхлорна киселина создава претежно карбоксилни групи и мала количина на алдехидни групи. За време на оксидацијата со $HClO_4$ доаѓа до создавање на карбоксилни групи на C-6 атом од анхидроглукозидните единки [167]. Трендот за количината на карбоксилни групи одредена со MB, EDTA и NaOH е ист (**Табела 28**). Резултатите од ANOVA дисперзионата анализа потврдуваат дека оксидацијата со $HClO_4$ има значајно влијание на количината на карбоксилни групи одредена со MB ($p = 0{,}015$), EDTA ($p = 0{,}000$) и NaOH ($p = 0{,}000$) (**Табела 29**). Трендот за количината на алдехидните групи, исто така е сличен со трендот на карбоксилните групи после оксидација. Тетразолиум (TTC) методот покажува дека оксидираните преѓи имаат зголемена количина на алдехидни групи. Статистички оксидацијата со $HClO_4$ исто така има значајно влијание на количината на алдехидните групи одредени со TTC ($p = 0{,}000$) и I ($p = 0{,}020$) (**Табела 29**).

Различно предобработените преѓи после оксидација со KIO_4 и $HClO_4$ имаат ист тренд за количината на создадени функционали групи со неоксидираните, во зависност од предобработката (**Табела 29**). Иако ензимски изваруваните преѓи после оксидација имаат поголема количина на функционални групи во споредба со алкално изваруваните, сепак алкално изваруваните имаат поголем процент на создадени фунцкионални групи (во сите текови на предобработка) во споредба со неоксидираните пређи. Поголемото процентуално зголемување на создадени групи кај алкално изваруваните пређи после оксидацијата (во сите текови на предобработка) се должи на комплетно отстранетата кутикула и целосно достапната површина на целулозата за оксидација. Најголема количина на создадени функционални групи имаат MS пређите, после кои следуваат SM и S. Нашите претходни истражувања [151] укажуваат дека значајни промени се случуваат во структурата и составот на кутикулата за време на мерцеризацијата [152]. Промените во кутикулата дозволуваат различно однесување на мерцеризираниот памук за време на изварувањето и оксидацијата, со што се објаснуваат разликите помеѓу MS и SM после оксидација.

Кај оксидираните пређи со KIO_4, ANOVA дисперзионата анализа, потврдува дека типот на изварување нема значајно влијание на количината на алдехидни групи одредена со TTC (p = 0,415) и I (p = 0,067), додека редоследот на предобработка има значајно влијание на количината на алдехидни групи одредена со TTC (p = 0,039) и I (p = 0,001) (**Табела 29**). Кај оксидираните пређи со $HClO_4$ ANOVA дисперзионата анализа потврдува дека значајно влијание на количината на карбоксилни групи имаат типот на изварување и редоследот на предобработка.

Поврзаноста помеѓу оксидацијата и оштетувањето е следена преку механичките својства и степенот на деполимеризација (DP). Јачината на кинење, издолжувањето и работата на кинење на различно предобработените памучни пређи пред и после оксидација се прикажани во **Табела 30** и **31**. Зголемената јачина на кинење кај алкално изваруваните пређи, независно од редоследот на предобработка, е како резултат на зголемената фрикција помеѓу влакната. Заостанатите нецелулозни компоненти кај ензимски изваруваните пређи ја намалуваат фрикцијата помеѓу влакната во пређата и како резултат на тоа имаат помала јачина на кинење во споредба со алкално изваруваните [217].

Оксидацијата со KIO_4 и $HClO_4$ ја намалуваат јачината на кинење на различно предобработените пређи (**Табела 30** и **31**). Алкално изваруваните пређи имаат поголемо оштетување (поголемо намалување на јачината) во споредба со ензимски изваруваните.

Комплетно отстранетата кутикула кај алкално изваруваните преѓи не ја штити целулозата од влијанието на KIO_4 во текот на оксидацијата, и води до намалување на јачината на кинење а со тоа и до оштетување на целулозата.

Работата на кинење на различно предобработените преѓи пред и после оксидација со KIO_4 и $HClO_4$ е прикажана во **Табела 30** и **31**, соодветно. Алкално изваруваните преѓи имаат поголема работа на кинење во споредба со ензимски иаваруваните. Иако, работата на кинење по оксидација се намалува, настанатото намалување е помало во споредба со намалувањето кај јачината на кинење.

Табела 30. Јачина на кинење (Fa), издолжување (ε), работа на кинење (A) и степен на полимеризација (DP) на различно подобработени памучни преѓи пред (P) и после (O) оксидација со KIO_4

Предобработка	Механички својства									DP	
	Fa			ε			A				
	F_P (N)	F_o (N)	ΔF (%)	$ε_p$ (%)	$ε_o$ (%)	Δε (%)	A_P (mJ)	A_o (mJ)	ΔA (%)	P	O
R	7,8			6.6			66,5			1837,46	734,98
SA	9,3	7,1	-23,7	10,1	8,5	-15,8	90,2	66,3	-26,5	1222,46	247,07
SB	7,9	6,9	-12,7	9,4	8,0	-14,9	73,7	56,3	-23,6	1647,36	330,31
SN	7,7	6,7	-13,0	9,6	7,9	-17,7	70,4	60,8	-13,6	1346,27	302,30
MSA	16,0	12,8	-20,0	7,7	7,3	-5,2	120,7	105,0	-13,0	1185,51	206,28
MSB	14,9	12,4	-16,8	6,8	6,8	0,0	102,1	96,4	-5,6	1548,23	269,39
MSN	12,7	10,7	-15,8	7,5	6,6	-12,0	97,1	87,8	-9,6	1290,21	223,21
SAM	16,1	13,07	-14,9	5,3	5,6	5,7	99,0	87,8	-11,3	1126,23	175,69
SBM	13,9	12,6	-9,4	6,6	5,4	-18,2	92,6	84,4	-8,9	1488,11	223,51
SNM	14,8	13,1	-11,5	5,5	5,6	1,8	94,0	85,8	-8,7	1270,23	194,50

Табела 31. Јачина на кинење (Fa), издолжување (ε), работа на кинење (A) и степен на полимеризација на различно (DP) предобработени памучни преѓи пред (P) и после (O) оксидација со $HClO_4$

Предобработка	Механички својства									DP	
	Fa			ε			A				
	F_P (N)	F_o (N)	ΔF (%)	$ε_P$ (%)	$ε_o$ (%)	Δε (%)	A_P (mJ)	A_o (mJ)	ΔA (%)	P	O
R	7,8			6,6			66,5			1837,46	1750,80
SA	9,3	8,3	-10,7	10,1	9,3	-7,9	90,2	78,5	-12,9	1222,46	1121,40
SB	7,9	7,2	-8,9	9,4	9,8	4,2	73,7	68,4	-7,2	1647,36	1529,90
SN	7,7	7,1	-7,8	9.6	9,3	-3,1	70,4	66,0	-6,2	1346,27	1259,90
MSA	16,0	14,3	-10,6	7,7	8,0	3,9	120,7	114,4	-5,2	1185,51	1097,06
MSB	14,9	12,6	-15,4	6,8	7,8	14,7	102,1	101,1	-1,0	1548,23	1424,38
MSN	12,7	11,2	-11,8	7,5	7,0	-6,7	97,1	92,4	-4,8	1290,21	1186,99
SAM	16,1	15,2	-5,6	5,3	6,4	20,7	99,0	87,3	-11,8	1126,23	1036,14
SBM	13,9	13,7	-1,4	6,6	7,0	6,1	92,6	82,0	-11,4	1488,11	1369,07
SNM	14,8	14,4	-2,7	5,5	6,4	16,4	94,0	92,2	-1,9	1270,23	1168,61

Јачината на кинење и работата на кинење после оксидација со KIO_4 се намалуваат најмногу за 23 % и 26 %, соодветно, а по оксидација со $HClO_4$ се намалуваат најмногу за 15 % и 10 %, соодветно. Процентите на намалување потврдуваат дека оксидацијата на различно поредобработени преѓи протекува со средно ниво на оштетување. Резултатите од претходните испитувања кои ги изведувале други научници покажуваат високо ниво на оштетување на памукот, проследено со загуба на јачината на кинење по процесот оксидација со KIO_4, кој достигнува до 60 % [130].

Оштетувањето на целулозата по оксидацијата е следено и преку степенот на полимеризација. Степенот на полимеризација е прикажан во **Табела 30** и **31**. Оксидацијата со KIO_4 ја кине C-C врската помеѓу C-2 и C-3 атом [165], ја зголемува количината на алдехидни групи [148,160,186], а со тоа доведува до скратување на целулозните вериги и значајно намалување на DP, додека оксидацијата со $HClO_4$ го намалува DP не повеќе од 8 % во споредба со неоксидираните, но трендот им останува ист (**Табела 30** и **31**). Поголемиот DP кај ензимски изваруваните преѓи во споредба со алкално изваруваните се должи на неригорозните услови на изварување. Заостанатите нецелулозни компоненти служат како заштитна бариера за време на оксидацијата. Овој тренд е забележан кај сите текови на предобработка.

Прикажаните резултатите во овој дел од докторската дисертација укажуваат дека ензимското изварување и оксидацијата со $KIO_4/NaClO_2$ е одлична постапка за добивање карбоксилна оксицелулоза со низок степен на оксидација без значително оштетување на памукот.

4.3.2. НАНЕСУВАЊЕ ХИТОЗАН НА РАЗЛИЧНО ПРЕДОБРАБОТЕНИ И ОКСИДИРАНИ ПАМУЧНИ ПРЕЃИ

Резултатите од претходната глава покажаа дека различните предобработки имаат влијание на функционалите групи кај неоксидираниот памук. По оксидацијата на овие преѓи, количината на новосоздадените групи има ист тренд на менување со неоксидираните.

Најголем дел од истражувањата за антимикробен текстил на база на хитозан, според литературните податоци, се направени по нанесување на хитозанот на алдехидна оксицелулоза [129,149,176,214]. Речиси и да нема истражувања за антимикробен текстил кој се добива со нанесување на хитозанот на карбоксилна оксицелулоза добиена со оксидација на памук.

Резултатите во оваа дисертација покажаа дека карбоксилната оксицелулоза има помало оштетување, подобри механички својства, подобра стабилност во алкална средина и помало пожолтување во споредба со алдехидната оксицелулоза.

Затоа, во наредниот дел од докторатот, изведено е нанесување на хитозан со мала молекуларна маса на различно предобработени памучни преѓи на кои се создадени карбоксилни групи со оксидација. Карбоксилните групи се создадени со KIO_4 при умерени услови (0,1 g KIO_4/g целулоза) за време од 30 min и конверзија со $NaClO_2$. Карбоксилната оксицелулоза е третирана со 0,6 %-тен раствор на хитозан при pH 4-4,5 по постапка EFDR.

На вака подготвените преѓи се следени количината на нанесен хитозан, количината на слободни амино групи и антимикробната активност пред и после перење.

Различно предобработените и оксидирани преѓи, по нанесување на хитозанот, имаат ист тренд на менување на количината на нанесен хитозан и количината на слободни амино групи во однос на типот на изварување и редоследот (текот) на предобработката (**Табела 32**). Алкално изваруваните (SA) имаат најголема количина на нанесен хитозан и најголема количина на слободни амино групи, после кои следуваат ензимиски изваруваните со алкална (SB) и кисела (SN) пектиназа. Овој тренд е забележан кај сите различни текови на предобработка. Мерцеризираните (MS и SM) преѓи имаат помала количина на нанесен хитозан од само изваруваните (S).

После перење на антимикробните текстилни материјали третирани со хитозан, количината на хитозан се намалува. Најголемо намалување има кај алкално изваруваните преѓи, после кои следуваат ензимски изваруваните со алкална и кисела пектиназа. Овој тренд на намалување се забележува кај сите текови на предобработка (**Табела 32**).

Табела 32. Количина на нанесен хитозан, количина на слободни амино групи на различно предобработени и оксидирани памучни преѓи, со KIO_4 при умерени услови за време од 30 min и конверзија со натриум хлорит, со хитозан со мала молекуларна маса, нанесен при pH 4-4,5 по постапка EFDR, пред и после перење и загуба на маса после перење

Предобработка	Δ m (%)		K/S		NH_2 (mmol/kg)	
	UW	W	UW	W	UW	W
SA	4,76	-2,42	4,07	3,87	21,72	21,52
SB	4,59	-1,99	4,01	3,76	21,45	21,64
SN	4,61	-1,96	3,02	3,29	20,15	20,89
MSA	4,26	-2,24	3,75	3,33	20,56	20,27
MSB	2,91	-2,21	3,49	3,12	20,27	20,87
MSN	2,71	-1,48	3,29	2,96	20,22	20,26
SAM	3,91	-1,86	4,05	3,96	20,94	20,18
SBM	2,31	-1,74	3,87	3,49	20,93	21,03
SNM	1,98	-1,09	3,61	3,36	20,68	20,78

Забелешка: UW- пред перење; W- после перење

Меѓутоа, во однос на редоследот на предобработка, најголем губиток на маса после перење имаат само изваруваните (S) преѓи, после кои следуваат мерцеризираните-изварувани (MS) и на крај, најмал губиток на маса (губиток на хитозан) имаат изваруваните-мерцеризирани (SM) преѓи. Мерцеризирањето, како постапка која може да се одвива пред или после изварување, не влијае позитивно на количината на нанесен хитозан. Тоа укажува дека оваа постапка не е неопходна за добивање антимикробен текстил на база на хитозан со подобрени својства. Резулатите од ANOVA дисперзионата анализа потврдуваат дека редоследот (текот) на предобработка има значајно влијание, а типот на изварување нема значајно влијание на количината на нанесен хитозан кај различно предобработените памучни преѓи пред перење (**Табела 33**). Количината на слободни амино групи која ја добива антимикробниот текстилен материјал со нанесување на хитозанот не зависи, значајно, од типот на изварување и текот на предобработка (**Табела 33**). Сепак, најголема количина на слободни амино групи имаат алкално изваруваните, после кои следуваат ензимски изваруваните со алкална и со кисела пектиназа (**Табела 32**).

Табела 33. Влијание на редоследот на предобработка и типот на изварување врз количината на нанесен хитозан и количината на слободни амино групи одредено со ANOVA дисперзионата анализа

ANOVA	Зависна варијабла		
Независна варијавли (фактор)	Δm (%)	K/S	NH_2 (mmol/kg)
Редослед на предобработка	**0,021**	0,317	0,187
Тип на изварување	0,078	0,058	0,198
Забелешка: p < 0,05 значајно влијание			

После перење, количината на слободни амино групи се намалува, но останува истиот тренд во однос на типот на изварување. SA има најголема загуба на маса во споредба со SB и SN, кај сите текови на предобработка. Намалувањето на постојаноста на нанесениот хитозан и промените во K/S после перење се должат на отстранувањето на нефиксираниот хитозан за време на перењето.

По нанесување на хитозанот на различно предобработените и оксидирани преѓи, антимикробната активност кај сите комбинации на предобработка-оксидација-хитозан го задоволува стандардот од 70 % редукција на грам-позитивните и грам-негативните бактерии. И во овој случај редукцијата на *Escherichia coli* е над 95 %, а на *Staphylococcus aureus* е помеѓу 75 и 80 % (**Табела 34**).

Табела 34. Процент на редукција на *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) и *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) на различно предобработени и оксидирани памучни преѓи, со KIO_4 при умерени услови за време од 30 min и конверзија со натриум хлорит, со хитозан со мала молекуларна маса нанесен при pH 4-4,5 по постапка EFDR, пред и после перење

Предобработка	R (*Staphylococcus aureus*) (%)		R (*Escherichia coli*) (%)	
	UW	W	UW	W
SA	78,75	47,35	98,43	95,36
SB	77,96	47,33	96,87	92,45
SN	75,20	46,81	94,41	90,45
MSA	75,78	45,84	97,89	87,47
MSB	75,72	45,80	96,18	86,47
MSN	74,63	44,34	96,48	87,36
SAM	77,76	46,28	96,87	86,96
SBM	75,86	45,99	96,66	81,61
SNM	75,79	45,56	96,65	88,02
Забелешка: UW- пред перење; W- после перење				

Ако се разгледува антимикробната активност во однос на типот на изварување, најголем процент на редукција имаат алкално изваруваните преѓи, после кои следуваат изваруваните со алкална и со кисела пектиназа. Текот на предобработка, како и типот на изварување немаат значајно влијание на редукцијата на двете бактерии (**Табела 34**). Сепак, најголема антимикробна активност имаат само изваруваните преѓи, после кои следуваат изваруваните-мерцеризирани и најмала имаат мерцеризираните-изварувани преѓи. Иако се мали и незначителни, промените на антимикробната активност се должат на разликите во нанесената количина на хитозан и количината на слободни амино групи.

Резулатите од ANOVA дисперзионата анализа потврдуваат дека редоследот на предобработка и типот на изварување немаат значајно влијание на процентот на редукција на *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) и *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) (**Табела 35**). Трендот за антимикробна активност во зависност од типот на бактерија, типот на изварување и редоследот на предобработка пред и после перење е ист (**Табела 34**). Отстранувањето на нефиксираниот хитозан за време на перењето е пропратено со намалување на постојаноста на нанесениот хитозан и количината на слободни амино групи, а со тоа и со намалување на антимикробната активност. Антимикробната активност е поголема кон *Escherichia coli* (поголема од 70 %) во споредба со *Staphylococcus aureus*. Најголема антимикробна активност имаат SA преѓи, после кои следуваат SB и SN, кај сите текови на предобработка, помеѓу кои S преѓите има најголема антимикробна активност после кои следуваат SM и MS.

Табела 35. Влијание на редоследот на предобработка и типот на изварување на процентот на редукција на *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) и *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) одредено со ANOVA дисперзионата анализа

ANOVA	Зависна варијабла	
Независна варијавли (фактор)	R (*Staphylococcus aureus*) (%)	R (*Escherichia coli*) (%)
Редослед на предобработка	0,111	0,949
Тип на изварување	0,074	0,206
Забелешка: p < 0,05 значајно влијание		

Механичките својства на различно предобработените и оксидирани памучни преѓи пред и после нанесување на хитозан се прикажани во **Табела 36**. Нанесувањето на хитозан ги намалува механичките својства, независно од типот на изварување и редоследот на предобработка. Ова намалување може да се должи на хидролитичкото дејство на растворот од хитозанот поради неговата кисела средина (pH 4).

Алкално изваруваните преѓи (SA) имаат поголемо намалување на јачината и поголемо оштетување по нанесувањето на хитозанот од ензимски изваруваните. Претходните резултати покажаа дека после оксидација, како резултат на отстранетата кутикула, алкално изваруваните преѓи имаат поголемо намалување на јачината на кинење. Оштетената оксицелулоза дополнително се оштетува во текот на нанесувањето на хитозанот во кисела средина. Затоа SA преѓите имаат најголемо намалување на јачината на кинење после нанесувањето на хитозанот. Од друга страна, ензимски изваруваните преѓи и при оксидацијата имаат помало намалување на јачината (помало оштетување) од алкално изваруваните, како резултат на остатоците од кутикулата кои ги штитат овие преѓи во текот на оксидацијата. Остатоците од куткулата ги штитат ензимски изваруваните преѓи и при нанесување на хитозанот.

Табела 36. Јачина на кинење (Fa), издолжување (ε) и работа на кинење (A) на различно предобработени и оксидирани памучни преѓи, со KIO_4 при умерени услови за време од 30 min и конверзија со натриум хлорит, со хитозан со мала молекуларна маса нанесен при pH 4-4,5 по постапка EFDR, пред и после перење

Предобработка	Механички својства						Загуба на механички својства		
	Fa (N)		ε (%)		A (mJ)		Δ Fa (%)	Δ ε (%)	Δ A (%)
	O	O-ChL	O	O-ChL	O	O-ChL			
SA	7,12	6,32	9,73	9,72	72,78	62,96	-11,24	-0,13	-13,49
SB	6,44	5,95	8,32	8,27	55,34	50,95	-7,60	-0,60	-7,93
SN	5,86	5,34	8,18	8,40	52,19	49,64	-8,87	-2,48	-4,89
MSA	12,52	11,14	7,13	6,74	96,35	71,65	-11,01	-5,47	-25,60
MSB	11,23	10,85	7,31	7,35	91,14	75,60	-3,38	0,55	-17,05
MSN	10,60	10,45	7,33	7,56	87,10	75,76	-1,42	0,31	-13,02
SAM	12,55	11,23	6,53	6,18	98,88	72,99	-10,52	-5,36	-36,30
SBM	11,92	11,79	6,76	6,43	86,79	77,85	-1,09	-4,88	-10,30
SNM	11,95	11,72	6,33	6,08	88,32	74,79	-1,92	-3,94	-15,32

Забелешка: O - после оксидација; O-ChL - после нанесување на хитозан со мала молекуларна маса

Резултатите од овој дел покажуваат дека еко-подготовките на памучните текстилни материјали даваат памучен материјал со добра антимикробна активност и добра постојаност на перење без значително оштетување на памукот.

5. ЗАКЛУЧОК

Од изведените испитувања и добиените резултати донесени се следните заклучоци:

1. Оксидацијата на целулозата е одличен начин за добивање целулоза со различен тип и количина на новосоздадените групи.
2. Оксидацијата со KIO_4 е одличен третман за создавање алдехидни групи кои преминуваат во карбоксилни со обработка на алдехидната оксицелулоза со натриум хлорит. Количината на новосоздадени алдехидни групи зависи од концентрациајта на KIO_4 и времето на третман. При концентрација на калиум перјодат 0,05 и 0,1 g KIO_4/g целулоза (умерени услови) за време од 30 min се добиваат околу 100 mmol/kg алдехидни групи одредени со Ca-ацетатен метод; при 0,2 g KIO_4/g целулоза (неригорозни услови) околу 400 mmol/kg, а со 0,4 и 1 g KIO_4/g целулоза (ригорозни услови на оксидација) се добива оксицелулоза со висока количина на алдехидни групи (700-1300 mmol/kg). Со тоа се создава алдехидна оксицелулоза со низок, среден и висок степен на оксидација, а после обработка со натриум хлорит се добива карбоксилна оксицелулоза.
3. Типот и количината на новосоздадени функционални групи ја менуваат површината на влакната, ги менуваат механичките својства, оштетувањето и степенот на белина. Алдехидната и карбоксилната оксицелулоза имаат погруба површина, намалени јачина и работа на кинење, намален степен на полимеризација и намалена белина. Споредувајќи ги алдехидната со карбоксилната оксицелулоза, алдехидната има поголемо оштетување, помала јачина на кинење, помал степен на полимеризација, помала белина и поголема жолтина од карбоксилната оксицелулоза. Тоа укажува дека при оксидација на целулозата со KIO_4 треба да се внимава на концентрацијата на KIO_4 и времето на третман. Алдехидната оксицелулоза може да се употребува за антимикробен текстил за еднократна употреба, и не може да се користи за производи од кои се бара да имаат висок степен на белина. Карбоксилната оксицелулоза, од друга страна, може да се

употребува за антимикробен текстил за повеќекратна употреба од кој се бара да има поголем степен на белина.

4. Концентрацијата на хитозан има влијание на површината на влакната, количината на нанесен хитозан, количината на слободни амино групи, антимикробните својства и механичките својства. Со зголемување на концентрацијата на хитозанот се добива површина со изразена присутност на хитозан, се зголемува количината на слободни амино групи, се зголемува антимикробната активност и се намалуваат механичките својства. Антимикробната активност на памучните материјали на база на хитозан е задоволителна, со редукција на *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) и *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија) поголема од 70 %. Зголемувањето на количината на хитозан ја намалува јачината на кинење на памучните преѓи. Ова е резултат на киселата средина на растворот од хитозанот која ја хидролизира целулозата и ги намалува нејзините механички својства.
5. Оптимална концентрација за нанесување на хитозан и добивање на антимикробен текстил со добра антимикробна активност е 0,6 %-тен раствор на хитозан при pH 4-4,5.
6. Постапката за нанесување на хитозан има влијание на количината на нанесен хитозан, количината на слободни амино групи, површината и антимикробните својства. Најдобра постапка за нанесување на хитозанот е исцрпување-цедење со валјаци-сушење-плакнење (EFDR) со користење на 0,6 % раствор на хитозан.
7. Молекуларната маса на хитозанот нема значајно влијание на антимикробните својства на антимикробниот текстил.
8. Типот на оксицелулоза и степенот на оксидација имаат значајно влијание на количината на нанесен хитозан, количината на слободни амино групи, површината и антимикробните својства. Количината на нанесен хитозан кај алдехидната и карбоксилната оксицелулоза се зголемува со зголемување на степенот на оксидација. Количината на нанесен хитозан е нешто поголема кај алдехидната оксицелулоза во однос на карбоксилната, до примероците кои имаат среден степен на оксидација. Со зголемување на количината на алдехидни и карбоксилни групи

(степенот на оксидација) кај алдехидната и карбоксилната оксицелулоза се намалува количината на слободни амино групи. Кај OA-Ch со среден и висок степен на оксидација, количината на амино групите се намалува незначително, а кај OC-Ch се намалува значително. Ова можеби укажува дека хитозанот градејќи јонски врски помеѓу карбоксилнте групи од памукот и амино групите од хитозанот ги блокира амино групите и ја намалува количината на слободни амино групи. OA-Ch има поголема количина на нанесен хитозан и поголема количина на слободни амино групи во споредба со OC-Ch, меѓутоа OC-Ch има поголем степен на фиксиран хитозан во споредба со OA-Ch. Ова би можело да укажува дека хитозанот со OA се поврзува претежно со водородни врски во споредба со ковалентни имински врски.

9. Резултатите од оваа дисертација укажуваат дека хитозанот, можеби, се поврзува со алдехидната оксицелулоза, претежно со водородни врски и мал процент со ковалентни имински врски, а хитозанот со карбоксилната оксицелулоза се поврзува со јонски врски.
10. По нанесување на хитозанот на алдехидната и карбоксилната оксицелулоза, добиениот материјал има добра антимикробна активност (поголема од 70 %). Во сите случаи антимикробниот текстил од OA има подобра антимикробна активност во споредба со антимикробниот текстил од OC.
11. Антимикробната активност кај двата система, OA-Ch и OC-Ch е поголема кон *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) во споредба со *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија).
12. Перењето има влијание на количината на нанесен хитозан, количината на слободни амино групи и антимикробните својства на антимикробниот текстилен материјал. После перење доаѓа до одреден губиток на хитозанот, се менува количината на слободни амино групи и се намалува антимикробната активност на текстилниот материјал на база на хитозан. OA-Ch има поголем губиток на маса и скоро идентични антимикробни својства споредено со OC-Ch.

13. После перење OA-Ch и OC-Ch имаат задоволителна антимикробна активност спрема *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија), а помалку од 70 % редукција спрема *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија).
14. Предобработките имаат влијание на типот и количината на функционалните групи кај неоксидираните памучни преѓи, а оксидацијата дополнително ги менува. Трендот на промена останува како пред оксидација, но вредностите се зголемени.
15. Типот на изварување и текот на предобработките имаат значајно влијание на новосоздадените функционални групи после оксидација.
16. Типот на изварување и редоследот на предобработка немаат значајно влијание на количината на слободни амино групи и антимикробната активност кај различно предобработените и оксидирани преѓи со $KIO_4/NaClO_2$. Тоа укажува дека, независно дали се применува алкално изварување или ензимско изварување со алкална или кисела пектиназа, се добива антимикробен текстилен материјал со слични антимикробни својства. Различно предобработените и оксидирани преѓи по третиманот со хитозан имаат добра антимикробна активност (поголема од 70 %) кон двете бактерии, која е поголема кон *Escherichia coli* (грам-негативна бактерија) во споредба со *Staphylococcus aureus* (грам-позитивна бактерија).
17. Мерцеризирањето, како фаза во предобработката, не влијае значајно врз антимикробната активност и постојаноста на перење на антимикробниот текстилен материјал.
18. Перењето има влијание на количината на нанесен хитозан, количината на слободни амино групи и антимикробните својства кај различно предобработените и оксидирани преѓи по нанесувањето на хитозан.
19. Губитокот на маса кај алкално изваруваните и оксидирани преѓи по нанесување на хитозан и перење е поголем во споредба со ензимиски изваруваните. Поголемиот губиток на маса кај алкално изваруваните преѓи се должи на поголемиот степен на нефиксиран хитозан.
20. Алкалното изварување како постапка за подготовка на памучниот материјал која е еколошки неповолна и бара многу време и енергија може да се замени со ензимското изварување кое е еколошки и економски поволно.

21. Ензимското изварување е ефикасна постапка за подготовка на памучниот материјал за нанесување на хитозан која дава памучен материјал со добра антимикробна активност и добра постојаност на антимикробната активност на повеќекратно перење без значително оштетување на памукот.

6. ЛИТЕРАТУРА

[1] **Gawish S. M.,** Matthews S. R., Wafa D. M., Breidt F., Bourham M. A., (2007) "Atmospheric Plasma-Aided Biocidal Finishes for Nonwoven Polypropylene Fabric I Synthesis and Characterization" *Journal of Applied Polymer Science*. 103:1900-1910.
[2] **Shahidi S.,** Ghoranneviss M., Moazzenchi B., Rashidi A., Mirjalili M., (2007) "Investigation of Antibacterial Activity on Cotton Fabrics with Cold Plasma in the Presence of a Magnetic Field" *Plasma Press and Polymers.* 4:S1098-S1103.
[3] **Shahid-ul-Islam,** Shahid M., Mohammad F., (2013) "Green Chemistry Approaches to Develop Antimicrobial Textile Based on Sustainable Biopolymers-A Review" *International & Engineering Chemistry Research.* 53(15):5245-5260.
[4] **Williams J. F.,** Halo S. V., Cho, U., (2005) "Antimicrobial Functions for Synthetic Fibers: Recent Developments" *American Association of Textile Chemists and Colorists Review (AATCC Review)*. 5(4):17-21.
[5] **Jadwiga S. K.,** (2004) **"**Bio Deterioration of Textiles" *Biodeterioration Biodegrad*. 53(3):165-170.
[6] **Gao Y.,** Cranston R., (2008) "Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles", *Text. Res. J.* 78:60-72.
[7] **Palmer J.,** Flint S., Brooks J., (2007) "Bacterial Cell Attachment, the Beginning of the Biofilm" *J. Ind. Microbiol. Biotech.* 34(9):577-588.
[8] **Yuehuei H.,** Richard A., Friedman J., (1998) "Concise Review of Mechanisms of Bacterial Adhesion to Biomaterial Surfaces" *J. Biomed. Mat. Res. (Appl. Biomater.)*. 43(3):338-348.
[9] **Hebeish A.,** El-Naggar M. E., Fouda M. M. G., Ramadan M. A., Al-Deyab S. S., El-Rafie M. H., (2011) "Highly Effective Antibacterial Textiles Containig Green Synthesized Silver Nanoparticles" *Carbohdrate polymers*. 86:936-940.
[10] **Zanoaga M.,** Tanasa F., (2014) "Antimicrobial Reagents as Functional Finishing for Textiles Intended for Biomedical Applications. I. Synthetic Organic Compounds" *Chem. J. Mold*. 9:14-32.
[11] **Haug S.,** Rolla A., Schamid-Grendelmeier P., Johansem P., Wuthrich B., Kundig T. M., Senti G., (2006) "Coated Textiles in the Treatment of Atopic Dermatitis" Hipler U-C, Elsner R., (Ed.), Biofunctional Textiles and the Skin, *Current Problems in Dermatology*. 33:144-151.
[12] **Pelczar M. J.,** Chan, E. C. S., Krieg, N. R., Microbiology, 5th Ed., Tata McGraw-Hill, India, 2001.
[13] **Bajapi V.,** Bajapi S., Jha K. M., Dey A., Ghosh S., (2011) "Microbial Adherence on Textile Materials: A Review" *Journal of Environmental Research and Development*. 5(3):666-672.
[14] **Mitchell A.,** Spencer M., Edmiston S., (2015) "Role of Healthcare Apparel and Other Healthcare Textiles in the Transmission of Patogens: A Review of the Literature" *Journal of Hospital Infection*., 90:285-292.
[15] **Mohammed A.,** Adeshina G. O., Ibrahim Y. K. E., (2013) "Retrospective Incidence of Wound Infesctions and Antibiotic Sensitivity Pattern: A Study Conducted at the Aminu Kano Teaching Hospital, Kano, Nigeria" *International Journal of Medicinal Sciences*. 5(2):60-66.
[16] **Borkow G.,** Gabbay J., (2008) "Biocidal Textiles can Help Fight Nosocomial Infections" *Medical Hypotheses*., 70(5):990-994.
[17] **Ananthakrishnan N.,** Rao R. S., Shivam S., (1992) "Bacterial Adherence to Cotton and Silk Sutures" *Nat.Med. J. Ind.*, 5(5):217-218.
[18] **Mcqueen R. H.,** liang R. M., Brooks H. J. L., Niven B. E., (2007) "Odor Intensity in Apparel Fabrics and the Link with Bacetrial Populations" *Tex. Res. J*. 77(7):449-456.
[19] **Seventkin N.,** Ucarci O., (1992) "The damage Caused by Microorganisms to Cotton Fabrics" *J. Text. Ind.*, 84(3):304-314.
[20] **Cho J.,** Cho G., (1997) "Effect of a Dual Function Finish Containing an Antibiotic and a Flurochemical on the Antimicrobial Properties and Blood Repellency of Surgical Gown Materials" *Text. Res. J.*, 67:875-880.
[21] **McCullough E. A.,** Schoenberger K. L., (1991) "Liqiud Barrier Properties of Nine Sugical Gown Fabrics *INDA J". Nonwoven Res.* 3:14:20.
[22] **Hoffer D.,** (2006) **"**Antimicrobial Textiles, Skin-Borne Flora and Odour" *Curr. Prob. Dermatol.*, 33:67-77.
[23] **Sampath V. R.,** (2003) **"**Functional Garments" *Ind. Text. J.*, 113(1):51-53.
[24] **Hashem M.,** Ibrahim N. A., El-Sayed W. A., El-Husseiny S., El-Enany E., (2009) "Enhancing Antimicrobial Properties of Dyed and Finished CottonFabrics" *Carbohydrate Polymers*. 78:502-510.
[25] **Ristić T.,** Zemljić F. L., Novak M.,, Kunćić K. M., Sonjak S., Climerman G. N., Strnad S., (2011) "Antimicrobial Efficiency of Functionalized Cellulose Fibres as Potential Medical Textiles" A. Méndez-Vilas (Ed.),

Science Against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances, Formatex Research Center, Zadajos, Spain, pp. 36-51.

[26] **Sadaf S.,** Saeed M., Kalasoom S., (2012) "Comparison of Treated and Untreated Cotton Fabric with Antimicrobial Finish" *Science Internationsl (Lahore).* 24(3):293-297.

[27] **Windler L.,** Height M., Nowack B., (2013) "Comperative Evaluation of Antimicrobials for Textile Applications" *Environment International*. 53:62-73.

[28] **Schindler W. D.,** Hauser, P. J., (2004) "Chemical Finishing of Textiles" Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 176.

[29] **Dring I., (2003) "**Anti-Microbial, Rotproofing and Hygiene Finishines" Heywood, D., (Ed.), Textile Finishing, Society of Dyers and Colourists, Bradfors, pp. 351-371.

[30] **Simoncić B.,** Tomsic B., (2010) "Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles-A Review" *Textile Research Journal.* 80(16):1721-1737.

[31] **Morais S. D.,** Guedes M. R., Lopes A. M., (2016) "Antimicrobial Approaches for Textiles: From Research to Market" *Materials*. 9(6):498.

[32] **Gouveia C. I.,** (2010) "Nanobiotechnology: A New Strategy to Develop Non-toxic Antimicrobial Textiles" A. Méndez-Vilas (Ed.), Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Mecrobial Biotechnology, Formatex Research Center, Badajoz, Spain, pp. 407-411.

[33] **Lorenz C.,** Windler I., Von Goetz N., Lehman R. P., Schuppier M., Hungerbuhler K., Heuberger M., Nowack B., (2012) "Characterization of Silver Release from Commercially Available Functional (nano) Textiles" *Chemosphere*. 89:817-824.

[34] **Shahidi S.,** Wiener J., (2012) "Antibacterial Agents in Textile Industry-Chapter 19" Bobbarala V. (Ed.), Antimicrobial Agents, InTech, Rijeka, Croatia.

[35] **Chinta S. K.,** (2013) "Impact of Textiles in Medical Field" *InternationalJournal of Latest Trends in Engineering and Technology (IJLTET)* 2(1):142-145.

[36] **Rajendran S.,** Anand C. S., Rigby J. A., (2016) "Textiles for Healthcare and Medical Applications" Horrocks R. A., Subhash C. A., (Ed.), Heanbood of Technical Textiles (Second Edition), Woodhead Publishing, Cambridge, England, pp. 135-168.

[37] **Qin Y.,** (2016) **"**An Overview of Medical Textiles Products" Qin Y., (Ed.), Medical Textile Materials, Woodhead Publishing Series in Textiles, , Cambridge, England, pp. 13-22.

[38] **Howard M. Z.,** (2006) "Environmental, Cost and Product Issues Related to Reusable Healthcare Textiles" *RTJA* 10(4):78-80.

[39] **Coman D.,** Oancea S., Vornceanu N., (2010) "Biofunctionalization of Textile Materials by Antimicrobial Treatments: A Critical Overview" *Romanian Biotechnological Letters*. 15(1):4913-4921.

[40] **Bshena O.,** Heunis T. D., Dicks L. M., Klumperman B., (2011) "Antimicrobial Fibers: Therapeutic Possibilities and Recent Advances" *Future Med. Chem*. 3:1821-1847.

[41] **Perepelkin E. K.,** (2005) **"**Principles and Methods of Modifications of Fibres and Fibre Materials. A Review" *Fibre Chemistry*. 37(2):123-140.

[42] **Ratner D. B.,** (1995) **"**Surface Modification of Polymers: Chemical, Biological and Surface Analytical Challenges" *Biosensors & Bioelectronics*. 10:797-804.

[43] **Mahltig B.,** Haufe H., Bottcher H., (2005) "Functionalization of Textiles by Inorganic Sol-gel Coating" *Journal Materials Chemistry* 15(4):4385-4398.

[44] **Zanoaga M.,** Tanasa F., (2014) "Antimicrobial Reagents as Functional Finishing for Textiles Intnded for Biomedical Applications. I. Synthetic Organic Compounds" *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 9(1):14-32.

[45] **Lim S. H.,** Hudson S. M., (2004a) "Application of a Fiber-reactive Chitosan Derivative to Cotton Fabric as an Antimicrobial Textile Finish" *Carbohydrate Polymers*. 56:227-234.

[46] **Lim S. H.,** Hudson S. M., (2004b) "Synthesis and Antimicrobial Activity of a Water-soluble Chitosan Derivative with a Fiber-reactive Group" *Carbohydrate Research*. 339:313-319.

[47] **Joshi M.,** Wazed A., Porwar R., (2009) "Ecofriendly Antimicrobial Finishing of Textiles Using Bioactive Agents Based on Natural Products" *Indian Journal of Fibre and Textile Research.* 34:295-304.

[48] **Tiwari B. K.,** Valdramidis V. P., O'Donnell C. P., Muthukumarappan K., Bourke P., Cullen P. J., (2009) "Application of Natural Antimicrobials for Food Preservation" *J. Agric. Food Chem.* 57:5987-6000.

[49] **Singh R.,** Jain A., Panwar S., Gupta D., Khare S. K., (2005) "Antimicrobial Activity of Some Natural Dyes" *Dyes and Pigments*. 66:99-102.

[50] **Ammayappan L.,** Moses J., (2009) “Study of Antimicrobial Activity of Aloevera, Chitosan, and Curcumin on Cotton, Wool, and Rabbit Hair” *Fibers and Polymers*. 10(2):161-166.

[51] **Rabea E. L.,** Badawy T. E. M., Stevens V. C., Smagghe G., Steurbaut W., (2003) “Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action” *Biomacromolecules*. 4:1457-1465.

[52] **Raafat D.,** Bargen K. V., Haas A., Sahl H. G., (2008) “Insights Into the mode of Action of Chitosan as an Antibacterial Compound” *Applied and Environmental Microbiology*. 74:3764-3773.

[53] **Raafat D.** Sahi H. G., (2009) “Chitosan and Its Antimicrobial Potential-A Critical Literature Survey” *MicrobialBiotechnology*. 2:186-201.

[54] **Peter M. G.,** (1997) “Introductory Remarks” *Carb. In Europe*. 19:9-15.

[55] **Chung C. Y.,** Su P. Y., Chen C. C., (2004) “Relationship Between Antibacterial Activity of Chitosan and Surface Characteristics of Cell Wall” *Acta. Pharmacol. Sin.* 25:932-936.

[56] **Dodane V.,** Vilivalm D. V., (1998) “Pharmaceutical Applications of Chitosan” *Pharm. Sci. &Technol. Today 1:246-253.*

[57] **Dutta K. P.,** Duta J., Tripathi S. V., (2004) “Chitin and Chitosan: Chemistry, Properties and Applications” *Journal of Scientific Industrial Research.* 63(1):20-31.

[58] **No H. K.,** Meyers S. P., Prinyawiwatkul W., Xu Z., (2007) “Applications of Chitosan for Improvement of Quality and Shelf Life of Foods: A Review” *Journal of Food Science*. 72:87-100.

[59] **Matsukawa S.,** Kasai M., Mizuta Y., (1995) “Modification of Polyester Fabrics Using Chitosan” *Sen-IGakkaishi* 5(1):17-22.

[60] **Hebeish A.,** Shaaban F. M., Ahmed A. K., (2013) “Chitosan Improved Bactericidal Properties and Improved Printability to Cotton Fabrics” *Journal od Applied Sciences Research.* 9(3):1754-1758.

[61] **Tosik-Wrześniewska K.,** Kucharska M., Wawro D., (2006) “Fibrous Keratin-Containing Composite” *Fibres and Textiles un Estern Europe.* 6(71):113-116.

[62] **Managesh D. T.,** Sheikh J., Gomathi L., (2013) “Combined Antibacterial and Flame-Retarding Finishing of Denim Fabric Using Chitosan Formulation” *Malliand International.* 4:229-231.

[63] **Younes I.,** Rlnaudo M., (2015) “Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications” *Marine Drugs* 13:1133-1174.

[64] **Badawy I. E. M.,** Rabea I. E., (2011) “A Biopolyme Chitosan and Its Derivatives as Promesing Antimicrobial Agents Against Plant Pathogens and Their Applications in Crop Protection” *International Journal of Carbohydrate Chemistry*. 2011:1-29.

[65] **Struszczyk H. M.,** Tricomed S. A., (2002) “Chitin and Chitosan, Part I. Propreties and Production, Polymery” 47:316-325.

[66] **Kumar M. N. V. R.,** (2000) “A Review of Chitin and Chitosan Applications” *React. Funct. Polym.* 46:1-27.

[67] **Inmaculada A.,** Mengibar M., Harris R., Panos I., Miralles B., Acosta N., Galed G., Heras A., (2009) “Functional Characterization of Chitin and Chitosan” *Current Chemical Biology*. 3:203-230.

[68] **Acosta N.,** Jimenez C., Borau V., Heras A., (1993) “Extraction and Characterization of Chitin from Crustaceans, *Biomass Bioenerg.* 5(2):145-153.

[69] **Suzuki S.,** (2000) “Biological Effects of Chitin, Chitosan, and their Oligosaccharides” *Biotherapy*. 14: 965-971.

[70] **El-Hefian A E.,** Nasef M. M., Yahaya H. A., (2011) “Chitosan Physical Forms: A Short Review. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 5(5):670-677.

[71] **Takahashai T.,** Imaia M., Suzukia I., Sawai J., (2008) “Growth Inhibitiory Effect on Bacteria of Chitosan Membranes Regulated by the Deacetylation Degree” *Biochemical Engineering Journal* 40:485-491.

[72] **Santos dos M. Z.,** Caroni F. P. L. A., Pereira R. M., Silva da R. D., Fonseca, C. L. J., (2009) “Determination of Deacetylation Degree of Chitosan: A Comparison Between Conductometric Titration and CHN Elemental Analysis” *Carbohydrate Research* 344(18):2591-2595.

[73] **Badawy I. E. M.,** (2012) “A New Rapid and Sensitive Spectrophotometric Method for Determination of a Biopolymer Chitosan” *International Journal of Carbohydrate Chemistry* 2012:1-7.

[74] **Singla A. K.,** Chawla M., (2001) “Chitosan: Some Pharmaceutical and Bilogical Apsects-An Update” *J. Pharm. Pharmacol*. 53:1047-1067.

[75] **Tharanathan R. N.,** Kittur S. F., (2003) “Chitin-The Undisputed Biomolecule of Great Potential. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* ” 43:61-87.

[76] **Knaul Z. J.,** Kasaai M. R, Bui T. V., Creber M. A. K., (1998) “Characterization of Deacetylated Chitosan and Chitosan Molecular Weight Review” *Can, J. Chem*. 76:1699-1706.

[77] **Boryniec S.,** Strobin G., Struszczyk H., Niekraszewicz A., Kucharska M., (1997) "GPC Studies of Chitosan Degradation" *Int. J. Polym. Anal. Ch*. 3(4):359-368.

[78] **Li Q.,** Dunn E.T., Grandmaison E.W., Goosen M. F., (1992) "Applications and properties of chitosan" *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 7:370-397.

[79] **No K. H.,** Meyers P. S., (1995) "Preparation and Characterization of Chitin and Chitosan-A Review" *J. Aquat. Food Prod. Tech*. 4(2):27-52.

[80] **Singla A. K.,** Chawla M., (2001) "Chitosan: Some Pharmaceutical and Biological Aspects-An Update, *J. Pharm. Pharmacol.* " 53:1047-1067.

[81] **Illum L.,** (1998) "Chitosan and Its Use as a Pharmaceutical Excipient" *Pharm. Res.* 15:1326-1331.

[82] **El-Haeian A. E.,** Yahaya H. A., Misran M., (2009) "Characterisation of Chitosan Solubilised in Aqueous Formic and Acetic Acids" *Maejo International Journal of Science and Technology* 3(3):415-425.

[83] **Aranaz I.,** Mengibar M., Harris R., Ines P., Miralles B., Acosta N., Galed G., Heres A., (2009) "Functional Characterization of Chitn and Chitosan" *Current Chemical Biology* 3:203-230.

[84] **Furusaki E.,** Ueno Y., Sakairi N., Nishi N., Tokura S., (1996) "Facile Preparation and Inclusion Ability of aChitosan Derivative Bearing Carboxymethyl-β-cyclodextrin" *Carbohydrate Polymers* 9:29-34.

[85] **Shahidi, F.**, Synowiecki J., (1991) "Isolation and charactrization of nutrients and value-added products from snow crab (Chinoecetes opilio) and shrimp (Pandalus borealis) processing discards" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 39:1527-1532.

[86] **Synowiechi J.**, Al-Khateeb, N.A., (2003) "Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives" *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 43(2):145-171.

[87] **Koide S. S.,** (1998) **"**Chitin-Chitosan: Properties, Benefits and Risks" *Nutrition Research*, 18:1091-1101.

[88] **Kumar A. B. V.,** Varadaraj M. C., Gowda L. R., Tharanathan R. N., (2005) "Characterization of Chito-Oligosaccharides Prepared by Chitosanolysis with the Aid of Papain and Pronase, and Their Bactericidal Action Against *Bacillus Cereus* and *Escherichia Coli*" *Biochem*. 391:167-175.

[89] **Yalapani M.,** Pantaleon D., (1994) "An Examination of the Unusual Susceptibility of Aminoglycans to Enzymatic Hydrolysis" *Carbohydrate Research*. 265:159-175.

[90] **Pantaleone D.,** Yalpani M., Scollar M., (1992) "Unusual Susceptibility of Chitosan to Enzymic Hydrolysis" *Carbohydrate Research*. 237:325-332.

[91] **Shigemasa Y.,** Minami S., (1995) "Applications of Chitin and Chitosan for Biomaterials" *Biotechnol. Genet Eng. Rev*. 13:383-420.

[92] **Aiba S., (1992) "**Sturies on Chitosan: 4. Lysozymic Hydrolysis of Partially N-acetylated Chitosans" *J. Biol. Macromol.* 14:225-228.

[93] **Sudarshan N. R.,** Hoover D. G., Knorr D., (1992) "Antibacterial Action of Chitosan" *Food Biotechnology* 6:257-272.

[94] **Chen C. S.,** Liau W. Y., Tsai G. J., (1998) "Antibacterial Effects of N-Sulfonated and N-Sulfobenzoyl Chitosan and Application to Oyster preservation" *Journal of Food Protection* 61(9):1124-1128.

[95] **Ramachandran T.,** Rajendrakumar K., Rajendran R., (2004) "Antimicrobial Textiles- And Overiew" *IE (I) Journal-TX* 84:42-47.

[96] **Je J. Y.,** Kim S. K., (2006) "Chitosan Derivatives Killed Bacteria by Disrupting the Outer and Inner Membrane" *J. Agric. Food Chem*. 54:6629-6633.

[97] **Helander I. M.,** Nurmiaho-Lassila E. L., Ahvenainen R., Rhoades J., Roller S., (2001) "Chitosan Disrupts the Barrier Properties of the Outer Membrane of Gram-negative Bacteria" *Int. J. Food Microbiol*. 71:235-244.

[98] **Zakrzewska A.,** Boorsma A., Brul S., Hellingwerf K. J., Klis F. M., (2005) "Transcriptional Response of *Saccharomyces Cerevisiae* to the Plasma Membrane-Perturbing Compound Chitosan" *Eukaryotic Cell*. 4:703-715.

[99]. **Liu X. F.,** Guan Y. l., Yang D. Z., Li Z., De Y. K., (2001) "Antibacterial Action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan" *J. Appl. Polym. Sci*. 79:1324-1335.

[100]. **Sashina H.,** Aiba S., (2004) "Chemically Modified Chitin and Chitosan as Biomaterials" *Progress in Polymer Science* 29:887-908.

[101] **Dijkstra A. J.,** Keck W., (1996) "Peptidoglycan as a Barrier to Transenvelope Transport" *Journal of Bacteriology* 178:5555-5562.

[102] **Kong M.,** Chen X. G., Liu C. S., Liu C. G., Meng X. H., Yu L. J., (2008a) "Antibacterial Mechnaism of Chitosan Microspheres in a Solid Dispersing System Against E. Coli, Colloids and Surfaces" *Biointerfaces*. 65:197-202, 2008a.

[103] **Stranda S. P.,** Nordengenb T., Otgaard K., (2002) "Efficiency of Chitosans Applied for Flocculation of Different Bacteria" *Water Research*. 36:4745-4752.
[104] **Rejane C. G.,** Britto de D., Odilio B. G. A., (2009)" A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan" *Polimeros: Ciencia e Technologia*. 19(3):241-247.
[105] **Kumirska J.,**Weinhold X. M., Thöming J., Stepnowski P., (2011) "BiomedicalActivity of Chitin/Chitosan Based Material-Influence of Physicochemical Properties Apart from Molecular Weight and Degree of N-acetylation" *Polymers*. 3:1875-1901.
[106] **Jeon Y. J.,** Park P. J., Kim S. K., (2001) "Antimicrobial Effect of Chitooligosaccharides Produced by Bioreactor" *Carbohydrate Polymers*. 44:71-76.
[107] **Zhishen J.,** Dongfeng S., Weiliang X., (2001) "Synthesis and Antimicrobial Activities of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan" *Carboxydrate Research*. 333:1-6.
[108] **Zhang Y. L.,** Zhu F. J., (2003) "Study of Antimicrobial Activity of Chitosan with Different Molecular Weights" *Carbohydrate Polymers* 54:527-530.
[109] **Gerasimenko D. V.,** Advienko I. D., Bannikova G. E., Zueva O. Y., Varlamo V. P., (2004) "Antibacterial Effects of Water-Soluble Low-molecular-weight Chitosans of Different Microorganisms" *Applied Biochemistry and Microbiology* 40(30):2553-257.
[110] **No H. K.,** Park N. Y., Lee S. H., Meyers S. P., (2002) "Antibacterial Activity of Chitosans and Chitosan Oligomers with Different Molecular Weights" *J. Food Microbial*74:65-72.
[111] **Kyung W. K.,** Thomas R. L., Chan L., Park H. J., (2003) Antimicrobial Activityof Native Chitosan, Degraded Chitosan and O-carboxymethylated Chitosan *Journal of Food Protection* 66(8):1495-1498.
[112] **Liu N.,** Chen G. X., Park J. H., Liu G. C., Liu S. C., Meng H. X., Yu J. L., (2006) "Effect of MW and Concentration of Chitosan on Antibacterial Activity of Escherichia Coli" *Carbohydrate polymers* 64:60-65.
[113] **Kong M.,** Chen X. G., Liu C. S., Yu L. J., Ji Q. X., Xue Y. P., Cha D. S., Park H. J., (2008b) "Preparation and Antibacterial Activity of Chitosan Microspheres in a Solid Dispersing System" *Frontiers of Materials Science in China*. 2:214-220.
[114] **Aiedeh K.,** Taha M. O., (2001) "Synthesis of Iron-Crosslinking Chitosan Succinate and Iron-Crosslinked Hydroxamated Chitosan Succinate and Their in Vitro Evaluation as Potential Matrix Materials for Oral Theophylline Sustained-Release Beads" *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 13:159-168.
[115] **Yang T. C.,** Chou C. C., Li C. F., (2005) "Antibacterial Activity of N-Alkylated Disaccharidechitosan Derivatives" *International Journal of Food Microbiology*. 97:237-245.
[116] **No H. K.,** Kim S. H., Lee S. H., Park N. Y., Prinyawiwatkul W., (2006) "Stability and Antibacterial Activity of Chitosan Solutions Affected by Storage temperature and Time" *Carbohydrate Polymers*. 65"174-178.
[117] **Tsai G. J.,** Su W. H., (1999) "Antibacterial Activity of Shrimp Chitosan Against Escherichia Coli" *Journal of Food Protection* 62:239-243.
[118] **Sheinek A.,** (2002) **"**Prirodna Vlakna-Proizvodnja i Značenje" *Tekstil* 51(6):282-286.
[119] **Younghua L.,** Hardian R. I., (1997) "Enzymatic Scouring of Cotton: Effects on Structure and Properties" *Textile Chemist and Colorist*. 29(8):71-76.
[120] **Etters N. J.,** (1999) **"**Cotton Preparation with Alkaline Pectinase: An Environmental Advance" *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*. 1(3):33-36.
[121] **Younghua L.,** Hardin R., (1998) "Treating Cotton with Cellulases and Pectinases: Effect on Cuticle and Fiber Properties" *Textile Research Journal* 68(9):671-679.
[122] **Varadarajan P. V.,** Iyer V., Saxana S., (1990) "Wax on Cotton Fibre: Its Nature and Distribution-A Review" *ISCI Journal*. 15(2):453-457.
[123] **Perez S.,** Mazeau K., Herve D. P., (2000) The Three-Dimensinal Structure of the Pectic Polysaccharides" *Plant physiology and Biochemistry*. 38(1/2):37-55.
[124] **Lewin M.,** (2006) "Cotton Fiber Chemistry and Technolgoy", Taylor&francis Group LLC, New York, USA.
[125] **Široky J.,** Široka Б., Bechtold T., (2012) "Alkali Treatment of Woven Lyocell Fabrics" Han-Yong Jeon (Ed.), Woven Fabrics, INTECH, Rijeka, Croatia, pp.179-204.
[126] **El-Tahlawy F. K.,** El-Bendary A. M., Elhendawy G. A., Hudson M. S., (2005) "The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan" *Carboxydrate Polymers* 60:421-430.
[127] **Fras L.,** Ristić T., Tkavc T., (2012) "Adsorption and Antibacterial Activity of Soluble and Precipitated Chitosan on Cellulose Viscose Fibers" *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 7(1):50-57.
[128] **Strnad S.,** Šauperl O.,Zemljič-Fras L., (2010) "Cellulose Fibres Functionalised by Chitosan: Characterization and Application" *Byopolymers* In TechOpen 181-200.

[129] **Shanmugasundaram L. O.,** (2006) "Chitosan Coated Cotton Yarn and It's Effect on Antimicrobial Activity" *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management (JTATM)*. 5(3):1-6.
[130] **Strnad S.,** Šauper O., Jazbec A., Kleinschek K. S., (2008) "Influence of Chemical Modification on Sorption and Mechanical properties of Cotton Fibers Treated with Chitosan" *Textile Research Journal*. 78(5):390-398.
[131]. **Zmaljič F L.,** Strnad S., Šauperl O., Kleinschek S. K., (2009) "Characterization of Amino Groups for Cotton Fibers Coated with Chitosan" *Textile Research Journal*. 79(3):219-226.
[132]. **Janic S.,** Kostic M., Vucinic V., Dimitrijevic S., Popovic K., Ristic M., Skundric P., (2009) "Biologically Active Fibres Based on Chitosan-Coated Lyocell Fibers" *Carbohydrate Polymers*. 78:240-246.
[133]. **El-Modeim A. M. R.,** Samy S., Abdulhady M., Hebeish A. A., (2011) "Eco-Friendly Pretreatment of Cellulosic Fabrics with Chitosan and Its Influence on Dyeing Efficiency" *Natural Dyes* InTech 1-124.
[134]. **Ristić T.,** Zemljič Fras L., Novak M., Kunčič K. M., Sonjak S., Cimerman G. N., Strnad S., (2011) "Antimicrobial Efficiency of Functionalized Cellulose Fibres as Potential Medical Textiles" *Health Care* 36-51.
[135]. **Chellamani K. P.,** Vignesh Balaj S. R., Sudharsan J., (2013) "Chitosan Treated Textile Substrates for Wound Care Applications" *Journal of Academia and Industrial Research (JAIR)* 2(2):97-102.
[136]. **Enescu D.,** (2008) "Use of Chitosan in Surface Modification of Textile Materials" *Romanian Biotechnological Latters* 13(6):4037-4048.
[137]. **Shin Y.,** Min K., (1996) "Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics with Chitosan (I)-Effect of Degree of Deacetylation on the Antimicrobial Property" *Journal of Korean Fiber Society* 33(6):487-491.
[138] **Strnad S.,** Sauperl O., Zemljic-Fras L., (2010) "Cellulose Fibres Functionalised by Chitosan: Characterization and Application" Magdy Elnashar (Ed.), Sciyo, Shanghai, China, pp. 181-200.
[139] **Alonso D.,** Gimeno M., Olayo R., Vasquez-Torres H., Sepulveda-Sanchez J. D., Shiria K., (2009) "Cross-linking Chitosan into UV-Irradiated Cellulose Fibers for the Preparation of Antimicrobial-Finished Tectiels" *Carbohydrate Polymers*. 77:536-543.
[140]. **Myllytie P.,** Salmi J., Laine J.,(2009) "The Influence of pH on the Adsorption and Interaction of Chitosan with Cellulose" *BioResearch* 4(4):1647-1662.
[141]. **Čakara D.,** Fras L., Bračič M., Kleinschek K. S., (2009) "Potentiometric Behavior of Cotton Fabric with Irreversibly AdsorbedChitosan: A Potentiometric Titration Study" *Carbohydrate Polymers* 78:36-40.
[142]. **Shanmugasundaram L. O.,** (2012) "Development and Characterization of Cotton and Organic Cotton Guaze Fabric Coated with Biopolymers and Antibiotic Drugs for Wound Healing" *Indian Journal of Fibre and Textile Research* 37:146-150.
[143]. **Kim J. U.,** Kuga S., (2000) "Reactive Interaction of Aromatic Amines with Dialdehyde Cellulose Gel" *Cellulose* 7:287-297.
[145] **Lamarque, G.,** Lucas, J. M., Viton, C., Domard, A., (2005) "Physicochemical Bechavior of Homogeneous Series of Acetylated Chitosans in Aqueous Solution: Role of Various Structural Parameters" *Biomacromolecules*. 6(1):131-142.
[146] **Huang M.,** Lim Y. L., (2004) **"**Uptake and Cytotoxicity of Chitosan Molecules and Nanoparticles: Effects of Molecular Weight and Degree of Deacetylation" *Pharmaceutical Research*. 21(2):344-353.
[147] **Knittel D., Schollmeyer E.** (2000) "Technologies for a New Century. Surface Modification of Fibres" *The Journal of The Textile Institute*. 91(3):151-163.
[148] **Diankova M. Sv.,** Doneva D. M. (2009) "Analysis of Oxycellulose Obtained by Partial Oxidation with Different Reagents" *Bulgarian Chemical Communications*. 41(4):391-396.
[149] **Fras L.,** Kleinschek S. K., Ribitsch V., Smole S. M., Kreze T. (2004) "Quantitative Determination of Carboxyl Groups in Cellulose by Complexometric Titration" *Materials Research Innovations*. 8(3):145-146.
[150] **Jabli M.,** Baouab V. H. M., Roudesli S. M., Bartegi A., (2011) "Adsorption of Acid Dues From Aqueous Solution on a Chitosan-Cotton Composite Material Prepared by a New Pad-Dry Process" *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 6(3):1-11.
[151] **Jordanov I.,** Mangovska B. (2009) "Characterization on Surface of Mercerized and Enzymatic Scoured Cotton after Different Temperature of Drying" *The Open Textile Journal.* 2:39-47.
[152] **Jordanov I.,** Mangovska B., Simonic B., Tavcer-Forte, P. (2010) "Changes in the Non-cellulosic Components of Cotton Surface after Mercerization and Scouring" *AATCC Review*. 10(6):65-72.
[153] **Jordanov I.,** Mangovska B. (2011) "Accessibility of Mercerized, Bioscoured and Dried Cotton Yarns" *Indian Journal of Fiber & Textile Research*. 36(3)259-265.

[154] **Široky J.,** Široka B., Bechtold T., (2012) "Alkali Treatment of Woven Lyocell Fabrics" Han-Yong Jeon (Ed.), Woven Fabrics, INTECH: Rijeka, Croatia, pp.179-204.
[155] **Karmakar R. S.,** (1999) Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands, pp. 279-315.
[156] **Mokade H. J.,** Awate P. N., (2014) "Design of Shaft is an Important Tool in Mercerization Machine" *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*. 4(1):229-232.
[157] **Cumpstey I.,** (2013) "Chemical Modification of Polysaccharides" Organic Chemistry, pp. 1-27.
[158] **Coseri S.,** Biliuta G., Simionescu C. B., Kleinschek S. K., Ribitsch V., Harabagiu V. (2013) "Oxidized Cellulose-Survey of the Most Recent Achievements" *Carbohydrate Polymers* 93(1)207-215.
[159] **Biliuta G.,** Fras L., Drobota M., Persi Z., Kreze T., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Harabagu V., Coseri S., Comparison Study of TEMPO and Phtalimide-N-Oxyl (PINO) Raqdicals on Oxidation Efficiency Toward Cellulose, *Carbohydrate Polymers*. 91:502-507.
[160] **Potthast A.,** Kostic M., Schiehser S., Kosma P., Rosenau T., (2007) "Studies on Oxidative Modifications of Cellulose in the Periodate System: Molecular Weight Distribution and Carbonyl Group Profiles" *Holzforsschung*. 61(6):662-667.
[161] **Saito T.,** Isogai A., (2004) "TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions" *Biomacromolecules*, 5:1983-1989.
[162] **Kramer A.,** Milanović J., Korica M., Nikolić T., Asanović K., Kostić M., (2014) "Influence of Structural Changes Induced by Oxidation and Addition of Silver Ions on Electrical Properties of Cotton Yarn" *Celulose Chemistry and Technology*. 48(3-4):189-197.
[163] **Carrasco-Chinga G.,** Syverud K., (2014) "Pretreatment-dependent Surface Chemistry of Wood Nanocellulose for pH-Senitive Hydrogels" *Journal of Biomaterials Applications* 29(3):423-432.
[164] **Hon D. N. S.** (1996) *Polysaccharides in Medical Application;* Dumitriu, S., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, pp. 87-105.
[165] **Calvini P.,** Conio G., Princi E., Vicini S., Pedemonte E., (2006) Viscosimetric Determination of Dialdehyde Content in Periodate Oxycellulos Part II. Topochemistry of Oxidation" *Cellulose*. 13:571-579.
[166] **Milanovic J.,** Kostic M., Skundric P., (2012) "Structure and Properties of TEMPO-oxidized Cotton Fibres, *Chemical Industry & Chemical Quarterly* 18(3):473-481.
[167] **Fras L.,** Kleinschek S. K., Smole S. M., Kreze T., Ribitsch V., Marechal L. M. A., (2003) "Determination of Cotton Fibers Damages Using Titration Method" *Textile* 52(6):263-267.
[168] **Sun G.,** Worley, SD., (2005) "Chemistry od Durable and Regenerable Biocideal Textiles" *J.Chem. Educ.* 82:60-4.
[169] **Windler L.,** Height M., Nowack B., (2013) "Comparative Evaluation of Antimicrobials for Textile Applications" *Environment International* 53:62-73.
[170] **El-Shafei A.,** Abou-Okeil A., (2011) "ZnO/Carboxymethyl Chitosan Bionanocomposite to Impart Antibacterial and UV Protection for Cotton Fabric" *Carbohydrate Polymers.* 83:920-925.
[171] **Sudarshan R. N.,** Hoover G. D., Knorr D., (1992) "Antibacterial Action of Chitosan" *Food Biotechnology* 6(3):257-272.
[172] **El-Ahlavy K. F**., El-Bendary M. A., El-Hendavy A. G., Hudson S. M., (2005) "The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan" *Carbohydrate Polymers*. 60(4):421-430.
[173] **Akin E. D.,** Rigsby L. L., Morrison III W. H., (2004) "Oil Red as a Histochemical Stain For Natural Fibers and Plant Cuticle" *Industrial Crops and Products*. 19(2):119-124.
[174] **Canal M. J.,** A. Navarro, M. Calafell, C. Rodriguez, G. Caballero, B. Vega, C. Canal, R. Paul, Effect of Various Bioscouring Systems on the Accessibility of Dyes into Cotton, Color. Technol., 120 (6) 311-315, 2004.
[175] **Strlić M.,** Pihlar B. (1997) *Fresenium' Journal Analytical Chemistry***.** *357* (6), 670-675.
[176] **Zemljić F. L.,** Strnad S., Šauperl O., Kleinsches S. K., (2009) "Characterization of Amino Groups for Cotton Coated with Chitosan" *Textile Research Journal*. 79(3):219-226.
[177] **Šauperl O.,** Volmajer-Valh J., (2013) "Viscose Functionalisation with a Combination of Chitosan/BTCA Using Microwaves" *Fibres & Textiles in Estern Europe* 21(5/101):24-29.
[178] **Klemm D.,** Philipp B., Heinze T., Heinze U., Waganknecht W., Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 1, Fundamental and Analytical Methods, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 236.
[179] **Kumar V.,** Yang, T., (2002) "HNO3-H3PO4 Mediated Oxidation of Cellulose-Preparation and Characterization of Bioabsorbable Oxidized Cellulose in High Yields and with Different Levels of Oxidation" *Carbohydrate Polymers* 48(4):403-412.

[180] **Ceylan Ö.,** Ianduyt Van L., Schueren der Van L., Hauben, M., Block De M., Clerck De K., (2012) “Innovative Screening of Novel Bioengineered Cotton Fibers Containing Oligochitin” *Textile Research Journal*. 82(8):801-809.
[181] **Momin H. N.**, (2008) “Chitosan and Improved Pigment Ink Jet Printing on Textiles” PhD Thesis, RMIT Unuversity.
[182] **Bilutia G. N.,** Fras L., Harabagiu V., Coseri S., (2011) “Mild Oxidation of Cellulose Fibers Using Dioxygen as Ultimate Oxidizeing Agent” *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6(1):291-2971.
[183] **Grancarić A.,** Tarbuk A., Pušić T., (2002) “Electrokinetic Behaviour of Textile Fibres” *Polimeri*. 23(6):121-128.
[184] **Grancarić A.,** Tarbuk A., Pušić T., (2005) “Electrokinetic Properties of Textile Fabrics” *Coloration Technology*. 121(4):221-227.
[185] **Xu Y.,** Qju C., Zhang X., Zhang W., (2014) “Crosslinking into H_3PO_4/HNO_3-$NANO_2$ Oxidized Cellulose Fabrics as Antimicrobial-finish Material” *Carbohydrate Polymers*. 112:186-194.
[186] **Potthast A.,** Schiehser, S., Rosenau, T., Kostic, M. (2007) Oxidative Modifications of Cellulose in the Periodate System-Reduction and Beta-elimination Reaction, Holzforschung, 63 (12-17), 12-17.
[187] **Sivakova B.**, Aldona B., Aivaras K., (2008) “Investigation of Damaged Paper by Ink Corrosion” *Materials Science (MEDŽ IAGOTYRA)*. 14(1):51-54.
[188] **Vazquez R. A. N.,** Garcia G. E., Delgado S. R., Rosas R. E., Hernandez G. E., Galarza V. Z., Espino C. I., (2010) “Synthesis and Characterization of Chitosan Coated Dialdehyde Cellulose with Potential Antimicrobial Behavior” *Journal of Materials Science and Engineering.* 4(12):62-67.
[189] **Calvini P.,** Gorassini A., Luciano G., Franceschi E., (2006) “FTIR and WAXS Analysis of Periodate Oxycellulose: Evidence for a Cluster Mechanism of Oxidation” *Vibration Spectroscopy.* 40:177-183.
[191] **Jradi K.,** Maury C., Daneault C., (2015) “Contribution of TEMPO-Oxidized Cellulose Gel in the Formation of Flower-Like Zinc Oxide Superstructures: Characterization of the TOCgel/ZnO Composite Films” *Applied Science*. 5:1164-1183.
[191] **Rolande B.,** Agnese M., Marco C., (2000) “Swelling Behavior of Carboxymethylcellulose Hydrogels in Relation to Cross-linking, pH and Charge Density” *Macromolecules*. 33:7475-7480.
[192] **Pušić T.,** Turbuk A., Dekanić T., (2015) “Bio-innovation in Cotton Fabric Scouring-Acid and Neutral Pectinase” *Fibres & Textiles in Estern Europe*. 23(1-109):98-103.
[193] **Reischl M.,** Kleinschek S.K., Ribitch V., (2006) “Elektrokinetic Investigations of Oriented Cellulose Polymers” *Macromol. Symp*. 244:31-47.
[194] **Luk J. C.,** Yip J., Yuen M. C., Kan C., Lam K., (2014) “A Comprehensive Study on Adsorption Bechaviour of Direct, Reactive and Acid Dyes on Crosslinked and Non-Crosslinked Chitosan Beads” *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*. 7(1)35-52.
[195] **Vasluianu E.,** Popescu V., Grigoriu A., Forna C. N., Sandu I., (2013) “Comparative Study Concering the FTIR Analysis and the Performances of Chitosan-Based Wrinkle-Proofing Agents” *REV. CHIM. (Bucharest)* 64(10):1104-1115.
[196] **Stuart B.,** (2004) “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications” John Wiley&Sons, Ltd, pp.71-82.
[197] **Kumirska J.,** Czerwicka M., Kaczynski Z., Bychowska A., Brzozowski K., Thöming J., Stepnowski P., (2010) “Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan” *Marine Drugs*. 8:1567-1636.
[198] **Popa C. R.,** Lisa I. M., Chitanu G. C., (2005) “Interaction of Chitosan with Natural or Synthetic Anionic Polyelectrolytes. 1. The Chitosan-Carboxymethylcellulose Complex” *Carbohydrate Polymers*. 62:35-41.
[199] **Prashanth V. K. H.,** Kittur S. F., Tharanathan N. R., (2002) “Solid State Structure of Chitosan Prepared Under Different N-deacetylating Conditions” *Carbohydreate Polymer*. 50:27-33.
[200] **Zemljic F. L.,** Sauperl O., Kreze T., Strnad S., (2013) “Characterization of Regenerated Cellulose Fibers Antimicrobial Functionalized by Chitosan” Textile Research Journal, 83(2):185-196.
[201] **Fu X.,** Shen Y., Jiang X., Huang D., Yan Y., (2011) “Chitosan Derivatives with Dual-antimicrobial Functional Groups for Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics” *Carbohydrate Polymers* 85:221-227.
[202] **Fang N.,** Chan V., Mao H. Q., Leong K. W., (2001) “Interactions of Phospholipid Bilayer with Chitosan: Effect of Molecular Weight and pH” *Biomacromolecules*. 2(4) 1161-1168.
[203] **Zhang Z.,** Chen L., Ji J., Huang Y., Chen D., (2003) “Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan” *Textile Res. J.* 73:(12)1103-1106.
[204] **Kong M.,** Chen G. X., Xing K., Park J. H., (2010) “Antimicrobial Properties of Chitosan and Mode of Action: A State of the Art Review” *International Journal of Food Microbiology*. 144:51-63.

[205] **Ferrero F.,** Periolatto M., Ferrerio S., (2015) “Sustainable Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics by Chitosan UV-grafting: Form Laboratory Experiments to Semi Industrial Scal-up” *Journal of Cleaner Production* 96:244-252.

[206] **Neto C. G. T.,** Clacometti J. A., Job A. E., Ferrira F. C., Fonseca J. L. C., Pereira M. R., (2005) “Thermal Analysis of Chitosan Based Networks” *Carbohydrate Polymers*. 62:97-103.

[207] **Janjić S.,** Kostić M., Škundrić P., Lazić B., Praskalo J., (2012) “Antibacterial Fibers Based on Cellulose and Chitosan” *Contemporary Materials*. III-2:207-218.

[208] **Kim Y. J.,** Choi M. H., (2014) “Cationization of Periodate-oxidized Cotton Cellulose with Choline Chloride, *Cellulose Chem. Technol.* 48(1-2):25-32.

[209] **Jabli M.,** Baouab V. H. M., Roudesli S. M., Bartegi A., (2011) “Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solution on a Chitosan-cotton Composite Material Prepared by a New pad-dry Process” *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 3(3)1-12.

[210] **Popescu V.**, Vasluianu E., Norina-Consuela F., Sandu I., Beru E., (2013) “Comparative Study of the FTIR Analysis and the Performances of N,N,N-trimethyl Chitosan as Wrinkle-Proofing Agent” REV.CHIM *(Bucharest)* 64(11):1284-1294.

[211] **Maciel V. B. V.,** Yoshida P. M. C., Franco T. T., (2015) “Chitosan/pectin Polyelectrolyte Complex as a pH Indicator” *Carbohydrate Polymers*. 132:537-545.

[212] **Canal M. J.,** Navarro A., Calafell M., Rodriguez C., Caballero G., Vega B., Canal C., Paul R. (2004) “Effect of Various Bioscouring Systems on the Accessibility of Dyes into Cotton” *Coloration Technology*. 120(6):311-315.

[213] **Jordanov, I.,** Mangovska, B. (2004) “Enzymatic Scouring of Cotton Knitted Fabrics with Acid Pectinase, Cellulase and Lacase” *Vlakna a Textile*. 14(3-4):28-40.

[214] **Nikolić T.,** Kostić M., Praskalo J., Petronijević Ž., Škundrić P. (2011) Sorption Properties of Periodate Oxidized Cotton *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly (CI&CEQ)* 17 (3) 2011: pp. 367-374.

[215] **Fras L.,** Šauperl O., (2012) “Chitosan and Its Derivatives as an Adsorbate for Cellulose Fibres Anti-microbial Functionalizations” *Industria Textilă*. 63(6)296-301.

[216] **Arthur I.,** Vogel, Elementary Practical Organic Chemistry Part III. Longman Group Limited, London, 1958: pp. 741-742.

[217] **Buschle-Diller G. M. K.,** Inglesby K. M., El-Moghazy Y., Zeronian H. S. (1998) “The Effect of Scouring Using Enzymes, Organic Solvents and Caustic Soda on the Properties of Hydrogen Peroxide Bleached Cotton Yarn” *Textile Research Journal*. 68(12)920-929.