

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

**JOVANA Ž. PRASKALO**

**DOBIJANJE CELULOZNIH VLAKANA  
SPECIJALNIH SVOJSTAVA METODAMA  
HEMIJSKOG MODIFIKOVANJA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

BEOGRAD, 2010.

Mentor:

---

dr Mirjana Kostić, van. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

---

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

---

dr Dragan Đorđević, van. prof.  
Tehnološki fakultet, Leskovac

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

*Doktorska disertacija je rađena u laboratorijama Katedre za tekstilno inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. Deo eksperimenata rađen je u okviru Projekta Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj TR-19009 "Razvoj biološki-aktivnih polisaharidnih vlakana i materijala kao veštačkih depoa proteina male molekulske mase za različite medicinske namene". Pojedine analize rađene su na: Katedri za biohemiju i biohemijsko inženjerstvo TMF-a u Beogradu, Medicinskom fakultetu u Nišu, Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu i u saradnji sa istraživačkom grupom Wood, Pulp and Fiber Chemistry at University of Natural Resources and Life Science u Beču.*

### ***Iskreno se zahvaljujem***

*mentoru, dr Mirjani Kostić, van. prof. TMF-a u Beogradu, na ukazanom poverenju i nesebičnoj podršci i pomoći pri izboru teme, u prikupljanju dragocene literature, tokom eksperimentalnog rada i finalizacije doktorske disertacije;*

*dr Petru Škundriću, red. prof. TMF-a u Beogradu, na učešću u Komisiji, podršci, pomoći i korisnim savetima tokom finalizacije doktorske disertacije;*

*dr Draganu Đorđeviću, van. prof. TF-a u Leskovcu, na učešću u Komisiji i korisnim sugestijama tokom finalizacije doktorske disertacije;*

*svim kolegama sa Katedre za tekstilno inženjerstvo TMF-a u Beogradu na pomoći i podršci prilikom izrade doktorske disertacije.*

*Veliko hvala suprugu Predragu, mojim roditeljima Stanki i Živku, bratu Jovici i porodici Milanović na nesebičnoj podršci, pomoći i razumevanju tokom rada na doktorskoj disertaciji.*

# S a d r ž a j

## U v o d

## I T E O R I J S K I D E O

<b>1. Struktura i svojstva celuloze</b> .....	1
1.1. Molekulska struktura celuloze .....	2
1.2. Nadmolekulska struktura celuloze .....	4
1.2.1. Celuloza I <sub>α</sub> i I <sub>β</sub> .....	5
1.2.2. Celuloza II .....	9
1.2.3. Celuloza III, IV i V .....	11
1.2.4. Amorfna celuloza .....	12
1.3. Morfološka struktura celuloze .....	13
<b>2. Struktura i svojstva prirodnih i hemijskih celuloznih vlakana</b> .....	15
2.1. Struktura i svojstva vlakana pamuka .....	15
2.1.1. Vrste i uzgajanje pamuka .....	15
2.1.2. Struktura pamuka .....	16
2.1.3. Hemijski sastav vlakana pamuka .....	18
2.1.4. Kvalitet i svojstva pamuka .....	20
2.2. Struktura i svojstva vlakana konoplje .....	23
2.2.1. Vrste i uzgajanje konoplje .....	23
2.2.2. Struktura vlakana konoplje .....	25
2.2.3. Hemijski sastav vlakana konoplje .....	27
2.2.4. Prateće supstance u vlaknima konoplje .....	28
2.2.4.1. Hemiceluloze .....	28
2.2.4.2. Pektini .....	29
2.2.4.3. Lignin .....	30
2.2.4.4. Ostale prateće supstance u vlaknima konoplje .....	32
2.2.5. Svojstva vlakana konoplje .....	33
2.3. Struktura i svojstva liocel vlakana .....	35
<b>3. Reaktivnost celuloze</b> .....	40
3.1. Dejstvo vode na celulozu .....	40
3.2. Rastvaranje celuloze .....	41
3.3. Dejstvo alkalija na celulozu .....	45
3.4. Dejstvo kiselina na celulozu .....	48
3.5. Dejstvo oksidacionih sredstava na celulozu .....	49
<b>4. TEMPO-oksidacija</b> .....	52
4.1. Sinteze cikličnih nitroksil radikala .....	52
4.2. Hemijska struktura i redoks karakteristike TEMPO radikala .....	55
4.3. Oksidacija sa oksoamonijum solima koje su sintetizovane odvojeno od reakcione smeše .....	57
4.4. <i>In situ</i> oksidacija .....	58
4.4.1. Primarni oksidanti .....	58
4.5. Primena TEMPO radikala u procesima oksidacije alkohola .....	59
4.5.1. Uticaj intermedijera na sastav proizvoda reakcije .....	62
4.6. Primena TEMPO radikala u procesima oksidacije mono- i disaharida .....	64

4.7.	Primena TEMPO radikala u procesima oksidacije oligo- i polisaharida .....	66
4.7.1.	TEMPO-oksidacija celuloze .....	68
4.8.	Ostali načini izvođenja TEMPO-oksidacije.....	70
4.8.1.	TEMPO-oksidacija pomoću enzima .....	70
4.8.2.	Elektrohemijska TEMPO-oksidacija .....	71
4.8.3.	Oksidacija pomoću imobilisanih TEMPO-derivata .....	72
4.9.	Primena TEMPO radikala u procesima oksidacije celuloznih vlakana .....	73

## II EKSPERIMENTALNI DEO

<b>5.</b>	<b>Materijal i metode .....</b>	<b>75</b>
5.1.	Materijal .....	75
5.1.1.	Vlakna i hemikalije .....	75
5.1.2.	Indikatorski mikroorganizmi.....	76
5.1.3.	Hranljive podloge.....	76
5.2.	Metode ispitivanja .....	76
5.2.1.	Dovođenje uzoraka i epruveta u standardno stanje.....	76
5.2.2.	TEMPO-oksidacija celuloznih vlakana.....	76
5.2.3.	Određivanje gubitka mase.....	76
5.2.4.	Određivanje sadržaja lignina u oksidisanim vlaknima konoplje.....	77
5.2.5.	Određivanje sadržaja hemiceluloza u oksidisanim vlaknima konoplje .....	78
5.2.6.	Određivanje sadržaja karboksilnih grupa.....	78
5.2.7.	Određivanje sadržaja karbonilnih grupa .....	80
5.2.8.	Određivanje finoće vlakana.....	81
5.2.9.	Određivanje prekidnih karakteristika vlakana .....	81
5.2.10.	Određivanje sorpcije vlage.....	81
5.2.11.	Određivanje sposobnosti zadržavanja vode .....	81
5.2.12.	Određivanje stepena kristalnosti preko sorpcije joda-jodni broj.....	82
5.2.13.	Određivanje količine vezanih jona srebra .....	83
5.2.14.	Određivanje inhibitorne aktivnosti metodom difuzije na agarnoj ploči.....	83
5.2.15.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) .....	83
<b>6.</b>	<b>Rezultati i diskusija .....</b>	<b>84</b>
6.1.	TEMPO-oksidisana vlakna pamuka i liocela.....	84
6.1.1.	Karakteristike nemodifikovanih vlakana pamuka i liocela.....	84
6.1.2.	Gubitak mase TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela.....	85
6.1.3.	Sadržaj karbonilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela.....	86
6.1.4.	Sadržaj karboksilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela .....	89
6.1.4.1.	Raspodela funkcionalnih grupa i molekulskih masa u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela .....	90
6.1.5.	Sorpcija vlage i sposobnost zadržavanja vode u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela .....	107
6.1.6.	Jodni broj i indeks kristalnosti TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela .....	111
6.1.7.	Mehaničke karakteristike TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela .....	113
6.1.8.	Sorpcija jona srebra TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela .....	117
6.1.9.	Antimikrobna aktivnost TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela sa sorbovanim jonima srebra .....	121
6.2.	TEMPO-oksidisana vlakna konoplje .....	124

6.2.1.	Gubitak mase i hemijski sastav TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje .....	124
6.2.2.	Sadržaj karbonilnih i karboksilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje .....	129
6.2.3.	Sorpcija vlage i sposobnost zadržavanja vode u TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje.....	132
6.2.4.	Jodni broj i indeks kristalnosti TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje.....	137
6.2.5.	Mehaničke karakteristike TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje.....	138
6.2.6.	Sorpcija jona srebra TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje.....	142
6.2.7.	Antimikrobna aktivnost TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje sa sorbovanim jonima srebra .....	147
<b>7.</b>	<b>Zaključak .....</b>	<b>150</b>
<b>8.</b>	<b>Literatura.....</b>	<b>155</b>

## Dobijanje celuloznih vlakana specijalnih svojstava metodama hemijskog modifikovanja

### APSTRAKT

U teorijskom delu doktorske disertacije sistematizovani su najznačajniji literaturni podaci o hemijskom sastavu, strukturi i reaktivnosti celuloze. Prikazane su osnovne karakteristike prirodnih (pamuk i konoplja) i hemijskih (liocel) celuloznih vlakana. Kao posebna celina u okviru teorijskog dela teze dat je pregled dosadašnjih dostignuća i objavljenih radova iz oblasti oksidacije pomoću 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO) radikala, sa posebnim osvrtom na oksidaciju celuloznog supstrata, što predstavlja osnovu za eksperimentalni deo ovog rada.

U eksperimentalnom delu doktorske disertacije proučavan je uzajamni odnos i uticaj TEMPO-oksidacije na hemijski sastav, strukturu i svojstva različitih celuloznih vlakana. Od prirodnih vlakana modifikovana su vlakna pamuka i konoplje, a od hemijskih liocel vlakna. Nemodifikovana i modifikovana vlakna okarakterisana su sa aspekta gubitka mase, sadržaja karbonilnih (Ca-acetatna, Cu-broj i GPC/CCOA metoda) i karboksilnih grupa (Ca-acetatna, potenciometrijska i GPC/FDAM metoda), raspodele molekulskih masa (GPC tehnika), stepena kristalnosti (jodni broj) i promene površine vlakana (SEM tehnika). Takođe, određena su geometrijska (finoća), fizičko-mehanička (prekidna jačina i izduženje) i sorpciona (sorpcija vlage, vode, joda) svojstava, kao i sposobnost sorpcije različitih jona.

TEMPO-oksidacija celuloznih vlakana uticala je na smanjenje mase i promenu finoće modifikovanih vlakana. Za oksidisana vlakna pamuka i liocela uočava se minimalno povećanje finoće, dok su u slučaju oksidisanih vlakana konoplje dobijena znatno finija vlakna. Kod vlakana konoplje, koja pored celuloze sadrže i prateće materije, usled oksidacije dolazi do značajnog uklanjanja hemiceluloza i lignina. U zavisnosti od uslova modifikovanja, kod svih oksidisanih vlakana, dolazi do povećanja indeksa kristalnosti, dok se prekidna jačina vlakana smanjuje. Oksidacijom pomoću TEMPO radikala dolazi do povećanja hemisorpcionih svojstava vlakana usled povećanja sadržaja karboksilnih grupa. Dobijena oksiceluloza sa povećanim sorpcionim svojstava omogućava vezivanje značajnih količina različitih jona ili molekula. Povećanje sorpcionih svojstava potvrđeno je sorpcijom jona srebra, koje je odabrano u cilju postizanja antimikrobnih svojstava oksidisanih vlakana, što ih čini veoma pogodnim za dobijanje bioaktivnih i medicinskih vlakana. Antimikrobna aktivnost je ispitana *in vitro* i dokazana prema mikroorganizmima: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans*.

Dobijeni rezultati ukazuju na efikasnu mogućnost primene selektivne TEMPO-oksidacije u cilju dobijanja oksiceluloze, koja predstavlja polaznu osnovu za dobijanje širokog spektra vlakana specijalne namene.

**Ključne reči:** celulozna vlakna, pamuk, liocel, konoplja, TEMPO-oksidacija, oksiceluloza, struktura, fizičko-hemijska svojstva

## Obtaining of special properties cellulose fibers by chemical modification

### ABSTRACT

In the theoretical part of this thesis, the most relevant literature data on chemical composition, structure and reactivity of cellulose are reviewed. Basic characteristic of natural (cotton and hemp) and man-made (lyocell) cellulose fibers are shown. An overview of the achieved results and published papers related to field of the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation, with special attention to the TEMPO-mediated oxidation of cellulose material is given. This review is the basis for the experimental part.

In the experimental part of the thesis, the influence of the TEMPO-mediated oxidation on chemical composition, structure and properties of natural and man-made cellulose fibers was studied. As natural fibers cotton and hemp fibers, and from man-made liocel fibers have been modified. Unmodified and modified fibers were characterized in terms of weight loss values, carbonyl (Ca-acetate, Cu-number and GPC/CCOA method) and carboxyl contents (Ca-acetate, potentiometric titration and GPC/FDAM method), molecular weight distribution (GPC technique), crystallinity index (iodine sorption value), and changes on the surface of fibers (SEM technique). Also, oxidised fibers were characterized in terms of the geometric (fineness), physico-mechanical (tensile strength and elongation) and sorption properties (moisture sorption, water retention power, iodine sorption), as well as the capacity of sorption of different ions.

The TEMPO-mediated oxidation has influence on weight loss and changes in fineness of the modified fibers. Oxidized cotton and lyocell fibers show minimal increase of fineness, while oxidized hemp fibers get a significant increase in fineness. In the case of hemp fibers, which contain noncellulosic materials beside the cellulose, TEMPO-oxidation leads to a significant removal of hemicelluloses and lignin. For all oxidized fibers, depending on the conditions of modification, a higher crystallinity index is obtained, while the tensile strength of fiber decreases. By the TEMPO-mediated oxidation of cellulose fibers, significant amount of carboxyl groups can be introduced into cellulose fibers, and the amount of these functional groups is controllable by selecting the oxidation conditions. Due to introduced hydrophylic carboxyl groups, the hemisorption properties of oxidized fibers increase. Good sorption properties and changes in the structure of modified fibers, allow the use of these fibers for sorption of different ions and molecules from their aqueous solution. Increasing of the sorption properties was confirmed by sorption of silver ions, which are selected to achieve the antimicrobial properties of oxidized fibers, which makes them very suitable for bioactive and medical fibers obtaining. The antimicrobial activity of silver-loaded cellulose fibers against different pathogens: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, and *Candida albicans* was evaluated *in vitro*.

This study demonstrates the potential of the selective TEMPO-mediated oxidization towards natural and man-made cellulose fibers, with the aim to obtain oxycellulose fibers with specific properties.

**Key words: cellulose fibers, cotton, lyocell, hemp, TEMPO-mediated oxidation, oxycellulose, structure, physico-chemical properties**



## Nomenklatura

c	koncentracija rastvora, mol/dm <sup>3</sup>
CCOA	karbazol-9-karboksilna kiselina [2-(aminooksietoksi)etoksi]amid
CHO	karbonilne grupe
COOH	karboksilne grupe
CMC	karboksimetil celuloza
CrI	indeks kristalnosti, %
Cu <sub>br</sub>	bakrov broj
DP	degree of polymerization (stepen polimerizacije)
DS	degree of substitution (stepen supstitucije)
DMSO	dimetil-sulfoksid
EDA	etilen diamin
FDAM	9H-fluoren-2-il-diazometam
FTIR	fourieova transmisiona infracrvena spektroskopija
GPC	gel permeation hromatografija (gel propusna hromatografija)
GSB	Goldweit, Smith i Barnett ili tzv. „Crveno – zeleni“ test bojenja
I <sub>br</sub>	jodni broj
IGC	inverzna gasna hromatografija
m	masa uzorka, g
MALLS	multi-angle laser light scattering (višeugaono lasersko rasejanje svetlosti)
$\overline{M}_w$	srednja masena vrednost molekulske mase
MWD	molecular weight distribution (raspodela molekulskih masa)
NMMO	N-metilmorfolin-N-oksidi
NMR	nuklearna magnetna rezonanca
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
SZV	sposobnost zadržavanja vode, %
TEM	transmisiona elektronska mikroskopija
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal
THC	tetrahidrokarabinol
USDA	United States Department of Agriculture
w	sorpcija vlage, %
V	zapremina rastvora, cm <sup>3</sup>
V <sub>sp</sub>	zapremina rastvora utrošena za slepu probu, cm <sup>3</sup>
Δm	gubitak mase, %

## Uvod

Celuloza predstavlja jedan od najrasprostranjenijih polimera na bazi ugljenika. Procenjeno je da se na planeti svake godine prirodnim procesima generiše preko  $10^{12}$  tona celuloze i srodnih biomaterijala. Milenijumima, celuloza za ljude predstavlja izvor materijala i energije neophodne za opstanak i evoluciju vrste. Mnogim industrijskim granama, kao što su npr. industrija papira ili značajnim delom tekstilna industrija, celuloza predstavlja osnovnu sirovinu. Jedinstvena hemijska struktura polimera kombinovana sa karakteristikama kao što su: hidrofilnost, biokompatibilnost, biodegradabilnost, netoksičnost, stereoregularnost i reaktivnost hidroksilnih grupa (polifunkcionalnost) veoma su značajne za primenu celuloze kao bazičnog materijala.

Usled orijentacije sveta ka ekološkim i održivim hemijskim tehnologijama, interesovanje za ovaj bioobnovljivi polimer doživljava renesansu i dovodi celulozu u centar pažnje kako sa naučnog, tako i sa industrijskog aspekta. Savremena istraživanja u oblasti celuloze usmerena su na razumevanje fundamentalnih procesa, unapređenje znanja i oblasti primene celuloze i obuhvataju sledeće oblasti: analitičke metode karakterizacije, postupke i mehanizme modifikovanja, kao i pitanja koja se odnose na masovnu proizvodnju zasnovanu na ovom polimeru. Uz navedene, sve aktuelnija je i oblast fokusirana na dobijanje i definisanje potpuno novih proizvoda na bazi celuloze, tzv. „biopolimera za budućnost“.

U oblasti funkcionalizacije i dobijanja novih polimera poboljšanih svojstava, hemijsko modifikovanje celuloze nastavlja da ima dominantnu ulogu. Među brojnim postupcima hemijskog modifikovanja posebno se izdvaja oksidacija celuloze kao jedini proces koji omogućava bioresorptivnost celuloze. Proizvod oksidacije – *oksiceluloza*, čija su hemijska i fizička svojstva određena prirodom oksidacionog sredstva, predstavlja polaznu osnovu za dobijanje širokog spektra vlakana specijalne namene.

Kao veoma efikasna metoda za uvođenje funkcionalnih grupa u polisaharide velike molekulske mase, uz ogromne prednosti, kao što su: velika brzina reakcije i visok prinos, velika selektivnost, kataliza procesa i umerena degradacija polisaharida za vreme oksidacije, selektivna oksidacija celuloze upotrebom nitroksil radikala postala je jedna od metoda koja najviše obećava. Iz serije nitroksil radikala najveću primenu ima 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil, poznat kao TEMPO radikal. Za oksidaciju koja je katalizovana TEMPO radikalom uobičajen je naziv TEMPO-oksidacija. U toku TEMPO-oksidacije primarne hidroksilne grupe na C-6 atomu glukopiranoznog prstena celuloze konvertuju se u karboksilne grupe preko aldehidnih intermedijera. Na osnovu detaljnog literaturnog pregleda utvrđeno je da je TEMPO-oksidacija tehničke celuloze različitog porekla (npr. pamučni linters, celuloza iz drveta) do sada intenzivno proučavana, za razliku od TEMPO-oksidacije tekstilnih celuloznih vlakana.

Predmet rada ove disertacije je primena TEMPO-oksidacije na prirodna i hemijska celulozna vlakna, radi utvrđivanja korelacije između različitih uslova oksidacije, sadržaja uvedenih funkcionalnih grupa i svojstava modifikovanih vlakana. Od prirodnih vlakana modifikovana su vlakna pamuka i konoplje, a od hemijskih liocel vlakna. Modifikovanje različitih celuloznih vlakana je rađeno u cilju dobijanja odgovora na pitanje uticaja strukture supstrata na tok i intenzitet reakcije oksidacije. Stečena znanja, koja se odnose na mehanizam reakcija i kontrolu procesa i upotrebnih svojstava vlakana pamuka i liocela, iskorišćena su u proučavanju dejstva TEMPO-oksidacije na vlakna konoplje, s obzirom na kompleksnost njene strukture (višećelijsko vlakno) i prisustvo neceluloznih komponenti (lignin, hemiceluloze).

Identifikacija najznačajnijih strukturnih parametara i svojstava vlakana, kao i njihova promena nakon oksidacije vlakana praćene su na molekulskom, nadmolekulskom i

mikrostrukturnom nivou. Pored standardnih metoda karakterisanja (Ca-acetatna metoda, potenciometrijska titracija, Cu-broj), posebna pažnja je posvećena savremenim instrumentalnim metodama za karakterizaciju celuloze sa akcentom na karakterizaciji molekulske strukture preko raspodele uvedenih funkcionalnih grupa u odnosu na raspodelu molekulskih masa ili u okviru strukturnih elemenata vlakna. Profil funkcionalnih grupa (CHO/COOH) u odnosu na raspodelu molekulskih masa i umrežavanje polimera određeno je primenom CCOA/FDAM-metode (fluorescentni markeri u kombinaciji sa GPC-MALLS tehnikom) koja je izazvala veliko interesovanje naučne javnosti i našla široku primenu u oblasti karakterisanja celuloze, posebno za praćenje oksidativnih promena. Promene u stepenu kristalnosti praćene su preko jednog broja. Analiza promene površine oksidisanih vlakana urađena je SEM tehnikom. Takođe, određena su geometrijska (finoća), fizičko-mehanička (prekidna sila i izduženje) i sorpciona svojstva (sorpcija vlage, vode i joda) nemodifikovanih i modifikovanih vlakana, kao i sposobnost sorpcije različitih jona. Sva ispitivanja rađena su u cilju omogućavanja što preciznijeg definisana veza između uslova oksidacije i svojstva dobijene oksiceluloze.

Povećanje sorpcionih svojstava dobijene oksiceluloze koje omogućava vezivanje značajnih količina različitih jona ili molekula, iskorišćeno je za vezivanje jona srebra radi postizanja antimikrobnih svojstava oksidisanih vlakana, što ih čini veoma pogodnim za dobijanje bioaktivnih i medicinskih vlakana. Antimikrobna aktivnost je ispitana *in vitro* i dokazana prema mikroorganizmima: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans*.

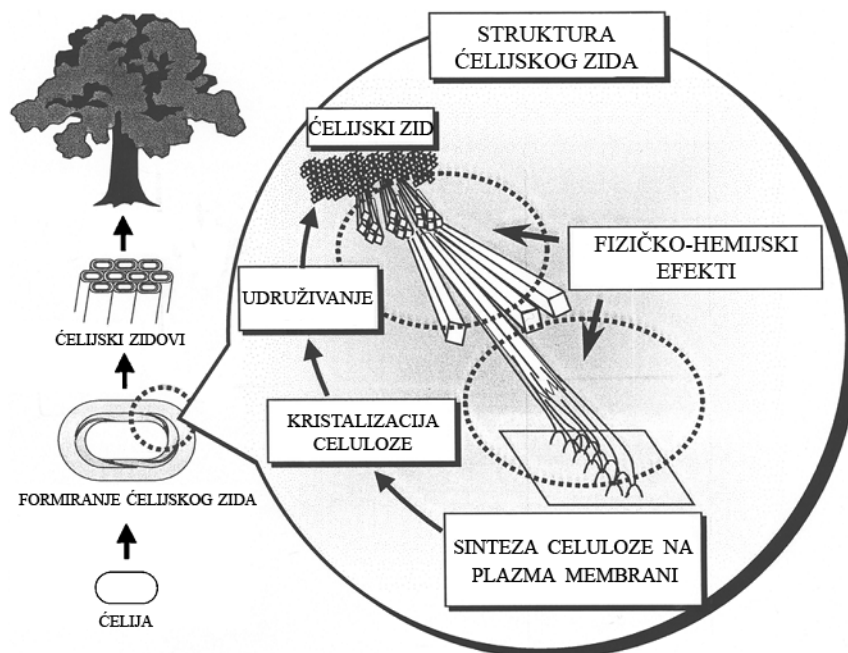
Dobijeni rezultati ukazuju na efikasnu mogućnost primene selektivne TEMPO-oksidacije na različita celulozna vlakna, u cilju dobijanja visokofunkcionalne celuloze sa specifičnim svojstvima, koja predstavlja polaznu osnovu za dobijanje širokog spektra vlakana specijalne namene. Novi polimeri sa specifičnim svojstvima mogu da se upotrebljavaju kao finalni proizvodi ili mogu da se koriste kao polazni materijali za dobijanje širokog spektra proizvoda. Funkcionalne grupe nastale modifikovanjem celuloze mogu biti korišćene direktno (npr. karboksilne grupe za jonoizmenjivače) ili kao reaktivne grupe za dalje modifikovanje celuloznih materijala (imobilizacija aktivnih jedinjenja aldehidnim i keto grupama). Neke od brojnih primena TEMPO-oksidisane celuloze jesu: separacioni filteri, zavoji za opekotine, podloge za rast tkiva u inženjeringu ćelije i tkiva, senzori i mnoge druge.

Uz, prvi put kod nas, datog pregleda dosadašnjih dostignuća i objavljenih radova iz oblasti oksidacije pomoću TEMPO radikala, najznačajniji rezultati ove disertacije su utvrđivanje korelacije između uslova modifikovanja, uvedenih funkcionalnih grupa i svojstava prirodnih i hemijskih celuloznih vlakana, što omogućava optimizaciju procesa TEMPO-oksidacije u zavisnosti od željenih svojstava i oblasti primene. Izvršeno je detaljno karakterisanje modifikovanih celuloznih vlakana sa aspekta sadržaja i raspodele funkcionalnih grupa, što je omogućilo bolje razumevanje, kako procesa oksidacije, tako i uzajamne veze struktura i svojstva oksidisane celuloze. Posebno treba istaći da do sada u literaturi nije zabeležena TEMPO-oksidacija vlakana liocela i konoplje. Istraživanja vezana za predmet rada ove disertacije i po obimu i po naučnim dostignućima uklapaju se u svetske trendove i ukazuju na značaj i aktuelnost proučavane problematike u oblasti vlakana i tekstilnog inženjerstva u svetu.

## 1. Struktura i svojstva celuloze

Celuloza predstavlja najrasprostranjeniju i najznačajniju skeletnu materiju biljnog sveta. Pojavljuje se u ćelijskim zidovima viših i nižih biljnih vrsta, kod nekih ameba, morskih organizama-protihordata (*tunicin* celuloza), algi (*Valonia*, *Chladophora*, *Rizoclonium*, *Microdictyon*), bakterija (*Acetobacter xylinum*) i gljiva. Ćelijski zidovi su slojevito izgrađeni i u svakom od slojeva nalaze se celulozni mikrofibrili koji u procesu fotosinteze nastaju od ugljendioksida i vode, pod uticajem sunčeve svetlosti. Nastajanje prirodnih biopolimera predstavlja kompleksan proces koji uključuje dva integrisana koraka: polimerizaciju i kristalizaciju. Za celulozu je pokazano da se formira od makromolekulskog kompleksa enzima lociranih na površini ćelije. Priroda je dizajnirala efikasan sistem za regulisanje molekulske mase, kristalnosti, veličine i oblika celuloznih mikrofibrila. Biosintetizovani molekuli celuloze, koji odgovaraju angstrom skali, udružuju se u mikrofibrile, što odgovara nanoskali, potom se mikrofibrili udružuju u ćelijski zid, u mikro razmeri, dok se ukupna razmera povećava sa rastom biljke (slika 1.1). Glavnu interakciju za stabilisanje hijerarhijske arhitekture viših biljaka predstavljaju vodonične veze<sup>1</sup>.

Naziv *celuloza* potiče još iz 1838. godine, a predložio ga je Anselme Payen, francuski hemičar, fizičar i matematičar<sup>2</sup>.



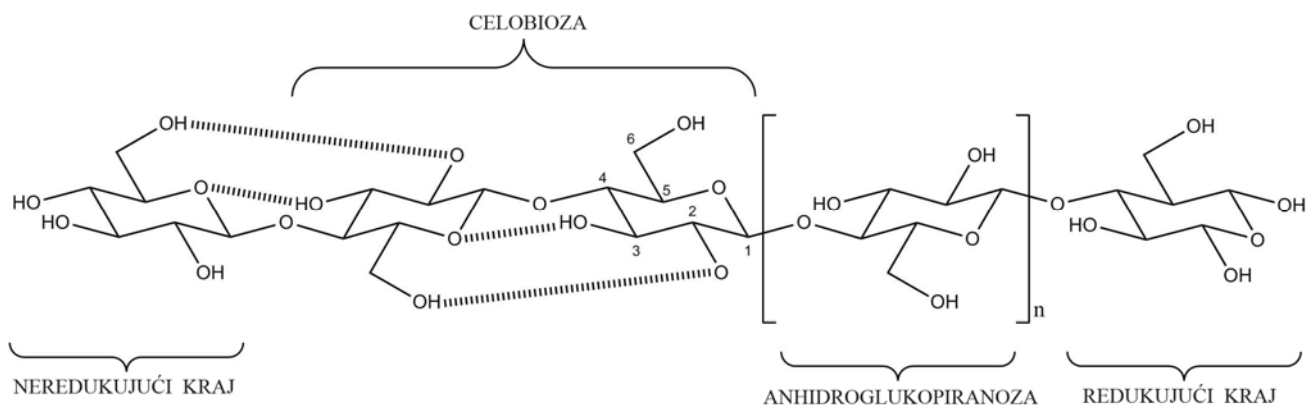
Slika 1.1 Hijerarhijski sistem samoudruživanja molekula celuloze<sup>1</sup>

U cilju sagledavanja uticaja strukture celuloznog supstrata na svojstva vlakana, neophodno je poznavati osnovne elemente strukture celuloze. Struktura celuloze analizira se na sledećim nivoima organizovanosti: molekulskom (hemijski sastav, struktura i simetrija molekula, dužina veze i veličina uglova, konfiguracija i konformacija, raspodela molekulskih masa, funkcionalne grupe i njihova intramolekulska dejstva), nadmolekulskom (međusobni raspored makromolekula, struktura kristala, mikro- i makrofibrila, sadržaj kristalnih i amorfni područja) i morfološkom nivou (međusobni raspored fibrila i građa samih vlakana, tj. njihov geometrijski oblik i prisustvo slojevite strukture)<sup>3</sup>.

## 1.1. Molekulska struktura celuloze

Celuloza ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> je sindiotaktni, stereoregularni prirodni polimer čije su jedinice 1,5-anhidroglukopiranozni prstenovi povezani 1,4-β-D-glikozidnom vezom. Hidrolizom celuloze dobija se skoro teorijska količina D-glukoze. Kao sekvence u njenom nizu pojavljuju se ostaci disaharida celobioze. U formuli celuloze n predstavlja stepen polimerizovanja, koji u biljnim vlaknima (pamuk, lan, konoplja, juta, ramija) iznosi 2000-3000.

Glukozidni ostaci na krajevima lanca razlikuju se od onih unutar lanca. Glukozidni ostatak na desnom kraju naziva se redukujući kraj, jer ima aldehidnu grupu skrivenu u poluacetalnom obliku, koja može da redukuje  $Cu^{II}$  u  $Cu^I$  iz Felingovog rastvora (bakrov broj). Glukozidni ostatak na levom kraju lanca je neredukujući kraj sa četiri hidroksilne grupe koje su po reaktivnosti identične sa hidroksilnim grupama na ostalim glukozidnim ostacima<sup>3,4</sup> (slika 1.2).



Slika 1.2 Hemijska formula makromolekula celuloze<sup>4</sup>

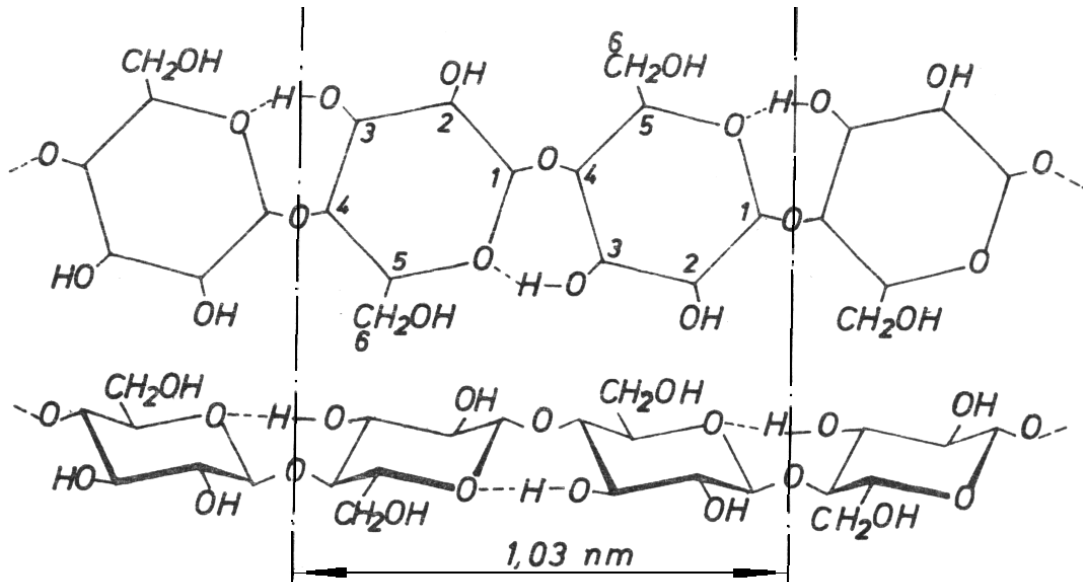
Na glukozidnom ostatku celuloze ( $C_6H_{10}O_5$ ) nalaze se dve sekundarne (na drugom i trećem ugljenikovom atomu) i jedna primarna (na šestom ugljenikovom atomu) hidroksilna grupa preko kojih je moguće formiranje različitih inter- i intra- molekularnih vodoničnih veza. Smatra se da je sistem vodoničnih veza celuloze jedan od najznačajnijih faktora koji utiče na karakteristike celuloze i njenih derivata. Važno je pomenuti da susedne sekundarne hidroksilne grupe pokazuju kiseli karakter, da mogu da disosuju u znatnom stepenu i da mogu podleći tipičnim reakcijama glikola. Bez obzira na izvesne razlike u karakteru, sve tri hidroksilne grupe glukozidnih ostataka sposobne su za tipične reakcije OH grupa, kao što su eterifikovanje (metilceluloza, etilceluloza, karboksimetilceluloza) i esterifikovanje (acetilceluloza, nitroceluloza). Druge moguće transformacije celuloze praćene su velikim strukturnim promenama makromolekula (raskidanje glikozidne veze- hidroliza, oksidacija i piroliza)<sup>5,6</sup>.

Na osnovu rezultata ispitivanja došlo se do zaključka da između celuloze različitog porekla ne postoje razlike u hemijskom sastavu molekula i dužini hemijskih veza, a da se razlike javljaju samo u dužini makromolekularnih lanaca<sup>7</sup>. Vrednost stepena polimerizovanja prema Staudinger-u iznosi, kao što je već pomenuto, 2000-3000 u biljnim vlaknima, zatim 1000-1600 u drvetu (smreki, boru, jeli, bukvi i dr.), 700-1300 u tehničkoj celulozi raznog porekla, a u regenerisanim celuloznim vlaknima zavisno od postupka proizvodnje 200-600. Eksperimentalno određena molekulska masa celuloze kreće se od 300000-2500000 za nativnu celulozu iz pamuka, lana i ramije, i oko 30000-40000 za regenerisanu celulozu u hemijskim celuloznim vlaknima<sup>3</sup>.

Dokaz da je celuloza linearan molekul bez razgranavanja bio je nedovoljan za objašnjenje vlaknaste strukture celuloze. Neki makromolekulski sistemi, prirodni ili sintetski, iako predstavljaju

nerazgranate sisteme ipak se ne pojavljuju u obliku vlakana, kao što su npr. amiloza, pektinske materije, hitin -od prirodnih, a tako i polietilen, polivinilhlorid itd. -od sintetskih proizvoda. To ne znači da se ovi proizvodi ne mogu dobiti i u obliku vlakana, ali standardno za njih nije svojstvena vlaknasta struktura kakva je karakteristična za celulozu<sup>5</sup>.

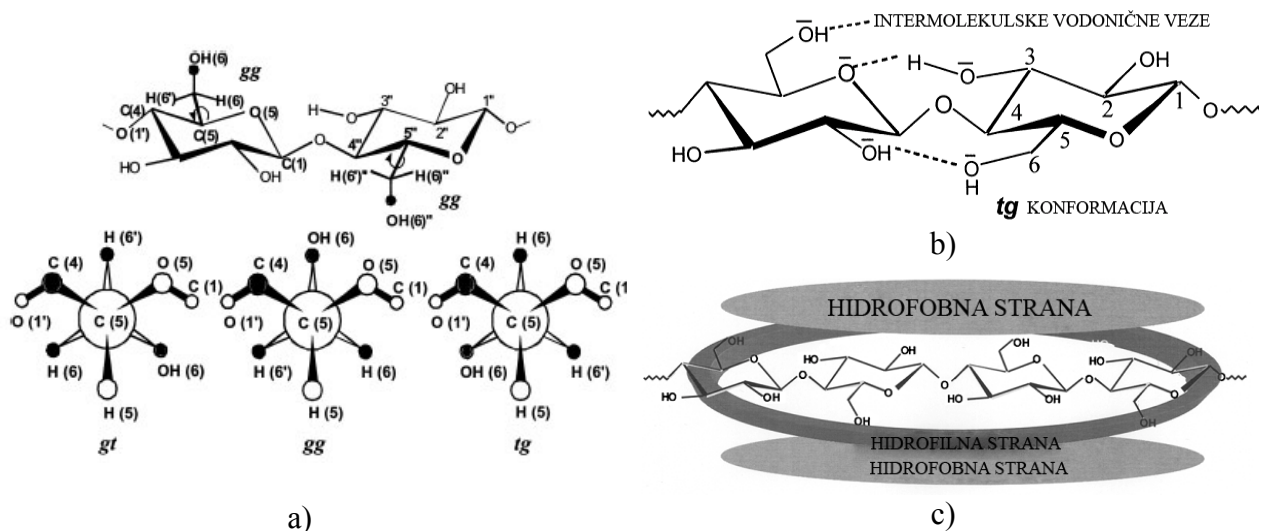
Na osnovu rezultata dobijenih difrakcijom X-zraka i spektroskopskim metodama ispitivanja, vlaknasta struktura celuloze objašnjena je "uvijenim" prostornim oblikom celuloze ("bent chain"), po predlogu Hermans-a (1949. godine), prikazanom na slici 1.3.



Slika 1.3 Prostorni raspored celuloze po Hermans-u<sup>5</sup>

Po prostornom rasporedu, konformaciji monomerne jedinice i obliku makromolekula celuloza pripada grupi polukrutih polimera. Osnovni uzroci povećane krutosti makromolekula celuloze su ciklična struktura njenog osnovnog motiva i prisustvo jako polarnih hidroksilnih grupa. Glukopiranozni prstenovi u makromolekulu celuloze nalaze se u najstabilnijem konformacionom obliku stolice "C-1", tako da se CH<sub>2</sub>OH i sve ostale OH grupe nalaze u ekvatorijalnom položaju. Pri tome, 1,4-β-glikozidna veza određuje linearno prostiranje makromolekula, njihovu konformaciju i uvijanje makromolekula celuloze oko ose simetrije drugog reda. Torzioni (diedralni) uglovi φ i ψ iznose -25°, odnosno +146°, što omogućava formiranje intramolekulskih vodoničnih veza i uvijanje makromolekula celuloze. Intramolekulske vodonične veze uspostavljaju se na O(5)...HO(3'), a Blackwell i saradnici pretpostavili su još jednu intramolekulsku vodoničnu vezu i to između hidroksilnih grupa sa C(6) i C(2') atoma dve susedne jedinice. Ove intramolekulske veze uslovljavaju relativnu krutost celuloznih makromolekula, jer fiksiraju njihovu uvijenu "spiralnu" strukturu<sup>1,5</sup>.

Takođe, veoma je važan i tip hidroksimetil konformacije na C-6 atomu, koji dozvoljava stvaranje sistema inter- i intramolekulskih vodoničnih veza u makromolekulima celuloze. Tri najverovatnija konformaciona položaja hidroksimetil grupe na C-6 atomu piranoznog prstena: *goš-trans* (*gt*), *trans-goš* (*tg*) i *goš-goš* (*gg*), određena pomoću CP/MAS <sup>13</sup>C NMR analize<sup>8, 9, 10</sup> prikazana su na slici 1.4.



**Slika 1.4** a) Šematski prikaz hidroksimetil konformacija na C-6 poziciji, tj. orijentacija C6-O6 veze, *goš-trans* (*gt*), *trans-goš* (*tg*) i *goš-goš* (*gg*) na celobioznoj jedinici<sup>10</sup>; b) Moguće intramolekulske vodonične veze u *tg* položaju hidroksimetil grupe celuloze<sup>9</sup>; c) Hidrofilna i hidrofobna strana celuloznog lanca<sup>1</sup>

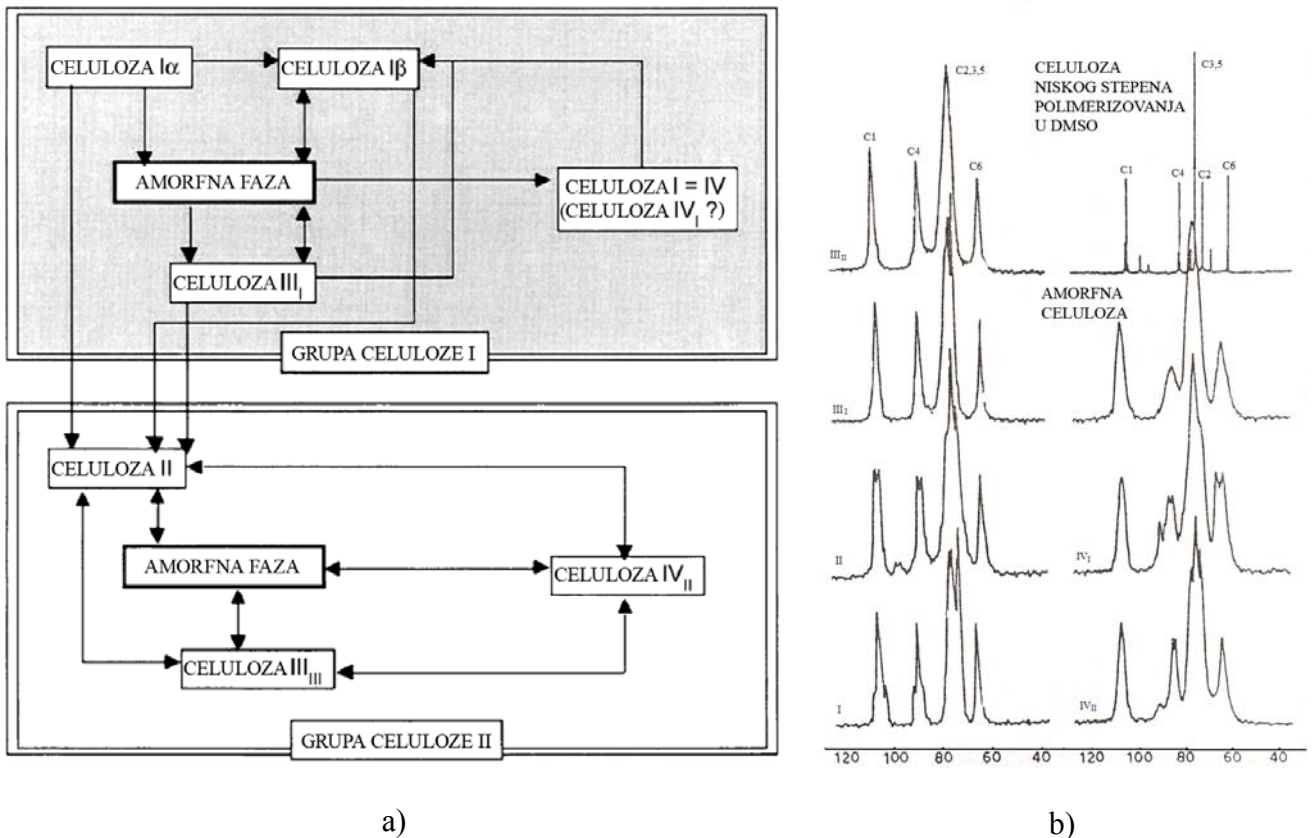
Izraz "*tg*" znači da CH<sub>2</sub>OH grupa zauzima anti, tj. *trans* (T) položaj u odnosu na vezu C5-O5 i goš (G), odnosno *cis* u odnosu na vezu C4-C5. U "*gt*" konformaciji hidroksilna grupa na C-6 atomu smeštena je suprotno od OH grupe susednog C-2 atoma i stoga se pretpostavlja da je moguće formiranje intermolekulskih vodoničnih veza sa susedima, dok je u *tg* konformaciji moguće formiranje intramolekulskih vodoničnih veza između OH grupa na C-2 i C-6 atomima. Konformacija "*gg*" je karakteristična za amorfnu fazu.

Pomenuti ekvatorijalni položaj OH grupa na anhidroglukopiranoznom prstenu za posledicu ima pojavu hidrofilne strane koja je paralelna sa ravni u kojoj je lanac celuloze. Nasuprot tome, CH grupe na anhidroglukopiranoznim prstenovima su u aksijalnim položajima, a rezultat toga je postojanje hidrofobne strane normalno u odnosu na pravac lanca celuloze. Ovi efekti dovode do formiranja vodoničnih veza u pravcu koji je paralelan sa glukopiranoznim prstenovima i formiranju van der Waals-ovih veza normalno na ravan glukopiranoznih prstenova<sup>8, 9, 10</sup>.

Linearnost makromolekula celuloze, formiranje intra- i intermolekulskih vodoničnih veza, kao i van der Waals-ovih veza uslovljavaju nastajanje složene nadmolekulske strukture celuloze.

## 1.2. Nadmolekulska struktura celuloze

Celuloza po faznom sastavu nije jednorodna, već se sastoji iz područja veće i manje sredenosti. Sređena područja imaju kristalnu, ili blisku kristalnoj, strukturu. Razlikuju se kristalna struktura nativne celuloze (celuloza I), kristalna struktura regenerisane celuloze (celuloza II) i kristalne strukture celuloze III, IV i V, koje se dobijaju modifikovanjem prethodne dve celuloze (slika 1.5 a). U prirodi se celuloza nalazi u obliku celuloze I koja je i najrasprostranjenija kristalna forma celuloze. Struktura nativne celuloze je veoma kompleksna i još uvek nije u potpunosti razjašnjena usled koegzistiranja zasebnih kristalnih formi celuloze I<sub>α</sub> i I<sub>β</sub>. Postojanje I<sub>α</sub> i I<sub>β</sub> oblika nativne celuloze bilo je glavno otkriće koje je dovelo do velikog interesovanja u proučavanju strukture celuloze<sup>11</sup>. Kristalna struktura nativne celuloze i drugih kristalnih oblika celuloze mogu da se identifikuju po karakterističnim spektrima dobijenim <sup>13</sup>C-NMR analizom (slika 1.5 b)<sup>12</sup>.



Slika 1.5 a) Veza između različitih polimornih oblika celuloze; b) spektri celuloze I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub>, IV<sub>II</sub> i amorfne celuloze dobijeni <sup>13</sup>C-NMR analizom<sup>11, 12</sup>

Ireverzibilnom transformacijom celuloza I može da pređe u stabilni oblik celulozu II kroz dva različita procesa: regeneracijom i mercerizovanjem. Polimorfni oblik celuloza II poznata je pod terminom "regenerisana" celuloza. Tretmanom sa tečnim amonijakom ili u prisustvu amina, kao što je etilen diamin (EDA), vrši se priprema za dobijanje celuloze III. Ako se polazi od celuloze I dobija se celuloza III<sub>I</sub>, dok se od celuloze II ovim tretmanom dobija celuloza III<sub>II</sub>. Celuloza II<sub>I</sub> tretirana na visokoj temperaturi u glicerolu, transformiše se u celulozu IV. Postoje i dva tipa celuloze IV, IV<sub>I</sub> i IV<sub>II</sub>, koja se dobijaju od celuloze III<sub>I</sub> i III<sub>II</sub>, respektivno. Generalno je prihvaćeno da je celuloza IV<sub>I</sub> neuređena forma celuloze I<sup>13, 14</sup>.

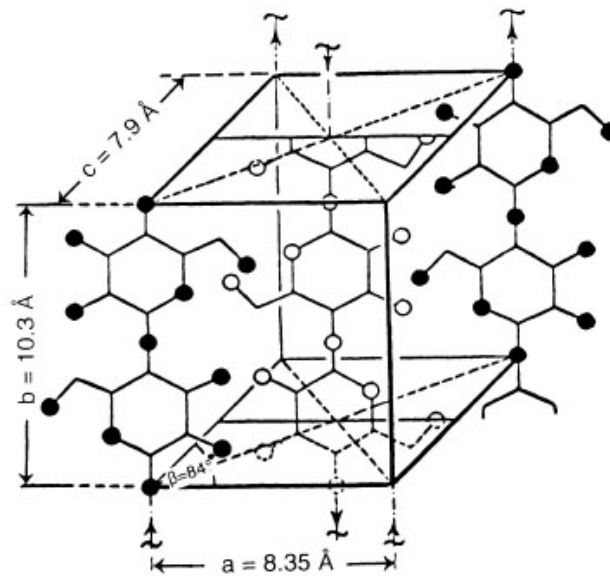
### 1.2.1. Celuloza I $\alpha$ i I $\beta$

Prve fotografije nativne celuloze iz ramije i bambusa snimljene difrakcijom X-zraka uradili su Nishikawa i Ono 1913. godine<sup>15</sup>. Od tada su uloženi mnogi naponi u cilju karakterisanja kristalne strukture nativne celuloze, dok je analiza difrakcijom X-zraka dugo vremena imala vodeću ulogu u proučavanju strukture celuloze<sup>16</sup>.

Sponsler i Dore<sup>17</sup> su za nativnu celulozu iz ramije predložili kontinuirane lance povezane primarnim valentnim vezama sličnim glikozidnim, ali nisu mogli da objasne period u vlaknima od 1,025 nm. Takođe su predložili konformaciju stolice  $\beta$ -glukoze u obliku prstena. Tada je počeo da se gradi i unapređuje trodimenzionalni strukturni model nativne celuloze i predložena je ortorombična jedinična ćelija koja sadrži četiri lanca koja prolaze kroz nju. Bez obzira na nedostatke ovog modela, autori su uspešno objasnili mnoga fizička svojstva celuloze i vlakana sa celuloznim lancima smeštenim duž ose vlakna, kao što su npr.: prekidna jačina, bubrenje (prvenstveno okomito na osu vlakna), procesi prevođenja u etre i estre.



Meyer i Mark su 1928. godine<sup>18</sup> na osnovu rezultata dobijenih difrakcijom X-zraka celuloze iz ramije kao model nativne celuloze predložili monokliničnu jediničnu ćeliju ( $a = 0,835$  nm,  $b = 0,70$  nm i  $c = 1,03$  nm (osa vlakna),  $\gamma = 84^\circ$ ) sa prostornom grupom  $P2_1$ . Meyer i Mark su pretpostavili antiparalelan položaj celuloznih lanaca i postojanje 1-4 veza u celuloznom molekulu, ali za to nisu imali dovoljno naučnih dokaza. Narednih godina, Meyer, Mark i Misch su nastavili istraživanja u ovom polju, a 1937. godine Meyer i Misch<sup>19</sup> objavljuju model jedinične ćelije celuloze I, sa izvesnim izmenama u odnosu na prethodni model. Meyer i Misch-ov model celuloze I prikazan je na slici 1.6, na kojoj sada  $b$  predstavlja osu vlakna, a  $\beta$  ugao kristalne rešetke.



Slika 1.6 Meyer i Misch-ov model celuloze I<sup>19</sup>

Napredak stereochemije omogućio je Hermans-u da, nakon niza ispitivanja, 1949. godine kao najprihvatljiviji model celuloze I predloži "uvijeni" prostorni oblik celuloze, koji je prethodno u ovom radu, objašnjen i prikazan na slici 1.3.

Sarko i Muggli<sup>20</sup> su, proučavajući strukturu celuloze iz alge *Valonia*, doveli do ponovnog otvaranja pitanja o jediničnoj ćeliji i prostornoj grupi predloženoj od strane Meyer-a i Misch-a. Primenom difrakcije elektrona na celulozu iz alge *Valonia* dobijeni su rezultati koji su, u pogledu dimenzija jedinične ćelije i simetrije prostorne grupe, bili nekompatibilni sa prethodno objavljenim rezultatima. Sarko i Muggli su predložili da celuloza iz alge *Valonia* ima trikliničnu jediničnu ćeliju, prostornu grupu  $P1$  i paralelnu orijentaciju molekula.

Rasprava o paralelnoj ili antiparalelnoj orijentisanosti molekula, koja je uslovljena sa dva različita kraja celuloznih molekula, redukujućim i neredukujućim, trajala je dugi niz godina. Sa današnje tačke gledišta, jasno je da se zaključak za prihvatanje paralelnog ili antiparalelnog modela nije ni mogao doneti u vreme kada je predlagan.

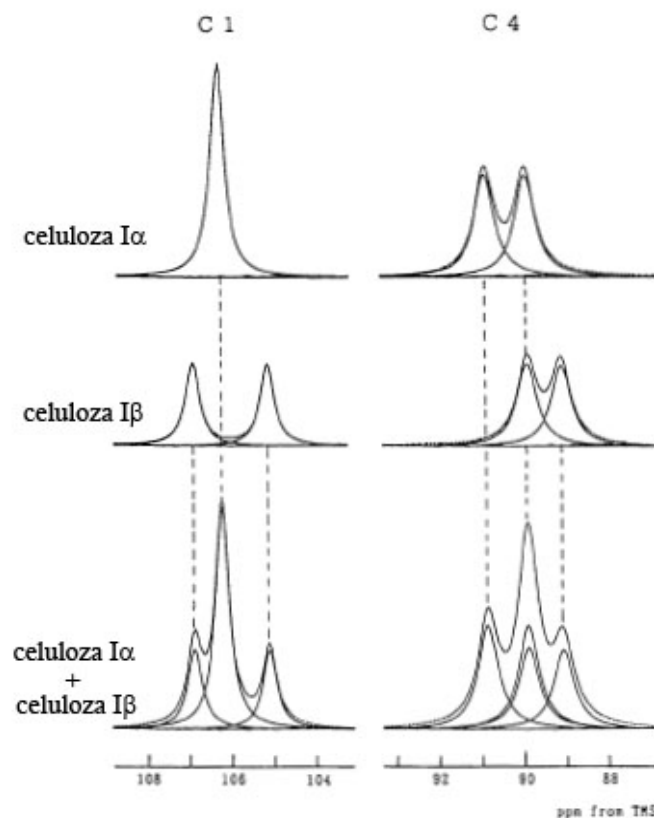
Posmatranjem prvog CP/MAS <sup>13</sup>C NMR spektra nativne celuloze, 1980. godine otkrivene su velike razlike u višestrukosti C-1 i C-4 rezonantnih linija između dve grupe uzoraka. Prvu grupu su činile bakterijska celuloza i celuloza iz alge *Valonia*, dok su u drugu grupu svrstane celuloza iz pamuka i ramije. Za kristalnu celulozu iz pamuka i ramije dobijeni su skoro identični spektri, dok su bakterijska i celuloze iz alge *Valonia* dale drugačiji tip spektara<sup>20</sup>.

Svi naponi uloženi u razjašnjenje kristalne stukture celuloze i dobijeni rezultati upućivali su na zaključak da se modeli nativne celuloze razlikuju po uređenju i dimenzijama u zavisnosti od

porekla celuloze. Međutim, do konačnog definisanja jedinične ćelije celuloze I nije se došlo, jer je pretpostavka da su kristali nativne celuloze jednostavni (čisti) kristali bila pogrešna <sup>21</sup>.

Atalla i VanderHart su 1984. godine ostvarili najveći napredak u objašnjenju strukture nativne celuloze <sup>11</sup>. Na osnovu detaljnih analiza spektara nativne celuloze iz različitih izvora, dobijenih NMR (<sup>13</sup>C CP-MAS) tehnikom, objavljeno je da nativna celuloza postoji u dve kristalne modifikacije: I<sub>α</sub> i I<sub>β</sub> <sup>21</sup>.

Slika 1.7 šematski predstavlja spektre koji su dobijeni za celulozu I<sub>α</sub> i I<sub>β</sub>. Kristalna modifikacija I<sub>α</sub> ima jedan pik za C-1 i C-6 ugljenikov atom i dublet za C-4 atom, dok kristalna modifikacija I<sub>β</sub> ima dublete za C-1, C-4 i C-6 atome <sup>11</sup>. Pretpostavka o postojanju osmorombične jedinične ćelije konačno je objašnjena superponiranjem difrakcionih dijagrama celuloze I<sub>α</sub> i I<sub>β</sub>, koje su obe prisutne u algi *Valonia* <sup>22</sup>.

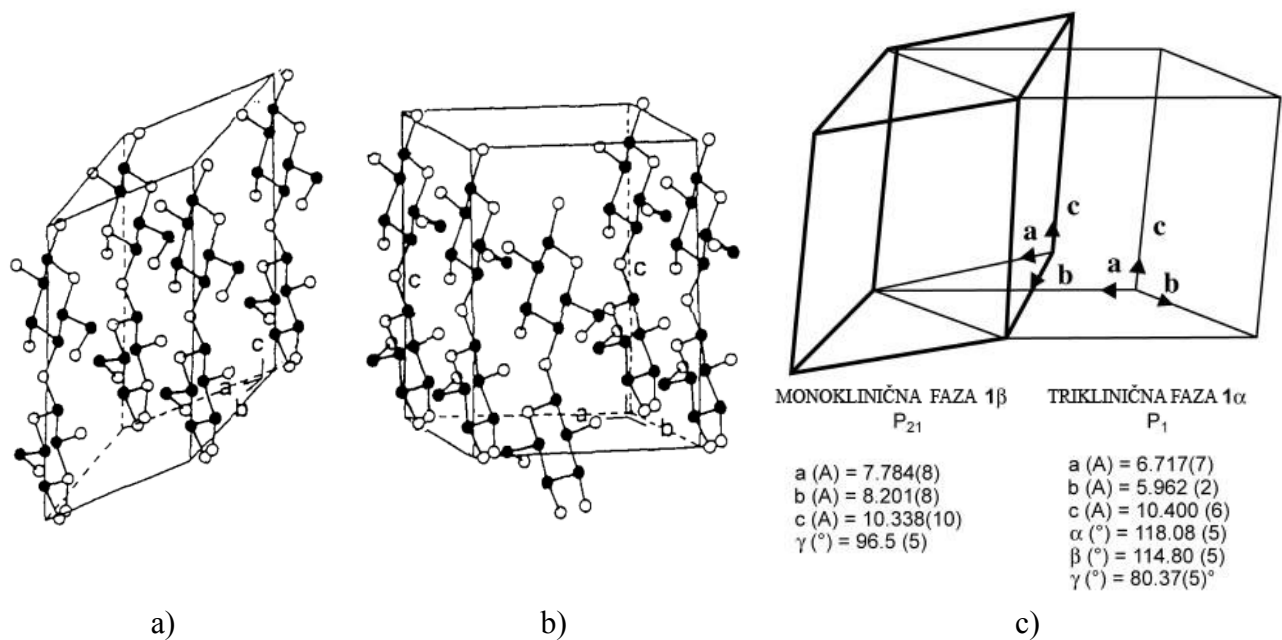


**Slika 1.7** NMR spektri celuloze I<sub>α</sub> i I<sub>β</sub> <sup>11</sup>

Kristalne modifikacije I<sub>α</sub> i I<sub>β</sub> mogu se dobiti u različitim odnosima u zavisnosti od porekla celuloze. U slučaju celuloze iz alge *Valonia*, oko 75 % kristala ima strukturu celuloze I<sub>α</sub>, a ostatak I<sub>β</sub>, mada odnos između I<sub>α</sub> i I<sub>β</sub> zavisi od porekla ove celuloze. Celuloza koja potiče iz primitivnih organizama (bakterije, alge itd.) bogate su celulozom I<sub>α</sub>, dok se *tunicin* celuloza i celuloza iz viših biljaka (drvo, pamuk, ramija itd.) uglavnom sastoje od celuloze I<sub>β</sub>. Proučavanje celuloze iz spoljašnje membrane morskih životinja pokazalo je postojanje jedino celuloze I<sub>β</sub>. Stoga, ova celuloza može biti shvaćena kao standard za kristalnu modifikaciju I<sub>β</sub> <sup>23</sup>.

Otkriće kristalnog dimorfizma celuloze i postojanja dve familije nativne celuloze objasnilo je brojna neslaganja koja su postojala više od 50 godina u proučavanju kristalografije celuloze i postalo je polazna tačka mnogim istraživačkim projektima sa ciljem da se okarakteriše svaka kristalna modifikacija kao i proces njihove unutrašnje konverzije.

Do devedesetih godina prošloga veka pojavljivalo se nekoliko sličnih predloga o dimenzijama jediničnih ćelija celuloze  $I_\alpha$  i  $I_\beta$ . Modele jediničnih ćelija celuloze  $I_\alpha$  i  $I_\beta$ , koji su i danas prihvatljivi, predložili su 1991. godine Sugiyama i saradnici, na osnovu istraživanja pomoću FTIR i TEM tehnike u kombinaciji sa analizama difrakcije elektrona. Kao zaključak predložena je triklinična jedinična ćelija ( $a = 0,6717$  nm,  $b = 0,5962$  nm i  $c = 1,040$  nm,  $\alpha = 118,08^\circ$ ,  $\beta = 114,80^\circ$  i  $\gamma = 80,37^\circ$ ) koja sadrži jedan celulozni lanac sa prostornom grupom  $P1$  za celulozu  $I_\alpha$  i monoklinična jedinična ćelija ( $a = 0,7784$  nm,  $b = 0,8201$  nm i  $c = 1,0380$  nm,  $\gamma = 96,5^\circ$ ) koja sadrži dva celulozna lanca sa prostornom grupom  $P2_1$  za celulozu  $I_\beta$  (slika 1.8 a i b). Na osnovu analize spektara dobijenih FTIR tehnikom određeni su karakteristični apsorpcioni pikovi za kristalnu modifikaciju celuloze  $I_\alpha$  ( $3240$   $\text{cm}^{-1}$ ) i celuloze  $I_\beta$  ( $3270$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>24</sup>.



Slika 1.8 a) Celuloza  $I_\beta$ , b) Celuloza  $I_\alpha$ , c) Veza između jedinične ćelije  $I_\alpha$  i  $I_\beta$  celuloze<sup>24</sup>

Nakon određivanja veličine jediničnih ćelija, na osnovu podataka difrakcije X-zraka i metoda kompjuterskih proračuna, dobijene su koordinate atoma celuloznih molekula uključujući način pakovanja dva celulozna lanca u jediničnim ćelijama. Moguća su tri načina pakovanja celuloze I:

- ✦ paralelno pakovanje lanaca sa centrom lanca pomerenim za  $+C/4$  ("parallel-up"),
- ✦ paralelno pakovanje lanaca sa centrom lanca pomerenim za  $-C/4$  ("parallel-down") i
- ✦ antiparalelno pakovanje lanaca sa centrom lanca pomerenim za  $C/4$  ( $+C/4$  i  $-C/4$  su identični za antiparalelnu strukturu)<sup>24</sup>.

Nishiyama<sup>25,26</sup> je takođe dao veliki doprinos u predlaganju i karakterisanju trodimenzionalnih modela celuloze  $I_\alpha$  iz alge *Glaucozystis nostochinearum* i  $I_\beta$  iz *tunicin*-a, koji omogućavaju poređenje sličnosti i razlika kristalnih modifikacija celuloze I.

Kombinovanom upotrebom sinhrotron i neutron difrakcije određene su nedvosmislene trodimenzionalne strukture i sistemi vodoničnih veza u celulozi  $I_\alpha$  i  $I_\beta$ . Da bi se odredio položaj C i O atoma korišćena je difrakcija sa rezolucijom boljom od 0,1 nm. Pozicija vodonikovih atoma koji učestvuju u formiranju vodoničnih veza određena je primenom Fourier-ove diferencijalne analize

pomoću podataka dobijenih sa neutron difraktograma za uzorke sa običnim i deuterisanim vodonikom<sup>25,27</sup>.

### 1.2.2. Celuloza II

Polimorfni oblik celuloza II dobija se mercerizovanjem (alkalnim tretmanom) ili regenerisanjem (rastvaranjem i rekristalizacijom) drugih polimorfnih oblika celuloze<sup>28</sup>.

Početak rada na proučavanju strukture celuloze II u čvrstom stanju datira iz 1929. godine, na osnovu čega su predložene sledeće dimenzije jedinične kristalne rešetke:  $a = 0,814$  nm,  $b = 1,40$  nm i  $c = 1,03$  nm,  $\gamma = 62^\circ$ . Po mišljenju Andress-a (1929. godina) kristalna struktura celuloze II predstavlja monokličnu jediničnu ćeliju sa prostornom grupom  $P2_1$  i sastoji se od dva antiparalelna uzastopna segmenta celuloznih lanaca koji formiraju 2/1 heliks strukturu<sup>29</sup>. Međutim, veća jedinična ćelija sa dimenzijama:  $a = 1,592$  nm,  $b = 1,822$  nm i  $c = 1,822$  nm,  $\gamma = 117^\circ$ , predložena je na osnovu ispitivanja difrakcije neutrona koju su uradili Ahmed i saradnici 1976. godine, što je dovelo u pitanje prethodno određene monoklične prostorne grupe  $P2_1$ <sup>30</sup>. U okviru različitih metoda, različita priprema celuloze II (mercerizovanje ili regenerisanje) može da dovede do izvesnih razlika u rezultatima. Pored sličnosti u dimenzijama kristalnih rešetki, postoje i neke značajne razlike. Na primer, vrednosti za veličinu  $a$  za celulozu regenerisanu iz ramije su 0,8662 nm, a u slučaju celuloze dobijene mercerizovanjem  $a$  iznosi 0,8588 nm. Slično, vrednosti ugla  $\gamma$  uvek su više za mercerizovanu nego za regenerisanu celulozu. Takođe, stepen čistoće uzoraka korišćenih prilikom dobijanja ovog polimorfnog oblika celuloze igra važnu ulogu<sup>28</sup>.

Istražujući kristalnu strukturu celuloze II na uzorcima Fortizan-a i mercerizovanog pamuka, 1976. godine Kolpak i Blackwell<sup>31</sup> i Stipanovic i Sarko<sup>32</sup> su kompjuterskim proračunima na bazi intenziteta difrakcije X-zraka ukazali da celuloza II ima monokličnu jediničnu ćeliju od dva celulozna lanca sa  $P2_1$  prostornom grupom. Langan je 2001. godine, kombinacijom difrakcije X-zraka i neutron difrakcione tehnike, radio reviziju strukture celuloze II i potvrdio dimenzije jedinične ćelije celuloze II predložene 1976. godine. Dimenzije jedinične ćelije sa  $P2_1$  prostornom grupom iznose  $a = 0,810$  nm,  $b = 0,904$  nm i  $c = 1,036$  nm i  $\gamma = 117,1^\circ$ . Kao i kod regenerisane celuloze lanci su locirani u  $2_1$  osama ćelije<sup>33</sup>.

Najvažniji rezultat dobijen proračunima ukazuje da je, suprotno celulozi I, antiparalelni način pakovanja celuloznih molekula najverovatniji za celulozu II. Struktura celuloze I se ireverzibilno prevodi u celulozu II, što ukazuje da između celuloze I i II mora postojati velika energetska i suštinska razlika. Čini se da antiparalelno pakovanje molekula dobro objašnjava prethodno opažanje. Međutim, vlaknasti uzorci celuloze I, kao što su ramija i pamuk, mogu se prevesti u celulozu II mercerizovanjem uz očuvanje vlaknaste forme u toku tretmana, što svakako predstavlja važan dokaz o načinu pakovanja makromolekula celuloze II. Osnovno pitanje je kako paralelno raspoređeni celulozni makromolekuli u mikrofibrilima celuloze I mogu preći u antiparalelni oblik zadržavajući vlaknastu formu<sup>33</sup>.

Sarko i saradnici<sup>20,32</sup> su pretpostavili sledeće mehanizme za formiranje antiparalelnog pakovanja makromolekula: (1) svaki mikrofibril koji sadrži paralelne celulozne lance nalazi se duž ose vlakna u ćelijskim zidovima viših biljaka, uz naglašen smer redukujućih krajnjih grupa prema jednom ili drugom kraju vlakna; pojedinačni mikrofibrili se nalaze u ćelijskom zidu slično "antiparalelnom" rasporedu, (2) ovi tzv. "gornji" i "donji" mikrofibrili su bliski i sa homogenom distribucijom u ćelijskim zidovima, zbog čega (3) antiparalelno pakovanje lanaca nastaje bubrenjem celuloznih molekula i u "gornjim" i u "donjim" mikrofibrilima u prisustvu NaOH i neprekidnim ukrštanjem "gornjih" i "donjih" celuloznih lanaca, koje se verovatno pojavljuje u stanjima nabubrele Na-celuloze, pri čemu dolazi do kidanja svih vodonikovih veza najmanje jednom i

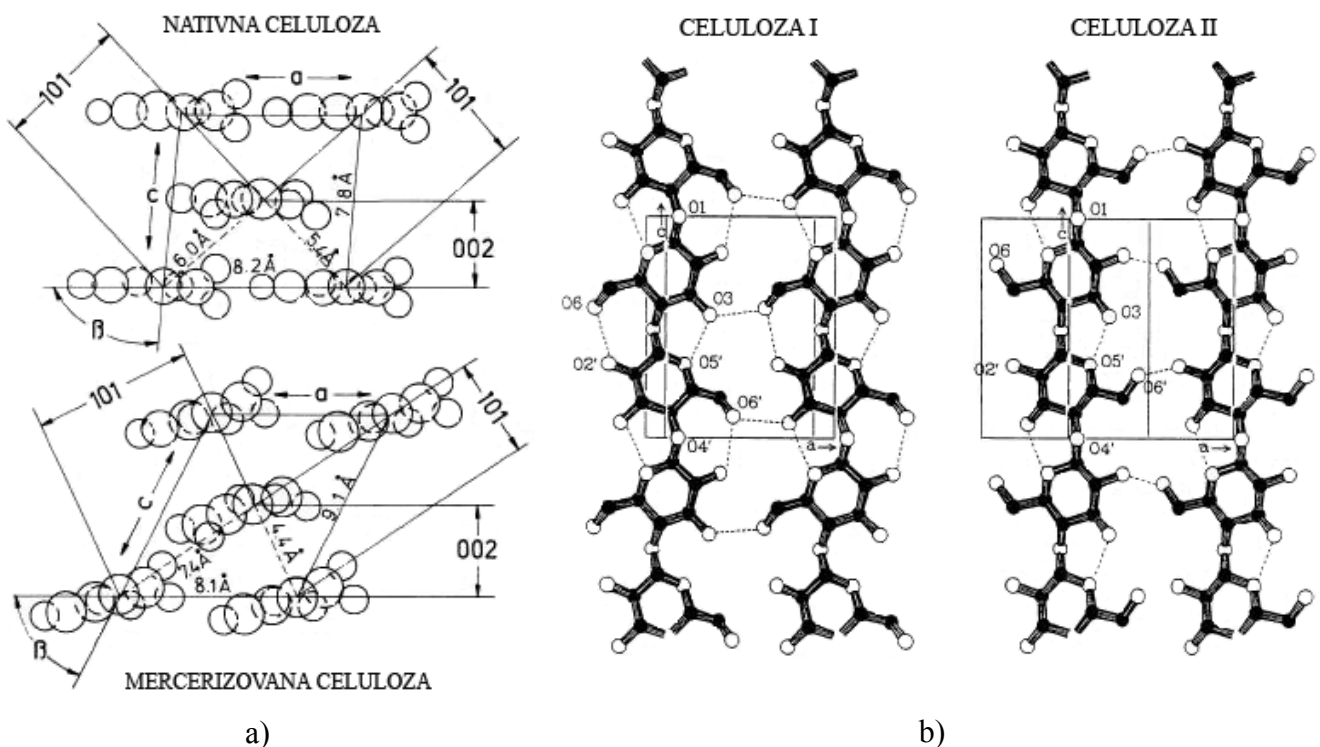
nastanka neke vrste rastvorenog stanja celuloznih lanaca u toku mercerizovanja, sličnog stanjima u celuloznim rastvorima.

S druge strane, Hayashi i saradnici<sup>34</sup> su pretpostavili da celuloza I i II imaju istu polarnost lanca ali različite konformacije, celuloza I savijenu, a celuloza II savijenu i uvijenu. Međutim, spektri <sup>13</sup>C-NMR čvrstog stanja, koji reflektuju sekundarne strukture više nego tercijarne, pokazuju da je razlika između celuloze I i II mala, u odnosu na razlike između celuloze I i III<sub>1</sub>, s obzirom na hemijske promene na C-1, C-4 i C-6 atomima. Osim toga, uočljivo je da su razlike u sekundarnim strukturama ili konformacijama celuloznih molekula između celuloze I i II relativno male u poređenju sa velikom energetsom razlikom između njih. Na veliku energetska razliku sugerise i činjenica da se struktura celuloze I ireverzibilno prevodi u celulozu II. Celuloza II je termodinamički stabilnija, što se vidi i iz vrednosti oslobođene energije od 8,4 J/g supstance, uz porast entropije. Sa ovog aspekta, objašnjenje u obliku polarnosti lanaca, paralelni za celulozu I i antiparalelni za celulozu II, je mnogo verovatnije. Poređenje strukture celuloze I i celuloze II prikazano je na slici 1.9<sup>35,36</sup>.

Danas je prihvaćeno da je C-6 konformacija (CH<sub>2</sub>OH grupe) u "tg" (*trans-goš*) položaju za celulozu I, dok je za celulozu II karakterističan "gt" položaj, kao i mešovita "gt" i "tg" konformacija. Rezultat ovakvih položaja je formiranje sistema intra- i inter- molekulskih vodoničnih veza u celulozi. Sistem vodoničnih veza kod celuloze II izgleda komplikovanije od istog kod celuloze I, a rezultat toga je veća intermolekulska gustina poprečnog povezivanja. Po Kolpak i Blackwell-ovom mišljenju (1976. godina) intermolekulske vodonične veze formiraju se u celulozi I povezivanjem susednih lanaca duž *a*-ose (pravca) sa jednom intermolekulskom vodoničnom vezom O-6···H-O(3), tako da su ravni u kojoj su lanci vodoničnih veza paralelni sa *a*-osom. Za celulozu II Blackwell i Kolpak (1978. godina) su pretpostavili da je, u slučaju formiranja centralnog lanca vodoničnih veza, CH<sub>2</sub>OH grupa u "tg" položaju, slično kao kod native celuloze. Svaki lanac formira dve intramolekulske, a sa jednom intermolekulskom vezom O-6···HO-3 povezan je sa susednim lancem duž *a*-ose. Međutim, u slučaju krajnjeg lanca, CH<sub>2</sub>OH grupa je u "gt" položaju. Svaki lanac ima O-3···HO-5' intramolekulsku vezu, ali formira dve intermolekulske veze, tj. O-6···HO-2 sa susednim lancem duž *a*-ose u 020 ravni i OH-2···O-2' sa lancem duž diagonale u 110 ravni (indeks ' predstavlja atom sledeće glukozidne jedinice).

Zaključci su da celuloza I ima hidroksimetil grupu u "tg" konformaciji, što omogućava formiranje dve unutar-molekulske vodonične veze, a da celuloza II pokazuje *gt* konformaciju, omogućavajući formiranje samo jedne unutar-molekulske vodonične veze. Intramolekulska vodonična veza OH-2 u slučaju celuloze II nije moguća i ova grupa formira drugu intermolekulsku vodoničnu vezu OH-2···OH-2' sa susednim lancem. Ova dodatna intermolekulska vodonična veza predstavlja glavnu razliku između celuloze II i native celuloze i verovatno pruža drugi način za objašnjenje veće stabilnosti regenerisane celuloze.

Razlike koje se javljaju u pogledu vodoničnih veza u okviru modela za celulozu I i celulozu II ne potiču u potpunosti od odstupanja koja se javljaju kod hidroksimetil konformacionih oblika, već su posledica i polarnosti makromolekula ova dva polimorfna oblika<sup>4</sup>.



**Slika 1.9** a) Rastojanja ravni kristalnih rešetki celuloze I (nativne) i celuloze II (mercerizovane) značajna za hemijsku modifikaciju<sup>35</sup>, b) Najverovatniji raspored vodoničnih veza u celulozi I i II<sup>36</sup>

### 1.2.3. Celuloza III, IV i V

Celuloza III se dobija potapanjem celuloze I ili celuloze II u tečni amonijak ili organske amine (npr. etilendiamin) uz naknadno uklanjanje aktivnog reagensa. Ovim postupkom dobija se kristalna struktura jedinjenja na bazi amonijačne celuloze ili amin celuloznih kompleksa. Na kraju ovog procesa, celuloza III dobija se isparavanjem amonijaka ili ispiranjem amin-kompleksa sa uzoraka, vodom ili alkoholom (metanolom ili etanolom). Voda i alkoholi imaju važnu ulogu u formiranju celuloze III. Ako se polazi od celuloze I nastali proizvod je poznat kao celuloza III<sub>I</sub>, i u ovom slučaju moguća je povratna konverzija do celuloze I. Sa druge strane, ako je polazni materijal celuloza II i ako se povratnom konverzijom dobija celuloza II, ovaj proizvod poznat je kao celuloza III<sub>II</sub><sup>3,37</sup>.

Na osnovu difrakcionih dijagrama za vlakna ramije (celuloza I), koja su prethodno obrađena tečnim amonijačnim rastvorom na temperaturi -80 °C, Sarko i saradnicu<sup>38</sup> su došli do saznanja o strukturi celuloze III<sub>I</sub>. Na osnovu dimenzija jedinične ćelije  $a = 1,025$  nm,  $b = 0,778$  nm i  $c = 1,034$  nm i  $\gamma = 122,4^\circ$ , predložena je heksagonalna jedinična ćelija celuloze III. U ovom strukturnom modelu lanci nemaju striktnu dvostruku  $P2_1$  simetriju lanca. Monoklinična ćelija ovog polimornog oblika sastoji se od dva paralelna celulozna lanca sa neznatnim razlikama u njihovoj konformaciji, pri čemu C6-OH grupa zauzima "tg" konformacioni oblik. Centralni celulozni lanac postavljen je u pravcu  $c$  ose (parallel down) sa periodom ponavljanja 0,09 nm u jediničnoj ćeliji<sup>7,37</sup>.

Obimna istraživanja o reverzibilnoj transformaciji celuloze I i celuloze III<sub>I</sub>, izvođena su primenom elektronske mikroskopije, <sup>13</sup>C NMR analize u čvrstoj fazi, difrakcije X-zraka i molekularnog modelovanja<sup>7,38</sup>. Reverzibilne kristalne forme celuloze III<sub>I</sub> i celuloze III<sub>II</sub> sugerišu da je, kao kod celuloze I i II, kristalna orijentacija ista kao u polaznom materijalu.

Generalno, uzorci celuloze III dobijeni od celuloza viših biljaka konvencionalnim metodama nemaju visoku kristalnost. Monokristali celuloze iz algi su dovoljno veliki da se mogu

uočiti transmisijom elektronskom mikroskopijom zbog čega se visokokristalna celuloza iz algi od nedavno upotrebljava kao polazni materijal za strukturne analize celuloze III sa relativno visokom kristalnošću. Analizom pomoću tehnike  $^{13}\text{C}$ -NMR i difrakcijom X-zraka, utvrđeno je da se celuloza  $I_{\alpha}$  može prevesti u celulozu  $I_{\beta}$  preko celuloze III ili kompleksa celuloznog amina. Yatasu je pronašao metod za pripremu visokokristalne celuloze III od celuloze iz pamuka (bogata celulozom  $I_{\beta}$ ) tretmanom sa tečnim amonijakom na  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , što je iznad kritične tačke amonijaka (oko  $133\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Napominje se da je visokokristalna celuloza pripremljena na ovaj način stabilna pri tretmanu ključalom vodom, što je verovatno posledica kristalnosti i/ili veličine kristala dobijene celuloze III. Ispitivanja urađena na uzorcima ramije su pokazala da se prethodnim tretmanom, pored celuloze I, i amorfna područja prisutna u nativnim uzorcima prevode u celulozu III <sup>7,28</sup>.

Celuloza IV se dobija termičkom obradom celuloznih uzoraka. Polimorfni oblici celuloze  $IV_I$  i  $IV_{II}$  potiču od celuloze I i II, respektivno. Za pripremu celuloze  $IV_I$ , prvo se priprema celuloza  $III_I$  od celuloze I, a zatim se celuloza  $III_I$  podvrgava termičkim tretmanima u glicerolu na oko  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Celuloza  $IV_{II}$  se može dobiti ili od celuloze II ili od celuloze  $III_{II}$  termičkim tretmanima u vodi ili glicerolu. Celuloza  $IV_{II}$  ima veću kristalnost od celuloze  $IV_I$ . Visokokristalna celuloza  $IV_{II}$  u obliku praha može se pripremiti od uzoraka celuloze II male molekulske mase zagrevanjem u vodi na  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  u toku 2 časa. Ispitivanja ove celuloze difrakcijom X-zraka pokazuju oštru rezonancu na oko 84 ppm na poziciji C-4 koja je tipična za strukturu celuloze  $IV_{II}$  <sup>3,37</sup>.

U većini slučajeva konverzija u celulozu IV samo je delimična i nikada nije kompletno završena, što prouzrokuje poteškoće u dobijanju difrakcionih dijagrama dobrog kvaliteta. Prema istraživanjima Gardiner-a i Sarka <sup>39</sup> iz 1985. godine, zaključeno je da su jedinične ćelije celuloze  $IV_I$  i  $IV_{II}$  skoro identične po veličini. Za oba polimorfna oblika je objavljeno da kristališu u skoro identične ortogonalne jedinične ćelije sa parametrima:  $a = 0,803\text{ nm}$ ,  $b = 0,813\text{ nm}$  i  $c = 1,034\text{ nm}$  za celulozu  $IV_I$ , što je blisko vrednostima za celulozu  $IV_{II}$  ( $a = 0,799\text{ nm}$ ,  $b = 0,810\text{ nm}$  i  $c = 1,034\text{ nm}$ ). Celulozni lanci su kod celuloze  $IV_I$  postavljeni paralelno, a kod celuloze  $IV_{II}$  antiparalelno. U oba slučaja loš kvalitet difrakcionih slika onemogućava određivanje prostornih grupa. Autori predlažu prostornu grupu  $P_1$ , mada to nije u saglasnosti sa predloženim dimenzijama jedinične ćelije <sup>28</sup>.

Od celuloze  $IV_I$  i  $IV_{II}$  kiselom hidrolizom se ponovo formiraju paralelno pakovana celuloza I i antiparalelno pakovana celuloza II. Kristalnost celuloze IV, posebno celuloze  $IV_I$ , nije dovoljno visoka za strukturne analize i ona verovatno predstavlja mešavinu celuloze IV i celuloze I. Termički tretmani uzoraka niskokristalne celuloze III dovode do stvaranja mešavine celuloze I i IV, dok kiselina hidroliza mešavine celuloze I i IV dovodi do pojave celuloze I kao ostatka sa uklanjanjem celuloze IV, koja je verovatno osetljivija prema kiseljoj hidrolizi nego celuloza I. Još uvek nije sigurno potvrđeno da li celuloza  $IV_I$  predstavlja mešavinu celuloze I i  $IV_{II}$ , ili je celuloza  $IV_I$  identična celulozi  $IV_{II}$ , zbog čega su neophodna dalja istraživanja.

Celuloza V dobija se obradom celuloze sa jakom fosfornom ili hlorovodoničnom kiselinom <sup>3,28</sup>.

#### 1.2.4. Amorfna celuloza

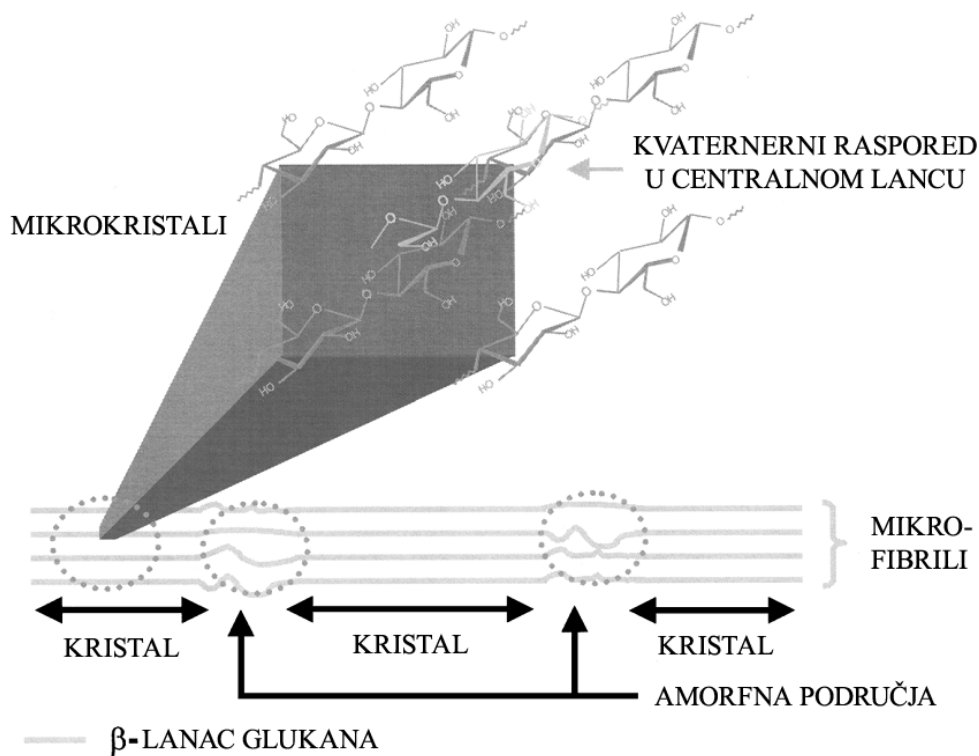
Manje sređena (amorfna) područja nalaze se unutar i između fibrila, što je posledica dislokacija u kristalnoj rešetki, postojanja savijenih delova i krajeva makromolekula. Amorfna mesta predstavljaju tzv. slaba mesta, kako u hemijskom, tako i u mehaničkom pogledu, jer ona najlakše bubre i hemijski reagensi u njih najlakše prodiru. Gipkost, jačina i elastičnost vlakana, kao i otpornost vlakana prema hemikalijama, takođe zavise od procentnog udela amornih i kristalnih područja. Iz toga sledi da amorfna područja u celulozi imaju isto tako veliki uticaj na skoro sva

fizička i hemijska svojstva celuloznih materijala kao i kristalna područja. Interakcije između čvrstih celuloznih materijala i vode, enzima ili drugih reaktivnih ili adsorptivnih supstanci pojavljuju se prvo u amorfnim područjima i/ili površini celuloznih kristala.

Iako neki istraživači smatraju da amorfna područja u nativnoj celulozi mogu imati samo malo različite strukture od onih za kristalna područja, na spektrima  $^{13}\text{C}$ -NMR čvrstog stanja jasno je vidljiva razlika između spektara za amorfnu celulozu i celuloze I, II i III, što znači da amorfna područja u celulozi moraju imati jasno različitu strukturu od kristalnih, u vidu konformacionih i/ili strukture vodoničnih veza <sup>3,7,37</sup>.

### 1.3. Morfološka struktura celuloze

Biosintezom celuloze uglavnom nastaju visoko kristalni domeni, ali to je ipak nedovoljno savršen proces kojim bi nastala celulozna vlakna samo sa kristalnim oblastima. Poznato je da raspored makromolekula u vlaknima celuloze nije uniforman u celoj strukturi i da postoje oblasti koje imaju kristalnu strukturu i amorfne oblasti manje uređenosti (slika 1.10) <sup>1</sup>.



**Slika 1.10** Kristalne i amorfne oblasti celuloznih mikrofibrila <sup>1</sup>

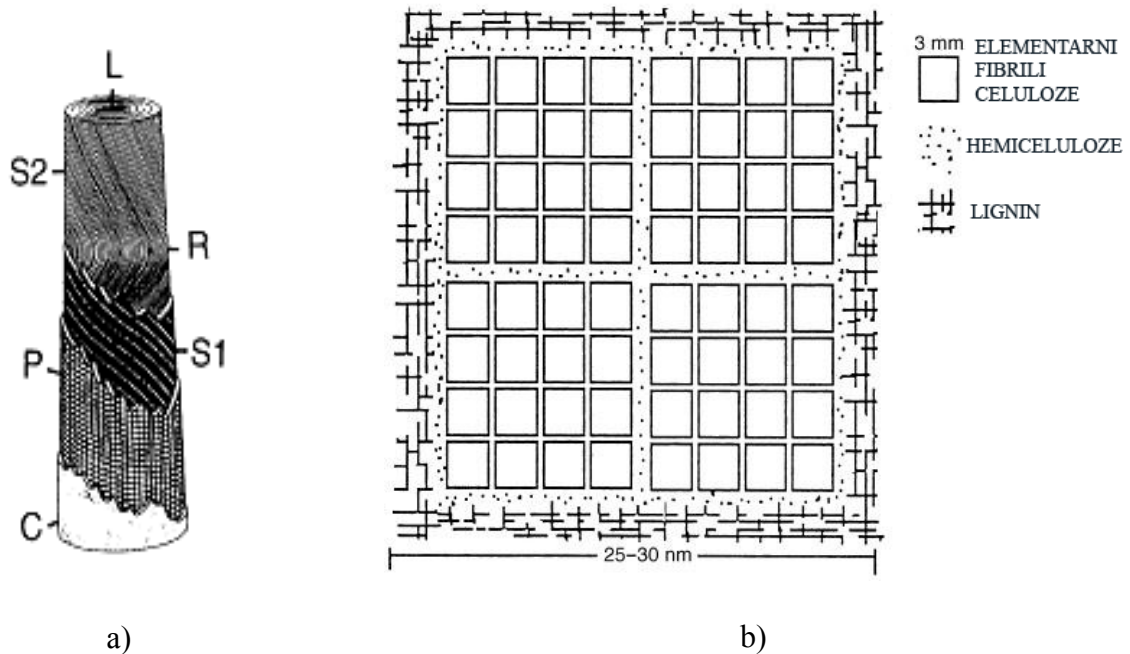
Hidroksilne grupe, ekvatorijalno vezane za glukozidne ostatke postaju dovoljno bliske duž susednih lanaca povezanih 1,4- $\beta$  vezama, tako da formiraju intermolekulske vodonične veze. Nakon biosinteze molekula celuloznih lanaca, svaki pojedinačni molekul glukana počinje udruživanje sa ostalima i obrazuju se mikrofibrili reda veličine u nanometrima <sup>1</sup>.

Najmanje fibrilne strukturne jedinice-mikrofibrili mogu se istovremeno smatrati najsloženijim jedinicom nadmolekulske strukture, a i kao osnovna jedinica morfološke strukture. Morfološki nivo podrazumeva međusobni raspored fibrila i građu samih vlakana, tj. njihov geometrijski oblik i prisustvo slojevite strukture. Morfologija vlakna je u prirodnim uslovima



određena uslovima rasta biljne ćelije, a u hemijskim vlaknima morfološka struktura je određena uslovima parametrima procesa formiranja i nije tako složena kao kod prirodnih vlakana<sup>40</sup>.

Celuloza u biljkama izgrađuje ćelijske zidove koji se sastoje iz dva sloja (primarnog i sekundarnog) i lumena. Biosintetizovani celulozni mikrofibrili u ćelijama biljaka različito su organizovani u primarnom i sekundarnom zidu. U primarnom sloju mikrofibrili su stohastički isprepleteni u mrežu koja se sastoji od individualnih elemenata koji se povezuju u snopiće. Primarni zid je međućelijskim supstratom povezan sa susednim ćelijama i on je u manjoj meri pristupačan za agense koji se koriste pri izdvajanju celuloze. U sekundarnom sloju mikrofibrili su paralelno raspoređeni. Sekundarni zid je osnovni izvor celuloze. U zavisnosti od porekla, elementarni celulozni mikrofibrili imaju prečnik od 2 do 20 nm, dok njihova dužina može da dostigne i nekoliko desetina mikrona. U svim biljkama princip građe ćelije je takav da fibrili u obliku traka obavijaju kanal (lumen). Primer morfološke arhitekture vlakana prikazan je na slici 1.11 za vlakna pamuka. Na slici je prikazan i raspored elementarnih fibrila celuloze u drvetu, osnovnom izvoru celuloze za proizvodnju hemijskih celuloznih vlakana<sup>41</sup>.



**Slika 1.11** a) Morfološka arhitektura vlakna pamuka<sup>4</sup>, b) Model mikrofibrila drвета u sekundarnom sloju koji se sastoje od elementarnih fibrila

Detaljna morfološka građa vlakana pamuka, konoplje i liocela biće prikazana u nastavku, u poglavlju o stukturi i svojstvima prirodnih i hemijskih celuloznih vlakana.

## 2. Struktura i svojstva prirodnih i hemijskih celuloznih vlakana

### 2.1. Struktura i svojstva vlakana pamuka

#### 2.1.1. Vrste i uzgajanje pamuka

*Pamuk* je prirodno vlakno biljnog porekla. Dobija se iz semena biljke pamukovca. Pamukovac vodi poreklo od višegodišnjeg rastinja koje pripada botaničkom rodu *Gossypium* i porodici Slezova (*Malvaceae*) koji obuhvata oko 1500 vrsta. Najčešće uzgajane vrste pamuka u svetu su *Gossypium hirsutum* i *Gossypium barbadense*. Pamučna vlakna *Gossypium hirsutum*-a su u opsegu od 2 do 3 cm dužine, dok *Gossypium barbadense* daje vlakna dugog štapela (do 5 cm)<sup>42</sup>.

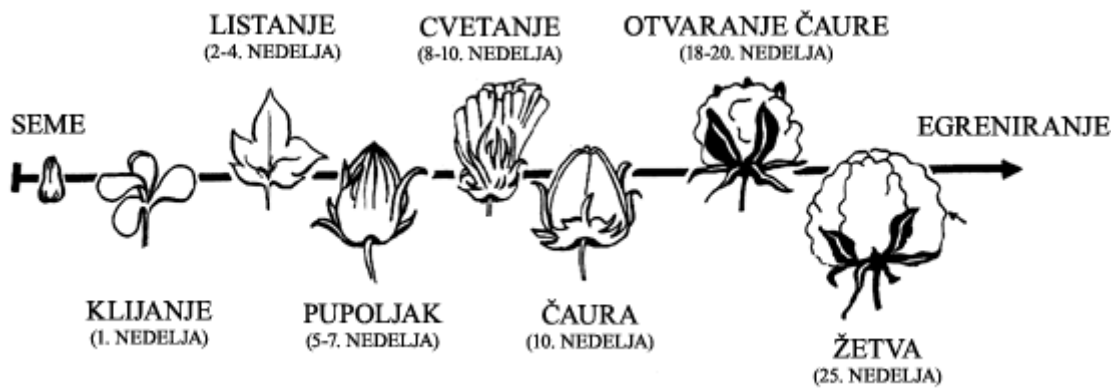
Vegetacioni period pamuka, vreme od setve do berbe, traje u zavisnosti od selekcije sorte od 100 do 170 dana. Obuhvata četiri osnovna perioda razvoja:

- ✦ od setve do pojave izdanaka 5-12 dana u zavisnosti od temperature zemljišta,
- ✦ od porasta biljke do stvaranja pupoljka 45-50 dana,
- ✦ od pupljenja do cvetanja 25-30 dana i
- ✦ od cvetanja do početka otvaranja čaure koje traje od 45-60 dana<sup>43</sup>.

Za uspešan razvoj pamukovca neophodni su sunčeva svetlost, toplota, voda, vazduh i hranljive supstance. Pored pripreme zemljišta, način i vreme setve, kao i priprema semena imaju veliki uticaj na kvalitet i prinos vlakana.

Pamuk se primarno uzgaja u suvim tropskim i subtropskim klimatskim predelima gde je temperatura između 11 i 25 °C. Prekomerno izlaganje suši ili povećanoj vlažnosti u određenim fazama razvoja biljke može biti odlučujući faktor za prinos i kvalitet pamuka, a u ekstremnim slučajevima moguće je da ceo prinos bude uništen. Učestanost primene agrotehničkih mera (navodnjavanje, prehranjivanje i zaprašivanje) zavisi od sorte i uslova gajenja<sup>44</sup>.

Pre nego biljka dostigne maksimalnu visinu razvija se stablo na kome se potom pojavljuju cvetni pupoljci. Pupoljci rastu dok ne dostignu veličinu pasulja i potom nastaje cvet koji traje samo 24 sata. Cvet pamuka ima pet latica koje mogu biti bele, krem ili čak i u roza boji. Kada cvet opadne, pojavljuje se mala tamno zelena čaura trouglastog oblika koja potom raste do veličine oraha. Ova čaura ima čvrst spoljašnji omotač, a može da sadrži dvadeset i više semenki. Epidermalne ćelije mladih semenki počinju da rastu i da se izdužuju formirajući ćelije u obliku tube sa krajnjom dužinom koja je preko 1000 do 4000 puta veća od prečnika poprečnog preseka. Nakon 18 dana počinje zgušnjavanje ćelijskog zida, dok se elongacija praktično zaustavlja. Kada se postigne zrelost (50 do 60 dana nakon cvetanja), čaure pucaju, otvaraju se i oslobađaju mnoštvo belih/krem vlakana „paperjastog“ pamučnog semena koje prekriva čaure (slika 2.1). Uobičajeno je da prirodna vlakna pamuka nisu bela. Prirodni pamuk ima boju slonovače. Na stepen beline i homogenost boje pamuka utiču mnogi faktori. S obzirom da je pamuk prirodno vlakano na njega utiču uslovi rasta, mikroorganizmi, meteorološki uslovi, kao i prisustvo prašine, ulja i ostalih primesa<sup>42, 43</sup>.

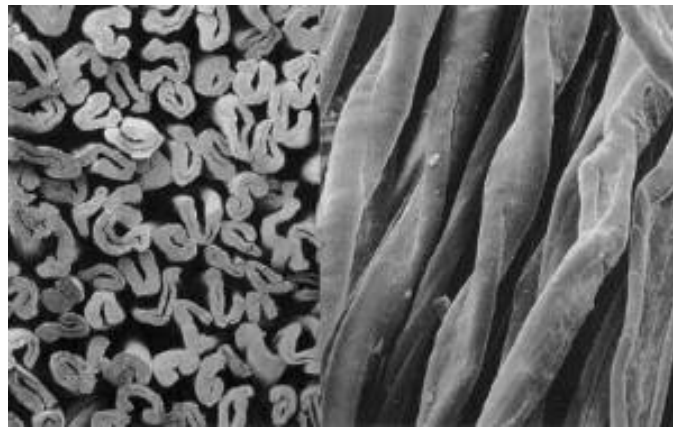


**Slika 2.1** Rast i sazrevanje pamuka <sup>45</sup>

Po otvaranju čaure obavlja se berba pamuka. Danas se uglavnom primenjuju mašine beračice velike produktivnosti koje rade na principu otkidanja ili usisavanja semena. Proces odsecanja pamučnih vlakna sa semena pomoću noževa naziva se egreniranje (*ginning*). Obrani sirovi pamuk ostavlja se u prihvatnom skladištu oko 30 dana, da bi se obavilo naknadno zrenje i sušenje koje daje bolji kvalitet vlakana i omogućava lakše odvajanje vlakana od semena. Ako je sirovi pamuk vlažan, mora se prethodno sušiti veštačkim putem, da ne bi došlo do samozagrevanja koje izaziva žućenje vlakana, a pri povišenju temperature iznad 60 °C boja postaje crveno-smeđa i može doći do samozapaljenja pamuka. Pri tome se smanjuju jačina i prinos vlakana pamuka, pogoršava se kvalitet semena i pamukovog ulja. Svega 20-30 % pamuka se u sezoni podvrgne primarnoj obradi a ostatak se skladišti i prerađuje u toku sledećih meseci <sup>43, 46</sup>.

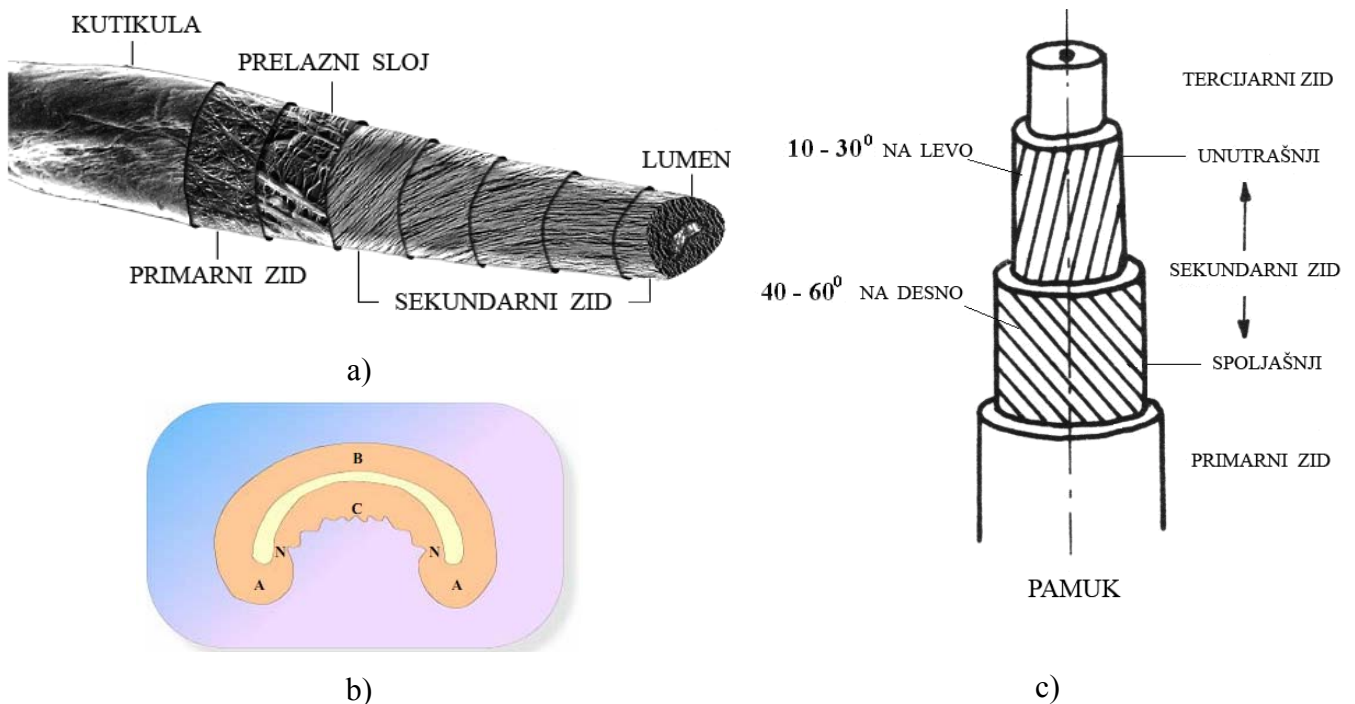
### 2.1.2. Struktura pamuka

Vlakna pamuka za vreme rasta imaju cilindričan oblik. U unutrašnjosti vlakna nalazi se protoplazma iz koje se sintetizuju makromolekuli celuloze. U periodu sazrevanja vlakno se ispunjava celulozom. Na unutrašnjem zidu sintetizuju se molekuli celuloze i formiraju se prstenovi rasta, koji reflektuju dnevne temperaturne fluktuacije u toku razvoja vlakana i koji određuju zrelost pamuka. Kada se čaura pamuka otvori dolazi do gubitka vode, vlakna dehidriraju i postaju spljoštena i uvijena. Poprečni presek pamučnih vlakana nakon dehidratacije uglavnom je pasuljastog (bubrežastog) oblika, mada oblik može da varira od skoro kružnog kod zrelih, do pljosnatog kod nezrelih vlakana. Podužno vlakna dobijaju oblik pljosnate uvijene trake različitog stepena uvijenosti, zavisno od oblika poprečnog preseka, od stepena zrelosti i sorte pamuka. Jedan kraj vlakana, koji je ležao na semenu je otvoren, a drugi zatvoren i oštar (slika 2.2) <sup>42, 46</sup>.



Slika 2.2 Poprečni presek i podužni izgled vlakana pamuka <sup>47</sup>

Pamučna vlakna su po poprečnom preseku nehomogena i čine ih četiri karakteristična sloja: kutikula, vrlo tanki primarni zid i sekundarni zid koji su koaksijalno raspoređeni oko lumena (unutrašnje šupljine) vlakna. Oblasti poprečnog preseka međusobno se razlikuju po strukturalnoj organizaciji, pristupačnosti za reagense i bubrenju. Strukturni elementi vlakana pamuka prikazani su na slici 2.3 <sup>48</sup>.



Slika 2.3 a, c) Šema strukturnih elemenata pamuka <sup>3, 48</sup>; b) poprečni presek sa označenim karakterističnim mestima dostupnosti reagensima <sup>49</sup>

Kutikulu čini veoma tanak spoljašnji sloj koji je bogat čvrsto povezanim voskovima i pektinom. Ovaj sloj sadrži i kutin. Jedna od funkcija kutikule je i da zaštiti vlakna od atmosfere oksidacije koja može nastati dejstvom ultraljubičastog zračenja iz jake sunčeve svetlosti <sup>50</sup>.

Primarni zid, čija je debljina mala (samo 0,1-0,2  $\mu\text{m}$ ) u poređenju sa celokupnom širinom vlakana od 20  $\mu\text{m}$ , sadrži oko 50 % celuloze, zatim pektin (10 %), voskove (8 %) i proteine (13 %), pepeo (3 %), azot (6,25 %) i oko 165 neispitanih supstanci. Celulozu u primarnom zidu čine fibrili

koji su orijentisani skoro upravo na osu vlakna. Unutar ovakve fibrilne mreže moguće je prisustvo nečistoća. To su uglavnom pektinske supstance i neke masnoće <sup>4</sup>.

U novijim radovima autori ne prave razliku između kutikule i primarnog zida. Takođe, sve češće se izdvaja tanki sloj (prsten) između primarnog i sekundarnog zida, koji se poznat kao prelazni sloj <sup>51</sup>.

Sekundarni zid čini približno 90 % ukupne mase vlakana. Po hemijskom sastavu i strukturi sekundarni zid se značajno razlikuje od primarnog zida, jer se sastoji od 95 % i više celuloze, dok ostatak čine prateće supstance. U sekundarnom zidu makromolekuli celuloze gušće se slažu idući od periferije ka centru vlakna i obrazuju bolje orijentisane fibrile u odnosu na osu vlakna. Fibrili u sekundarnom zidu postavljeni su u slojevima ili lamelama i spiralno se uvijaju oko ose vlakna <sup>4</sup>. Sekundarni zid se sastoji iz tri podsloja: spoljašnjeg, centralnog i unutrašnjeg (naziva se i tercijarni sloj). U spoljašnjem sloju sekundarnog zida središnjost makromolekula celuloze veća je nego u primarnom zidu. Fibrili spoljašnjeg sloja orijentisani su pod uglom od 40 ° do 60 ° prema osi vlakna i obrazuju S zavojnicu (desna spirala), dok fibrili u centralnom sloju obrazuju ugao od 10 ° do 30 ° prema osi vlakna u Z pravcu (leva zavojnica), slično kao kod lana, ali se pravac njihove orijentisanosti razlikuje od elementarnog vlakna konoplje. Tercijarni zid vlakna nije dovoljno proučen, ali bi takođe trebao da ima spiralno raspoređene fibrile natopljene ostacima protoplazme (slika 2.3 c) <sup>3, 46</sup>.

Lumen je kanal koji se proteže celom dužinom vlakna, od korena vlakna pa do vrha, gde se i zatvara. Lumen sadrži protoplazmatični materijal koji je esencijalan za rast ćelije, koji, kada se vlakno osuši ostaje u lumenu i nakon isparavanja <sup>4</sup>. Bubrežasti oblik poprečnog preseka vlakana pamuka, koji se često opisuje kao bilateralna struktura, posledica je postojanja zona različite gustine pakovanja celuloznih lanaca u sekundarnom zidu. Fibrili su mnogo gušće pakovani u zrelih vlaknima, zatim na konveksnoj (ispupčenoj) strani poprečnog preseka, kao i u sekundarnom zidu, u odnosu na pakovanje u primarnom zidu. Ovakav raspored fibrila uzrokuje različitu pristupačnost reagensima po poprečnom preseku vlakna. Određene su tri glavne zone: A, B, C, koje su prikazane na slici 2.3 b. Pristupačnost reagensima se povećava od zone A do zone C. Istim redosledom (od A do C) smanjuje se gustina pakovanja fibrila. Najveća pristupačnost reagensima je u zoni N <sup>49</sup>.

Složena fibrilna struktura vlakana pamuka još uvek nije u potpunosti opisana. Različiti modeli, koji opisuju ovu strukturu, mogu da se sumiraju na sledeći način:

- ✦ jedno pamučno vlakno ima 15 000 mikrofibrila,
- ✦ jedan mikrofibril ima 400 elementarnih fibrila,
- ✦ jedan elementarni fibril ima 100 celuloznih lanaca uređenih u 6-8 paketa,
- ✦ prečnik makrofibrila je 400 nm,
- ✦ prečnik mikrofibrila je 200-300 nm,
- ✦ prečnik elementarnih fibrila je 3,5 nm <sup>48</sup>.

### 2.1.3. Hemijski sastav vlakana pamuka

Hemijski sastav pamuka zavisi od više činilaca: od osnovnog sastava zemljišta, vrste i sorte pamukovca, kao i od vrste i količine sredstava koja se koriste za prihranjivanje biljaka u toku njihovog rasta. U tabeli 2.1 prikazan je hemijski sastav vlakana pamuka prema literaturnim podacima <sup>46</sup>.

**Tabela 2.1** Hemijski sastav vlakana pamuka <sup>46</sup>

Hemijski sastav	Tipično	Opseg
Celuloza, %	95,0	85,0 - 96,0
Hemiceluloze, %	5,7	5 - 6
Lignin, %	-	-
Pektin, %	0,9	0,7 - 1,6
Voskovi, %	0,6	0,4 - 1,2
Pepeo, %	1,2	0,7 - 1,6
Proteini, (% N x 6,25) <sup>a</sup>	1,3	1,1 - 1,9
Šećeri, %	0,3	0,1 - 1,0
Organske kiseline, %	0,8	0,5 - 1,0
Pigmenti, %	u tragovima	-
Ostalo, %	1,4	-

a) Standardna metoda za proračun procenta proteina na osnovu sadržaja azota (% N)

S obzirom da je celuloza osnovna komponenta građe pamučnih vlakana ( $\approx 95\%$ ) sadržaj pratećih komponenti prisutan je u znatno manjim količinama. Pored celuloze u sirovom pamuku nalaze se i manji ostaci protoplazme u lumenu, zatim, biljne masti, voskovi i pektini koji su uglavnom prisutni u spoljašnjim slojevima vlakana, kao i jednostavnija jedinjenja azota, organske kiseline i pigmenti <sup>50</sup>.

*Hemiceluloze* su, od svih heteropolisaharida, najrasprostranjeniji pratioci celuloze u svim biljnim vrstama. Iako su linearni molekuli, hemiceluloze se u skeletu biljaka ne nalaze u obliku fibrila <sup>5</sup>. O hemicelulozama se detaljnije govori u poglavlju 2.2.4.1.

*Ulja i voskovi* u sirovom pamuku sastoje se iz glicerida- lako osapunjivih ulja i masti, voskova- koji se teško osapunjavaju, neosapunjivih ulja, slobodnih masnih kiselina i tragova sapuna. Oni se mogu udaljiti i sukcesivnom ekstrakcijom sa petroletrom, benzolom, alkoholom i hloroformom. Masti su estri viših masnih kiselina i glicerola, imaju nisku tačku topljenja i lako hidrolizuju obradom sa ključalim vodenim rastvorom natrijum-hidroksida do sapuna uz izdvajanje glicerola <sup>50</sup>. Ispitivanja rađena inverznom gasnom hromatografijom (IGC) pokazala su da prisustvo voskova u pamučnim vlaknima veoma bitno utiče na termodinamička svojstva i na kiselobazni karakter površine vlakana, kao i na morfološka svojstva vlakana <sup>52</sup>.

*Supstance koje sadrže azot* potiču iz ostatka protoplazme žive ćelije. Azot ulazi u sastav proteina i produkata nastalih njihovom degradacijom, kao što su polipeptidi i aminokiseline. Azot, takođe, potiče iz organskih pigmenata koji prate pamuk i druga biljna vlakna <sup>3</sup>.

*Pektati* se u sirovom pamuku najčešće sreću u obliku kalcijum- i magnezijum-pektata, ali su takođe prisutni i slobodna pektinska kiselina i metilpektini. Još uvek nije potpuno razjašnjen hemijski sastav pektinske kiseline, ali je poznato da njen osnovni sastav čini galakturonska kiselina u kojoj su neke karboksilne grupe koje egzistiraju kao metilestar  $[-COOCH_3]$  ili kao so kalcijuma ili magnezijuma. Esterifikovani oblici su rastvorljivi u vodi. Slobodna pektinska kiselina i njene kalcijumove i magnezijumove soli nisu rastvorljive u vodi, ali se pod dejstvom alkalnih hidroksida ili karbonata razgrađuju u produkte rastvorljive u vodi <sup>50</sup>.

*Mineralne supstance* potiču od ostatka ćelijskog soka koji služi za ishranu pamukovca. Priroda i količina mineralnih materija koje se nalaze u pamuku zavise, pre svega, od sastava zemljišta na kome se gaji pamukovac. Potpun sastav i učešće pojedinih metala ređe se određuje u pamuku, dok se sastav pepela češće analizira. Ostatak posle sagorevanja organskih supstanci

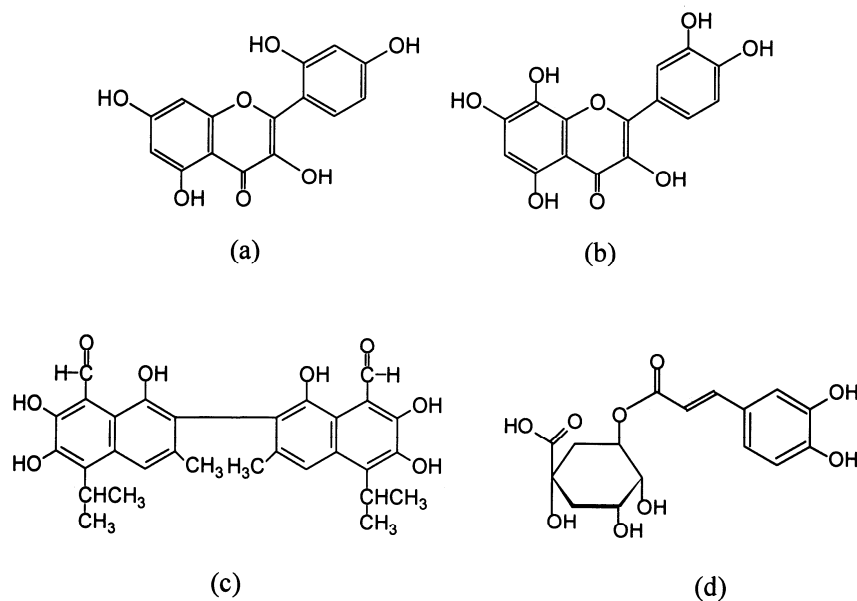


pamuka kreće se od 1-2 % i ima sledeći sastav (u prosečnom američkom pamuku): kalijum-karbonat 44,8 %; kalijum-hlorid 9,9 %; kalijum-sulfat 9,3 %; kalcijum-sulfat 9,0 %; kalcijum-karbonat 10,6 %; magnezijum-sulfat 8,4 %; feri-oksidi 3,0 % i aluminijum-oksidi 5,0 %<sup>3</sup>.

Esencijalno za dalju preradu pamučnih vlakana, kao i za oplemenjivanje sirovih pamučnih proizvoda u željenom pravcu je uklanjanje pomenutih nečistoća. Udaljavanje pratećih supstanci je moguće postići otkuvavanjem ili uopšte tretiranjem toplim rastvorima alkalija.

Nakon uklanjanja voskova i ostalih pratećih nečistoća (posle čišćenja), pamuk i dalje zadržava žućkastu boju. To je prouzrokovano prirodnim pigmentima koji su nosioci obojenja<sup>53</sup>.

*Priroda pigmenata* koji su odgovorni za boju sirovog pamuka još uvek nije sasvim poznata. Moguće je da pamučna vlakna sadrže neke flavonoidne pigmente koji su prisutni u cvetu i semenu pamuka. Pigmenti koji pamuku daju braon boju temeljnije su proučeni u odnosu na ostale pigmente (slika 2.4). Ustanovljeno je da ovi pigmenti sadrže flavone kao što su morin i gosipetin (a, b). Pamučna vlakna sadrže i značajne količine polifenola kao što su gosipol (c), flavone i taninske supstance, a sadržaj ovih komponenata zavisi od stepena zrelosti vlakana. Hromatografske analize obojenih komponenti urađene na prirodno obojenim pamučnim vlaknima pokazale su prisustvo supstanci koje u molekulima sadrže grupe fluoroglucinola, resorcinola i pirokatehola. Prema drugim naučnicima, prirodna boja pamuka u izvesnoj meri je genetički povezana sa hlorogenskom kiselinom (d) koja nastaje kao proizvod kondenzacije kofeinske i kininske kiseline<sup>54</sup>.



**Slika 2.4** Prirodni pigmenti u vlaknima pamuka: a) morin, b) gosipetin, c) gosipol, d) hlorogenska kiselina<sup>54</sup>

U cilju dobijanja zadovoljavajuće beline pamuka, prirodni pigmenti mogu biti efikasno uklonjeni sa vlakana pamuka postupkom oksidacije.

#### 2.1.4. Kvalitet i svojstva pamuka

Na industrijsku preradu pamuk dolazi razvrstan na kvalitetne klase na osnovu organoleptičkog i laboratorijskog ispitivanja. Prvi se sastoji u upoređivanju uzoraka vlakana uzetog iz više bala, po standardima koji se primenjuju za svaku zemlju, organoleptičkim putem ili tipskim

uzorkom. Dobijeni rezultati se upoređuju na institutima za pamuk, za svaku sezonu berbe pamuka. Mnogo bolju ocenu kvaliteta daje metoda objektivne ocene na osnovu ispitivanja osnovnih karakteristika kao što su: dužina vlakana (štapela), ravnomernost dužine, obojenje, čistoća, finoća, jačina, elastičnost, stepen zrelosti, gustina, sjaj i opip vlakana. Ovim podacima dodaju se i podaci o klasi pamuka <sup>46</sup>.

Većina zemalja proizvođača pamuka ima svoje standarde za razvrstavanje pamuka na kvalitetne klase, ali je Universal Cotton Standards, američkog sektora za agrikulturu (USDA), generalno prihvaćen kao svetski standard za karakterisanje kvaliteta pamučnih vlakana. Prema USDA standardu kvalitet pamučnih vlakana određuju tri faktora: dužina vlakana, čistoća i boja.

Dužina vlakana je u osnovi nasledna/genetska karakteristika semena. Međutim, vremenski uslovi, nepravilna prihrana, kao i intenzivno čišćenje i/ili sušenje mogu uticati na dužinu vlakana. Dužina pamuka kreće se od 8-42 mm, dok se dužina pojedinačnih predivih vlakana kreće od 10 do 66 mm <sup>53</sup>.

Prema srednjoj dužini pamuk se razvrstava na četiri klase:

- ✦ kratki (short) štapel, ispod 25,4 mm (ispod 1"),
- ✦ srednji (medium) štapel, 25,4-27,8 mm (1-13/32"),
- ✦ dugi (ordinary long) štapel, 28,6-34,9 mm (11/8-13/8"),
- ✦ extra dugi (extra long) štapel, veći od 36,5 mm (iznad 17/16") <sup>46</sup>.

Dužina predivog pamuka kreće se od 10 do 56 mm i prema njoj razlikuju se kratkovlasi, srednjevlasi i dugovlasi pamuk. Dužina lintersa je ispod 10 mm i ne može da se prede.

Ravnomernost dužine meri se na istom uzorku pamuka koji se koristi za određivanje dužine vlakana i izražava se u procentima. Veći procenat ravnomernosti dužine označava veću ujednačenost dužine vlakana. U tabeli 2.2 data je opisna oznaka ravnomernosti dužine prema procentu ujednačenosti dužine vlakana. Ravnomernost dužine pamuka ima veliki uticaj na ravnomernost finoće i jačine pređe, pa se ovakva karakteristika ocenjuje prema tzv. bazi i koeficijentu varijacije dužine, koji je kod pamuka vrlo dobrog kvaliteta manji od 40 %, kod dobrog kvaliteta 50-60 %, a kod upotrebljivog kvaliteta 60 do 70 %, dok je kod pamuka slabog kvaliteta 70 do 80 %. Pamuk sa niskim indeksom ujednačenosti sadrži visok procenat kratkih vlakana i može biti i nepovoljan za dalju preradu <sup>53</sup>.

**Tabela 2.2** Opisna oznaka ravnomernosti dužine prema % ujednačenosti dužine <sup>53</sup>

Opisna oznaka	Ravnomernost dužine, %
Veoma niska	ispod 77
Niska	77 - 79
Srednja	80 - 82
Visoka	83 - 85
Veoma visoka	iznad 85

Boju pamučnih vlakana primarno određuju uslovi rasta (temperatura i vlažnost, izloženost pamuka suncu) i vrste pamuka. Boja pamuka rangirana je od bele do žućkaste i klasifikovana je po kategorijama koje opisuju kvalitet pamuka: "Bela"-(White), "Svetlo pegava"-(Light Spotted), "Bojeno pegava"-(Spotted Tinged), "Žuto obojena"-(Yellow Stained). Klasifikacija prema prisustvu stranih materija opisuje sadržaj lišća ili drugih primesa u pamuku. Čistoća koja zavisi od prisustva stranih materija (ostaci lišća ili zemlje), jedna je od najznačajnijih karakteristika. Postoji sedam



kategorija za određivanje prisustva nečistoća u pamuku koji potiče sa američkog tla, koji su obeleženi od "Leaf Grade 1" do "Leaf Grade 7". Svi oni predstavljaju zvanične standarde određene na osnovu ispitivanja fizičkih karakteristika na USDA <sup>53</sup>.

Osnovne defekte pamuka predstavljaju nečistoća, zatim kratka vlakna, visok procenat nezrelih, slabo razvijenih i „mrtvih“ vlakana, kao i lepljivost vlakana <sup>48</sup>.

Sadržaj kratkih vlakana jedan je od važnih pokazatelja kvaliteta pamuka, a definisan je kao procenat vlakana koja su kraća od ½ inča. Pamuk koji sadrži visok procenat kratkih vlakana ima manju vrednost jer dovodi do povećanja gubitaka u daljim fazama prerade, a nastali proizvodi su lošijeg kvaliteta. Poznavanje sadržaja kratkih vlakana može da obezbedi povećanje proizvodnje kvalitetnijeg pamuka kao i optimizaciju procesa proizvodnje radi dobijanja kvalitetnih proizvoda, tako da određivanje sadržaja kratkih vlakana predstavlja jednu od najznačajnijih oblasti istraživanja pamuka <sup>55</sup>.

U defekte se ubrajaju i vlakna anomalne ili neravnomerne debljine, gnezda i smotuljci. Gnezda nastaju od čvrsto spletenih vlakana čiji krajevi štrče u stranu i zaostaju u pamuku posle primarne prerade. Jedan broj vlakana ima grub, oštar opip, dok su ostala svilenkasto meka. Ostale strane materije (ostaci semena), kao i stepen čupavljena vlakana u toku egreniranja, takođe mogu da utiču na čistoću vlakana.

Lepljivost vlakana ili tzv. medna rosa čini ozbiljne smetnje preradi, povećava količinu otpada u čistionicama i na kardama i izaziva namotavanje vlakana na radne organe mašina i pod dobrim klimatskim uslovima u predionici, zatim kidljivost pri predenju i snižava kvalitet prepređe i pređe. Pređa izrađena iz lepljivog pamuka je po prirodi slabija. Izvesnu pomoć u smanjenju otpadaka i poboljšanju kvaliteta pređe od lepljivog pamuka može da pruži predenje u zimskim periodima i pri sniženoj vlažnosti vazduha u predionicama (ispod 55 %), kao i mešanje lepljivog pamuka sa kvalitetnijim pamukom ili drugim vlaknima <sup>3</sup>.

Finoća, odnosno podužna masa pamuka kreće se od 1-4 dtex, što odgovara srednjoj debljini od 12-22 µm. Širina vlakna na užoj strani iznosi 10-40 µm, a na široj strani 10-60 µm <sup>48</sup>.

Jačina vlakana je u najvećoj meri određena vrstom pamuka. Prekidna jačina pamuka kreće se od 15 do 50 cN/tex, a jačina u mokrom stanju iznosi 100 do 110 % ove vrednosti. Zbog toga se pamučni proizvodi relativno malo oštećuju pri većem broju pranja. Neravnomernost po apsolutnoj prekidnoj jačini iznosi kod zrelog pamuka 38-42 % pri neravnomernosti stepena zrelosti 26-28 %, a kod manje zrelog pamuka pri neravnomernosti stepena zrelosti 47-49 % neravnomernost jačine dostiže 55 do 65 %.

Pamuk kao i sva biljna vlakna ima malo prekidno izduženje koje pri standardnim uslovima iznosi 6 do 10 %, dok je izduženje u mokrom stanju 100 do 110 % ove vrednosti. Stepem elastičnosti pamuka takođe je mali, a otuda potiče veliko gužvanje pamučnih proizvoda. Zbog toga se proizvodi od pamuka obrađuju raznim sredstvima protiv gužvanja <sup>53</sup>.

Kao pokazatelj kvaliteta može se uzeti i uvijenost pamuka koja se karakteriše brojem uvoja na 1 cm i zavisi od porekla pamuka i njegove zrelosti.

Zrelost pamuka, od koga zavise sva ostala svojstva pamuka, izražava se stepenom zrelosti, i to:

- ✦ zrela vlakna čija debljina zidova iznosi 1/3-2/3 prečnika vlakna, krajevi su izuzetno lučno savijeni,
- ✦ poluzrela vlakna imaju nepotpuno razvijeni sekundarni zid i nesavijene krajeve,
- ✦ nezrela (zelena) vlakna imaju tanke zidove (oko 1 µm) i
- ✦ „mrtva“ vlakna.

„Mrtva“ vlakna su ona koja su uginula pre početka perioda sazrevanja, pa u njima postoji samo primarni zid debljine 0,5-0,6  $\mu\text{m}$ . Ova vlakna sklona su obrazovanju čvorića i zamršenih mesta i vrlo se slabo boje u procesima bojenja<sup>48</sup>.

Stepen zrelosti pamuka, kvantitativno se određuje pomoću „Crveno-zelenog“ testa ili tzv. GSB (Goldweit, Smith i Barnett) testa bojenja koje zrela vlakna boje crveno a poluzrela i mrtva vlakna zeleno. Posmatran u polarizacionoj svetlosti, zreo pamuk je žut do žuto-zelen, nedozreo je žut sa primesama plave boje, dok je nezreo pamuk ljubičast ili je sasvim prozračan<sup>3</sup>.

Gustina pamuka je relativno veća u odnosu na ostala vlakna i iznosi 1,50-1,54  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Opip pamuka je mek i svilast, dok sjaj pamuka zavisi od uvijenosti vlakana i pre svega od strukture kutikule i sadržaja voska, odnosno kutina u njoj. Po pravilu finiji pamuk ima umeren sjaj dok je grublji pamuk bez sjaja. Međutim, sjaj nije od presudnog uticaja na kvalitet. Postoje mnoge vrste i sorte pamuka koje su odličnog kvaliteta ali su bez sjaja. U toku dorade tkanina i drugih proizvoda od pamuka sjaj se može znatno povećati, npr. mercerizovanjem<sup>48</sup>.

U tabeli 2.3 sumarno je prikazan pregled karakteristika vlakana pamuka<sup>46</sup>.

**Tabela 2.3** Važnije karakteristike vlakana pamuka<sup>46</sup>

Karakteristika	Brojna vrednost
Gustina, $\text{g}/\text{cm}^3$	1,5 - 1,6
Prečnik, $\mu\text{m}$	12 - 38
Sadržaj vlage, %	7,85 - 8,5
Prekidna sila, MPa	287 - 800
Prekidno izduženje, %	2 - 10
Jungov modul, GPa	5,5 - 12,6
Specifični modul, $\text{GPa}, \text{cm}^3$	4 - 8
Cena, euro/kg	1,61 - 4,59

Danas pamuk predstavlja jedno od najpopularnijih vlakana u upotrebi, posmatrano po brojnosti proizvoda od pamuka. Razvojem postupaka oplemenjivanja pamuka znatno je proširen asortiman pamučne odeće, kao i mogućnost dobijanja tehničkog tekstila i proizvoda specijalne namene. Proizvodi specijalne namene, na bazi oplemenjenog pamuka obuhvataju, na primer, materijale smanjene zapaljivosti koji su pogodni za izradu odeće za vatrogasce, kojom se obezbeđuje efikasna zaštita protiv potencijalnog rizika pri izlaganju ljudi visokim temperaturama i otvorenom plamenu. Takođe, modifikovana vlakna pamuka imaju veliku primenu u medicini i u oblasti hirurgije, uglavnom za proizvodnju hidrofilne vate, gaza, bandažnih zavoja, tampona, sanitarnih ubrusa i sličnih proizvoda<sup>42, 56</sup>.

## 2.2. Struktura i svojstva vlakana konoplje

### 2.2.1. Vrste i uzgajanje konoplje

*Konoplja* je, kao jedna od prvih kultivisanih biljaka, u istoriji ljudske civilizacije ostavila značajan trag u mnogobrojnim područjima primene. Pisani dokumenti, pronađeni u Kini, postojbini ove čudesne biljke, potvrđuju da je konoplja korišćena u ishrani, kao i za dobijanje vlakana za izradu odeće, ribarskih mreža i užarije, za proizvodnju hartije, dok je pozder korišćen za ogrev. Od konoplje su pravljene opijati koji su korišćeni kao anestetici u hirurgiji<sup>57</sup>. Kulminaciju svoga razvoja konoplja je dostigla u XVII i XVIII veku, a zatim su je u Evropi počeli da potiskuju najpre

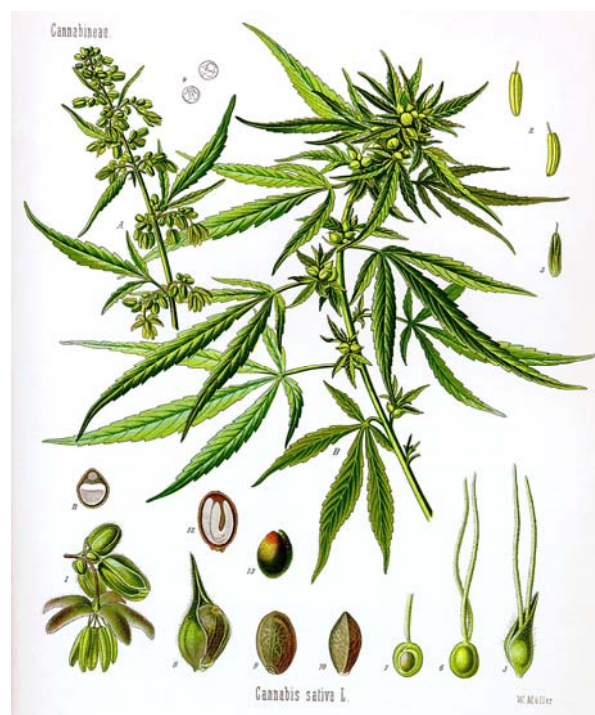
pamuk u XIX veku, a kasnije u XIX i XX veku uvoz jute i sisala. Dugotrajna i zametna prerada vlakana iz like, kao i intenzivni razvoj u oblasti hemijskih vlakana, doprineli su konstantnom opadanju obima proizvodnje ovih vlakana u drugoj polovini XX veka <sup>58</sup>.

Međutim, savremeni ekološki trendovi i novi svetski tokovi doveli su konoplju u žižu interesovanja. Renesansa vlakana iz like, a samim tim i konoplje, otpočinje 90-ih godina XX veka zbog izuzetnih svojstava ovih vlakana (velika jačina, izuzetna sorpciona svojstva, odsustvo statičkog naelektrisanja, postojanost na sunčevu svetlost i procese pranja) i ekološkog uzgoja biljke iz koje se dobija vlakno. Biljka može da se uzgaja u različitim klimatskim zonama i ima pozitivan uticaj na ekosistem (prečišćava se tlo, ne koriste se herbicidi). Delovi biljke koji se ne koriste za vlakno upotrebljavaju se kao sirovina za druge biopolimere <sup>59</sup>. Poznavanje porekla i razvoja vlakana konoplje ima za cilj razumevanje njihove strukture i karakteristika.

Vlakna konoplje dobijaju se iz stabljike biljke koja pripada porodici *Cannabaceae*, rodu *Cannabis*. Postoji nekoliko načina botaničke podele roda *Cannabis*, ali je opšte prihvaćena podela koju su izvršili Sizov i Serebrajkova, po kojoj rod *Cannabis* čine dve vrste: obična konoplja (*Cannabis sativa*) i indijska konoplja (*Cannabis indica*) <sup>60</sup>.

Stabljika obične konoplje je nerazgranata ili slabo razgranata, u zavisnosti od gustine setve i pola stabljike; visine od 1-5 m. Listovi su krupni sa različitim brojem šiljastih listića, a seme je sivosmeđe boje, relativno krupno. Gaji se radi semena i vlakana. Indijska konoplja ima razgranatu stabljiku visine do 1,5 m, sa sitnim i brojnijim listovima u odnosu na običnu konoplju. Seme je tamno i sjajno. Najviše se uzgaja u Indiji, Iranu, Turskoj, Siriji, Pakistanu radi dobijanja opojne droge- *hašiš*. Prema zakonima Evropske Unije gornja granica za sadržaj tetrahidrokanabinola (THC) je 0,3 %, tako da zloupotreba industrijske konoplje nije moguća <sup>61</sup>.

Konoplja je uobičajeno dvodoma jednogodišnja biljka. Ženske biljke razlikuju se od muških kako po svom izgledu i kvalitetu vlakana, tako i po vremenu sazrevanja. Muške biljke odlikuju se tanjom stabljikom i kvalitetnijim, mekšim i finijim vlaknom, a i ranije sazrevaju <sup>59</sup>. Na slici 2.5 prikazan je izgled stabljike, cveta i semena muške (levo) i ženske (desno) konoplje.



Slika 2.5 Izgled stabljike, cveta i semena muške (levo) i ženske (desno) konoplje <sup>61</sup>

Vegetacioni period traje 90-140 dana. Za dobar prinos konoplje neophodno je njeno prihranjivanje, i to prvenstveno u prvih 60 dana vegetacije kada ona iskoristi 70-80 % hranljivih materija od ukupno potrebnih za ceo vegetacioni period<sup>58</sup>. Kada je potrebno dobiti visokokvalitetna vlakna žetva se obavlja odmah nakon cvetanja i opadanja polena, a zatim se vrši odvajanje vlakana biološkim močenjem sa naknadnom mehaničkom obradom<sup>62</sup>. Močenje konoplje se obavlja biološkim putem na rosi, u hladnoj stajaćoj ili tekućoj vodi, i u mlakoj, toploj ili vrućoj stajaćoj vodi (u bazenima). Vreme močenja zavisi od uslova močenja, gajenja stabljike i njene debljine. Posle sušenja i odležavanja, zbog izjednačavanja sadržaja vlage močene stabljike, pristupa se odvajanju odrvenjenih delova stabljike (pozdera) od vlakana mehaničkim putem: lomljenjem, trljenjem i grebanjem<sup>60</sup>.

Kvalitet vlakana zavisi od sorte konoplje, uslova gajenja (zrelost biljke, visina i debljina stabljike, i sl.), i postupka prerade. Navedeni faktori utiču na svojstva strukturnih elemenata koji grade vlakno, čije je poznavanje neophodno da bi se modifikovanje vlakana uspešno obavilo.

### 2.2.2. Struktura vlakana konoplje

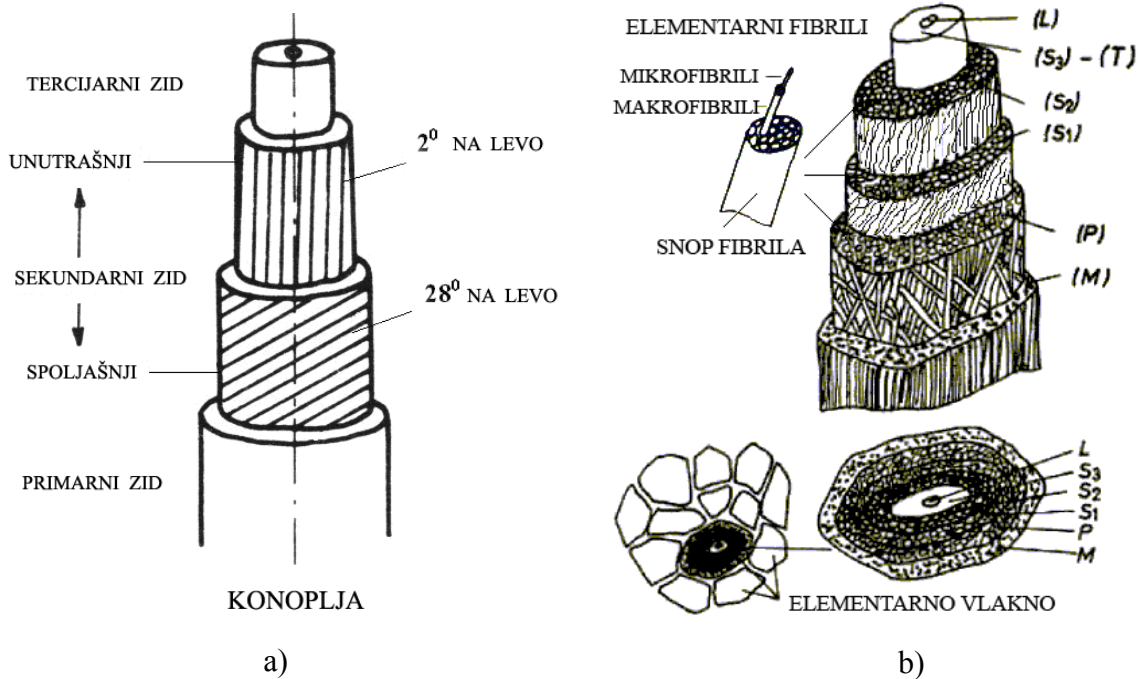
Struktura i svojstva vlakana konoplje mogu se posmatrati sa aspekta molekulske, nadmolekulske i morfološke strukture. Molekulska struktura u najvećoj meri podrazumeva analizu vlakana konoplje u pogledu: hemijskog sastava, veličine, konfiguracije i konformacije molekula i makromolekula, raspodele molekulskih masa, tipa i raspodele funkcionalnih grupa i njihovih inter- i intramolekulskih dejstava. Nadmolekulski i morfološki nivo strukturne organizovanosti su međusobno povezani i njihovo nastajanje, po svemu sudeći, javlja se istovremeno. Morfološki nivo podrazumeva međusobni raspored fibrila i građu samih vlakana, tj. njihov geometrijski oblik i prisustvo slojevite strukture, dok nadmolekulski nivo daje informacije o međusobnom rasporedu makromolekula i strukturi najmanjih strukturnih elemenata, kristala, mikrofibrila i makrofibrila i sadržaju kristalnih i amorfni područja u vlaknu<sup>62, 63</sup>.

Vlakna konoplje pripadaju grupi višćelijskih vlakana i sastoje se iz više elementarnih vlakana međusobno povezanih pektinskim supstancama. Celuloza izgrađuje ćelijske zidove koji se sastoje iz dva sloja (primarnog i sekundarnog) i lumena. Primarni zid je međućelijskim supstratom povezan sa susednim ćelijama i on je u manjoj meri pristupačan za agense koji se koriste za izdvajanje celuloze. Sekundarni zid je osnovni izvor celuloze. Prateće supstance vlakana konoplje su pektinske supstance, lignin, mineralne supstance, supstance koje sadrže azot, voskovi i pigmenti. Pod međućelijskim supstratom se uglavnom podrazumevaju pektinske supstance izgrađene iz pektinskih kiselina i pektinskih soli u obliku kalcijumovih, magnezijumovih i soli gvožđa. Lignin predstavlja odrvenjenu komponentu koja u obliku kore drži na okupu vlaknaste ćelije i vlakno čini dosta grubim. Lignin se može naći u srednjoj lameli i sekundarnom sloju fibrila. Hemiceluloze i lignin obično ispunjavaju iste regije vlakana i često su međusobno povezani. Hemiceluloze se najčešće nalaze u interfibrilarnim i fibrilarnim oblastima. Pektin se najviše nalazi u primarnom i međulamelarnom sloju, kao nerastvorna pektinska materija, poznata pod nazivom protopektin<sup>61, 64</sup>.

Slojevitost po poprečnom preseku vlakana konoplje jedan je od bitnih elemenata strukture, koji ima veliki uticaj na ponašanje vlakana konoplje prema dejstvu različitih hemijskih agenasa i njihova fizičko-mehanička svojstva. U svim biljkama princip građe ćelija je takav da fibrili u obliku traka obavijaju kanal (lumen). U sekundarnom ćelijskom zidu nalazi se mnogo veći broj takvih traka koje su složene u tri sloja različite gustine.

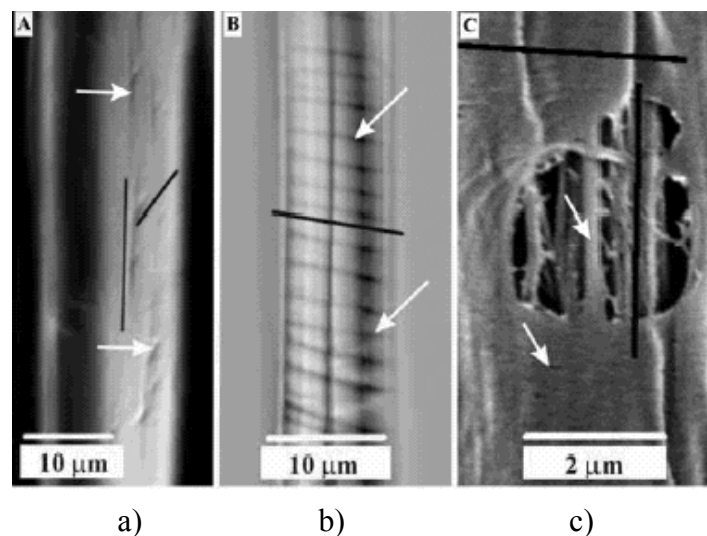
Na slici 2.6 prikazan je izgled elementarne ćelije vlakana konoplje kao i položaj elementarnih fibrila, mikrofibrila i makrofibrila u vlaknu i njihov položaj u poprečnom preseku.

Elementarna vlakna iz like sastoje se, kao i pamuk, iz više slojeva. Razlikuju se od pamuka po tome što elementarna vlakna iz like ne sadrže kutikulu, već se na njihovoj površini nalaze pektinske supstance utopljene u hemiceluloze i lignin koji obrazuju vezivni sloj; i po uglu i pravcu nagiba fibrila u pojedinim slojevima <sup>62</sup>. Kod vlakana konoplje u sekundarnom zidu fibrili obrazuju leve zavojnice (Z) sa uglom 28-30°. Unutrašnji sloj sekundarnog zida izgrađen je od fibrila koji zadržavaju levu zavojnicu sa uglom 2° prema osi vlakna <sup>61</sup>.



**Slika 2.6** a) Položaj mikrofibrila u vlaknima konoplje <sup>62</sup>; b) Šema strukture elementarnog vlakna konoplje (P - primarni zid, S<sub>1</sub> - spoljašnji, S<sub>2</sub> - centralni i S<sub>3</sub> - unutrašnji sekundarni zid; L - lumen; M - međulamelarni sloj) <sup>61</sup>

U literaturnom izvoru <sup>65</sup> na svetlosnom polarizacionom mikroskopu i pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije takođe su ispitivani nagibni uglovi mikrofibrila u odnosu na osu vlakna konoplje (slika 2.7).



**Slika 2.7** Položaj mikrofibrila u vlaknu konoplje i u delignifikovanom pojedinačnom vlaknu, prikazan crnim linijama i belim strelicama <sup>65</sup>

Na osnovu snimaka koji su prikazani na slici 2.7, došlo se do zaključka da mikrofibrili vlakana konoplje u unutrašnjoj oblasti sekundarnog zida, u glavnoj orijentaciji, imaju nagibni ugao od 0-5°. Primećeno je i prisustvo Z-helikoida nagibnog ugla od 25-30° (slika 2.7 a), koji varira od vlakna do vlakna. Na osnovu slike 2.7 b, na kojoj je prikazana površina vlakna konoplje i 2.7 c, na kojoj je dat snimak sloja jednog dela primarnog zida vlakna konoplje (dobijen polarizacionom svetlosnom mikroskopijom), došlo se do saznanja da mikrofibrili u primarnom zidu imaju nagib od 70-90°. Prosečna vrednost nagibnog ugla mikrofibrila u vlaknima konoplje merena difrakcijom X-zraka, u ovom slučaju, iznosi 4°<sup>65</sup>.

Za elementarna vlakna konoplje karakterističan je unutrašnji kanal (lumen), dok su krajevi zaobljeni ili račvasti, a poprečni presek u obliku peto- ili šestougla. Pod mikroskopom se na elementarnom vlaknu konoplje zapažaju prevoji-kolenca koja nastaju zbog podužnog smicanja fibrila u najnapregnutijim delovima vlakana. Zadebljani izgled je optički efekat koji je naročito vidljiv na preparatima tretiranim Švajcerovim reagensom.

### 2.2.3. Hemijski sastav vlakana konoplje

Nastajanje prirodnih biopolimera predstavlja kompleksan proces sintetizovanja osnovne komponente građe skeletne materije-celuloze, ali i pratećih materija. Vlakna konoplje imaju izuzetno heterogen sastav: celuloza, hemiceluloze (niskomolekulske frakcije), pektin (biljni lepak-matriks), lignin (odrvljena komponenta), masti i voskovi, mineralne supstance, supstance koje sadrže azot, pigmenti, prateće supstance rastvorne u vodi<sup>66</sup>. Hemiceluloze i pektini spadaju u heteropolisaharide, dok lignin predstavlja aromatsko makromolekulsko jedinjenje sa veoma složenom strukturom<sup>5, 61</sup>.

Hemijski sastav konoplje zavisi od više činilaca: od osnovnog sastava zemljišta, vrste i sorte semena, kao i vrste i količine sredstava koja se koriste za prihranjivanje biljke u toku rasta. Tako na primer, udeo celuloze, hemiceluloza i lignina kod konoplje dobijene sa prostora Velike Britanije u proseku iznosi 52 %, 14 % i 7 %, respektivno. Ovo je u delimičnoj saglasnosti sa podacima u kojima sadržaj celuloze iznosi od 67,0-78,3 %, hemiceluloza 5,5-16,1 %, pektina 0,8-2,5 % i lignina 2,9-3,3 %, u vlaknima konoplje indijsko-kinesko-australijskog tipa. Konoplja koja se uzgaja na našim prostorima daje vlakno koje je po svom hemijskom sastavu kvalitetnije, u smislu manjeg sadržaja pratećih supstanci, a većeg sadržaja celuloze. Vlakna konoplje dobijena od istoimene biljke uzgajane na našem podneblju sadrže 77-78 % celuloze i 4-8 % lignina<sup>67</sup>. U tabeli 2.4 prikazan je hemijski sastav vlakana konoplje, prema literaturnom izvoru<sup>68</sup>.

**Tabela 2.4** Hemijski sastav vlakana konoplje<sup>68</sup>

Hemijski sastav	Brojne vrednosti
Celuloza, %	70 - 74
Hemiceluloze, %	17,9 - 22,4
Lignin, %	3,7 - 5,7
Pektini, %	≈ 0,9
Voskovi, %	≈ 0,8
Pepeo, %	≈ 0,8
Ekstrabilne supstance, %	≈ 4

S obzirom da hemiceluloze, lignin i pektin imaju značajan udeo u strukturi vlakana i bitno utiču na svojstva vlakana konoplje, njihov hemijski sastav biće detaljnije prikazan.



## 2.2.4. Prateće supstance u vlaknima konoplje

Da bi se potpunije razumele pojave koje nastaju tokom modifikovanja vlakana, potrebno je poznavati i hemijski sastav pratećih komponenti vlakana konoplje.

### 2.2.4.1. Hemiceluloze

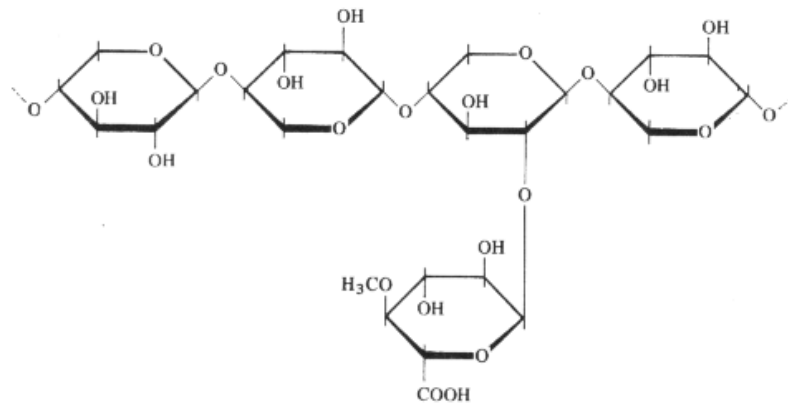
Hemiceluloze su, od svih heteropolisaharida, najrasprostranjeniji pratioci celuloze u svim biljnim vrstama. Iako su linearni molekuli, hemiceluloze se u skeletu biljaka ne nalaze u obliku fibrila.

Hemiceluloze predstavljaju polioze, sličnog hemijskog sastava kao i celuloza, koje od heksoza sadrže: glukoze, manoze i galaktoze; od pentoza: ksiloze, arabinoze i raminoze; a od uronskih kiselina: 4-O-metil-glukouronsku i galaktouronsku kiselinu. Stepem polimerizovanja hemiceluloza manji je od 200 i stoga je u industriji potrebno izolovati hemiceluloze od celuloze. Za razliku od celuloze, hemiceluloze pokazuju daleko veću rastvorljivost i ovo njihovo svojstvo je iskorišćeno u industrijskim uslovima radi odvajanja hemiceluloza od celuloze. Celuloza i hemiceluloze različito se ponašaju prema različitim hemijskim agensima. Komponenta nativne celuloze koja se ne rastvara u 17,5 % NaOH na 20 °C, sa stepenom polimerizovanja većim od 200, naziva se  $\alpha$ -celuloza, dok u rastvor prelaze  $\beta$ - i  $\gamma$ -celuloza. Preostale komponente razdvajaju se tako što se prva taloži kiselinama iz alkalnog rastvora, dok druga zaostaje u rastvoru<sup>69</sup>. Rastvorljivost hemiceluloza može se objasniti na više načina i osnovni razlozi ovakvog njihovog ponašanja su:

- ✦ heterogeni sastav u koji mogu da ulaze i takve monosaharidne jedinice kao što su uronske kiseline, koje povoljno utiču na povećanje njihove rastvorljivosti;
- ✦ kraći makromolekulski nizovi, iako to u isto vreme ne znači da su u toj meri kratki, da se samo iz tog razloga hemiceluloze rastvaraju;
- ✦ nepravilnost makromolekulske građe uslovljena ne samo heterogenim sastavom, već često i znatnim razgranavanjem sistema.

U zavisnosti od porekla, a na osnovu hemijskog sastava, uobičajena je sledeća podela hemiceluloza na tri grupe: ksilani, glukomani i galaktani<sup>5</sup>.

*Ksilani* su kao pratioci celuloze zastupljeni kod listopadnog drveća i jednogodišnjih biljaka. Osnovni makromolekulski niz ksilana izgrađen je od D-ksilopiranoznih ostataka, međusobno povezanih 1,4- $\beta$ -glikozidnim vezama. Bočne nizove čini glukuronska kiselina ili njeni metil- ili acetil- derivati, povezani za osnovni niz  $\alpha$ -glikozidnom vezom preko -OH grupe na drugom ili trećem ugljenikovom atomu. Prisustvo glukuronske kiseline olakšava ekstrakciju ksilana alkalnim rastvorima. Među produktima hidrolize ksilana nađeni su: ksilobioza, ksilotrioza, kao i neki viši oligosaharidi. U sastavu ksilana su, uz ksilozu i glukuronsku kiselinu, L-arabinofuranoza, D- i L-galaktoze<sup>69</sup>. Isečak makromolekulskog niza ksilana prikazan je na slici 2.8.



**Slika 2.8** Isečak makromolekulskog niza ksilana <sup>5</sup>

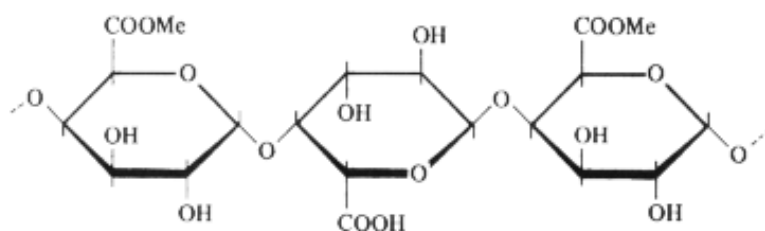
*Glukomani* se najčešće pojavljuju u četinarima i za razliku od ksilana, koji imaju kiseo karakter, glukomani su neutralni. Ova vrsta hemiceluloza sadrži glukozu i manozu u odnosu 1:3, koje su međusobno povezane 1,4-β-D-glikozidnim vezama, tako da izgrađuju linearne makromolekulske nizove. Međutim, još uvek ne postoje dokazi o regularnosti u naizmeničnom povezivanju ove dve komponente. Za razliku od glukomana listopadnog drveća, glukomani četinarara (koji u izvesnom stepenu imaju razgranatu strukturu) često sadrže i izvesne količine D-galaktoze, tako da u osnovi predstavljaju galakto-glukomane. Pri tome je značajno da ostatak D-galaktoze, u ovom slučaju, ne učestvuje u izgradnji osnovnog polisaharidnog niza, već se pojavljuje kao bočni niz koji sa osnovnim uspostavlja 1-6 glikozidnu vezu.

*Galaktani* su prisutni u četinarima, najviše u drvetu ariša. To su neutralne hemiceluloze, rastvorne u vodi. Ova vrsta hemiceluloza, osim D-galaktoze, sadrži i L-arabinozu i to tako što ostaci prve čine osnovni niz, pri čemu su međusobno povezani 1,3-β i 1,6-β glikozidnim vezama, dok se ostaci L-arabinoze pojavljuju uglavnom kao krajnje grupe u razgranatom sistemu.

Uz hemiceluloze, u značajnije heteropolisaharide, pratioce celuloze u vlaknima konoplje mogli bi se pre svega ubrojati veoma interesantni i značajni poliuronidi (pektini), inulin, agar, biljne smole, veoma značajna hondroitin-sumporna kiselina, heparin i drugi <sup>5,69</sup>.

#### 2.2.4.2. Pektini

*Pektin* ima ulogu biljnog lepka i u slučaju višećelijskih vlakana iz like drži na okupu elementarna vlakna i lignin u njima. Pektinske supstance predstavljaju zbirni naziv za smešu jedinjenja u kojoj je najviše zastupljen piranozni oblik metil estra poligalakturonske (pektinske) kiseline, stepena polimerizovanja 150-200. Sadržaj metoksi grupa je od 9-12 %, dok se deo karboksilnih grupa sreće u obliku kalcijumovih ili magnezijumovih soli. Slika 2.9 prikazuje isečak makromolekulskog niza pektina <sup>5</sup>.



**Slika 2.9** Isečak makromolekulskog niza pektina <sup>5</sup>



Pektini koji se pojavljuju u raznim plodovima, u nezrelom voću i u jednogodišnjim biljkama najznačajniji su predstavnici poliuronida. Međutim, u poliuronide se osim njih ubrajaju i razne vrste biljnih smola i sluzi. Prisustvo uronske kiseline primećeno je i u nekim hemicelulozama, tačnije u ksilanima. Ipak, njihov sadržaj u ovoj vrsti heteropolisaharida prilično je nizak, tako da se ovi proizvodi ne ubrajaju u poliuronide. Još jedna razlika između ksilana i poliuronida je da se uronske kiseline kod prvih nalaze ugrađene u bočne nizove, a kod drugih u glavni niz.

Smatralo se da pektinske materije predstavljaju smešu poligalaktouronata, arabana i galaktana, ali su ostvareni takvi rezultati koji su nedvosmisleno potvrđivali teoriju da su pektinske materije heteropolisaharidi u čijoj građi uglavnom učestvuju: galaktouronska kiselina, raminoze, galaktoze i arabinoze.

Od uronskih kiselina u izgradnji poliuronida najčešće učestvuju D-galaktouronska i D-glukuronska kiselina, dok je broj neutralnih monosaharida koji učestvuju u njihovoj izgradnji znatno veći, a najčešće su zastupljeni: D-galaktoza, D-glukoza, D-manoza, L-arabinoza, D-ksiloza, L-raminoza i L-fruktoza <sup>62</sup>.

Na osnovu niza istraživanja došlo se do zaključka da su pektinske materije izgrađene kao linearni makromolekulski nizovi kod kojih se osnovna komponenta D-galaktouronska kiselina pojavljuje u piranoznom obliku. Na osnovu rezultata perijodatne oksidacije, kao i na osnovu pozitivnog ugla skretanja, zaključeno je da ova kiselina u makromolekulskom sistemu poliuronida uspostavlja 1,4- $\alpha$  glikozidnu vezu. D-galaktouronska kiselina je delimično esterifikovana metanolom, a hidrolizom metilestarskih veza iz pektinskih kiselina dobija se produkt koji pokazuje izrazito kiseo karakter <sup>69</sup>.

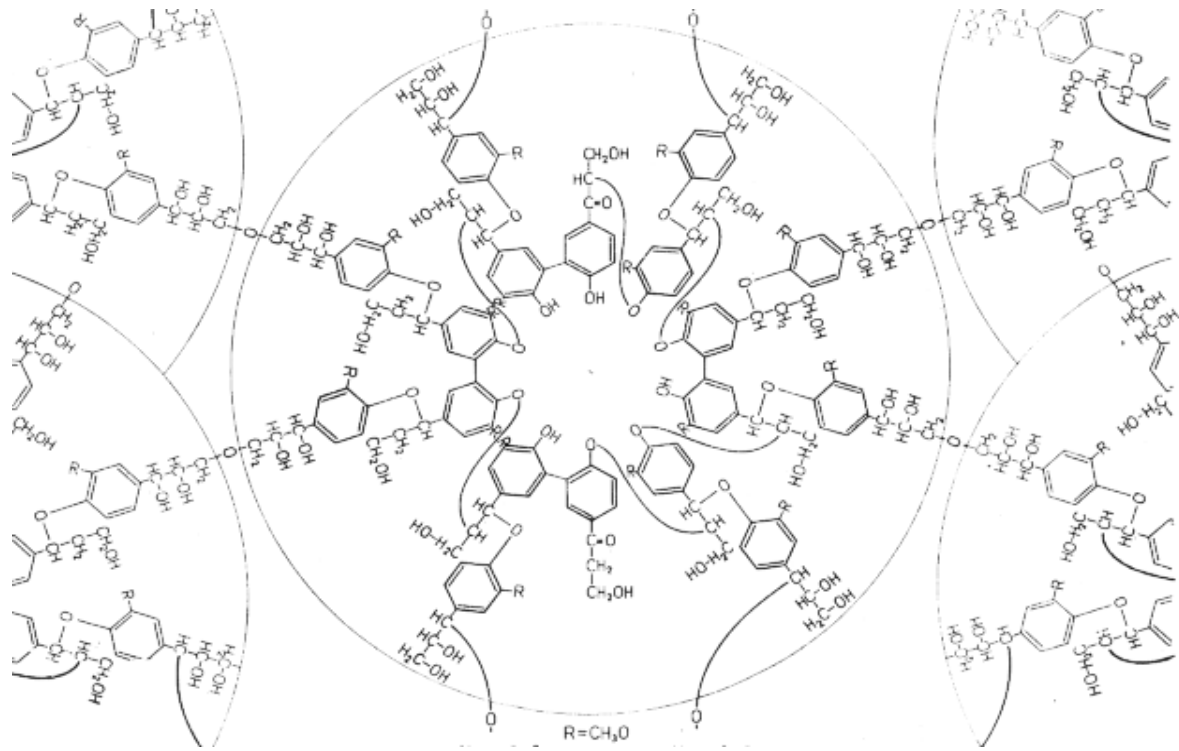
Pektin se najviše nalazi u primarnom zidu i u međulamelarnom sloju, kao nerastvorna pektinska materija, poznata pod nazivom protopektin. Struktura protopektina još uvek nije u potpunosti razjašnjena. Pretpostavlja se da u građi protopektina, kao makromolekulskog kompleksa, pored pektinskih materija učestvuju i drugi biljni polisaharidi: hemiceluloze, celuloza, viševalentni katjoni (kalcijum, magnezijum) i anjoni (fosfati). Dejstvom toplih, razblaženih alkoholnih rastvora nerastvorne pektinske supstance prevode se u rastvor <sup>64</sup>.

### 2.2.4.3. Lignin

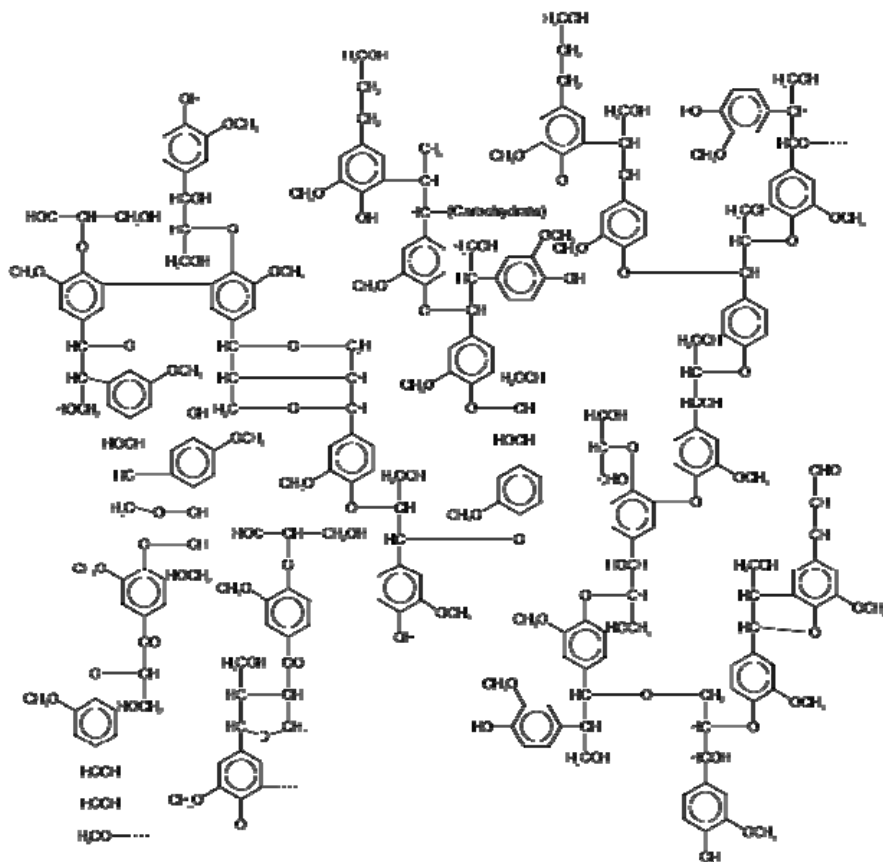
Lignin je drvenasta materija koja celuloznim vlaknima povećava jačinu uz istovremeno smanjenje elastičnosti. Kao prirodni kompozitni materijal nalazi se u biljnim tkivima, kombinovan sa hemicelulozama. Nalazi se u međumolekulskom sloju i sekundarnom zidu fibrila, neravnomerno raspoređen od korena (najviše) prema vrhu (najmanje) stabljike <sup>62</sup>.

Po hemijskom sastavu lignin je aromatsko heterogeno makromolekulsko jedinjenje sa hidroksilnim, metoksilnim i karboksilnim funkcionalnim grupama. Smatra se da molekul lignina sadrži dva aromatična jezgra koja su međusobno povezana jezgrom furana. Vrednost relativne molekulske mase lignina je visoka i prema nekim literaturnim izvorima <sup>70</sup> iznosi 11000.

U poređenju sa hemicelulozama i pektinima, struktura lignina je najmanje ispitana. Postoje različiti modeli trodimenzionalne strukture lignina, jer negova struktura nije u potpunosti razjašnjena. Strukturne formule lignina prema Fors-u <sup>71</sup> i grupi autora <sup>72</sup> prikazane su respektivno na slikama 2.10 i 2.11.

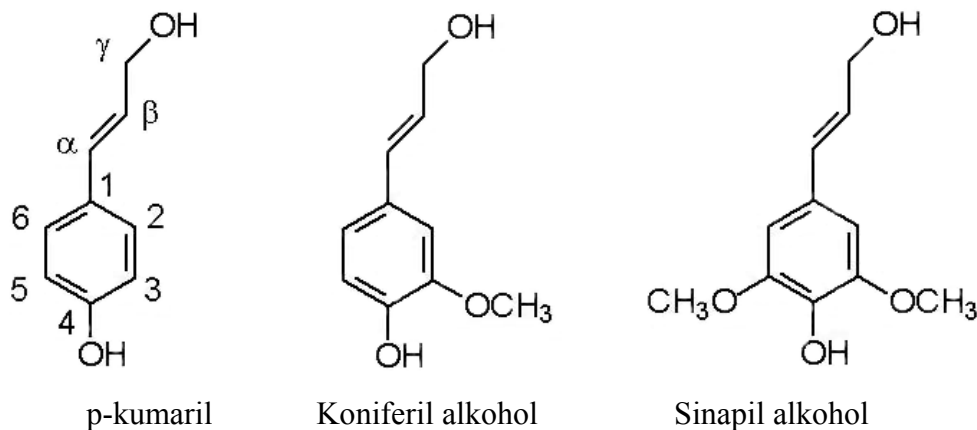


Slika 2.10 Strukturalna formula lignina prema Fors-u<sup>71</sup>



Slika 2.11 Strukturalna formula lignina<sup>72</sup>

Smatra se da se u osnovi ovog jedinjenja nalaze tri monomerne jedinice (slika 2.12): p-kumaril, koniferil alkohol (najčešće prisutan u četinarima) i sinapil alkohol (uglavnom prisutan u slačici). Međusobni odnos količina ovih monomera varira u okviru strukture lignina. Kod jednogodišnjih biljaka lignin se sastoji iz  $\beta$ -oksikoniferil i n-oksikoferil alkohola.



Slika 2.12 Monomerni alkoholi u ligninu <sup>70</sup>

Reaktivnost lignina karakteriše se reakcijama sa jedinjenjima hlora, vodom, vodonik-peroksidom i toplim alkalnim rastvorima. Lignin se lako hloruje, pri čemu se hlor vezuje za aromatska jezgra i za bočne lance. U prisustvu vode paralelno sa reakcijom hlorovanja teče i reakcija oksidacije lignina, do hlor lignina koji sadrži karboksilne grupe. Pod dejstvom vodonik-peroksida nastaju aromatske kiseline, benzol-polikarbonska i, u najvećoj meri oksalna kiselina <sup>62</sup>.

#### 2.2.4.4. Ostale prateće supstance u vlaknima konoplje

Mineralne supstance, masti i voskovi, supstance koje sadrže azot, pigmenti i supstance rastvorne u vodi, iako prisutne u manjem obimu, takođe spadaju u prateće supstance vlakana konoplje <sup>58</sup>.

*Mineralne supstance*, tj. njihov sastav i količina variraju u zavisnosti od uslova gajenja biljke. Najviše su zastupljene soli Mg, Ca, Na, Fe, Al i Si. Deo ovih soli se lako ispira vrućom vodom, mada je potpuno uklanjanje ovih primesa dosta složeno, jer su neke od njih jakim vezama povezane sa celulozom.

*Supstance koje sadrže azot* se u vlaknima iz like uglavnom nalaze u delovima biljke koji povezuju jednoćelijska vlakna u svežanj višećelijskih vlakana. Oko 60 % azotnih supstanci sastoji se iz belančevina, a ostala količina se sastoji iz soli azotaste kiseline koje su rastvorljive u vodi i udaljavaju se sa vlakna toplom vodom.

*Voskovi* su složene smeše viših jednovalentnih alkohola i njihovih estara, masnih kiselina i čvrstih ugljovodonika. Ne rastvaraju se u vodi, u alkalijama i kiselinama. Tope se na 60-80 °C, što je iskorišćeno za njihovo uklanjanje sa tekstilnih materijala.

*Pigmenti* koji su zapaženi u sirovim vlaknima konoplje (karotin, ksantofil i hlorofil) razaraju se u procesima primarne obrade ili močenjem na toplo. Njihov sastav još uvek nije u potpunosti proučen <sup>61, 62, 66</sup>.

### 2.2.5. Svojstva vlakana konoplje

Struktura i hemijski sastav vlakana konoplje bitno utiču na njihove karakteristike. Dužina i prečnik elementarnih vlakana iz like variraju u zavisnosti od vrste i sorte biljke i od uslova gajenja. Elementarna vlakna konoplje su u proseku nešto kraća od elementarnih vlakana lana. U poređenju sa elementarnim vlaknima jute, konoplja u proseku ima sedam do osam puta veću dužinu. Prema literaturnom izvoru <sup>58</sup> elementarno vlakno konoplje ima dužinu od 10-30 mm i prečnik od 10-40  $\mu\text{m}$ , a za višecelijsko vlakno se procenjuje da ima dužinu od 510-2500 mm (po nekim podacima i od 1000-3000 mm) i finoću od 4,0-7,7 tex. Radi lakše prerade višecelijsko vlakno se seče na 600-750 mm. U jednom snopiću se može naći od 20-40 elementarnih vlakana.

Jedan od pokazatelja finoće vlakana koja se dobijaju iz stabljike, a dele se na fina i gruba, je stepen vitkosti. Za fina vlakna iz like, u koja spadaju između ostalih lan i ramija, procenjeno je da imaju stepen vitkosti preko 1000.

Relativno glatka površina i gusto pakovani strukturni elementi (gustina vlakana konoplje iznosi 1,48-1,50  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) utiču na opip ovih vlakana, koji je tvrd i hladan. Opip vlakana konoplje je čak nešto grublji i tvrdi nego kod lana, što je posledica većeg sadržaja lignina u vlaknima konoplje u odnosu na vlakna lana. Treba napomenuti da veća količina odrvenjene komponente utiče na smanjenje fleksibilnosti vlakana, što se može direktno odraziti na mekoću i opip gotovog proizvoda. Pomenuti parametri čine da se vlakna konoplje malo prljaju, a pri pranju lako otpuštaju prljavštinu, što ih čini gotovo idealnim za izradu letnje i radne odeće, kao i niza tekstilnih proizvoda za domaćinstvo (kuhinjske krpe, mebl, tepisi...).

Sjaj, boja i opip vlakana konoplje zavise od porekla konoplje, načina i uslova močenja i sadržaja pozdera. Nemočena i premočena vlakna imaju manji sjaj. Boja se kreće od žućkaste do žuto sive, na šta bitan uticaj ima sadržaj lignina. Takođe, poznato je da vlakna sa većim sadržajem lignina pokazuju i veću osetljivost na dejstvo svetlosti. Prema dosadašnjim iskustvima italijanska konoplja se može smatrati najboljom, najfinijom i najsvetlijom, a iz nje se može ispresti pređa finoće 50 tex i finija. Konoplja ostalih evropskih zemalja je lošijeg kvaliteta, pa se od nje može očekivati dobijanje grubljih pređa <sup>61</sup>.

Sa aspekta hemijskog sastava, treba napomenuti da celuloza kao osnovna gradivna komponenta vlakana konoplje u mnogome određuje njihovu jačinu, elastičnost i ponašanje pri pređenju. Celulozni mikrofibrili vlakana iz like imaju izuzetnu jačinu na kidanje koja se u najboljem slučaju može porediti sa jačinom kevlar. Lignin, koji se nalazi u ćelijskom zidu vlakna konoplje takođe povećava mehaničku jačinu, ali smanjuje njegovu elastičnost. Prekidna jačina (specifična prekidna sila) konoplje kreće se od 50 do 90  $\text{cN}/\text{tex}$ , što zavisi od sorte, uslova gajenja, močenja i prerade, pri čemu je za 20 % veća od prekidne jačine lana. Zajedno sa ramijom vlakna konoplje ubrajaju se u najjača prirodna vlakna. Prekidna jačina vlakana konoplje u mokrom stanju iznosi 106-108 % njihove prekidne jačine u suvom stanju. Otpornost na habanje ovih proizvoda je dobra i može se porediti sa otpornošću na habanje vlakana lana. Zbog toga se pređa izrađena od vlakana konoplje, osim za odevni tekstil, može koristiti i za tehnički tekstil koji zahteva veliku izdržljivost.

Prekidno izduženje vlakana konoplje pod normalnim uslovima iznosi 1-6 %, a u mokrom stanju 104-107 % ove vrednosti. Stoga je njihova elastičnost vrlo mala a gužvanje veliko, kao i kod svih vlakana iz like. Ovaj nedostatak može se ublažiti obradom alkalijama ili u potpunosti otkloniti obradom tečnim amonijakom <sup>60</sup>.

Važan parametar pri obradi vlakana konoplje hemijskim sredstvima je njihova moć apsorpcije, kako tih sredstava, tako i apsorpcije same vlage. Po ponašanju prema dejstvu fizičkih i hemijskih agenasa konoplja je najsličnija lanu, s tom razlikom što u odnosu na ostala celulozna

vlakna, prisustvo pektinske supstance i lignina može znatno da uspori njihovo dejstvo. Vlakna konoplje skoro u istoj meri apsorbuju vlagu kao lan i pamuk. Sličnost vlakana konoplje i lana u pogledu adsorpcije vlage, sadržaja celuloze i hidrofilnosti omogućava i laku adsorpciju boje, tako da se postupci bojenja lana i konoplje praktično ne razlikuju <sup>73</sup>.

Međutim, na brzinu pojedinih hemijskih reakcija (beljenje) ne utiče samo njihov hemijski sastav, već i njihova fizička struktura. S obzirom da vlakno pamuka ima lumen otvoren na jednom kraju, ono se lakše i bolje beli u odnosu na vlakna iz like koja imaju zatvoren vretenast oblik. Sa aspekta rasporeda pojedinih supstanci koje ulaze u hemijski sastav vlakana unutar njihove fizičke strukture, treba napomenuti da se kod vlakana ramije u međućelijskom sloju nalaze pektini, a kod vlakana konoplje lignin. To je ujedno i razlog što se vlakna konoplje teže bele u odnosu na vlakna ramije. Sadržaj lignina i pektina može znatno da uspori dejstvo fizičkih i hemijskih agenasa na vlakna konoplje.

Veoma važno svojstvo vlakana konoplje je njihova mala električna otpornost, što znači da dobro provode elektricitet, te ne stvaraju statičko naelektrisanje u proizvodima izrađenim od njih. Usled toga vlakna konoplje se odlično uklapaju u ekološke trendove današnjice, jer se tekstilni materijali sačinjeni od ovih vlakana mogu koristiti i za zaštitu od UV zračenja. Vlakna konoplje su takođe dobri provodnici toplote.

Antibakterijsko svojstvo vlakana konoplje, koje se ispoljava još u periodu razvoja biljke, takođe treba iskoristiti na pravi način i otvoriti mogućnost primene ovih vlakana u oblasti medicinskog tekstila <sup>61</sup>.

U tabeli 2.5 sumarno su prikazane karakteristike vlakana konoplje <sup>68</sup>

**Tabela 2.5** Važnije karakteristike vlakana konoplje <sup>74</sup>

Karakteristika	Opseg
Dužina elementarnih vlakana, mm	10 - 30
Dužina višecelijskih vlakana, mm	510 - 2500
Prečnik elementarnih vlakana, $\mu\text{m}$	10 - 40
Finoća višecelijskih vlakana, tex	40 - 7,7
Broj elementarnih vlakana u snopiću	20 - 40
Nagib mikrofibrila, °	2 - 6,2
Sadržaj vlage, %	6,2 - 12
Gustina, $\text{g/cm}^3$	1,4 - 1,5
Prekidna sila, MPa	580 - 1110
Prekidno izduženje, %	1,3 - 4,7
Jungov modul, GPa	3 - 90
Specifični modul, $\text{GPa}\cdot\text{cm}^3$	2 - 60
Cena, euro/kg	0,57 - 1,73

Usled male finoće vlakana konoplje, kao i niske vrednosti njihove gipkosti i relativno niske vrednosti ugla gužvanja, a s obzirom na današnju tendenciju za korišćenjem ovih vlakana u obliku šireg asortimana proizvoda formiranih od njih, kao i na želju da se sve više koriste u polju odevnog tekstila, rađeno je na iznalaženju i usavršavanju postupaka njihovog modifikovanja <sup>67</sup>.

Postupci modifikovanja vlakana konoplje razvijaju se u više pravaca i mogu se svrstati u sledeće osnovne kategorije: mehaničko profinjavanje (kotonizovanje) višecelijskih vlakana konoplje; hemijsko modifikovanje; fizičko-hemijski tretmani; enzimatske obrade, kao i tretiranje tehničkih vlakana konoplje vodenom parom pod povišenim pritiskom. Hemijsko modifikovanje

vlakana iz like uglavnom se izvodi u alkalnoj sredini korišćenjem NaOH različitih koncentracija, kao modifikujućeg agensa. Rezultati koji se postižu ovim načinom modifikovanja su višestruki, a zavise u prvom redu od uslova u kojima je modifikovanje izvršeno, tj. od koncentracije NaOH, kao i temperature i dužine vremenskog intervala u kom je reakcija modifikovanja izvedena. Pri hemijskom modifikovanju tehničkih vlakana konoplje postiže se niz povoljnih rezultata koji su posledica utklanjanja pratećih supstanci celuloze u ovim vlaknima, a posebno njihove delignifikacije. Obradom višecelijskih vlakana konoplje hemijskim agensima postiže se povećana deljivost, a samim tim i finoća vlakana, a poboljšana su i sorpciona svojstva vlakana konoplje<sup>74</sup>.

Postupcima modifikovanja vlakna konoplje vrši se uticaj na strukturu makromolekula celuloze i pratećih supstanci, tj. lignina i pektina. Modifikovanjem se povećava sadržaj visokomolekulskih frakcija celuloze, a snižava sadržaj hemiceluloza i pratećih supstanci, što direktno utiče na poboljšanje kvaliteta vlakana konoplje. Postupak modifikovanja treba izvesti tako da se poboljšaju opip, finoća i ravnomernost, a pri tome ne naruši jačina i niska vrednost električne otpornosti vlakana konoplje. Na taj način dobijaju se vlakna konoplje poboljšanih svojstava i time se proširuje oblasti njihove upotrebe. Osim toga, procesi modifikovanja treba da budu opravdani sa ekološkog i ekonomskog aspekta i da se tako dobro uklapaju u zahteve koji su nametnuti novim svetskim trendovima zaštite čovekove okoline.

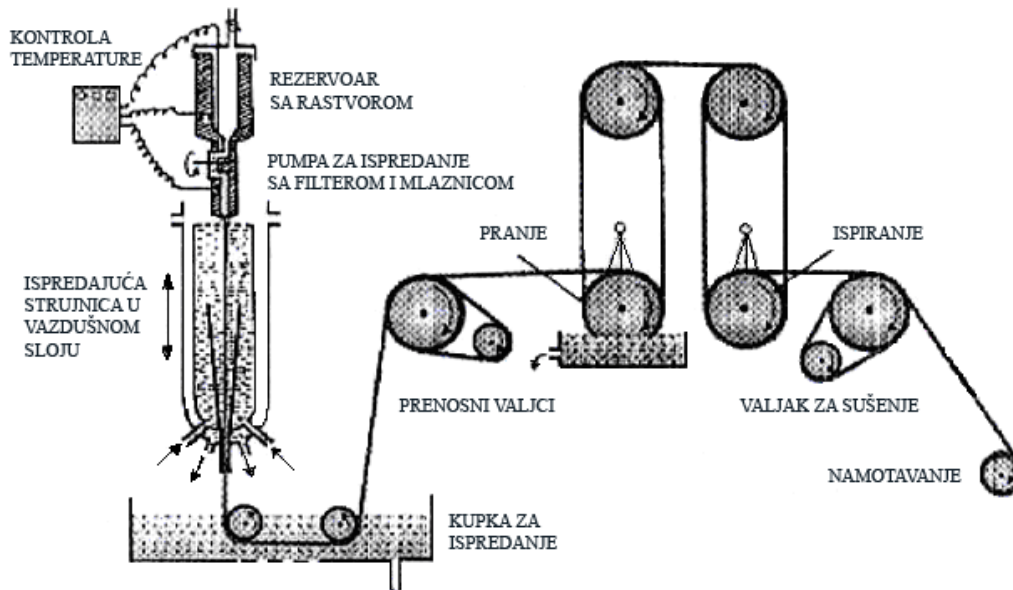
### 2.3. Struktura i svojstva liocel vlakana

*Liocel* vlakna se definišu kao regenerisana, hemijska celulozna vlakna koja se dobijaju suvo-mokrim procesom ispredanja iz rastvora N-metilmorfolin-N-oksida (NMMO). Razvoj regenerisanih celuloznih materijala sa specifičnim profilom svojstava zahteva poznavanje i primenu relacija u nizu formiranja strukture-struktura-svojstva<sup>75,76</sup>. NMMO tehnologiju karakteriše nekoliko prednosti u poređenju sa procesom dobijanja viskoze, koja je još uvek dominantna među regenerisanim celuloznim vlaknima. Smanjen broj faza u procesu proizvodnje liocela utiče na smanjenje vremena trajanja procesa sa 35-48 h na 2-4 h; vlakna se dobijaju u kontinuiranom procesu iz rastvora celulozne koncentracije 12-25 %; 99 % rastvarača se regeneriše; količina zagađivača je niska i nema emisije štetnih gasova u životnu sredinu<sup>77, 78</sup>.

Proizvodnja vlakana po NMMO postupku obuhvata sledeće faze (slika 2.13):

- ✦ priprema homogenog koncentrovanog rastvora polazne celuloze (rastvorene pulpe) u mešavini NMMO-voda,
- ✦ ekstruzija visoko-viskozog rastvora za ispredanje na povišenim temperaturama kroz vazdušni sloj u taložnu kupku (suvo-mokri postupak ispredanja),
- ✦ koagulacija celuloznih vlakana u taložnoj kupki,
- ✦ pranje, sušenje i naknadni tretmani celuloznih vlakana,
- ✦ regeneracija NMMO iz taložne i kupke za pranje<sup>79, 80</sup>.

Svaki od navedenih procesnih koraka (osim regeneracije rastvarača) otvara mogućnosti variranja strukture vlakana i njihovih finalnih svojstava. Vrlo kratko vreme formiranja strukture uključuje naglo taloženje ispredajuće strujnice u vodenoj kupki, što stvara poteškoće za regulisanje svojstava vlakana u širokom rasponu. Poboljšanje svih tehnoloških faza omogućava proizvodnju vlakana programiranih svojstava<sup>77</sup>.



Slika 2.13 Šema postupka ispredanja vlakana iz rastvora celuloza-NMMO <sup>80</sup>

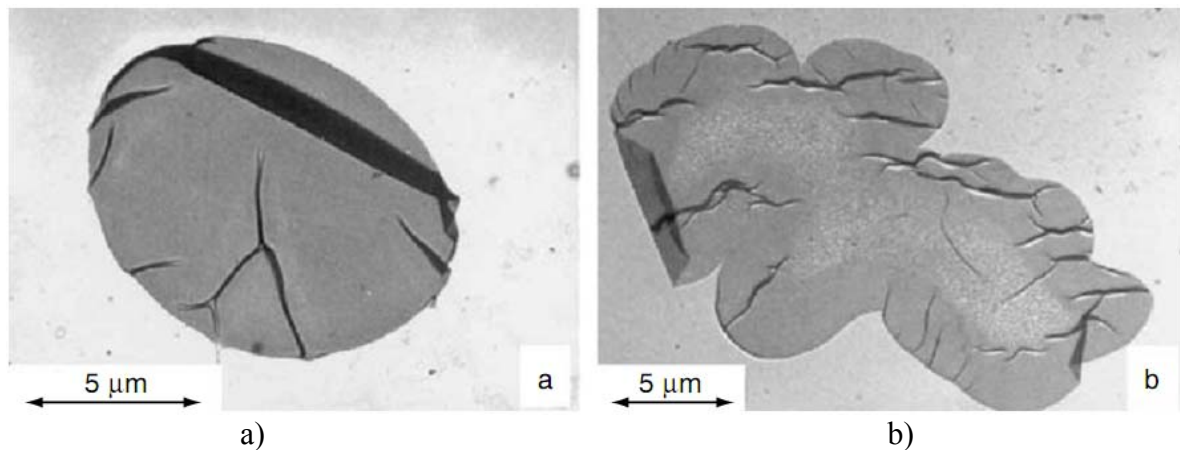
Osnovne principe taloženja i kristalizacije regenerisane celuloze iz NMMO rastvora razjasnili su Dubé i saradnici <sup>81</sup>. Poslednjih godina razmatraju se problemi formiranja strukture, karakteristike strukture i odnosi struktura-svojstva <sup>78, 80, 82, 83</sup>. Struktura vlakana liocela formira se u toku deformacije rastvora celuloza-NMMO u mlaznici, u vazдушnom sloju nakon izlaska iz mlaznice, tokom koagulacije celuloze, pranja i sušenja vlakana. Prilikom oblikovanja viskoznog rastvora, formiranje strukture je određeno istovremeno procesima orijentacije, koagulacije i kristalizacije. Proces kristalizacije zavisi od karakteristika rastvora, uslova taloženja, kao i uslova sušenja i naknadnih tretmana. Ovi procesni parametri nisu nezavisni jedan od drugih. Kinetika formiranja i sušenja vlakana ima veliki uticaj na karakteristike dobijenih vlakana i usko je povezana sa reološkim karakteristikama rastvora za ispredanje. Takođe, upotreba površinski aktivnih materija esencijalna je da bi se proizvela dobra vlakna ili filament <sup>77</sup>.

U poređenju sa viskoznim, liocel vlakana pokazuju značajne razlike u strukturi i svojstvima, što je prikazano u nekoliko radova <sup>80, 83, 84</sup>. U tabeli 2.6 prikazano je poređenje strukture viskoznih vlakana i vlakana dobijenih rastvaranjem celuloze u rastvoru NMMO <sup>85</sup>.

Tabela 2.6 Poređenje strukture viskoznih vlakana i vlakana dobijenih rastvaranjem celuloze u rastvoru NMMO <sup>85</sup>

Strukturni elementi	Viskozno vlakno	Vlakno formirano rastvaranjem celuloze u NMMO
Oblik poprečnog preseka	lobalan (nazubljen)	kružni/ovalan
Morfologija poprečnog preseka	kora/jezgro	homogeno, gust
Kristalnost	varijabilna	visoka
Dužina kristalnih područja	manja	veća
Širina kristalnih područja	veća	manja
Orijentisanost kristalnih područja	visoka (lamelarni efekat)	visoka
Orijentisanost amorfni područja	varijabilna	visoka

Liocel vlakna imaju kružno-ovalan poprečni presek koji se značajno razlikuje od oblika poprečnog preseka tekstilnih viskozni vlakana (slika 2.14). Elektronskom mikroskopijom je utvrđeno da se morfologija ova dva tipa vlakana značajno razlikuje. Liocel vlakna pokazuju zbijenu strukturu celuloznih mreža sa fino distribuiranim šupljinama dimenzija od 5 do 100 nm. Struktura je uniformna po celom poprečnom preseku, izuzev malog graničnog sloja velike gustine. Suprotno tome, tekstilna viskozna vlakna imaju strukturu omotač-jezgro sa većim šupljinama (oko 25-150 nm) u jezgri i zbijenim slojem omotača debljine oko 1,5-2,5  $\mu\text{m}$  sa porama 5-25 nm. U poslednje vreme se ispituje mogućnost da se dobiju liocel vlakna sa strukturom omotač-jezgro. Strukture koje su do sada dobijene, sa kompaktnijim spoljnim regionom i manje orijentisanim jezgrom ne odgovaraju ciljanim strukturama, koje bi bile okarakterisane dobro orijentisanim gustim jezgrom koje obezbeđuje jačinu i zaštitnim površinskim slojem koji smanjuje fibrilaciju. Za postizanje tog cilja izvedeno je dvostepeno taloženje vlakana alkoholom u vodenoj kupki. Dvostepeno taloženje predstavlja osnovnu mogućnost za proizvodnju željenih struktura omotač-jezgro kod liocel vlakana, omogućujući pri tome kontrolu niza svojstava <sup>86</sup>.



**Slika 2.14** Morfologija poprečnog preseka a) liocela i b) viskoznih vlakana <sup>80</sup>

Svojstva liocel vlakana prate njihovu veoma sređenu strukturu i visoku molekulsku orijentisanost. Odnos veličine kristalnih i amornih područja kod liocel vlakana iznosi 9:1, za razliku od viskoznih vlakana kod kojih je ovaj odnos 6:1. Kod liocel vlakana čak i amorfna područja imaju određen stepen orijentisanosti <sup>85</sup>. Difrakcijom X-zraka je utvrđeno da je stepen kristalnosti za vlakna liocela istaložena u vodi veći, a kristaliti su tanji i duži u odnosu na viskozna vlakna (tabela 2.7) <sup>87</sup>.

**Tabela 2.7** Nadmolekulska struktura viskoznih i liocel vlakana <sup>87</sup>

Uzorak	Kristalnost (%)	Dimenzije kristalita (nm)	
		$D_{(110)}$	$D_{(004)}$
Enka viskoza	27	5,4	11,4
Liocel istaložen u vodi	42	4,2	14,3

Ovi rezultati su potvrđeni elektronskom mikroskopijom. Kristaliti liocel vlakana su duži i tanji (širina: 3,5-5,5 nm; dužina: 15-45 nm) u odnosu na viskozna vlakna (širina: 5-11 nm; dužina: 11-25 nm). Zbog ovakvih strukturnih svojstva ova vlakna imaju visoke module i malo izduženje pri



prekidu. Naknadni tretmani istaloženih celuloznih uzoraka sa toplom vodom i vodenim rastvorima NaOH dali su značajan porast kristalnosti i veće fibrilarne širine. Polazeći od činjenice da je nadmolekulska struktura istaloženih, neosušenih vlakana još uvek nedovršena, faza sušenja predstavlja važnu dodatnu mogućnost uticaja na kristalnost finalnih vlakana. Takođe, taloženje i naknadni tretmani imaju veliki uticaj na morfologiju i kristalnu strukturu celuloze. Dubé i Blackwell<sup>81</sup> su pokazali da priroda medija za taloženje utiče na kristalnost. Aditivi u taložnoj kupki, kao što su površinski aktivne materije mogu menjati strukturu i svojstva vlakana<sup>83, 86</sup>.

Danas se liocel vlakna proizvode i kao kratka štapel vlakna i kao filamentne pređe. Potrebno je istaći sledeća važna svojstva vlakana liocela u poređenju sa konvencionalnim celuloznim vlaknima:

- ✦ značajno veća jačina u suvom i mokrom stanju,
- ✦ manje istežanje pri prekidu u suvom i mokrom stanju,
- ✦ viši moduli u suvom i mokrom stanju,
- ✦ veća jačina u čvoru i petlji,
- ✦ sasvim novi opip,
- ✦ visoka fibrilacija (posebno u mokrom stanju)<sup>75, 80</sup>.

Poređenje važnijih karakteristika liocel vlakana sa drugim hemijskim celuloznim vlaknima i pamukom prikazano je u tabeli 2.8<sup>84, 85</sup>.

**Tabela 2.8** Poređenje važnijih karakteristika liocel vlakana sa drugim hemijskim celuloznim vlaknima i pamukom<sup>84, 85</sup>

Parametar	Liocel	Hemijska celulozna vlakna				Pamuk
		Viskozna	Polinozna	HWM	Bakrova	
Prekidna sila, cN	6 - 8	3 - 4	6 - 7	5 - 6	2 - 5	4 - 6
Izduženje, %	10 - 15	18 - 23	10 - 15	14 - 16	10 - 20	8 - 10
Izduženje u mokrom stanju, %	10 - 18	22 - 28	11 - 16	15 - 18	16 - 35	12 - 14
Prekidna jačina, cN/tex	42 - 48	20 - 25	36 - 42	34 - 38	15 - 20	25 - 30
Prekidna jačina u mokrom stanju, cN/tex	26 - 36	10 - 15	27 - 30	18 - 22	9 - 12	26 - 32
Jačina u omči, cN/tex	18 - 20	10 - 14	8 - 12	12 - 16	-	-
Modul u mokrom stanju, pri 5% izduženju, cN/tex	250 - 270	40 - 50	200 - 350	180 - 250	30 - 50	200 - 300
Stepen polimerizacije celuloze	550 - 600	290 - 320	450 - 500	400 - 450	-	2 - 3000
Stepen fibrilacije (0 = min, 6 = max)	2	4 - 6	3	1	1	2 - 3
Zadržavanje vode, %	65 - 70	90 - 110	60 - 75	60 - 75	100 - 120	40 - 45

Atributi liocel vlakana: jačina, apsorpcija i fibrilacija, koji se mogu posmatrati pojedinačno ili u kombinaciji, svakako direktno ili indirektno utiču na svojstva vlakana i proizvoda formiranih od vlakana liocela. Vredna svojstva ovih vlakana su njihov specifičan opip i sjaj <sup>85</sup>.

Mehanička svojstva vlakana iz NMMO postupka vrlo su dobra i mogu dostići vrednosti celuloznih visokomodulnih vlakana <sup>79</sup>. Liocel vlakna imaju u suvom stanju veću jačinu od ostalih klasičnih celuloznih štapel vlakana, a jačina u mokrom stanju daleko više raste u korist liocel vlakana. Ovo potvrđuje i primer da su liocel vlakna u odnosu na viskozna vlakna duplo jača u suvom stanju, dok je njihova jačina u mokrom stanju čak tri puta veća. Poseban značaj za finalna mehanička svojstva ima orijentacija amorfnih (nekristalnih) područja <sup>84</sup>. U viskoznom postupku ona može varirati u širokom rasponu, dok je za liocel vlakna orijentacija nekristalnih segmenata još uvek visoka. Ova vlakna pokazuju manje izduženje u poređenju sa viskoznim vlaknima. Liocel vlakna imaju visok modul u mokrom stanju zbog koga ne dolazi do čestih kidanja vlakana, a to pozitivno utiče i na moć apsorpcije vlakna <sup>77</sup>.

Varijacijama uslova NMMO postupka pokušalo se uticati na parametre tekstilnih i tehničkih vlakana proizvedenih pod standardnim uslovima kao i na njihovu optimizaciju. Razmatrani su uticaj koncentracije celuloze u rastvoru za ispredanje, geometrija dizne za ispredanje, skupljanje prilikom sušenja, kao i uticaj aditiva. Povećanjem koncentracije celuloze od 7,5 do 10 % povećava se i jačina vlakna. Upotrebom alkoholnog medija za koagulaciju liocel vlakana variraju svojstva vlakana ka povećanju izduženja pri prekidu, kombinovano sa velikom redukcijom prekidne jačine i modula kao štetnog efekta. Jačina i tvrdoća vlakana se povećavaju sa povećanjem smicanja u kanalu. Skupljanje u toku sušenja dovodi do povećanja istezanja kod prekida i redukcije modula. Aditivi, kao npr. DMSO, vrlo malo smanjuju jačinu, ali značajno redukuju module tako da se mogu proizvesti mnogo fleksibilnija vlakna <sup>77</sup>. Međutim, Chanzy i saradnici <sup>82</sup> su utvrdili da dodavanje  $\text{NH}_4\text{Cl}$  udvostručuje jačinu i module, što je verovatno posledica povećanog udruživanja molekula rastvarača.

Zahvaljujući vrlo visokoj jačini liocel vlakana moguće je ispresti vrlo fine pojedinačne filamente, finoće  $< 1$  dtex, čija je jačina sasvim zadovoljavajuća za dalje procesuiranje i finalnu upotrebu. Na ovaj način mogu se proizvesti vrlo lagani tekstilni proizvodi.

Liocel vlakna pokazuju sklonost ka fibrilaciji. Efekat fibrilacije se objašnjava postojanjem visoke orijentisanosti amorfnih područja, koja sprečava bočno formiranje resa celuloznih lanaca, kao i prisustvom visoke kristalnosti, dugih i tankih kristalita liocel vlakana. Ova pojava je od strane nekih naučnika posmatrana kao prednost, dok drugi na fibrilaciju gledaju kao na nedostatak. Fibrilacija utiče na izgled liocel vlakana, kao i na izgled proizvoda od ovih vlakana, dajući mogućnost dobijanja specijalnih efekata <sup>88</sup>. Fibrilacija liocel vlakana omogućava dobar opip koji se može uporediti sa opipom pamuka, a takođe pozitivno utiče na jačinu vlakna i moć apsorpcije liocela. Fibrilacija daje dobru dimenzionu stabilnost proizvodima od ovih vlakana. Vlakanca koja se nalaze na površini matičnog vlakna utiču na mogućnost primene liocel vlakana, te se ona mogu koristiti za izradu raznih vrsta membrana <sup>85</sup>. Međutim, fibrilacija liocel vlakana uzrokuje i određene poteškoće kod završnih obrada i daljeg procesuiranja. Upravljanjem procesa ispredanja, moguće je uticati na strukturu i izgled vlakana, odnosno na njihovu sklonost ka fibrilaciji. Upotrebom alkoholnog medija za koagulaciju liocel vlakana variraju svojstva vlakana ka smanjenju fibrilisanja. Takođe, pranje vlakana uz kontrolu pH ( $\text{pH} > 8,5$ ) može redukovati tendenciju ka fibrilaciji <sup>86</sup>.

Svi navedeni podaci potvrđuju da se varijacijom odgovarajućih parametara NMMO tehnologije značajno utiče na strukturu i svojstva liocel vlakana.

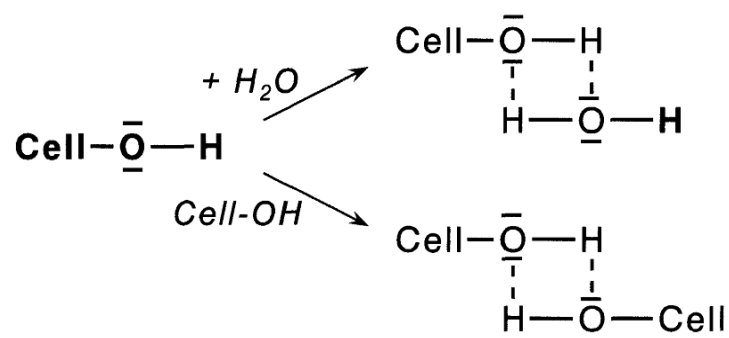
### 3. Reaktivnost celuloze

Na reakcionu sposobnost celuloze utiče niz faktora, ali u prvom redu pažnju treba obratiti na uticaj složenosti strukture celuloze. Reaktivnost celuloze zavisi od konfiguracije i konformacije monomernih jedinica, rasporeda makromolekulskih lanaca, jačine i rasporeda unutar- i međumolekulskih veza, kao i od rasporeda i položaja funkcionalnih grupa. Funkcionalne grupe makromolekula celuloze su dve sekundarne hidroksilne grupe na drugom i trećem ugljenikovom atomu (HO-2 i HO-3), jedna primarna hidroksilna grupa na šestom ugljenikovom atomu (HO-6)  $\beta$ -D-glukopiranozne jedinice i jedna aldehidna grupa sakrivena u poluacetalnom obliku. Ove grupe ulaze u reakcije sa hemijskim agensima koji se koriste u procesima obrade celuloze, kao što su: reakcije celuloze sa vodom, alkalijama, kiselinama, dejstvo oksidacionih sredstava, njena eterifikacija i esterifikacija<sup>1</sup>. Hemijski procesi na celulozi su prilično kompleksni zbog toga što celuloza nije topiva i ne rastvara se u uobičajenim rastvaračima i u vodi, čak ni na povišenim temperaturama<sup>62, 78</sup>.

Važan faktor koji utiče na reaktivnost celuloznog makromolekula je pristupačnost hidroksilnih grupa reagensima. Na primer, ako postoje i najmanje sterne smetnje, primarna hidroksilna grupa pokazuje veću reaktivnost ka glomaznim supstituentima u odnosu na sekundarne hidroksilne grupe. Hidroksilne grupe locirane u amorfim oblastima su veoma pristupačne i reaktivne. Međutim, hidroksilne grupe koje se nalaze u kristalnim oblastima sa zatvorenim pakovanjem i jakim vezama između lanaca pokazuju potpunu nepristupačnost hemijskim reagensima<sup>89</sup>.

#### 3.1. Dejstvo vode na celulozu

Celulozna vlakna i drugi celulozni materijali su zbog velikog sadržaja hidroksilnih grupa vrlo hidrofilne supstance i sa vodom obrazuju vodonične veze. Ipak, celuloza je polisaharid nerastvoran u vodi. Nerastvorljivost celuloze u vodi posledica je velike molekulske mase polimera, pravilnosti strukture makromolekulskog niza i 1,4- $\beta$ -D-glikozidne veze, zatim konformacije C-O-C veze i uspostavljanja intermolekulskih veza između makromolekulskih nizova (slika 3.1). Postojanje intermolekulskih veza blokira prisutne OH grupe celuloze i ujedno čvrsto međusobno povezuje makromolekulske nizove celuloze<sup>4</sup>.



**Slika 3.1** Šematski prikaz konkurentnog formiranja vodoničnih veza između hidroksilne grupe jednog molekula celuloze sa molekulom vode i sa hidroksilnom grupom drugog molekula celuloze<sup>4</sup>

Potapanjem celuloznih uzoraka u vodu dolazi do stvaranja novih vodoničnih veza između molekula vode i hidroksilnih grupa u amorfim područjima celuloze. Formiranje vodoničnih veza u

tim slučajevima može biti i reverzibilan i ireverzibilan proces. Rezultat tako vezane vode u celuloznim vlaknima jeste izmena njihovih mehaničkih, hemijskih, a takođe i električnih svojstava. Vlakna se negativno naelektrisu intenzitetom koji zavisi od prethodne pripreme vlakana. Predznak i veličina naelektrisanja izražavaju se zeta potencijalom, čija se vrednost za celulozna vlakna kreće u intervalu od 5 do 40 mV. Poseban uticaj na svojstva vlakana imaju procesi ireverzibilnog zatvaranja pora, koji ni do danas nisu sasvim detaljno ispitani <sup>62</sup>.

Sa prisutnim OH grupama u amorfnim područjima voda obrazuje dva tipa hidrata u kojima su makromolekuli povezani sa jednim ili sa dva molekula vode. Osim hidratne vode u celuloznim vlaknima prisutna je i adsorpciona i kapilarna voda. Tako npr. od 45 % upijene vode u pamuku 15 % je adsorpciona, a 30 % kapilarno vezana voda. Sposobnost zadržavanja vode u nivou od 25-30 % od ukupne mase celuloze predstavlja značajnu graničnu vrednost upijanja vode. Ova granična vrednost opisuje jako zadržavanje vode u celulozi <sup>90</sup>.

Prodiranje u unutar- i međufibrilarnu prostore celuloznih vlakana, molekuli vode vrše razmicanje makromolekulskih lanaca celuloze i dolazi do ograničenog anizotropnog bubrenja vlakna. Voda može da prouzrokuje samo interkristalno bubrenje celuloze, ne može da penetrira unutar njenih kristalnih područja. Povećanje poprečnog preseka, tj. prečnika celuloznog vlakna, nakon potapanja u vodu iznosi i do 25 % u odnosu na početnu vrednost. Međutim, u longitudinalnom pravcu promene dimenzija vlakna su veoma male <sup>91</sup>. Bubrenje native i regenerisane celuloze i njihovih derivata u vodi vrlo je različito: za pamuk iznosi 18 %, viskoznu svilu 74 %, bakrova vlakna 86 %, celulozni triacetat 10 %, celulozni tripropionat 2-3 % i celulozni tributirat 1,8 %. Ključni faktor vezan za veću otpornost prema bubrenju vlakana konoplje i ostalih vlakna iz like jeste njihov hemijski sastav, tj. određen sadržaj hemiceluloza, lignina, pektina, voskova i smola u njima. Tako u poređenju sa celuloznim hemijskim vlaknima, zbog većeg broja vodoničnih veza i manje rastresite strukture, biljna celulozna vlakna manje bubre, što predstavlja dokaz manjeg stepena raskidanja vodoničnih veza vodom <sup>89</sup>.

Pored anizotropnog bubrenja javlja se i zapreminska kontrakcija vlakna koja se može objasniti dipolnim poljem u kome negativno naelektrisane OH grupe celuloze privlače pozitivno naelektrisanu stranu vode. Ipak, količina sorbovane vode u vlaknima, u slučaju sorpcije do potpunog zasićenja vlakna, u velikoj meri zavisi od stepena kristalnosti i obrnuto je proporcionalna u odnosu na stepen kristalnosti. Pri tome dolazi do pomeranja i prostornog preuređenja makromolekulskih lanaca celuloze, kao i do promene prostornog položaja funkcionalnih grupa <sup>4</sup>.

### 3.2. Rastvaranje celuloze

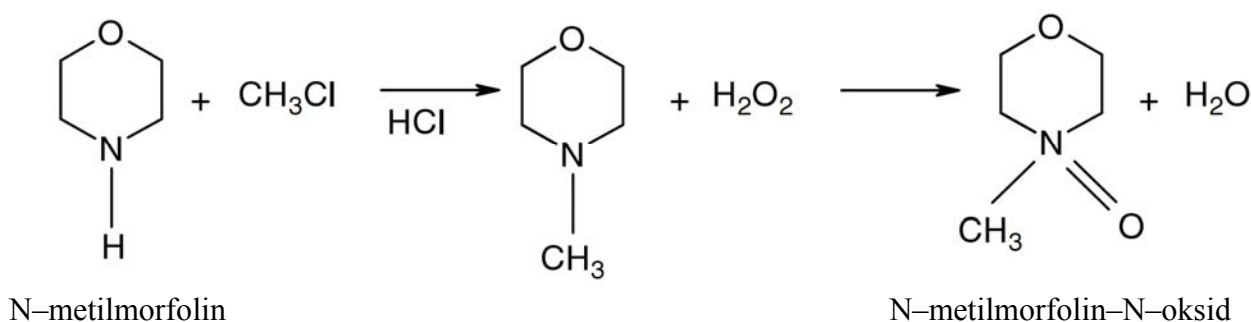
Rastvaranje celuloze kontinuirano se proučava od 1857. godine, kada je Schweizer razvio tzv. bakar-amonijačni postupak. Alkalni rastvori metalnih hidroksida, amidi i amonijak mogu uzrokovati interkristalno bubrenje i rastvaranje celuloze. Celuloza se rastvara u rastvorima metalkompleksnih jedinjenja kao što su: kuoksam (Cuoxam), kuen (Cuen), nioksen (Nioksen), kadoksen (Cadoxen), natrijum-fero-tartarat (Na-Fe-tartarat), zatim u koncentrovanim vodenim rastvorima HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F<sub>3</sub>CCOOH, vodenim rastvorima soli LiCl, ZnCl<sub>2</sub>, tiocijanatima i jodidima, ali i u rastvorima jakih baza LiOH, NaOH-ZnO, NaOH-BeO (u 100 % rastvorima i na nižim temperaturama), vodenim rastvorima: tetra-etil-amonijum-hidroksida, tri-etil-benzil-amonijum-hidroksida, tetra-alkil-fosfonijum-hidroksida i slično <sup>6</sup>.

Značaj rastvaranja celuloze za proizvodnju celuloznih vlakana uzrokovao je intenzivna istraživanja za pronalaženje različitih načina direktnog rastvaranja celuloze. Najbolje rezultate su pokazali sledeći sistemi: 1) ciklični amin-N-oksidi, posebno N-metilmorfolin-N-oxid (NMMO) sa

tačno određenim sadržajem vode, 2)  $N_2O_4$ -dimetil-formamid, 3) dimetilsulfoksid-formaldehid, 4) trimetilhlorsilan-dimetilacetamid, 5) karbamid-natrijum-hidroksid. Praktičnu primenu imaju: amin-N-oksidi (uglavnom N-metilmorfolin-N-oksid),  $N_2O_4$ -dimetilformamid, dimetilsulfoksid-formaldehid i karbamid-natrijum-hidroksid, dok se ostali sistemi izučavaju u laboratorijskim uslovima. Kod upotrebe ovih sistema posebno je važna mogućnost regeneracije rastvarača kao i ekološki aspekt, odnosno uticaj na okolinu <sup>86</sup>.

S obzirom da je u ovom radu modifikovanje vršeno i na liocel vlaknima, koja se dobijaju po NMMO postupku, u nastavku će detaljnije biti reči upravo o rastvaranju celuloze u N-metilmorfolin-N-oksidu.

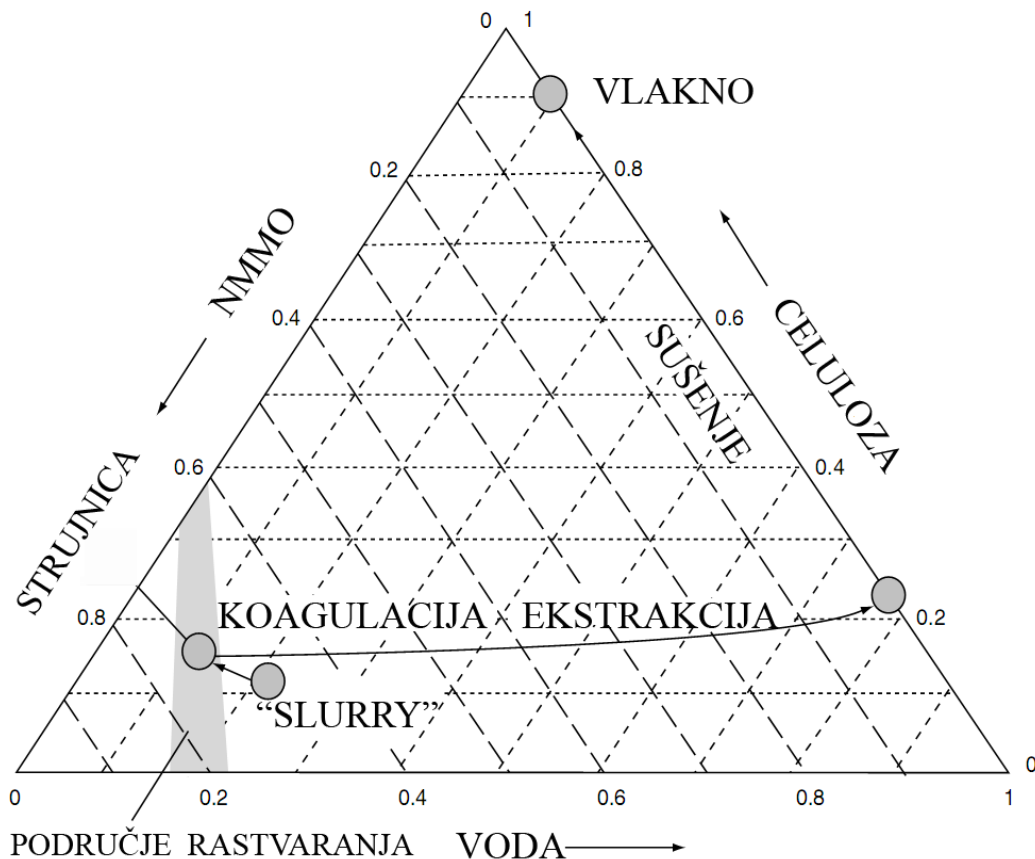
N-oksidi tercijarnih amina poseduju neophodnu povezanost i povoljan odnos polarnih, baznih i sternih svojstava koji obezbeđuje efikasnu interakciju sa celulozom. Među njima najvažniji je NMMO, koji nastaje kao proizvod oksidacije tercijarnog amina N-metilmorfolina sa vodonik-peroksidom <sup>80</sup> (slika 3.2).



**Slika 3.2** Formiranje N-metilmorfolin-N-oksida (NMMO) <sup>80</sup>

Morfolinski prsten ima konformaciju stolice sa aksijalnom  $N \rightarrow O$  vezom i ekvatorijalnom metil grupom. Veza  $N(4) - O(8)$  u molekulu NMMO, zbog svoje semipolarne prirode, kraća je od proste veze i iznosi 0,1392 nm tako da je stepen približavanja atoma kiseonika i protona hidroksilne grupe celuloze limitiran prostornim dimenzijama supstituenata. Zbog polarnog karaktera i jakih  $N - O$  dipola, N-metilmorfolin-N-oksid je u vodenom rastvoru sposoban da fizički rastvara celulozu bez stvaranja derivata, kompleksa ili specijalne aktivacije. Kiseonik i tri liganda zauzimaju tetraedarske pozicije u odnosu na atom azota. Mala zapremina metil grupe obezbeđuje odsustvo prostornog blokiranja atoma kiseonika, što omogućava visoku aktivnost pri interakcijama NMMO sa hidroksilnim grupama <sup>78</sup>. Tačka topljenja čistog NMMO je oko 170 °C i nalazi se blizu temperature termičke destrukcije, zbog čega je nepogodan za širu primenu. Hidratacijom sa jednim molekulom vode po jednom molekulu NMMO nastaje NMMO monohidrat (sadržaj vode 13,3 %) sa tačkom topljenja oko 74 °C i poboljšanom sposobnošću rastvaranja celuloze, ali zbog velike viskoznosti rastopa monohidrata i koncentrovanih rastvora celuloze u njemu, rastvaranje celuloze u NMMO monohidratu i formiranje vlakana iz dobijenih rastvora mora se vršiti na višim temperaturama. Pored monohidrata, postoji i kristalni NMMO hidrat sa pet molekula vode na dva molekula NMMO i sadržajem vode 28 %, koji nije dobar rastvarač, jer su dva slobodna elektronska para atoma kiseonika u vezi  $N \rightarrow O$  povezana sa vodom <sup>83, 86</sup>.

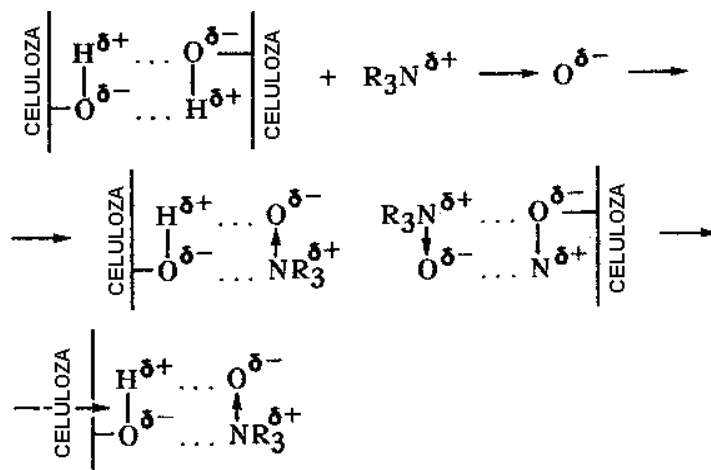
Na osnovu istraživanja Fink-a i saradnika <sup>80</sup> o rastvaranju celuloze, nastao je ternarni fazni dijagram sistema celuloza-NMMO-voda. Rastvorljivost celuloze u binarnoj mešavini NMMO-voda prikazana je na slici 3.3.



Slika 3.3 Fazni dijagram celuloza-NMMO-voda<sup>80</sup>

Prema ovom faznom dijagramu, postoji relativno malo područje gde se celuloza kompletno rastvara u visokokoncentrovanom NMMO. Na početku, nastaje zamućeni rastvor celuloze u mešavini NMMO-voda. Sastav ovog rastvora može biti odabran bilo gde na pravcu između sastava finalnog rastvora celuloze i tačke koja označava čistu vodu. Početni rastvor može biti razblažen do stepena da olakšava potpuno kvašenje i bubrenje celuloznih vlakana. Osim toga, takvo razblaženje dozvoljava rad na temperaturama na kojima se izbegava degradacija rastvarača. Kasnije, voda se ekstrahuje iz početnog rastvora pri smanjenom pritisku i povišenoj temperaturi do postizanja sastava rastvora u području kompletnog rastvaranja (sadržaj vode 13-15 %) pri čemu nastaje homogeni rastvor celuloze od koga se mogu oblikovati proizvodi. Pokazano je da je termičko ponašanje ternarnog sistema esencijalno određeno odnosom NMMO-voda. Iz ternarnog faznog dijagrama je vidljivo da postoji, za celulozu sa srednjim stepenom polimerizovanja (SP) na oko 100 °C, vrlo malo područje kompletnog rastvaranja. To područje je ograničeno kristalnom NMMO fazom na jednoj strani i binodalom za tečno-tečnu fazu na drugoj. Tako dobijeni homogeni celulozni rastvori mogu se brojnim postupcima oblikovanja koristiti za proizvodnju raznovrsnih celuloznih materijala izvanrednih svojstava<sup>80, 86</sup>.

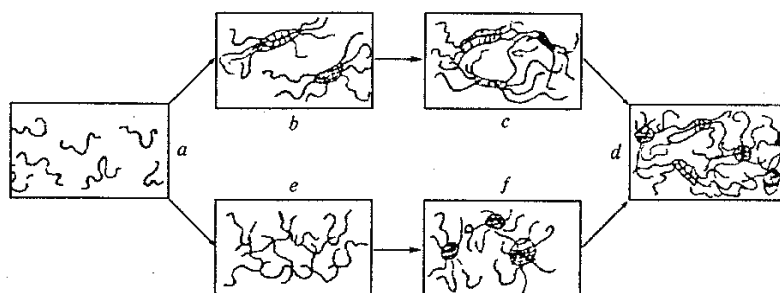
Mehanizam rastvaranja i struktura rastvora celuloza-NMMO još uvek nisu razjašnjeni u potpunosti. Najrasprostranjenija koncepcija koja omogućava da se objasni karakter interakcije različitih polarnih organskih rastvaračkih sistema sa celulozom predložena je od strane Philipp-a i saradnika<sup>92</sup>. Ideja te koncepcije predviđa postojanje, u rastvaračkom sistemu ili rastvoru, donorskih i akceptorskih centara koji su sposobni da reaguju sa atomima O i H hidroksilnih grupa celuloznih makromolekula. Intenzitet interakcije određen je donorskim i akceptorskim karakteristikama odgovarajućih centara. U molekulima amin-oksida donorski i akceptorski centri nalaze se u jednom molekulu<sup>92</sup> (slika 3.4).



Slika 3.4 Mehanizam rastvaranja celuloze u amin-oksidima <sup>92</sup>

Prvi stadijum interakcije NMMO sa celulozom je prodiranje molekula NMMO između kristalografskih ravni (101), pri čemu kiseonik iz molekula NMMO dolazi naspram hidroksilnih grupa celuloze, posebno primarne C(6)-OH, na rastojanju manjem od 0,3 nm, tj. na rastojanju potrebnom za obrazovanje vodonične veze. Za razliku od amina i NMMO sa visokim sadržajem vode, u molekulu monohidrata NMMO semipolarna veza N→O ima visoku elektrodonornost, što i dovodi do raskidanja intermolekulske vodonične veze u celulozi O(6)H - O(3')H i obrazovanja veza između O(6)H...O(8) i O(3')H...O(8) u sistemu celuloza-NMMO. Razaranjem intermolekulskih vodoničnih veza povećava se verovatnoća interakcije molekula NMMO sa hidroksilnim grupama vezanim intramolekulskim vodoničnim vezama O(2')H-O(6)H i O(5)-O(3')H. Visok stepen solvatacije inter- i intramolekulskih vodoničnih veza celuloze dovodi do prevođenja makromolekula celuloze u rastvor. To potvrđuje činjenica da molekuli celuloze u rastvoru NMMO imaju veliku kinetičku gipkost i nanosekundno vreme relaksacije. Kod NMMO kidanje sistema vodoničnih veza celuloze je, verovatno, prouzrokovano formiranjem kompleksa vodoničnih veza između rastvarača i hidroksilnih grupa celuloze <sup>83, 89</sup>.

Za postizanje modifikacija strukture i svojstava novih celuloznih materijala dobijenih od koncentrovanih rastvora sistema celuloza-NMMO-voda, neophodno je detaljno poznavanje sila interakcije prisutnih u rastvoru, fazno ponašanje celuloznih rastvora i konačno samo stanje rastvorene celuloze s mogućim uticajima rastvaračkog sistema. U rastvoru celuloza može, u zavisnosti od koncentracije, postojati u obliku (slika 3.5): a) individualnih molekula (u vrlo razblaženim rastvorima), b) izolovanih asocijata, c) asocijata sa prepletenim krajevima molekula, d) mreže prepletenih asocijata, f) idealne beskrajne mreže prepletenih molekula i e) beskrajne mreže prepletenih krajeva molekula zgusnutih područja <sup>93</sup>.



Slika 3.5 Šema mogućih molekulskih tvorevina u rastvorima celuloze po Schurz-u <sup>93</sup>

Posledica postojanja pomenutih različitih oblika je složenost reološkog ponašanja rastvora celuloze, kako u vodenim tako i u nevodenim rastvaračima. Reološka svojstva rastvora polimera koja određuju uslove njihove prerade u vlakna, bitno zavise od koncentracije polimera u rastvoru i prirode rastvarača, temperature, molekulske mase polimera, brzine i napona smicanja. Pored toga, jako je bitna i promena viskoznih svojstava polimernih sistema sa vremenom, imajući u vidu činjenicu da se mnogi od njih nalaze u stanju termodinamičke ravnoteže ili nisu stabilni (dolazi do destrukcije polimera). Razmatrano je reološko ponašanje i predložen matematički model reološkog ponašanja rastvora celuloze u NMMO <sup>78, 93</sup>.

Stanje rastvora je okarakterisano sa interakcijama polimer-rastvarač i zato treba uzeti u obzir, na jednoj strani, koncentraciju polimera, molarnu masu i strukturne karakteristike lanca kao što su konformacija, dimenzije i mobilnost i na drugoj specifične karakteristike rastvarača. Generalno, karakterizacija polimernih rastvora provodi se uglavnom reološkim ispitivanjima, metodama rasipanja svjetlosti, difrakcijom X-zraka, rasipanjem neutrona pod malim uglom, spektroskopskim metodama (NMR), ali i sedimentacijom, soničnim i dielektričnim merenjima <sup>86</sup>.

Ispitivanjem reoloških svojstava koncentrovanih rastvora celuloze u NMMO, sadržaj celuloze u rastvoru variran od 10-28 %, ustanovljeno je da se sa povećanjem sadržaja celuloze u rastvoru menjaju viskoelastična svojstva rastvora što dovodi do nestabilnosti tečenja. Pri formiranju visokokcentrovanih rastvora (sadržaj celuloze veći od 20 %) dolazi do naglog narušavanja stabilnosti obrazovanja strujnice. Sve ovo je povezano sa promenama nadmolekulske strukture i elastičnih svojstava rastvora. Povećanje koncentracije polimera može dovesti do bitnih promena viskoelastičnih karakteristika rastvora i stabilnosti obrazovanja strujnice pri formiranju. Pokazano je da su koncentrovani rastvori celuloze u NMMO tečno-kristalni. Anizotropija rastvora celuloze u NMMO zavisi od četiri međusobno povezana parametra: temperature rastvora, koja u principu mora biti ispod 90 °C; sadržaja vode u rastvoru; koncentracije celuloze u rastvoru koja mora biti veća od 20 % i stepena polimerizovanja celuloze <sup>6, 86, 89</sup>.

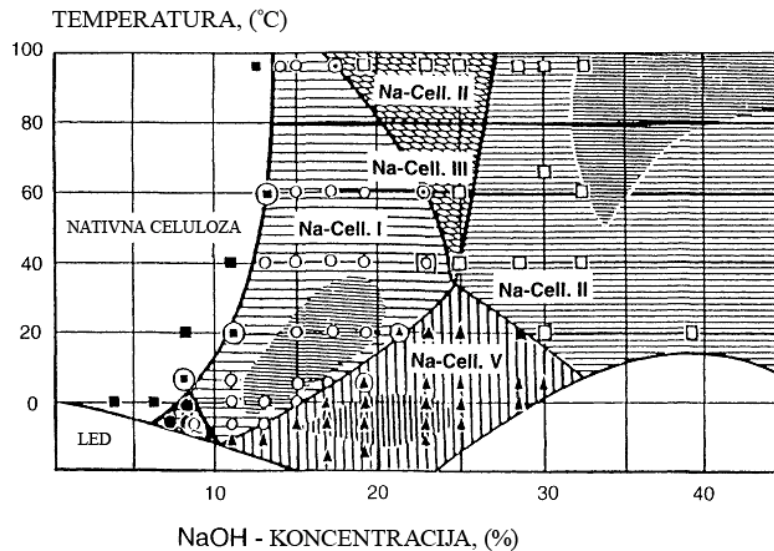
Sa povećanjem stepena polimerizovanja ili povećanjem koncentracije celuloze dolazi do porasta agregacije celuloznih lanaca u rastvoru. Ovakvo reološko ponašanje rastvora omogućava oblikovanje rastvora u vazдушnom sloju između mlaznice za ispređanje i taložne kupke u procesu ispređanja vlakana <sup>86</sup>.

### 3.3. Dejstvo alkalija na celulozu

Efekti obrade celuloze alkalijama zavise od vrste i koncentracije alkalija, kao i od kinetike reakcije i temperature na kojoj se ona izvodi. Uticaj NaOH na celulozu proučava se više od 150 godina i još uvek predstavlja aktuelnu temu u eksperimentalnom istraživanju i u teorijskim razmatranjima.

Slika 3.6 prikazuje fazni dijagram Na-celuloze u zavisnosti od koncentracije NaOH i temperature obrade, dok su u tabeli 3.1 date dimenzije kristalnih rešetki nastale Na-celuloze <sup>35, 94</sup>.





Slika 3.6 Fazni dijagram Na-celuloznih jedinjenja u zavisnosti od koncentracije NaOH i temperature obrade<sup>35, 94</sup>

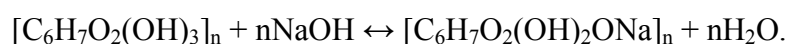
Tabela 3.1 Dimenzije kristalnih rešetki nastalih Na-celuloznih modifikacija<sup>94</sup>

Modifikacija	A (nm)	B(nm)	C (nm)	$\gamma$
Na-celuloza I	2,560	1,320	2,050	40°
Na-celuloza II	1,000	1,000	1,540	60°
Na-celuloza III	2,220	0,917	1,026	90°
Na-celuloza IV	1,003	0,998	1,030	52°
Na-celuloza V	1,395	1,395	1,530	41°40'
Celuloza I (za upoređivanje)	0,823	0,784	1,028	84°

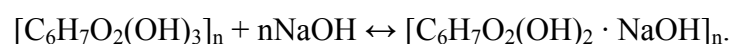
$c$  = osa vlakna

Razblaženi rastvori natrijum-hidroksida na sobnoj temperaturi ne izazivaju oštećenje celuloze. Povišenjem temperature na 130-140 °C, stvaraju se uslovi za aktivno delovanje vazdušnog kiseonika na celulozu a alkalna sredina samo ubrzava to dejstvo. Pri upotrebi koncentrovanih rastvora alkalija obrazuje se novo jedinjenje *alkaliceluloza*, koja sadrži 0,5-2, pa čak i tri mola alkalija po molu celuloze<sup>95</sup>.

U pogledu strukture alkaliceluloze nema još uvek jedinstvenog mišljenja. Jedna grupa istraživača smatra da se celuloza ponaša u reakcijama sa alkalijama kao alkohol i da sa jonom natrijuma obrazuje alkoholat, odnosno natrijum-celulozat, zamenom jona vodonika u hidroksilnoj grupi. U svakom slučaju alkaliceluloza je vrlo reaktivna i u mnogim reakcijama ponaša se kao natrijumova so celuloze, po šemi:



Mišljenje druge grupe istraživača je da se pri dejstvu alkalija na celulozu obrazuju molekulska ili adiciona jedinjenja, alkaliceluloza, po šemi:



Većina istraživača smatra da pri dejstvu natrijum-hidroksida koncentracije 12-18 % nastaje alkaliceleuloza sastava  $(C_6H_7O_5)_2 \cdot NaOH$  ili  $(C_6H_{10}O_5) \cdot C_6H_9O_4ONa$ , a pri povećanju koncentracije NaOH na 20-40 % dobija se jedinjenje  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$  ili  $C_6H_{10}O \cdot ONa$ . Alkaliceleuloza je veoma nepostojano jedinjenje. Ona pri obradi vodom lako hidrolizuje uz obrazovanje celuloze koja se ipak razlikuje od polazne celuloze po fizičko-hemijskim svojstvima i strukturi i zbog toga je dobila naziv celulozni hidrat.

Fizičko-hemijski procesi koji se odigravaju prilikom dejstva alkalija na celulozu su posledica intenzivnog bubrenja i delimičnog rastvaranja niskomolekulskih frakcija celuloze. Spoljašnja manifestacija reakcije između NaOH i celuloze i njenog strukturnog pretvaranja je 4-10-ostruko bubrenje uzoraka celuloze pri njenom potapanju u vodene rastvore natrijum-hidroksida. Osnovni uzrok bubrenja je hemijska reakcija kao i promena hemijskog potencijala usled razlike energetske stanja celuloze i alkaliceleuloze. Energetske promene vezane su za promenu u kristalnoj rešetki. Takođe i toplota hidratacije ima određeni uticaj na taj proces<sup>95</sup>.

Ispitivanja su pokazala da pod dejstvom alkalija koncentracije do 10 % molekuli NaOH prvo prodiru u amorfna područja celuloze i dolazi do intermicelnog bubrenja, zatim do oko 18 % NaOH sledi prodiranje alkalija u kristalna područja i dolazi do intramicelnog bubrenja. Pri koncentracijama preko 30 % dolazi do skupljanja vlakna<sup>62</sup>. Zavisnost bubrenja celuloze od temperature rastvora natrijum-hidroksida uspešno su ispitivali Mogilevski i saradnici<sup>96</sup> pri razradi postupka dobijanja viskoze, gde je istovremeno izvođeno mercerizovanje, ksantogenovanje i rastvaranje ksantogenata.

Pored hemijske reakcije pri bubrenju celuloze u alkalijama, veoma je važna količina tečnosti koju ona upije kapilaranim putem. Suštinska aktivacija celuloze alkalijama, svodi se u prvom redu na povećanje kapilarnog sistema (povećanje razmera bubrenja i razmicanje zbijenih kapilara pri sušenju) i u drugom slučaju dovodi do rastvaranja monolitnih filmova, koji su obrazovani ranije iz niskomolekulskih frakcija celuloze, a pokrivaju kapilare. Uloga kapilarnih sila u tom procesu može se proceniti ako se ima u vidu da je u alkaliceleulozi hemijski vezano 58 % supstance u obliku  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$ . Čak i ako se uzme da se zajedno sa molekulima NaOH zadržava i 10 molekula hidratne vode tada bi bez učešća kapilarno vezane vode stepen bubrenja imao maksimalnu vrednost oko 170 %. Kapilarno usisavanje zavisi od površinskog napona i dimenzija pora<sup>95</sup>.

Obrada celuloze alkalijama poznata je pod nazivom mercerizovanje. Naziv je vezan za ime Mercera, istraživača i izumitelja ovog postupka. Mercer je još 1851. godine utvrdio da obrada pamuka alkalijama uz naknadno ispiranje izaziva pojavu skupljanja vlakana i tkanina, povećanje njihove jačine, adsorpcije bojila i povećanje fizičke kompaktnosti materijala. Pri tome se povećava sjaj vlakana i tkanina.

Promena fizičkih karakteristika kao i mogućnost lakšeg bojenja celuloznih vlakana podvrgnutih ovakvom tretmanu objašnjava se promenom prostornog rasporeda pojedinih elemenata kristalne rešetke native celuloze i stepena njene kristalnosti. Smatra se da u ovim slučajevima dolazi do izmene torzionih uglova na glikozidnim vezama, kao i rastojanja između pojedinih makromolekulskih lanaca celuloze. Saglasno ovoj pojavi, omogućena je lakša penetracija molekula agenasa za bojenje, oplemenjivanje i doradu<sup>3</sup>.

Opisane izmene izazvane su, ne samo prostim bubrenjem vlakana (sorpcijom vode i alkalija) uz istovremenu relaksaciju unutrašnjih naprezanja, već dubokim faznim preobražajima nepovratnih prelaza celuloze I u celulozu II. Postojeći preobražaji celuloze javljaju se usled prodora alkalija između ravni 1-0-1 kristalografske rešetke native celuloze<sup>35</sup>, što uslovljava uvećanje rastojanja između ovih ravni. Potpunim uklanjanjem jona natrijuma iz kristalne rešetke obrađene celuloze, dolazi do kontrakcije u upravnom smeru. Nakon ovog tretmana, rešetka celuloze I se

transformiše, a kao posledica drugačijih međuravanskih rastojanja obrazuje se nova kristalografska rešetka celuloze II. Takođe, svojstva same kristalne rešetke celuloze I, kao što je izostajanje vodoničnog vezivanja između susednih slojeva, koji sadrže vodonično vezane paralelne lance celuloze, od suštinskog su značaja za mogućnost ostvarivanja ovakvih transformacija<sup>83</sup>. Koncentracija alkalija pri kojoj dolazi do ovog prelaza leži u granicama od 10 do 14 %, a zavisi i od tipa polazne celuloze<sup>82, 91</sup>. Ovim postupkom dobija se tzv. regenerisana celuloza, čija se kristalna rešetka definiše jediničnom ćelijom celuloze II, koja se po fizičko-hemijskim svojstvima i strukturi razlikuje od polazne celuloze.

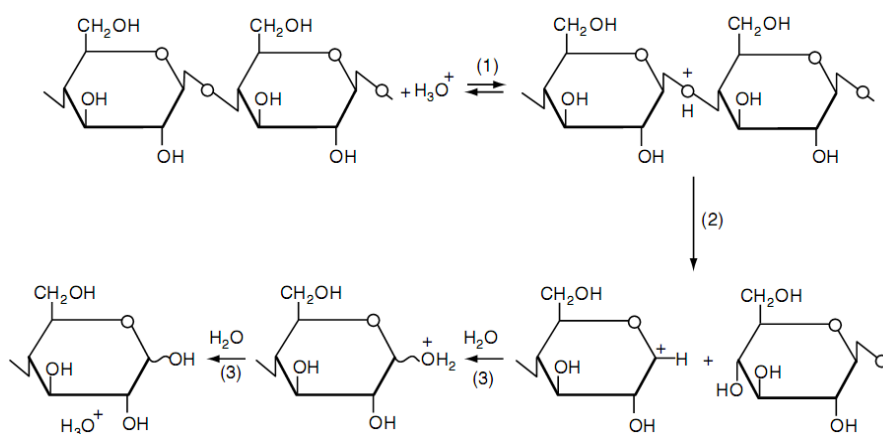
Postoji veliki broj metoda za registrovanje ovog strukturnog preobražaja, neke od njih su: rendgenografija, IR spektroskopija, metode zasnovane na sorpciji i sposobnosti zadržavanja vode, sorpciji vodene pare i joda, bubrenje u vodi i brzina kvašenja, koje takođe trpe osetne promene u oblasti koncentracija NaOH od 10-12 %<sup>95</sup>.

### 3.4. Dejstvo kiselina na celulozu

Celulozna vlakna su nepostojana prema vodenim rastvorima kiselina i kiselih soli zbog toga što oni uzrokuju hidrolizu glikozidne veze. Dejstvo kiselina na celulozu zavisi od njihove prirode, koncentracije, temperature i vremena obrade. Polazeći od intenziteta hidrolitičke aktivnosti kiseline se mogu svrstati u sledeći niz: borna < sirćetna < mravlja < oksalna < fosforna < sumporna < azotna < sosa kiselina. Brzina hidrolize raste sa povišenjem temperature, povećanjem vremena dejstva agenasa na celulozu, povećanjem koncentracije kiseline i proporcionalna je koncentraciji  $H^+$  jona (tačnije  $H_3O^+$ ), koji se adira na glikozidni kiseonik<sup>62</sup>.

Reakcija hidrolize celuloze pripada grupi topohemijskih reakcija pri kojima kiselina najpre deluje na površinske slojeve vlakana, a zatim na unutrašnje. Ako se obrati pažnja na nadmolekulsku strukturu vlakna, onda je jasno da u njegovoj unutrašnjosti reakcija otpočinje prvo u amorfim područjima. Glikozidne veze u kristalnim područjima su manje pristupačne jonima  $H_3O^+$ , te se nakon hidrolize nesređenih područja brzina hidrolize naglo smanjuje.

Pri raskidanju svake glikozidne veze nastaju dva makromolekula, a redukujuća sposobnost celuloze se udvostručava, jer se na kraju svakog molekula nalazi hemiacetalna grupa koja lako prelazi u aldehidnu grupu tj. u redukujući oblik. Hidrolitička destrukcija celuloze odigrava se po mehanizmu prikazanom na slici 3.7 Najpre dolazi do protonovanja kiseonika glikozidne veze uz obrazovanje oksonijum jona (1). Zatim oksonijum jon disosuje, glikozidna veza se kida i obrazuje glukozil katjon (2). Potom glukozil katjon reaguje sa vodom (3)<sup>46</sup>.



Slika 3.7 Raskidanje glikozidne veze usled hidrolize celuloze u kiseljoj sredini<sup>46</sup>

Dobijena aldehidna grupa je sposobna da iz Felingovog rastvora (alkalni rastvor kuprioksida, CuO) redukuje  $\text{Cu}^{2+}$  u  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -crvenkasto mrki talog), što se koristi za kvantitativno određivanje stepena oštećenosti celuloze. To se izražava tzv. bakrovim brojem, koji predstavlja broj miligrama bakra koji se redukuje sa 100 g suve celuloze. Količina redukovanog bakra ukazuje na stepen degradacije celuloze usled stvaranja aldehidnih grupa. Kvantitativna mera degradacije hidroceluloze jeste i njena delimična rastvorljivost u razblaženim alkalijama. Vizuelnim karakterisanjem zapaža se promena boje hidroceluloze u odnosu na neoštećenu celulozu<sup>4</sup>.

Poznavajući strukturu celuloze, jasno je da produkt ove reakcije nije jedna vrsta jedinjenja, već smeša kompleksnog sadržaja. U nastaloj smeši nalazi se nepromenjeni oblik celuloze kao i produkti različitog stepena destrukcije, pa samim tim i različitog stepena polimerizovanja. Smeša koja sadrži ovakve proizvode naziva se *hidroceluloza*. Hidroceluloza, u poređenju sa potpuno neoštećenom celulozom, zbog svoje strukture i sastava, pokazuje povišenu redukcionu sposobnost i povišenu rastvorljivost u alkalnim rastvorima, a smanjenu viskoznost njenih bakaramonijačnih rastvora i manju prekidnu jačinu. Pri velikom stepenu oštećenja kiselinama, vlakna postaju krta i posle sušenja lako se pretvaraju u prah. Ovako ponašanje hidroceluloze je iskorišćeno u procesu karbonizovanja vune i vunениh proizvoda kojim se oni oslobađaju biljnih primesa i čička<sup>62</sup>.

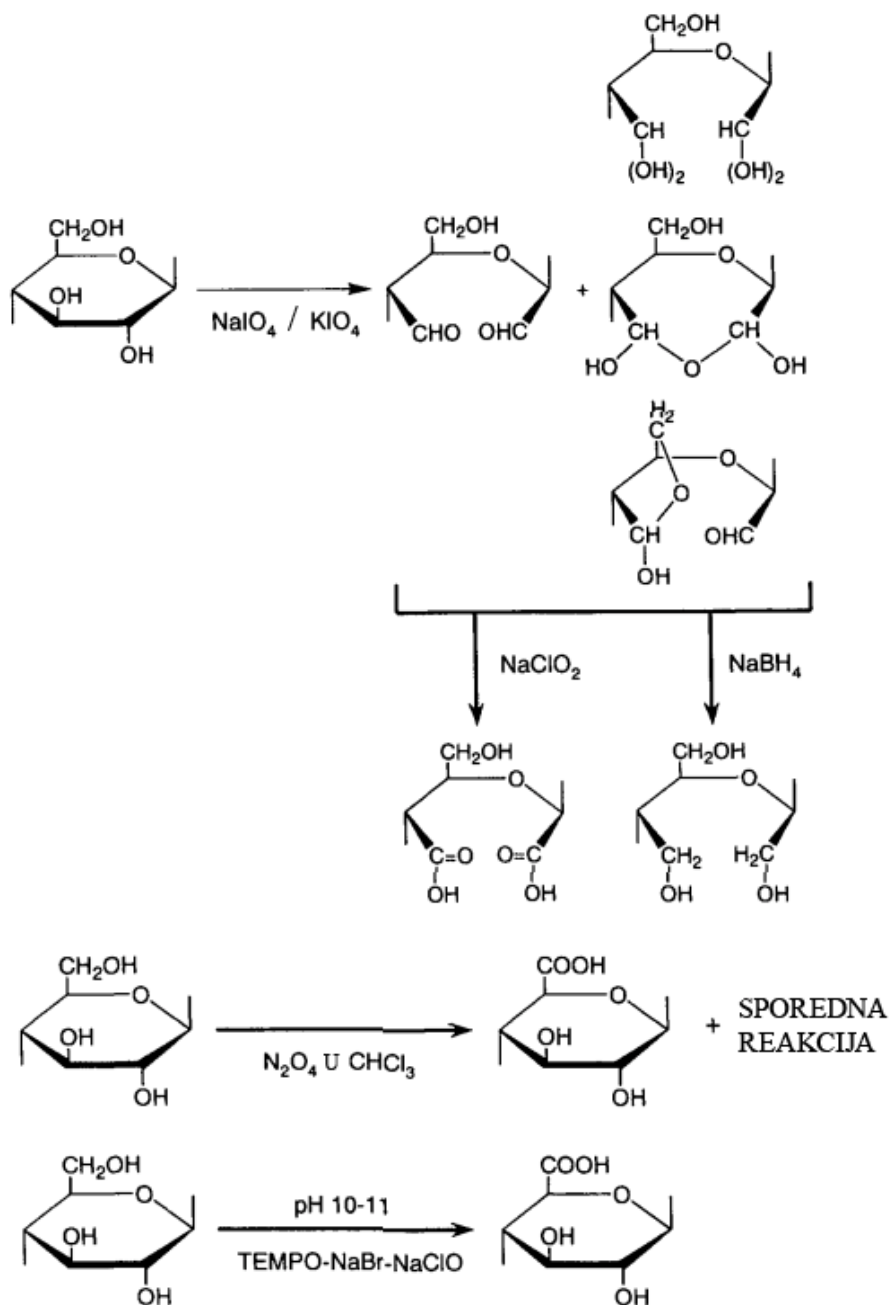
Pored reakcija OH grupa-eterifikovanje (metil-celuloza, etil-celuloza, karboksimetil-celuloza) i esterifikovanje (acetil-celuloza, nitroceluloza) i raskidanja glikozidne veze (hidroliza) druge mogućnosti hemijske transformacije makromolekula celuloze su praćene velikim strukturnim promenama makromolekula, kao što je to slučaj kod oksidacije<sup>95</sup>.

### 3.5. Dejstvo oksidacionih sredstava na celulozu

Mehanizam delovanja oksidacionih sredstava sličan je hidrolizi celuloze pod uticajem kiselina. Kao i proces hidrolize tako je i proces oksidacije celuloze tipična topohemijska reakcija, dok dobijeni krajnji produkt oksidacije, *oksiceluloza*, predstavlja heterogenu kompleksnu smešu makromolekula oksidisanih do različitih stepena, pri čemu su u najvećem stepenu oksidisana područja na površini vlakana. Razlika između hidroceluloze i oksiceluloze je u tome što poslednja sadrži karboksilne grupe. Oksiceluloza u poređenju sa neoštećenom celulozom ima manju jačinu, manja je viskoznost njenih rastvora a povećana redukciona sposobnost i rastvorljivost u alkalnim rastvorima<sup>97</sup>.

Podložnost celuloznih makromolekula prema oksidaciji potiče od osetljivosti njihovih hidroksilnih grupa na oksidaciona sredstva. U procesu oksidacije celuloze, zavisno od vrste oksidacionog sredstva i uslova u kojima se ovaj proces odvija, u reakciji učestvuju različite funkcionalne grupe celuloze<sup>1</sup>.

Zbirna šema procesa oksidacije prikazana je na slici 3.8<sup>98</sup>.

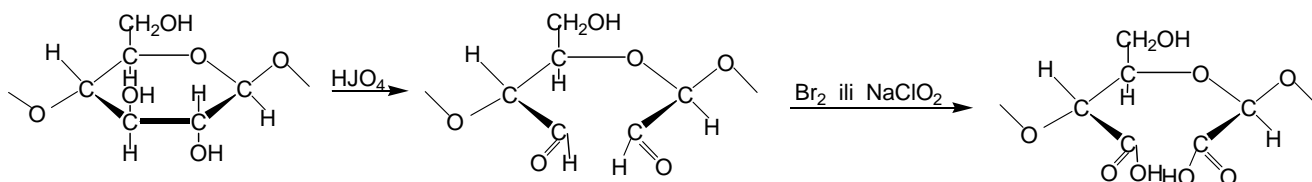


Slika 3.8 Šema procesa oksidacije celuloze<sup>98</sup>

U većini slučajeva pri dejstvu oksidacionih sredstava na celulozu dolazi do istovremene oksidacije, kako primarnih, tako i sekundarnih hidroksilnih grupa, na raznim atomima piranoznog prstena duž makromolekula, odnosno nastupa tzv. *neselektivna* oksidacija celuloze. Odnos karbonilnih i karboksilnih grupa u produktima oksidacije celuloze zavisi od uslova izvođenja procesa, pre svega od pH sredine, temperature, vrste oksidanta i njegove koncentracije. Proces oksidacione destrukcije celuloze završava se kidanjem glikozidnih veza i depolimerizovanjem makromolekula<sup>95, 99</sup>.

Pored navedenog tipa oksidacije celuloze postoje sredstva koja oksidišu hidroksilne grupe na određenim ugljenikovim atomima uz obrazovanje produkata oksidacije koji sadrže samo jedan tip funkcionalnih grupa. U tom slučaju se govori o *selektivnoj* oksidaciji celuloze. Ona se može obaviti po dva osnovna mehanizma:

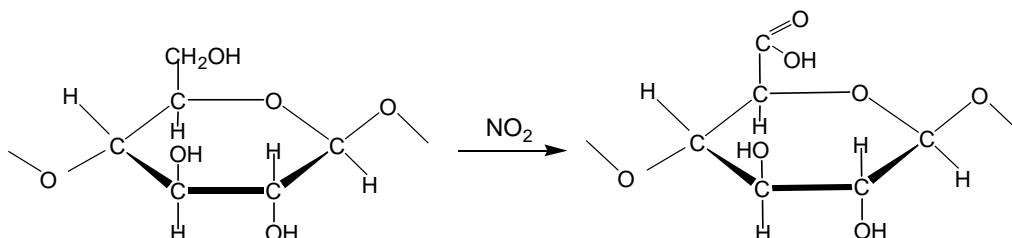
✦ dejstvom vodenih rastvora jodne kiseline i njenih soli ili rastvora olovo-tetra-acetata i sličnih rastvora dolazi do istovremene oksidacije obe sekundarne hidroksilne grupe do aldehidnih, što je praćeno otvaranjem piranoznog prstena oksidisanog dela makromolekula celuloze. Naknadnom obradom produkata oksidacije natrijum-hloritom ili bromom aldehidne grupe se oksidišu do karboksilnih (slika 3.9) <sup>100</sup>.



**Slika 3.9** Perjodatna oksidacija sekundarnih hidroksilnih grupa <sup>100</sup>

Prevođenje sekundarnih hidroksilnih grupa do aldehidnih metaperjodatnom oksidacijom ( $\text{NaIO}_4$ ) dosta se koristi u istraživačkoj praksi i uobičajena je metoda kojom se celuloza aktivira za provođenje daljih reakcija.

✦ dejstvom azot-dioksida na celulozu dolazi do oksidacije primarnih hidroksilnih grupa i nastanka karboksilnih grupa <sup>101</sup>, kao što je prikazano na slici 3.10.



**Slika 3.10** Oksidacija celuloze azot-dioksidom <sup>101</sup>

U poslednje vreme TEMPO-oksidacija, tj. sistem TEMPO/ $\text{NaOCl}$ / $\text{NaBr}$  je kao selektivnija, brža i bolje kontrolisana metoda <sup>102</sup> u poređenju sa tradicionalnom procedurom <sup>101</sup>, postala veoma značajna za prevođenje primarnih alkoholnih grupa u oligo- i polisaharidima u odgovarajuće aldehidne i karboksilne grupe.

S obzirom da je u eksperimentalnom radu u okviru ove doktorske disertacije na celulozna vlakna primenjena upravo TEMPO-oksidacija, ovom tipu oksidacije posvećena je posebna pažnja i detaljni pregled njene primene i karakteristika dat je u poglavlju 4.

## 4. TEMPO-oksidacija

U skorije vreme, katalitička oksidacija ugljenih hidrata upotrebom 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikala, poznatog kao TEMPO radikal, postala je jedna od metoda koja najviše obećava u procesu konverzije polisaharida u odgovarajuće poliuronske kiseline. Za oksidaciju koja je katalizovana TEMPO radikalom uobičajen je naziv TEMPO-oksidacija.

Metoda je pogodna za selektivnu oksidaciju primarnih hidroksilnih grupa u aldehidne i/ili karboksilne grupe. TEMPO-oksidacija je veoma efikasna u procesu konverzije polisaharida velike molekulske mase. Ostale prednosti vezane za proces TEMPO-oksidacije su:

- ⦿ velika brzina reakcije i visok prinos,
- ⦿ velika selektivnost,
- ⦿ kataliza procesa,
- ⦿ umerena degradacija polisaharida za vreme procesa oksidacije.

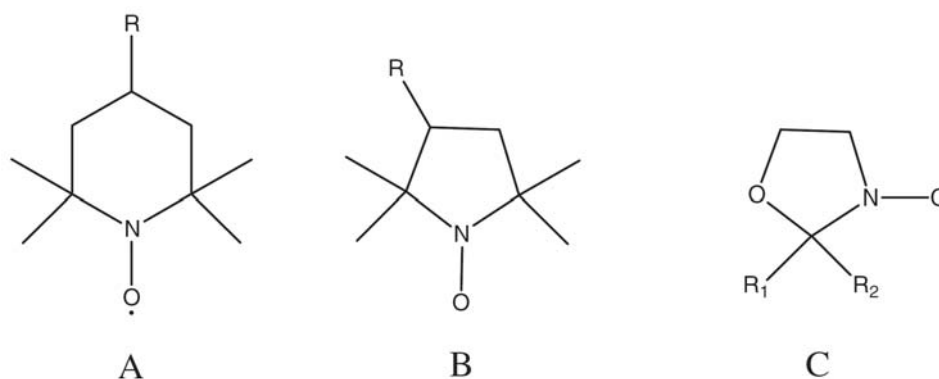
Prednosti koje pruža TEMPO-oksidacija su ogromne i stavljaju u senku nedostatke u pogledu relativno visoke cene i uticaja ove oksidacije na životnu sredinu. Nepovoljne uticaje na životnu sredinu, koje može prouzrokovati upotreba reagenasa natrijum-hipohlorita i natrijum-bromida, neophodno je rešavati u skladu sa današnjim ekološkim standardima. Za rešavanje pomenutih problema sve uspešnije se primenjuju brojni postupci koji se generalno mogu klasifikovati na fizičke, hemijske, elektrohemijske i biološke.

Najveća opravdanost primene TEMPO-oksidacije je mogućnost dobijanja novih polimera na bazi oksidisanih polisaharida koji imaju poboljšana svojstva. Novi polimeri sa specifičnim svojstvima mogu da se upotrebljavaju kao finalni proizvodi ili mogu da se koriste kao polazni materijali za dobijanje širokog spektra proizvoda<sup>103</sup>.

S obzirom da je predmet rada ove disertacije uticaj TEMPO-oksidacije na prirodna (pamuk i konoplja) i hemijska (liocel) celulozna vlakna, da bi se što bolje razumela ova problematika, u ovom poglavlju opisane su karakteristike TEMPO radikala i procesa TEMPO-oksidacije. Detaljno su opisani sinteza, hemijska struktura i redoks karakteristike TEMPO radikala i prikazan je literaturni pregled primene TEMPO-oksidacije na različitim supstratima (alkohola, mono-, di-, oligo- i polisaharida). Posebna pažnja posvećena je TEMPO-oksidaciji na celuloznom supstratu.

### 4.1. Sinteze cikličnih nitroksil radikala

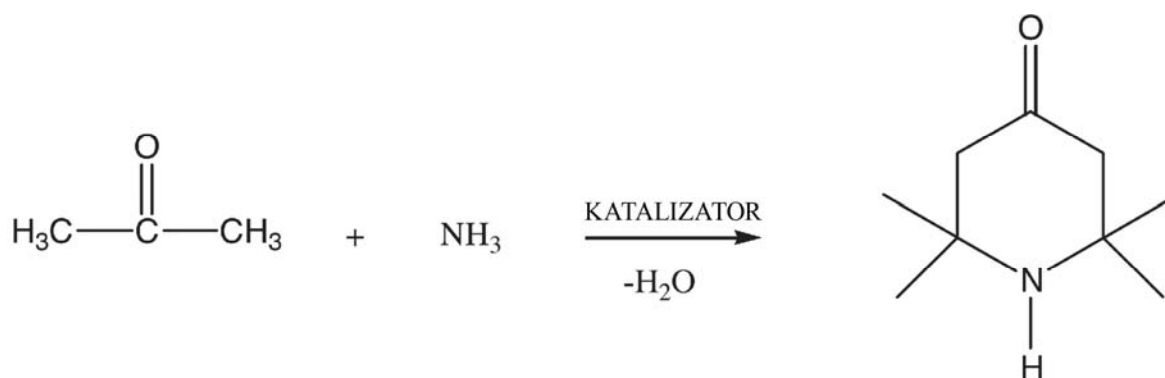
Od pojave prvih nitroksil radikala u literaturi, pre oko stotinu godina, do danas sintetizovan je ogroman broj različitih nitroksil radikala. Uprkos velikom broju studija o različitim klasama nitroksila, ova grupa jedinjenja postala je veoma interesantna nakon otkrića cikličnih, nekonjugovanih nitroksila kao što su 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil (A), 2,2,5,5-tetrametilpiperidin-N-oksil (B) i 4,4-dimetiloksazolidin-N-oksil (C), koje prikazuje slika 4.1<sup>103</sup>.



**Slika 4.1** Primeri cikličnih nitroksila: A: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil, B: 2,2,5,5-tetrametilpirolidin-N-oksil i C: 4,4-dimetiloksazolidin-N-oksil <sup>103</sup>

Najjednostavniji radikal ove klase 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil, poznatiji kao TEMPO, predstavlja prvi stabilni nekonjugovani radikal koji je sintetizovan 1960. godine, zahvaljujući radu naučnika Lebedev-a i Kazarnovskii-og <sup>104</sup>. Od sredine 90-ih godina dvadesetog veka, za oksidaciju organskih supstrata skoro isključivo se primenjuje komercijalno raspoloživ TEMPO radikal i neki njegovi 4-supstituisani derivati <sup>105</sup>. Konjugovani organski nitroksil radikali ne koriste se za oksidaciju organskih jedinjenja, tako da njihova struktura ovde neće biti razmatrana.

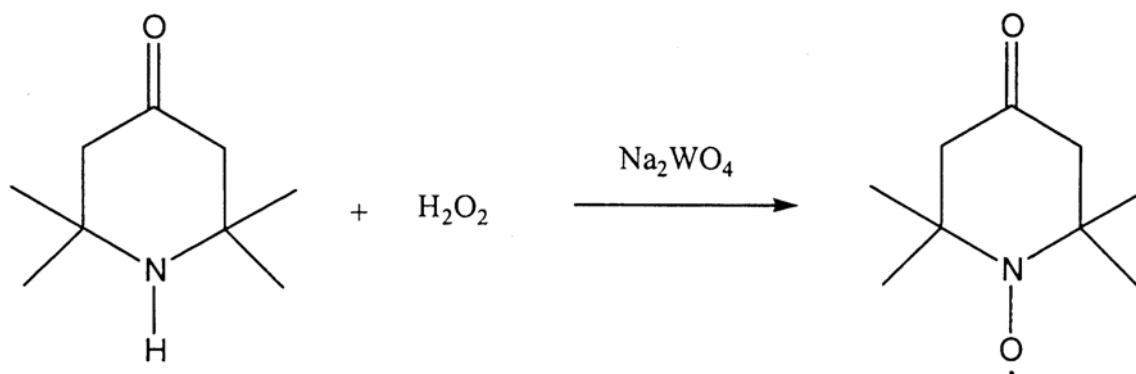
Nekonjugovani stabilni organski nitroksil radikali dobijaju se potpunom  $\alpha$ -supstitucijom piperidin-1-oksil radikala. U literaturi su opisani brojni različiti postupci sinteze nitroksil radikala, koji uključuju procese oksidacije amina, hidroksilamina, nitrona i nitrozoamina u odgovarajuće nitroksile <sup>105, 106, 107</sup>. Ipak, u ogromnom broju studija, u cilju dobijanja cikličnih nitroksil derivata iz reda piperidina, kao zajednički prekursor, tj. polazno jedinjenje poslužio je 4-okso-2,2,6,6-tetrametilpiperidin (triacetonamin) <sup>103</sup>. Najpogodniji način da se dobije jedinjenje triacetonamin je aldolna kondenzacija acetona i amonijaka u prisustvu odgovarajućeg katalizatora <sup>108</sup> (slika 4.2).



**Slika 4.2** Sintaza triacetonamina aldolnom kondenzacijom acetona i amonijaka <sup>108</sup>

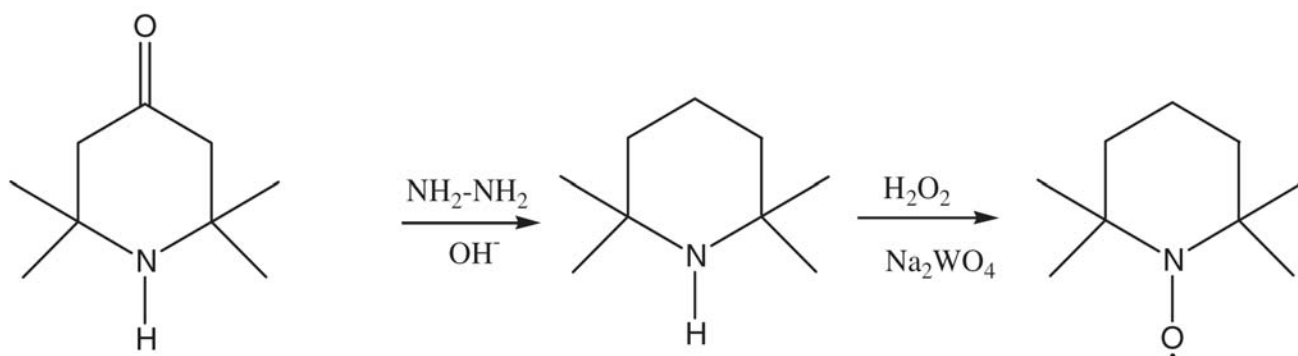
Konverziju triacetonamina i njihovih derivata u odgovarajuće nitroksil derivate moguće je izvesti upotrebom različitih vrsta reagenasa. Najpogodnija metoda koja se najčešće i primenjuje je oksidacija sa vodonik-peroksidom uz katalizator natrijum-volfram-oksid <sup>108</sup> (slika 4.3). Ova reakcija se brzo odvija, a karakterišu je velika selektivnost i visok prinos (98 %). Otkriven je i proces oksidacije amina pomoću vodonik-peroksida u prisustvu titanijum-dioksida ili titanijum-silikata <sup>109</sup>.





**Slika 4.3** Oksidacija triacetonaamina do 4-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksila pomoću natrijum-volfram-oksida i vodonik-peroksida <sup>108</sup>

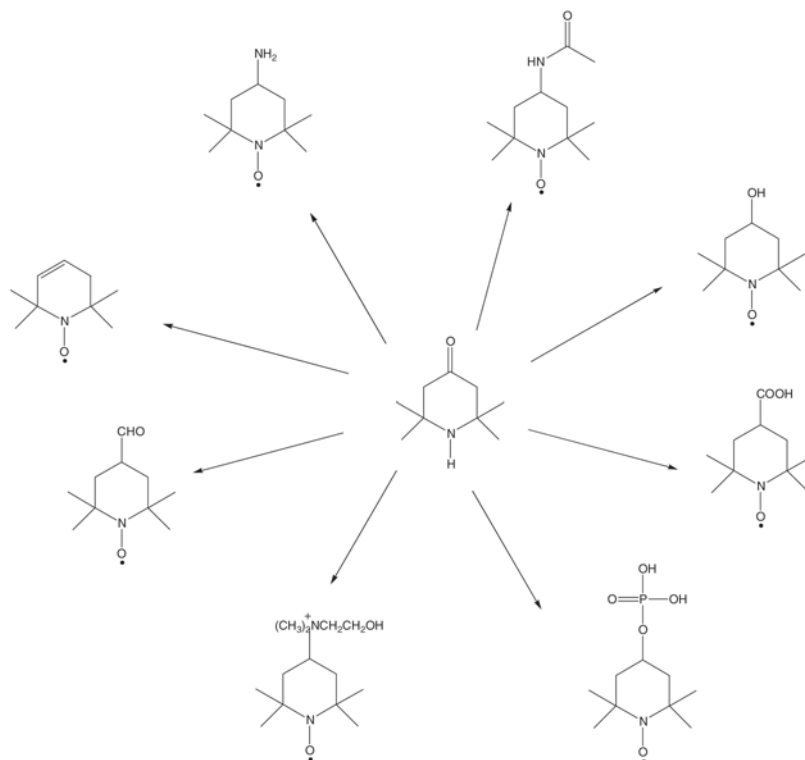
Sinteza TEMPO radikala uključuje korak redukcije triacetonaamina do 2,2,6,6-tetrametilpiperidina koji procesom oksidacije prelazi u TEMPO. Reduktivni korak može da se ostvari po Wolf-Kishner-ovom postupku, što prikazuje slika 4.4 <sup>110</sup>.



**Slika 4.4** Sinteza TEMPO radikala <sup>110</sup>

Za industrijsku primenu mogu da se koriste i drugi postupci redukcije, na primer: hidrogenizacija, dehidratacija i ostali hidrogenizacioni koraci. Vezano za ove procese, izazov predstavlja postizanje direktne redukcije u jednom koraku.

Mnogi derivati iz serije piperidina sa različitim supstutentima na pozicijama 2, 3 i 4, proizvedeni su tokom niza godina <sup>111, 112, 113</sup>. Slika 4.5 predstavlja neke 4-supstutuisane 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikale, koji su sintetizovani iz triacetonaamina, sa odgovarajućim funkcionalnim grupama. Uvođenje funkcionalnih grupa ima veliki uticaj na fizičke karakteristike, kao što su tačka topljenja, polarnost, rastvorljivost u različitim rastvaračima i kompatibilnost sa biološkim makromolekulima. Toksičnost TEMPO radikala i ostalih nitroksil derivata još uvek se ispituje <sup>103</sup>.



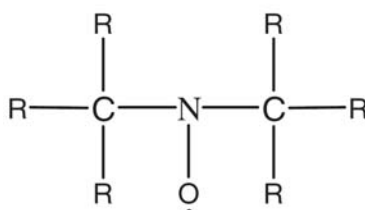
**Slika 4.5** 4-supstituisani TEMPO derivati dobijeni iz triacetonamina <sup>111, 112, 113</sup>

Kada se jednom sintetiše supstituisani stabilni nitroksil može da pretrpi veliki broj različitih reakcija bez učešća nesparenog elektrona. Nitroksil jedinjenja i njihovi derivati su veoma korisni u različitim oblastima primene usled njihove izuzetne stabilnosti i inertnosti.

U ranim šezdesetim godinama dvadesetog veka, nitroksil jedinjenja uglavnom su se primenjivala kao antioksidanti i kao inhibitori sistema lančanog procesa polimerizacije. Danas, pored značajne upotrebe ovih jedinjenja kao oksidanata u organskim sintezama, a naročito u procesima oksidacije ugljenih hidrata, ostale primene nitroksil radikala obuhvataju stabilizaciju protiv zapaljivosti, zaštitu useva i stabilizaciju olefina u procesima polimerizacije. Od svih nitroksila daleko najkorišćeniji u brojnim oksidacionim procesima je 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil radikal (TEMPO) <sup>103</sup>.

## 4.2. Hemijska struktura i redoks karakteristike TEMPO radikala

TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) i njemu slična jedinjenja, pripadaju klasi organskih jedinjenja koja se označavaju kao *nitroksil radikali*. Ova jedinjenja su sekundarni amini oksida azota, čija je uopštena struktura prikazana na slici 4.6



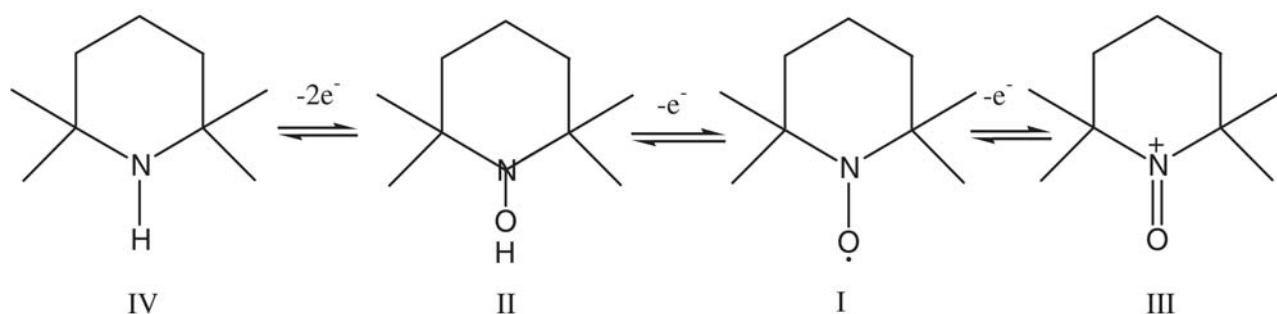
**Slika 4.6** Uopštena struktura nitroksil radikala

Nitroksil radikali sadrže N,N-disupstituisanu NO-grupu sa jednim elektronom. Supstituent može biti organskog ili neorganskog porekla. Nesporeni elektron je delokalizovan između atoma azota i atoma kiseonika, a procenjeno je da energija NO-veze iznosi 420 kJ/mol, što približno odgovara energiji jedne i po veze.

Najuočljivija karakteristika mnogih nitroksil radikala je njihova velika ili čak ekstremna stabilnost prema dimerizaciji ili dekompoziciji i inertnost prema organskim molekulima <sup>114</sup>.

Termin "stabilni radikali" takođe je relativan. Ovaj termin se koristi u smislu stabilnosti radikala prema vazduhu i vlazi pri standardnim uslovima. Čist radikal može da se skladišti i koristiti u laboratoriji bez posebnih mera predostrožnosti, kao i većina ostalih komercijalno raspoloživih organskih hemikalija. Ipak, njihova stabilnost uveliko zavisi od strukture radikal jedinjenja, a naročito od prirode supstituenta vezanog za atom neposredno do nitroksil grupe <sup>105</sup>.

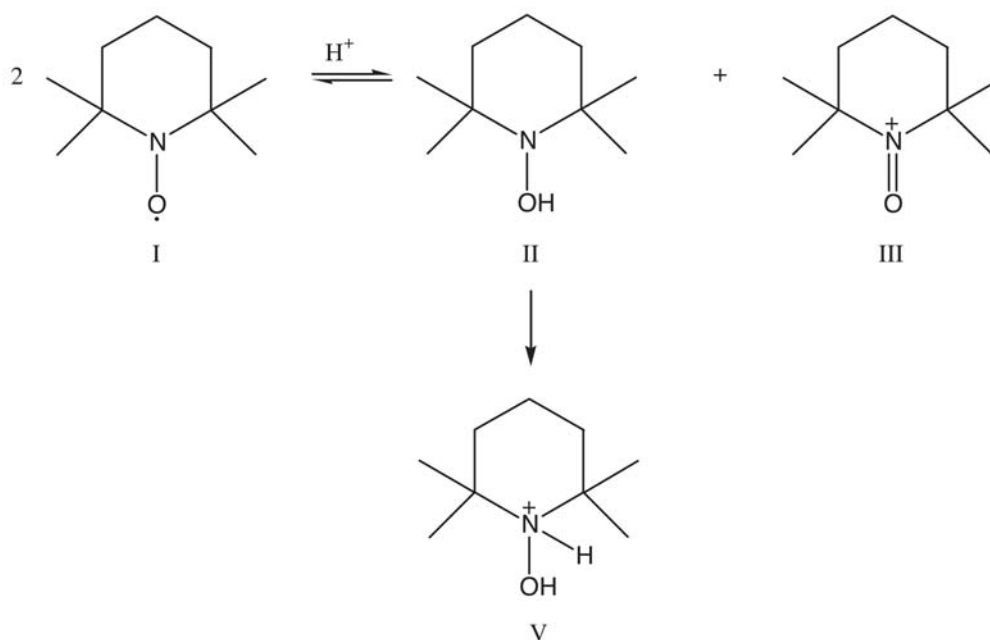
Procesi oksidacije i redukcije nitroksil radikala zasnivaju se na transferu nesporenog elektrona koji ova jedinjenja imaju u svojoj strukturi. Redukciju cikličnih radikala na bazi piperidina prikazuje slika 4.7. Redukcija radikala sa umerenim redukcionim sredstvima, kao što su npr.: hidrazin, askorbinska kiselina i tioli, daje hidroksilamine (II); dok redukcija sa jačim redukcionim sredstvima, npr.: nikal i vodonik kao i natrijum-borohidrid, daje amine (IV) <sup>107, 115</sup>. Oksidacijom nitroksil radikala dobijaju se odgovarajući nitrozonijum joni, tj. oksoamonijum soli (III).



**Slika 4.7** TEMPO (I) i odgovarajući članovi redoks serije amina: hidroksilamin (II), nitrozonijum jon (oksoamonijum so) (III) i amin (IV) <sup>103</sup>

Atom vodonika koji je vezan za  $\alpha$ -C atom predstavlja izvor nestabilnosti, koji često uzrokuje disproporcionisanje radikala, proizvodeći nitrozonijum jon (III) i N-hidroksilamin (II) koji se u kiseljoj sredini protonuje (V).

Reakcija je katalizovana kiselinom, a ravnoteža reakcije je pomerana u desno (II) usled protonovanja pri niskim vrednostima pH (pH < 2). Brzina ove reakcije dekompozicije u velikoj meri zavisi od stepena supstitucije i vrste rastvarača, dok stabilnost čistih nitrozonijum soli zavisi od strukture anjona. Manje stabilne soli izmenom anjona mogu da pređu u stabilnije. Iznad vrednosti pH > 3, dolazi do brzog *syn* proporcionisanja između oksoamonijum soli i hidroksilamina i nastaju dva nitroksil radikala, suprotno disproporcionisanju <sup>116</sup> (slika 4.8).



**Slika 4.8** Disproporcionisanje TEMPO radikala u kiseloj sredini do nitrozonijum jona (III) i protonovanog hidroksilamina (V) <sup>116</sup>

Priprema oksoamonijum soli (III) za primenu u procesima oksidacije može da se izvrši na dva načina. Prvi način je sintetizovanje oksoamonijum soli nezavisno od reakcione smeše, a drugi način je njihova *in situ* priprema u samoj reakcionoj smeši. U zavisnosti od toga na koji se način oksoamonijum soli primenjuju u procesu oksidacije, moguće je razlikovati oksidaciju sa oksoamonijum solima koje su sintetizovane odvojeno od reakcione smeše (oksoamonijum soli se koriste u stehiometrijskim količinama u odnosu na supstrat) i *in situ* oksidaciju. Pored navedenih načina oksidacije, TEMPO-oksிடaciju je moguće izvoditi i na druge načine, npr., pomoću enzima, elektrohemijjski i pomoću imobilisanih TEMPO-derivata, o čemu se detaljnije govori u poglavlju 4.8 <sup>103, 105</sup>.

### 4.3. Oksidacija sa oksoamonijum solima koje su sintetizovane odvojeno od reakcione smeše

Oksoamonijum soli su veoma reaktivne i uglavnom ih je teško izolovati. Njihovo izolovanje može da se izbegne pripremom rastvora oksoamonijum soli koji mogu direktno da se koriste. Generalno, nitrozonijum soli u rastvorima stabilnije su od čistih jedinjenja od kojih se dobijaju. Oksoamonijum soli mogu da se sintetišu nezavisno (odvojeno) od reakcione smeše. U tom slučaju potrebna je najmanje stehiometrijska količina radikala u odnosu na količinu supstrata koji se oksidiše. Oksoamonijum soli mogu da se pripremaju oksidacijom odgovarajućih nitroksil radikala sa hlorom ili bromom, što je opisano u nekoliko studija. Pregled starije literature dali su Bobbit i saradnici <sup>117</sup>.

Očigledna prednost upotrebe stehiometrijskih količina oksoamonijum soli je činjenica da nije potrebno koristiti nijedan drugi oksidant koji može da utiče na smanjenje selektivnosti. Nakon oksidacije radikal ili hidroksilamin mogu da se izoluju i ponovo upotrebe <sup>105</sup>.

#### 4.4. *In situ* oksidacija

*In situ* priprema podrazumeva generisanje nitrozonijum jona u samoj reakcionoj smeši. Sa aspekta mehanizma reakcije razlikuju se dve metode *in situ* generisanja oksoamonijum soli. Prva reakcija zavisi od kiselo-katalizovanog disproporcionisanja, a druga od reverzne reakcije (slika 4.8). Kojim putem će se reakcija oksidacije odvijati zavisi od pH vrednosti i količine TEMPO radikala (2 ekvivalenta ili katalitička količina), dok regenerisanje TEMPO radikala zavisi od primarnog oksidanta <sup>105</sup>.

Da bi se reakcija odvijala u smeru disproporcionisanja (slika 4.8), pH vrednost treba da je niža od 2, stoga je neophodno prisustvo kiseline. Odatle proizilazi nedostatak ove metode, a to je da niska pH vrednost onemogućava upotrebu supstrata koji su osetljivi u kiseloj sredini gde spada većina ugljenih hidrata. Međutim, glavni nedostatak u ovom procesu predstavlja upotreba velike količine nitroksil radikala <sup>103</sup>.

Dosta interesantnija i rasprostranjenija je primena nitroksil radikala u katalitičkim količinama i *in situ* regenerisanje oksoamonijum soli. Daleko najveći broj oksidacija sa nitroksil radikalima rađen je pomoću primarnih oksidanata koji su sposobni da *in situ* oksidišu nitroksil radikale u odgovarajuće nitrozonijum soli. Izuzev nedostatka da primarni oksidant treba da bude prisutan u reakcionoj smeši, metoda se radi pri blažim uslovima (pH > 3) u odnosu na kiselinom-katalizovano disproporcionisanje i relativno čist primarni oksidant može da se koristi (npr. O<sub>2</sub>/Cu u organskim rastvaračima, hipohlorit ili elektrohemijska regeneracija). Važna karakteristika za organske sinteze je činjenica da je moguće ostvariti veoma veliku selektivnost oksidacije primarnih alkoholnih grupa u prisustvu sekundarnih <sup>105</sup>. S obzirom na značaj primarnih oksidanata o njima se detaljnije govori u nastavku.

##### 4.4.1. Primarni oksidanti

U cilju *in situ* regenerisanja TEMPO ili nitrozonijum soli tokom TEMPO-oksidacije mogu da se koriste različiti primarni oksidanti. Podela primarnih oksidanata može da se napravi na osnovu pH vrednosti sredine (kisela i alkalna) u kojoj se oni primenjuju <sup>103</sup>.

Ranije su kao kiseli oksidanti korišćeni *m*-hloroperbenzil i [bis(acetoksi)iodo]-benzen (BAIB). Za TEMPO-oksidaciju u alkalnoj sredini koristi se veći broj oksidanata, kao što su npr. soli bakra/O<sub>2</sub>, (K<sub>3</sub>[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]), NaBrO<sub>2</sub>, NaClO<sub>2</sub>/NaOCl i NaOCl/NaBr. U novije vreme, veoma uspešno se koriste i sledeći oksidanti: N-hlorosucinamid, srebro/natrujum-perokso-disulfid, perkiselina/bromid i perokso-monosumporna kiselina/bromid; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HBr/metal-trioksozenium (MTO) i RuCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>. Besemer i Bragd <sup>118</sup> su objavili da monoperokso-sulfurna kiselina takođe može da se koristi bez upotrebe bromida. Usled različitih karakteristika primenjenih oksidanata, za različite supstrate se primenjuju različiti uslovi oksidacije, npr. različita pH vrednost i različiti rastvarači. Objavljeno je da u sistemu TEMPO/NaOCl optimalna pH vrednost za 4-hidroksi-TEMPO i 4-acetoksi-TEMPO iznosi pH 9, dok je u sistemu 4-acetamido-TEMPO pH vrednost niža i iznosi npr. pH 8. Iako su neki od ovih reagenasa poznati kao nezavisni oksidanti aldehidnih grupa npr. NaBr<sub>2</sub>, NaClO<sub>2</sub>/NaOCl, NaOCl/NaBr, treba uzetu u obzir da je i neselektivna oksidacija u izvesnom obimu odgovorna za dalju oksidaciju aldehidnih grupa u karboksilne grupe, što je saopšteno u nekim studijama <sup>118</sup>. Međutim, u poređenju sa TEMPO-oksidacijom, ovaj dodatni efekat je verovatno beznačajan za većinu oksidacionih sistema. Za oksidaciju ugljenih hidrata od nedavno se primenjuju i oksidacije pomoću enzima kao što je lakaza, uz korišćenje kiseonika kao primarnog oksidanta.



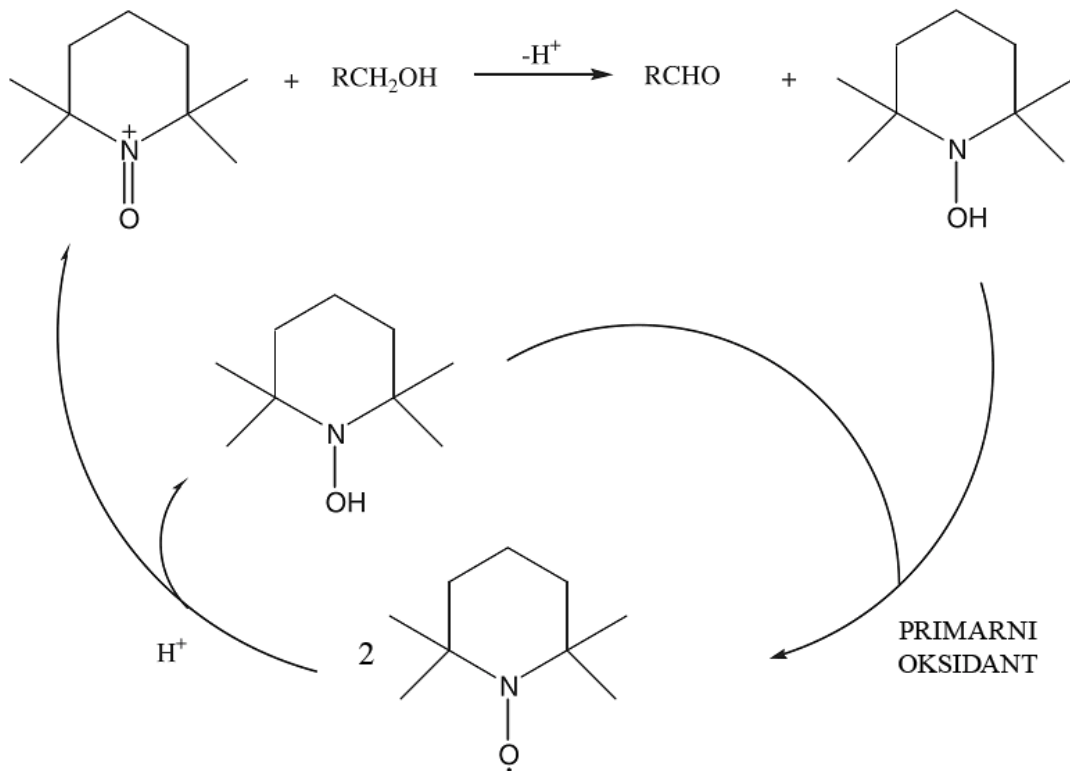
Generalno, brzina reakcije bila je veća u slučaju kada se radilo sa hlorom u odnosu na brom. U slučaju hlora primarni alkoholi su se oksidisali brže od sekundarnih, dok je u slučaju korišćenja broma bilo obrnuto. Oksidacijom diola sa oksoamonijum solima hlora dobijaju se laktoni, najverovatnije preko hemiacetalnog intermedijera<sup>105</sup>.

Cella<sup>125</sup> i Ganem<sup>126</sup> su prvi put 1975. godine primenili *in situ* generisanje nitroksil radikala preko kiselo-katalizovanog disproporcionisanja u toku selektivne oksidacije. Umesto nitroksil radikala mogao bi da se koristi njegov precursor, sekundarni amin, pošto se sekundarni amini oksidišu pomoću peroksida i daju nitroksil radikale. U slučaju tretiranja supstrata sa dva ekvivalenta nitroksil radikala, pri niskim vrednostima pH, kao proizvod reakcije dobija se kvantitativni prinos aldehida ili ketona od primarnih ili sekundarnih alkohola. Da bi se reakcija odvijala u smeru disproporcionisanja (slika 4.8), pH vrednost treba da je niža od 2 ( $\text{pH} < 2$ ), stoga je neophodno prisustvo kiseline. U oba slučaja, kao regenerativni oksidant korišćena je 3-hloroperbenzoeva kiselina. Nedostatak ove metode je taj što se aldehidi pomoću per-kiselina mogu oksidisati do karboksilnih kiselina. Dodatno, upotreba peroksida može da dovede do sporedne reakcije, tj. do Baeyer-Villiger oksidacije i do epoksidacije dvostrukih veza. Ipak, za odvijanje Baeyer-Villiger oksidacije potrebno je više vremena nego za TEMPO-oksidaciju, tako da ako se ova reakcija pojavi generalno ne smeta, izuzev u slučaju cikloheksanona koji predstavljaju izuzetak. Glavni nedostak u ovom procesu predstavlja upotreba velike količine nitroksil radikala<sup>127</sup>.

U cilju rešavanja problema korišćenja velike količine nitroksil radikala, poslednjih petnaest godina intenzivno se radi na pronalaženju načina za upotrebu TEMPO radikala i njemu sličnih jedinjenja kao katalizatora reakcije oksidacije. U ovim procesima nitrozonijum jon se *in situ* kontinualno regeneriše pomoću primarnog oksidanta, npr. natrijum-hipohlorita. Glavna prednost ovog procesa je mogućnost dodavanja radikala u katalitičkim količinama (uglavnom 1 % od količine supstrata)<sup>103</sup>.

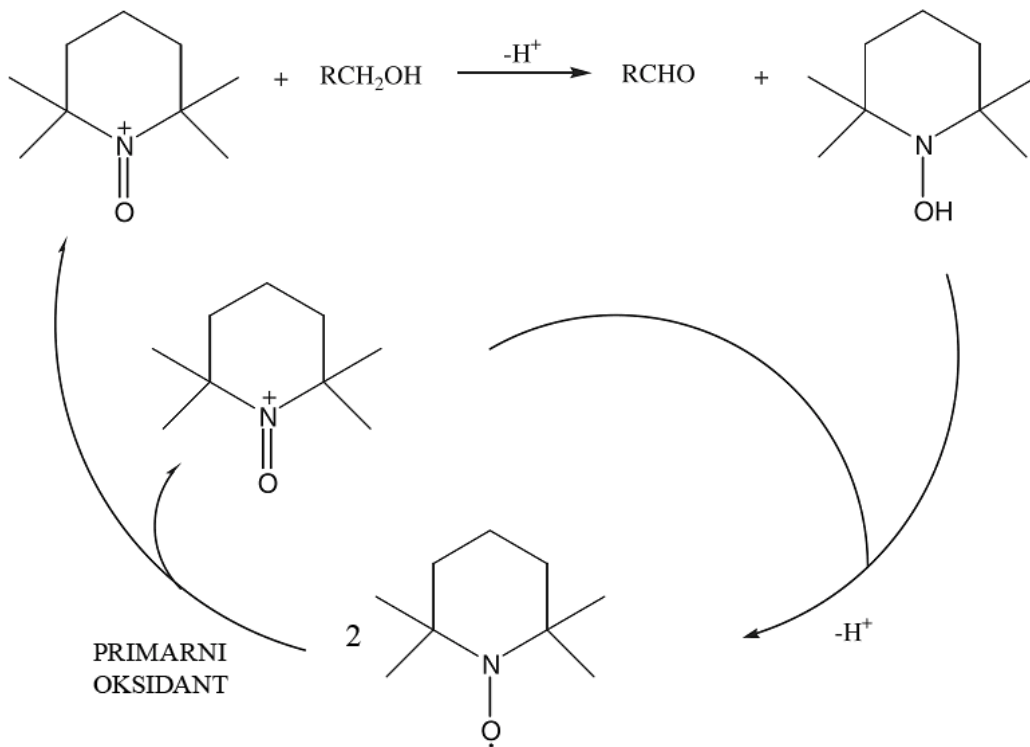
Količina primarnog oksidacionog sredstva određuje prinos produkata oksidacije. Proceduru za *in situ* regenerisanje TEMPO radikala prvi su opisali Semmelhack i saradnici<sup>128</sup>. Nitroksil radikal bio je upotrebljen za selektivnu oksidaciju primarnih alkohola u prisustvu sekundarnih alkohola. Oksoamonijum soli na bazi TEMPO radikala bile su elektrohemijski regenerisane na platinskoj elektrodi<sup>128</sup>. Ma i saradnici<sup>129</sup> objavili su drugačiju proceduru za regenerisanje nitroksila. Protonovana so hidroksilamin dobijena nakon oksidacije taloži se i ponovo koristi u odgovarajućem organskom rastvaraču, kao što je  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Za ovu reakciju preporučuje se 4-acetamido-TEMPO radikal, jer se jednostavnije regeneriše od TEMPO radikala.

U kiseloj sredini, hidroksilamin koji se formira nakon disproporcionisanja ili nakon oksidacije supstrata (slika 4.10) konvertuje se u radikal pomoću primarnog reagensa. Iako se reakcije u kiseloj sredini koriste za oksidaciju raznih organskih jedinjenja, one nisu od značaja za oksidaciju ugljenih hidrata i praktično u svim radovima koji su u vezi za oksidaciju ugljenih hidrata proučava se oksidacija u alkalnim uslovima<sup>105, 129</sup>.



**Slika 4.10** Disporcionisanje, oksidacija alkohola u kiseloj sredini <sup>127, 129</sup>

U alkalnoj sredini u toku procesa oksidacije nitrozonijum jon se kontinualno regeneriše pomoću primarnog oksidanta. U *in situ* reakciji nitrozonijum jon reaguje sa jednim molekulom hidroksilamina i tako kontinualno (neprekidno) regeneriše TEMPO radikal <sup>105, 130</sup> (slika 4.11).

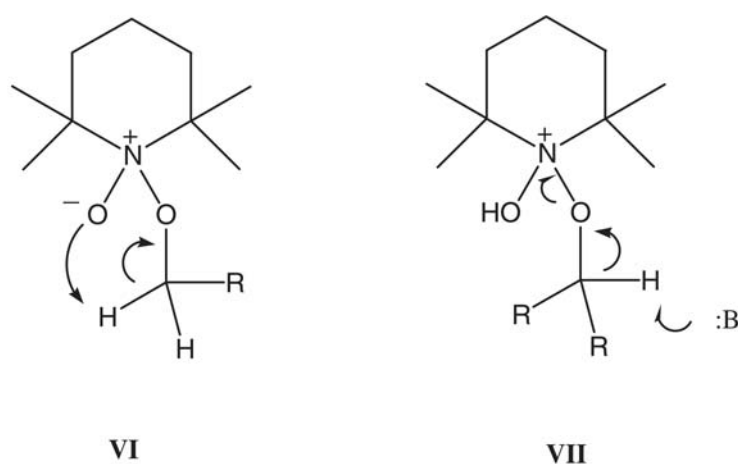


**Slika 4.11** Pojednostavljeni mehanizam katalitičkog ciklusa TEMPO-oksidacije alkoholnih supstrata u slabo alkalnoj sredini <sup>105, 130</sup>



Mehanizam reakcije između nitrozonijum jona i supstrata obimno je proučavan. Utvrđeno je da u zavisnosti od uslova oksidacije reakcija može da se odvija na dva načina, tako da postoje dva različita reakciona toka i prema tome postavljena su dva postulata (slika 4.12):

- ✦ U alkalnoj sredini, predloženo je da, mehanizam obuhvata cikličnu eliminaciju uslovljenu prostornim rasporedom (jedinjenje **VI**), čime se sekundarni alkoholi isključuju kao supstrati <sup>130</sup>.
- ✦ U kiseljoj sredini, najverovatnije, jedinjenje **VII** ima ulogu reaktivnog intermedijera, dok ovaj mehanizam predstavlja jedan aciklični mehanizam sa manje sternih ograničenja <sup>129</sup>.



**Slika 4.12** Predložene strukturne formule jedinjenja koja se formiraju u toku TEMPO-oksidacije u alkalnoj (VI) i u kiseljoj sredini (VII) <sup>129, 130</sup>

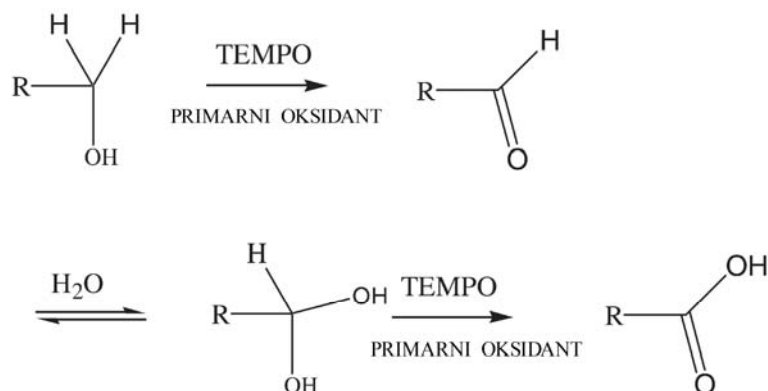
Generalno, u alkalnoj sredini sterne smetnje imaju veći uticaj na oksidaciju nitroksil radikalima nego u kiseljoj sredini <sup>105</sup>. U alkalnoj sredini primarni alkoholi se uglavnom oksidišu mnogo brže od većine sekundarnih alkohola, dok su u kiseljoj sredini brzine obe reakcije približne <sup>131</sup>. Međutim, Mico i saradnici <sup>132</sup> su predstavili TEMPO-oksidaciju primarnih alkohola u kiseljoj sredini koju je okarakterisao veliki stepen selektivnosti. Iako su uloženi znatni naponi, tačni mehanizmi po kojima se odigravaju oksidacije supstrata još uvek nisu u potpunosti objašnjeni.

#### 4.5.1. Uticaj intermedijera na sastav proizvoda reakcije

Kada se TEMPO-oksidacija primarnih alkohola izvodi upotrebom organskih rastvarača, utvrđeno je da se reakcija zaustavlja kada se formiraju aldehidne ili keto grupe, bez pojave karboksilnih grupa usled dalje oksidacije <sup>132, 133</sup>. To pokazuje da sama oksoamonijum so ne može da kao proizvod reakcije daje karboksilne grupe.

Rastvarači tipa organski rastvarač-voda koriste se zbog različite rastvorljivosti organskih i neorganskih reagenasa kao i zbog lakšeg izvođenja postupka oksidacije. Kada se oksidacija izvodi u ovim rastvaračima, dobijeni proizvod se sastoji od karbonilnih ili od karboksilnih grupa. U slučaju kada se fazni-transfer katalizator dodaje u smešu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, hidrofobni supstrat se sa visokim prinosom konvertuje u karboksilate. U odsustvu ovog katalizatora formiraju se samo odgovarajući aldehidi. Rezultati upućuju na to da se konverzija aldehida u karboksilne grupe uglavnom odvija u

vodenoj fazi. S obzirom da je prisustvo vode esencijalno za dalju konverziju, verovatno je da samo hidratna forma aldehidnog intermedijera (*gem*-diol) može dalje da se oksidiše<sup>103</sup> (slika 4.13).



**Slika 4.13** TEMPO-oksிடacija primarnih alkohola do karboksilata preko hidratnog (*gem*-diol) aldehidnog intermedijera<sup>103</sup>

Međutim, radovi Bolm-a i saradnika<sup>134</sup> su pokazali da oksidacija organskih supstrata u rastvaraču CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O dovodi do stvaranja samo aldehidnih jedinjenja iako je prisutan i fazi-transfer katalizator. Dodatno, Herrmann i saradnici<sup>135</sup> saopštili su da rastvarač na bazi vode (sirćetna kiselina-voda) daje jedino aldehidne grupe. Nedavno su Lei i saradnici<sup>136</sup> razvili efikasnu metodu za oksidaciju alkohola u sistemu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O pomoću NaIO<sub>4</sub>.

Miyazawa i Endo<sup>137</sup> opisali su metodu za regenerisanje oksoamonijum soli u rastvaraču tipa organski rastvarač-voda, pomoću K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. U reakcionom sistemu acetonitril- 0,1 M vodeni rastvor KOH, benzilalkohol je kvantitativno oksidisan u benzaldehid sa 0,02 ekvivalenta 4-metoksi-TEMPO. Naročito pogodnu metodu za oksidaciju primarnih i sekundarnih alkohola predložili su Anelli i saradnici<sup>138</sup>. Reakcija se odvijala u rastvaraču CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-voda sa jeftinim i relativno čistim hipohloritom kao regenerativnim oksidantom. Ko-katalizovanje sa bromidom ubrzalo je reakciju, dok je reakcioni sistem održavan na pH 8,5-9,5 pomoću NaHCO<sub>3</sub>. Bromid se konvertuje u hipobromit koji je aktivniji oksidant od hipohlorita. Pod ovim uslovima oksidacija aldehida je sporija, međutim, dodatkom kvaternerne amonijum soli kao katalizatora na granici faza, kao proizvod reakcije može da se dobije karboksilna kiselina. Primarni alkoholi reaguju znatno brže od sekundarnih. Generalno, oksidacija sa sistemom nitroksil radikal/hipohlorit/bromid veoma je brza, npr. kad se u sistemu nalazi samo 0,01 ekvivalent nitroksil radikala reakcija se završava za nekoliko minuta. Sekundarni alkoholi takođe mogu da se oksidišu sa dobrim prinosom<sup>105</sup>.

Interesantan pristup za konverziju hidrofobnih alkohola u karboksilne kiseline u rastvaraču acetonitril-voda opisali su Zhao i saradnici<sup>139</sup> i Inukuchi i saradnici<sup>140</sup>.

U slučaju oksidacije diola saopšteno je da glavni proizvodi reakcije mogu da budu  $\gamma$ -laktone. Formiranje laktone verovatno se odvija preko cikličnog hemiacetalnog intermedijera koji se zatim oksidiše. Međutim, nedavno je pokazano (Hansen i saradnici<sup>141</sup>) da je moguće postići veliku selektivnost u procesu oksidacije 1, 5-diola do  $\delta$ -laktone. I primarne i sekundarne alkohole moguće je oksidisati sa velikim prinosom i u slabo alkalnoj i u kiseloj pH sredini. Međutim, primarni alkoholi se generalno brže oksidišu nego sekundarni alkoholi, stoga, primarni alkoholi mogu selektivno da se oksidišu u nekoliko tipova diola i bez zaštite sekundarnih alkohola. Ova retka hemo-selektivnost zabeležena je u oksidativnoj smeši primarnih i selektivnih alkohola, tj. samo primarni supstituenti podležu oksidaciji. Velika selektivnost TEMPO-oksிடacionog procesa pokazala se kao veoma korisna u organskim sintezama, a naročito pri oksidaciji mono-, oligo- i polisaharida<sup>103</sup>.

Kada se oksidacija alkohola izvodi u vodi kao proizvod reakcije isključivo se dobija karboksilna kiselina. Iako je pronađeno da oksoamonijum soli nisu stabilne u vodi, naročito pri alkalnim uslovima, oksidacija sa nitroksil radikalima se uglavnom primenjuje u vodenim rastvorima<sup>118,131</sup>. Verovatno je reakcija oksoamonijum jona sa alkoholima mnogo brža nego reakcija sa hidroksilnim jonima. Vodeni rastvori su zbog rastvorljivosti supstrata povoljni naročito za oksidaciju delimično zaštićenih ugljenih hidrata. Voda ima prednosti nad organskim rastvaračima i u pogledu ekoloških normi. Za TEMPO-oksிடaciju uz upotrebu hipohlorita i bromida kao primarnog oksidanta u homogenom vodenom rastvoru pronađeno je da je pri pH 10 brzina reakcije najveća. Kao proizvod reakcije, umesto aldehida, dobija se karboksilna kiselina<sup>103</sup>.

#### 4.6. Primena TEMPO radikala u procesima oksidacije mono- i disaharida

Oksidaciju alkoholnih grupa u ugljenim hidratima procesom TEMPO-oksிடacije prvi put su prezentovali Davis i saradnici<sup>142</sup>. U njihovom radu, u dvofaznom sistemu dihlormetan/voda, delimično zaštićeni ugljeni hidrati su pomoću sistema TEMPO/hipohlorit/bromid konvertovani u uronske kiseline. Na osnovu toga rada pojavile su se brojne druge studije i patenti u kojima su ugljeni hidrati modifikovani pomoću TEMPO-oksிடacije u alkalnoj sredini. Praktično, sve ove studije sastoje se u oksidaciji ugljenih hidrata koje se baziraju na upotrebi hipohlorita sa ili bez natrijum-bromida kao pomoćnog ko-oksிடanta<sup>105, 131</sup>. Pored toga, u TEMPO-oksிடaciji sve više su počeli da se koriste oksidativni enzimi (poglavlje 4.8.1). TEMPO-oksிடacija monosaharida je limitirana na ciklične aldoheksoze, ketopentoze i njihove derivate. Slika 4.14 predstavlja oksidaciju glukoze<sup>103</sup>.



Slika 4.14 TEMPO-oksிடacija primarnih hidroksilnih grupa glukoze<sup>103</sup>

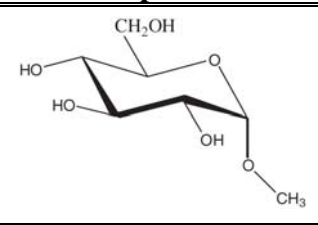
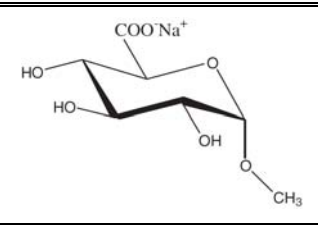
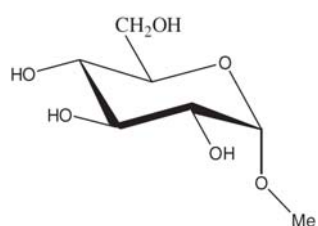
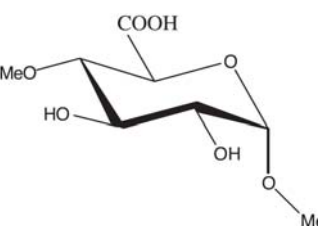
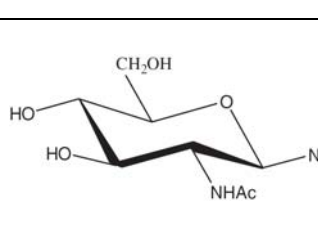
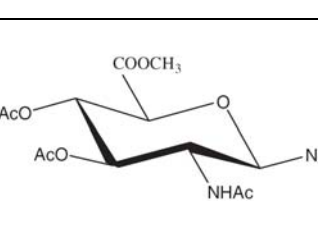
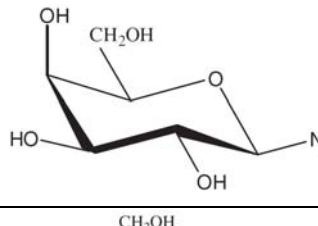
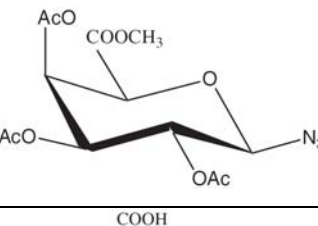
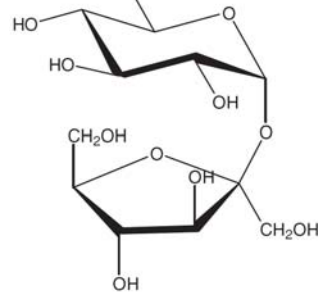
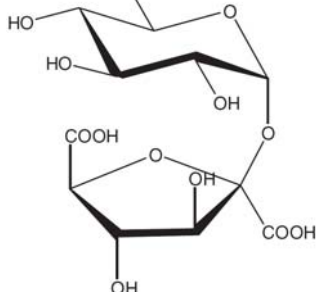
Kada je reč o izboru rastvarača za izvođenje TEMPO-oksிடacije, voda uglavnom ima prioritet nad organskim rastvaračima jer nije toksična i nema negativnog uticaja na životnu sredinu. Kao proizvodi reakcija u kojima se voda koristi kao rastvarač, u praktično svim radovima sa ugljenim hidratima, dobijaju se karboksilne grupe.

Značajna karakteristika TEMPO-oksிடacije ugljenih hidrata je njena visoka selektivnost za primarne alkoholne grupe, najverovatnije usled sternih smetnji koje onemogućavaju oksidaciju sekundarnih alkoholnih grupa. Međutim, da bi se sprečila dalja oksidacija piranoza ili furanoza do odgovarajućih kiselina neophodno je da se zaštite poluacetalne grupe u piranozama ili furanozama. Ovo sprečava jednostavnu jednostepenu konverziju, na primer, glukoze ili fruktoze u glukuronsku kiselinu ili frukuronsku kiselinu<sup>103</sup>.

Heeres i saradnici<sup>143</sup> su predstavili interesantan alternativni put za dobijanje glukuronske kiseline iz glukoze, npr.  $\alpha$ - i  $\beta$ -D-glukopiranoze-1-fosfata i  $\alpha$ -D-glukopiranoze-1-fluorida, koji su selektivno oksidisani pomoću TEMPO-hipohalita u odgovarajuće uronske kiseline. Dalje se

nastavlja enzimsku ili kisela hidroliza koja kao glavni proizvod reakcije daje D-glukuronsku kiselinu. Primeri oksidacije još nekih mono- i disaharida dati su u tabeli 4.1<sup>103</sup>.

**Tabela 4.1** TEMPO-oksidacija mono- i disaharida upotrebom različitih hipohalita kao primarnih oksidanata<sup>103</sup>

	Supstrat	Proizvod	Uslovi	Prinos
1			(a) NaOCl/NaBr	> 95
			(b) NaClO/ultrazvuk	82
			(c) NaClO	> 90
2			1. Tribenzolovanje	74
			2. Metilovanje	
			3. Debenzolovanje	
			4. NaOCl/NaBr/TEMPO	
3			1. Ca(OCl) <sub>2</sub> /KBr	63
			2. Metilovanje	
			3. Acetilovanje	
4			1. Ca(OCl) <sub>2</sub> /KBr	64
			2. Metilovanje	
			3. Acetilovanje	
5			NaOCl/NaBr Ultrazvuk (500 kHz)	80

Zaštićena glukoza, galaktoza, manosa i njihovi derivati konvertuju se u odgovarajuće uronske kiseline. Praktično u svim studijama koje se odnose na oksidaciju ugljenih hidrata utvrđeno je da se kao regenerativni oksidant koristi sistem hipohlorit/bromid. U standardnim metodama bromid se dodaje u katalitičkim količinama da bi ubrzao reakciju i povećao konverziju. Uzimajući u obzir brigu o zaštiti životne sredine, za oksidaciju je poželjno koristiti hipohlorit bez bromida. Zadovoljavajuću konverziju, bez upotrebe bromida, moguće je postići izvođenjem reakcija pri 500 kHz i na temperaturi od 20 °C. Ultrazvučnom tehnikom nezaštićena saharoza može da se oksidiše

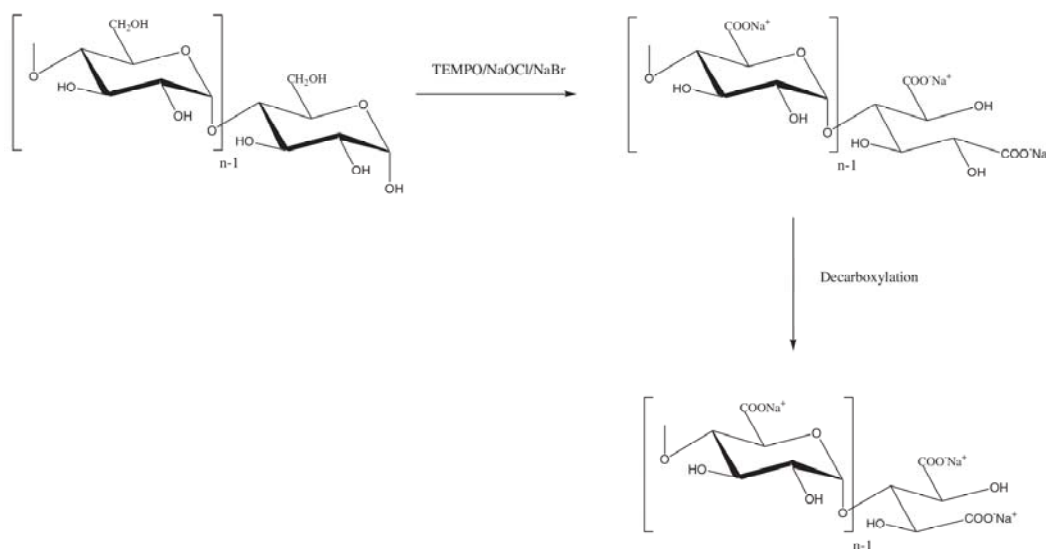
do svojih trikarboksilatnih analoga sa dobrim prinosom. Lemoine i saradnici <sup>144</sup> su pokazali da u odsustvu bromida kao katalizatora, TEMPO-NaClO sistem efikasno konvertuje saharozu do trikarboksi-saharoze pri ultrazvučnoj radijaciji. Poređenjem TEMPO/hipohloritne oksidacije saharoze i njenog izomera izomaltoze zaključeno je da otvorena karbonilna grupa u izomaltozi predstavlja mesto gde dolazi do značajne degradacije fruktozne jedinice, dok kao krajnji proizvod nastaje karboksimetil- $\alpha$ -glukopiranozid<sup>103</sup>. Novija istraživanja su pokazala da je primenom TEMPO-soli moguće ostvariti selektivnu oksidaciju ugljenih hidrata koji su zaštićeni jedino na anomernim pozicijama i da se kao proizvod reakcije mogu dobiti odgovarajući aldehidi. Sve ostale nezaštićene funkcionalne grupe ostaju nepromenjene pod primenjenim uslovima oksidacije <sup>145</sup>.

#### 4.7. Primena TEMPO radikala u procesima oksidacije oligo- i polisaharida

U poslednje vreme TEMPO-oksிடacija je kao selektivnija, brža i bolje kontrolisana metoda, u poređenju sa tradicionalnom procedurom <sup>101</sup> postala veoma značajna za prevođenje primarnih alkoholnih grupa u oligo- i polisaharidima u odgovarajuće aldehydne i karboksilne grupe.

Oligosaharidi na krajevima lanaca sadrže značajne količine poluacetalnih grupa. TEMPO-oksிடacijom npr. maltodekstrina u alkalnoj sredini (pH > 11) konverzija primarnih C-6 grupa i poluacetalnih grupa odvija se kvantitativno sa velikom selektivnošću (> 98 %). Krajnje redukujuće grupe su transformisane u dikarboksilne grupe koje se potom dekarboksiluju (slika 4.15) <sup>146</sup>.

Tokom TEMPO-oksிடacije, usled oksidacije poluacetalnih grupa na krajevima lanaca, nastaje nekoliko proizvoda degradacije. Pri niskim pH vrednostima dolazi i do neselektivne oksidacije na C-2 i C-3 mestima, koja nije beznačajna. To je potvrđeno dobijanjem sporednih proizvoda kao što su oksalna kiselina formirana nakon diolnog rascepa.



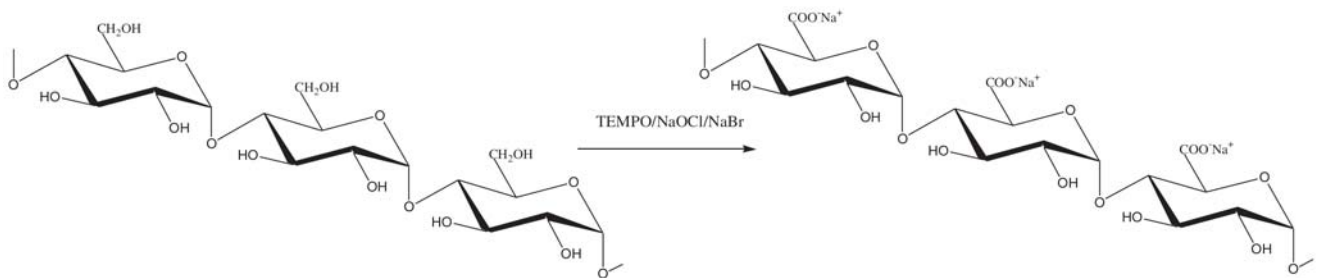
**Slika 4.15** Oksidacija maltodekstrina do poliuronske kiseline pomoću TEMPO/hipohlorita i natrijum-bromida <sup>146</sup>

Modifikacija primarnih hidroksilnih grupa do karboksilnih grupa, procesom TEMPO-oksிடacije, obezbeđuje dobijanje materijala povećane rastvorljivosti i njihovu bolju asocijaciju sa katjonskim supstratima, kao i mogućnost specijalne imobilizacije. Za pomenutu primenu veoma je interesantna TEMPO-oksிடacija cikličnih oligosaharida-ciklodekstrina, zbog njihovih karakteristika

kao što su sposobnost da formiraju komplekse sa različitim molekulima u hidrofobnim prostorima i tako povećavaju rastvorljivost različitih lekovitih supstanci u vodi <sup>147</sup>.

Kada je reč o TEMPO-oksidaciji polisaharida, ova metoda je u početku bila predložena za oksidaciju polisaharida koji se rastvaraju u vodi, a potom i za polisaharide koji se ne rastvaraju u vodi.

Prvi rad na ovu temu objavili su de Nooy i saradnici <sup>102</sup>, a potom je usledilo nekoliko radova <sup>118, 148, 149</sup> u kojima je opisana TEMPO-oksidacija polisaharida (slika 4.16).



**Slika 4.16** TEMPO/NaOCl/NaBr oksidacija glukana (npr. skroba) do odgovarajućih poliuronskih derivata <sup>102</sup>

Kada se oksidacija primeni na vodeni rastvor polisaharida, npr. hladni vodeni rastvor skroba, inulina, amilodekstrina i pululana, generalno, dobijaju se odgovarajuće poliuronske kiseline sa visokim prinosem i velikom selektivnošću za primarne alkoholne grupe <sup>102</sup>.

Osim toga, amiloza (nerastvorna u hladnoj vodi) i amilopektin kao i mnogi drugi polisaharidi, npr. hitin, hitozan, alternan i dekstran, galaktomanan, manan i hialuron, oksidisani su do odgovarajućih poliuronata. Isogai i saradnici <sup>150, 151</sup> saopštili su da je u oksidaciji skroba pomoću sistema TEMPO-NaOCl-NaBr naročito 1,6-veza bila raskinuta (kao sporedna reakcija) i reakcija se odvijala do skoro čiste poliglukuronske kiseline sa 1,4-vezama. Selektivnom TEMPO-oksidacijom hitina dobijaju se novi proizvodi sa interesantnim svojstvima koji mogu biti prikladni u lečenju rana, u kozmetici i kontrolisanom otpuštanju lekova. Oksidisan je i skleroglukan, neutralni polisaharid koji proizvode mikroorganizmi i koji se sastoji od glavnog lanca  $\beta$ -D-glukopiranoznih jedinica koje su povezane 1,3 vezama i glukopiranoznih jedinica koje su povezane 1,6 vezama na svakoj trećoj grupi <sup>152</sup>.

Oksidacijom polisaharida kao što su alginatna kiselina i pektin dobijaju se proizvodi koji predstavljaju veliki potencijal za primenu u različitim oblastima, kao na primer: zgušnjivači, hidrogelovi, stabilizatori, superapsorbanti i graditelji u deterdžentima <sup>153</sup>. U poslednje vreme aktuelna je TEMPO-oksidacija 1,3- $\beta$ -D-glukana, paramilona i kurdšana, koji su nerastvorni u vodi. Oksidacijom ovih polisaharida kao proizvod reakcije kvantitativno se dobija 1,3- $\beta$ -poliglukuronska kiselina, skoro homogenog hemijskog sastava <sup>154</sup>. Primena TEMPO-oksidacije uspešno se širi i na polisaharide koji se dobijaju iz mikroba. Najnovija istraživanja posvećena su TEMPO-oksidaciji gelana, polisaharida koji se dobija od nepatogene bakterije *Sphingomonas elodea* ATCC 31461 <sup>155</sup>.

Može se videti da je TEMPO-oksidacija primenjena na različitim polisaharidima. Ipak, kako je u najvećem obimu proučavana TEMPO-oksidacija na celuloznom supstratu i derivatima celuloze, posebna pažnja posvećena je literaturnom pregledu TEMPO-oksidacije celuloze.

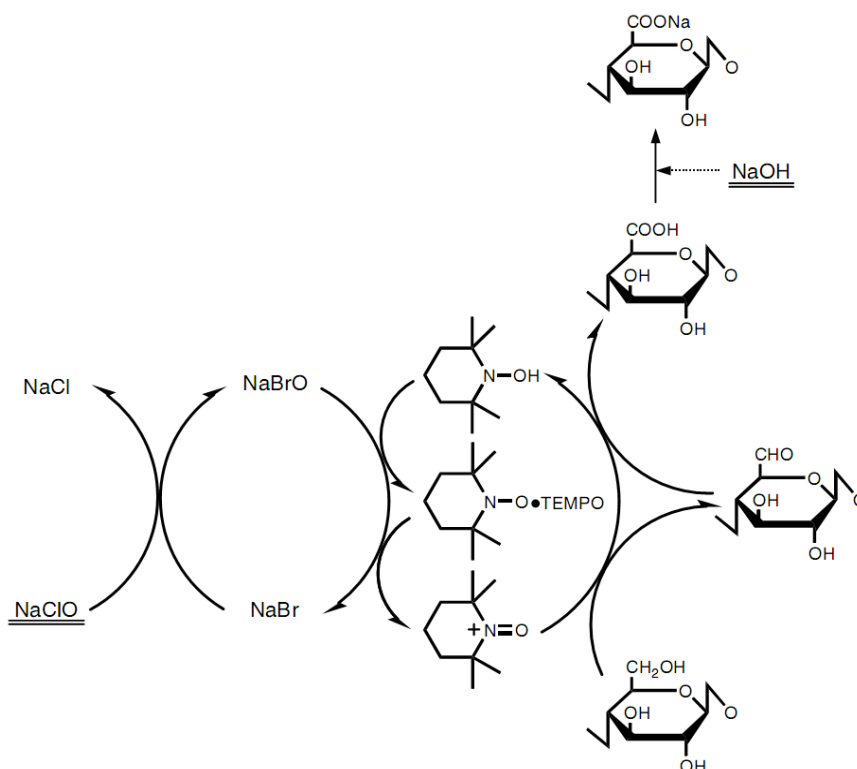
#### 4.7.1. TEMPO-oksிடacija celuloze

Kada se sistem TEMPO/NaBr/NaClO primeni za oksidaciju celuloze u alkalnim uslovima (pH 9-11) kao proizvod reakcije moguće je dobiti proizvode sa karboksilnim grupama. Međutim, od vrste celuloznog supstrata u velikoj meri zavisi i struktura proizvoda oksidacije.

U prvim radovima sa ovom problematikom pojavile su se nesuglasice po pitanju potrebe za pripremom celuloze pre TEMPO-oksிடacije. Besemer i saradnici <sup>156</sup> saopštili su da celuloza na kojoj nije urađen nikakav tretman pripreme, a koja se oksidiše pomoću sistema TEMPO/NaOCl/NaBr, može da se oksidiše samo delimično. Suprotno ovim rezultatima, Chang i saradnici <sup>157</sup> su u svojim radovima objavili da je moguće postići kvantitativnu oksidaciju celuloze bez izvođenja bilo kakvih priprema celuloze.

Saito i Isogai su objavili seriju radova o TEMPO-oksிடaciji native celuloze i pokazali da se procesom oksidacije uvode značajne količine aldehidnih i karboksilnih grupa u celulozu, uz očuvanje morfologije i kristalnosti celulozних uzoraka <sup>158, 159, 160</sup>. U ovim radovima oksidacija celuloze je rađena u sistemu TEMPO/NaClO/NaBr u alkalnoj sredini (pH 10,5). Mehanizam TEMPO-oksிடacije u alkalnoj sredini prikazan je na slici 4.17.

U alkalnoj sredini je rađeno iz razloga što pri nižim vrednostima pH hipohlorit postaje i suviše agresivan i postoji mogućnost da dođe i do neselektivne oksidacije, takođe pri nižim vrednostima pH opada i reaktivnost TEMPO radikala <sup>158, 159, 161</sup>.



**Slika 4.17** Oksidacija C-6 primarnih hidroksilnih grupa celuloze u sistemu TEMPO/NaClO/NaBr u alkalnim uslovima pri pH 10-11 <sup>160</sup>

Ispitivanjima koja su urađena nuklearnom magnetnom rezonancom potvrđeno je da se uvedene karboksilne grupe uglavnom nalaze na površini kristalnih i u amorfim područjima, bez narušavanja kristalnih područja vlakana <sup>162</sup>. Početna morfologija vlakana se uglavnom ne menja ni nakon oksidacije pri rigoroznim uslovima i proizvodi oksidacije nisu potpuno rastvorni u vodi čak i nakon produženja vremena trajanja reakcije <sup>163, 164</sup>. TEMPO-oksிடisana native celuloza sa



karboksilnim grupama može da se konvertuje u nezavisne celulozne nanofibrile širine 3-10 nm i dužine od svega nekoliko mikrona <sup>165</sup>.

Kada je reč o nativnoj celulozi, kao supstrat dosta su korišćeni: pamučni linters <sup>158, 159, 162</sup>, ramija i holoceluloza iz smreke <sup>160</sup>, celuloza iz drveta <sup>166</sup> i celuloza iz biljaka <sup>161</sup>. TEMPO-oksidacija celulozne pulpe i pamučnog lintersa rađena je u širokom obimu, dok je oksidacija celulozних vlakana rađena u znatno manjem obimu <sup>160</sup>.

Kada se TEMPO-oksidacija primeni na regenerisanu ili mercerizovanu celulozu kao proizvod reakcije moguće je kvantitativno dobiti uronsku kiselinu koja ima homogeni hemijski sastav <sup>163, 164, 167</sup>. U velikom obimu je izučavana TEMPO-oksidacija celuloze u cilju izvođenja regioselektivne konverzije primarnih hidroksilnih grupa u odgovarajuće karboksilne grupe da bi se kao krajnji proizvod reakcije dobila 1,4-β-poliglukuronska kiselina <sup>163, 168</sup>. Kinetiku oksidacije regenerisane celuloze proučavali su Sun i saradnici <sup>169</sup>. Stepenu polimerizacije proizvoda reakcije dobijenih nakon TEMPO-oksidacije tencela, kao predstavnika celuloze II i pamučnog lintersa (celuloza I) određivali su Isogai i saradnici <sup>170, 171</sup>. TEMPO-oksidacija je primenjena i na celulozu III <sup>172</sup>. Nativna celuloza je otpornija od regenerisane zbog veće kristalnosti i manje pristupačnosti za reagense.

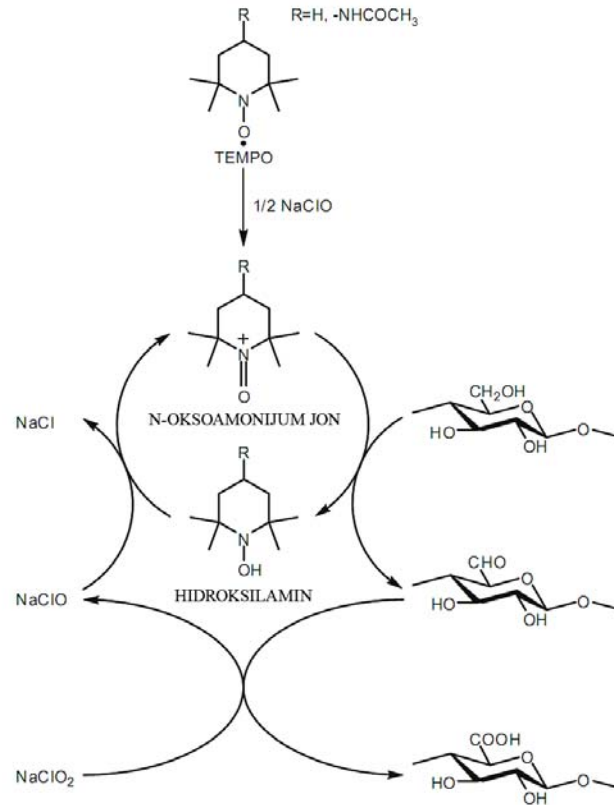
U industriji papira, kao što je poznato, karbonilne i karboksilne funkcionalne grupe igraju važnu ulogu u procesima proizvodnje pulpe kao i pri dobijanju finalnih svojstava papira. U ovom kontekstu, Kitaoka i saradnici <sup>173, 174</sup> nedavno su koristili proces TEMPO-oksidacije za derivatizaciju celuloze. Listovi papira napravljeni od delimično oksidisanih vlakana (konverzija < 8 %) pokazali su veću prekidnu jačinu u suvom i mokrom stanju, verovatno zbog povećane mogućnosti elektrostatičke interakcije između anjonske pulpe i katjionskog poliamid-amin-epihlorohidrina (PAE), koji se dodaju kao agensi za povećanje jačine u mokrom stanju. Listovi dobijeni TEMPO-oksidacijom celuloze mogu da se ojačaju katjionskim polimerima.

Kao primer upotrebe TEMPO-oksidacije na derivatima celuloze navedena je 6-karboksi-celuloza koja predstavlja veoma interesantan materijal za različite primene, npr. kao zgušnjivač u vodenim rastvorima i kao alternativa celuloznim etrima kao što su karboksi-metil-celuloza (CMC), metil-celuloza i hidrokso-propil-metil-celuloza <sup>103</sup>. Van Brussel-Verraest i Besemer <sup>175</sup> ustanovili su da 6-karboksi-celuloza sa velikom molekulskom masom može da se dobije od „aktivirane“ celuloze. Ovo je postignuto rastvaranjem celuloze u odgovarajućem rastvaraču (fosforna kiselina ili NMMO), praćeno taloženjem u vodi ili alkoholu. Tako pripremljena celuloza je oksidisana TEMPO-hipohlorit-bromidom. Dobijeni proizvodi imaju veliku molekulsku masu i veliki stepen oksidacije.

Isogai i Hirota <sup>176</sup> su nedavno prikazali novi način oksidacije celuloze upotrebom TEMPO-radikala. Inovacija je u tome što se oksidacija izvodi u sistemu TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> u slabo kiselom ili neutralnoj sredini, pri pH 3,5-6,8. Oksidacija je primenjena na regenerisanu celulozu u cilju dobijanja Na-soli celouronske kiseline velike molekulske mase (slika 4.18).

Razlog izvođenja oksidacije u slabo kiselom ili neutralnoj sredini je sprečavanje depolimerizacije celulozних lanaca usled reakcije β-eliminacije koja se odvija u alkalnoj sredini (pH 9-11) <sup>176</sup>.





**Slika 4.18** Oksidacija C-6 primarnih hidroksilnih grupa celuloze u slabo kiseloj ili neutralnoj sredini, pri pH 3,5-6,8, u sistemu TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub><sup>176</sup>

## 4.8. Ostali načini izvođenja TEMPO-oksidacije

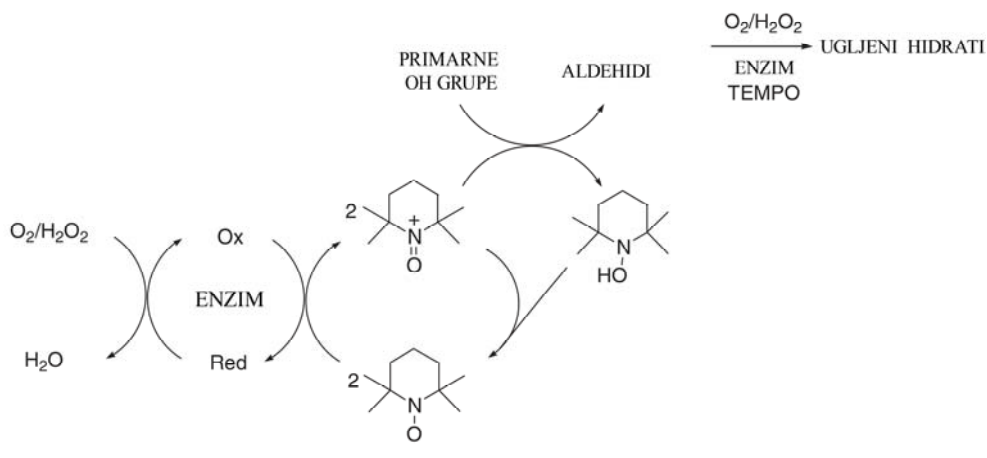
### 4.8.1. TEMPO-oksidacija pomoću enzima

Svesni važnosti zaštite čovekove sredine, u novije vreme se sve više radi na pronalaženju sistema za TEMPO-oksidaciju bez upotrebe zagađujućih reagenasa. U ovu svrhu, jedan interesantan pristup predstavlja korišćenje enzima za oksidaciju, npr. oksidaze i peroksidaze, uz upotrebu kiseonika i vodonik-peroksida, respektivno, kao primarnih oksidanata. Slično procesu sa hipohloritom, u oksidaciji pomoću enzima nitrozonijum soli se regenerišu *in situ*, stoga se u procesu oksidacije troše samo kiseonik ili vodonik-peroksid<sup>103</sup> (slika 4.19).

Nedavno je ova tehnologija prvi put primenjena u oksidaciji monosaharida i polisaharida. Viikari i saradnici<sup>177</sup> su objavili rezultate oksidacije skroba i suspenzije celuloze pomoću sistema TEMPO/lakaza/kiseonik u kome je proizvod reakcije smeša aldehida i karboksilata. Uprkos činjenici da pri opisanim uslovima (pH 5) dolazi do konverzije supstrata u malom obimu (manje od 5 %), primećeno je da tokom modifikovanja dolazi do promena nekih karakteristika dobijenih proizvoda, kao što su: stanje gela, molekulska masa i viskoznost.

Jetten i saradnici i Jaschinski i saradnici<sup>178</sup> su nezavisno jedni od drugih, koristili istu tehniku za delimičnu oksidaciju različitih polisaharida: pululana, skroba i celuloze. Kao enzimi korišćeni su lakaza i peroksidaza dobijeni iz rena. Slično studiji koju su uradili Viikari i saradnici, rezultat oksidacije celuloze je konverzija u malom obimu, ukoliko celulozna vlakna pre oksidacije nisu aktivirana sa natrijum-hidroksidom. Sa druge strane, oksidacija skroba i pululana dovodi do velikog stepena konverzije. Zanimljivo je to, da su naučnici otkrili da sistem peroksidaza iz

rena/vodonik-peroksid/TEMPO daje znatno veće količine aldehida (30 % primarnih alkoholnih grupa) nego sistem lakaza/kiseonik/TEMPO, koji kao proizvod reakcije daje više derivata uronskih kiselina<sup>103</sup>.

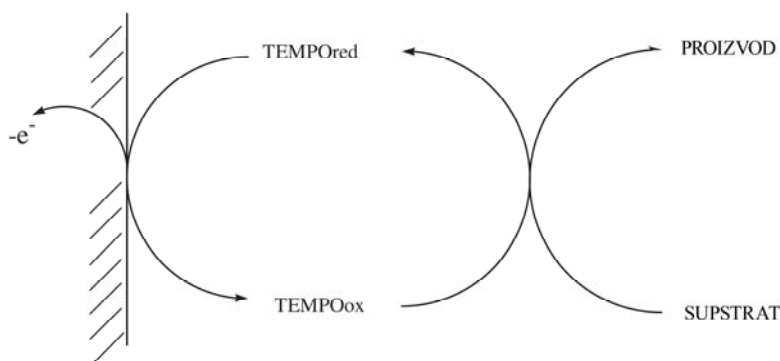


**Slika 4.19** TEMPO-oksidacija primarnih alkoholnih grupa u ugljenim hidratima do C-6-aldehida i karboksilata upotrebom oksidativnih enzima (npr. lakaze ili peroksidaze) u prisustvu kiseonika ili vodonik-peroksida kao primarnih oksidanata u sistemu<sup>103</sup>

#### 4.8.2. Elektrohemijska TEMPO-oksidacija

Velika pažnja posvećena je razvoju odgovarajućih elektrohemijskih metoda za oksidaciju organskih jedinjenja. Primenom elektrohemije reakcioni sistemi troše jedino električnu energiju i kiseonik iz vode, što predstavlja očigledne prednosti elektrohemijske oksidacije. Ostale prednosti ovog sistema predstavljaju jednostavan rad sa elektrodama kao i jednostavna zamena elektroda.

Organska jedinjenja se generalno teško oksidišu primenom niskog potencijala i uobičajenih elektroda na bazi ugljenika. Stoga je neophodno koristiti dodatnu katalizu ili posredni sistem, kako bi se ostvario veliki potencijal koji je neophodan za oksidaciju organskih jedinjenja. TEMPO i njegovi derivati mogu da se primenjuju kao posrednici u elektrohemijskim oksidacijama. Pojednostavljena šema elektrohemijske oksidacije predstavljena je na slici 4.20<sup>103</sup>.



**Slika 4.20** Indirektna elektrohemijska oksidacija organskih supstanci upotrebom TEMPO radikala<sup>103</sup>

U ovom procesu TEMPO radikal se kao posrednik kontinualno reoksidira na anodi do nitrozonijum soli pomoću odgovarajućeg potencijala preko električne ćelije. Elektrohemijske karakteristike nitroksil radikala mogu da se ispituju na cikličnom voltmetru. Tehniku oksidacije organskih jedinjenja elektrohemijskim putem prvi put su primenili Semmelhack i saradnici<sup>130</sup>.

Kasnije su Schnatbaum i saradnici <sup>179</sup> sa visokim prinosom oksidisali nekoliko piranoznih monosaharidnih derivata, koji su konvertovani u odgovarajuće uronske kiseline. Ostali supstrati na kojima je rađeno su: saharoze, ciklodekstrini i skrob i oni daju umeren prinos. Nakon reakcije, TEMPO se regeneriše u velikom stepenu, što ukazuje na zadovoljavajuću stabilnost posrednika u ovoj primeni.

Hemijska imobilizacija posrednika na elektrodama predstavlja jedan alternativni pristup za elektrokatalitičku oksidaciju alkohola. U većini radova, kalemljenje nitroksil radikala odvija se reagovanjem 4-amino-TEMPO radikala na grafitnoj elektrodi koja je obložena poliakrilnom kiselinom. Elektrode obložene nitroksil radikalima primenjuju se pri oksidaciji različitih alkohola, kao što su npr. benzil alkohol i nerol (3,7-dimetil-2,6-oktadien-1-ol).

Elektrokatalitička oksidacija sa TEMPO radikalima koristi se u sintezi optički čistih organskih jedinjenja. Tako, TEMPO-modifikovana grafitna elektroda (imobilizovani 4-amino-TEMPO na poliakrilnoj kiselini) u prisustvu hiralnog alkaloida, kao što je spartein, koristi se kao jednostavan i čist proces za optičko razlaganje racemskih alkohola, kao što su npr. oktan-2-ol i cikloheks-2-en-1-ol <sup>180</sup>. Mehanizam po kome se odvija ova reakcija još uvek nije u potpunosti razjašnjen, ali postoji pretpostavka da je krucijalan korak verovatno deprotonovanje supstrata sa hiralnom bazom, koji se odvija sa velikom selektivnošću za jednu od enantiomernih formi <sup>103</sup>.

Jedan alternativni pristup u cilju enantio-selektivne oksidacije predstavlja upotreba hiralnih TEMPO-derivata, kao što su npr.: 1-azaspiro[5,5]undekan-N-oksil ili (6S, 7R, 10R)-1-aza-4-acetilamino-2,2,7-trimetil-10-izopropilspiro [5,5]undekan-1-N-oksil. Upotrebom ovih sistema u prisustvu ahiralne baze, racemski alkoholi se generalno konvertuju do svojih karbonilnih analoga sa velikom specifičnošću za jednu od enantiomernih formi <sup>181</sup>.

Jednu od novijih primena vezanu za elektrohemijsku TEMPO-oksidaciju, koja pruža obećavajuće rezultate, saopštili su Yamaguchi i saradnici <sup>182</sup>. U tom radu je elektroda obložena TEMPO radikalom upotrebljena kao elektrohemijski detektor. Utvrđeno je da hidrofilni primarni alkoholi i ugljeni hidrati mogu da se detektuju i kvantifikuju i pri niskom, konstantnom potencijalu, upotrebom ampermetarskog odziva koji nastaje kao rezultat reakcije supstrata sa TEMPO radikalom. Utvrđeno je da je ovo osetljiva tehnika i da ima veliku selektivnost prema primarnim alkoholima i stoga pruža mogućnost da se prouči i proširi primena ostalih tehnika koje su bazirane na primeni metalnih elektroda obloženih oksidima. Upotrebom ove tehnike moguće je razviti elektrohemijske detektore za ugljene hidrate pogodne za konekciju sa HPLC sistemom.

### 4.8.3. Oksidacija pomoću imobilisanih TEMPO-derivata

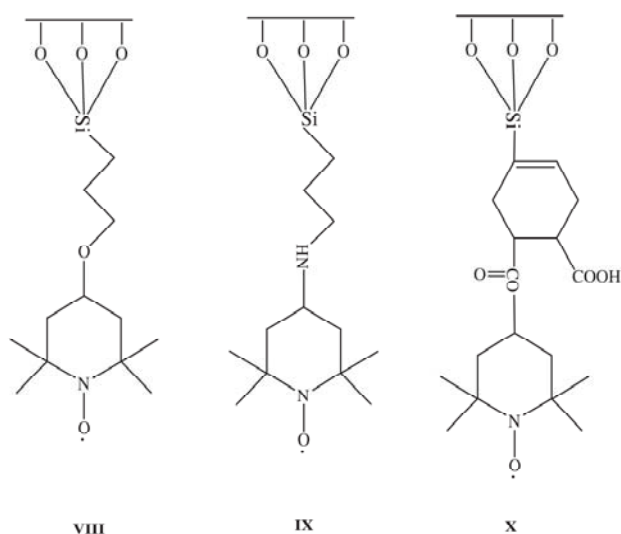
Primena imobilisanih TEMPO-derivata, kao heterogenih katalizatora, počela je da predstavlja široko primenljiv način za oksidaciju primarnih alkohola i ugljenih hidrata u odgovarajuća jedinjenja sa aldehidnim i karboksilnim grupama. Heterogeni sistemi pružaju nekoliko prednosti u odnosu na homogene sisteme, kao na primer, lakše izolovanje i prečišćavanje dobijenih proizvoda i mogućnost ponovne upotrebe katalizatora.

U cilju oksidacije, TEMPO radikali se vezuju kovalentnim vezama za polimere i amorfno ili kristalno mezoporoznu silikatnu površinu. Miyazawa i saradnici <sup>137</sup> su razvili sistem u kome umreženi polistiren ima funkciju polimernog nosača nitroksil radikala. Ovakav sistem primenjen je za oksidaciju benzilalkohola do benzaldehida. Oksoamonijum soli su generisane pomoću  $\text{CuCl}_2$  ili  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Kada se koristi  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  regenerativni oksidant u dvo- ili trofaznim uslovima, reakcija je sporija nego kada se radi sa monomernim nitroksil radikalima. Najveća inicijalna brzina reakcije zabeležena je kod većine hidrofilnih polimera, međutim, reakcija se skoro potpuno prekida nakon ostvarivanja 50 % prinosa benzaldehida. Sa druge strane, kada se  $\text{CuCl}_2$  koristi kao

regenerativni oksidant brzina reakcije je uporediva sa brzinama reakcija sa monomernim nitroksil radikalima i prinos benzaldehida je dosta veći (oko 90 % naspram 79 %).

Deronzijer i saradnici<sup>183</sup> su direktno kalemili filmove polipurola koji je sadržao nitroksil radikale na Pt i C elektrode, kontrolisanjem potencijala oksidacije na 0,8 V. Sa ovim imobilisanim nitroksil radikalima benzil alkoholi mogu da se oksidišu sa dobrim prinosom (od 40 do 85 %), uz elektrohemijsko regenerisanje oksoamonijum soli. Za razliku od benzil alkohola, alifatični alkoholi ne reaguju sa ovim reakcionim sistemom.

U većini radova o oksidaciji pomoću imobilisanih TEMPO-derivata, kao nosači nitroksil radikala koriste se silikati. Povezivanje silikata i nitroksil radikala moguće je ostvariti različitim hemijskim reakcijama, kao što su npr. eterifikacija (VIII), reduktivna aminacija 4-okso-TEMPO sa amino-propilom (IX) i esterifikacija reakcijom 4-OH-TEMPO i anhidrida kiseline (X), prikazane na slici 4.21. Upotrebom ovih sistema oksidisano je nekoliko primarnih alkohola, kao npr. metil- $\alpha$ -D-glukopiranozid i dobijen je visok prinos proizvoda reakcije<sup>103</sup>.



**Slika 4.21** Primeri imobilisanih TEMPO-derivata koji su dobijeni različitim hemijskim reakcijama: eterifikacijom (VIII), reduktivnom aminacijom (IX) i esterifikacijom (X)<sup>103</sup>

Imobilisani TEMPO-katalizatori pokazali su se pogodni uglavnom za oksidaciju organskih supstrata male molekulske mase. Polimerni supstrati su, usled difuzionih ograničenja, uglavnom isključeni kada se oksidacija radi pomoću imobilisanih TEMPO-derivata. Prednosti imobilisanih TEMPO-derivata su njihovo jednostavno izolovanje i ponovna upotreba nakon reakcije. Međutim, ostaje da se pokaže koliko su imobilisani radikali stabilni nakon česte upotrebe i nakon dužeg vremenskog perioda<sup>103</sup>.

#### 4.9. Primena TEMPO radikala u procesima oksidacije celuloznih vlakana

Na osnovu detaljnog literaturnog pregleda (poglavlje 4.7.1.) utvrđeno je da je TEMPO-oksிடacija tehničke celuloze različitog porekla (npr. pamučni linters, celuloza iz drveta) intenzivno izučavana za razliku od TEMPO-oksிடacije tekstilnih celuloznih vlakana<sup>160</sup>.

U ovoj disertaciji TEMPO-oksிடacija je primenjena na prirodna i hemijska celulozna vlakna, radi utvrđivanja korelacije između različitih uslova oksidacije, sadržaja uvedenih funkcionalnih grupa i svojstava modifikovanih vlakana. Od prirodnih vlakana modifikovana su vlakna pamuka i konoplje, a od hemijskih liocel vlakna. Modifikovanje različitih celuloznih

vlakana je rađeno u cilju dobijanja odgovora na pitanje uticaja strukture supstrata na tok i intenzitet reakcije oksidacije. Stečena znanja koja se odnose na mehanizam reakcija i kontrolu procesa i upotrebnih svojstava vlakana pamuka i liocela iskorišćena su u proučavanju dejstva TEMPO-oksidacije na vlakna konoplje, s obzirom na kompleksnost njene strukture (višećelijsko vlakno) i prisustvo pratećih komponenti (lignin, hemiceluloze).

Identifikacija najznačajnijih strukturnih parametara i svojstava vlakana, kao i njihova promena nakon oksidacije vlakana praćene su na molekulskom, nadmolekulskom i mikrostrukturnom nivu. Pored standardnih metoda karakterisanja sadržaja karbonilnih i karboksilnih funkcionalnih grupa (Ca-acetatna metoda, potenciometrijska titracija, Cu-broj), posebna pažnja je posvećena savremenim instrumentalnim metodama za karakterizaciju celuloze sa akcentom na karakterizaciji molekulske strukture preko raspodele uvedenih funkcionalnih grupa u odnosu na raspodelu molekulskih masa ili u okviru strukturnih elemenata vlakna. Profil funkcionalnih grupa (CHO/COOH) u odnosu na raspodelu molekulskih masa i umrežavanje polimera određeno je primenom CCOA/FDAM-metode (fluorescentni markeri u kombinaciji sa SEC-MALLS tehnikom)<sup>184, 185</sup> koja je izazvala veliko interesovanje naučne javnosti i našla široku primenu u oblasti karakterisanja celuloze, posebno za praćenje oksidativnih promena. Promene u stepenu kristalnosti praćene su preko jednog broja. Analiza promene površine oksidisanih vlakana urađena je SEM tehnikom. Takođe, određena su geometrijska (finoća), fizičko-mehanička (prekidna sila i izduženje) i sorpciona svojstava (sorpcija vlage, vode i joda) nemodifikovanih i modifikovanih vlakana, kao i sposobnost sorpcije jona srebra i antimikrobna aktivnost modifikovanih vlakana. Sva ispitivanja rađena su u cilju omogućavanja što preciznijeg definisana veze između uslova oksidacije i svojstava dobijene oksiceluloze.

## 5. Materijal i metode

### 5.1. Materijal

#### 5.1.1. Vlakna i hemikalije

- ✦ Ruski pamuk, I klasa, 32/33 mm
- ✦ Liocel vlakno, Lenzing AG, Austrija, 1,3 dtex, 38 mm, sjajno, bez avivaže
- ✦ Močeno dugačko kudeljno vlakno, Bački Brestovac
- ✦ TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal,  $C_9H_{18}NO$ , 98 %, "Aldrich", Nemačka
- ✦ Natrijum-bromid, NaBr,  $M = 102,89$  g/mol, "Acros", Organics, USA
- ✦ Natrijum-hipohlorit, NaOCl, 13 % aktivnog hlora,  $M = 74,44$  g/mol, "Acros", Organics, USA
- ✦ Natrijum-hidroksid, NaOH,  $M = 40,00$  g/mol, "Lachema", Češka
- ✦ Etanol,  $C_2H_5OH$ , 95 %,  $M = 46,07$  g/mol, "Zorka Pharma" a. d. Šabac
- ✦ Hlorovodonična kiselina, HCl,  $M = 36,46$  g/mol, "Alkaloid", Makedonija
- ✦ Kalcijum-acetat,  $C_4H_6O_4Ca \cdot x H_2O$ ,  $M = 158,17$  g/mol, "Kemika", Hrvatska
- ✦ Fenolftalein,  $C_2H_{14}O_4$ ,  $M = 318,33$  g/mol, "Kemika", Hrvatska
- ✦ Natrijum-hlorid, NaCl,  $M = 58,44$  g/mol, "Zorka Pharma" a. d. Šabac
- ✦ Sumporna kiselina, p. a.  $H_2SO_4$ , 95-97 %,  $M = 98,08$  g/mol, "Euro Hemija", Beograd
- ✦ Natrijum-tetraborat, p. a.  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ ,  $M = 381,37$  g/mol, "Alkaloid", Makedonija
- ✦ Sirćetna kiselina, p. a.  $CH_3COOH$  99,5 %,  $M = 60,05$  g/mol, "Fluka AG", Švajcarska
- ✦ Natrijum-hlorit, p. a.  $NaClO_2$ ,  $M = 90,44$  g/mol "BASF", Nemačka
- ✦ Srebro-nitrat, p. a.  $AgNO_3$ ,  $M = 169,87$  g/mol, "Azot", BiH
- ✦ Amonijum-tiocijanat,  $NH_4SCN$ ,  $M = 76,12$  g/mol, "Fluka AG", Švajcarska
- ✦ Gvožđe(III)amonijum-sulfat,  $FeNH_4(SO_4)_2$ ,  $M = 318,33$  g/mol, "Kemika", Hrvatska
- ✦ Azotna kiselina,  $HNO_3$ ,  $M = 63,02$  g/mol, "Unis", Hrvatska
- ✦ Jod,  $I_2$ ,  $M = 153,80$  g/mol, "Fluka AG", Švajcarska
- ✦ Kalijum-jodid, KI,  $M = 166,01$  g/mol, "Alkaloid", Makedonija
- ✦ Rastvorljivi skrob, p. a.  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , "Alkaloid", Makedonija
- ✦ Natrijum-sulfat,  $Na_2SO_4$ ,  $M = 142,04$  g/mol, "Zorka Pharma" a. d. Šabac
- ✦ Natrijum-tiosulfat,  $Na_2S_2O_3$ ,  $M = 248,18$  g/mol, "Kemika", Hrvatska
- ✦ Kalijum-permanganat, p. a.  $KMnO_4$ ,  $M = 158,04$  g/mol, "Kemika", Hrvatska
- ✦ Bakar-sulfat,  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ ,  $M = 249,68$  g/mol, "Zorka Pharma" a. d. Šabac
- ✦ Senjetova so (kalijum-natrijum-tartarat),  $C_4H_4KNaO_6 \cdot 4 H_2O$ ,  $M = 282,23$  g/mol, "Arachem", Beograd
- ✦ Gvožđe-(III)-sulfat,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $M = 399,86$  g/mol, "Laphoma", Makedonija
- ✦ Natrijum-bisulfit, p. a.  $Na_2S_2O_5$ ,  $M = 190$  g/mol, "Kemika", Hrvatska
- ✦ Natrijum-bikarbonat,  $NaHCO_3$ ,  $M = 84,01$  g/mol, "Kemika", Hrvatska

### 5.1.2. Indikatorski mikroorganizmi

- ✦ *Staphylococcus aureus* ATCC 25923
- ✦ *Escherichia coli* ATCC 25922
- ✦ *Candida albicans* ATCC 24433

### 5.1.3. Hranljive podloge

- ✦ Tripton soja bujon, Institut "Torlak", Beograd
- ✦ Hranljivi agar, Institut "Torlak", Beograd
- ✦ Ekstrakt kvasca, Institut "Torlak", Beograd

## 5.2. Metode ispitivanja

### 5.2.1. Dovodjenje uzoraka i epruveta u standardno stanje

Uzorci i epruvete dovode se u standardno stanje prema SRPS F.S0.100.

### 5.2.2. TEMPO-oksidacija celuloznih vlakana

Primenjeni postupak TEMPO-oksidacije baziran je na literaturnoj metodologiji koju su predložili Saito i Isogai<sup>158, 162</sup>. Ukratko, celulozna vlakna (10 g) potapaju se u destilovanu vodu, u kojoj se prethodno rastvore TEMPO (0,025 g) i NaBr (0,25 g). Rastvaranje se vrši na sobnoj temperaturi, lagano uz mešanje magnetnom mešalicom. Potom se, uz neprestano mešanje, dodaje potrebna količina 13 % NaClO kojoj odgovara: 0; 0,30; 2,42; 4,84 i 9,67 mmol NaClO/g celuloze. Za vreme trajanja reakcije pH vrednost se održava na  $10,5 \pm 0,1$  dodavanjem 0,5 M NaOH. Modifikovanje se odvija na sobnoj temperaturi u različitim vremenskim intervalima. Prati se tok reakcije: vreme, količina dodatog NaOH, promena temperature i pH vrednost. Promena pH vrednosti praćena je na pH-metru tipa MA 5740, Iskra, Slovenija. Uslovi oksidacije i oznake uzoraka prikazani su u tabeli 5.1.

### 5.2.3. Određivanje gubitka mase

Gubitak mase ( $\Delta m$ ), nastao kao posledica destrukcije vlakana tokom modifikovanja, izračunava se po formuli x:

$$\Delta m = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100, \%$$

gde je:

- $m_p$  – masa nemodifikovanih vlakana, g
- $m_k$  – masa vlakana nakon oksidacije, g

**Tabela 5.1** Oznake uzoraka celuloznih vlakana i uslovi oksidacije

Oznaka uzoraka			Uslovi oksidacije		
Pamuk	Liocel	Konoplja	Koncentracija 13 % NaClO	$\tau$ , h	
CO	LO	KO	0 mmol/g celuloze	0,00	
CI <sub>1</sub>	LI <sub>1</sub>	KI <sub>1</sub>	0,30 mmol/g celuloze	1,00	
CI <sub>2</sub>	LI <sub>2</sub>	KI <sub>2</sub>		2,00	
CI <sub>3</sub>	LI <sub>3</sub>	KI <sub>3</sub>		3,00	
CI <sub>4</sub>	LI <sub>4</sub>	KI <sub>4</sub>		4,00	
CII <sub>1</sub>	LII <sub>1</sub>	KII <sub>1</sub>	2,42 mmol/g celuloze	1,00	
CII <sub>2</sub>	LII <sub>2</sub>	KII <sub>2</sub>		2,00	
CII <sub>3</sub>	LII <sub>3</sub>	KII <sub>3</sub>		3,00	
CII <sub>4</sub>	LII <sub>4</sub>	KII <sub>4</sub>		4,00	
-	LIII <sub>0,25</sub>	-	4,84 mmol/g celuloze	0,25	
-	LIII <sub>0,50</sub>	-		0,50	
CIII <sub>1</sub>	LIII <sub>1</sub>	KIII <sub>1</sub>		1,00	
CIII <sub>2</sub>	LIII <sub>2</sub>	KIII <sub>2</sub>		2,00	
CIII <sub>3</sub>	-	KIII <sub>3</sub>		3,00	
CIII <sub>4</sub>	LIII <sub>4</sub>	KIII <sub>4</sub>		4,00	
-	LIV <sub>0,25</sub>	-		9,67 mmol/g celuloze	0,25
-	LIV <sub>0,50</sub>	-			0,50
CIV <sub>1</sub>	LIV <sub>1</sub>	KIV <sub>1</sub>	1,00		
CIV <sub>2</sub>	-	KIV <sub>2</sub>	2,00		
CIV <sub>3</sub>	-	KIV <sub>3</sub>	3,00		
CIV <sub>4</sub>	-	KIV <sub>4</sub>	4,00		

#### 5.2.4. Određivanje sadržaja lignina u oksidisanim vlaknima konoplje

a) Metoda 1. Sadržaj lignina u uzorku može da se odredi iz razlike u masi uzorka pre i posle uklanjanja lignina. Lignin se uklanja delignifikacijom uzorka, pomoću 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, uz odnos kupatila 1:50 i refluks 2 časa. pH vrednost sredine je oko 4, a podešava se sirčetnom kiselinom. Uzorci se nakon obrade filtriraju, ispiraju sa 750 ml destilovane vode, potom sa 250 ml 2 % NaHSO<sub>3</sub>, a na kraju i sa 1000 ml destilovane vode. Nakon toga uzorci se suše na temperaturi od 105 °C, kondicioniraju i mere. Nakon uklanjanja lignina u uzorku vlakana konoplje zaostaje holoceluloza, koju čine hemiceluloze i  $\alpha$ -celuloza. Sadržaj lignina u uzorku izračunava se iz razlike u masi pre i posle uklanjanja lignina, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu<sup>186</sup>.

b) Metoda 2. Sadržaj lignina se može odrediti tako što se iz vlakana konoplje uklone holoceluloze, a lignin ostane kao čvrst ostatak i odredi se njegova masa. Holoceluloze se uklanjaju tako što se uzorak obrađuje pomoću 72 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u kojoj odležava 75 min na temperaturi od 25 °C. Nakon isteka ovog vremena u sud se dodaje 600 ml destilovane vode radi razblaživanja, a zatim se sud povezuje sa povratnim hladnjakom i vrši se odstranjivanje holoceluloza u toku 2 časa. U tom slučaju sadržaj lignina u uzorku se određuje merenjem mase čvrstog ostatka, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu<sup>186</sup>.



### 5.2.5. Određivanje sadržaja hemiceluloza u oksidisanim vlaknima konoplje

Hemiceluloze se određuju tako što se na 3 g holoceluloze doda 35 ml 17,5 % rastvora NaOH u toku 10 minuta, a potom sa dodaje još 40 ml ovog rastvora. Nakon odležavanja u rastvoru NaOH u periodu od 35 minuta, uzorak se filtrira, ispira sa 750 ml destilovane vode, zatim stoji 10 minuta u 10 % sirćetnoj kiselini, ispira još jednom u 750 ml destilovane vode i još 10 minuta odležava u 0,5 % NaHCO<sub>3</sub>. Nakon toga uzorak se ispira do neutralizacije. Sadržaj hemiceluloza u uzorku izračunava se iz razlike u masi pre i posle uklanjanja hemiceluloza, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu <sup>186</sup>.

### 5.2.6. Određivanje sadržaja karboksilnih grupa

a) Metoda 1. Ca-acetatna metoda: Uzorci mase 0,5 g tretirani su sa 100 ml 0,01 M HCl u trajanju 1 h, a potom se ispiraju destilovanom vodom. Nakon toga, uzorci se potapaju u 30 ml 0,25 M Ca-acetata i 50 ml destilovane vode i ostaju u rastvoru 2 h uz mešanje. Od ukupnih 80 ml uzima se po 30 ml za titraciju sa 0,01 M NaOH uz fenolftalein kao indikator <sup>101</sup>. Sadržaj COOH grupa određuje se po formuli:

$$\text{COOH} = \frac{\frac{80}{30} \cdot 0,01M \cdot V(\text{NaOH})}{m \cdot \left(1 - \frac{w}{100}\right)}, \text{ mmol/g celuloze}$$

gde je: 0,01 M – molaritet NaOH,

$V(\text{NaOH})$  – zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju, cm<sup>3</sup>

$m$  – masa vlakna koje se tretira, g

$w$  – sadržaj vlage, %

b) Metoda 2. Potenciometrijska titracija: Uzorci mase 0,5 g potapaju se u 100 cm<sup>3</sup> 0,5 M NaCl rastvora. Potom se u rastvor sa vlaknom, preciznom biretom, dodaje 10 cm<sup>3</sup> 0,1 M HCl u 0,5 M NaCl i počinje titrisanje pomoću 0,1 M NaOH u 0,5 M NaCl. U toku titracije rastvor u titracionoj posudi meša se magnetnom mešalicom. Svi eksperimenti se izvode na 25 °C. Nakon svakog dodavanja, na potenciometru tipa Metrohm 848 titrino plus, automatski se beleži vrednost potencijala. Uslov za uspostavljanje stabilnog potencijala, nakon svakog dodavanja rastvora NaOH, iznosi ≤ 0,5 mV/min. Rade se titracije sa uzorcima i "slepa" proba. Prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost pet paralelnih merenja <sup>187</sup>. Količina prisutnih COOH grupa izračunava se po formuli:

$$\text{COOH} = \frac{(V - V_{sp}) \cdot c(\text{NaOH})}{m \cdot \left(1 - \frac{w}{100}\right)}, \text{ mmol/g celuloze}$$

gde je:  $V$  – zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju, cm<sup>3</sup>

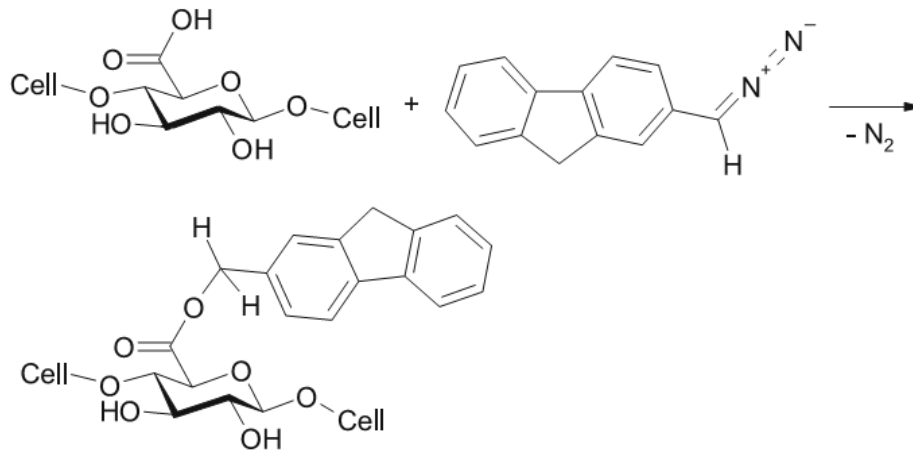
$V_{sp}$  – zapremina rastvora NaOH utrošena za slepu probu, cm<sup>3</sup>

$c(\text{NaOH})$  – koncentracija rastvora NaOH, mol/dm<sup>3</sup>

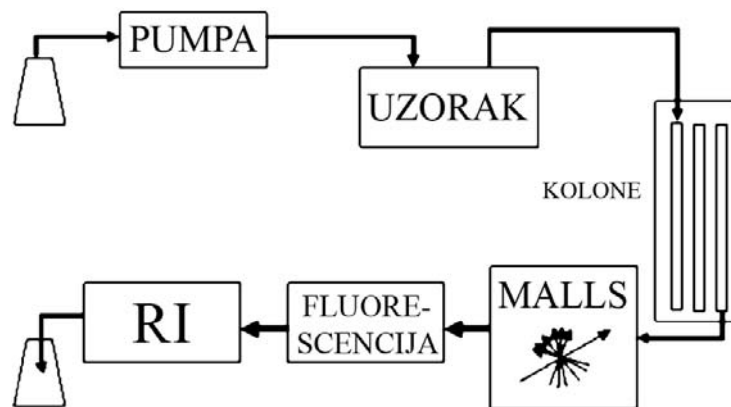
$m$  – masa uzorka na kome se određuje sadržaj COOH grupa, g

$w$  – sadržaj vlage, %

c) Metoda 3. FDAM marker u kombinaciji sa GPC-MALLS tehnikom: Za određivanje sadržaja karboksilnih grupa celuloze primenjena je i napredna instrumentalna metoda sa fluorescentnim markerom FDAM (9H-fluoren-2-yl-diazomethane) u kombinaciji sa GPC-MALLS tehnikom (Gel permeation chromatography- Multi-angle laser light scattering). Princip markiranja COOH grupa pomoću FDAM markera prikazan je na slici 5.1, dok je postupak opisan u literaturi<sup>184</sup>. Slika 5.2 prikazuje standardnu GPC aparaturu koja se koristi u navedenom pristupu.



**Slika 5.1** Struktura fluorescentnog markera FDAM i primer markiranja COOH grupe na C-6 atomu anhidroglukozidnog prstena celuloze<sup>184</sup>



**Slika 5.2** GPC aparatura koja se koristi za određivanje sadržaja COOH grupa u kombinaciji sa FDAM fluorescentnim markerom<sup>184</sup>

Iz signala RI detektora i fluorescentnog detektora, koji je osetljiv na fluorescentni marker koji se vezuje za funkcionalne grupe, može se izračunati ukupni sadržaj funkcionalnih grupa. MALLS detektor omogućava apsolutno određivanje molekulske mase, pod uslovom da je odnos  $dn/dc$  polimera u rastvoru poznat. Male koncentracije funkcionalnih grupa (markirane funkcionalne grupe) ne utiču na  $dn/dc$  vrednost. Iz MALLS i RI signala izračunava se raspodela molekulskih masa MWD (Molecular weight distribution). Kombinacija fluorescentnog signala i MWD omogućava da se dobije profil funkcionalnih grupa u odnosu na raspodelu molekulskih masa<sup>184</sup>.

GPC (gel permeation chromatography- gel propusna hromatografija) je izvođena pomoću: protočnog degazatora, Dionex DG-2410; pumpe, Kontron 420; puls damper-a; autosampler-a, HP series 110 (GPC); kolone, Gynkotek STH 585; MALLS detektora, Wyatt Dawn DSP sa argonskim laserom ( $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$ ) i refraktometra (RI), Shoed RI-71. Sledeći parametri su korišćeni

tokom GPC određivanja: protok 1,00 ml/min; kolona-četiri, PL gel mixed ALS, 20  $\mu\text{m}$ , 7,5 x 300 mm; zapremina ubrizgavanja 100  $\mu\text{l}$ ; vreme trajanja 45 min. DMAc/LiCl (0,9 % w/v), filtriran kroz 0,02  $\mu\text{m}$  filter, je korišćen kao rastvarač. Obrada dobijenih podataka je izvršena pomoću standardnih programa Astra i GRAMS/32<sup>184</sup>.

### 5.2.7. Određivanje sadržaja karbonilnih grupa

a) Metoda 1. Parks i Hebert-ova metoda: Prevođenje karbonilnih grupa u karboksilne grupe urađeno je po metodi Parksa i Heberta<sup>188</sup>. U 50 ml destilovane vode dodaje se 10 ml 5 M sirćetne kiseline ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), TEMPO-oksidisana celuloza mase 1 g i 0,905 g natrijum-hlorita ( $\text{NaClO}_2$ ). Uzorci stoje u drmalici 48 h na sobnoj temperaturi, a potom se ispiraju destilovanom vodom i acetonom i suše na vazduhu do konstantne mase. Dalje se primenjuje metoda za određivanje sadržaja COOH grupa pomoću Ca-acetata (5.2.6. a).

b) Metoda 2. Cu-broj: Kao mera sadržaja karbonilnih grupa određuje se bakrov broj<sup>189</sup>, prema standardu SRPS H.NS.132. Metoda propisana ovim standardom, indirektno pokazuje stepen polimerizovanja i oksidativne destrukcije makromolekulskih lanaca celuloze. Metoda se zasniva na svojstvu celuloze da u alkalnoj sredini divalentni bakar redukuje u jednovalentni. Količina dobijenog bakar-(I)-oksida (kupro-oksida) određuje redukcionu moć celuloze, a izražava se količinom bakra koji se staloži pomoću 100 g celuloze, pod tačno određenim analitičkim uslovima. Bakrov broj se izračunava na osnovu obrasca:

$$\text{Bakrov broj} = \frac{a \cdot 0,00636 \cdot 10^4}{g \cdot b},$$

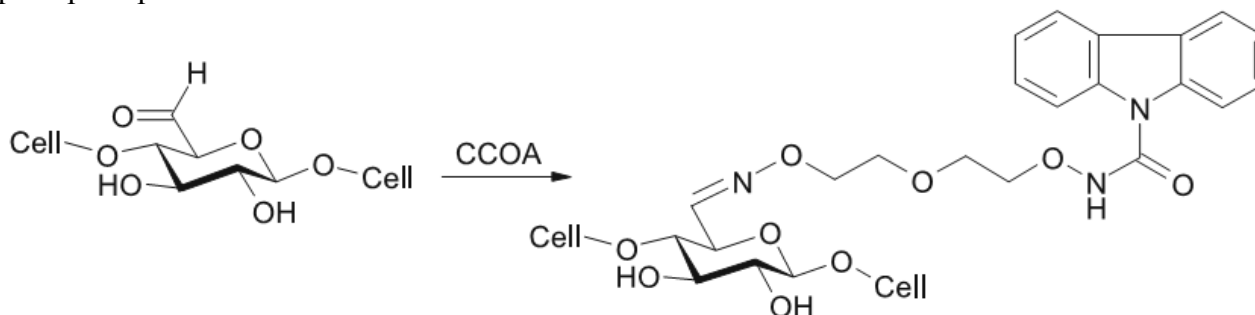
gde je:  $a$  – ml 0,1 M  $\text{KMnO}_4$  upotrebljenog za titraciju

$g$  – masa uzorka celuloze, g

$b$  – sadržaj suve materije, %

0,00636 – faktor kojim se izražava odnos između titracionog 0,1 M rastvora  $\text{KMnO}_4$  i bakra (1 ml 0,1M rastvora  $\text{KMnO}_4$  odgovara 0,00636 g Cu)

c) Metoda 3. CCOA marker u kombinaciji sa GPC-MALLS tehnikom: Za određivanje karbonilnih grupa celuloze primenjena je i metoda sa fluorescentnim markerom CCOA ([2-(2-aminooksi-etoksi)etoksi]amid (karbazol-karbonil-oksiamin) u kombinaciji sa GPC-MALLS tehnikom. Princip markiranja COOH grupa pomoću CCOA markera prikazan je na slici 5.3, dok je postupak opisan u literaturi<sup>185</sup>.



**Slika 5.3** Primer markiranja CHO grupa na C-6 atomu anhidroglukozidnog prstena celuloze pomoću CCOA markera<sup>185</sup>

Princip rada metode je isti kao za određivanje COOH grupa<sup>184</sup>, s tim što se primenjuje marker za CHO grupe - CCOA. Metoda omogućava dobijanje profila karbonilnih grupa u odnosu na raspodelu molekulskih masa u ispitivanim uzorcima.

### 5.2.8. Određivanje finoće vlakana

Određivanje finoće tekstilnih vlakana vršeno je po metodi definisanoj standardnom SRPS F.S2.212. Ovaj standard propisuje način određivanja titra (mase po jedinici dužine) svih vrsta tekstilnih vlakana, svih dužina. Merenjem mase i dužine jednog vlakna (ili grupe vlakana) dobijaju se podaci iz kojih se izračunava masa po jedinici dužine tj. titar (titar jednog vlakna ili srednji titar grupe vlakana). Titar (finoća) se izražava u tex-ima.

### 5.2.9. Određivanje prekidnih karakteristika vlakana

a) Metoda 1. Određivanje prekidne sile i prekidnog izduženja pojedinačnih vlakana: Prekidna sila i prekidno izduženje pojedinačnih vlakana vrši se metodom propisanom standardom SRPS F.S2.213. Za ovo ispitivanje korišćen je dinamometar marke Werkstoffprüfmaschinen, koji omogućava određivanje prekidnog opterećenja do 98 cN. Rastojanje između klema je podešeno na 20 mm, a za svaki uzorak je izvršeno 10 merenja. Pogon na dinamometru je hidraulički.

b) Metoda 2. Određivanje prekidne sile i prekidnog izduženja: Korišćen je dinamometar marke AVK-Budapest, sa vertikalnim položajem klema, od kojih je samo donja klema pokretna. Merenja su vršena pri rastojanju klema dinamometra od 100 mm. S obzirom na to da se radi o vlaknima konoplje koja su odrvenjena, krta i veoma neravnomerna, bilo je potrebno izvršiti veliki broj merenja, u pokušaju da se smanji visok koeficijent varijacije dobijenih rezultata.

### 5.2.10. Određivanje sorpcije vlage

U ovom radu, u nemodifikovanim i modifikovanim vlaknima, vlažnost je određena gravimetrijskom metodom definisanom standardom SRPS F.S3.101. Gravimetrijske metode se sastoje u sušenju materijala u laboratorijskim sušnicama i merenju mase materijala pre sušenja, posle sušenja do konstantne mase i izračunavanju vlažnosti. Izračunavanje vlažnosti ( $w$ ), određene po gravimetrijskoj metodi, vrši se prema sledećoj formuli:

$$w = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100, \%$$

gde je:  $m_p$  – masa uzorka pre sušenja, g

$m_k$  – masa uzorka posle sušenja do konstantne mase, g

### 5.2.11. Određivanje sposobnosti zadržavanja vode

Određivanje sposobnosti zadržavanja vode (SZV) centrifugiranjem nakvašenog uzorka vlakana vrši se tako što se šest uzoraka od oko 0,1 g vlakana izmerenih sa tačnošću 0,0001 g potopi u destilovanu vodu u toku jednog časa, na sobnoj temperaturi. Potom se vlakna prebace u kivete sa

korpicama i centrifugiraju u toku 5 min pri brzini centrifugiranja od 5,500 o/min. Posle toga vlakna se ponovo mere, a količina zadržane vode izračunava se pomoću formule:

$$SZV = \frac{m_k \cdot 100}{m_s} - 100, \%$$

gde je:  $m_k$  – masa vlakana posle tretiranja u vodi i centrifugiranja, g  
 $m_s$  – masa suvih vlakana, g

### 5.2.12. Određivanje stepena kristalnosti preko sorpcije joda-jodni broj

Određivanje jodnog broja vrši se preko metode koja se zasniva na utvrđivanju količine sorbovanog joda od strane amorfnih područja u vlaknima. Količina sorbovanog joda od strane vlakna određuje se indirektno, tj. titracijom joda zaostalog u rastvoru sa 0,01 M rastvorom natrijum-tiosulfata.

Uzorak celuloznih vlakana mase 0,3 g stavlja se u kolben od 250 ml sa šlifom (boca za jodni broj) i preliva sa 2 ml jodnog rastvora.

Jodni rastvor: (5 g I<sub>2</sub> + 40 g KI + 50 ml H<sub>2</sub>O)

Pošto se vlakno i rastvor pažljivo izmešaju i stoje 3 minuta, dodaje se, precizno izmereno (biretom), 100 ml zasićenog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sve se promeša i ostavi da stoji 1 h na tamnom mestu, uz mešanje (mešalica). Nakon stajanja, preostali jod u rastvoru određuje se titracijom pomoću 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u prisustvu skroba (na 50 ml rastvora, odmerenog pipetom, dodaje se 50 ml destilovane H<sub>2</sub>O i 1 ml skroba). 0,5 % rastvor skroba koristi se kao indikator. Paralelno se vrši "slepa" proba i količina apsorbiranog joda (mg) po gramu materijala izračunava na osnovu razlike titracije glavne i "slepe" probe<sup>190</sup>.

$$I_{\text{broj}} = \frac{(a - b) \cdot 2.04 \cdot 2.54}{m \cdot \left(1 - \frac{w}{100}\right)}, \text{ mgI}_2/\text{g celuloze}$$

gde je:  $a$  – zapremina 0,01M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utrošena za slepu probu, cm<sup>3</sup>  
 $b$  – zapremina 0,01M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utrošena za titraciju uzorka, cm<sup>3</sup>  
 $m$  – masa uzorka, g  
 $w$  – sadržaj vlage, %

Prema Schwertassek-u, pošto se sorpcija joda odigrava u amorfnim oblastima, ona može poslužiti za određivanje indeksa kristalnosti. Inverzna vrednost jodnog broja proporcionalna je kristalnim oblastima celuloze i izražava se kao indeks kristalnosti. Indeks kristalnosti se izračunava prema jednačini koju je, još 1970. godine, predložio Nelson<sup>191</sup>:

$$CrI = 100 - (I_{\text{broj}}/412 \times 100), \%$$

### 5.2.13. Određivanje količine vezanih jona srebra

Količina sorbovanog srebra određena je Folhardovom metodom, tj. titracijom pomoću 0,01 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  uz  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$  kao indikator. Titracija se mora izvoditi u kiseloj sredini da bi se sprečila hidroliza  $\text{Fe}^{3+}$  jona. Zbog toga je pH vrednost rastvora srebro-nitrata, neposredno pre titracije podešena na pH 3. Završna tačka titracije određuje se uz indikator  $\text{Fe}^{3+}$  sa kojim prvi višak dodatog  $\text{SCN}^-$  reaguje gradeći crveni kompleks  $\text{FeSCN}^{2+}$ . Količina sorbovanog srebra određuje se po formuli <sup>192</sup>:

$$\text{Ag}^+ = \frac{5 \cdot [V(\text{AgNO}_3) \cdot c(\text{AgNO}_3) - V(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot c(\text{NH}_4\text{SCN})]}{m(1-w)}, \text{ mmol/g celuloze}$$

gde je:  $V(\text{AgNO}_3)$  – zapremina rastvora  $\text{AgNO}_3$  uzeta za titraciju,  $\text{cm}^3$ , (20ml)  
 $V(\text{NH}_4\text{SCN})$  – zapremina rastvora  $\text{NH}_4\text{SCN}$  utrošena za titraciju,  $\text{cm}^3$   
 $c(\text{AgNO}_3)$  – molarna koncentracija  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{mol/dm}^3$   
 $c(\text{NH}_4\text{SCN})$  – molarna koncentracija  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{mol/dm}^3$   
 $m$  – masa vlakna koje se tretira, g  
 $w$  – sadržaj vlage, %

### 5.2.14. Određivanje inhibitorne aktivnosti metodom difuzije na agarnoj ploči

Pre određivanja inhibitorne aktivnosti izvršena je priprema uzoraka materijala. Korišćeni su uzorci materijala veličine 10 x 10 mm. Preliminarno ispitivanje inhibitorne aktivnosti, odnosno supresije rasta patogenih mikroorganizama, vršena je metodom difuzije na agarnoj ploči. U sterilne Petri šolje razlivena je agarna podloga (TSA-tripton soja agar + 0,6 % kvašćevog ekstrakta) i ostavljena 24 h da se osuši u termostatu na 30 °C. Nakon toga vršeno je prelivanje Petri šolja soft-agarom (TSA sa 0,6 % agar-agara) koji je inokulisan odgovarajućim indikatorskim sojem (0,1 ml pune kulture na 6 ml soft agara) uz homogenizaciju (Vortex). Preko očvrslog soft-agara nanošeni su test uzorci. Petri šolje su inkubirane na 37 °C tokom 24 h nakon čega je vršeno merenje prečnika zone inhibicije (bistre zone) rasta mikroorganizama oko uzoraka <sup>193</sup>.

### 5.2.15. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Izgled površine vlakana snimljen je tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Pre snimanja uzorci su neparavani zlatom na uređaju za katodno neparavanje. Neparavanje je vršeno tokom 5 min. Snimanje površine vlakana vršeno je na SEM mikroskopima tipa JEOL: JSM-5300 i JSM-6610 LV (Japan), koji je opremljen energetsko-disperzionim sistemom INCA Energy 350 (EDS). Kao izvor elektrona korišćeno je volframsko vlakno, a slike sekundarnih elektrona (SE) i EDS spektri su dobijeni pri naponu od 20 kV.

## 6. Rezultati i diskusija

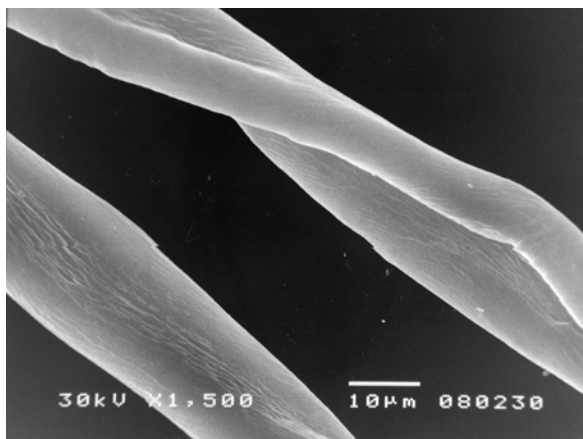
### 6.1. TEMPO-oksidisana vlakna pamuka i liocela

#### 6.1.1. Karakteristike nemodifikovanih vlakana pamuka i liocela

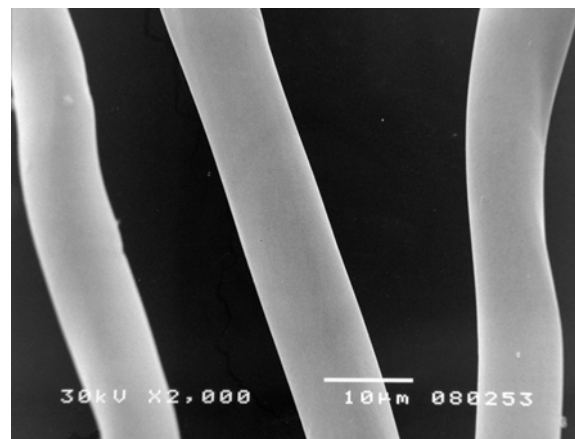
Karakteristike nemodifikovanih vlakana pamuka (CO) i liocela (LO), koja su korišćena u ovom eksperimentu, prikazane su u tabeli 6.1. Slika 6.1 prikazuje izgled površine nemodifikovanih vlakana pamuka i liocela.

**Tabela 6.1** Karakteristike nemodifikovanih vlakana pamuka i liocela

Uzorak	CO	LO
Sorpcija vlage, %	5,77	9,04
Finoća, dtex	1,32	1,30
Prekidna jačina, cN/tex	25,79	27,32
Izduženje, %	5,40	5,50
Bakrov broj	1,137	0,861
Sadržaj CHO-grupa, mmol/g	0,026	0,042
Sadržaj COOH-grupa, mmol/g	0,097	0,061
Zadržana voda, %	18,16	40,50
Količina vezanih jona srebra, mmol/g	0,024	0,014



a)



b)

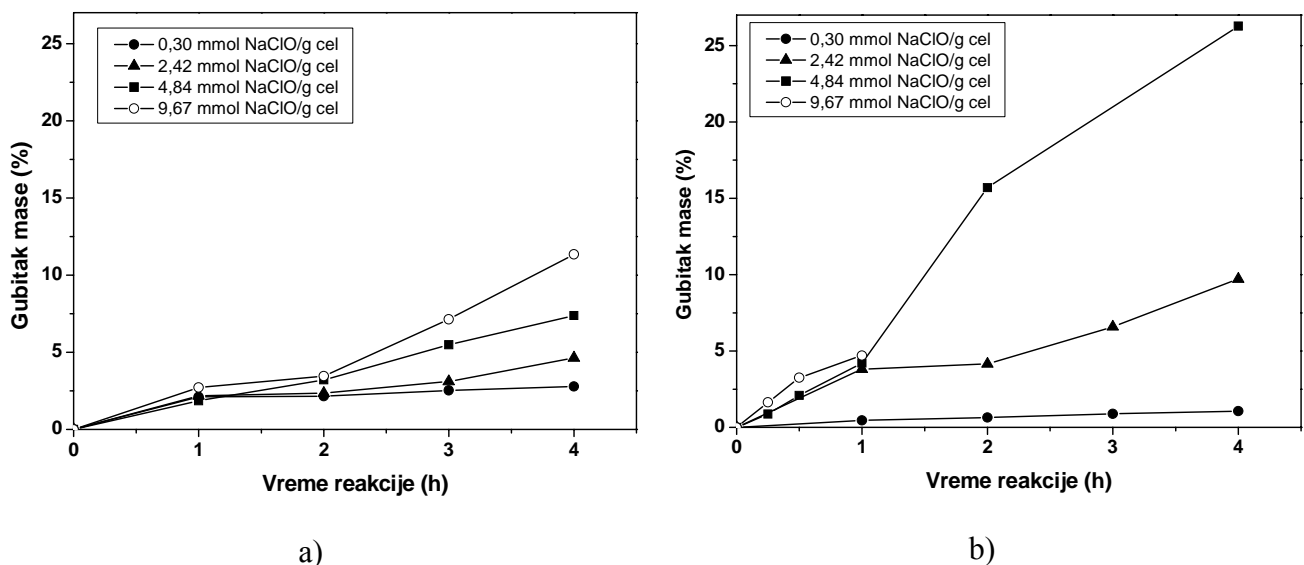
**Slika 6.1** SEM snimci površine nemodifikovanih vlakana a) pamuka i b) liocela

Na slici 6.1 a) moguće je uočiti karakterističnu spiralnu uvijenost vlakana pamuka sa izraženim brazdama na površini, dok se na slici 6.1 b) uočava ravna i glatka površina vlakana liocela. Kako proces TEMPO-oksidacije utiče na promene morfologije, hemijskih i fizičkih karakteristika vlakana pamuka i liocela detaljno je prikazano u nastavku.

### 6.1.2. Gubitak mase TEMPO-oksidsanih vlakana pamuka i liocela

U toku TEMPO-oksidsacije C-6 primarne hidroksilne grupe celuloze se konvertuju, preko aldehidnih, u karboksilne grupe. Agresivnost tretmana se generalno karakteriše gubitkom mase. Gubitak mase nastaje kao rezultat rastvaranja proizvoda oksidsacije tj. celuloznih molekula oksidsanih u velikom stepenu i/ili nekih niskomolekulskih proizvoda dobijenih usled procesa  $\beta$ -eliminacije na C-6 aldehidnom intermedijeru. Takođe, gubitku mase može da doprinese i depolimerizacija koju uzrokuju aktivne grupe kao što su hidroksil radikali formirani *in situ* u sporednoj reakciji. TEMPO-oksidsacija se obično izvodi u alkalnim uslovima, pri pH 10-11 (u našem eksperimentu 10,5), jer pri nižim pH vrednostima hipohlorit postaje previše agresivan i neselektivan oksidant, a takođe opada i reaktivnost TEMPO radikala<sup>102,161</sup>. Pri navedenim alkalnim uslovima na gubitak mase veći uticaj imaju hidroksil radikali formirani od NaBrO i TEMPO radikala, nego reakcija  $\beta$ -eliminacije. Hidroksil radikali najverovatnije učestvuju u depolimerizacionom mehanizmu i kao rezultat nastaje smanjenje molekulske mase<sup>154, 158, 168</sup>, što će biti diskutovano u poglavlju 6.1.4.1. Treba napomenuti da postoje i dodatni procesi koji doprinose gubitku mase. U slučaju pamučnih vlakana gubitku mase doprinosi dekompozicija nečistoća i prirodnih pigmenta u vlaknima pamuka<sup>194</sup>, dok kod liocel vlakana gubitak mase može dodatno da poveća jaka fibrilacija koja je tipična za ova vlakna i javlja se pri mokrim doradama.

Gubitak mase TEMPO-oksidsanih vlakana pamuka i liocela prikazan je na slici 6.2. Generalno, veći gubitak mase zabeležen je u slučaju modifikovanja liocel vlakana u odnosu na pamučna vlakna. To je i očekivani rezultat s obzirom da liocel vlakna imaju manji stepen polimerizacije u odnosu na pamučna vlakna (550-600 nasuprot 2000-3000), manji indeks kristalnosti (0,44 nasuprot 0,80), kao i usled manje kompleksne nadmolekulske i mikrostrukture liocela u poređenju sa pamučnim vlaknima<sup>85, 195, 196, 197</sup>.

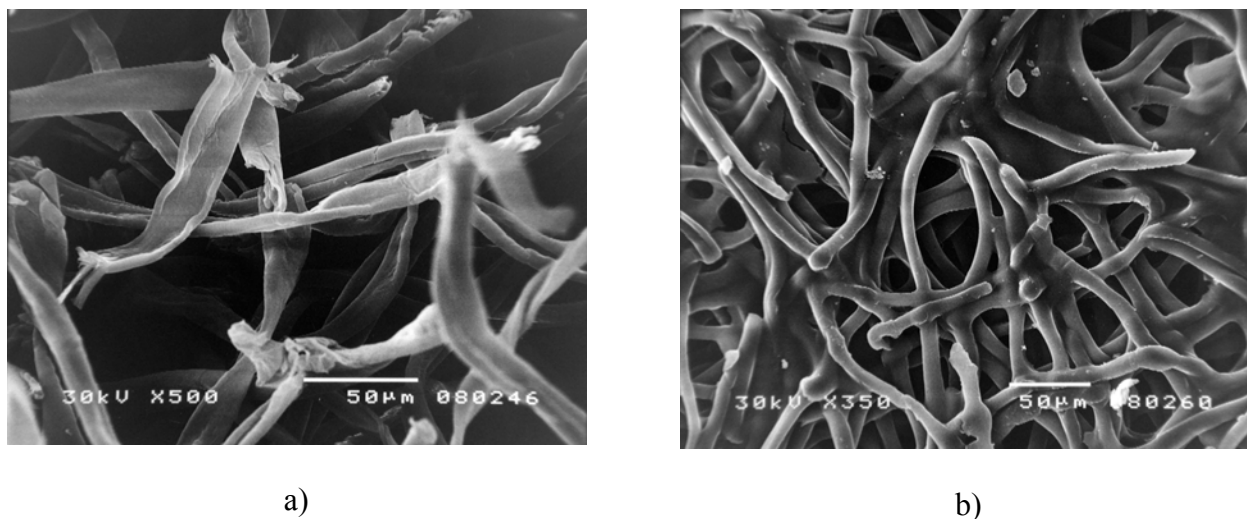


**Slika 6.2** Veza između vremena oksidsacije, koncentracije NaClO i gubitka mase vlakana a) pamuka i b) liocela oksidsanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Najveći gubitak mase kod liocel vlakana (26,27 %) zabeležen je kod uzorka oksidsanog pomoću 4,84 mmol NaClO/g celuloze u sistemu TEMPO/NaBr u trajanju modifikacije 4 časa (uzorak LIII<sub>4</sub>). Pri istim uslovima modifikovanja vlakna pamuka (uzorak CIII<sub>4</sub>) pokazala su 3,56 puta manji gubitak mase (7,38 %). Liocel vlakna koja su oksidsana pri rigoroznim uslovima



(4,84 mmol NaClO/g celuloze u toku 2 i 4 sata) pretrpela su velike strukturne promene i oštećenja, tako da njihovo karakterisanje u potpunosti nije bilo moguće izvršiti. Najveći gubitak mase kod pamučnih vlakana (11,34 %) zabeležen je kod uzorka koji je modifikovan pomoću 9,67 mmol NaClO/g celuloze u sistemu TEMPO/NaBr u trajanju modifikacije 4 časa (uzorak CIV<sub>4</sub>). Izgled uzoraka kod kojih je, usled velikih oštećenja tokom TEMPO-oksidacije, zabeležen najveći gubitak mase prikazan je na slici 6.3.



**Slika 6.3** SEM snimci modifikovanih vlakana a) pamuka (uzorak CIV<sub>4</sub>) i b) liocela (uzorak LIH<sub>4</sub>) kod kojih je zabeležen najveći gubitak mase

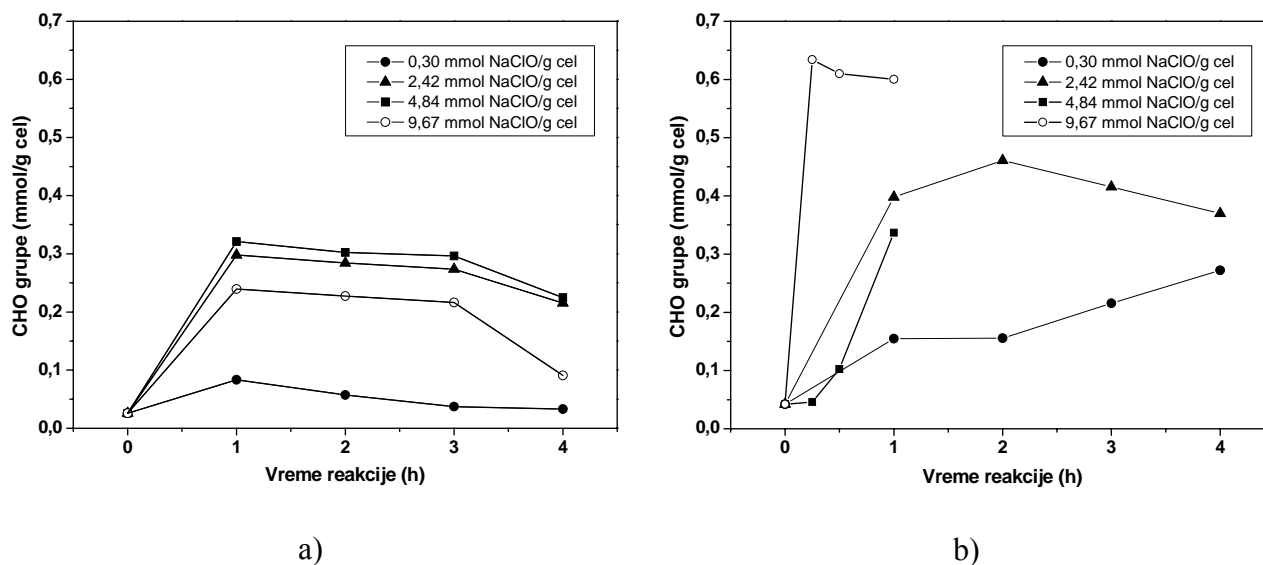
Veće vrednosti za gubitak mase kod TEMPO-oksidisanih vlakana liocela mogle bi se objasniti činjenicom, u skladu sa literaturom<sup>158, 164</sup>, da u slučaju TEMPO-oksidacije native celuloze većina dobijenih proizvoda reakcije nije rastvorna u vodi čak i nakon produžavanja vremena reakcije, jer se oksidacija odigrava u dostupnim i amorfnim oblastima celuloze i da većina C-6 primarnih hidroksilnih grupa u nativej celulozi ostaje prisutna i u proizvodima oksidacije.

### 6.1.3. Sadržaj karbonilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela

Slika 6.4 prikazuje uticaj vremena oksidacije i količine modifikujućeg agensa (NaClO) na sadržaj karbonilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela. CHO grupe u TEMPO-oksidisanim vlaknima prisutne su uglavnom usled formiranja aldehidnih intermedijera na C-6 atomu i usled degradacije lanaca do kojih dolazi usled β-eliminacije glikozidne veze pri pH 10,5, kao i ostalih reakcija depolimerizacije u toku oksidacije<sup>158, 168</sup>.

Sadržaj karbonilnih grupa u pamučnim vlaknima, koja su oksidisana sa različitim količinama primarnog oksidanta NaClO, dostiže maksimalnu vrednost nakon oksidacije u trajanju 1 sat i potom polako opada sa produžavanjem vremena reakcije (slika 6.4 a). U slučaju oksidacije liocel vlakana sa najmanjom koncentracijom oksidativnog agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze) sadržaj karbonilnih grupa u oksidisanim vlaknima se povećava sa produžavanjem vremena modifikovanja. Pri većim koncentracijama modifikujućeg agensa (2,42 mmol NaClO/g celuloze) sadržaj karbonilnih grupa se povećava sa trajanjem oksidacije do 2 sata, dok produžetkom vremena modifikovanja dolazi do smanjenja sadržaja karbonilnih grupa (slika 6.4 b). Rezultati pokazuju da se u toku TEMPO-oksidacije sadržaj karbonilnih grupa u vlaknima pamuka i liocela povećava na sličan način sa dodatkom NaClO do količine 4,84 mmol/g celuloze, a potom kada se NaClO dodaje u većim količinama dolazi do smanjenja sadržaja karbonilnih grupa. Zapaženo smanjenje sadržaja

karbonilnih grupa moguće je objasniti konverzijom CHO grupa u COOH grupe usled procesa dalje oksidacije.

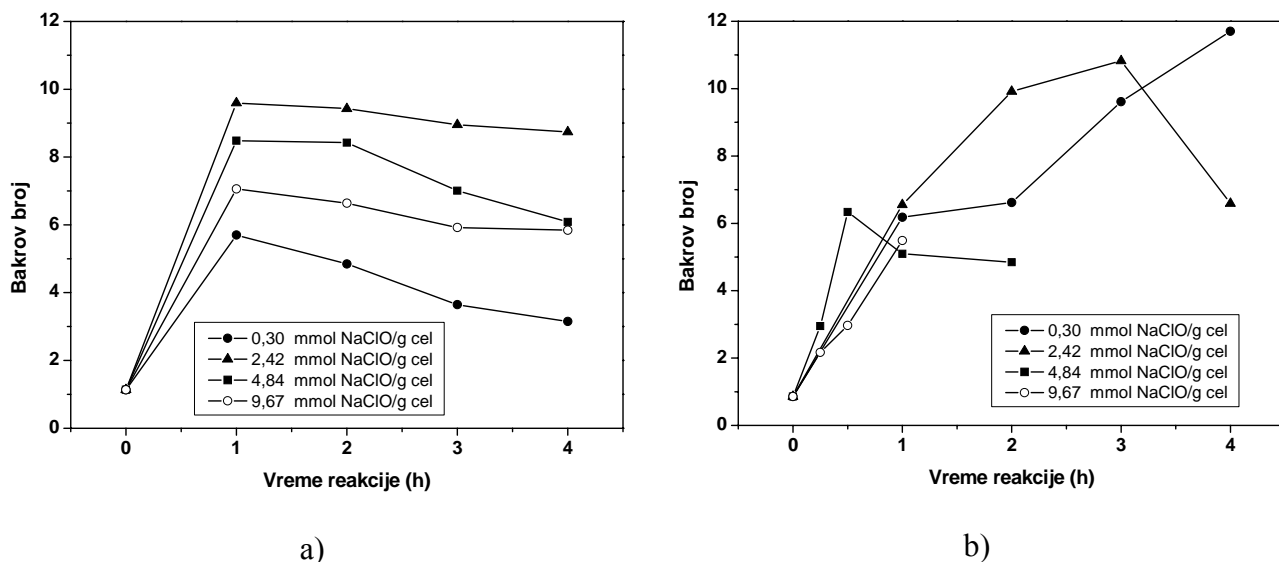


**Slika 6.4** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sadržaja karbonilnih grupa u vlaknima a) pamuka i b) liocela oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Maksimalni sadržaj karbonilnih grupa za pamučna vlakna iznosi 0,321 mmol/g celuloze (uzorak CIII<sub>1</sub>, 1 h oksidacije, 4,84 mmol NaClO/g celuloze), a za liocel vlakna 0,634 mmol/g celuloze (uzorak LIV<sub>0,25</sub>, 15 min oksidacije, 9,67 mmol NaClO/g celuloze). Dobijene vrednosti su 12,5 i 15 puta veće u odnosu na odgovarajuće vrednosti za nedomifikovana vlakna pamuka (0,0257 mmol/g celuloze) i za vlakna liocela (0,0421 mmol/g celuloze). Prisustvo značajnih količina aldehidnih grupa u oksidisanim vlaknima i nakon 4 sata oksidacije, može se objasniti formiranjem intra- i intermolekulskih hemiacetalnih veza sa hidroksilima celuloze, koji su usled sternih smetnji otporniji na TEMPO-oksidaciju u sledećim koracima tj. u konverziji CHO grupa u COOH grupe. Ovo tumačenje je u saglasnosti sa objašnjenjima koje su dali Saito i Isogai<sup>158, 174</sup>.

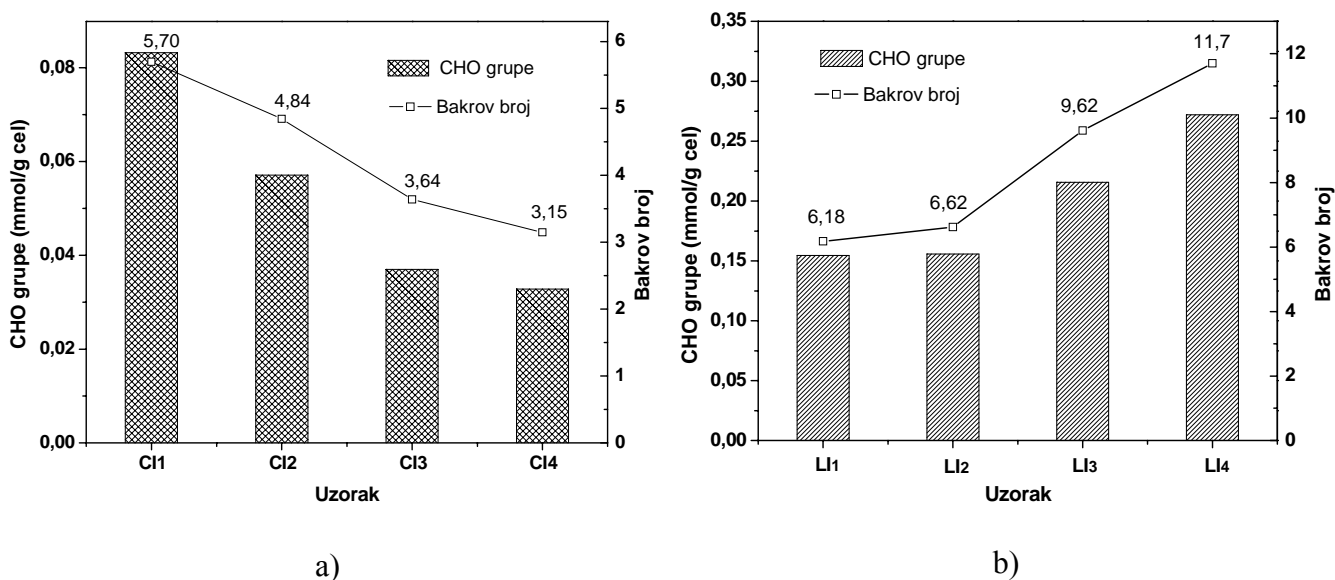
S obzirom na kompleksnost primenjene metode za određivanje sadržaja aldehidnih grupa<sup>188</sup>, primenjena je još jedna, mnogo brža i jednostavnija metoda za određivanje, tzv. bakrovog broja<sup>189</sup>. Određivanje bakrovog broja je metoda koja se često primenjuje u procesima kontrole u industriji pulpe i papira, a ponekad i u istraživačkim laboratorijama. Metoda se zasniva na redukcionoj sposobnosti celuloze da u alkalnoj sredini redukuje dvovalentni bakar (Cu<sup>II</sup>-soli) u jednovalentni (Cu<sup>I</sup>). Redukciona moć celuloze određuje se masom dobijenog bakar-(I)-oksida (kupro-oksida), a izražava se masom bakra koji se taloži pomoću 100 g celuloze pod tačno određenim analitičkim uslovima. Iako bakrov broj predstavlja zbirni parametar, a podaci ne mogu direktno da se povežu sa količinom određenih oksidacionih procesa, on predstavlja koristan parametar za kontrolu u brojnim industrijskim procesima<sup>198</sup>.

Bakrov broj za nedomifikovana vlakna pamuka iznosi 1,137, a za liocel vlakna 0,861, dok je kod oba oksidisana vlakna, u zavisnosti od uslova oksidacije, zabeleženo povećanje bakrovog broja, od 3,147 do 9,591 za vlakna pamuka i od 2,948 do 11,700 za liocel vlakna (slika 6.5).



**Slika 6.5** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i bakrovog broja u vlaknima a) pamuka i b) liocela oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Poređenjem slika 6.4 i 6.5 može se uočiti da postoji slična tendencija promene sadržaja aldehidnih grupa određenih po metodi Parks-a i Hebert-a<sup>188</sup>, kao i po metodi bakrovog broja, sa produžavanjem vremena oksidacije i sa povećanjem koncentracije modifikujućeg agensa NaClO. Ova zavisnost dolazi do izražaja pri upoređivanju sadržaja CHO grupa kod vlakana pamuka i liocela koja su oksidisana u prisustvu najmanje količine oksidacionog sredstva (0,30 mmol NaClO/g celuloze), u toku 1-4 sata modifikovanja, što je prikazano na slici 6.6.



**Slika 6.6** Veza između sadržaja karbonilnih grupa i bakrovog broja u vlaknima a) pamuka i b) liocela oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze i 0,30 mmol NaClO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

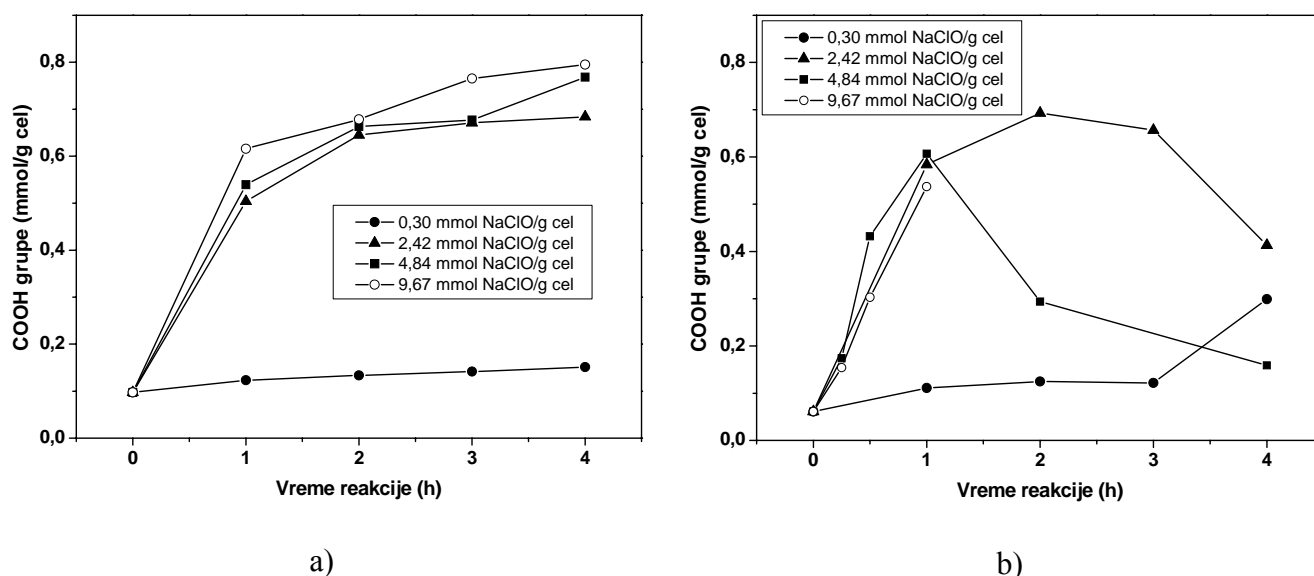
Uprkos činjenici da bakrov broj ne može direktno da se poveže sa količinom specifičnih oksidisanih funkcionalnih grupa, dobijeni rezultati pokazuju da određivanje Cu-broja može da se koristi za procenu efekta TEMPO-oksidacije na celulozna vlakna.

### 6.1.4. Sadržaj karboksilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela

Formirane karbonilne grupe u oksidisanim vlaknima se, nastavkom TEMPO-oksidacije celuloze, konvertuju u karboksilne grupe. Konverziju CHO grupa u COOH omogućava *in situ* generisanje hipobromida u reakciji hipohlorita i bromida<sup>158</sup>.

Uticaj vremena oksidacije i količine modifikujućeg agensa (NaClO) na sadržaj karboksilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela prikazan je na slici 6.7. Sadržaj karboksilnih grupa u nemodifikovanim pamučnim i liocel vlaknima iznosi 0,097 i 0,061 mmol/g celuloze, respektivno. U toku TEMPO-oksidacije pamučnih vlakana sadržaj karboksilnih grupa u oksidisanim vlaknima se povećava u svim slučajevima, dodavanjem oksidativnog agensa (NaClO) i sa produžavanjem vremena reakcije (slika 6.7 a). Sadržaj karboksilnih grupa u oksidisanim vlaknima je u opsegu 0,123-0,795 mmol/g celuloze. Maksimalno povećane COOH grupa u oksidisanim vlaknima pamuka iznosi 8,16 puta ( $\text{COOH}_{\text{mod}}/\text{COOH}_{\text{nemod. vlakno}}$ ) i dobijeno je za uzorak oksidisan u prisustvu 9,67 mmol NaClO/g celuloze, u toku 4 sata oksidacije (uzorak CIV<sub>4</sub>).

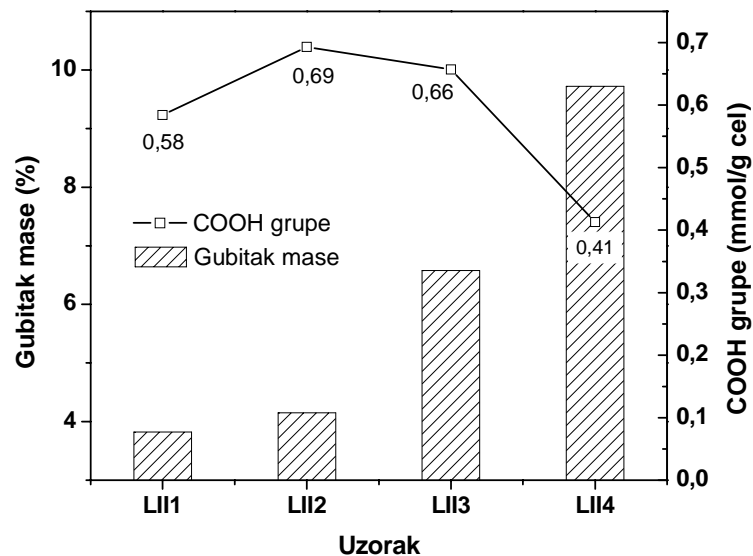
U slučaju oksidacije vlakana liocela nema jasne korelacije između koncentracije modifikujućeg agensa (NaClO), vremena oksidacije i uvedenih karboksilnih grupa (slika 6.7 b). Liocel vlakna oksidisana u prisustvu najmanje koncentracije oksidativnog agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze) pokazuju iste karakteristike kao i pamučna vlakna, tj. sadržaj karboksilnih grupa se povećava sa produžavanjem vremena oksidacije. U slučaju oksidacije liocel vlakana sa većim koncentracijama oksidativnog agensa (2,42 i 4,84 mmol NaClO/g celuloze) sadržaj karboksilnih grupa raste sa produžavanjem vremena oksidacije do 2 sata, odnosno 1 sat, respektivno, i nakon dostizanja maksimuma polako se smanjuje u slučaju oksidacije sa 2,42 mmol NaClO/g celuloze, a veoma naglo u slučaju oksidacije sa 4,84 mmol NaClO/g celuloze.



**Slika 6.7** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sadržaja karboksilnih grupa u vlaknima a) pamuka i b) liocela oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Uočeno smanjenje sadržaja karboksilnih grupa može se objasniti rastvaranjem celuloznih frakcija koje su oksidisane u velikom stepenu, što je za grupu uzoraka liocel vlakana i prikazano na slici 6.8. U slučaju regenerisane celuloze, kada sadržaj karboksilnih grupa iznosi oko 0,7 mmol/g, kao posledica oksidacije nastaju rastvorni produkti koji bivaju uklonjeni u procesu ispiranja nakon

oksidacije. Primena rigoroznih uslova oksidacije (4,84 mmol NaClO/g celuloze pri dužim vremenima obrade i 9,67 mmol NaClO/g celuloze) u slučaju oksidacije liocel vlakana za posledicu ima gubljenje vlaknaste strukture uzoraka, što je prethodno prikazano na slici 6.3. Stoga, ako je za primenu oksidisanih visokofunkcionalnih vlakana neophodna vlaknasta struktura, oksidaciju treba izvoditi pri blagim uslovima.



**Slika 6.8** Veza između sadržaja karboksilnih grupa i gubitka mase u vlaknima liocela oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze i 0,30 mmol NaClO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

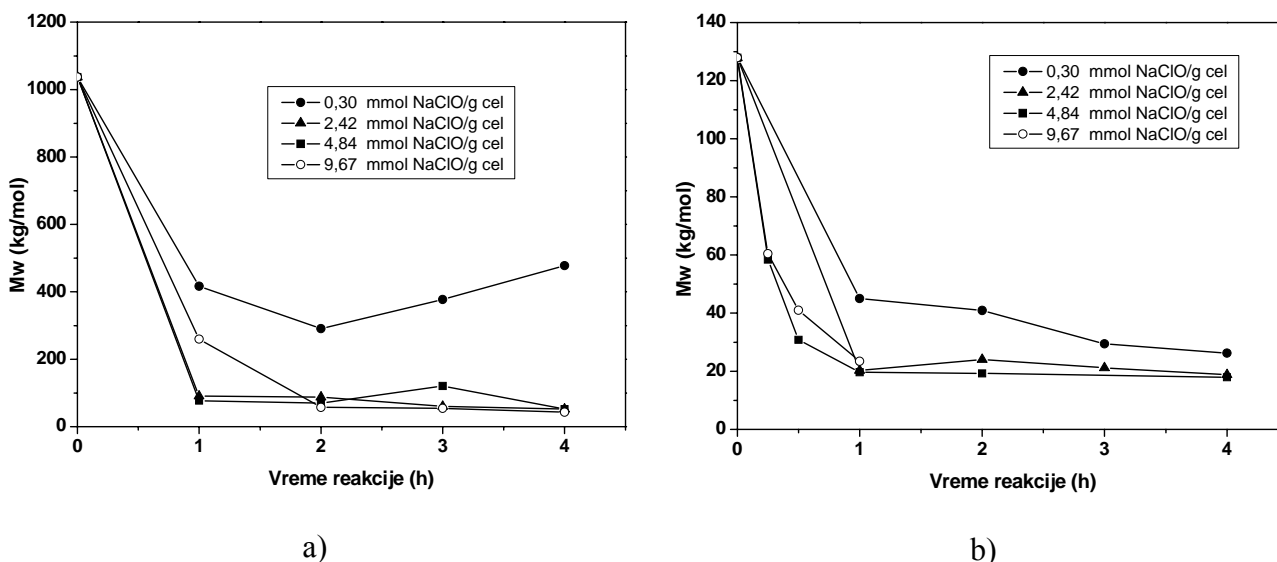
Dobijeni rezultati pokazuju da su regenerisana celulozna vlakna (liocel) mnogo više osetljiva na TEMPO-oksidaciju. To se može objasniti činjenicom da liocel vlakna imaju manji indeks kristalnosti i manje kompleksnu nadmolekulsku i mikrostrukturu u odnosu na pamučna vlakna, kao i usled veće pristupačnosti kristalne strukture celuloze II (regenerisana i mercerizovana celuloza) u poređenju sa celulozom I (nativna celuloza), što je u skladu i sa literaturnim podacima<sup>158, 163, 164</sup>.

#### 6.1.4.1. Raspodela funkcionalnih grupa i molekulskih masa u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela

Za određivanje sadržaja i raspodele karbonilnih i karboksilnih grupa celuloze primenjena je i napredna instrumentalna metoda sa fluorescentnim markerima u kombinaciji sa GPC-MALLS tehnikom. Pomenuta instrumentalna metoda izaziva veliko interesovanje naučne javnosti i ima široku primenu u oblasti karakterisanja celuloze, posebno za praćenje oksidativnih promena<sup>184, 185</sup>. Fluorescentni marker za detekciju CHO grupa je CCOA ([2-(2-aminooksi-etoksi)etoksi]amid (karbazol-karbonil-oksiamin), dok FDAM (9H-fluoren-2-yl-diazomethane) predstavlja marker za COOH grupe. Primenjena metoda omogućava određivanje raspodele molekulskih masa MWD (molecular weight distribution) u ispitivanom uzorku, dok kombinacija fluorescentnog signala i MWD omogućava da se dobije profil funkcionalnih grupa u odnosu na raspodelu molekulskih masa. S obzirom da je za prikazivanje pomenutog profila funkcionalnih grupa neophodno poznavanje MWD, najpre će biti diskutovane promene molekulske mase kod modifikovanih uzoraka.

Na slici 6.9 prikazana je promena srednje masene vrednosti molekulske mase ( $\overline{M}_w$ ) modifikovanih uzoraka pamuka i liocela u zavisnosti od vremena oksidacije i koncentracije modifikujućeg agensa. U odnosu na srednje masene vrednosti molekulskih masa nemođifikovanih uzoraka (1037,0 kg/mol za pamuk i 127,9 kg/mol za liocel), kod oksidisanih uzoraka dolazi do smanjenja vrednosti za srednju masenu vrednost molekulske mase ( $\overline{M}_w$ ) pri svim uslovima modifikovanja. Kod oksidisanih vlakana pamuka značajno smanjenje srednje masene vrednosti molekulske mase nastaje već nakon modifikovanja u trajanju 1 sat, od 76,9 do 417,0 kg/mol, u zavisnosti od koncentracije modifikujućeg agensa. Pri modifikovanju sa najmanjom koncentracijom NaClO (0,30 mmol/g celuloze) sa produženjem oksidacije do 2 sata  $\overline{M}_w$  se smanjuje (290,8 kg/mol), a potom sa daljim produženjem reakcije srednja masena vrednost molekulske mase se lagano povećava (377,1 i 477,9 kg/mol).

Nakon oksidacije sa većim koncentracijama NaClO (2,42 i 4,84 mmol NaClO/g celuloze) i najvećom koncentracijom (9,67 mmol NaClO/g celuloze), u trajanju od jedan, odnosno dva sata, smanjenje  $\overline{M}_w$  je minimalno. Najveće smanjenje srednje masene vrednosti molekulske mase, do čak 24 puta u odnosu na nemođifikovani uzorak, zabeleženo je pri modifikovanju vlakana pamuka sa najvećom koncentracijom NaClO u toku 4 sata modifikovanja (uzorak CIV<sub>4</sub>). Upravo za uzorak CIV<sub>4</sub> je karakteristično da su dobijene i najveće vrednosti za gubitak mase i za sadržaj karbokslnih grupa. Kod modifikovanih vlakana liocela, takođe je karakteristično značajno smanjenje  $\overline{M}_w$  u početnim vremenima modifikovanja, do 1 sata, a dalje modifikovanje dovodi do minimalne promene  $\overline{M}_w$ , slično kao i kod vlakana pamuka. Najveće smanjenje vrednosti za srednju masenu vrednost molekulske mase ( $\overline{M}_w$ ) zabeleženo je kod uzorka LII<sub>4</sub>, i to 7,13 puta manje u odnosu na nemođifikovana vlakna liocela. Drastično smanjenje  $\overline{M}_w$  kod TEMPO-oksidiisanih uzoraka je posledica oksidacije u alkalnim uslovima koji pogoduju odigravanju reakcije  $\beta$ -eliminacije na C-6 aldehidnom intermedijeru i usled depolimerizacije koju uzrokuju aktivne grupe kao što su hidroksil radikali formirani *in situ* (od NaBrO i TEMPO radikala) u sporednoj reakciji<sup>154, 158, 168, 199</sup>.



**Slika 6.9** Promena srednje masene vrednosti molekulske mase ( $\overline{M}_w$ ) TEMPO-oksidiisanih vlakana a) pamuka i b) liocela

U tabelama 6.2 i 6.3 prikazani su rezultati o promeni stepena polimerizacije (DP) i sadržaja CHO grupa za nemođifikovane i uzorke liocela oksidisane sa 0,30 i 4,84 mmol NaClO/g celuloze, respektivno. Takođe, u pomenutim tabelama prikazani su i udeli sadržaja CHO grupa u svakom opsegu molekulskih masa, kao i procentni udeo svake od molekulskih frakcija. Dobijeni

rezultati za nemodifikovana vlakna liocela pokazuju da udeo molekula sa stepenom polimerizacije u intervalu od 200 do 2000 iznosi čak 80,58 %. Upravo u ovim frakcijama nalazi se najveći procenat CHO grupa (49,08 %) u odnosu na ukupni sadržaj CHO grupa (8,67  $\mu\text{mol/g}$ ).

TEMPO-oksidacijom u prisustvu najmanje koncentracije NaClO (0,30 mmol/g celuloze) dolazi do značajnog povećanja sadržaja CHO grupa (90,5-115,8  $\mu\text{mol/g}$ ). Podaci dobijeni za udeo uvedenih CHO grupa u određenim frakcijama pokazuju da je već kod uzorka LI<sub>1</sub>, tretiranog 1 sat, 31,07 % CHO grupa prisutno u frakcijama gde je  $200 < DP < 2000$ , a 27,59 % u frakcijama gde je  $100 < DP < 200$ . Uočava se i povećanje procenta prisustva kraćih lanaca. Udeo molekulskih frakcija gde je  $DP < 100$  kod nemodifikovanih vlakana iznosi samo 3,47 %, dok kod uzorka LI<sub>4</sub> iznosi 24,99 %. Produženjem vremena modifikovanja trend povećanja udela kraćih frakcija i smanjenja udela dužih frakcija se nastavlja, dok su najveći udeli CHO grupa raspoređeni u frakcijama sa stepenom polimerizovanja manjim od 100.

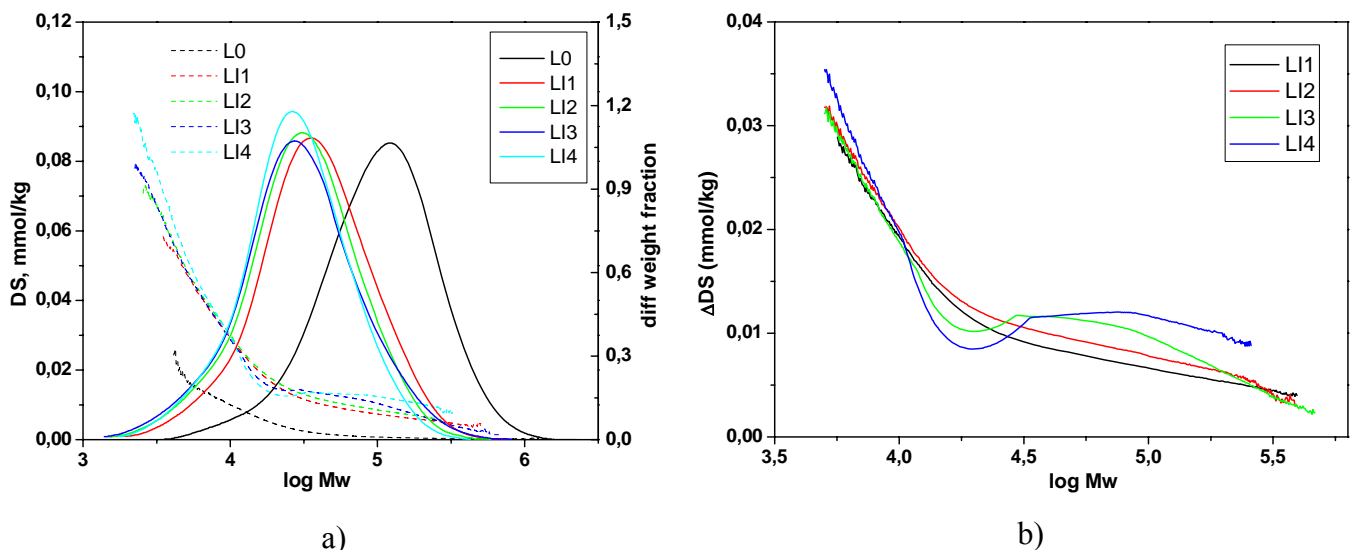
**Tabela 6.2** Procentni udeo različitih molekulskih frakcija i sadržaja CHO grupa u različitim opsezima molekulskih masa, za nemodifikovane i uzorke liocela oksidisane pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze

Uzorak	DP	Mw, kg/mol	DP, %	CHO, %	CHO <sub>ukupno</sub> , $\mu\text{mol/g}$
LO	< 100	0 - 16,216	3,47	28,42	8,67
	100 - 200	16,216 - 32,432	7,36	21,09	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	80,58	49,08	
	> 2000	324,32 - 20000	8,57	1,37	
LI <sub>1</sub>	< 100	0 - 16,216	16,91	41,21	90,50
	100 - 200	16,216 - 32,432	26,94	27,59	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	55,67	31,07	
	> 2000	324,32 - 20000	0,46	0,09	
LI <sub>2</sub>	< 100	0 - 16,216	22,31	47,88	109,42
	100 - 200	16,216 - 32,432	29,78	26,79	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	47,71	25,27	
	> 2000	324,32 - 20000	0,18	0,02	
LI <sub>3</sub>	< 100	0 - 16,216	25,02	50,17	115,80
	100 - 200	16,216 - 32,432	30,23	24,10	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	44,20	25,63	
	> 2000	324,32 - 20000	0,52	0,06	
LI <sub>4</sub>	< 100	0 - 16,216	24,99	49,7	115,30
	100 - 200	16,216 - 32,432	33,16	23,75	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	41,78	26,49	
	> 2000	324,32 - 20000	0,05	0,01	

Za istu grupu uzoraka liocel vlakana (LO, LI<sub>1-4</sub>), na slici 6.10 a) grafički je prikazan profil uvedenih funkcionalnih grupa u odnosu na raspodelu molekulskih masa. Punim linijama su prikazane raspodele molekulskih masa (MWD), a isprekidanim linijama stepen supstitucije (DS), odnosno sadržaj CHO grupa za TEMPO-oksidisane uzorke liocela koji su modifikovani sa najmanjom koncentracijom NaClO (0,30 mmol/g celuloze) pri vremenima obrade 1-4 sata. Usled

oksidacije u trajanju 1 sat dolazi do nagle promene raspodele molekulskih masa i pomeranja krive raspodele tzv. „zvona“ u levo, dok sa produženjem vremena oksidacije ne dolazi do značajnih daljih promena u raspodeli molekulskih masa. Sa grafika se može videti da su karbonilne grupe, koje se uvode usled TEMPO-oksidacije, uglavnom prisutne u kraćim lanaca celuloze. Najviše uvedenih grupa ima u uzorcima LI<sub>3</sub> i LI<sub>4</sub>.

Za detektovanje malih promena u sadržaju funkcionalnih grupa veoma su pogodni grafici na kojima se prikazuje  $\Delta DS$  u funkciji od molekulskih masa ( $\log Mw$ ). Vrednosti za  $\Delta DS$  se dobijaju razlikom između vrednosti DS za dva uzorka koji se porede. Uobičajeno je da se sadržaj uvedenih grupa upoređuje sa sadržajem grupa kod nemodifikovanih uzoraka. Grafici ove vrste naročito su pogodni za prikazivanje  $\Delta DS$  kod uzoraka koji imaju približno iste opsege raspodele molekulskih masa. Za uzorke prikazane na grafiku 6.10 a), izgled grafika  $\Delta DS$ , koji pokazuje razliku u sadržaju CHO grupa modifikovanih (LI<sub>1-4</sub>) i nemodifikovanih vlakana liocela (LO), dat je na slici 6.10 b). Može se videti da prilikom oksidacije sa najmanjom količinom modifikujućeg agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze), produženje vremena oksidacije ima uticaja na povećanje sadržaja CHO grupa. Najveće povećanje sadržaja CHO grupa, u odnosu na nemodifikovani uzorak (LO), zabeleženo je kod uzorka koji je modifikovan u toku 4 sata (LI<sub>4</sub>).



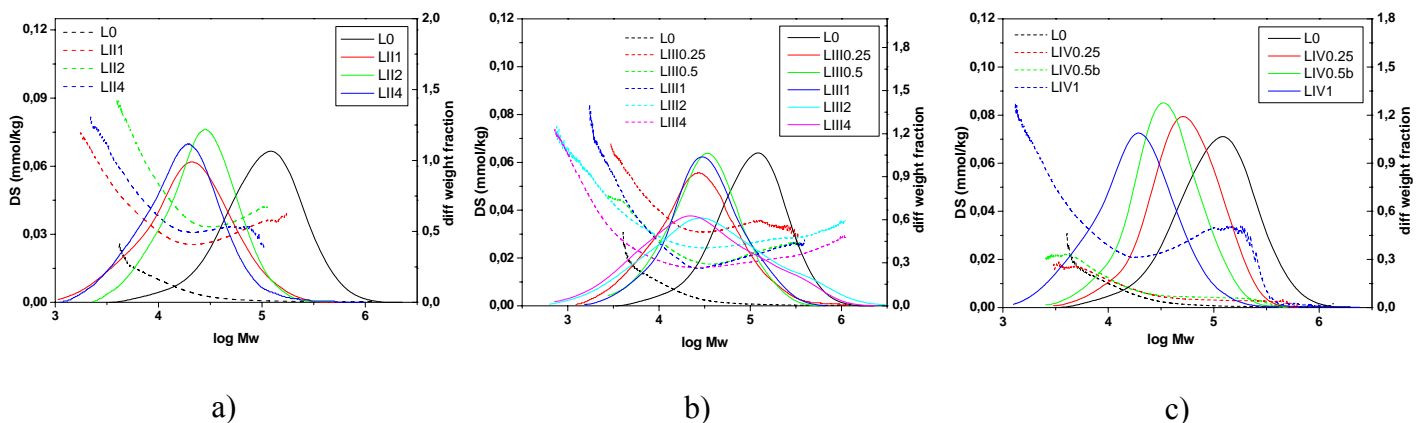
**Slika 6.10** a) Stepen supstitucije CHO grupa (DS) i raspodela molekulskih masa (MWD) za TEMPO-oksidisana vlakna liocela, pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze; b) Dijagram  $\Delta DS$  u zavisnosti od raspodele molekulskih masa ( $\log Mw$ )

Na slikama 6.11 (a-c) prikazane su raspodele molekulskih masa (MWD) i sadržaj CHO grupa za TEMPO-oksidisane uzorke liocela koji su modifikovani sa većim koncentracijama NaClO (2,42, 4,84 i 9,67 mmol/g celuloze) pri različitim vremenima obrade 0,25-4 sata. U slučaju modifikovanja pomoću 2,42 mmol NaClO/g celuloze (slika 6.11 a) raspodela masa u modifikovanim uzorcima grupisana je oko vrednosti 20 kg/mol. Trend promene sadržaja karbonilnih grupa je da se tokom prvih dva sata sadržaj grupa povećava, a potom sa daljim produženjem vremena reakcija lagano smanjuje. Najviše CHO grupa je prisutno u segmentima gde je  $Mw < 16,216$  kg/mol.

Na slici 6.11 b) prikazani su rezultati raspodele molekulskih masa i uvedenih CHO grupa koji su dobijeni modifikovanjem liocela pomoću 4,84 mmol NaClO/g celuloze. Primena instrumentalne metode u ovom slučaju omogućila je dobijanje rezultata i za uzorke LI<sub>2</sub> i LI<sub>4</sub>, na kojima nije bilo moguće primeniti analitičku metodu za određivanje sadržaja CHO grupa, jer su



uzorci, usled rigoroznih uslova oksidacije, izgubili vlaknastu formu i dobijen je gel koji je posle sušenja postao čvrst, kompaktni ostatak. Na graficima se vidi da je raspodela MWD za pomenute uzorke drugačija nego u prethodnim slučajevima. Naime, prvi put je zabeleženo dobijanje neravnomernije i znatno šire krive raspodele, što znači da u ovom slučaju imamo zastupljene značajne procenke različitih udela molekulskih masa. Kod pomenutih uzoraka zabeležen je najveći udeo molekulskih lanaca gde je  $200 < DP < 2000$ , i to 41,68 % kod uzorka LIII<sub>2</sub>, odnosno 38,13 % kod uzorka LIII<sub>4</sub>. Udeo molekulskih lanaca gde  $DP > 2000$  iznosi 9,30 % i 6,31 % respektivno kod uzorka LIII<sub>2</sub> i LIII<sub>4</sub> (tabela 6.3). Činjenica da i sadržaj CHO grupa u ovim frakcijama iznosi 8,53 %, odnosno 5,89 % (što je znatno veći procenat nego kod svih uzoraka koji su nakon oksidacije zadržali vlaknastu strukturu) potvrđuje pretpostavku da se oksidacija odigrala i u visokomolekulskim frakcijama, u kojima su i uvedene značajne količine CHO grupa. Modifikovanjem sa 4,84 mmol NaClO/g celuloze, nakon 15 min oksidacije, već 58,18 % od ukupnog udela molekulskih frakcija ima stepen polimerizovanja manji od 200.



**Slika 6.11** Stepen supstitucije CHO grupa (DS) i raspodela molekulskih masa (MWD) za TEMPO-oksidisana vlakna liocela, pomoću: a) 2,42; b) 4,84 i c) 9,67 mmol NaClO/g celuloze

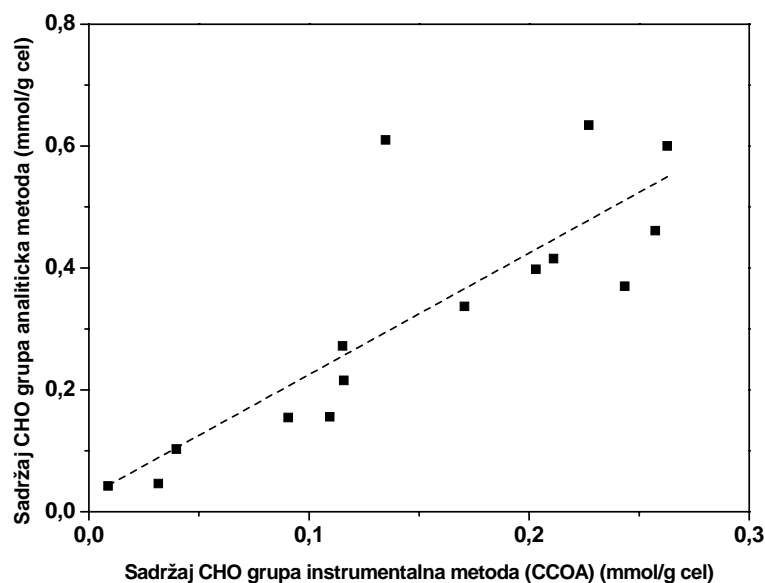
Poređenjem rezultata koji su prikazani u tabelama 6.2 i 6.3 može se videti da, za razliku od slučaja kada je korišćeno 0,30 mmol NaClO/g celuloze, gde je zabeleženo prisustvo CHO grupa uglavnom u niskomolekulskim frakcijama ( $DP < 200$ ), u slučaju modifikovanja vlakana liocela sa 4,84 mmol NaClO/g celuloze, imamo primetno povećanje sadržaja CHO grupa u visokomolekulskim frakcijama ( $200 < DP < 2000$ ). Povećanjem koncentracije modifikujućeg agensa, tokom procesa oksidacije bivaju zahvaćene i visokomolekulske frakcije, te kada je potrebno da se CHO grupe uvode u visokomolekulske frakcije, bolji efekat se postiže povećanjem koncentracije NaClO, nego produženjem vremena modifikovanja.

**Tabela 6.3** Procentni udeo različitih molekulskih frakcija i sadržaja CHO grupa u različitim opsezima molekulskih masa, za nemodifikovane i uzorke liocela oksidisanе pomoću 9,67 mmol NaClO/g celuloze

Uzorak	DP	Mw, kg/mol	DP, %	CHO, %	CHO <sub>ukupno</sub> , $\mu\text{mol/g}$
LO	< 100	0 - 16,216	3,47	28,42	8,67
	100 - 200	16,216 - 32,432	7,36	21,09	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	80,58	49,08	
	> 2000	324,32 - 20000	8,57	1,37	
LIII <sub>0,25</sub>	< 100	0 - 16,216	31,72	43,65	227,12
	100 - 200	16,216 - 32,432	26,46	23,15	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	40,64	32,77	
	> 2000	324,32 - 20000	1,16	0,40	
LIII <sub>0,50</sub>	< 100	0 - 16,216	9,13	26,21	45,33
	100 - 200	16,216 - 32,432	20,06	26,44	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	70,13	47,06	
	> 2000	324,32 - 20000	0,66	0,26	
LIII <sub>1</sub>	< 100	0 - 16,216	22,53	36,28	130,91
	100 - 200	16,216 - 32,432	28,43	22,97	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	48,43	40,20	
	> 2000	324,32 - 20000	0,59	0,52	
LIII <sub>2</sub>	< 100	0 - 16,216	31,22	41,49	181,80
	100 - 200	16,216 - 32,432	17,78	15,12	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	41,68	34,82	
	> 2000	324,32 - 20000	9,30	8,53	
LIII <sub>4</sub>	< 100	0 - 16,216	37,05	49,19	129,71
	100 - 200	16,216 - 32,432	18,49	14,03	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	38,13	30,82	
	> 2000	324,32 - 20000	6,31	5,89	

U prethodnim poglavljima (6.1.3 i 6.1.4) predstavljeni su rezultati dobijeni za sadržaj funkcionalnih grupa koje su određene analitičkom metodom pomoću Ca-acetata. Ca-acetatna metoda predstavlja prihvatljivu metodu u pogledu cene i pristupačnosti neophodne opreme za izvođenje metode, tj. standardne laboratorijske opreme. Poznato je, međutim da primenom Ca-acetatne metode rezultati dobijeni za sadržaj funkcionalnih grupa predstavljaju zbirni parametar. Kako je, radi što boljeg razumevanja procesa oksidacije, značajno poznavanje raspodele uvedenih funkcionalnih grupa u određenim molekulskim frakcijama, sadržaj funkcionalnih grupa određen je i instrumentalnom metodom, o čemu je prethodno bilo reči. Veza između rezultata dobijenih za sadržaj CHO grupa, koji su određeni instrumentalnom i analitičkom metodom, prikazana je na slici 6.12. Obe metode daju isti trend promene CHO grupa, s tim što se primenom instrumentalne metode dobijaju niže vrednosti za sadržaj CHO grupa nego analitičkom metodom, što je i očekivani rezultat, s obzirom da instrumentalna metoda omogućava direktno određivanje sadržaja CHO grupa.

Podsećamo da je kod analitičkog određivanja sadržaja CHO grupa najpre bilo potrebno prevođenje karbonilnih grupa u karboksilne, a potom njihovo određivanje.



**Slika 6.12** Sadržaj CHO grupa određen Ca-acetatnom i instrumentalnom metodom

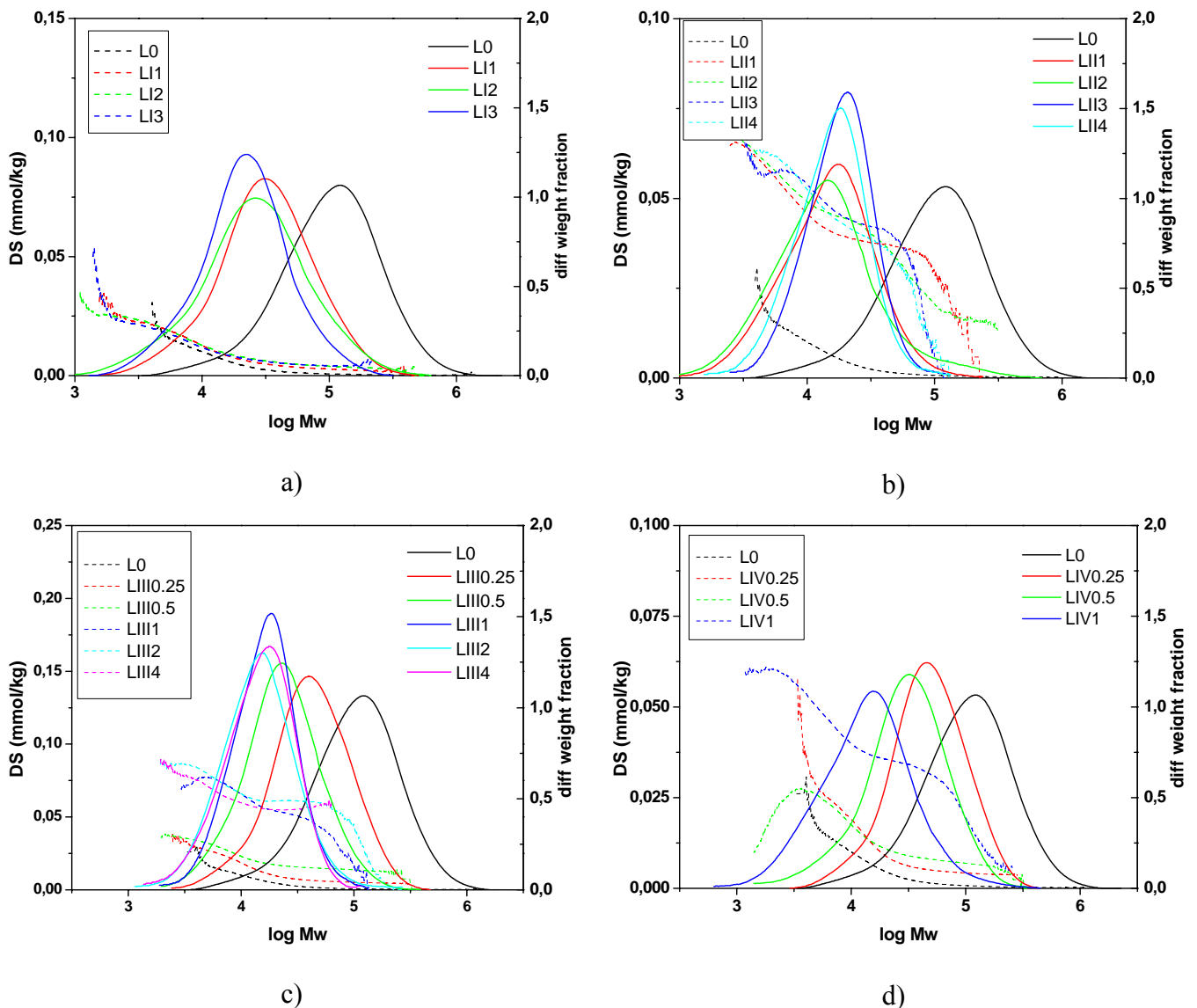
Raspodela molekulskih masa i uvedenih karboksilnih grupa u liocel vlakna koja su oksidisana pri različitim koncentracijama NaClO i vremenima obrade prikazana je na slici 6.13 (a-d). Na slici 6.13 a) predstavljene su raspodele molekulskih masa i sadržaj COOH grupa za uzorke modifikovane pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze u vremenu od 1 do 4 sata. Posle 3 sata dobija se stabilna raspodela molekulskih masa sa najvećim udelom molekulskih masa oko 25 kg/mol. Slično situaciji koja je zabeležena kod CHO grupa i ovde je zabeleženo da se COOH grupe uvode prvenstveno u kratke lance. Kod dužih lanaca, za razliku od CHO grupa (gde je zabeležen blagi porast sadržaja funkcionalnih grupa), kod COOH grupa nema značajnih promena u sadržaju grupa. Procentni udeo sadržaja COOH grupa i molekulskih frakcija prikazan je u tabeli 6.4. Rezultati pokazuju da je najviše COOH grupa uvedeno u frakcije koje imaju stepen polimerizovanja (DP) manji od 100.

Na slici 6.13 b) koja prikazuje rezultate dobijene za uzorke koji su modifikovani pomoću 2,42 mmol NaClO/g cel, može se uočiti da produženje vremena oksidacije nema uticaja na promenu raspodele molekulskih masa. Nakon oksidacije u trajanju od 1 sat dolazi do nagle promene MW, koja sa produženjem vremena oksidacije ostaje stabilna, pri čemu su najviše zastupljeni lanci molekulskih masa od oko 16 kg/mol. Poređenjem raspodele COOH grupa u uzorcima tretiranim pomoću 2,42 mmol NaClO/g u odnosu na uzorke tretirane sa 0,30 mmol NaClO/g cel, uočava se da su sada COOH grupe uvedene i u duže lance, usled odigravanja oksidacije i u visokomolekulskim frakcijama.

Prilikom oksidacije uzoraka liocela pomoću 4,84 mmol NaClO/g cel, na slici 6.13 c) mogu se uočiti dve grupe raspodele molekulskih masa. Prva nastaje pri blažim uslovima oksidacije, tj. kraćim vremenima oksidacije (15 i 30 min) i za nju je karakterističan najveći udeo molekulskih frakcija od oko 45 kg/mol. Druga grupa raspodele MW dobija se pri dužim vremenima modifikovanja, s tim što već nakon modifikovanja u trajanju od 1 sat, nema značajnih promena u raspodeli molekulskih masa sa daljim produženjem vremena modifikovanja. Za uvedene COOH grupe, takođe se uočavaju dve karakteristične oblasti u kojima su one grupisane, u zavisnosti od vremena oksidacije. Udeo COOH grupa u odgovarajućim celuloznim lancima prikazan je i u tabeli

6.5. U ovom slučaju je očigledno da se sa produžavanjem vremena modifikovanja duže od 30 min, veći procenat COOH grupa uvodi u frakcije sa manjim stepenom polimerizovanja ( $DP < 100$ ).

Za razliku od prethodnih slučajeva, na slici 6.13 d), za uzorke modifikovane sa najvećom koncentracijom NaClO (9,67 mmol/g cel), uočava se postepeno skraćenje molekulskih lanaca, kao i postepeno povećanje količine uvedenih COOH grupa, usled produženja vremena oksidacije.



**Slika 6.13** Stepen supstitucije COOH grupa (DS) i raspodela molekulskih masa (MWD) za TEMPO-oksidsana vlakna liocela pomoću: a) 0,30; b) 2,42; c) 4,84; d) 9,67 mmol NaClO/g celuloze

Na osnovu dobijenih rezultata o sadržaju uvedenih COOH grupa, može se videti da pri svim vremenima modifikovanja sa najmanjom količinom modifikujućeg agensa (0,30 mmol/g celuloze) najviše uvedenih COOH grupa (51,27 % - 60,71 %) ima u frakcijama sa kratkim lancima ( $DP < 100$ ). U slučaju oksidacije sa 4,84 mmol NaClO/g celuloze, u prvih 30 min modifikovanja najveći udeo COOH grupa (42,03 % - 47,06 %) je prisutan u lancima sa stepenom polimerizovanja od 200 do 2000, dok produženjem vremena oksidacije dolazi do uvođenja COOH grupa kratke lance. Oksidacijom u trajanju od 30 min, konverzija CHO grupa u COOH grupe, odvija se najpre u frakcijama sa dužim lancima (200-2000), a produženjem vremena oksidacije, konverzija CHO grupa u COOH grupe se odvija u kratkim lancima celuloze. Podsećamo, da je za sadržaj uvedenih

CHO grupa, pri istim uslovima (4,84 mmol NaClO/g celuloze) modifikovanja, dobijen isti trend promene kao kod uvedenih COOH grupa.

**Tabela 6.4** Procentni udeo različitih molekulskih frakcija i sadržaja COOH grupa u različitim opsezima molekulskih masa, za nemodifikovane i uzorke liocela oksidisane pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze

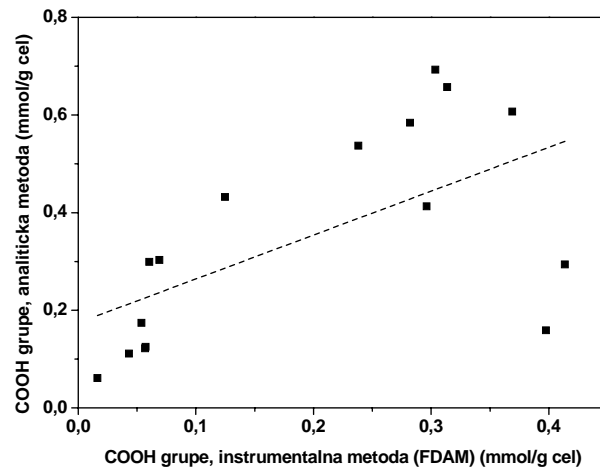
Uzorak	DP	Mw, kg/mol	DP, %	COOH, %	COOH <sub>ukupno</sub> , $\mu\text{mol/g}$
LO	< 100	0 - 16,216	4,63	23,76	16,46
	100 - 200	16,216 - 32,432	8,84	17,13	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	80,20	56,68	
	> 2000	324,32 - 20000	6,31	2,38	
LI <sub>1</sub>	< 100	0 - 16,216	21,49	51,27	43,25
	100 - 200	16,216 - 32,432	29,52	27,31	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	48,79	21,37	
	> 2000	324,32 - 20000	0,18	0,02	
LI <sub>2</sub>	< 100	0 - 16,216	30,66	59,5	57,28
	100 - 200	16,216 - 32,432	28,64	23,06	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	40,30	17,36	
	> 2000	324,32 - 20000	0,38	0,04	
LI <sub>3</sub>	< 100	0 - 16,216	34,94	60,71	56,90
	100 - 200	16,216 - 32,432	35,57	26,63	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	29,48	12,63	
	> 2000	324,32 - 20000	0	0	
LI <sub>4</sub>	< 100	0 - 16,216	34,44	59,8	56,01
	100 - 200	16,216 - 32,432	36,67	27,95	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	28,87	12,21	
	> 2000	324,32 - 20000	0	0	

**Tabela 6.5** Procentni udeo različitih molekulskih frakcija i sadržaja COOH grupa u različitim opsezima molekulskih masa, za nemodifikovane i uzorke liocela oksidisanе pomoću 4,84 mmol NaClO/g celuloze

Uzorak	DP	Mw, kg/mol	DP, %	COOH, %	COOH <sub>ukupno</sub> , μmol/g
LO	< 100	0 - 16,216	4,63	23,76	16,46
	100 - 200	16,216 - 32,432	8,84	17,13	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	80,20	56,68	
	> 2000	324,32 - 20000	6,31	2,38	
LIII <sub>0,25</sub>	< 100	0 - 16,216	9,77	28,22	51,23
	100 - 200	16,216 - 32,432	23,66	29,67	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	66,37	42,03	
	> 2000	324,32 - 20000	0,17	0,02	
LIII <sub>0,50</sub>	< 100	0 - 16,216	9,13	26,21	45,33
	100 - 200	16,216 - 32,432	20,06	26,44	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	70,13	47,06	
	> 2000	324,32 - 20000	0,66	0,26	
LIII <sub>1</sub>	< 100	0 - 16,216	48,99	62,63	368,98
	100 - 200	16,216 - 32,432	38,22	30,49	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	12,76	6,85	
	> 2000	324,32 - 20000	0	0	
LIII <sub>2</sub>	< 100	0 - 16,216	57,39	69,77	413,53
	100 - 200	16,216 - 32,432	29,61	22,72	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	12,98	7,48	
	> 2000	324,32 - 20000	0	0	
LIII <sub>4</sub>	< 100	0 - 16,216	52,33	64,18	397,49
	100 - 200	16,216 - 32,432	32,98	26,85	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	14,67	8,94	
	> 2000	324,32 - 20000	0	0	
LIV <sub>1</sub>	< 100	0 - 16,216	53,89	68,38	238,12
	100 - 200	16,216 - 32,432	27,62	21,62	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	18,29	9,97	
	> 2000	324,32 - 20000	0,18	0	

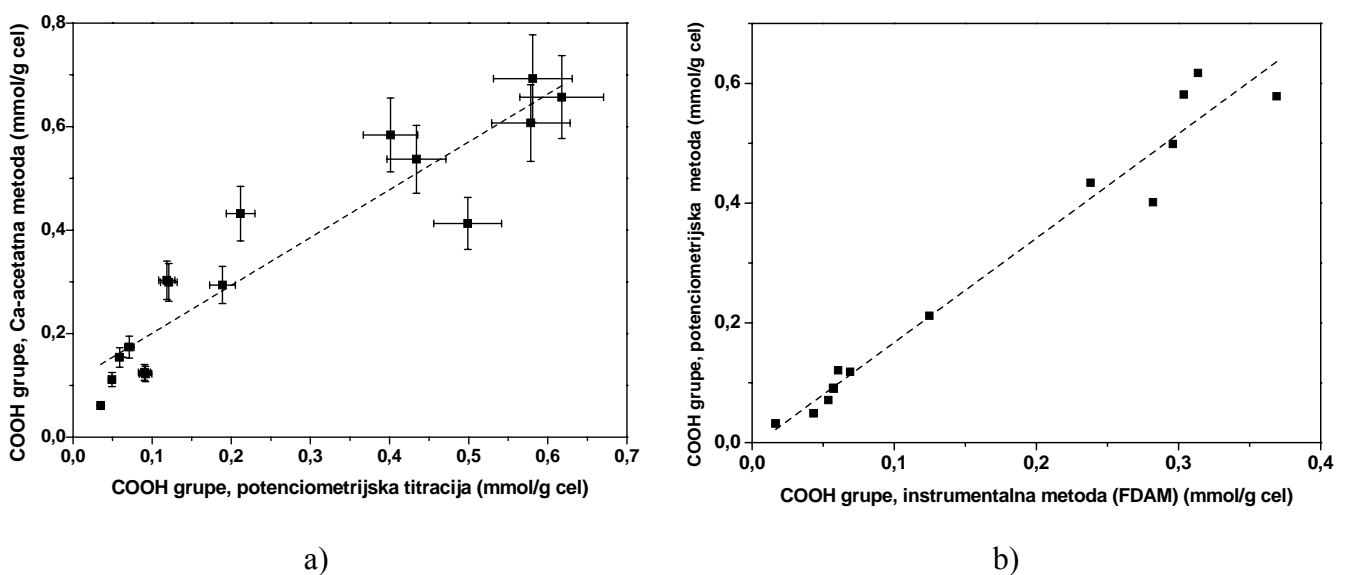
Prethodno je pokazano da Ca-acetatna i instrumentalna metoda dobro koreliraju u slučaju određivanja sadržaja CHO grupa. Međutim, u slučaju određivanja sadržaja COOH grupa postoje izvesna odstupanja između instrumentalne GPC/FDAM metode i metode sa Ca-acetatom (slika 6.14). S obzirom na specifičnost strukture vlakana liocela, uočena odstupanja najverovatnije nastaju usled pretrpljenih većih promena tokom oksidacije vlakana liocela kao i usled izvesnih problema kod pripreme uzoraka za indirektnu metodu sa Ca-acetatom. Stoga je sadržaj COOH grupa kod oksidisanih liocel vlakana određen i direktnom-potenciometrijskom metodom. Odnos sadržaja COOH grupa kod nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakna liocela određenih Ca-acetatom metodom i potenciometrijskom titracijom prikazan je na slici 6.15 a), dok je na slici 6.15 b)

prikazana veza između primenjene instrumentalne i potenciometrijske metode za određivanje sadržaja COOH grupa.



**Slika 6.14** Sadržaj COOH grupa kod nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana liocela određen Ca-acetatnom i instrumentalnom metodom

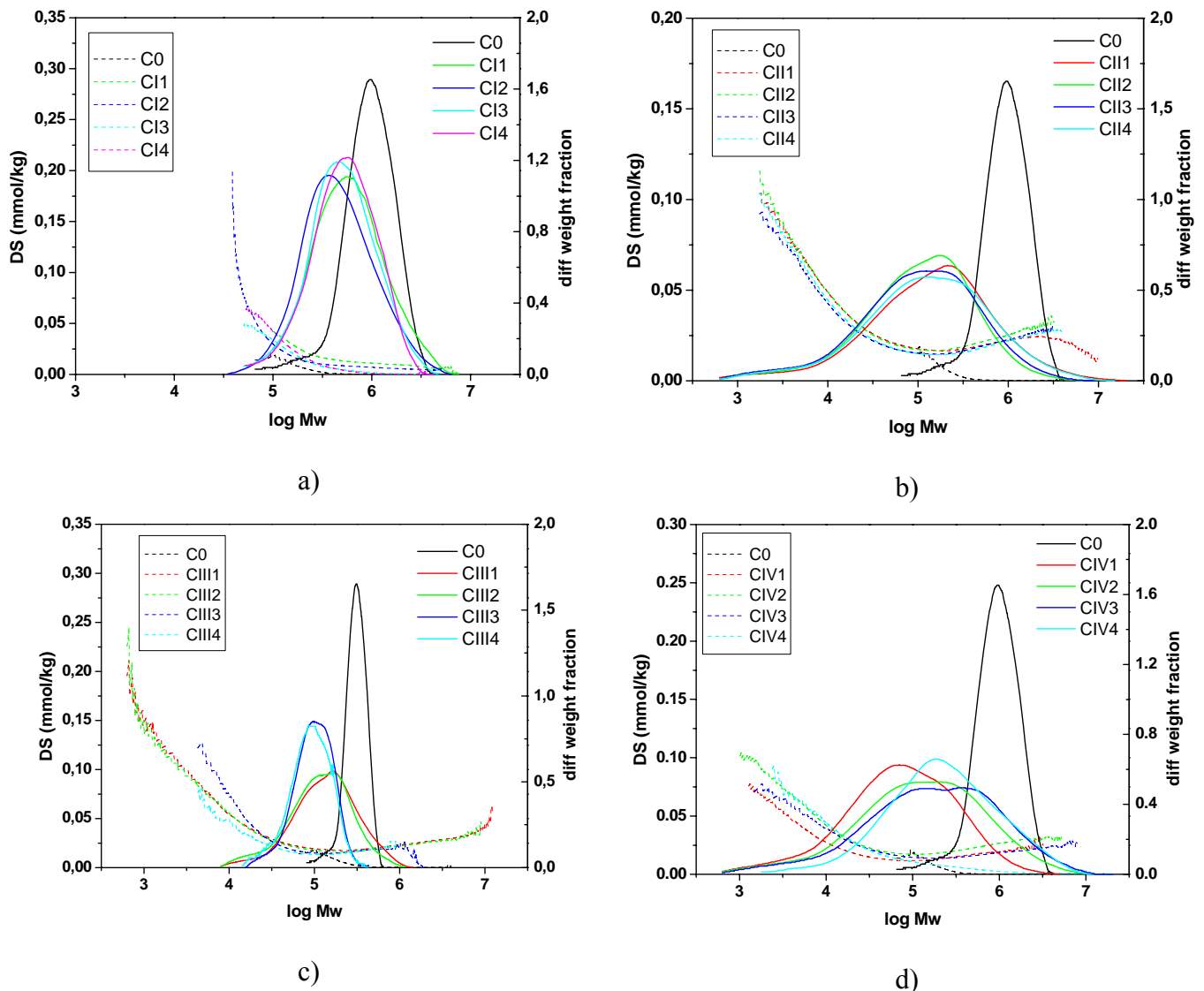
Sadržaj COOH grupa kod nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana liocela, koji je određen Ca-acetatnom metodom, je generalno veći od sadržaja COOH grupa koji je određen potenciometrijskom titracijom. Razlog za dobijanje takvog rezultata, najverovatnije se može pripisati eksperimentalnim karakteristikama metoda: Ca-acetata metoda je indirektna, dok je potenciometrijska titracija direktna metoda. Ove dve metode ipak dobro koreliraju i uočava se trend povećanja sadržaja karboksilnih grupa i kada se primenjuje Ca-acetatna metoda, kao i kada se primeni potenciometrijska titracija. Reproductivnost potenciometrijske titracije, koja je direktna metoda, je mnogo bolja (koeficijenti varijacije manji od 8,57 %) nego reproductivnost Ca-acetatne metode, koja je indirektna metoda (koeficijenti varijacije manje od 12,20 %). Dobra korelacija se uočava i prilikom poređenja potenciometrijske i instrumentalne metode za određivanje COOH grupa.



**Slika 6.15** Sadržaj COOH grupa kod nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana liocela određen a) Ca-acetatnom metodom i potenciometrijskom titracijom i b) potenciometrijskom titracijom i instrumentalnom metodom

Rezultati dobijeni za sadržaj COOH grupa primenom sve tri metode (Ca-acetatne, potenciometrijske i metode sa fluorescentnim markerima) potvrđuju da je za detaljno karakterisanje uzorka uvek bolje primenjivati nekoliko različitih metoda.

U nastavku sledi prikaz rezultata o raspodeli molekulskih masa i sadržaju CHO i COOH grupa za TEMPO-oksidisane uzorke pamuka. Raspodela molekulskih masa i uvedenih CHO grupa za TEMPO-oksidisana vlakna pamuka prikazana je na slici 6.16 (a-d).



**Slika 6.16** Stepen supstitucije CHO grupa (DS) i raspodela molekulskih masa (MWD) za TEMPO-oksidisana vlakna pamuka pomoću: a) 0,30; b) 2,42; c) 4,84; d) 9,67 mmol NaClO/g celuloze

Na slici 6.16 a) se uočava da nakon promene u raspodeli molekulskih masa koja se dešava prilikom oksidacije sa najmanjom koncentracijom NaClO u trajanju 1 sat, daljim produženjem vremena oksidacije nema značajnih promena u raspodeli molekulskih masa. Za ovu grupu uzoraka (C0, C<sub>I1-4</sub>), rezultati su prikazani i tabelarno (tabela 6.6) kako bi se detaljno razmotrili uticaji TEMPO-oksidacije na promenu sadržaja pojedinih frakcija i udeo karbonilnih grupa u njima. Posmatrane su četiri frakcije sa stepenom polimerizovanja od 100, 100-200, 200-2000 i preko 2000. Za nemodifikovana vlakna i za vlakna oksidisana sa najmanjom koncentracijom NaClO (0,30 mmol NaClO/g celuloze), karakteristično je da molekulske frakcije sa stepenom polimerizovanja manjim od 200 nisu prisutne. Pri svim vremenima obrade CHO grupe su uvedene u visokomolekulske frakcije celuloze, što znači da se reakcija oksidacije u najvećem stepenu odigrala upravo u



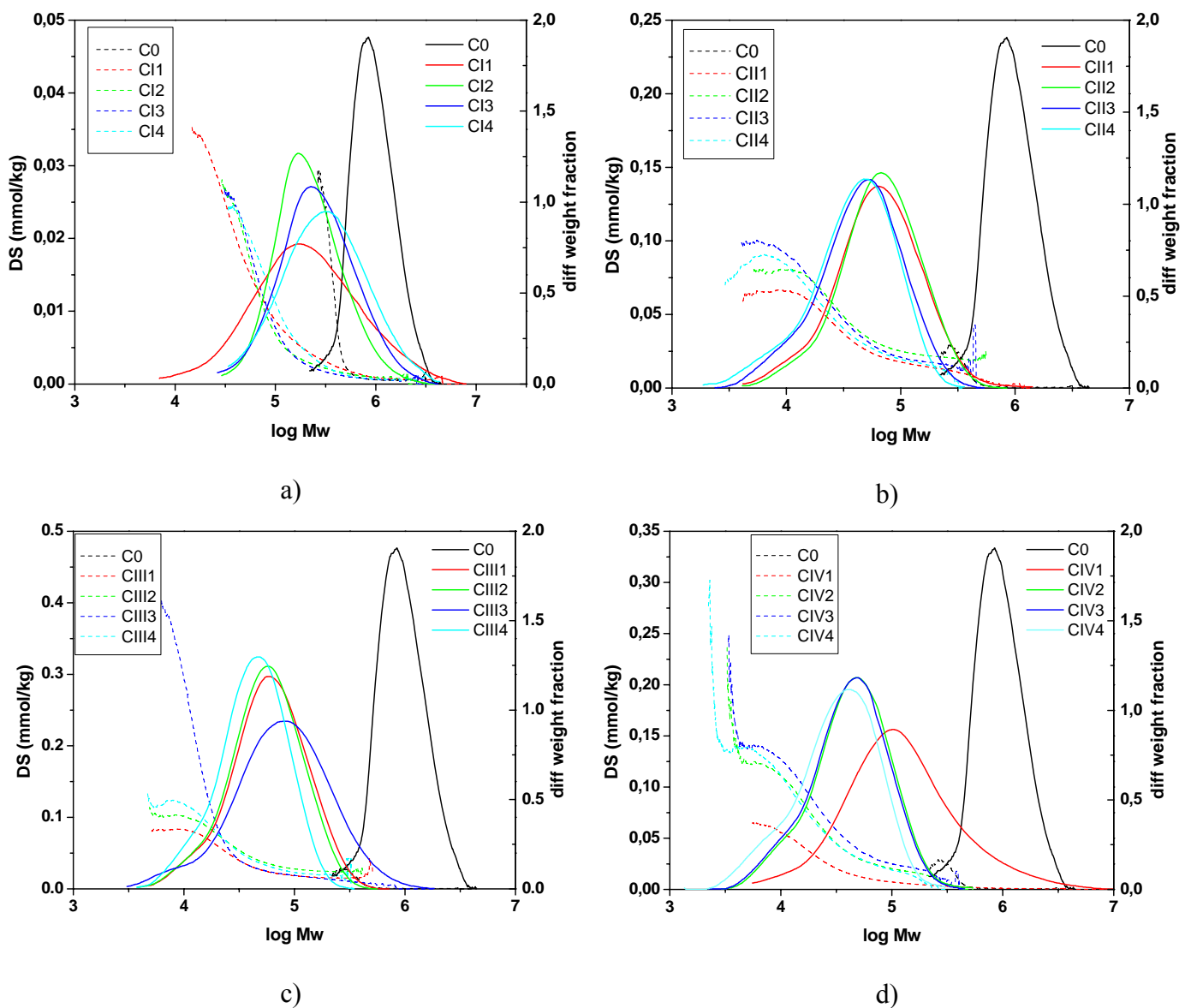
visikomolekulskim frakcijama. Za nemodifikovana vlakna pamuka rezultati pokazuju da udeo stepena polimerizacije, gde je  $DP > 2000$ , iznosi čak 94,78 %, dok se u ovim frakcijama nalazi 41,95 % CHO grupa u odnosu na ukupni sadržaj CHO grupa (4,53  $\mu\text{mol/g}$ ). Kod uzorka CO najveći procenat CHO grupa (57,77 %) nalazi se u frakcijama gde je  $200 < DP < 2000$ . Primenom TEMPO-oksidiacije, dolazi do značajnog povećanja sadržaja CHO grupa (46,9-92,8  $\mu\text{mol/g}$ ), iako je u ovom slučaju modifikovanje rađeno sa najmanom koncentracijom NaClO (0,30 mmol/g celuloze). Podaci dobijeni za udeo uvedenih CHO grupa u određenim frakcijama pokazuju da je već kod uzorka CI<sub>1</sub>, 39,05 % CHO grupa prisutno u frakcijama sa stepenom polimerizovanja od 200 do 2000, a čak 60,28 % u frakcijama sa stepenom polimerizovanja većim od 2000, kao i da kratki lanci nisu prisutni u oksidisanim uzorcima ( $DP < 200$ ). Sličan trend raspodele molekulskih masa dobija se kod uzoraka koji su oksidisani pomoću 4,84 mmol NaClO/g celuloze, s tim što su u ovom slučaju uvedene veće količine CHO grupa (slika 6.16 c). Za uzorke oksidisanе pomoću 2,42 i 9,67 mmol NaClO/g celuloze, karakteristične su široke krive raspodele molekulskih masa, što znači da su u oksidisanim uzorcima prisutne i nisko- i visikomolekulske frakcije (6.16 b, d).

Promena sadržaja pojedinih frakcija i udeo karbonilnih grupa u njima, za uzorke koji su oksidisani sa najvećom koncentracijom NaClO, prikazana je u tabeli 6.6. Za razliku od uzoraka koji su modifikovani sa najmanjom koncentracijom NaClO, za uzorke (CIV<sub>1-4</sub>), koji su modifikovani sa najvećom koncentracijom NaClO, karakteristično je prisustvo niskomolekulskih frakcija sa stepenom polimerizovanja manjim od 200. Takođe, može se videti da produženjem vremena oksidacije od 1 do 4 sata, dolazi do smanjenja niskomolekulskih frakcija (vrednosti 12,94 %, 9,13 %, 7,55 % i 5,43 %, respektivno), najverovatnije usled rastvaranja nastalih proizvoda oksidacije. Podsećamo da je za pomenute uzorke zabeležen i najveći gubitak mase kod oksidisanih vlakana pamuka (slika 6.2 a). Kada je reč o visikomolekulskim frakcijama, primećuje se manji udeo frakcija sa stepenom polimerizovanja većim od 2000 (15,03 % - 38,41 %), dok najveći udeo, sada čine frakcije sa stepenom polimerizovanja od 200 do 2000 (44,85 % - 56,24 %). Upravo u ovim frakcijama (od 200 do 2000) prisutne su najveće količine uvedenih CHO grupa (33,60 % - 52,06 %). Međutim, ako posmatramo ukupan sadržaj uvedenih CHO grupa, vidi se da produženjem vremena oksidacije dolazi do smanjenja ukupnog sadržaja CHO grupa. Uočeno smanjenje, najverovatnije, nastaje usled konverzije karbonilnih u karboksilne grupe, što se može videti u nastavku diskusije o sadržaju i raspodeli uvedenih COOH grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima.

**Tabela 6.6** Procentni udeo različitih molekulskih frakcija i sadržaja CHO grupa u različitim opsezima molekulskih masa, za nemodifikovane i uzorke pamuka oksidisane sa najmanjom (0,30 mmol/g cel) i najvećom (9,67 mmol/g cel) koncentracijom NaClO

Uzorak	DP	Mw, kg/mol	DP, %	CHO, %	CHO <sub>ukupno</sub> , μmol/g
CO	< 100	0 - 16,216	0	0	4,53
	100 - 200	16,216 - 32,432	0	0	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	5,20	57,77	
	> 2000	324,32 - 20000	94,78	41,95	
CI <sub>1</sub>	< 100	0 - 16,216	0	0	92,83
	100 - 200	16,216 - 32,432	0	0	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	23,92	39,54	
	> 2000	324,32 - 20000	76,02	60,28	
CI <sub>2</sub>	< 100	0 - 16,216	0	0	71,94
	100 - 200	16,216 - 32,432	0	0	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	35,89	58,03	
	> 2000	324,32 - 20000	64,10	41,90	
CI <sub>3</sub>	< 100	0 - 16,216	0	0	46,95
	100 - 200	16,216 - 32,432	0	0	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	28,26	67,08	
	> 2000	324,32 - 20000	71,71	32,78	
CI <sub>4</sub>	< 100	0 - 16,216	0	0	48,77
	100 - 200	16,216 - 32,432	0	0	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	25,64	70,78	
	> 2000	324,32 - 20000	74,33	29,05	
CIV <sub>1</sub>	< 100	0 - 16,216	15,76	36,64	114,92
	100 - 200	16,216 - 32,432	12,94	12,89	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	56,24	38,42	
	> 2000	324,32 - 20000	15,03	11,99	
CIV <sub>2</sub>	< 100	0 - 16,216	11,75	29,67	162,12
	100 - 200	16,216 - 32,432	9,13	10,51	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	49,72	35,76	
	> 2000	324,32 - 20000	29,37	24,00	
CIV <sub>3</sub>	< 100	0 - 16,216	10,01	26,88	130,11
	100 - 200	16,216 - 32,432	7,55	9,83	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	44,83	33,60	
	> 2000	324,32 - 20000	37,59	29,65	
CIV <sub>4</sub>	< 100	0 - 16,216	4,36	22,95	66,32
	100 - 200	16,216 - 32,432	5,43	14,00	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	51,78	52,06	
	> 2000	324,32 - 20000	38,41	10,93	

Sadržaj i raspodela uvedenih karboksilnih grupa u vlakna pamuka, koja su oksidisana pri različitim koncentracijama modifikujućeg agensa i vremena modifikovanja, prikazan je na slici 6.17 (a-d).



**Slika 6.17** Stepen supstitucije COOH grupa (DS) i raspodela molekularnih masa (MWD) za TEMPO-oksidisana vlakna pamuka pomoću: a) 0,30; b) 2,42; c) 4,84; d) 9,67 mmol NaClO/g celuloze

Za uzorke modifikovane pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze u vremenu od 1 do 4 sata (slika 6.17 a) dobijeno je značajno smanjenje molekularne mase nakon modifikovanja u trajanju 1 sat, dok se produženjem vremena modifikovanja raspodela molekularnih masa ne menja značajno. Za ovu grupu uzoraka (tabela 6.7) uglavnom je zabeleženo odsustvo lanaca sa stepenom polimerizovanja manjim od 100. Jedino je kod uzorka CI<sub>1</sub> uočeno minimalno prisustvo (2,01 %) lanaca sa najmanjim DP. U tabeli 6.7 se može videti da je kod ovih uzoraka najveći udeo frakcija koje imaju stepen polimerizovanja od 200 do 2000. Upravo u tim frakcijama su dobijeni najveći udeli uvedenih COOH grupa (65,42 % - 90,99 %). Najveći udeo uvedenih grupa u frakcijama gde je  $200 < DP < 2000$ , zabeležen je i kod CHO grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima. Međutim, za razliku od sadržaja CHO grupa, gde je udeo CHO grupa (60,28 % - 76,02 %) bio značajan i u frakcijama gde je stepen polimerizovanja veći od 2000, sadržaj uvedenih COOH grupa u najdužim

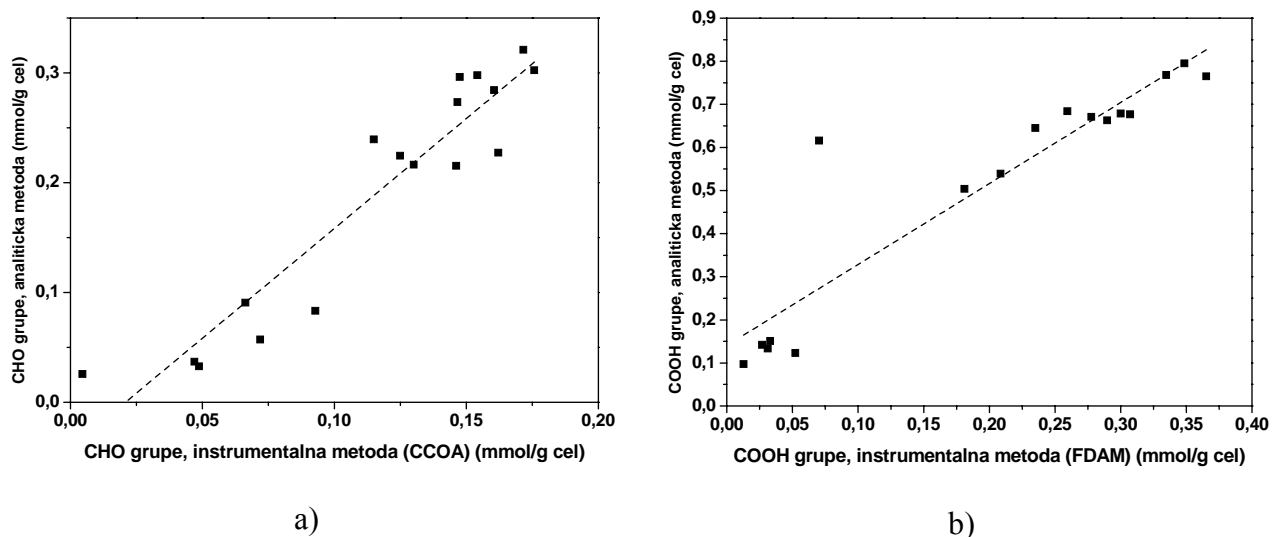
lancima oksidisanih vlakana pamuka iznosi svega 5,61 % - 10,42 %. Na slikama 6.17 b i c), koja prikazuje rezultate dobijene za uzorke modificovane pomoću 2,42 i 4,84 mmol NaClO/g celuloze, može se uočiti da produženje vremena oksidacije, duže od 1 sat, nema uticaja na promenu raspodele molekulskih masa. Nakon oksidacije u trajanju od 1 sat, dolazi do nagle promene molekulskih masa, koja se sa produženjem vremena oksidacije ne menja, pri čemu su najviše zastupljeni lanci molekulskih masa od oko 50 kg/mol.

Izvođenjem TEMPO-oksidacije sa najvećom koncentracijom NaClO (9,67 mmol/g cel), za modificovane uzorke se može uočiti jedna kriva raspodele dobijena u slučaju oksidacije u trajanju 1 sat, i ostale krive raspodele, koje su grupisane i dobijene prilikom modifikovanja u trajanju 2, 3 i 4 sata. Očigledno je, da modifikovanje u trajanju duže od 2 sata ne dovodi do značajnih promena u raspodeli molekulskih masa. Za uvedene COOH grupe je zabeleženo da je, u prvih 2 sata modifikovanja, najveći udeo COOH grupa (34,81 % - 89,36 %) prisutan u lancima sa stepenom polimerizovanja od 200 do 2000, dok produženjem vremena oksidacije duže od 2 sata, dolazi do uvođenja COOH grupa u najkraće lance, sa stepenom polimerizovanja manjim od 100. Za uzorke koji su oksidisani 3 i 4 sata, karakteristično je da najduži lanci ( $DP > 2000$ ) nisu prisutni, što potvrđuje da su primenjeni uslovi oksidacije isuviše rigorozni i ne treba ih primenjivati ako je potrebno da oksidisani uzorci zadrže vlaknastu strukturu (slika 6.3).

**Tabela 6.7** Procentni udeo različitih molekulskih frakcija i sadržaja COOH grupa u različitim opsezima molekulskih masa, za nemodifikovane i uzorke pamuka oksidisanе sa najmanjom (0,30 mmol/g cel) i najvećom (9,67 mmol/g cel) koncentracijom NaClO

Uzorak	DP	Mw, kg/mol	DP, %	COOH, %	COOH <sub>ukupno</sub> , μmol/g
CO	< 100	0 - 16,216	0	0	12,80
	100 - 200	16,216 - 32,432	0	0	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	1,78	27,64	
	> 2000	324,32 - 20000	98,18	72,02	
CI <sub>1</sub>	< 100	0 - 16,216	2,01	10,03	52,19
	100 - 200	16,216 - 32,432	4,44	18,85	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	59,57	65,42	
	> 2000	324,32 - 20000	33,95	5,61	
CI <sub>2</sub>	< 100	0 - 16,216	0	0	31,11
	100 - 200	16,216 - 32,432	0,22	1,49	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	72,13	90,99	
	> 2000	324,32 - 20000	27,61	7,38	
CI <sub>3</sub>	< 100	0 - 16,216	0	0	26,88
	100 - 200	16,216 - 32,432	0,61	4,16	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	60,12	87,26	
	> 2000	324,32 - 20000	39,23	8,40	
CI <sub>4</sub>	< 100	0 - 16,216	0	0	31,10
	100 - 200	16,216 - 32,432	0	0	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	51,88	89,36	
	> 2000	324,32 - 20000	48,07	10,42	
CIV <sub>1</sub>	< 100	0 - 16,216	3,72	21,03	70,33
	100 - 200	16,216 - 32,432	7,87	23,66	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	70,32	52,81	
	> 2000	324,32 - 20000	18,06	2,38	
CIV <sub>2</sub>	< 100	0 - 16,216	12,52	34,04	300,05
	100 - 200	16,216 - 32,432	21,76	31,11	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	65,37	34,81	
	> 2000	324,32 - 20000	0,32	0,01	
CIV <sub>3</sub>	< 100	0 - 16,216	13,87	34,71	365,11
	100 - 200	16,216 - 32,432	22,75	31,33	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	63,22	33,93	
	> 2000	324,32 - 20000	0,13	0	
CIV <sub>4</sub>	< 100	0 - 16,216	20,97	48,43	348,50
	100 - 200	16,216 - 32,432	26,26	28,19	
	200 - 2000	32,432 - 324,32	52,76	23,36	
	> 2000	324,32 - 20000	0	0	

Prethodno je prikazana korelacija između primenjenih različitih metoda za određivanje sadržaja uvedenih funkcionalnih grupa kod oksidisanih vlakana liocela. Kada je poređenje rezultata dobijenih različitim metodama za određivanje uvedenih funkcionalnih grupa urađeno kod modifikovanih vlakana pamuka, uočena je njihova dobra korelacija i kod karbonilnih i kod karboksilnih grupa. Podsećamo da su se kod određivanja COOH grupa, kod oksidisanih vlakana liocela, javila izvesna odstupanja primenom Ca-acetatne i instrumentalne GPC/FDAM metode. Odnos primenjene instrumentalne i Ca-acetatne metode za određivanje sadržaja CHO i COOH grupa kod modifikovanih vlakana pamuka prikazan je na slici 6.18. Dve metode dobro koreliraju i uočava se trend povećanja sadržaja karbonilnih i karboksilnih grupa, s tim što se primenom instrumentalne metode dobijaju niže vrednosti za sadržaj CHO i COOH grupa nego analitičkom metodom, što je i očekivani rezultat, s obzirom da instrumentalna metoda omogućava direktno određivanje sadržaja CHO i COOH grupa. Kao i u slučaju vlakana liocela, kod analitičkog određivanja sadržaja CHO grupa vlakana pamuka, najpre je bilo potrebno prevođenje karbonilnih grupa u karboksilne, a potom njihovo određivanje. S obzirom da je o prednostima primenjenih metoda već bio reči, ukratko ističemo, da je u cilju što boljeg razumevanja procesa oksidacije, korisno karakterisanje uvedenih funkcionalnih grupa primenom različitih metoda.



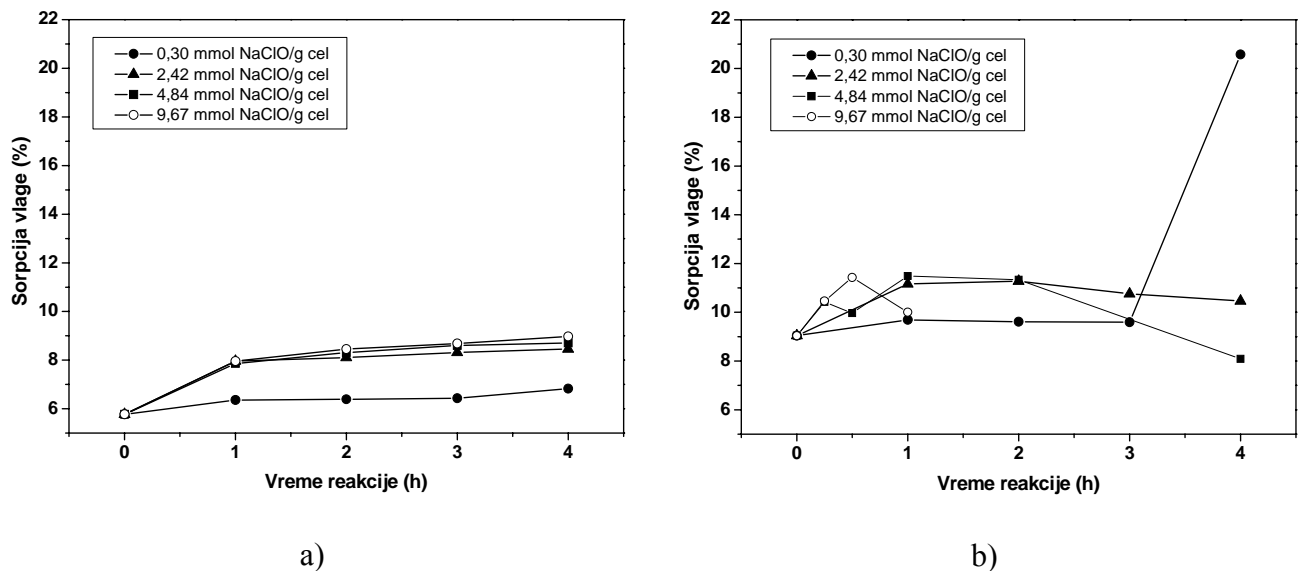
Slika 6.18 Sadržaj a) CHO i b) COOH grupa kod nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka određen Ca-acetatom i instrumentalnom metodom

### 6.1.5. Sorpcija vlage i sposobnost zadržavanja vode u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela

Zajedno sa uvođenjem aldehidnih i karboksilnih grupa u celulozu tokom TEMPO-oksidacije, u zavisnosti od uslova oksidacije, menja se i fibrilna struktura celuloznih vlakana<sup>158, 161</sup>. Promene u hemijskom sastavu celuloze, kristalnosti i strukturi pora, utiču na sorpcione karakteristike koje se mogu okarakterisati sorpcijom vlage, sposobnošću zadržavanja vode i sorpcijom joda.

Interakcije između vlakana i vode definišu se postojanjem vodoničnih veza koje se formiraju između hidroksilnih grupa celuloze i molekula ili klastera vode. Voda može da penetrira u unutrašnjost vlakana u obliku tečne i u obliku gasne faze. Slobodne hidroksilne grupe, a kod modifikovanih vlakana i COOH grupe, koje se nalaze u amorfim oblastima vlakana i na površini kristala, sposobne su za sorpciju vlage pri relativnoj vlažnosti od 65 % i temperaturi od 20 °C, dok

veće vrednosti relativne vlažnosti izazivaju fizičku sorpciju praćenu kapilarnom kondenzacijom. Sorpcija vodene pare počinje sa formiranjem monosloja, gde se molekuli vode vezuju za pristupačne hidroksilne grupe i nastavlja se formiranjem multislojeva uz progresivno povećanje gustine<sup>200</sup>. Vrednosti za sorpciju vlage daju informaciju o stepenu dostupnosti površine (o veličini oblasti u vlaknu) za interakcije vodene pare i vlakna. Sorpcija vlage za nemodifikovana i modifikovana pamučna i liocel vlakna prikazana je na slici 6.19.



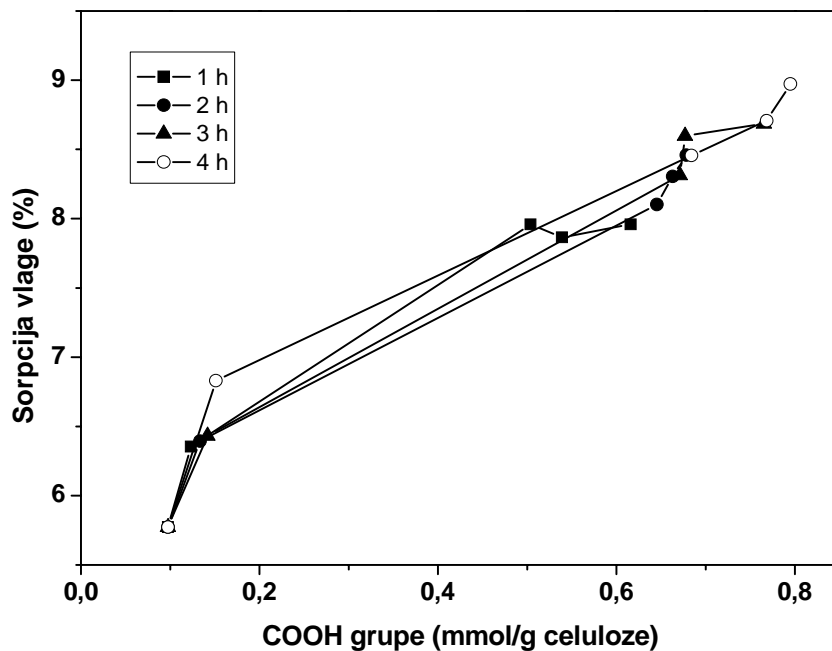
**Slika 6.19** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sorpcije vlage vlakana a) pamuka i b) liocela oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Sorpcija vlage nemodifikovanih pamučnih i liocel vlakana korišćenih u ovom eksperimentu iznosi 5,77 % i 9,04 %, respektivno. Dobijeni podaci pokazuju da se u oksidisanim pamučnim vlaknima sorpcija vlage povećava sa povećanjem koncentracije modifikujućeg agensa (NaClO) i vremena oksidacije. Maksimalna vrednost od 8,97 % (odnos  $w_{\text{mod}}/w_0 = 1,55$ ) zabeležena je za uzorak oksidisan pri najrigoroznijim uslovima (4 h; 9,67 mmol NaClO/g celuloze-uzorak CIV<sub>4</sub>).

Liocel vlakna koja su oksidisana u prisustvu najmanje koncentracije modifikujućeg agensa (NaClO) pokazuju blago povećanje sorpcije vlage (9,59 % - 9,69 %) tokom 3 sata modifikovanja. Daljim produžavanjem oksidacije do 4 sata, uočava se naglo povećanje vrednosti sorpcije vlage (20,58 %). Pri rigoroznijim uslovima modifikovanja, tj. oksidacijom sa većim koncentracijama modifikujućeg agensa (NaClO), najpre dolazi do povećanja sorpcije vlage, koje se potom, sa produženjem vremena oksidacije, smanjuje. Uočena promena može da se dovede u vezu sa sličnim promenama u sadržaju hidrofilnih karboksilnih grupa, što je predstavljeno na slici 6.7 b. Sorpcija vlage oksidisanih liocel vlakana je u opsegu od 9,59 % do 20,58 %. Najveće povećanje sorpcije vlage u poređenju sa nemodifikovanim liocel vlaknima (odnos  $w_{\text{mod}}/w_0 = 2,28$ ) dobijeno je u slučaju oksidacije vlakana tokom 4 sata pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze (uzorak LI<sub>4</sub>).

Dobijeni rezultati postaju još jasniji ako se uporedi sadržaj uvedenih karboksilnih grupa u TEMPO-oksidisana vlakna i njihova sorpcija vlage (slika 6.20). Sorpcija vlage se povećava skoro linearno sa povećanjem sadržaja karboksilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela. Izuzetak je dobijen jedino u slučaju uzorka koji je oksidisan sa 0,30 mmol NaClO/g celuloze u toku 4 sata, koji pokazuje i najveću vrednost za sorpciju vlage. Pomenutu korelaciju sorpcija vlage-COOH grupe moguće je objasniti činjenicom da su slobodne hidroksilne grupe u amorfnim oblastima celuloznih vlakana i na površinama kristalnih oblasti odgovorne za sorpciju

vlage<sup>201</sup>. Uvedene karboksilne grupe, koje takođe doprinose povećanju sorpcionih svojstava modifikovanih vlakana, uvode se upravo u amorfna područja i na površini kristalnih oblasti bez njihovog uvođenja u unutrašnjost celuloznih kristala<sup>158, 174</sup>.



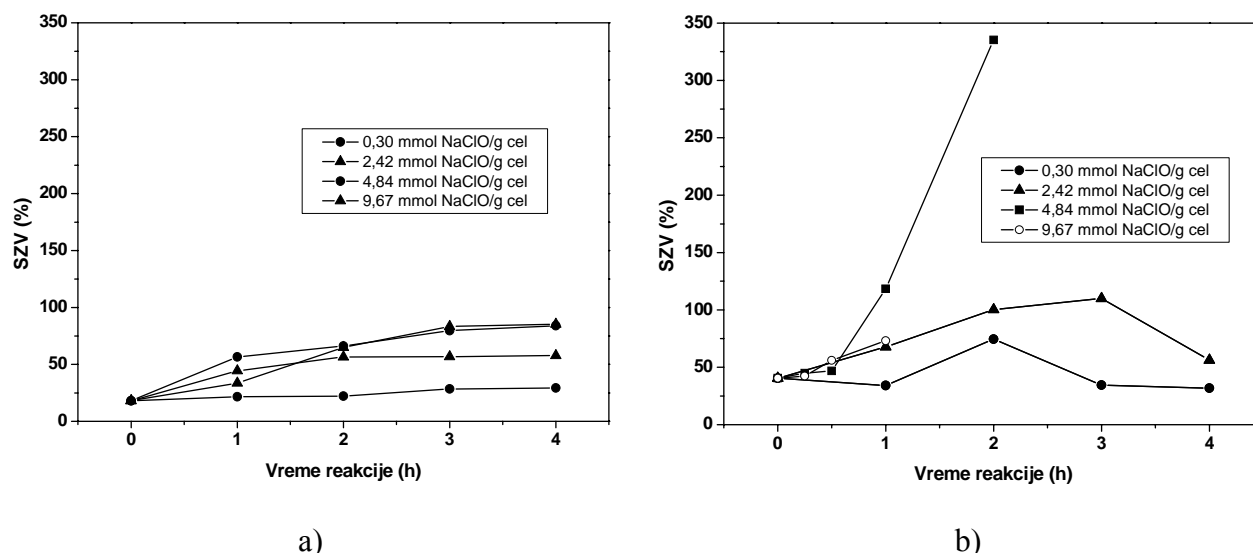
**Slika 6.20** Veza između sadržaja COOH grupa, vremena oksidacije i sorpcije vlage u vlaknima pamuka oksidanim pri različitim koncentracijama NaClO (0,30; 2,42; 4,84 i 9,67 mmol/g celuloze), na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Sledeća, veoma važna karakteristika celuloznih vlakana je njihova interakcija sa vodom u tečnom stanju. Rezultat ove interakcije je bubrenje vlakana, uglavnom usled širenja amorfne oblasti celuloze. Kada se celulozna vlakna urone u tečnost, ona bubre i upijaju znatno više vode nego što su sposobna da zadrže. Ukupan kapacitet zadržavanja vode moguće je okarakterisati određivanjem sposobnosti zadržavanja vode (SZV). Merenje sposobnosti zadržavanja vode obuhvata apsorbovanu vodu, vodu zadržanu na površini vlakana, kao i vodu u pukotinama i šupljinama vlakana<sup>194, 202, 203</sup>.

Slika 6.21 predstavlja vezu između vremena oksidacije, koncentracije modifikujućeg agensa (NaClO) i sposobnosti zadržavanja vode TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela. Sposobnost zadržavanja vode TEMPO-oksidisanih pamučnih vlakana se povećava sa povećanjem koncentracije modifikujućeg agensa (NaClO) i vremena oksidacije i dostiže maksimalnu vrednost (85,4 %) za uzorak oksidisan pri najrigoroznijim uslovima (4 h, 9,67 mmol NaClO/g celuloze-uzorak CIV<sub>4</sub>). Ovo povećanje nastaje usled uvođenja hidrofilnih karboksilnih grupa i morfoloških promena (od fibrilne forme do kratkih fragmenata), kao i efikasnog uklanjanja hidrofobnih nečistoća sa površine vlakana. Oksidativni tretman pri alkalnim uslovima je, najverovatnije, uticao na uklanjanje većine neceluloznih jedinjenja sa vlakana i tako je omogućeno molekulima vode da penetiraju u pamučna vlakna<sup>194, 202, 203</sup>.

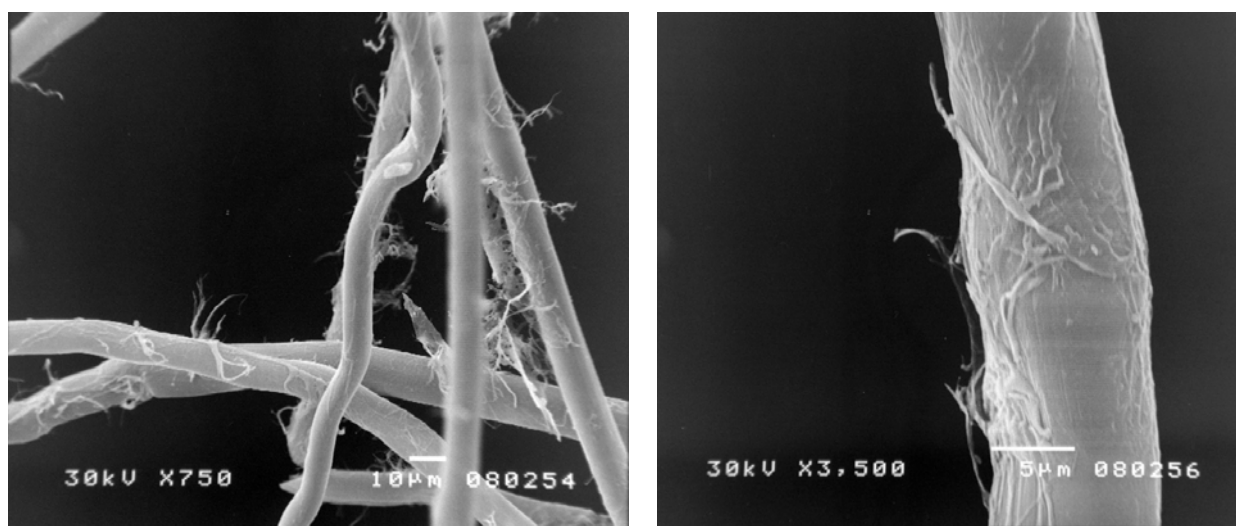
Sposobnost zadržavanja vode TEMPO-oksidisanih liocel vlakana menja se u zavisnosti od uslova oksidacije od 34,1 % do čak 335 %. Maksimalno povećanje (335,3 %) nastaje usled znatnih morfoloških promena u fibrilnoj strukturi i dobijanja isuviše kratkih fragmenata, kao i gubitka vlaknaste forme liocela usled rigoroznih uslova oksidacije.





**Slika 6.21** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sposobnosti zadržavanja vode vlakana a) pamuka i b) liocela oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Sposobnost zadržavanja vode TEMPO-oksidisanih liocel vlakana uglavnom je veća od sposobnosti zadržavanja vode TEMPO-oksidisanih pamučnih vlakana. Dobijeni rezultat pokazuje da je struktura oksidisanih liocel vlakana manje stabilna od strukture oksidisanih pamučnih vlakana, tako da voda lakše može da prodre u strukturu oksidisanih liocel vlakana. Ova pojava se može objasniti manjom kristalnošću, većom zapreminom pora i unutrašnjih oblasti vlakana liocela, u odnosu na pamučna vlakna, kao i izraženom fibrilacijom koja je tipična za oksidisana liocel vlakna. Primer fibrilacije TEMPO-oksidisanih vlakana liocela prikazan je na slici 6.22, za uzorak koji je oksidisan najmanjom koncentracijom modifikujućeg agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze) u toku 4 sata (uzorak LL<sub>4</sub>).



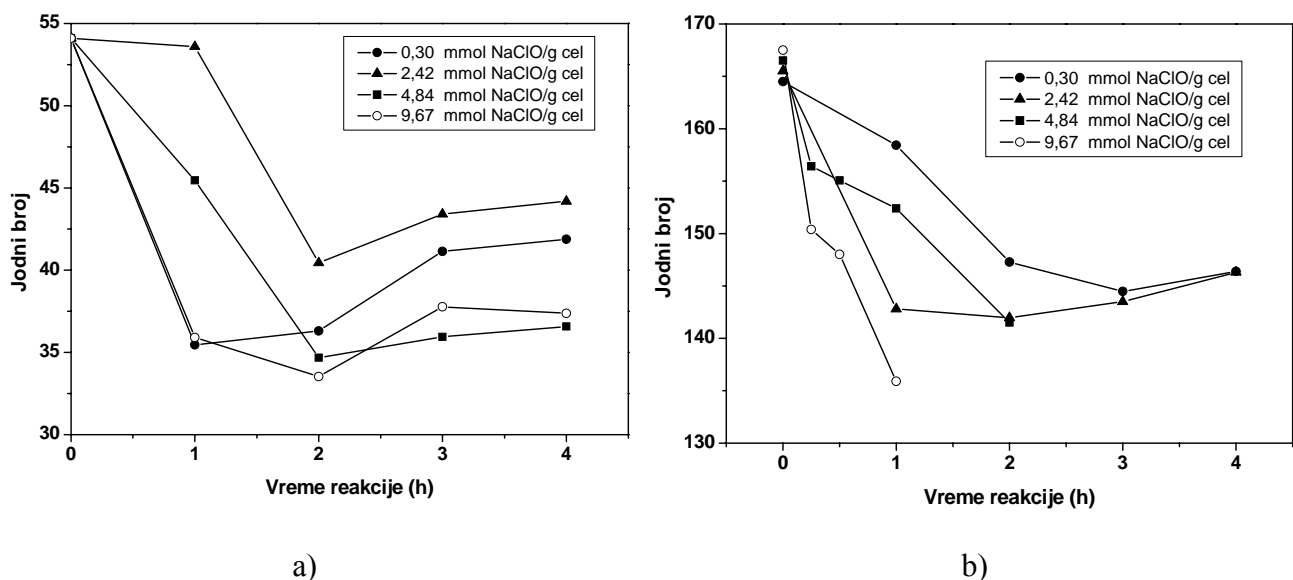
**Slika 6.22** Fibrilacija liocel vlakana oksidisanih pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze u toku 4 sata (uzorak LL<sub>4</sub>)

### 6.1.6. Jodni broj i indeks kristalnosti TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela

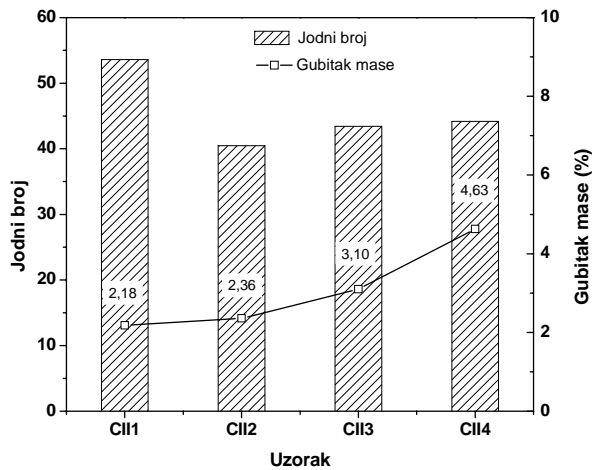
Test sa jodnim brojem se generalno koristi kao osnovna empirijska metoda za merenje pristupačnosti amorfnih oblasti celuloze prema vodenim rastvorima. S obzirom da jod zauzima mesta samo u manje sredeanim (amornim) oblastima celuloze, inverzna vrednost jodnog broja je proporcionalna kristalnim oblastima celuloze i izražava se kao indeks kristalnosti<sup>194, 196</sup>.

Mehanizam sorpcije joda razlikuje se od mehanizma sorpcije vode na parcijalno-pozitivnim vodonikovim atomima iz polarnih hidrosilnih grupa celuloze. Jod se prvenstveno adsorbuje u monoslojevima, dok se molekuli vode vodoničnim vezama vezuju na monomolekulski sloj vode i obrazuju multislojeve. Stoga, sorpcija i sposobnost zadržavanja vode predstavljaju meru sposobnosti bubrenja i pristupačnosti vlakana prema vodi u toku mokrih obrada, dok sorpcija joda predstavlja meru pristupačnosti vlakana i njihovog indeksa kristalnosti<sup>194</sup>.

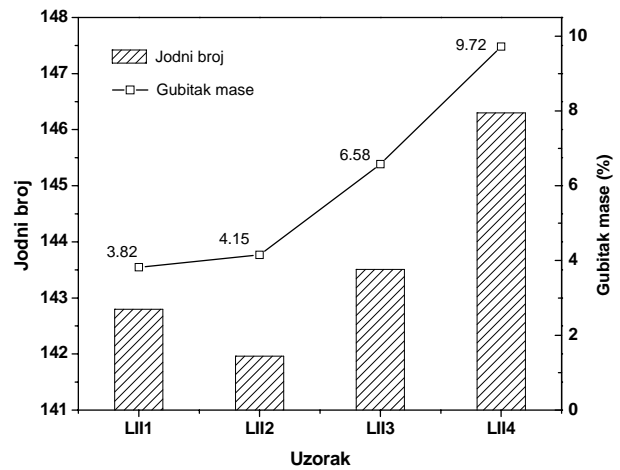
Za nemodifikovana pamučna i liocel vlakna jodni broj iznosi 54,1 i 164,5, respektivno. Vrednosti za jodni broj modifikovanih pamučnih i liocel vlakana predstavljene su na slici 6.23. Različiti uslovi izvođenja TEMPO-oksidacije različito utiču na pristupačnost oksidisanih celuloznih vlakana. TEMPO-oksidisana celulozna vlakna imaju manju vrednost jodnog broja u odnosu na nemodifikovana vlakna. Smanjenje jodnog broja kod TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka (od 35,5 do 53,6) i vlakana liocela (od 135,9 do 158,4) posledica je rastvaranja pristupačnih celuloznih frakcija, kao i uvođenja karbonilnih i karboksilnih grupa u toku oksidativnog tretmana celuloze. Niže vrednosti za jodni broj, kao i pomenuto rastvaranje, pokazuju da se oksidacija odigrava u pristupačnim i/ili neuređenim oblastima ovih TEMPO-oksidisanih celuloznih uzoraka, što je i u saglasnosti sa literaturnim podacima<sup>158</sup>. Navedeno tvrđenje potvrđuje i veza između jodnog broja i gubitka mase, prikazana na slici 6.24, za grupu TEMPO-oksidisanih uzoraka pamuka i liocela koji su modifikovani pri istim uslovima, u prisustvu 2,42 mmol NaClO/g celuloze.



**Slika 6.23** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i jodnog broja vlakana a) pamuka i b) liocela oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5



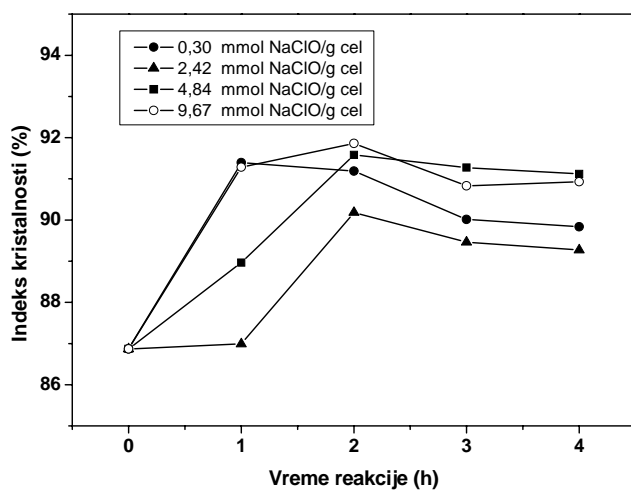
a)



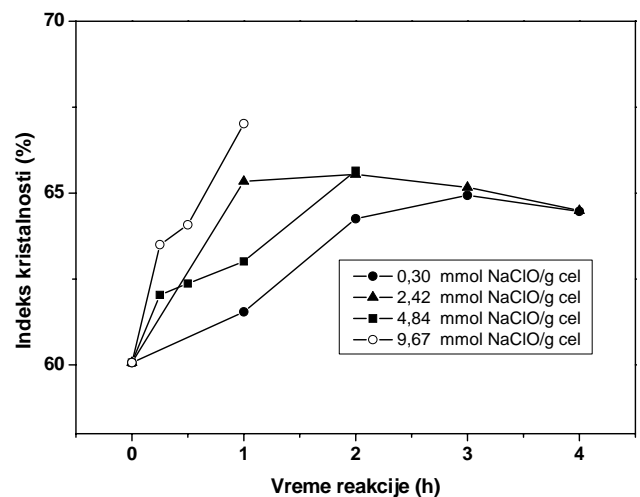
b)

**Slika 6.24** Veza između gubitka mase i jodnog broja za vlakna a) pamuka i b) liocela oksidisanih pomoću 2,42 mmol NaClO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

S obzirom da se sorpcija joda odigrava u amorfnim oblastima, ona može poslužiti za određivanje indeksa kristalnosti. Indeks kristalnosti-proporcionalan kristalnim oblastima celuloze, predstavlja inverznu vrednost jodnog broja i izračunava se po jednačini koju su predložili Schwertassek i Nelson<sup>191</sup>. U toku TEMPO-oksidacije kristalnost se povećava i menja u opsegu od 86,9, za nemodifikovana pamučna vlakna do 87,0-91,9 za TEMPO-oksidisana pamučna vlakna. Za liocel vlakna indeks kristalnosti se lagano povećava od 60,07 (nemodifikovana vlakna) do 61,5-67,0 (TEMPO-oksidisana liocel vlakna). Dobijeno povećanje indeksa kristalnosti za TEMPO-oksidisane celulozne uzorke nastaje usled delimičnog gubitka neuređenih oblasti u toku procesa oksidacije i ispiranja, jer se povećava njihova rastvorljivost u vodi<sup>158</sup> (slika 6.25).



a)



b)

**Slika 6.25** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i indeksa kristalnosti vlakana a) pamuka i b) liocela oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

### 6.1.7. Mehaničke karakteristike TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela

Uvođenje aldehidnih i karboksilnih grupa, promene strukture i sorpcionih karakteristika celuloznih vlakana usled TEMPO-oksidacije, značajno utiču na promene mehaničkih karakteristika oksidisanih vlakana.

Prilikom određivanja prekidnih karakteristika vlakana, uobičajeno je prikazivanje prekidne jačine umesto prekidne sile vlakana. Prekidna jačina predstavlja specifičnu vrednost povezanu sa finoćom vlakana, tj. prekidnu silu po jedinici finoće. Prikazivanje rezultata prekidnih karakteristika vlakana preko prekidne jačine je praktičnije, jer omogućava jednostavno poređenje prekidnih karakteristika vlakana koja imaju različitu finoću. Pošto je za određivanje prekidne jačine neophodno poznavanje finoće vlakana, najpre sledi kratak pregled uticaja TEMPO-oksidacije na promenu finoće vlakana pamuka i liocela.

Finoća nemodifikovanih vlakana pamuka i liocela iznosi 1,32 i 1,30 dtex, respektivno, dok su kod modifikovanih vlakana zabeležene uglavnom minimalne promene finoće (tabela 6.8). Povećanje finoće tj. dobijanje finijih vlakana, uočeno je u slučaju modifikovanja sa 2,42 NaClO mmol/g celuloze i pri rigoroznijim uslovima modifikovanja, s tim što je određivanje finoće bilo moguće samo kod uzoraka koji su nakon oksidacije zadržali vlaknastu formu. Pri rigoroznijim uslovima modifikovanja (oznake -\* i -\*\* u tabeli 6.8) uzorci pamuka i liocela izgubili su vlaknastu strukturu. Kod oksidisanih vlakana pamuka dobijaju se sitna vlakna, dok je kod uzoraka liocela LIII<sub>2</sub> i LIV<sub>4</sub> dobijen kompaktn, čvrst ostatak.

**Tabela 6.8.** Finoća nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela

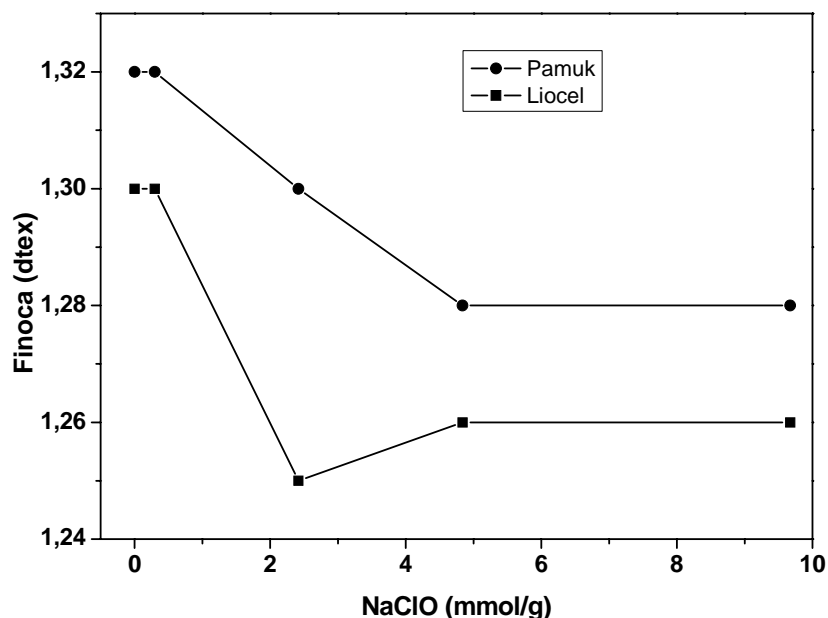
Uzorak	Finoća, dtex	Uzorak	Finoća, dtex
CO	1,32	LO	1,30
CI <sub>1</sub>	1,32	LI <sub>1</sub>	1,30
CI <sub>2</sub>	1,32	LI <sub>2</sub>	1,30
CI <sub>3</sub>	1,32	LI <sub>3</sub>	1,30
CI <sub>4</sub>	1,31	LI <sub>4</sub>	1,30
CII <sub>1</sub>	1,30	LII <sub>1</sub>	1,25
CII <sub>2</sub>	1,29	LII <sub>2</sub>	1,24
CII <sub>3</sub>	1,28	LII <sub>3</sub>	1,21
CII <sub>4</sub>	-*	LII <sub>4</sub>	1,17
CIII <sub>1</sub>	1,28	LIII <sub>0,25</sub>	1,30
CIII <sub>2</sub>	-*	LIII <sub>0,50</sub>	1,30
CIII <sub>3</sub>	-*	LIII <sub>1</sub>	1,26
CIII <sub>4</sub>	-*	LIII <sub>2</sub>	-**
CIV <sub>1</sub>	1,28	LIII <sub>4</sub>	-**
CIV <sub>2</sub>	-*	LIV <sub>0,25</sub>	1,30
CIV <sub>3</sub>	-*	LIV <sub>0,50</sub>	1,30
CIV <sub>4</sub>	-*	LIV <sub>1</sub>	1,26

\* - kratka vlakna; nije bilo moguće određivanje finoće uzorka

\*\* - kompaktn, čvrst ostatak; nije bilo moguće određivanje finoće uzorka

Finoća modifikovanih vlakana pamuka menja se u opsegu od 1,32 dtex, do 1,28 dtex, najverovatnije usled uklanjanja primesa i nečistoća. Za modifikovana vlakna liocela promena finoće je u opsegu od 1,30 dtex do 1,17 dtex, u zavisnosti od uslova modifikovanja. Uticaj povećanja

koncentracije modifikujućeg agensa na povećanje finoće oksidisanih vlakana pamuka i liocela, koja su modifikovana 1 sat, prikazan je na slici 6.26. Može se videti da modifikovani uzorci vlakana pamuka i liocela imaju manje vrednosti za finoću (dobijaju se finija vlakna), u odnosu na odgovarajuće nemođifikovane uzorke.



**Slika 6.26** Veza između količine modifikujućeg agensa (0,30; 2,42; 4,84 i 9,67 mmol NaClO/g celuloze) i finoće TEMPO-oksidiisanih vlakana pamuka i liocela, modifikovanih 1 sat, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

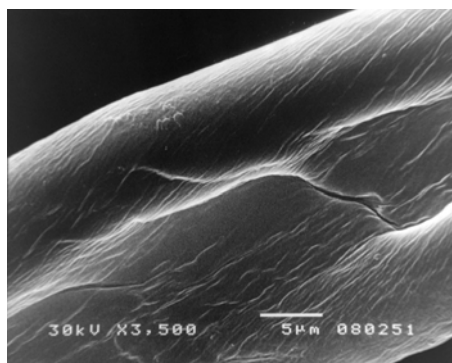
Promene prekidne jačine i izduženja vlakana pamuka i liocela, koje nastaju kao posledica TEMPO-oksidiacije vlakana, prikazane su u tabeli 6.9.

**Tabela 6.9** Prekidna jačina i izduženje nemođifikovanih i TEMPO-oksidiisanih vlakana pamuka i liocela

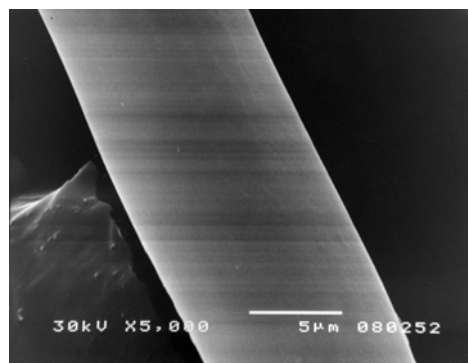
Uzorak	Prekidna jačina, cN/tex	Izduženje, %	Uzorak	Prekidna jačina, cN/tex	Izduženje, %
CO	25,79	5,4	LO	27,32	5,5
CI <sub>1</sub>	20,29	4,8	LI <sub>1</sub>	6,72	5,0
CI <sub>2</sub>	19,60	5,0	LI <sub>2</sub>	5,24	6,0
CI <sub>3</sub>	18,34	5,3	LI <sub>3</sub>	6,76	8,5
CI <sub>4</sub>	17,97	6,3	LI <sub>4</sub>	4,00	3,5
CII <sub>1</sub>	18,55	4,3	LIII <sub>0,25</sub>	6,30	5,0
CII <sub>2</sub>	13,87	3,8	LIII <sub>0,50</sub>	4,92	3,0
CIII <sub>1</sub>	12,75	3,1	LIV <sub>0,25</sub>	7,24	5,0
CIV <sub>1</sub>	10,82	2,9	LIV <sub>0,50</sub>	4,92	4,5

Povećanjem količine modifikujućeg agensa (NaClO) smanjuje se prekidna jačina TEMPO-oksidiisanih vlakana pamuka u odnosu na nemođifikovana vlakna i do 58 %. Liocel vlakna, modifikovana sa različitim koncentracijama oksidacionog sredstva i u različitim vremenima modifikovanja, koja su zadržala vlaknastu strukturu, takođe imaju manju prekidnu jačinu u odnosu

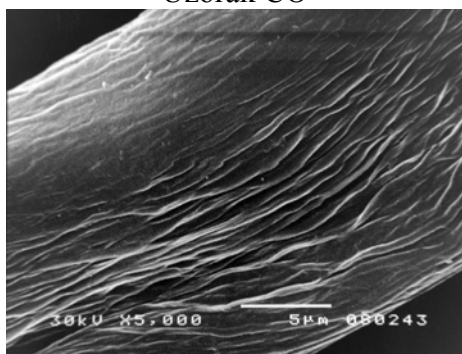
na nemodifikovani uzorak (do 85,4 %). Smanjenje prekidne jačine modifikovanih vlakana može se objasniti oksido-destruktivnim procesima koji dovode do smanjenja stepena polimerizovanja i molekulske mase (poglavlje 6.1.4.1.), a samim tim i do pogoršanja mehaničkih karakteristika vlakana. Do smanjenja prekidne jačine oksidisanih vlakana dolazi i sa produžavanjem vremena oksidacije, što je potvrđeno za uzorke modifikovane pomoću najmanje koncentracije modifikujućeg agensa NaClO (0,30 mmol/g cel). Može se videti da je kod vlakana liocela, modifikovanjem pri najblažim uslovima, došlo do značajnog smanjenja prekidne jačine, i to čak 75,4 % u odnosu na nemodifikovana vlakna. Pri istim, najblažim uslovima modifikovanja, kod vlakana pamuka smanjenje prekidne jačine iznosi 21,3 % u odnosu na nemodifikovana vlakna. Većoj osetljivosti vlakana liocela na promene prekidne jačine, pored manjeg stepena polimerizovanja i jednostavnije nadmolekulske i mikrostrukture u odnosu na prirodna vlakna pamuka, dodatno doprinosi i fibrilacija, koja je karakteristična za liocel (slika 6.22). Kratka vlakna (nastala usled fibrilacije liocela) koja štrče sa površine nisu odgovorna za prekidnu jačinu (ne preuzimaju nikakvo opterećenje), dok njihova masa povećava ukupnu masu vlakana. Veća smanjenja prekidne jačine modifikovanih vlakana liocela potvrđuju i veću osetljivost ovih vlakana na proces TEMPO-oksidacije u odnosu na modifikovana vlakna pamuka, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima<sup>158, 164</sup>. Primena rigoroznih uslova oksidacije dovodi do gubljenja vlaknaste forme, tako da kod takvih uzoraka određivanje prekidne sile nije bio moguće. Stoga, kada je potrebno da oksidisani uzorci imaju vlaknastu strukturu, oksidaciju je potrebno izvoditi pri blažim uslovima. Na snimcima dobijenim SEM tehnikom, prikazanim na slici 6.27, vidljiva su oštećenja modifikovanih vlakana kao i razlike u izgledu površine nemodifikovanih vlakana pamuka i liocela (uzorci CO i LO) i uzoraka tretiranih pri različitim količinama modifikujućeg agensa: 0,30; 2,42; 4,84 i 9,67 mmol NaClO/g celuloze, tokom 4 sata (uzorci: CI<sub>4</sub>, CII<sub>4</sub>, CIV<sub>4</sub>, LI<sub>4</sub>, LII<sub>4</sub>, LIII<sub>4</sub>).



Uzorak CO



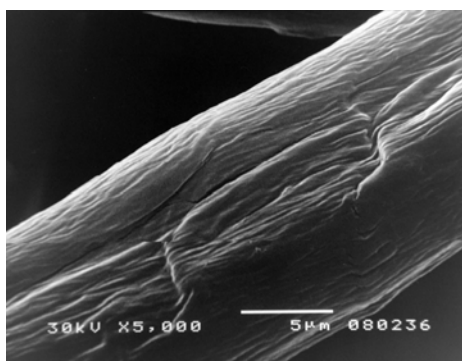
Uzorak LO



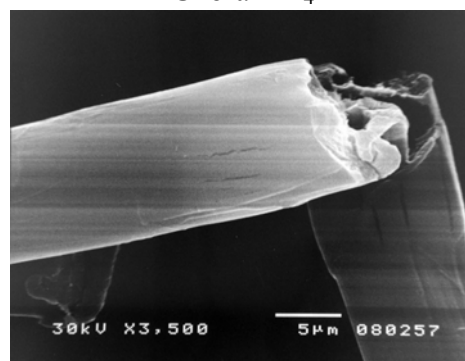
Uzorak CI<sub>4</sub>



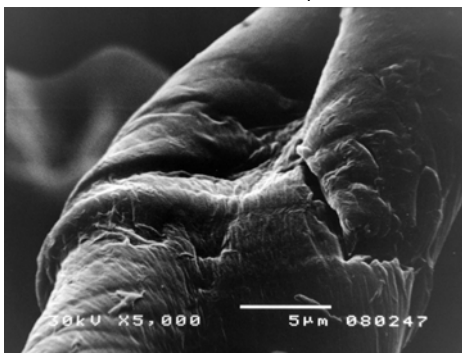
Uzorak LI<sub>4</sub>



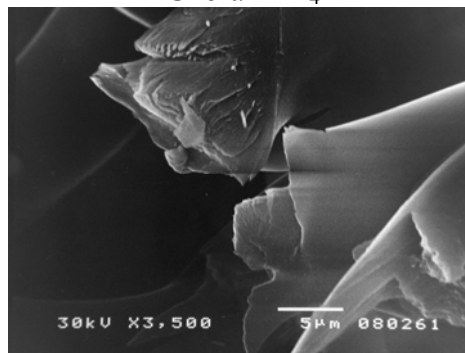
Uzorak CII<sub>4</sub>



Uzorak LII<sub>4</sub>



Uzorak CIV<sub>4</sub>



Uzorak LIII<sub>4</sub>

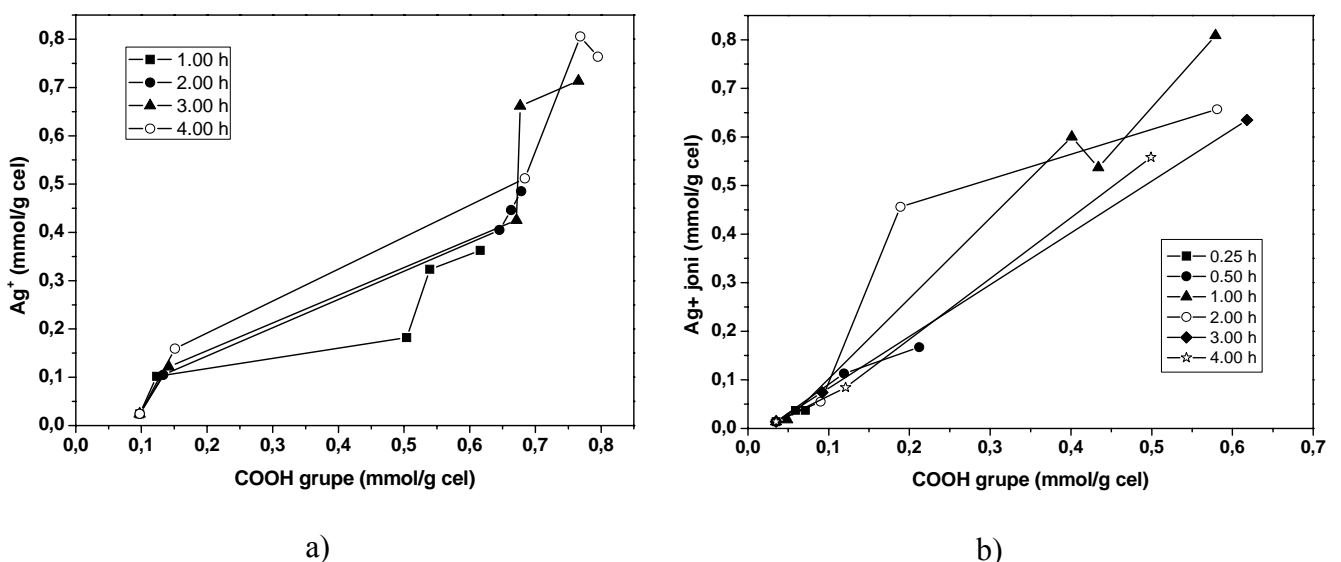
**Slika 6.27** SEM snimci površine nemodifikovanih (CO i LO) i modifikovanih vlakana pamuka (CI<sub>4</sub>, CII<sub>4</sub>, CIV<sub>4</sub>) i liocela (LI<sub>4</sub>, LII<sub>4</sub>, LIII<sub>4</sub>)

### 6.1.8. Sorpcija jona srebra TEMPO-oksidisanim vlaknima pamuka i liocela

Uvedene karboksilne grupe u TEMPO-oksidisanim vlaknima predstavljaju mesta na kojima je moguće dalje odigravanje hemijskih reakcija, tj. moguća je jednostavna zamena vodonikovih atoma sa drugim katjonima. U ovom slučaju, rađena je hemisorpcija jona srebra TEMPO-oksidisanim vlaknima iz vodenog rastvora srebro-nitrata.

Slika 6.28 prikazuje vezu između uvedenih COOH grupa i količine vezanih jona srebra kod vlakana pamuka i liocela. Očekivani rezultat je da jedna karboksilna grupa reaguje sa jednim jonom srebra po principu jonske izmene, ali u našem slučaju situacija je nešto komplikovanija.

Za oksidisana vlakna pamuka i liocela sa manjim sadržajem COOH grupa, količina sorbovanih  $\text{Ag}^+$  jona prema sadržaju COOH grupa odgovara očekivanom stehiometrijskom odnosu 1:1. U slučaju oksidisanih vlakana pamuka sa većim sadržajem COOH grupa, količina sorbovanih jona srebra manja je od količine karboksilnih grupa, sa izuzetkom jedino uzorka CIII<sub>4</sub>, koji je modifikovan pomoću 4,84 mmol NaClO/g celuloze u toku 4 h, i koji je sorbovao najveću količinu jona srebra (0,806 mmol  $\text{Ag}^+$ /g celuloze). Prema literaturnim podacima<sup>204</sup>, Heymann i Rabinov su uočili, dok je Davison detaljno objasnio fenomen postojanja različitog "afiniteta" karboksilnih grupa celuloze prema različitim katjonima metala, koji se može predstaviti rastućim nizom:  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Tl}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Ca}^{++} < \text{Ba}^{++}$ . Primenjena Ca-acetatna metoda<sup>101</sup> za određivanje sadržaja COOH grupa i veći afinitet COOH grupa prema  $\text{Ca}^{++}$  jonima nego prema  $\text{Ag}^+$  jonima, mogu biti razlog dobijanja uočenog trenda vezivanja  $\text{Ag}^+$  jona, kod vlakana pamuka sa većim sadržajem COOH grupa, tj. količina sorbovanih  $\text{Ag}^+$  jona je manja od sadržaja COOH grupa. U slučaju oksidisanih vlakana liocela sa većim sadržajem COOH grupa, količina sorbovanih jona srebra veća je od količine karboksilnih grupa. Moguće objašnjenje za takvo ponašanje mogla bi da bude, u skladu sa literaturom<sup>205</sup>, činjenica da celuloza apsorbuje jone metala ne samo COOH grupama, već i ostalim grupama prisutnim u strukturi celuloze i dodatno, jonska izmena karboksilnih grupa jonima srebra zavisi od veličine uzorka.



**Slika 6.28** Vezu između sadržaja COOH grupa, vremena oksidacije i količine  $\text{Ag}^+$  jona u TEMPO-oksidisanim vlaknima a) pamuka i b) liocela

Očigledno je, da pored količine uvedenih COOH grupa, na količinu sorbovanih jona srebra uticaj imaju i ostale promene koje se dešavaju kao posledica procesa TEMPO-oksidacije.

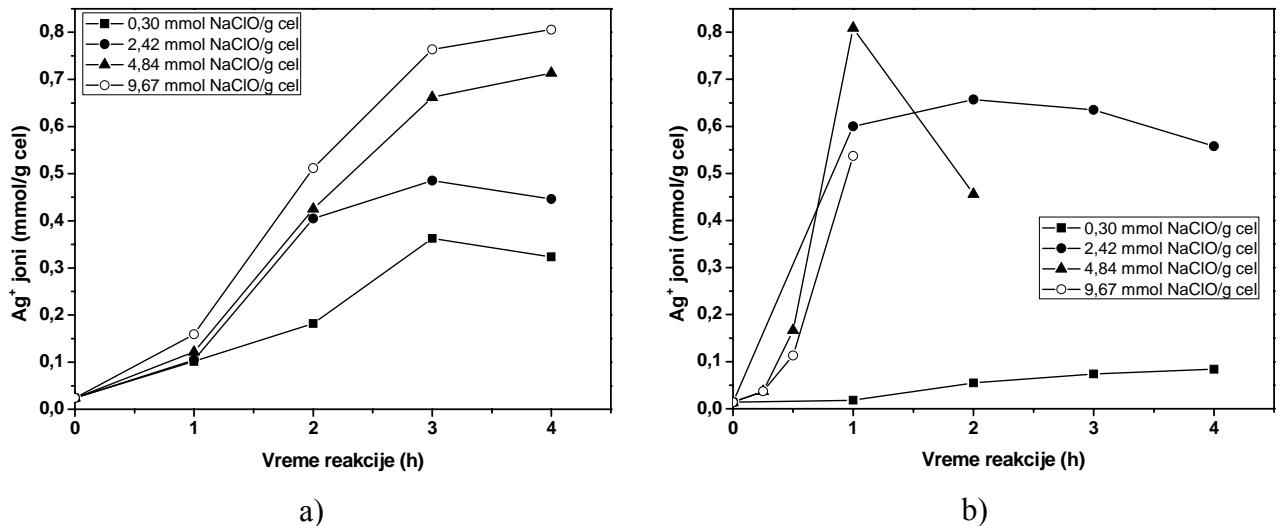


Stoga je u daljoj analizi razmatrana veza između sorbovanih jona srebra i uslova pod kojima je rađena TEMPO-oksிடacija.

Slika 6.29 prikazuje uticaj vremena oksidacije i količine primarnog oksidanta (NaClO) na količinu sorbovanih jona srebra u TEMPO-oksிடisanim vlaknima pamuka i liocela. Nemodifikovana vlakna pamuka i liocela sorbovala su najmanje količine jona srebra: 0,024 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze i 0,014 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze, respektivno. U svim ostalim slučajevima gde je primenjena TEMPO-oksிடacija, za oba vlakna zabeleženo je sorbovanje većih količina jona srebra u odnosu na nemodifikovana vlakna. Kod vlakana pamuka, povećanje količine sorbovanih jona srebra je u opsegu od 0,102 do 0,806 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze, dok je kod vlakana liocela ovo povećanje u opsegu od 0,018 do 0,809 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze.

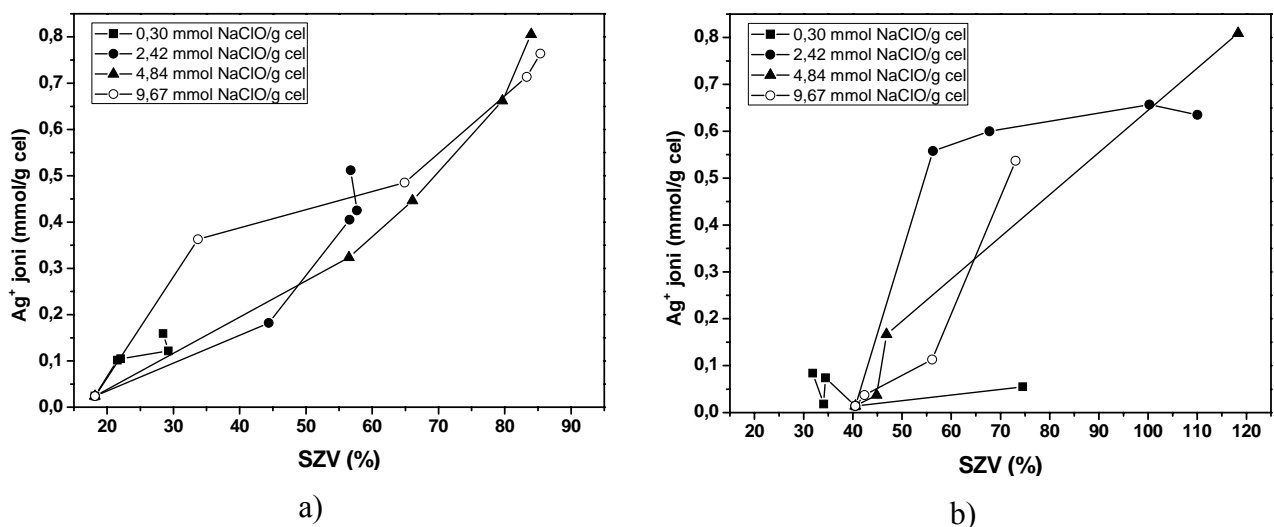
Povećanjem količine primarnog oksidanta i produženjem vremena reakcije, kod vlakana pamuka dolazi do povećanja količine sorbovanih jona srebra. Jedino u slučaju oksidacije u trajanju 4 h, sa 0,30 i 2,42 mmol NaClO/g celuloze, zabeleženo je blago smanjenje količine sorbovanih Ag<sup>+</sup> jona.

U slučaju liocel vlakana, modifikacijom sa najmanjom količinom oksidativnog agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze), sa produženjem vremena oksidacije (do 4 h) dolazi do neznatnog povećanja sorpcije Ag<sup>+</sup> jona, od 0,018 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze do 0,084 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze. Prilikom oksidacije sa većim koncentracijama NaClO (2,42 mmol/g celuloze; 4,84 mmol/g celuloze i 9,67 mmol/g celuloze) količina sorbovanih jona srebra u oksிடisanim vlaknima se polako povećava u prvih 30 min. Produženjem reakcije za narednih 30 min (ukupno vreme oksidacije 1 h), u svim slučajevima, zabeležen je nagli skok sadržaja Ag<sup>+</sup> jona, koji pokazuje da su značajne količine jona srebra sorbovane oksிடisanim liocel vlaknima. To se može objasniti činjenicom da, prema literaturi<sup>102, 157, 161, 164</sup>, u toku TEMPO-oksிடacije OH grupe se preko intermedijera-CHO grupa<sup>160</sup>, konvertuju u COOH grupe, i da tokom prvih 30 min nije formirano dovoljno COOH grupa sa kojima joni srebra mogu da reaguju. Modifikacija sa 2,42 mmol NaClO/g celuloze, u toku 2 h, dovodi do povećanja količine vezanih jona srebra, dok sa daljim produženjem vremena oksidacije (3 i 4 h) dolazi do blagog smanjenja količine sorbovanih jona srebra. Uočeno smanjenje sorbovanih Ag<sup>+</sup> jona može da se objasni rastvaranjem celuloznih frakcija koje su oksிடisane u velikom stepenu što za posledicu ima smanjenje i količine COOH grupa koje reaguju sa jonima srebra. Maksimalna količina sorbovanih jona srebra (0,809 mmol/g celuloze) dobijena je za liocel oksிடisan u prisustvu 4,84 mmol NaClO/g celuloze u trajanju oksidacije 1 h (uzorak LIII<sub>1</sub>). Produženjem vremena modifikovanja do 2 h, pri istim uslovima oksidacije, količina sorbovanih jona srebra se naglo smanjuje (0,456 mmol/g celuloze). Smanjenje sorpcije jona srebra posledica je rastvaranja pristupačnih i/ili visokooksிடisanih frakcija celuloze, koje za posledicu ima i smanjenje COOH grupa za koje se vezuju Ag<sup>+</sup> joni. Kao što je navedeno, za ovaj uzorak gubitak mase iznosi čak 26,27 %. Takođe, oksidaciju sa 4,84 mmol NaClO/g celuloze i 9,67 mmol NaClO/g celuloze, duže od 2 h i 1 h, respektivno, treba izbegavati jer, kao što je već objašnjeno, suviše rigorozni uslovi oksidacije uzrokuju veliki gubitak mase, drastično smanjenje prekidne jačine vlakana kao i gubitak vlaknaste strukture modifikovanih uzoraka.



**Slika 6.29** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sorbovanih jona srebra u vlaknima a) pamuka i b) liocela oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

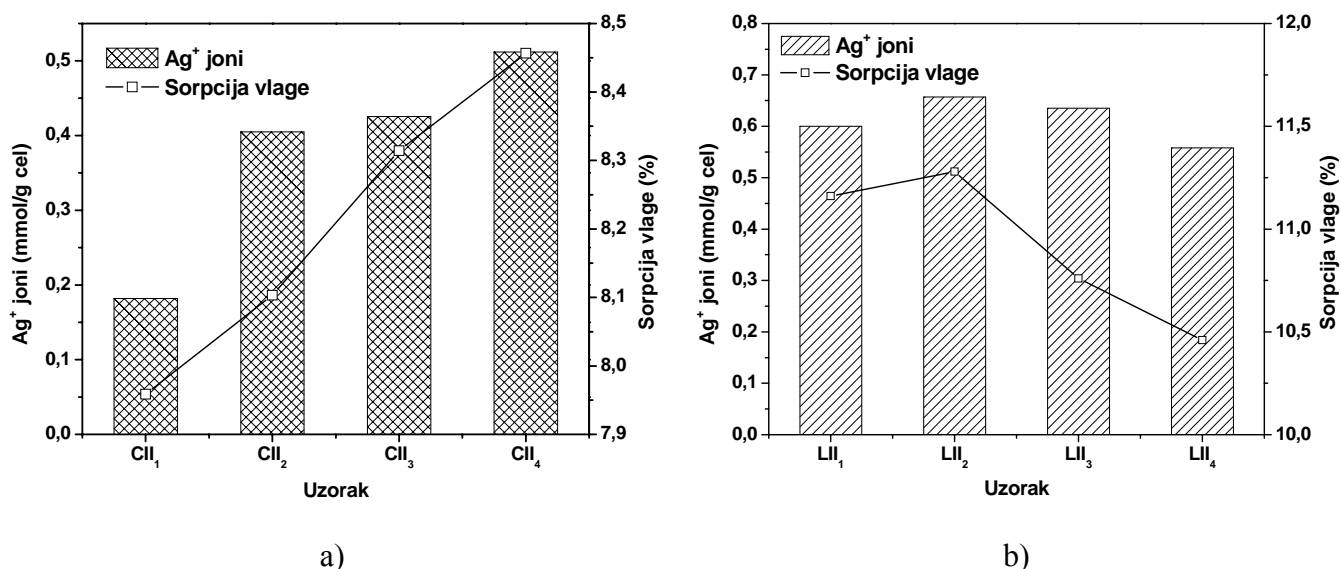
Kao što je poznato<sup>102, 157, 160, 161, 164</sup>, zajedno sa uvođenjem aldehidnih i karboksilnih grupa u celulozna vlakna, tokom TEMPO-oksidacije dolazi i do promene morfologije celuloznih vlakana koja zavisi od uslova oksidacije. Promene u hemijskom sastavu celuloze, zatim kristalnosti i sistemu šupljina (prečnik, zapremina i unutrašnja površina šupljina) do kojih dolazi usled TEMPO-oksidacije imaju uticaj na sorpcione karakteristike. Osim uvedenih karboksilnih grupa, ostale promene prouzrokovane TEMPO-oksidacijom imaju uticaja na sorpciju Ag<sup>+</sup> jona. Radi boljeg razumevanja dobijenih rezultata uporedili smo količine sorbovanih jona srebra i sorpcione karakteristike oksidisanih celuloznih vlakana. Sorpcione karakteristike izražene su preko sposobnosti zadržavanja vode i sorpcije vlage, dok je njihovo upoređivanje sa količinom sorbovanih jona srebra prikazano na slikama 6.30 i 6.31, respektivno. Pomenute sorpcione karakteristike su veoma značajne za upotrebu tekstilnih materijala, posebno za primenu tekstila u medicinske svrhe, naročito u tretmanima rana, što bi mogla biti jedna od oblasti primene TEMPO-oksidisanih vlakana sa sorbovanim jonima srebra.



**Slika 6.30** Veza između sposobnosti zadržavanja vode, koncentracije NaClO i sorbovanih jona srebra u vlaknima a) pamuka i b) liocela oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Prilikom poređenja sadržaja sorbovanih jona srebra u TEMPO-oksidsanim vlaknima pamuka i liocela i njihove sposobnosti zadržavanja vode (SZV), očigledno je (slika 6.30) da sa povećanjem sadržaja sposobnosti zadržavanja vode uglavnom dolazi i do povećanja količine sorbovanih jona srebra. U slučaju modifikovanih vlakana pamuka, pomenuto povećanje nastaje u kontinuitetu, tj. količina sorbovanih jona srebra se, kao što je prethodno napisano, povećava od 0,102 mmol/g celuloze do 0,806 mmol/g celuloze, dok se sposobnost zadržavanja vode povećava od 21,55 % do 85,36 %. Kod vlakana liocela (slika 6.30 b) uočavaju se dve oblasti zavisnosti između SZV i  $\text{Ag}^+$  i skok između njih, slično kao na slici 6.28 b). U prvoj oblasti, količina sorbovanih jona srebra menja se od 0,018 mmol/g celuloze do 0,167 mmol/g celuloze, dok se vrednosti za SZV menjaju od 31,86 % do 74,55 %. U drugoj oblasti imamo vrednosti od 0,537 mmol/g celuloze do 0,657 mmol/g celuloze za jone srebra i od 56,28 % do 110,03 % za SZV. Razlog za ovakvo ponašanje oksidsanih vlakana liocela može biti činjenica da u drugoj oblasti, gde vlakna sorbuju velike količine vode, vlakna bubre i njihova struktura postaje „otvorenija“ i pristupačnija jonima srebra. Uzorak vlakana liocela označen kao LIII<sub>1</sub> (oksidsan 1 h, pomoću 4,84 mmol NaClO/g celuloze) pokazuje maksimalnu količinu sorbovanih jona srebra (0,809 mmol/g celuloze) i maksimalnu količinu sorbovane vode (SZV = 118,32 %).

Dobijeni rezultati dodatno su potvrđeni prikazom veze između količine sorbovanih jona srebra i sorpcije vlage modifikovanih vlakana pamuka i liocela. Kod svih modifikovanih vlakana uočava se isti trend promene sorpcije vlage i količine sorbovanih jona srebra. Na slici 6.31 prikazane su vrednosti za sorpciju vlage i količine sorbovanih jona srebra za uzorke vlakana pamuka i liocela koji su modifikovani pomoću 2,42 mmol NaClO/g celuloze i trajanju modifikovanja od 1-4 h. Očigledno je da sa povećanjem/smanjenjem sorpcije vlage, takođe imamo povećanje/smanjenje količine sorbovanih jona srebra.



**Slika 6.31** Veza između sorpcije vlage i sorbovanih jona srebra u vlaknima a) pamuka i b) liocela, oksidsanim pomoću 2,42 mmol NaClO/g celuloze, u vremenu 1-4 h na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Kao što je saopšteno<sup>206</sup>, slobodne hidrosilne i karboksilne grupe prisutne u amorfnim i na površini kristalnih područja celuloze odgovorne su za sorpciona svojstva. Takođe, na sorpciona svojstva TEMPO-oksidsanih vlakana uticaj imaju i karboksilne grupe uvedene oksidacijom na površinu kristalnih područja i u neuređenim oblastima, bez njihovog uvođenja unutar kristalnih oblasti. Uređene oblasti celuloze (kristalna područja) nemaju velikog uticaja na proces sorpcije vode<sup>200, 207</sup> iz razloga što voda prodire u neuređene (amorfna područja) oblasti celuloze. Stoga,

veza između uvedenih COOH grupa u TEMPO-oksidisanim celuloznim vlaknima, sposobnosti zadržavanja vode, sorpcije vlage i sorbovanih jona srebra upućuje na zaključak da su joni srebra takođe sorbovani u amorfnim oblastima modifikovanih celuloznih vlakana.

### 6.1.9. Antimikrobna aktivnost TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela sa sorbovanim jonima srebra

Kao antimikrobni agensi joni srebra i neorganske soli srebra (naročito nitrati) poznati su još od drevnih vremena. Joni srebra poseduju jake inhibitorne i baktericidne efekte kao i antimikrobnu aktivnost prema širokom spektru mikroba.  $\text{Ag}^+$  joni su jedni od retkih antimikrobnih preparata koji poseduju i antibakterijsku i antigljivičnu aktivnost. Nakon dejstva jona srebra bakterije nisu sposobne da se ponovo razviju i ne postoji mogućnost da postanu rezistentne na srebro, što je moguće u slučaju dejstva antibiotika<sup>208</sup>. Navedene specifične karakteristike, zajedno sa: velikom termičkom stabilnošću, kontrolisanjem neprijatnih mirisa, dobrom kompatibilnošću sa tekstilnim proizvodima itd. doprinele su da srebro danas predstavlja vodeći antibakterijski agens u mnogim oblastima medicine<sup>209, 210, 211</sup>.

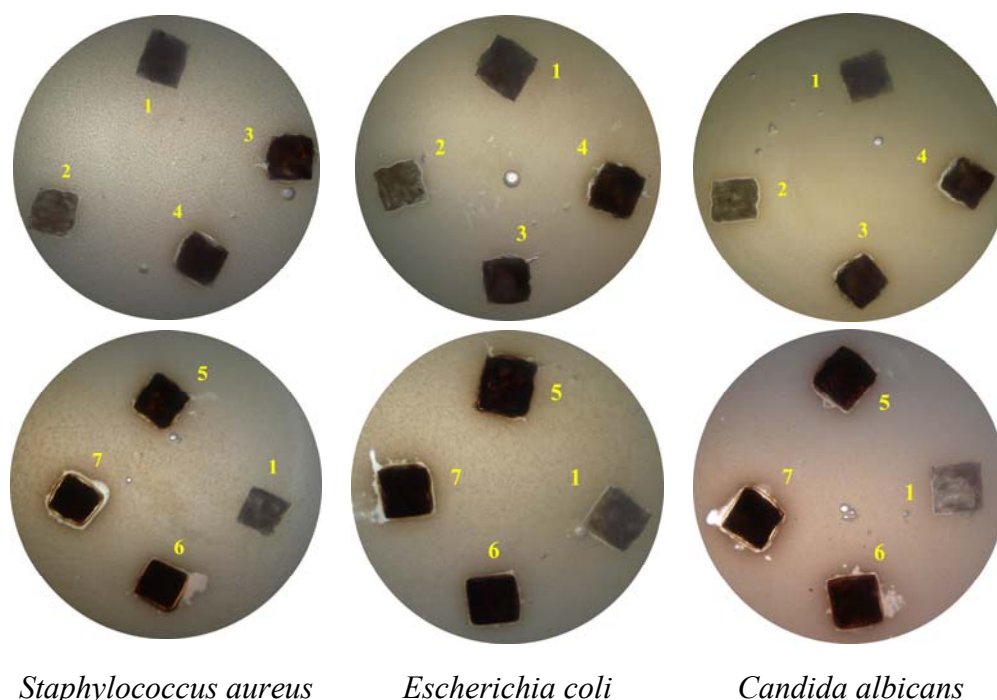
Antifungalna aktivnost TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i liocela sa sorbovanim jonima srebra testirana je na gljivici iz familije *Candida*, *Candida albicans* (ATCC 24433), dok je antibakterijska aktivnost ispitana prema sledećim vrstama bakterija: gram (+) *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) i gram (-) *Escherichia coli* (ATCC 25922), koje su i danas česti uzročnici infekcija u operacionim salama i bolničkim sobama.

Oznake uzoraka i vrednosti prečnika zone inhibicije antimikrobnih vlakana pamuka prema testiranim mikroorganizmima nakon 24 sata, prikazani su u tabeli 6.10, dok je na slici 6.32 prikazana inhibicija rasta testiranih mikroorganizama na Petri šoljama.

Nemodifikovana vlakna pamuka (uzorak CO) ne pokazuju antimikrobnu aktivnost. Uvođenjem jona srebra u TEMPO-oksidisana vlakna, uočava se inhibitorna aktivnost prema testiranim mikrobima. Prema gram (+) bakteriji *S. aureus* i gljivici *C. albicans* najveću antimikrobnu aktivnost pokazali su uzorci koji sadrže 0,662 mmol  $\text{Ag}^+$ /g celuloze i 0,806 mmol  $\text{Ag}^+$ /g celuloze, respektivno i koji su, u tabeli 6.10 i na slici 6.32, označeni kao 6 ( $\text{CIII}_4+\text{Ag}^+$ ) i 7 ( $\text{CIV}_4+\text{Ag}^+$ ). Prema gram (-) bakteriji *E. coli*, najveću antibakterijsku aktivnost pokazao je takođe uzorak 7, koji je i sorbovao najveću količinu jona srebra (0,806 mmol  $\text{Ag}^+$ /g celuloze).

**Tabela 6.10** Oznake uzoraka TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka sa vezanim jonima srebra i prečnik zone inhibicije nakon 24 sata, prema testiranim mikroorganizmima: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans*

Uzorak	Oznake uzoraka na Petri šoljama	Prečnik zone inhibicije (mm) nakon 24h		
		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
CO	1	0	0	0
$\text{CII}_4$	2	Uz ivicu	Uz ivicu	Uz ivicu
$\text{CO} + \text{Ag}^+$	3	Uz ivicu	Malo uz ivicu	Uz ivicu
$\text{CI}_4 + \text{Ag}^+$	4	Uz ivicu	Uz ivicu	Uz ivicu
$\text{CII}_4 + \text{Ag}^+$	5	Malo uz ivicu	Malo uz ivicu	1
$\text{CIII}_4 + \text{Ag}^+$	6	2	2	1
$\text{CIV}_4 + \text{Ag}^+$	7	2	1	1



**Slika 6.32** Prikaz inhibicije rasta bakterija *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* i gljivice *Candida albicans* usled prisustva antimikrobnih vlakana pamuka

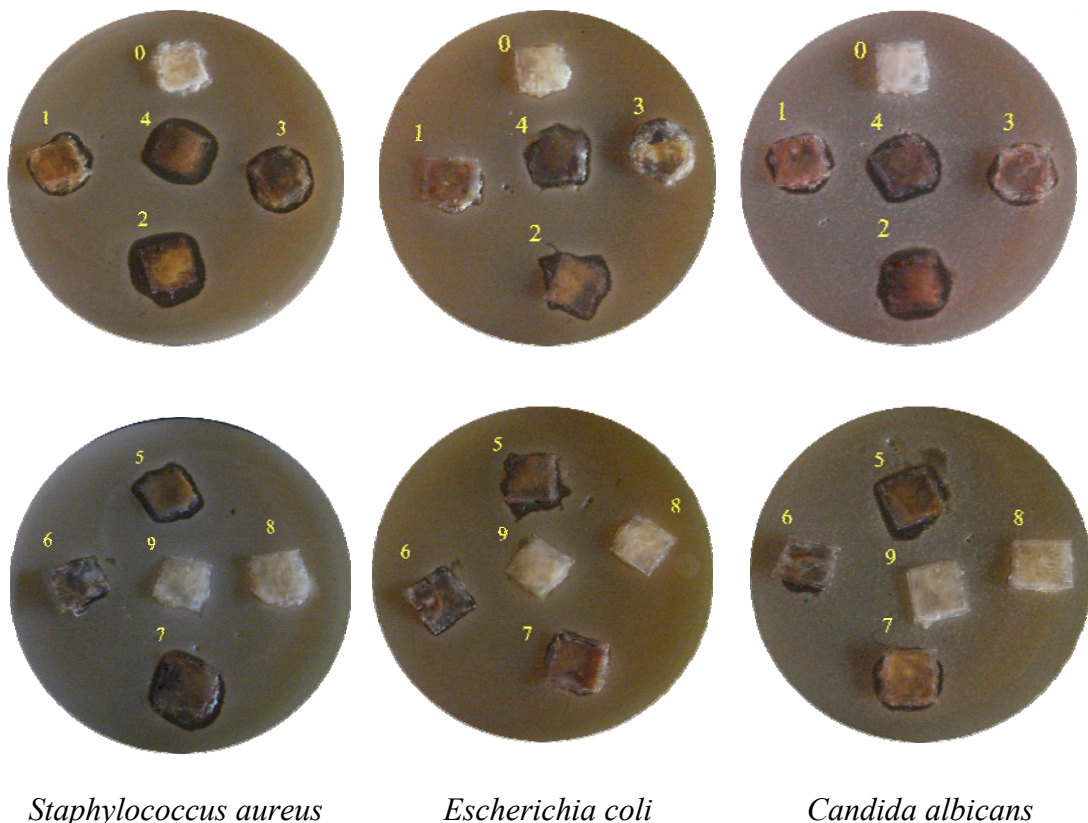
U tabeli 6.11 i na slici 6.33 prikazana je antimikrobna aktivnost nemodifikovanih vlakana liocela (uzorak LO), TEMPO-oksidisanih vlakana liocela (LI<sub>1</sub> i LIV<sub>1</sub>) i TEMPO-oksidisanih vlakana liocela sa sorbovanim jonima srebra (Ag<sup>+</sup> joni + LI<sub>1</sub>, LII<sub>1</sub>, LIII<sub>0,25</sub>, LIII<sub>1</sub>, LIII<sub>2</sub> i LIV<sub>1</sub>).

**Tabela 6.11** Oznake uzoraka TEMPO-oksidisanih vlakana liocela sa vezanim jonima srebra i prečnik zone inhibicije nakon 24 sata, prema testiranim mikroorganizmima: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans*

Uzorak	Oznake uzoraka na Petri šoljama	Prečnik zone inhibicije (mm) nakon 24h		
		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
LO	0	0	0	0
LI <sub>1</sub> + Ag <sup>+</sup>	1	2,0 - 2,5	1,5	2,5
LII <sub>1</sub> + Ag <sup>+</sup>	2	3,5 - 4,0	2,5	3,0
LIII <sub>0,25</sub> + Ag <sup>+</sup>	3	2,0	1,5	2,0
LIII <sub>0,50</sub> + Ag <sup>+</sup>	4	3,5	2,0	2,5
LIII <sub>1</sub> + Ag <sup>+</sup>	5	2,5	2,5	3,0
LIII <sub>2</sub> + Ag <sup>+</sup>	6	1,5	1,5	1,5
LIV <sub>1</sub> + Ag <sup>+</sup>	7	2,5	1,5	1,5 - 2,0
LI <sub>1</sub>	8	0	0	0
LIV <sub>1</sub>	9	0	0	0

Kao što se može videti, nemodifikovana (LO) i TEMPO-oksidisana vlakna liocela (LI<sub>1</sub> i LIV<sub>1</sub>) ne pokazuju antimikrobnu aktivnost. Uvođenjem jona srebra u TEMPO-oksidisana vlakna raste inhibitorna aktivnost prema testiranim mikrobima. Prema gram (+) bakteriji *S. aureus* najveću antibakterijsku aktivnost pokazali su uzorci koji sadrže 0,600 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze i 0,167 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze, respektivno i koji su u tabeli 6.11 i na slici 6.33, označeni kao 2 (LII<sub>1</sub>+Ag<sup>+</sup>) i 4 (LIII<sub>0,50</sub>+Ag<sup>+</sup>). Prema gram (-) bakteriji *E. coli* i gljivici *C. albicans*, najveću aktivnost pokazali su

uzorci označeni kao 2 ( $\text{LII}_1+\text{Ag}^+$ ) i ( $\text{LIII}_1+\text{Ag}^+$ ). Za poslednji uzorak ( $\text{LIII}_1+\text{Ag}^+$ ) je karakteristično da je sorbovao najveću količinu jona srebra ( $0,809 \text{ mmol Ag}^+/\text{g}$  celuloze).



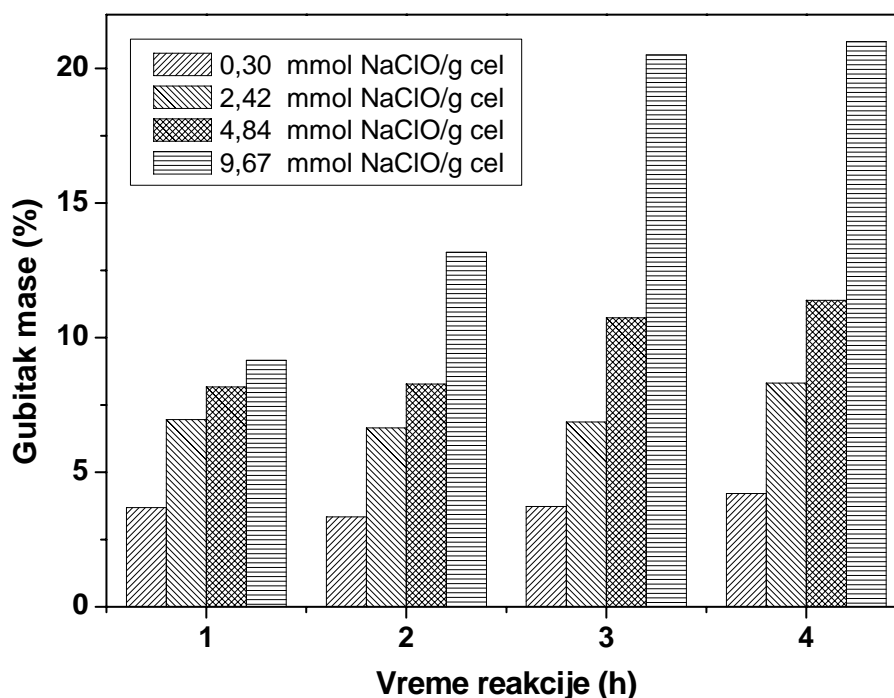
**Slika 6.33** Prikaz inhibicije rasta bakterija *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i gljivice *Candida albicans* usled prisustva antimikrobnih liocel vlakana

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da TEMPO-oksidisana liocel vlakna sa vezanim jonima srebra pokazuju bolju antimikrobnu aktivnost u odnosu na TEMPO-oksidisana vlakna pamuka sa vezanim jonima srebra. Od testiranih mikroorganizama, gram (+) *S. aureus* je najosetljivija na oba TEMPO-oksidisana vlakna (pamuk i liocel) sa uvedenim jonima srebra, zatim gljivica *C. albicans* i na kraju i gram (-) bakterija *E. coli*, što je u saglasnosti i sa literaturnim podacima<sup>212</sup>. Utvrđeno je da, kod oba antimikrobna vlakna (pamuk i liocel), ne postoji jasna veza između količine uvedenih jona srebra i antimikrobne aktivnosti, mada, uvedene količine jona srebra u TEMPO-oksidisana vlakna pokazale su se dovoljne da razviju zadovoljavajuću antimikrobnu aktivnost. Uočena pojava, može se objasniti tumačenjem koje su predložili Davis i Etris<sup>213</sup>, da srebro ne napada mikroorganizme direktno, već se ponaša kao katalitički agens i ne troši se u procesu suzbijanja rasta i uništavanja mikroba. Antimikrobni mehanizam delovanja srebra još uvek nije u potpunosti razjašnjen. Do sada je predloženo nekoliko različitih mehanizama po kojima srebro može da reaguje sa mikroorganizmima i to: (a) destruktivna oksidacija mikroorganizama koja je katalizovana srebrom; (b) prekid transfera elektrona u bakterijama dejstvom jednovalentnog srebra i/ili sprečavanje razvijanja DNK u virusima zamenom vodonikovih jona jednovalentnim srebrom; (c) interakcija sa membranom ćelijskog zida bez ulaska u samu ćeliju uz obrazovanje reverzibilnih sulfhidrilnih ili histidinskih kompleksa na površini ćelije i sprečavanja procesa dehidrooksidogenacije. Delovanje srebra moguće je po nekom od navedenih mehanizama ili po svim pomenutim mehanizmima. Od svih pomenutih mehanizama jedino je destruktivna oksidacija katalizovana srebrom nezavisna od količine srebra<sup>213, 214, 215</sup>.

## 6.2. TEMPO-oksidisana vlakna konoplje

### 6.2.1. Gubitak mase i hemijski sastav TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje

U zavisnosti od vremena oksidacije i koncentracije modifikujućeg agensa NaClO, vrednosti za gubitak mase TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje se povećavaju i nalaze u opsegu od 3,68 % do 20,99 %. Na slici 6.34 prikazan je gubitak mase TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje.



**Slika 6.34** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i gubitka mase vlakana konoplje oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Vlakna tretirana sa najvećim koncentracijama oksidativnog agensa NaClO (9,67 mmol/g celuloze) tokom 3 i 4 sata, pokazuju drastično povećanje gubitka mase (20,51 % i 20,99 %) u odnosu na gubitak mase kod uzoraka tretiranih pri blažim uslovima (od 3,68 % do 13,18 %). Gubitak mase TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje posledica je rastvaranja hemiceluloza i delimičnog uklanjanja lignina i ostalih nečistoća i prirodnih pigmentata koji su prisutni u vlaknima konoplje. Kao što je rečeno u poglavlju 6.1.2, gubitku mase oksidisanih vlakana doprinosi i rastvaranje oksidacionih proizvoda tj. celuloznih molekula oksidisanih u velikom stepenu. Na gubitak mase, takođe, može da utiče i rastvaranje nekih niskomolekulskih proizvoda dobijenih usled procesa  $\beta$ -eliminacije na C-6 aldehidnom intermedijeru, kao i depolimerizacija prouzrokovana aktivnim grupama kao što su hidroksil radikali formirani *in situ* u sporednoj reakciji. U alkalnim uslovima pri kojima se izvodi TEMPO-oksidacija (pH 10,5), na gubitak mase veći uticaj imaju hidroksil radikali formirani od NaBrO i TEMPO radikala, nego reakcija  $\beta$ -eliminacije. Hidroksil radikali najverovatnije učestvuju u depolimerizacionom mehanizmu i kao rezultat imamo značajno smanjenje molekulske mase<sup>154, 158, 168, 206</sup>.



U odnosu na TEMPO-oksidisana vlakna pamuka, kod oksidisanih vlakana konoplje uglavnom su zabeležene veće vrednosti za gubitak mase. Najveće vrednosti za gubitak mase (i do 26,27 %), ipak su zabeležene kod oksidisanih vlakana liocela, o čemu je bilo reči u poglavlju 6.1.2.

Određivanje hemijskog sastava TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje obuhvatilo je određivanje sadržaja lignina i hemiceluloza. Sadržaj supstanci rastvornih u vodi, zatim, pektina, masti i voskova može se zanemariti jer su one u vlaknima konoplje prisutne u daleko manjoj meri u odnosu na lignin i hemiceluloze. Takođe, uticaj supstanci rastvornih u vodi, masti i voskova na svojstva vlakana konoplje je gotovo neznan u odnosu na uticaj lignina i hemiceluloza. Uticaj pektina, kao biljnog lepka, na svojstva vlakana je izraženiji, međutim treba imati u vidu da primenjeni postupak TEMPO-oksidacije spada u grupu mokrih obrada, kojima se ove prateće komponente gotovo potpuno uklanjaju iz strukture vlakana.

Sadržaj lignina u oksidisanim vlaknima konoplje prvo je određen metodom koja se zasniva na prevođenju lignina u rastvorni oblik oksidacijom pomoću 0,7 % NaClO<sub>2</sub><sup>186</sup> (poglavlje 5.2.4. a), a potom je na delignifikovnim uzorcima određen sadržaj hemiceluloza. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 6.12. Primenom ove metode, u slučaju modifikovanja sa najmanjom koncentracijom NaClO (0,30 mmol/g celuloze), zabeleženo je smanjenje sadržaja lignina i hemiceluloza u odnosu na nemodifikovani uzorak. Međutim, u ostalim slučajevima, gde je modifikacija vlakana rađena sa većim koncentracijama modifikujućeg agensa, dobijene su veće vrednosti za sadržaj lignina i hemiceluloza nego kod nemodifikovanog uzorka. Ovakvo ponašanje je, najverovatnije, posledica činjenice da je obrada TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje jakim oksidacionim sredstvom, kao što je NaClO<sub>2</sub>, prouzrokovala dodatnu oksidaciju celuloznih molekula, tj. karbonilne grupe su prevedene u karboksilne grupe. Krajnji proizvod je pored oksidisanog lignina sadržao i značajan procenat celuloznih molekula u vodi, što je uticalo na dobijanje većih vrednosti za sadržaj lignina kod oksidisanih vlakana konoplje u odnosu na nemodifikovani uzorak. Određivanje hemiceluloza vršeno je uz primenu natrijum-hidroksida. Dobijene veće vrednosti za sadržaj hemiceluloza kod uzoraka oksidisanih pomoću 2,42; 4,84 i 9,67 mmol NaClO/g celuloze u odnosu na nemodifikovani uzorak, moguće je objasniti nestabilnošću oksiceluloze u alkalijama<sup>95</sup> i obrazovanjem poliglukuronske kiseline koja se rastvara u alkalijama. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da je pomenuta metoda (5.2.4. a) primenljiva za sukcesivno određivanje sadržaja lignina i hemiceluloza samo na uzorcima koji su oksidisani pri najblažim uslovima, tj. sa najmanjom količinom oksidacionog sredstva (0,30 mmol NaClO/g celuloze).

S obzirom na navedene nedostatke prethodne metode, pristupljeno je određivanju sadržaja lignina po metodi sa 72 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>186</sup> (poglavlje 5.2.4. b), koja se zasniva na hidrolizi celuloze i određivanju zaostalog lignina, dok je sadržaj hemiceluloza određen direktno na oksidisanim vlaknima (bez prethodne delignifikacije). Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 6.13.



**Tabela 6.12** Sadržaj lignina i hemiceluloza nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje određen metodom pomoću 0,7 % NaClO<sub>2</sub>

Uzorak	Uslovi oksidacije		Lignin	Hemiceluloze
	NaClO, mmol/g cel	$\tau$ , h	sadržaj, %	sadržaj, %
KO	0,00	0	8,96	11,79
KI <sub>1</sub>	0,30	1	6,92	8,22
KI <sub>2</sub>		2	6,20	8,31
KI <sub>3</sub>		3	2,89	8,71
KI <sub>4</sub>		4	5,99	7,22
KII <sub>1</sub>	2,42	1	11,14	11,12
KII <sub>2</sub>		2	10,95	11,77
KII <sub>3</sub>		3	7,21	8,51
KII <sub>4</sub>		4	9,25	10,48
KIII <sub>1</sub>	4,84	1	13,13	9,04
KIII <sub>2</sub>		2	12,70	10,81
KIII <sub>3</sub>		3	9,17	14,52
KIII <sub>4</sub>		4	8,38	12,21
KIV <sub>1</sub>	9,67	1	11,49	14,57
KIV <sub>2</sub>		2	9,74	12,74
KIV <sub>3</sub>		3	9,00	13,61
KIV <sub>4</sub>		4	8,27	13,65

**Tabela 6.13** Sadržaj lignina (određen metodom pomoću 72 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i hemiceluloza nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje, kao i procenat uklonjenog lignina i hemiceluloza u modifikovanim vlaknima konoplje u odnosu na nemodifikovani uzorak

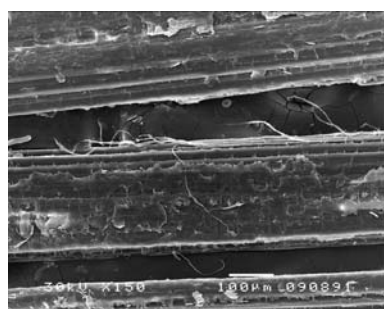
Uzorak	Uslovi oksidacije		Lignin		Hemiceluloze	
	NaClO, mmol/g cel	$\tau$ , h	sadržaj, %	uklonjeno, %	sadržaj, %	uklonjeno, %
KO	0,00	0	8,962		11,792	
KI <sub>1</sub>	0,30	1	6,924	18,49	10,778	9,426
KI <sub>2</sub>		2	6,944	18,26	10,514	11,64
KI <sub>3</sub>		3	6,466	23,88	10,635	10,63
KI <sub>4</sub>		4	6,569	22,68	10,394	12,66
KII <sub>1</sub>	2,42	1	4,627	45,54	9,165	22,98
KII <sub>2</sub>		2	4,060	52,21	9,367	21,28
KII <sub>3</sub>		3	3,210	62,21	8,666	27,18
KII <sub>4</sub>		4	3,003	64,65	8,174	31,31
KIII <sub>1</sub>	4,84	1	3,688	56,58	6,453	45,77
KIII <sub>2</sub>		2	3,700	56,44	6,351	46,63
KIII <sub>3</sub>		3	3,493	58,88	5,958	49,93
KIII <sub>4</sub>		4	2,645	68,86	5,733	51,82
KIV <sub>1</sub>	9,67	1	2,039	76,00	5,412	54,52
KIV <sub>2</sub>		2	2,433	71,36	4,942	58,47
KIV <sub>3</sub>		3	2,266	73,32	5,039	57,65
KIV <sub>4</sub>		4	1,946	77,09	4,450	62,61

TEMPO-oksidacijom vlakana konoplje moguće je postići uklanjanje lignina iz vlakana konoplje u značajnoj meri. Primenom većih koncentracija modifikujućeg agensa i dužim vremenima obrade uklanja se veći procenat lignina. U našem slučaju, procenat uklonjenog lignina kod oksidisanih vlakana, u odnosu na nemodifikovani uzorak, iznosi od 18,26 % do 77,09 %, u zavisnosti od uslova oksidacije. Kao što je poznato, lignin je po hemijskom sastavu heterogeno makromolekulska jedinjenje na bazi aromatičnih polimera fenol-propana. S obzirom na takvu strukturu, potpuno uklanjanje lignina procesom oksidacije nije moguće postići. Degradacija ili fragmentacija makromolekula lignina je ograničena usled prisustva jakih C-C veza, kao i ostalih hemijskih veza kao što su npr. etarske, koje su veoma otporne na dejstvo agenasa<sup>64, 216, 217</sup>.

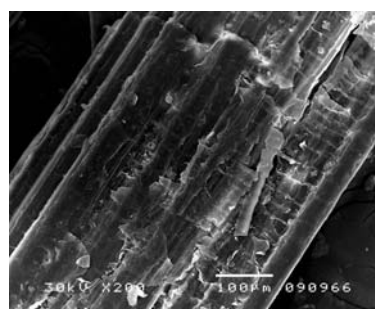
Primena TEMPO-oksidacije na vlakna konoplje uticala je i na hemiceluloze prisutne u vlaknima konoplje. U TEMPO-oksidisanim vlaknima zabeleženo je uklanjanje hemiceluloza od 9,426 % do 62,61 %, u odnosu na nemodifikovani uzorak, pri različitim uslovima modifikovanja. Hemijaska stabilnost hemiceluloza je generalno manja od stabilnosti celuloze, uglavnom usled njihove veće dostupnosti reagensima i manjeg stepena polimerizovanja u odnosu na celulozu. Ipak, uklanjanje hemiceluloza u potpunosti takođe nije moguće jer su one vezane za celulozne fibrile, uglavnom vodoničnim vezama. Prisustvo vodoničnih veza moglo bi da bude razlog ostajanja izvesnih količina hemiceluloza u strukturi vlakana nakon oksidacije<sup>67</sup>.

Navedene promene hemijskog sastava odrazile su se i na izgled površine modifikovanih vlakana. Slika 6.35 prikazuje promenu izgleda površine nemodifikovanih (KO) i TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje pri različitim koncentracijama NaClO i vremenima obrade 1 i 4 sata (uzorci KI<sub>1</sub>, KI<sub>4</sub>, KII<sub>1</sub>, KII<sub>4</sub>, KIII<sub>1</sub>, KIII<sub>4</sub>, KIV<sub>1</sub> i KIV<sub>4</sub>). Na snimku za uzorak KO uočava se karakteristični izgled površine višecelijskog vlakana konoplje. Višecelijska vlakna konoplje sastoje se od elementarnih vlakana koja su međusobno povezana biljnim lepkom (pektinom). Mogu se uočiti i kratka vlakanca koja štrče sa površine snopa. Na ostalim snimcima može se videti kako proces TEMPO-oksidacije utiče na promenu morfologije vlakana, tj. na vlaknima konoplje dolazi do uklanjanja pratećih supstanci i površina vlakana postaje glatka. Kao posledica uklanjanja pratećih supstanci dolazi do izdvajanja elementarnih vlakana konoplje (uzorci KIII<sub>4</sub>, KIV<sub>1</sub> i KIV<sub>4</sub> na slici 6.35).

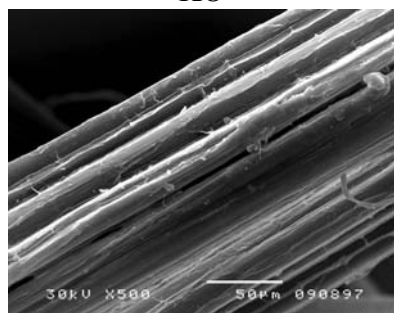
Vizuelnim karakterisanjem TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje utvrđeno je da su uzorci čistiji, svetliji, profinjeniji i da imaju mekši, pa i svilenkasti opip u zavisnosti od uslova oksidacije. Uklanjanje lignina i hemiceluloza uzrokuje promene u sorpcionim i mehaničkim svojstvima TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje, što je detaljno opisano u narednim poglavljima.



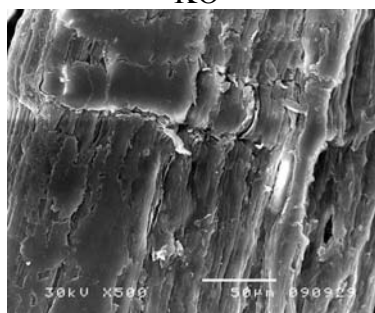
KO



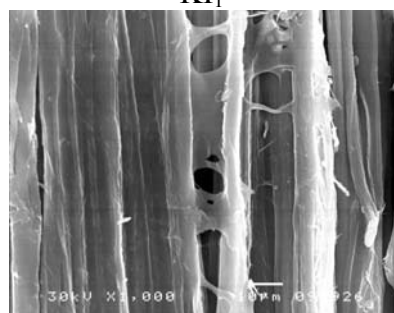
KO



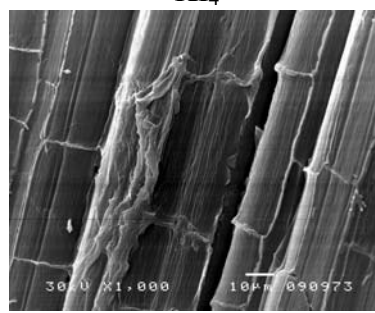
KI<sub>1</sub>



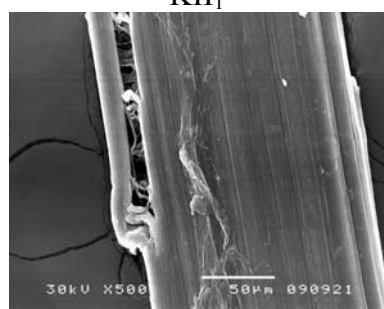
KI<sub>4</sub>



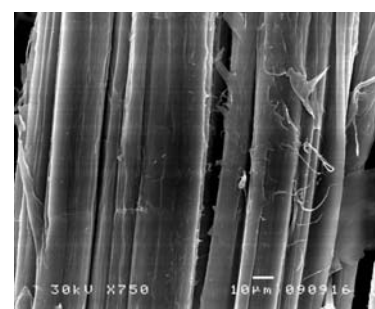
KII<sub>1</sub>



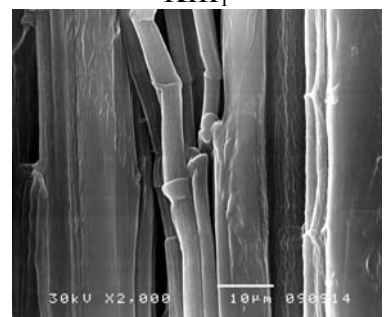
KII<sub>4</sub>



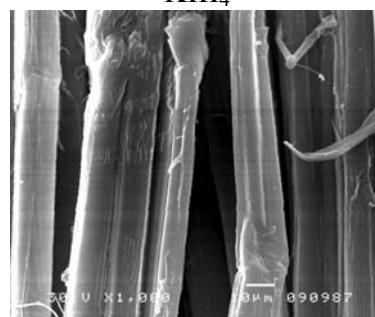
KIII<sub>1</sub>



KIII<sub>4</sub>



KIV<sub>1</sub>

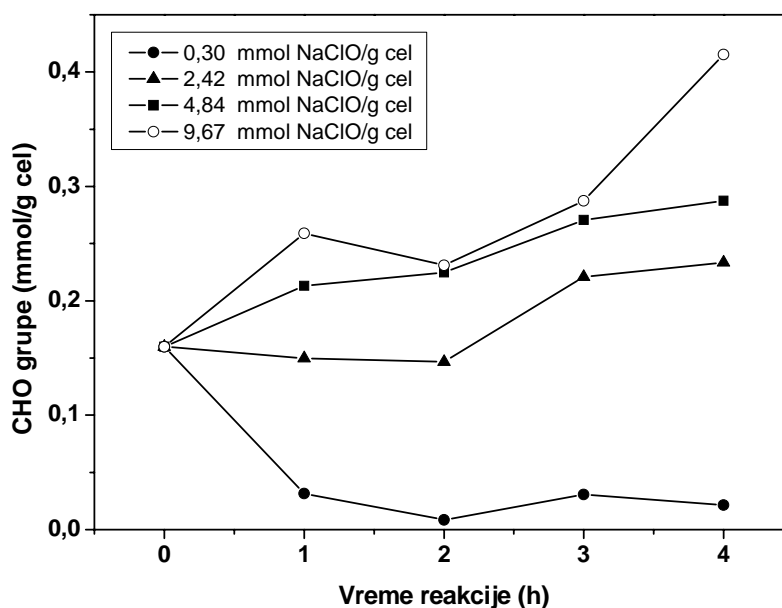


KIV<sub>4</sub>

**Slika 6.35** SEM snimci površine nemodifikovanih vlakana konoplje i vlakana oksidisanih pri različitim uslovima TEMPO-oksidacije, uzorci: KO, KI<sub>1</sub>, KI<sub>4</sub>, KII<sub>1</sub>, KII<sub>4</sub>, KIII<sub>1</sub>, KIII<sub>4</sub>, KIV<sub>1</sub> i KIV<sub>4</sub>

### 6.2.2. Sadržaj karbonilnih i karboksilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje

Kao što je napisano u poglavlju 6.1.3, CHO grupe u TEMPO-oksidisanim vlaknima prisutne su uglavnom usled formiranja aldehidnih intermedijera na C-6 atomu i degradacije lanaca do kojih dolazi usled  $\beta$ -eliminacije glikozidne veze u alkalnoj sredini (pH 10,5), kao i ostalih reakcija depolimerizacije u toku oksidacije<sup>158, 168</sup>. Sadržaj karbonilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje u zavisnosti od količine dodatog modifikujućeg agensa (NaClO) i vremena oksidacije prikazan je na slici 6.36.



**Slika 6.36** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sadržaja karbonilnih grupa u vlaknima konoplje oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Sadržaj karbonilnih grupa u vlaknima konoplje koja su oksidisana sa najmanjom koncentracijom oksidativnog agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze), polako se smanjuje (0,0315; 0,0086; 0,0307 i 0,0215 mmol/g celuloze) sa produženjem vremena oksidacije i pokazuje manje vrednosti u odnosu na sadržaj karbonilnih grupa nemodifikovanog uzorka (0,0648 mmol/g celuloze). U ovom slučaju modifikujući agens je najverovatnije utrošen na uklanjanje lignina, hemiceluloza i ostalih pratećih komponenti u vlaknima konoplje, dok preostala količina modifikujućeg agensa nije bila dovoljna da omogući značajniju konverziju OH grupa. Takođe, do smanjenja sadržaja karbonilnih grupa moglo je doći i usled rastvaranja oksidisanih celuloznih frakcija.

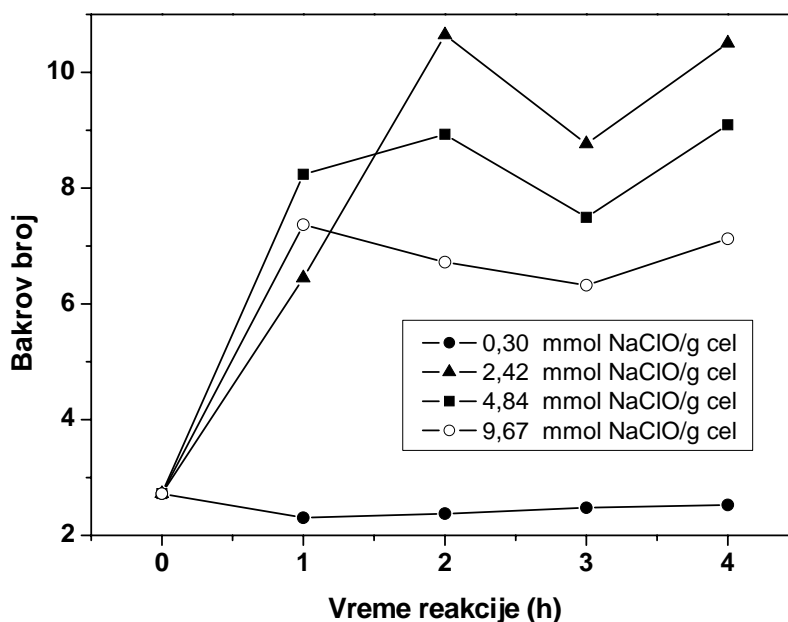
Za ostale, veće koncentracije primarnog oksidanta (NaClO) sadržaj karbonilnih grupa u oksidisanim vlaknima konoplje polako se povećava, u zavisnosti od koncentracije agensa NaClO, sa produženjem vremena oksidacije i dostiže maksimalnu vrednost nakon 4 sata oksidacije. Dobijanje visokih vrednosti za sadržaj karbonilnih grupa, čak i nakon 4 sata oksidacije, može se objasniti, kao i u slučaju oksidisanih vlakana pamuka i liocela, formiranjem intra- i intermolekulskih hemiacetalnih veza sa hidroksilnim grupama celuloze koje su, usled sternih smetnji, otpornije na oksidaciju u sledećim koracima (tj. na konverziju u COOH grupe), što je u saglasnosti sa objašnjenjima koje su dali Saito i Isogai<sup>158, 174</sup>. Maksimalan sadržaj karbonilnih

grupa 0,4152 mmol/g celuloze, zabeležen je kod uzorka KIV<sub>4</sub> (4 h oksidacija, 9,67 mmol NaClO/g celuloze), a dobijena vrednost je 6,4 puta veća od vrednosti sadržaja karbonilnih grupa kod nemodifikovanog uzorka konoplje (0,0648 mmol/g celuloze).

Za razliku od sadržaja karbonilnih grupa kod oksidisanih vlakana pamuka i liocela, kod kojih je najpre dobijeno povećanje, a potom, sa produženjem vremena oksidacije i smanjenje sadržaja CHO grupa, kod oksidisanih vlakana konoplje karakteristično je povećanje sadržaja CHO grupa sa produženjem vremena oksidacije. Izuzetak se uočava jedino u slučaju oksidacije sa najmanjom koncentracijom oksidativnog agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze), što je prethodno objašnjeno.

Pored opisane metode za određivanje sadržaja CHO grupa<sup>188</sup>, kao indirektni pokazatelj sadržaja karbonilnih grupa, i u slučaju vlakana konoplje je određen bakrov broj<sup>189</sup>. U poglavlju 6.1.3. detaljno je bilo reči o metodi za određivanje Cu-broja. Ističemo da se metoda za određivanje bakrovog broja, kao mnogo brža i jednostavnija, često primenjuje u procesima kontrole u industriji pulpe i papira, a ponekad i u istraživačkim laboratorijama<sup>198</sup>. Redukciona moć celuloze (zasnovana na sposobnošću celuloze da u alkalnoj sredini redukuje dvovalentni bakar (Cu<sup>II</sup>-soli) u jednovalentni (Cu<sup>I</sup>)) određuje se masom dobijenog bakar-(I)-oksida (kupro-oksida), a izražava se masom bakra koji se taloži pomoću 100 g celuloze, pod tačno određenim analitičkim uslovima.

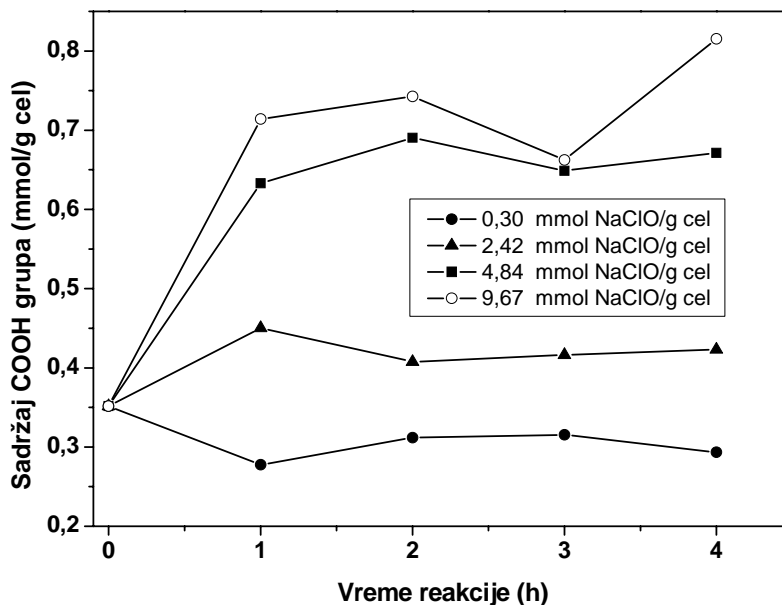
Za nemodifikovana vlakna konoplje bakrov broj iznosi 2,723. Kod vlakana konoplje koja su oksidisana sa najmanjom količinom oksidujućeg agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze), zabeleženo je smanjenje, a u svim ostalim slučajevima povećanje vrednosti bakrovog broja, u odnosu na nemodifikovani uzorak (slika 6.37).



**Slika 6.37** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i bakrovog broja vlakana konoplje oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Za TEMPO-oksidišana vlakna konoplje uočava se ista tendencija za sadržaj aldehidnih grupa, određen po metodi Parks & Hebert-a<sup>188</sup>, kao i po metodi bakrovog broja. Uprkos činjenici da bakrov broj ne može direktno da se poveže sa količinom oksidisanih funkcionalnih grupa, dobijeni rezultati pokazuju da određivanje Cu-broja može da se koristi i za procenu efekta TEMPO-oksidacije vlakana konoplje. Podsećamo da je ista tendencija dobijena i u slučaju primene pomenutih metoda (Cu-broja i Parks & Hebert-ove) kod vlakana pamuka i liocela.

Uticaj vremena oksidacije i količine dodatog oksidativnog agensa (NaClO) na sadržaj karboksilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje prikazan je na slici 6.38.



**Slika 6.38** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sadržaja karboksilnih grupa u vlaknima konoplje oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Prilikom TEMPO-oksidiacije vlakana konoplje u prisustvu najmanje koncentracije oksidativnog agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze) sadržaj karboksilnih grupa pokazuje isto ponašanje kao i u slučaju sadržaja karbonilnih grupa, tj. sadržaj COOH grupa je pri svim vremenima modifikovanja (vrednosti u opsegu 0,2776-0,3281 mmol/g celuloze) manji od sadržaja COOH grupa nemodifikovanih vlakana (0,3518 mmol/g celuloze).

Tokom oksidacije vlakana konoplje sa većim koncentracijama oksidativnog agensa, u svim slučajevima zabeleženo je povećanje sadržaja karboksilnih grupa u odnosu na sadržaj COOH grupa nemodifikovanih vlakana. U zavisnosti od uslova oksidacije sadržaj karboksilnih grupa iznosi od 0,4077 do 0,8154 mmol/g celuloze.

Pri oksidaciji sa 2,42 i 4,84 mmol NaClO/g celuloze, sadržaj karboksilnih grupa raste i dostiže maksimum nakon oksidacije u trajanju 1 sat, odnosno 2 sata, respektivno. Nakon dostizanja maksimuma sadržaj COOH grupa se polako smanjuje do minimalne vrednosti (0,4077; 0,6488 mmol/g celuloze, respektivno), a potom se ponovo blago povećava, u oba slučaja.

U slučaju oksidacije u prisustvu najveće količine modifikujućeg agensa (9,67 mmol NaClO/g celuloze), nakon 1 sat oksidacije dolazi do naglog povećanja sadržaja COOH grupa (0,7142 mmol/g celuloze), koje dalje raste do 2 sata modifikovanja (0,7426 mmol/g celuloze). Produžavanjem vremena trajanja oksidacije do 3 sata, zabeleženo je smanjenje sadržaja COOH grupa (0,6623 mmol/g celuloze). Nakon 4 sata modifikovanja dobijen je maksimalan sadržaj COOH grupa, koji iznosi 0,8154 mmol/g celuloze. U ovom slučaju odnos sadržaja COOH grupa u modifikovanom (uzorak KIV<sub>4</sub>) i nemodifikovanim vlaknima iznosi 2,3. Povećanje sadržaja karboksilnih grupa u TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje može se objasniti daljom oksidacijom na C-6 atomu usled *in situ* generisanja hipobromida u reakciji hipohlorita i bromida<sup>158</sup>.

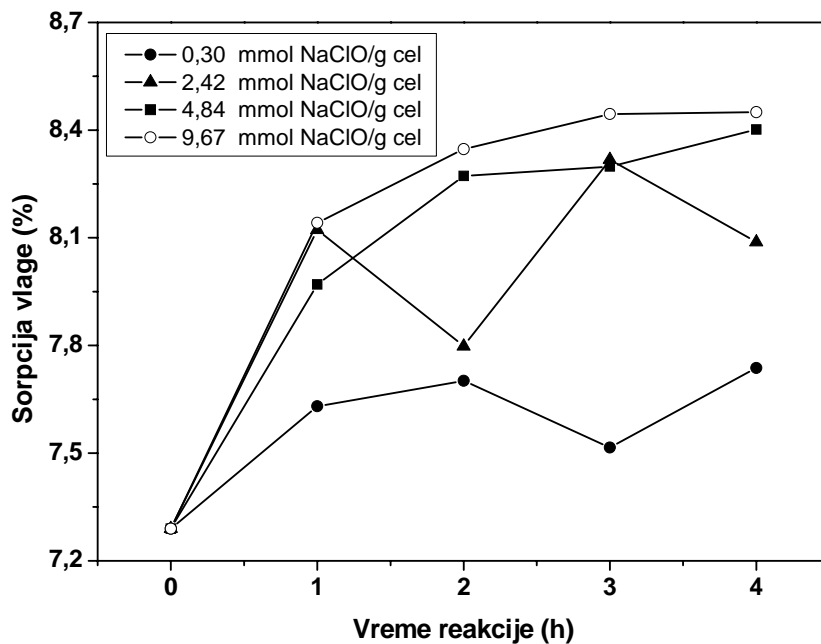
Poređenjem sadržaja uvedenih karboksilnih grupa kod TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje, pamuka i liocela, može se videti da je, sa izuzetkom jedino u slučaju modifikovanja

vlakana konoplje sa najmanjom koncentracijom oksidativnog agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze), u svim ostalim slučajevima, kod svih modifikovanih vlakana došlo do povećanja sadržaja karboksilnih grupa, u odnosu na sadržaj grupa kod nemodifikovanih vlakana konoplje, pamuka i liocela. Maksimalni sadržaj uvedenih COOH grupa u vlaknima konoplje, pamuka i liocela iznosi: 0,815; 0,795 i 0,693 mmol/g celuloze, respektivno. Međutim, uzimajući u obzir vrednosti za sadržaj COOH grupa kod nemodifikovanih vlakana, sledi da je usled TEMPO-oksidacije najveće povećanje u sadržaju COOH grupa, tj. odnos  $COOH_{max}/COOH_{nemo}$ , dobijeno kod vlakana liocela (11,36 puta), zatim kod vlakana pamuka (8,16 puta), a najmanje kod vlakana konoplje (2,32 puta). Dobijeni rezultati potvrđuju da su liocel vlakna, kao regenerisana celulozna vlakna (celuloza II), pristupačnija reagensima i osetljivija na proces oksidacije u odnosu na vlakna prirodnog porekla (celuloza I). Većoj osetljivosti regenerisanih vlakana na proces TEMPO-oksidacije doprinosi manji indeks kristalnosti liocel vlakana u odnosu na vlakna pamuka i konoplje, kao i jednostavnija nadmolekulska i mikrostruktura vlakana liocela, u odnosu na prirodna vlakna<sup>102, 206</sup>.

### 6.2.3. Sorpcija vlage i sposobnost zadržavanja vode u TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje

Promene u hemijskom sastavu vlakana konoplje, tj. uklanjanje hemiceluloza i lignina, uvođenje aldehidnih i karboksilnih grupa, kao i promene kristalnosti i strukture pora u toku TEMPO-oksidacije, utiču na sorpcione karakteristike, koje se, kao što je poznato, mogu okarakterisati sorpcijom vlage, sposobnošću zadržavanja vode i sorpcijom joda<sup>161, 218</sup>. U zavisnosti od toga koji je od pomenutih efekata dominantniji, menjaju se i sorpcione karakteristike vlakana.

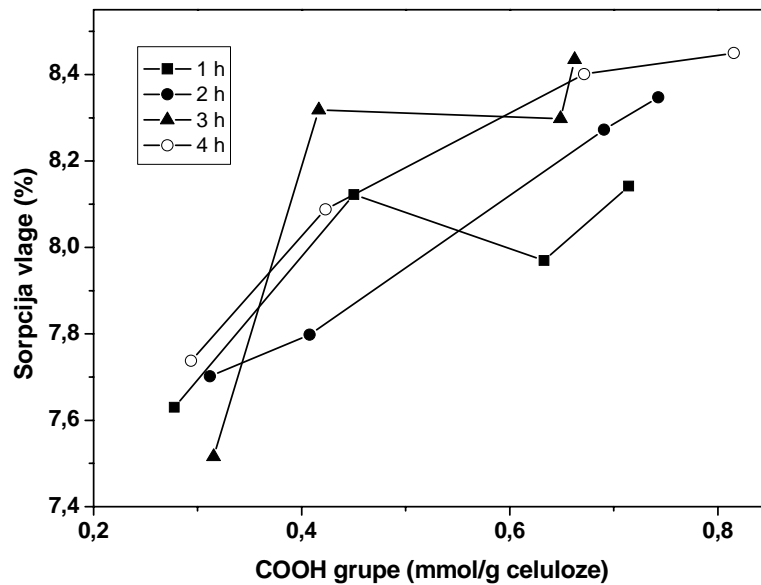
Već je istaknuto da su, slobodne hidroksilne grupe, a u slučaju oksidisanih vlakana i COOH grupe, koje se nalaze u amorfim oblastima vlakana konoplje i na površini kristala, odgovorne za sorpciju vlage pri relativnoj vlažnosti od 65 % i temperaturi od 20 °C, dok veće vrednosti relativne vlažnosti izazivaju fizičku sorpciju praćenu kapilarnom kondenzacijom<sup>219</sup>. Sorpcija vodene pare počinje sa formiranjem monosloja, gde se molekuli vode vezuju za pristupačne hidroksilne grupe, a kod oksidisanih vlakana i za COOH grupe, i nastavlja se formiranjem multislojeva uz progresivno povećanje ukupne debljine sloja<sup>218</sup>. Sorpcija vlage za nemodifikovana i TEMPO-oksidisana vlakna konoplje prikazana je na slici 6.39.



**Slika 6.39** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sorpcije vlage vlakana konoplje oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Dobijeni rezultati, generalno pokazuju povećanje sorpcije vlage kod svih TEMPO-oksidsanih vlakana konoplje u odnosu na nemođifikovani uzorak (7,29 %). Rezultati su saglasni sa rezultatima dobijenim za TEMPO-oksidsana vlakna pamuka<sup>206</sup>. To je oćekivani rezultat, s obzirom da oba oksidsana vlakna pripadaju grupi prirodnih celuloznih vlakana. U zavisnosti od uslova oksidacije, sorpcija vlage oksidsanih vlakana konoplje povećana je u opsegu od 7,52 % do 8,45 %. Kao što je već saopšteno<sup>219</sup>, za sorpciju vlage odgovorne su slobodne hidroksilne i karboksilne grupe koje su prisutne u amorfnim oblastima i na površinama kristalnih područja. Dobijeno povećanje sorpcije vlage može se objasniti činjenicom da su karboksilne grupe uvedene TEMPO-oksidsacijom prisutne upravo u amorfnim (neuređenim) oblastima celuloze, bez njihovog uvođenja unutar kristalnih područja vlakana<sup>158, 174, 206</sup>. Kao i u slučaju vlakana pamuka i liocela, povećavanje sorpcije vlage TEMPO-oksidsanih vlakana konoplje može da se korelira sa sličnom promenom, tj. povećanjem sadržaja karboksilnih grupa u oksidsanim vlaknima, što je prikazano na slici 6.40. Maksimalno povećanje sorpcije vlage od 8,45 % (odnos  $w_{\text{mod}}/w_0 = 1,16$ ), zabeleženo je kod uzorka tretiranog pri najrigoroznijim uslovima (4 h; 9,67 mmol NaClO/g celuloze - uzorak KIV<sub>4</sub>), kod koga je određena i najveća kolićina uvedenih karboksilnih grupa (0,815 mmol/g celuloze).





**Slika 6.40** Veza između sadržaja COOH grupa, vremena oksidacije i sorpcije vlage u vlaknima konoplje oksidisanim pri različitim koncentracijama NaClO (0,30; 2,42; 4,84 i 9,67 mmol/g celuloze), na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

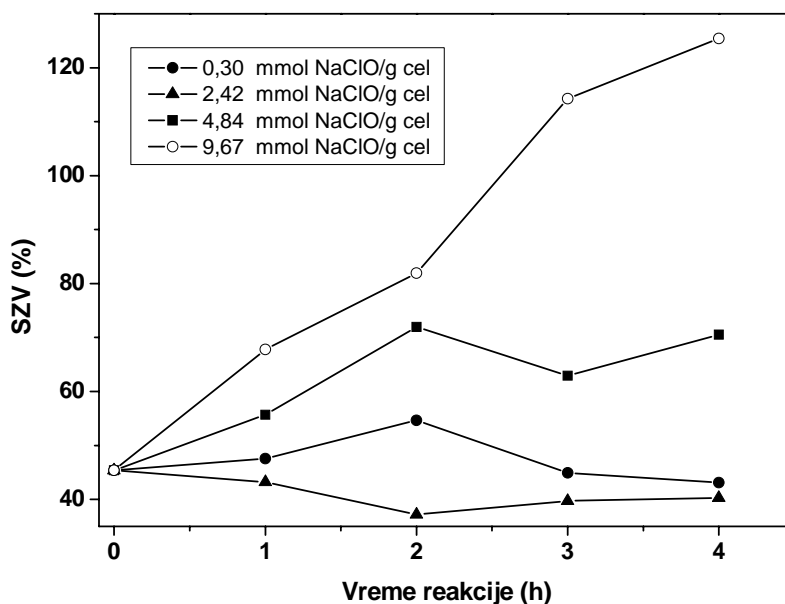
Na sorpciju vlage TEMPO-oksidsanih vlakana konoplje dodatni uticaj ima uklanjanje neceluloznih komponenti- hemiceluloza i lignina. U našim prethodnim radovima<sup>218</sup>, gde je posebno razmatran uticaj uklanjanja hemiceluloza i lignina na sorpciona svojstva vlakana konoplje, rezultati su pokazali da uklanjanje hemiceluloza utiče na povećanje sorpcije vlage modifikovanih vlakana konoplje u poređenju sa nemodifikovanim vlaknima. U slučaju progresivnog uklanjanja lignina dolazi do smanjenja vrednosti za sorpciju vlage. Uklanjanjem lignina iz vlakana konoplje dolazi do smanjenja i uklanjanja lako dostupnih neceluloznih materijala u vlaknima konoplje, koji lako sorbuju vlagu. U slučaju TEMPO-oksidacije, uklanjanje hemiceluloza i lignina dešava se istovremeno, a s obzirom da je u svim slučajevima zabeleženo povećanje sorpcije vlage, može se zaključiti da je, uz uvođenje hidrofilnih COOH grupa, uklanjanje hemiceluloza efekat koji dominira u odnosu na uticaj uklonjenog lignina, na sorpciju vlage oksidisanih vlakana konoplje.

Kao što je prethodno prikazano, kada je bilo reči o sadržaju karboksilnih grupa u TEMPO-oksidsanim vlaknima konoplje (6.2.4.), u slučaju oksidacije vlakana konoplje u prisustvu najmanje koncentracije oksidativnog agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze), sadržaj COOH grupa je manji u odnosu na nemodifikovani uzorak pri svim vremenima modifikovanja. Pri istim uslovima modifikovanja zabeleženo je povećanje sorpcije vlage u odnosu na nemodifikovani uzorak. Dobijeni rezultat upućuje na zaključak, da u slučaju modifikovanja pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze, uvođenje COOH grupa u oksidisana vlakna konoplje nema dominantan uticaj na promenu sorpcije vlage. U ovom slučaju, do izražaja dolazi efekat uklanjanja hemiceluloza i nastajanje strukturnih promena u oksidisanim vlaknima, najverovatnije kao posledica alkalnog tretmana vlakana u slobodnom stanju, koje rezultuje bubrenjem vlakana, kontrakcijom dužine vlakana i dezorijentisanjem fibrila. Navedene promene utiču na povećanje sorpcije vlage.

U poglavlju 6.1.5, već je istaknuto, da je interakcija vlakana sa vodom u tečnom stanju, takođe veoma važna karakteristika celuloznih vlakana. Interakcije između vlakana konoplje i vode, definišu se postojanjem vodoničnih veza koje se formiraju između hidroksilnih grupa celuloze i molekula vode ili klastera vode (grupe molekula)<sup>219</sup>. Rezultat ove interakcije je bubrenje vlakana, uglavnom usled širenja amorfnih oblasti celuloze. Poznato je, da kada se celulozna vlakna urone u tečnost, ona bubre i upijaju znatno više vode nego što su sposobna da zadrže. Ukupan kapacitet

zadržavanja vode moguće je okarakterisati određivanjem sposobnosti zadržavanja vode. Vrednosti dobijene merenjem sposobnosti zadržavanja vode obuhvataju apsorbovanu vodu, vodu zadržanu na površini vlakana, kao i vodu u pukotinama i šupljinama vlakana<sup>206</sup>. Sposobnost zadržavanja vode može da se definiše kao količina vode koja zaostaje u vlaknima nakon njihovog potapanja u vodu i centrifugiranja.

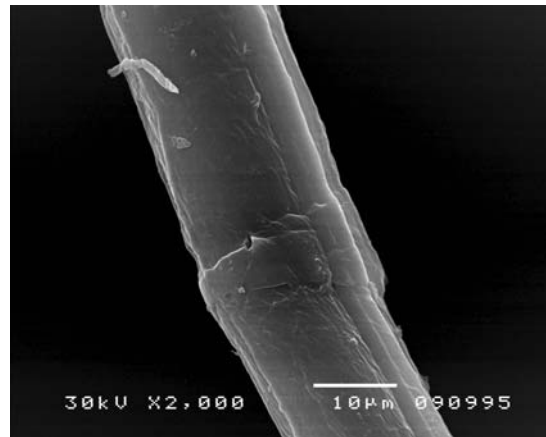
Uklanjanje hemiceluloza i lignina, promene kristalnosti i strukture pora kao i uvođenje karbonilnih i karboksilnih grupa u toku TEMPO-oksidacije, utiču i na sposobnost zadržavanja vode<sup>218</sup>. U zavisnosti od toga koji je od pomenutih efekata dominantniji, dolazi do promena sposobnosti zadržavanja vode TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje, što je prikazano na slici 6.41.



**Slika 6.41** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sposobnosti zadržavanja vode vlakana konoplje oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

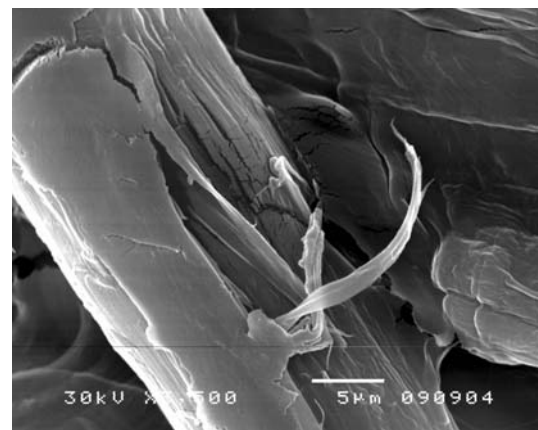
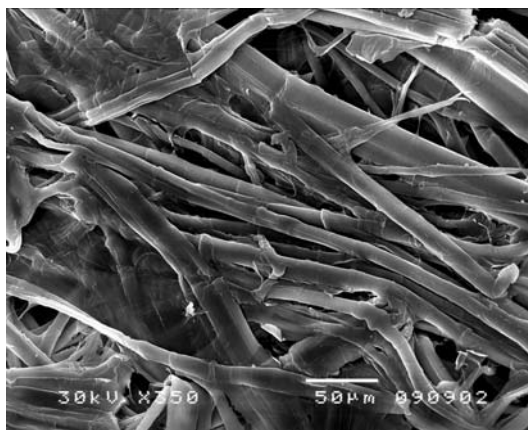
Na slici 6.41 mogu se uočiti dve grupe rezultata. U prvu grupu spadaju vrednosti za sposobnost zadržavanja vode koje pokazuju manju sposobnost zadržavanja vode kod TEMPO-oksidisanih vlakana u odnosu na nemodifikovana vlakna konoplje. Ovi rezultati su dobijeni u slučaju modifikovanja sa 0,30 mmol NaClO/g celuloze (izuzetak za 2 sata) i sa 2,42 mmol NaClO/g celuloze. Dobijeni rezultati mogu biti posledica uklanjanja hemiceluloza usled TEMPO-oksidacije. Uklanjanjem hemiceluloza uklanjaju se lako dostupne hidrofilne komponente koje su sposobne da sorbuju vodu, površina vlakana postaje glatka i ujedno dolazi i do promena i reorganizovanja u fibrilnoj strukturi vlakana<sup>216</sup>. Slično smanjenje sposobnosti zadržavanja vode dobijeno je u slučaju alkalnog tretiranja vlakana lana<sup>194</sup>. Dobijanje glatke površine vlakana pokazano je na slici 6.42, za uzorak KI<sub>3</sub> koji je modifikovan pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze u trajanju 3 sata.

Manje vrednosti SZV modifikovanih vlakana u odnosu na nemodifikovani uzorak, mogu biti posledica povećanja indeksa kristalnosti, koje je zabeleženo za ovu grupu uzoraka. Dodatno, količine uvedenih hidrofilnih karboksilnih grupa prilikom tretiranja sa 0,30 mmol NaClO/g celuloze, takođe su manje nego kod nemodifikovanih vlakana, dok su pri tretiranju sa 2,42 mmol NaClO/g celuloze, količine uvedenih COOH grupa samo 1,16-1,28 puta veće nego kod nemodifikovanih vlakana konoplje.



**Slika 6.42** Prikaz glatke površine TEMPO-oksidsanih vlakana konoplje, pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze u trajanju 3 sata, uzorak KI<sub>3</sub>

Druga grupa rezultata, gde su vrednosti za sposobnost zadržavanja vode oksidsanih vlakana veće od sposobnosti zadržavanja vode nemodifikovanih vlakana konoplje, dobijene su u slučaju oksidacije sa većim koncentracijama modifikujućeg agensa (4,84 i 9,67 mmol NaClO/g celuloze). Sposobnost zadržavanja vode TEMPO-oksidsanih vlakana pri navedenim uslovima, generalno se povećava sa povećanjem koncentracije NaClO i vremena oksidacije i dostiže maksimalnu vrednost 125,41 %, za uzorak oksidisan pri najrigoroznijim uslovima (4 h; 9,67 mmol NaClO/g celuloze- uzorak KIV<sub>4</sub>). Ovo povećanje nastaje usled uvođenja većih količina hidrofilnih karboksilnih grupa i morfoloških promena vlakana (od fibrilne forme do kratkih fragmenata) usled oksidacije pri rigoroznim uslovima. Nastali kratki fragmenti, kao i prisustvo pukotina na pomenutom uzorku KIV<sub>4</sub>, prikazani su na slici 6.43.



**Slika 6.43** Nastali kratki fragmenti i prisustvo pukotina na uzorku vlakana konoplje kod koga je zabeležena maksimalna vrednost SZV, koji je oksidisan pomoću 9,67 mmol NaClO/g celuloze, tokom 4 sata, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5- uzorak KIV<sub>4</sub>

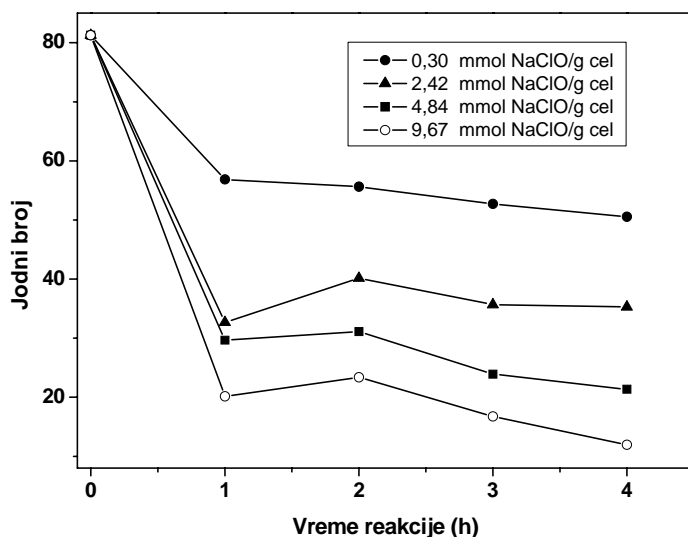
Dodatno, na povećanje SZV, značajan uticaj ima i uklanjanje lignina, što je potvrđeno i u našim prethodnim radovima<sup>216</sup>. U slučaju progresivnog uklanjanja lignina, dolazi i do promene mikroporoznosti vlakana konoplje. Naime, smanjenjem sadržaja lignina uklanja se određen broj mikropora, ali u isto vreme dolazi i do pojave novih mikropukotina i promena u veličini zaostalih mikropora u strukturi lignina koji zaostaje u vlaknima konoplje. Ovo se direktno može povezati sa povećanom sposobnošću zadržavanja vode oksidsanih vlakana konoplje<sup>194</sup>. Sposobnost

zadržavanja vode raste uprkos povećanju indeksa kristalnosti, što ukazuje na dominantan uticaj uklanjanja lignina, uvođenja funkcionalnih grupa, kao i povećanja broja pora i mikropukotina. O uticaju TEMPO-oksidacije na promenu kristalnosti modifikovanih vlakana detaljnije je diskutovano u narednom poglavlju.

#### 6.2.4. Jodni broj i indeks kristalnosti TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje

O primeni metode za određivanje jodnog broja i mehanizmu sorpcije joda detaljno je bilo reči u poglavlju 6.1.6. S obzirom da je za ovo istraživanje važno, podsećamo da jod zauzima mesta samo u manje sredeanim, amorfnim oblastima celuloze, tako da sorpcija joda predstavlja meru pristupačnosti amorfnih oblasti celuloze prema vodenim rastvorima<sup>194, 196</sup>. Vrednosti za jodni broj TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje predstavljene su na slici 6.44. Različiti uslovi izvođenja TEMPO-oksidacije različito utiču na pristupačnost oksidisanih celuloznih vlakana.

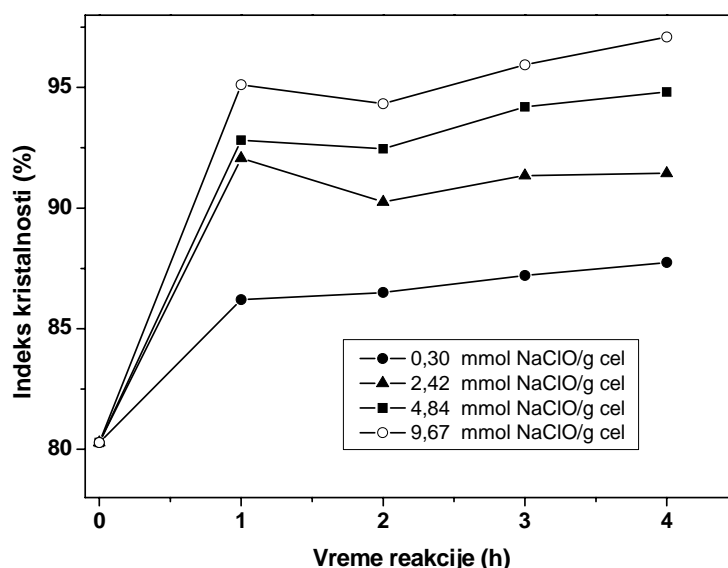
TEMPO-oksidisana vlakna konoplje imaju manju vrednost jodnog broja u odnosu na nemodifikovana vlakna. Posle modifikovanja u trajanju 1 sat, sledi naglo smanjenje vrednosti jodnog broja, dok se nakon još jednog sata modifikovanja (ukupno 2 sata) uočava blago povećanje vrednosti jodnog broja. Daljim produženjem vremena modifikovanja vrednosti jodnog broja oksidisanih vlakana konoplje se ponovo smanjuju. Smanjenje jodnog broja za TEMPO-oksidisana vlakna (vrednosti od 11,95 do 56,82) posledica je rastvaranja pristupačnih celuloznih frakcija, kao i uvođenja karbonilnih i karboksilnih grupa u toku oksidativnog tretmana celuloze. Niže vrednosti za jodni broj, kao i pomenuto rastvaranje, pokazuju da se oksidacija odigrava u pristupačnim i/ili neuređenim oblastima TEMPO-oksidisanih celuloznih uzoraka, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima<sup>158</sup>.



**Slika 6.44** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i jodnog broja vlakana konoplje oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Rezultati koji ukazuju na smanjenje vrednosti za sorpciju joda TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje u saglasnosti su i sa rezultatima prikazanim u radu<sup>67</sup>, gde su vlakna tretirana pomoću NaClO<sub>2</sub>. Prilikom obrade vlakana oksidacionim sredstvom dolazi i do promena funkcionalnih grupa komponenata koje ulaze u sastav vlakana, što takođe utiče na pad vrednosti za sorpciju joda<sup>194</sup>. Smanjenje vrednosti za sorpciju joda oksidisanih vlakana konoplje može se

povezati sa uklanjanjem lignina iz srednje lamele i prostornim preuređenjem fibrila, što je verovatno uticalo na strukturne promene u pravcu povećanja sadržaja kristalnih oblasti. S obzirom da su necelulozne komponente prisutne u amorfim područjima, i da se sorpcija joda odigrava upravo u amorfim oblastima, jodni broj može da se koristi za ocenu promene nadmolekulske strukture (odnos amorfih i kristalnih područja). Kao mera ovih promena, dat je grafik promene indeksa kristalnosti TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje u zavisnosti od vremena modifikovanja i koncentracije agensa NaClO (slika 6.45).



**Slika 6.45** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i indeksa kristalnosti vlakana konoplje oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Indeks kristalnosti polaznih vlakana konoplje iznosi 80,3 %. Za TEMPO-oksidisana vlakna konoplje kristalnost se povećava i menja u opsegu do 86,2-97,1 %. Dobijeno povećanje indeksa kristalnosti za TEMPO-oksidisana vlakna konoplje, kao i kod oksidisanih vlakana pamuka i liocela (poglavlje 6.1.6), nastaje usled delimičnog gubitka neuređenih (amorfih) oblasti, u toku procesa oksidacije i ispiranja vlakana, usled povećanja njihove rastvorljivosti u vodi <sup>158</sup>.

### 6.2.5. Mehaničke karakteristike TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje

S obzirom da tokom TEMPO-oksidacije vlakana konoplje dolazi do promene njihovog hemijskog sastava, tj. uklanjanja pratećih supstanci, promena u odnosu kristalnih i amorfih područja, kao i promena sorpcionih svojstava, očekuju se i promene fizičkih svojstava oksidisanih vlakana.

Prekidne karakteristike vlakana se uobičajeno prikazuju preko prekidne jačine vlakana. O prednostima prikazivanja rezultata prekidnih karakteristika vlakana preko prekidne jačine u odnosu na prekidnu silu, detaljno je bilo reči u poglavlju 6.1.7. Kako je za određivanje prekidne jačine neophodno poznavanje finoće vlakana, najpre sledi kratak pregled uticaja TEMPO-oksidacije na promenu finoće vlakana konoplje.

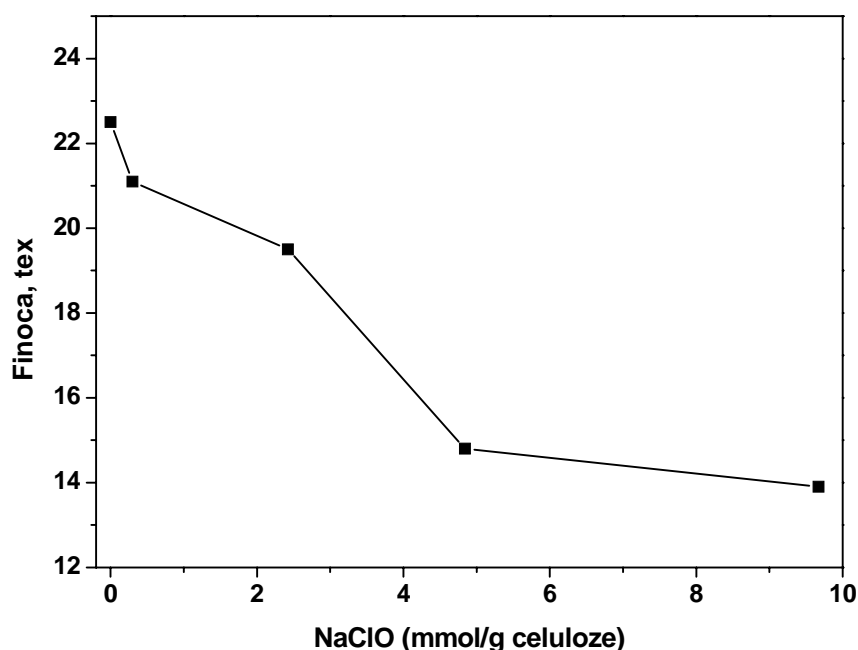
Promena hemijskog sastava utiče na promene vrednosti za finoću modifikovanih uzoraka u odnosu na nemodifikovani uzorak vlakana konoplje. Prilikom TEMPO-oksidacije vlakana konoplje, usled uklanjanja neceluloznih supstanci u srednjoj lameli, koja povezuje elementarna

vlakna konoplje, dolazi do razvlaknjivanja i elementarizacije tehničkih vlakana konoplje. Razvlaknjivanje vlakana konoplje dovodi do smanjenja vrednosti za njihovu finoću (dobijaju se finija vlakna), što je prikazano u tabeli 6.14. Sa povećanjem vremena oksidacije i koncentracije modifikujućeg agensa dolazi do smanjenja vrednosti za finoću. Finoća nemodifikovanih vlakana konoplje je 22,5 tex, dok se kod modifikovanih vlakana vrednosti za finoću kreću od 21,1 do 13,6 tex. Profinjena vlakna su mekanog, svilenkastog opipa za razliku od nemodifikovanih vlakana koja su gruba i kruta. U slučaju oksidacije pri rigoroznim uslovima došlo je do gubitka vlaknaste forme, tako da nije bilo moguće odrediti finoću vlakana.

**Tabela 6.14** Finoća nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje

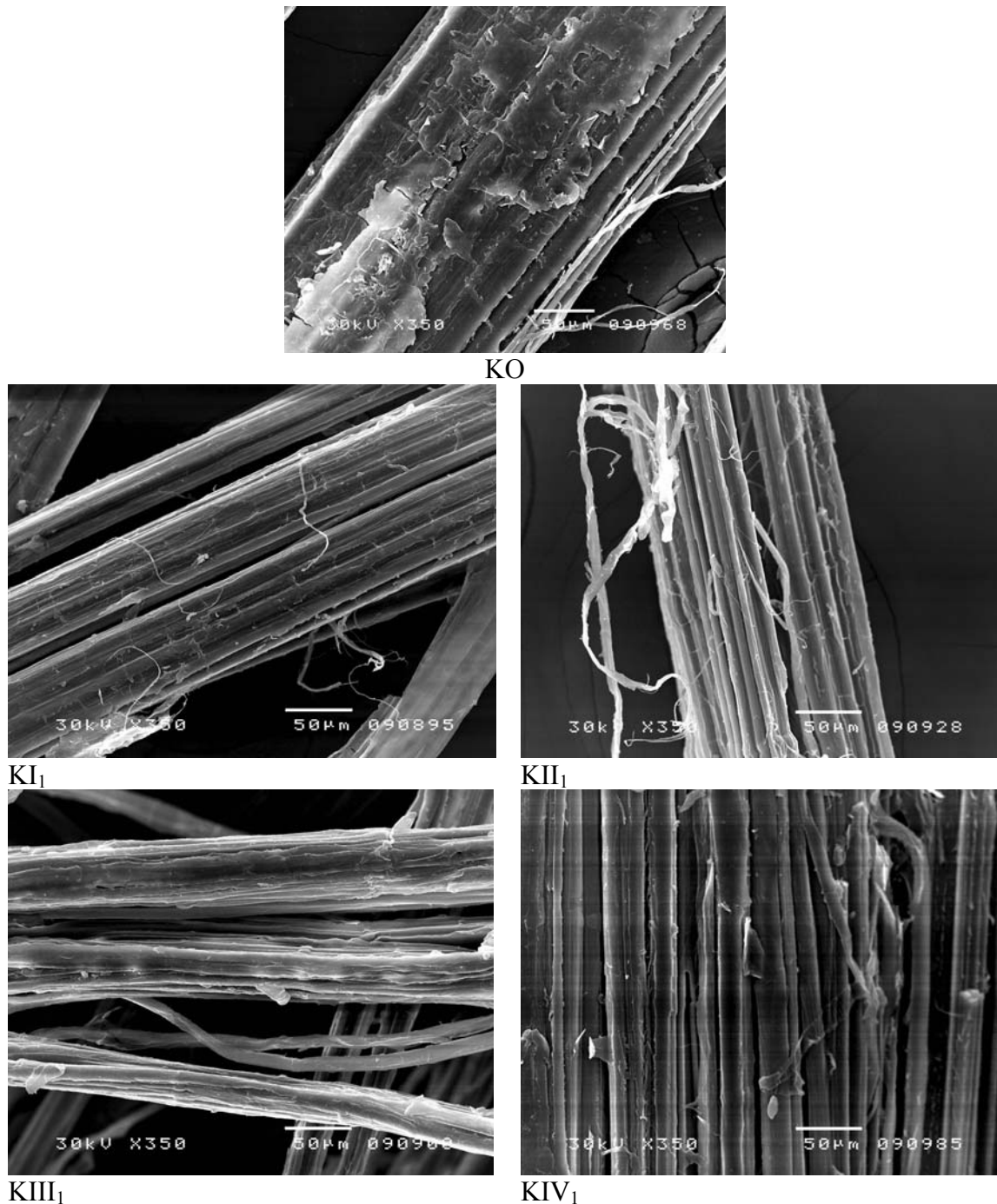
Uzorak	Finoća, tex
KO	22,5
KI <sub>1</sub>	21,1
KI <sub>4</sub>	20,9
KII <sub>1</sub>	19,5
KII <sub>4</sub>	18,7
KIII <sub>1</sub>	14,8
KIII <sub>3</sub>	13,6
KIV <sub>1</sub>	13,9

Povećanje koncentracije modifikujućeg agensa utiče na smanjenje finoće oksidisanih vlakana konoplje, što je za grupu uzoraka koji su oksidisani 1 sat sa različitim koncentracijama modifikujućeg agensa prikazano na slici 6.46. Može se videti da svi modifikovani uzorci imaju manje vrednosti za finoću u odnosu na nemodifikovani uzorak vlakana konoplje. Za razliku od oksidisanih vlakana pamuka i liocela, gde je promena finoće bila minimalna, kod vlakana konoplje dolazi do znatnog profinjavanja i elementarizacije vlakana.



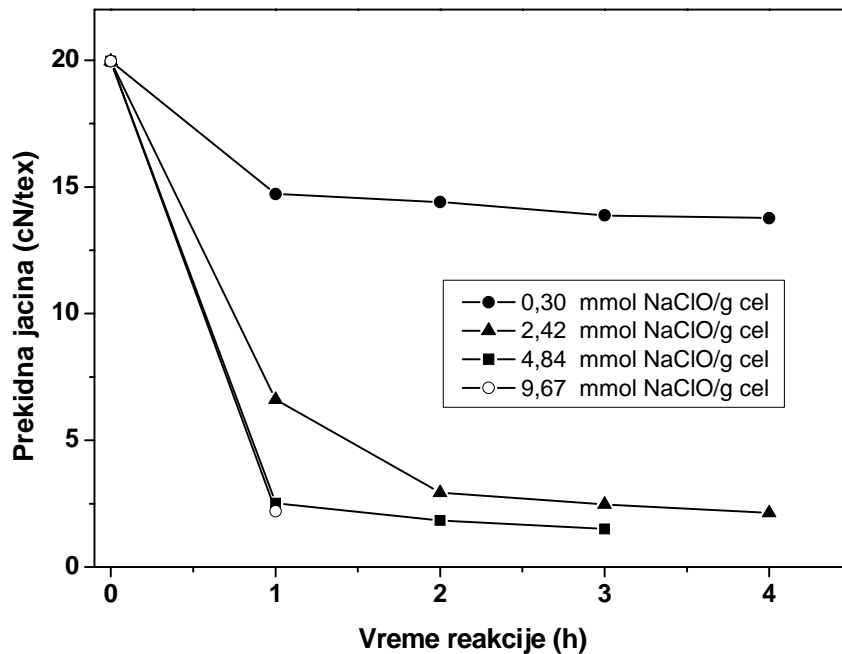
**Slika 6.46** Veza između koncentracije modifikujućeg agensa NaClO i finoće TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje, tokom 1 sata, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Na snimcima dobijenim tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), prikazanim na slici 6.47 vidljiva je razlika u razvlaknjenosti nemonifikovanih vlakana konoplje (KO) i uzoraka tretiranih pri različitim količinama modifikujućeg agensa: 0,30; 2,42; 4,84 i 9,67 mmol NaClO/g celuloze, tokom 1 sata (uzorci: KI<sub>1</sub>, KII<sub>1</sub>, KIII<sub>1</sub>, KIV<sub>1</sub>).



**Slika 6.47** SEM snimci površine nemonifikovanih i vlakana konoplje oksidisanih 1 sat sa različitim količinama modifikujućeg agensa NaClO, uzorci: KO, KI<sub>1</sub>, KII<sub>1</sub>, KIII<sub>1</sub>, KIV<sub>1</sub>

Promena finoće vlakana konoplje nastala nakon TEMPO-oksidacije zajedno sa strukturnim promenama ima značajan uticaj i na njihovu prekidnu jačinu. Slika 6.48 prikazuje rezultate ispitivanja prekidne jačine nemonifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje.



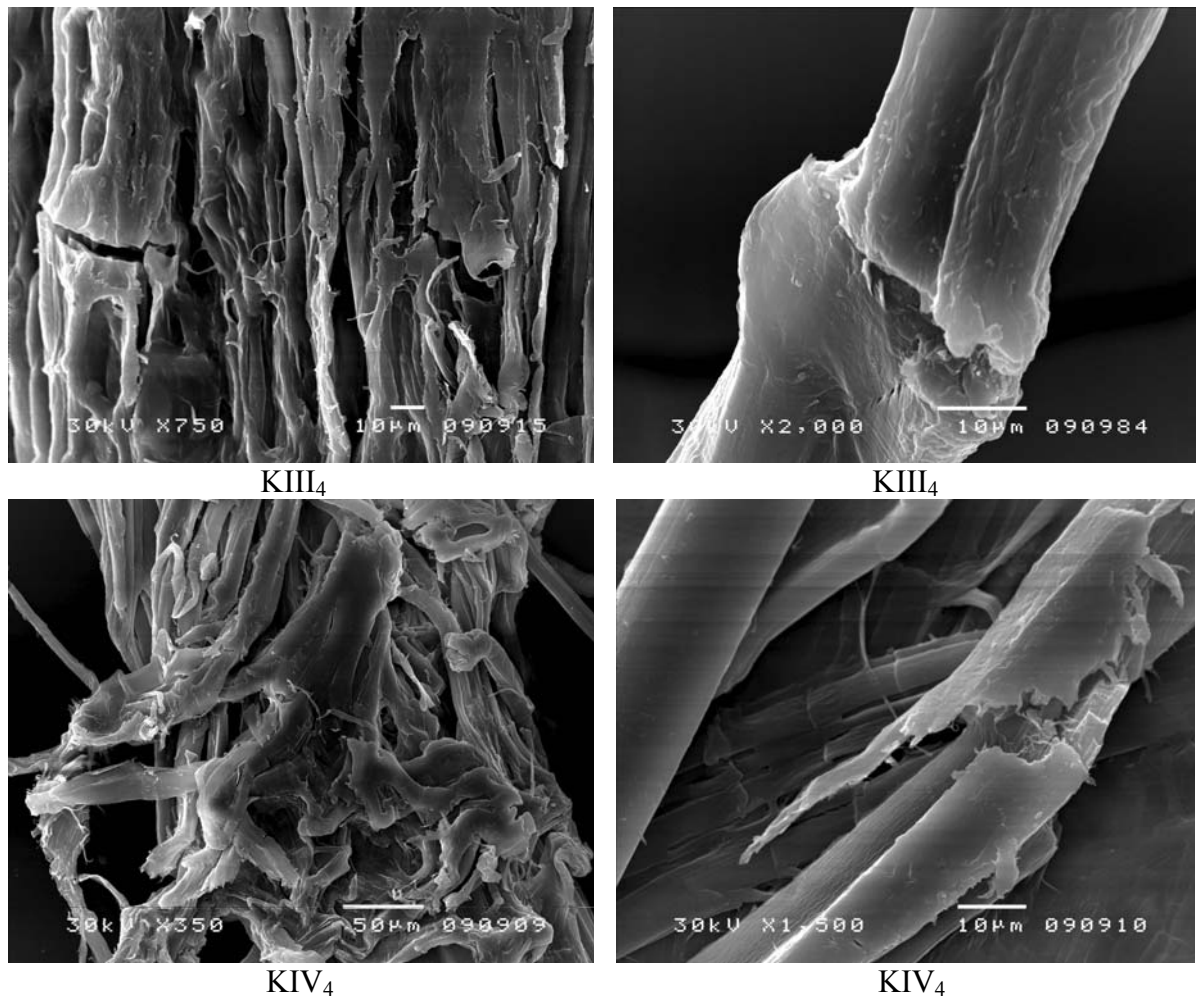
**Slika 6.48** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i prekidne jačine vlakana konoplje oksidisanih pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Na osnovu rezultata prikazanih na prethodnoj slici, može se videti da prekidna jačina TEMPO-oksidiisanih vlakana konoplje opada u odnosu na nemodifikovana vlakna, sa povećanjem količine modifikujućeg agensa NaClO. Takođe, do smanjenja prekidne jačine oksidisanih vlakana dolazi i sa produžavanjem vremena oksidacije. To se može objasniti činjenicom da prilikom uklanjanja hemiceluloza usled TEMPO-oksidiacije vlakana konoplje, dolazi do bubrenja, skraćivanja i prostorne dezorijentacije fibrila u odnosu na osu vlakna, vlakna dobijaju teksturirani izgled, što za posledicu ima smanjenje njihove prekidne jačine<sup>67</sup>. U našem slučaju, smanjenje prekidne jačine naročito je izraženo nakon 1 sat modifikovanja.

Oksidacijom sa 0,30 i 4,84 mmol NaClO/g celuloze u trajanju duže od 1 sat, odnosno duže od 2 sata pri modifikovanju sa 2,42 mmol NaClO/g celuloze, prekidna jačina se blago/minimalno smanjuje sa daljim produžavanjem vremena oksidacije. Ovakav rezultat može se objasniti povećanom sposobnošću fibrila za prostorno preuređenje i ponovno orijentisanje, koje nastaje kao posledica uklanjanja lignina iz srednje lamele i hemiceluloza iz međufibrilarnih oblasti. Uklanjanjem veće količine lignina, srednja lamela postaje homogenija, dok uklanjanjem hemiceluloza interfibrilarne oblasti postaju manje guste i krute, što prilikom modifikovanja vlakana u slobodnom stanju, zajedno dovodi do povećane sposobnosti fibrila za novo prostorno preuređenje i orijentisanje. Primena rigoroznih uslova oksidacije (4,84 mmol NaClO/g celuloze, 4 sata i 9,67 mmol NaClO/g celuloze, 3 i 4 sata modifikovanja), dovodi do gubljenja vlaknaste forme konoplje (slika 6.49), tako da, kada oksidisana vlakna konoplje treba da imaju vlaknastu strukturu, oksidaciju je potrebno izvoditi pri blažim uslovima.

Veće smanjenje prekidne jačine modifikovanih vlakana liocela u odnosu na prekidnu jačinu oksidisanih vlakana pamuka i konoplje, potvrđuje veću osetljivost hemijskih celuloznih vlakana na proces TEMPO-oksidiacije u odnosu na modifikovana prirodna celulozna vlakna pamuka i konoplje, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima<sup>158, 164</sup>.

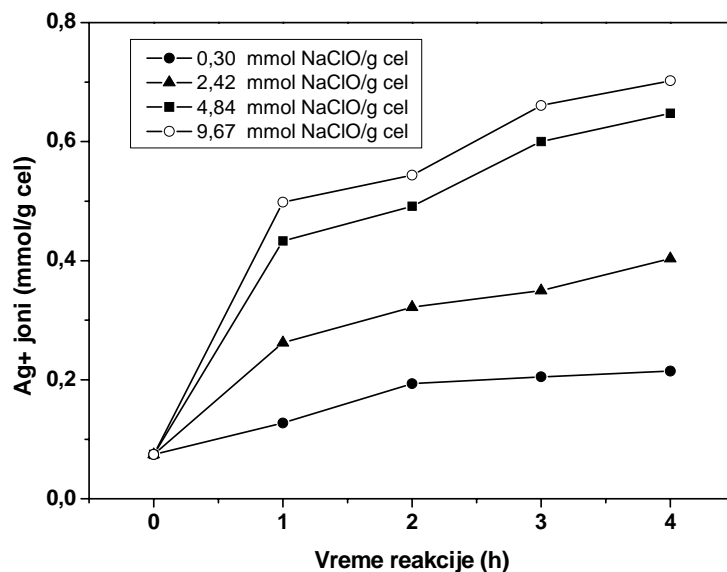




**Slika 6.49** SEM snimci površine modificiranih vlakana konoplje pomoću 4,84 i 9,67 mmol NaClO/g celuloze, tokom 4 sata (uzorci KIII<sub>4</sub> i KIV<sub>4</sub>)

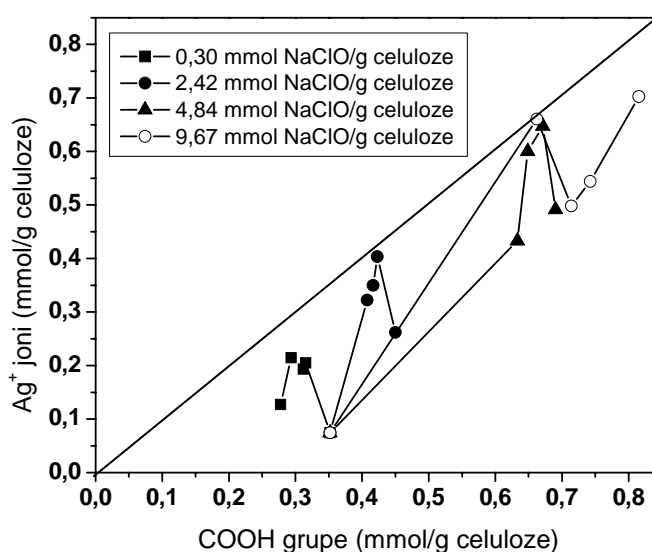
### 6.2.6. Sorpcija jona srebra TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje

U slučaju sorpcije  $\text{Ag}^+$  jona TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje, kao i kod oksidisanih vlakana pamuka i liocela, hemisorpcija jona srebra je rađena iz vodenog rastvora srebro-nitrata. Zabeleženo je da su nemedifikovana vlakna konoplje sorbovala 0,0743 mmol  $\text{Ag}^+$ /g celuloze. U svim slučajevima gde je na vlakna konoplje primenjena TEMPO-oksidacija zabeleženo je sorbovanje većih količina jona srebra u odnosu na nemedifikovana vlakna, u opsegu od 0,1273 mmol  $\text{Ag}^+$ /g celuloze do 0,7026 mmol  $\text{Ag}^+$ /g celuloze. Slika 6.50 prikazuje uticaj vremena oksidacije i količine primarnog oksidanta (NaClO) na količinu sorbovanih jona srebra u TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje. Očigledno je, da sa povećanjem količine primarnog oksidanta i sa produženjem vremena reakcije dolazi do povećanja količine sorbovanih jona srebra. Povećanje količine sorbovanih jona srebra TEMPO-oksidisanim vlaknima, u odnosu na količine sorbovanih jona srebra nemedifikovanim vlaknima, zabeleženo je i u slučaju vlakana pamuka i liocela, s tim što se kod vlakana konoplje uočava najveća pravilnost povećanja količine sorbovanih jona srebra.



**Slika 6.50** Veza između vremena oksidacije, koncentracije NaClO i sorbovanih jona srebra u vlaknima konoplje oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

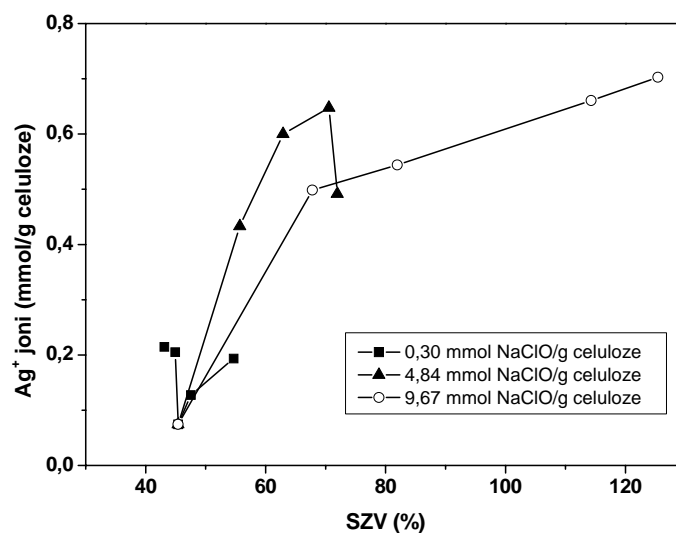
O značaju uvedenih karboksilnih grupa tokom TEMPO-oksidacije vlakana, kao mestima na kojima je moguće dalje odigravanje hemijskih reakcija, detaljno je bilo reči u poglavlju 6.1.8. Kao u slučaju vlakana pamuka i liocela, i sada je očekivani rezultat bio da jedna karboksilna grupa reaguje sa jednim jonom srebra po principu jonske izmene, tj. moguća je jednostavna zamena vodonikovih atoma sa katjonima srebra. Međutim, u našem slučaju utvrđeno je da je sadržaj COOH grupa oksidisanih vlakna konoplje veći od količine sorbovanih jona srebra (slika 6.51). Jedino se kod uzorka KIV<sub>3</sub>, koji je modifikovan pomoću 9,67 mmol NaClO/g celuloze u toku 3 h, može smatrati da je odnos COOH grupa i količine Ag<sup>+</sup> jona 1 : 1, tj. odnos COOH grupe : Ag<sup>+</sup> joni, iznosi 0,6623 mmol/g celuloze : 0,6603 mmol/g celuloze.



**Slika 6.51** Veza između sadržaja COOH grupa, koncentracije NaClO i Ag<sup>+</sup> jona uvedenih u TEMPO-oksidisana vlakna konoplje

Dobijeni rezultati, da je sadržaj COOH grupa oksidisanih vlakana konoplje veći od količine sorbovanih jona srebra, mogu se objasniti, kao i u slučaju pamuka i liocela, postojanjem različitog "afiniteta" karboksilnih grupa celuloze prema različitim katjonima metala, koji se može predstaviti rastućim nizom:  $N(CH_3)_4^+ < Li^+ < Na^+ < K^+ < Tl^+ < Ag^+ < Ca^{++} < Ba^{++}$ <sup>204</sup>. Primenjena Ca-acetatna metoda<sup>101</sup> za određivanje sadržaja COOH grupa i veći afinitet COOH grupa prema  $Ca^{++}$  jonima nego prema  $Ag^+$  jonima, mogu biti razlog dobijanja uočenog trenda vezivanja  $Ag^+$  jona, kod vlakana konoplje, tj. količina sorbovanih  $Ag^+$  jona je manja od sadržaja COOH grupa. Podsećamo, da su kod vlakana pamuka i liocela zabeležena dva slučaja za odnos sadržaj COOH grupe : sorbovani  $Ag^+$  joni. Prvi, kao kod vlakana konoplje tj. sadržaj COOH grupa je manje od sorbovanih  $Ag^+$  jona, ali i drugi slučaj, da je količina sorbovanih  $Ag^+$  jona veća od količine COOH grupa, što je objašnjeno u pogavlju 6.1.8.

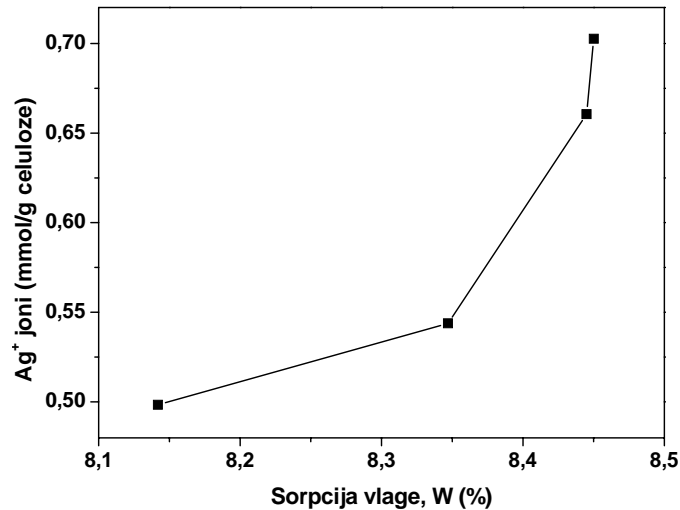
Kao što je poznato<sup>220</sup>, osim uvedenih karboksilnih grupa, ostale promene prouzrokovane TEMPO-oksidacijom (promena morfologije celuloznih vlakana, promene u hemijskom sastavu vlakana, zatim promene kristalnosti i u sistemu šupljina: prečnik, zapremina i unutrašnja površina šupljina), imaju uticaja na sorpciju  $Ag^+$  jona. Da bi se bolje razumeli dobijeni rezultati, upoređene su količine sorbovanih jona srebra i sorpcione karakteristike oksidisanih vlakana konoplje. Sorpcione karakteristike izražene preko sposobnosti zadržavanja vode i njihovo upoređivanje sa količinom sorbovanih jona srebra prikazane su na slici 6.52.



**Slika 6.52** Veza između sposobnosti zadržavanja vode, koncentracije NaClO i sorbovanih jona srebra u vlaknima konoplje oksidisanim pomoću 0,0025 g TEMPO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

Poređenjem sadržaja sorbovanih jona srebra TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje i njihove sposobnosti zadržavanja vode (SZV), očigledno je da sa povećanjem sadržaja sposobnosti zadržavanja vode, uglavnom dolazi i do povećanja količine sorbovanih jona srebra. Količina sorbovanih jona srebra se kod oksidisanih vlakana konoplje, kao što je prethodno napisano, povećava od 0,1273 mmol/g celuloze do 0,7026 mmol/g celuloze, dok se sposobnost zadržavanja vode povećava od 47,55 % do 125,41 %. Razlog za postojanje uočenog povećanja, može biti činjenica da prilikom sorbovanja većih količina vode, vlakna bubre i njihova struktura postaje „otvorenija“ i pristupačnija jonima srebra. Uzorak vlakana konoplje označen kao KIV<sub>4</sub> (oksidisan 4 h, pomoću 9,67 mmol NaClO/g celuloze) pokazuje maksimalnu količinu sorbovanih jona srebra (0,703 mmol/g celuloze) i maksimalnu količinu sorbovane vode (SZV = 125,41 %).

Prikazom veze između količine sorbovanih jona srebra i sorpcije vlage modificovanih vlakana konoplje, dodatno se mogu potvrditi dobijeni rezultati. Kod svih modificovanih vlakana, uočava se isti trend promene sorpcije vlage i količine sorbovanih jona srebra. Vrednosti za sorpciju vlage i količine sorbovanih jona srebra, prikazani su za grupu uzoraka vlakana konoplje (KIV<sub>1-4</sub>), koji su modificovani najvećom koncentracijom modifikujućeg agensa 9,67 mmol NaClO/g celuloze i trajanju modifikovanja od 1-4 h (slika 6.53). Očigledno je da sa povećanjem sorpcije vlage, takođe imamo povećanje količine sorbovanih jona srebra.

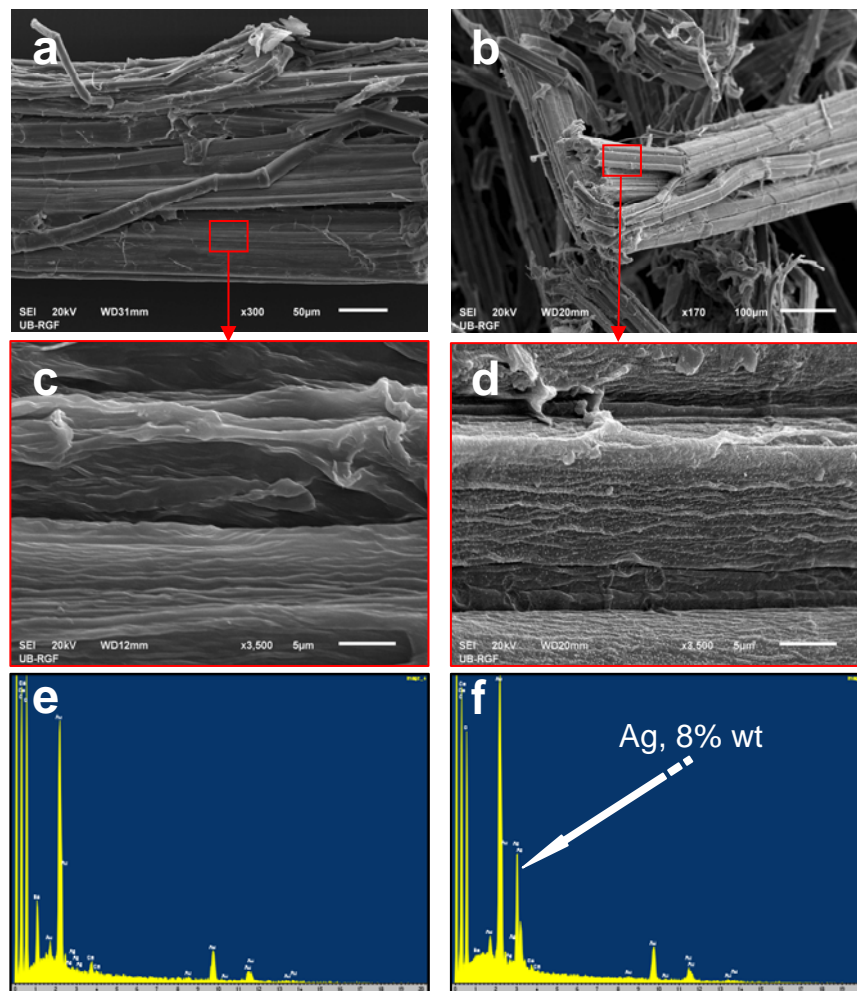


**Slika 6.53** Veza između sorpcije vlage i sorbovanih jona srebra u vlaknima konoplje oksidisanim pri različitim vremenima (1-4 h) pomoću 9,67 mmol NaClO/g celuloze, na sobnoj temperaturi i pri pH 10,5

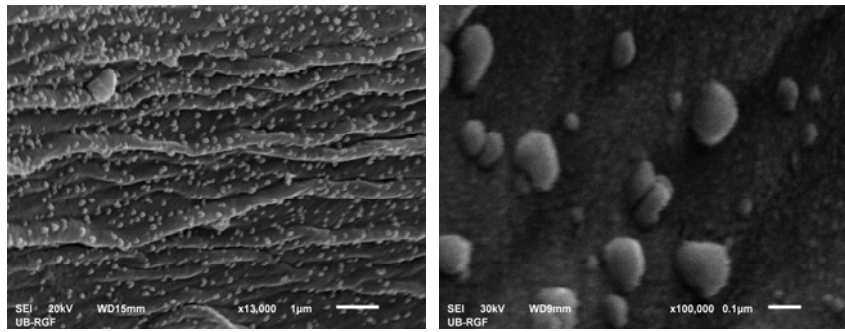
Kao što je navedeno u literaturi <sup>206</sup>, slobodne hidroksilne i karboksilne grupe prisutne u amorfnim i na površini kristalnih područja celuloze, odgovorne su za sorpciona svojstva. Takođe, na sorpciona svojstva TEMPO-oksidisanih vlakana uticaj imaju i karboksilne grupe uvedene oksidacijom na površinu kristalnih područja i u neuređenim oblastima, bez njihovog uvođenja unutar kristalnih oblasti. Uređene oblasti celuloze (kristalna područja) nemaju velikog uticaja na proces sorpcije vode <sup>200, 207</sup>, iz razloga što voda prodire u neuređene (amorfne) oblasti celuloze. Stoga, veza između uvedenih COOH grupa u TEMPO-oksidisanim celuloznim vlaknima, sposobnosti zadržavanja vode, sorpcije vlage i sorbovanih jona srebra, upućuje na zaključak da su i u slučaju vlakana konoplje, joni srebra takođe sorbovani u amorfnim oblastima modificovanih celuloznih vlakana.

Prisustvo vezanih jona srebra TEMPO-oksidisanim vlaknima konoplje ispitivano je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) u cilju utvrđivanja morfoloških i hemijskih promena konoplje nakon sorpcije. Na slici 6.54 (a-d) prikazan je izgled površine TEMPO-oksidisanog uzorka konoplje KIV<sub>2</sub>, pre (slika 6.54 a, c) i nakon (slika 6.54 b, d) sorbovanja jona srebra. Kvalitativnom mikrohemijom analizom, urađenom pomoću energetsko-disperzionog spektrometra (EDS), analizirane su površine konoplje prikazane na slikama 6.54 c, d). EDS spektri nam daju energiju karakterističnih rendgenskih zračenja elemenata u uzorku na osnovu kojih se dobijaju kvalitativne i semi-kvantitativne analize. Apscise na prikazanim EDS spektrima predstavljaju energiju rendgenskog zračenja izraženu u elektro-voltima. Ordinate prikazuju intezitete pikova koji su srazmerni koncentraciji analiziranog elementa, što je osnov kvantitativne analize. Dobijeni EDS spektri prikazani su na slikama 6.54 e, f) pri čemu spektar konoplje nakon sorbovanja jona srebra pokazuje prisustvo srebra u koncentraciji oko 8 % masenih.

Kod modificiranih vlakana sa sorbovanim jonima srebra, već pri uvećanju od 3 500 puta, na površini vlakana uočene su ravnomerno raspoređene čestice (slika 6.54 d). Pri većim uvećanjima, 13 000 i 100 000 puta (slika 6.55), zapaža se da su ove čestice, veličine 10-100 nm i izometričnog oblika, ravnomerno raspoređene na površini vlakna. S obzirom da ove čestice odsustvuju sa površina nemođifikovanih vlakana (slika 6.54 c), može se pretpostaviti da su one čestice elementarnog srebra ili nekog jedinjenja srebra. U prilog tome ide i činjenica da su ove čestice na slikama sekundarnih elektrona (slika 6.55) znatno svetlije od osnove (vlakna), što može biti uzrokovano velikom razlikom u atomskoj masi između srebra i hemijskih elemenata od kojih je izgrađena konoplja. Literaturni podaci <sup>221, 222</sup> pokazuju da se srebro javlja na površini vlakana u individualnim česticama, ali i u većim klasterima srebra i soli srebra (iz kojih je sorbovano srebro), koji nastaju kao rezultat procesa aglomeracije. Kako je veličina ovih čestica ispod rezolucije elektronske mikroanalize (minimalna površina koja može da se analizira EDS-om je prečnika 1-2  $\mu\text{m}$ ), SEM-EDS metodom nije moguće analizirati individualnu česticu i na taj način odrediti njen sastav, a njihova definitivna odredba bi bila moguća jedino transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) u kombinaciji sa elektronskom difrakcijom.



**Slika 6.54** Slike sekundarnih elektrona (a-d) dobijene SEM metodom na uvećanjima od 300 i 3 500 puta pokazuju površinu nemođifikovane (slike a, c) i mođifikovane konoplje (slike b, d); EDS spektri (slike e, f) dobijeni sa površina prikazanih na slikama c, d)



**Slika 6.55** Slike sekundarnih elektrona dobijene SEM metodom na uvećanjima od 13 000 i 100 000 puta, pokazuju detalj površine modifikovane konoplje prikazane na slici 6.54 d)

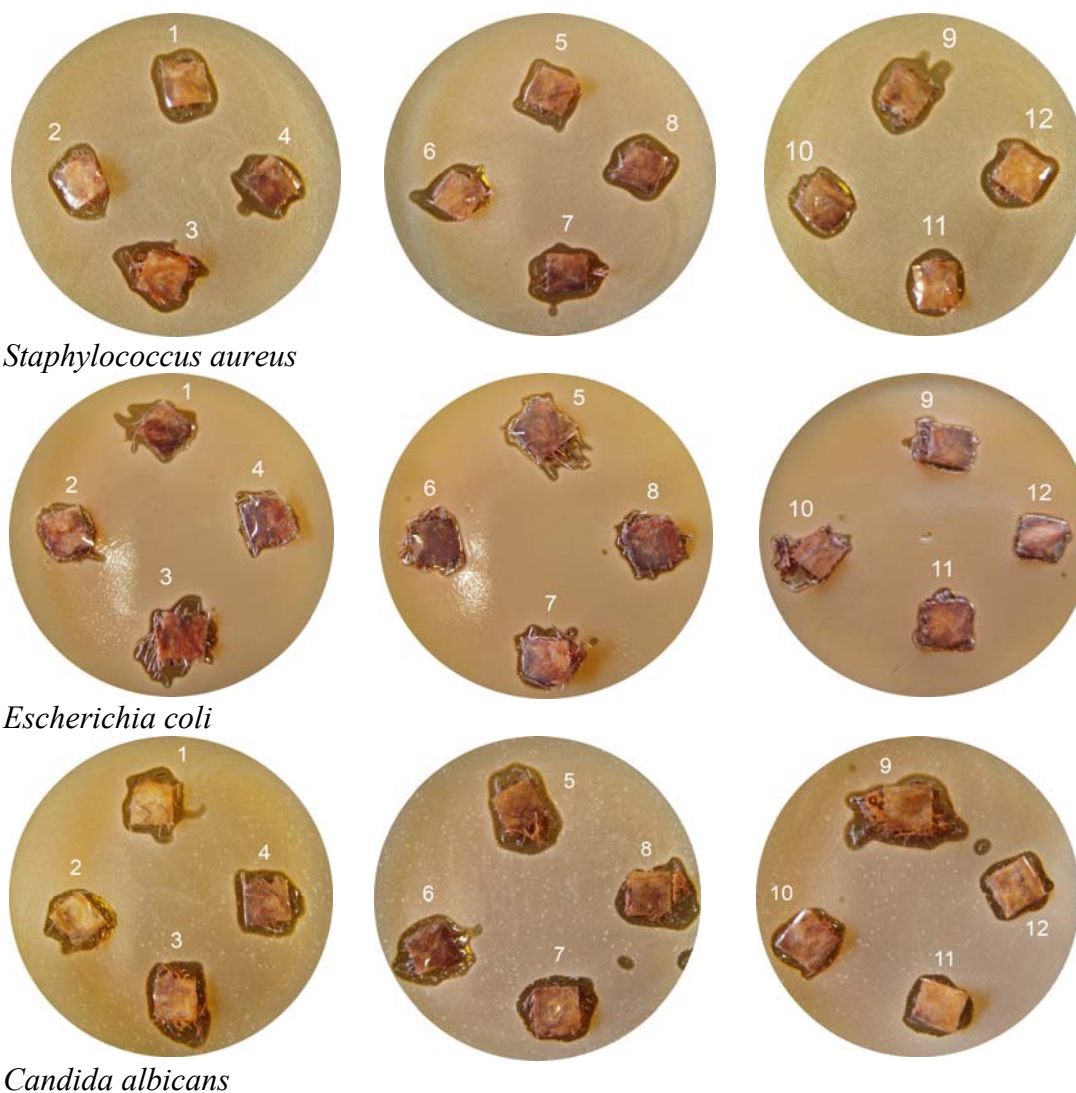
### 6.2.7. Antimikrobna aktivnost TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje sa sorbovanim jonima srebra

S obzirom da je o značaju srebra kao antimikrobnog agensa, detaljno već bilo reči u poglavlju 6.1.9., u nastavku ističemo najosnovnije karakteristike srebra kao antimikrobnog agensa. Poznato je da joni srebra poseduju jake inhibitorne i baktericidne efekte kao i antimikrobnu aktivnost prema širokom spektru mikroba.  $Ag^+$  joni se izdvajaju, kao jedan od retkih preparata, koji poseduju i antibakterijsku i antifungalnu aktivnost. Jedna od najznačajnijih karakteristika srebra kao antimikrobnog agensa, je ta da, nakon njegovog dejstva bakterije nisu sposobne da se ponovo razviju i ne postoji mogućnost da postanu rezistentne na srebro, što je moguće u slučaju dejstva antibiotika<sup>208</sup>. Pomenuta svojstva, zajedno sa: velikom termičkom stabilnošću, kontrolisanjem neprijatnih mirisa, dobrom kompatibilnošću sa tekstilnim proizvodima itd., doprinele su da srebro nastavlja da ima vodeću ulogu kao antimikrobni agens u mnogim oblastima medicine<sup>209, 210, 211</sup>.

Antibakterijska aktivnost TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje sa sorbovanim jonima srebra testirana je na dve vrste bakterija: gram (+) *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) i gram (-) *Escherichia coli* (ATCC 25922), koje su česti uzročnici infekcija u operacionim salama i bolničkim sobama, dok je antifungalna aktivnost ispitana prema gljivici iz familije *Candida*, *Candida albicans* (ATCC 24433). U tabeli 6.15 prikazana je antimikrobna aktivnost nemodifikovanih i TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje sa sorbovanim jonima srebra, dok slika 6.56 predstavlja inhibiciju rasta testiranih mikroorganizama, usled prisusustva antimikrobnih vlakana konoplje. Oznake uzoraka na Petri šoljama date su u tabeli 6.15.

**Tabela 6.15** Oznake uzoraka TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje sa vezanim jonima srebra i prečnik zone inhibicije (mm) nakon 24 sata, prema testiranim mikroorganizmima: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans*

Uzorak	Oznake uzoraka na petri šoljama	Prečnik zone inhibicije (mm) nakon 24 h		
		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
KO + Ag <sup>+</sup>	1	1 - 1,5	1 - 1,5	1 - 1,5
KI <sub>4</sub> + Ag <sup>+</sup>	2	1 - 1,5	1,5	1 - 1,5
KII <sub>1</sub> + Ag <sup>+</sup>	3	2,5 - 3	2,5 - 3	2,5 - 3
KII <sub>2</sub> + Ag <sup>+</sup>	4	3	1	2,5 - 3
KII <sub>3</sub> + Ag <sup>+</sup>	5	2,5	1 - 1,5	3
KII <sub>4</sub> + Ag <sup>+</sup>	6	2,5 - 3	1 - 1,5	3
KIII <sub>1</sub> + Ag <sup>+</sup>	7	3,5 - 4	1 - 1,5	2,5 - 3
KIII <sub>3</sub> + Ag <sup>+</sup>	8	3	1 - 1,5	2,5 - 3
KIII <sub>4</sub> + Ag <sup>+</sup>	9	4	1,5 - 2	3 - 3,5
KIV <sub>1</sub> + Ag <sup>+</sup>	10	2,5 - 3	1	2
KIV <sub>3</sub> + Ag <sup>+</sup>	11	2	1	2,5 - 3
KIV <sub>4</sub> + Ag <sup>+</sup>	12	3	1	2



**Slika 6.56** Prikaz inhibicije rasta *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans* usled prisustva antimikrobnih vlakana konoplje



Prema gram (+) bakteriji *Staphylococcus aureus* najveću antibakterijsku aktivnost pokazali su uzorci koji sadrže 0,433 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze i 0,648 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze, respektivno i koji su označeni kao 7 (KIII<sub>1</sub>+Ag<sup>+</sup>) i 9 (KIII<sub>4</sub>+Ag<sup>+</sup>), dok je prema gram (-) bakteriji *E. coli*, najveću aktivnost pokazao uzorak 3 (KII<sub>1</sub>+Ag<sup>+</sup>). Za uzorak 3 (KII<sub>1</sub>+Ag<sup>+</sup>) količina sorbovanih jona srebra iznosi 0,262 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze. Prema gljivici *C. albicans* većina uzoraka pokazala je dobru antifungalnu aktivnost. Za uzorak 12 (KIV<sub>4</sub>+Ag<sup>+</sup>), za koji je karakteristično to što je sorbovao najveću količinu jona srebra (0,703 mmol Ag<sup>+</sup>/g celuloze), ni kod jednog testiranog mikroorganizma nije zabeležena maksimalna antimikrobna aktivnost. Dobijeni rezultati potvrđuju da ne postoji jasna veza između količine uvedenih jona srebra i antimikrobne aktivnosti, mada, uvedene količine jona srebra u TEMPO-oksidisana vlakna konoplje, u svim slučajevima pokazale su se dovoljne da razviju zadovoljavajuću antimikrobnu aktivnost. Uočena pojava, se i u ovom slučaju može objasniti tumačenjem koje su predložili Davis i Etris<sup>213</sup>, da srebro ne napada mikroorganizme direktno, već se ponaša kao katalitički agens i ne troši se u procesu suzbijanja rasta i uništavanja mikroba. Podsećamo, da jasna veza između količine uvedenih jona srebra i antimikrobne aktivnosti nije uočena ni kod vlakana pamuka i liocela sa vezanim jonima srebra. Razlog za dobijenje ovakvog rezultata, može biti jedan od mehanizama delovanja srebra, tj. destruktivna oksidacija, koju katalizuje srebro i koja je nezavisna od količine srebra<sup>213, 214, 215</sup>. O ostalim predloženim različitim mehanizama, po kojima srebro može da reaguje sa mikroorganizmima, detaljno je već bilo reči u poglavlju 6.1.9.

Dobijeni rezultati pokazuju da antimikrobna vlakna konoplje imaju izuzetno dobru antifungalnu aktivnost prema gljivici *Candida albicans*, takođe, veoma dobru antibakterijsku aktivnost prema bakteriji *Staphylococcus aureus*, a zadovoljavajuću antibakterijsku aktivnost prema bakteriji *Escherichia coli*.

Kod TEMPO-oksidisanih celuloznih vlakana, u svim slučajevima, vezana je veća količina jona srebra, u odnosu na nemodifikovane uzorke pamuka, liocela i konoplje. Modifikovana celulozna vlakna sa sorbovanim Ag<sup>+</sup> jonima mogu imati primenu u oblasti medicine, kao antimikrobna vlakna povećane biološke aktivnosti. Sva tri ispitana vlakna mogu efikasno da se koriste pri suzbijanju rasta i razmnožavanja bakterija: gram (+) *Staphylococcus aureus* i gram (-) *Escherichia coli*, kao i gljivice *Candida albicans*. Najbolju antimikrobnu aktivnost prema ispitanim mikroorganizmima pokazala su TEMPO-oksidisana vlakna konoplje sa vezanim jonima srebra.



## 7. Zaključak

U radu je predstavljen potencijal primene TEMPO-oksidacije na prirodna (pamuk, konoplja) i hemijska (liocel) celulozna vlakna. Na osnovu teorijskih razmatranja i rezultata eksperimentalnih istraživanja na karakterisanim celuloznim vlaknima, u okviru predstavljene doktorske disertacije, proistekli su sledeći zaključci:

- ✦ Primenom TEMPO-oksidacije na celulozna vlakna, došlo je do promena u njihovoj strukturi na molekulskom, nadmolekulskom i morfološkom nivou. Promene na molekulskom nivou odnose se na promene u vrsti i sadržaju funkcionalnih grupa celuloze kao i na promene molekulske mase celuloze, ali i generalno promene u hemijskom sastavu usled uklanjanja pratećih komponenti. Najveće promene u hemijskom sastavu, usled uklanjanja pratećih komponenti, pretrpela su oksidisana vlakna konoplje, za koja je karakterističan heterogeni sastav i visok sadržaj pratećih komponenti u polaznom uzorku. U zavisnosti od uslova izvođenja TEMPO-oksidacije procenat uklonjenog lignina iznosi od 18,26 % do 77,09 %, dok maksimalni procenat uklonjenih hemiceluloza iznosi 62,61 %.
- ✦ Gubitak mase TEMPO-oksidisanih celuloznih vlakana, kao mera agresivnosti tretmana, nastao je kao rezultat rastvaranja proizvoda oksidacije, tj. celuloznih molekula oksidisanih u velikom stepenu i/ili nekih niskomolekulskih proizvoda dobijenih usled procesa depolimerizacije celuloze. Kod oksidisanih vlakana pamuka, pri različitim uslovima oksidacije, zabeležene su vrednosti za gubitak mase od 1,85 % do 11,34 %. U odnosu na TEMPO-oksidisana vlakna pamuka, kod oksidisanih vlakana konoplje uglavnom su zabeležene veće vrednosti za gubitak mase (od 3,68 % do 20,99 %), što je posledica rastvaranja hemiceluloza i delimičnog uklanjanja lignina i ostalih nečistoća i prirodnih pigmenata koji su prisutni u vlaknima konoplje. Najveće vrednosti za gubitak mase (i do 26,27 %), ipak su zabeležene kod oksidisanih vlakana liocela, što je i očekivani rezultat s obzirom da liocel vlakna imaju manji stepen polimerizacije u odnosu na prirodna vlakna (550-600 nasuprot npr. kod pamuka 2000-3000), manji indeks kristalnosti (0,44 nasuprot  $\approx$  0,80), kao i manje kompleksnu nadmolekulsku i mikrostrukturu u odnosu na prirodna vlakna.
- ✦ Oksidacijom vlakana pamuka i liocela dolazi do smanjenja srednje masene vrednosti molekulskih masa ( $\overline{M}_w$ ) pri svim uslovima modifikovanja. Za modifikovana vlakna pamuka i liocela karakteristično je značajno smanjenje srednje masene vrednosti molekulskih masa u početnim vremenima modifikovanja, do 1 sat (do 76,86 kg/mol za pamuk i do 19,64 kg/mol za liocel), dok dalje modifikovanje dovodi do minimalnih promena srednje masene vrednosti molekulskih masa. Najveće smanjenje vrednosti  $\overline{M}_w$ , do čak 24 puta u odnosu na nemodifikovani uzorak, zabeleženo je pri modifikovanju vlakana pamuka sa najvećom koncentracijom NaClO u toku 4 sata modifikovanja (uzorak CIV<sub>4</sub>). Upravo za uzorak CIV<sub>4</sub> je karakteristično da su dobijene i najveće vrednosti za gubitak mase (11,34 %) i za sadržaj karboksilnih grupa (0,795 mmol/g celuloze). U slučaju vlakana liocela najveće smanjenje  $\overline{M}_w$  je zabeleženo kod uzorka LII<sub>4</sub> i dobijena vrednost je 7,13 puta manja u odnosu na  $\overline{M}_w$  nemodifikovanih vlakana liocela. Drastično smanjenje  $\overline{M}_w$  kod TEMPO-oksidisanih uzoraka je posledica oksidacije u alkalnim uslovima koji pogoduju odigravanju reakcije  $\beta$ -eliminacije na C-6 aldehidnom intermedijeru, i usled depolimerizacije koju uzrokuju aktivne grupe kao što su hidroksil radikali formirani *in situ* (od NaBrO i TEMPO radikala) u sporednoj reakciji.
- ✦ Na molekulskom nivou došlo je i do promene u vrsti funkcionalnih grupa, s obzirom da se u toku TEMPO-oksidacije C-6 primarne hidroksilne grupe celuloze konvertuju, preko CHO grupa, u karboksilne grupe, što omogućava uvođenje značajnih količina karbonilnih i

karboksilnih grupa u celulozna vlakna. Kod TEMPO-oksidisanih celuloznih vlakana zabeleženo je povećanje sadržaja karbonilnih grupa u odnosu na nemodifikovana vlakna, sa izuzetkom prirodnih celuloznih vlakana koja su oksidisana pomoću najmanje koncentracije modifikujućeg agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze). Uočeno smanjenje, najverovatnije, nastaje usled uklanjanja pratećih komponenti i rastvaranja oksidisanih celuloznih frakcija. Nakon dostizanja maksimalnog sadržaja karbonilnih grupa kod vlakana pamuka (0,321 mmol/g celuloze) i liocela (0,634 mmol/g celuloze) dolazi do postepenog smanjenja sadržaja karbonilnih grupa usled dalje konverzije karbonilnih u karboksilne grupe. Kod oksidisanih vlakana konoplje zabeležen je porast sadržaja CHO grupa, sa maksimalnim povećanjem sadržaja karbonilnih grupa 6,4 puta u odnosu na nemodifikovana vlakna. Dobijanje visokih vrednosti za sadržaj CHO grupa, čak i nakon 4 sata oksidacije, može se objasniti formiranjem intra- i intermolekulskih hemiacetalnih veza sa hidroksilnim grupama celuloze koje su, usled sternih smetnji, otpornije na dalju oksidaciju tj. na konverziju u karboksilne grupe.

- ✦ Rezultati dobijeni primenom CCOA/GPC metode pokazuju da su najveće količine uvedenih karbonilnih grupa (50,41 % - 63,25 %) kod TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka prisutne u frakcijama sa stepenom polimerizovanja većim od 200, koje su i najzastupljenije u oksidisanim vlaknima pamuka (71,27 % - 90,19 %), dok kod vlakana liocela, iako je najviše uvedenih grupa (36,28 % - 49,19 %) prisutno u niskomolekulskim frakcijama sa stepenom polimerizovanja manjim od 100, značajan udeo karbonilnih grupa (30,82 % - 47,06 %) je uveden u frakcije sa stepenom polimerizovanja od 200 do 2000. Povećanjem koncentracije modifikujućeg agensa, tokom procesa oksidacije bivaju zahvaćene i visokomolekulske frakcije, te kada je potrebno da se karbonilne grupe uvode u visokomolekulske frakcije, bolji efekat se postiže povećanjem koncentracije NaClO, nego produženjem vremena modifikovanja. Radi celovitijeg karakterisanja modifikovanih uzoraka, pored opisane metode, za određivanje sadržaja karbonilnih grupa primenjene su metoda Parks & Hebert-a i metoda za određivanje bakrovog broja. Sve tri primenjene metode dale su slične rezultate za sadržaj karbonilnih grupa. S obzirom na dobijenu dobru korelaciju primenjenih metoda, a imajući u vidu kompleksnost Parks & Hebert-ove i CCOA/GPC metode, za procenu efekta TEMPO-oksidacije celuloznih vlakana moguće je primenjivati mnogo bržu i jednostavniju metodu za određivanje bakrovog broja. Iako bakrov broj predstavlja zbirni parametar, a podaci ne mogu direktno da se povežu sa količinom određenih oksidacionih procesa, on predstavlja koristan parametar za kontrolu u brojnim industrijskim procesima.
- ✦ Poređenjem sadržaja uvedenih karboksilnih grupa kod TEMPO-oksidisanih vlakana konoplje, pamuka i liocela, može se videti da je, sa izuzetkom modifikovanja vlakana konoplje sa najmanjom koncentracijom oksidativnog agensa (0,30 mmol NaClO/g celuloze), u svim ostalim slučajevima, kod modifikovanih vlakana došlo do povećanja sadržaja karboksilnih grupa, u odnosu na sadržaj grupa kod nemodifikovanih vlakana. Maksimalni sadržaj uvedenih karboksilnih grupa u vlaknima konoplje, pamuka i liocela iznosi: 0,815; 0,795 i 0,693 mmol/g celuloze, respektivno. Međutim, uzimajući u obzir vrednosti za sadržaj karboksilnih grupa kod nemodifikovanih vlakana, sledi da je usled TEMPO-oksidacije najveće povećanje sadržaja karboksilnih grupa, tj. odnos  $\text{COOH}_{\text{max}}/\text{COOH}_{\text{nemod}}$ , dobijeno kod vlakana liocela (11,36 puta), zatim kod vlakana pamuka (8,16 puta), a najmanje kod vlakana konoplje (2,32 puta). Dobijeni rezultati potvrđuju da su liocel vlakna, kao regenerisana celulozna vlakna (celuloza II), pristupačnija reagensima i osetljivija na proces oksidacije u odnosu na vlakna prirodnog porekla (celuloza I). Većoj osetljivosti regenerisanih vlakana na proces TEMPO-oksidacije doprinosi manji indeks kristalnosti liocel vlakana u odnosu na vlakna pamuka i konoplje, kao i jednostavnija nadmolekulska i mikrostruktura vlakana liocela u odnosu na prirodna vlakna.

- ✦ Dobijeni rezultati za sadržaj i raspodelu uvedenih karboksilnih grupa u odnosu na raspodelu molekulskih masa, pokazali su da je kod oksidisanih vlakana pamuka i liocela, najveći udeo uvedenih funkcionalnih grupa prisutan u molekulskim frakcijama sa kraćim lancima. Najveća količina karboksilnih grupa uvodi se oksidacijom pomoću najvećih količina modifikujućeg agensa. U slučaju vlakana liocela oksidacijom sa 4,84 mmol NaClO/g celuloze, duže od 30 min, dolazi do uvođenja 62,63 % do 69,77 % karboksilnih grupa u najkraće lance (DP < 100). Kod vlakana pamuka, oksidacijom dužom od 1 sat, pomoću 9,67 mmol NaClO/g celuloze, najveći procenat karboksilnih grupa (od 65,15 % do 76,62 %) uvodi se u lance sa stepenom polimerizovanja manjim od 200. Za uzorke koji su oksidisani pri navedenim uslovima karakteristično je da najduži lanci (DP > 2000) nisu prisutni što potvrđuje da su primenjeni uslovi oksidacije isuviše rigorozni i ne treba ih primenjivati ako je potrebno da oksidisani uzorci zadrže vlaknastu strukturu. I u slučaju određivanja sadržaja karboksilnih grupa, radi potpunijeg karakterisanja uzoraka i što boljeg razumevanja procesa oksidacije, korišćene su različite metode (Ca-acetatna, potenciometrijska i FDAM/GPC metoda). Metode su dale slične rezultate u pogledu sadržaja karboksilnih grupa, dok je primena FDAM/GPC metode omogućila dobijanje raspodele uvedenih karboksilnih grupa u različitim frakcijama celuloze. Prednosti direktne potenciometrijske titracije su dobra reproduktivnost metode, dok Ca-acetatna metoda predstavlja prihvatljivu metodu u pogledu cene i pristupačnosti neophodne opreme za izvođenje metode. Naši rezultati su pokazali da kombinacija različitih metoda doprinosi boljem razumevanju, kako procesa TEMPO-oksidacije, tako i pristupačnosti, sadržaja i raspodele karboksilnih grupa u prirodnim i hemijskim celuloznim vlaknima.
- ◊ Zajedno sa uvođenjem karbonilnih i karboksilnih grupa u celulozu tokom TEMPO-oksidacije, u zavisnosti od uslova oksidacije, menja se i fibrilna struktura celuloznih vlakana. Promene u hemijskom sastavu celuloze, kristalnosti i strukturi pora, utiču na sorpcione karakteristike koje su okarakterisane sorpcijom vlage, sposobnošću zadržavanja vode i sorpcijom joda.
- ✦ U oksidisanim vlaknima pamuka i konoplje sorpcija vlage ima isti trend promene sa povećanjem koncentracije modifikujućeg agensa (NaClO) i vremena oksidacije, što je i očekivani rezultat s obzirom da oba vlakna pripadaju grupi prirodnih celuloznih vlakana. Dobijeni rezultati, generalno pokazuju povećanje sorpcije vlage kod TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka i konoplje u odnosu na nemođifikovane uzorke, što se može objasniti činjenicom da su karboksilne grupe uvedene upravo u amorfne oblasti celuloze, bez njihovog uvođenja unutar kristalnih područja vlakana. Kod vlakana konoplje uz uvođenje hidrofilnih karboksilnih grupa, uklanjanje hemiceluloza i lignina ima uticaj na sorpciju vlage, pri čemu je uklanjanje hemiceluloza u ovom slučaju dominantniji efekat u odnosu na uticaj uklonjenog lignina. Oksidacijom pri najrigoroznijim uslovima (4 h; 9,67 mmol NaClO/g celuloze) vrednost za sorpciju vlage dostiže maksimalnu vrednost 8,97 % (odnos  $w_{\text{mod}}/w_0 = 1,55$ ) za vlakna pamuka (uzorak CIV<sub>4</sub>), odnosno 8,45 % (odnos  $w_{\text{mod}}/w_0 = 1,16$ ) za vlakna konoplje (uzorak KIV<sub>4</sub>), kod kojih je određena i najveća količina uvedenih karboksilnih grupa. Liocel vlakna koja su oksidisana sa najmanjom koncentracijom modifikujućeg agensa (NaClO) pokazuju blago povećanje sorpcije vlage (9,59 % - 9,69 %) tokom 3 sata modifikovanja, dok dalje produžavanje oksidacije (do 4 sata) dovodi do naglog povećanja vrednosti sorpcije vlage (20,58 %). Najveće povećanje sorpcije vlage u poređenju sa nemođifikovanim liocel vlaknima (odnos  $w_{\text{mod}}/w_0 = 2,28$ ), dobijeno je u slučaju oksidacije vlakana tokom 4 sata pomoću 0,30 mmol NaClO/g celuloze. Pri rigoroznijim uslovima modifikovanja, tj. oksidacijom sa većim koncentracijama modifikujućeg agensa (NaClO), najpre dolazi do povećanja sorpcije vlage, koje se potom, sa produženjem vremena oksidacije, smanjuje. Uočena promena može se dovesti u vezu sa sličnim promenama u sadržaju hidrofilnih karboksilnih grupa. Sorpcija vlage oksidisanim liocel vlaknima je u opsegu od 9,59 % do 20,58 %.

- ✦ Povećanje sposobnosti zadržavanja vode TEMPO-oksidisanih vlakana nastaje usled uvođenja hidrofилnih karboksilnih grupa, promene kristalnosti, strukture pora i morfoloških promena (od fibrilne forme do kratkih fragmenata), a kod vlakana konoplje i usled uklanjanja hemiceluloza i lignina. Pri istim oksidacionim uslovima, sposobnost zadržavanja vode TEMPO-oksidisanih liocel vlakana (od 34,1 % do čak 335 %) uglavnom je veća od sposobnosti zadržavanja vode TEMPO-oksidisanih vlakana pamuka (od 21,55 % do 85,36 %). Ova pojava se može objasniti manjom kristalnošću, većom zapreminom pora i unutrašnjih oblasti vlakana liocela, u odnosu na pamučna vlakna, kao i izraženom fibrilacijom koja je tipična za oksidisana liocel vlakna. Kod oksidisanih vlakana konoplje, povećana sposobnost zadržavanja vode u odnosu na nemodifikovana vlakna, dobijena je samo pri oksidaciji sa većim koncentracijama modifikujućeg agensa (4,84 i 9,67 mmol NaClO/g celuloze). Pri navedenim uslovima sposobnost zadržavanja vode vlakana konoplje raste (do 125,41 %) uprkos povećanju indeksa kristalnosti, što ukazuje na dominantan uticaj uklanjanja lignina, uvođenja funkcionalnih grupa, kao i povećanja broja pora i mikropukotina. Smanjenjem sadržaja lignina uklanja se određen broj mikropora, ali u isto vreme dolazi i do pojave novih mikropukotina i promena u veličini zaostalih mikropora u strukturi lignina koji zaostaje u vlaknima konoplje, što se direktno može povezati sa povećanom sposobnosti zadržavanja vode. Vlakna konoplje oksidisana pri manjim koncentracijama NaClO pokazuju manju sposobnost zadržavanja vode u odnosu na nemodifikovana vlakna. Smanjenje sposobnosti zadržavanja vode može biti posledica uklanjanja hemiceluloza usled TEMPO-oksidacije, povećanja indeksa kristalnosti, koje je zabeleženo za ovu grupu uzoraka, i manje količine uvedenih karboksilnih grupa. Uklanjanjem hemiceluloza uklanjaju se lako dostupne hidrofилne komponente koje su sposobne da sorbuju vodu, površina vlakana postaje glatka i ujedno dolazi i do promena i reorganizovanja u fibrilnoj strukturi vlakana.
- ✦ Uvođenje karbonilnih i karboksilnih grupa u toku oksidativnog tretmana celuloze, kao i rastvaranje oksidisanih pristupačnih celuloznih frakcija, uticale su na smanjenje vrednosti jodnog broja za TEMPO-oksidisana vlakna pamuka (od 35,5 do 53,6), liocela (od 135,9 do 158,4) i konoplje (11,95 do 56,82). Smanjenje vrednosti za sorpciju joda oksidisanih vlakana konoplje može se povezati i sa uklanjanjem lignina iz srednje lamele i prostornim preuređenjem fibrila, što je verovatno uticalo na strukturne promene u pravcu povećanja sadržaja kristalnih oblasti. Niže vrednosti za jodni broj, kao i pomenuto rastvaranje, pokazuju da se oksidacija odigrava u pristupačnim i/ili neuređenim oblastima TEMPO-oksidisanih celuloznih uzoraka.
- ✦ S obzirom da se sorpcija joda odigrava upravo u amorfnim oblastima, jodni broj može da se koristi za ocenu promene nadmolekulske strukture (odnos amorfnih i kristalnih područja). Za TEMPO-oksidisana vlakna konoplje kristalnost se povećava i menja u opsegu do 86,2-97,1 %, u odnosu na 80,3 % kod nemodifikovanih vlakana. U toku TEMPO-oksidacije pamuka kristalnost se povećava i menja u opsegu od 86,9 % za nemodifikovana pamučna vlakna, do 87,0-91,9 %, dok se kod liocel vlakana indeks kristalnosti lagano povećava od 60,07 % za nemodifikovana vlakna do 61,5-67,0 %, kod oksidisanih liocel vlakana. Dobijeno povećanje indeksa kristalnosti za TEMPO-oksidisana vlakna konoplje, kao i kod oksidisanih vlakana pamuka i liocela, nastaje usled delimičnog gubitka neuređenih (amorfnih) oblasti, u toku procesa oksidacije i ispiranja vlakana, usled povećanja njihove rastvorljivosti u vodi.
- ✦ Uvođenje karbonilnih i karboksilnih grupa i promene fibrilne strukture celuloznih vlakana usled TEMPO-oksidacije značajno utiču na promene geometrijskih i mehaničkih karakteristika oksidisanih vlakana. Za razliku od oksidisanih vlakana pamuka i liocela, gde je promena finoće minimalna (od 1,32 dtex do 1,28 dtex kod pamuka i od 1,30 dtex do 1,21 dtex kod liocela), kod vlakana konoplje dolazi do znatnog profinjavanja i elementarizacije vlakana. Finoća nemodifikovanih vlakana konoplje je 22,5 tex, dok se kod modifikovanih vlakana vrednosti za

finoću kreću od 21,1 do 13,6 tex. Uklanjanjem hemiceluloza i lignina kod vlakana konoplje, dolazi do profinjavanja vlakana i smanjenja njihove krutosti, čime su poboljšana dva osnovna nedostatka vlakana konoplje. Promena finoće vlakana nastala nakon TEMPO-oksidacije zajedno sa strukturnim promenama ima značajan uticaj i na njihovu prekidnu jačinu. Kod svih modifikovanih celuloznih vlakana zabeleženo je smanjenje prekidne jačine usled oksido-destruktivnih procesa koji dovode do smanjenja stepena polimerizovanja, a samim tim i smanjenja prekidne jačine vlakana. Pri istim uslovima modifikovanja, veće smanjenje prekidne jačine kod vlakana liocela, u odnosu na prekidnu jačinu oksidisanih vlakana pamuka i konoplje, potvrđuje veću osetljivost hemijskih celuloznih vlakana na proces TEMPO-oksidacije u odnosu na modifikovana prirodna celulozna vlakna. Oksidaciju pri rigoroznim uslovima najbolje podnose vlakna konoplje, dok se kod oksidisanih vlakana pamuka dobijaju sitna vlakna (CII<sub>4</sub>, CIII<sub>2-4</sub>, CIV<sub>2-4</sub>), a kod uzoraka liocela LIII<sub>2</sub> i LIII<sub>4</sub> dobijen je čvrst, kompaktni ostatak. Nastalo smanjenje prekidne jačine oksidisanih vlakana nema negativan uticaj na mogućnost korišćenja vlakana i njihove upotrebne vrednosti, s tim što, kada oksidisana vlakna treba da imaju vlaknastu strukturu, oksidaciju je potrebno izvoditi pri blažim uslovima.

- ⊕ Uvedene karboksilne grupe u TEMPO-oksidisanim vlaknima predstavljaju mesta na kojima je moguće dalje odigravanje hemijskih reakcija, tj. moguća je jednostavna zamena vodonikovih atoma sa drugim katjonima. U ovom radu rađena je sorpcija jona srebra TEMPO-oksidisanim celuloznim vlaknima, koje je odabrano u cilju postizanja antimikrobnih svojstava oksidisanih vlakana, što ih čini veoma pogodnim za dobijanje bioaktivnih i medicinskih vlakana. Povećanje količine sorbovanih jona srebra TEMPO-oksidisanim vlaknima, u odnosu na količine sorbovanih jona srebra nemodifikovanim vlaknima (pamuk: 0,240, liocel: 0,014 i konoplja: 0,074 mmol/g celuloze), zabeleženo je kod svih modifikovanih vlakana pamuka (0,102-0,806 mmol/g celuloze), liocela (0,018-0,809 mmol/g celuloze) i konoplje (0,127-0,703 mmol/g celuloze), s tim što se kod vlakana konoplje uočava najveća pravilnost povećanja količine sorbovanih jona srebra u odnosu na vlakna pamuka i liocela. Rezultati pokazuju da na sorpciju jona srebra, pored uvedenih karboksilnih grupa, uticaj imaju i ostale promene uzrokovane TEMPO-oksidacijom.
- ⊕ Antimikrobna aktivnost je ispitana *in vitro* i dokazana prema mikroorganizmima: gram (+) *Staphylococcus aureus*, gram (-) *Escherichia coli* i gljivici *Candida albicans*. Dobijeni rezultati potvrđuju da ne postoji jasna veza između količine uvedenih jona srebra i antimikrobne aktivnosti, mada, uvedene količine jona srebra (0,014-0,809 mmol/g celuloze) u TEMPO-oksidisana vlakna, u svim slučajevima dovoljne su da razviju zadovoljavajuću antimikrobnu aktivnost, tako da sva tri ispitana vlakna mogu efikasno da se koriste pri suzbijanju rasta i razmnožavanja ispitanih mikroorganizama. Najbolju antimikrobnu aktivnost prema ispitanim mikroorganizmima pokazala su TEMPO-oksidisana vlakna konoplje sa vezanim jonima srebra.
- ⊕ Dobijeni rezultati ukazuju na efikasnu mogućnost primene selektivne TEMPO-oksidacije u cilju dobijanja oksiceluloze, koja predstavlja polaznu osnovu za dobijanje širokog spektra vlakana specijalne namene. Visokofunkcionalna celuloza sa specijalnim svojstvima može da se upotrebljava kao finalni proizvod ili da se koristi kao polazni materijal za dobijanje širokog spektra proizvoda, npr. separacionih filtera, raznih vrsta zavoja, podloga za rast tkiva u inženjeringu ćelije i tkiva i mnogih drugih proizvoda.



## 8. Literatura

- <sup>1</sup> T. Kondo, *Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives*, in Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, ed. S. Dumitriu, Marsel Dekker, New York, **2005**
- <sup>2</sup> A. Payen, *Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux*; Comptes Rendus, **1838**, 7, 1052-1125.
- <sup>3</sup> R. S. Jovanović, Edicija: *Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, II Celulozna prirodna i hemijska vlakna*, Građevinska knjiga, Beograd, **1989**
- <sup>4</sup> D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1, Fundamentals and Analytical Methods*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**
- <sup>5</sup> O. Stojanović, N. Stojanović, *Hemija ugljenih hidrata*, TMF, Beograd, **1979**
- <sup>6</sup> T. Heinze, T. Liebert, *Unconventional Methods in Cellulose Functionalization*, Progress in Polymer Science, **2001**, 26, 1689-1762
- <sup>7</sup> A. C. O'Sullivan, *The Structure Slowly Unravels*, Cellulose, **1997**, 4, 173-207
- <sup>8</sup> F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru, *Solid-state <sup>13</sup>C-NMR Study of Conformations of Oligosaccharides and Cellulose- Conformation of CH<sub>2</sub>OH Groups About the Exocyclic C-C Bond*, Polymer Bulletin, **1983**, 10, 357-361
- <sup>9</sup> T. Kondo, C. Sawatari, *A Fourier Transform Infra-red Spectroscopic Analysis of the Character of Hydrogen Bonds in Amorphous Cellulose*, Polymer, **1996**, 37, 393-399
- <sup>10</sup> T. Kondo, E. Togawa, R. M. Brown, *Nematic Ordered Cellulose: A Concept of Glucan Chain Association*, Biomacromolecules, **2001**, 2, 1324-1330
- <sup>11</sup> R. H. Atalla, D. L. VanderHart, *Native cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms*, American Association for the Advancement of Science, **1984**, 223, 283-285
- <sup>12</sup> A. Isogai, *Allomorphs of Cellulose and Other Polysaccharides*, in Cellulosic Polymers, Blends and Composites, eds. R. D. Gilbert, Care Hauser Verlag, Munich - Vienna - New York, **1994**, 1-19
- <sup>13</sup> H. Chanzy, K. Imada, R. Vuong, *Electron Diffraction from the Primary Wall of Cotton Fibers*, Protoplasma, **1978**, 94, 299-306
- <sup>14</sup> H. Chanzy, K. Imada, A. Mollard,; R. Vuong, F. Barnoud, *Crystallographic Aspects of Sub-elementary Cellulose Fibrils Occurring in the Wall of Rose Cells Cultured in Vitro*, Protoplasma, **1979**, 100, 303-316
- <sup>15</sup> S. Nishikawa, S. Ono, *Transmission of X-rays through Fibrous, Lamellar and Granular Substances*, Mathematico-Physical Society Tokyo, **1913**, 7, 13-138
- <sup>16</sup> H. Ambrohn, *Über das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung*, I i II Kolloid-Z, **1916**, 18, 90 - 97 i 273-281
- <sup>17</sup> O. L. Sponsler, W. H. Dore, *Colloid Symposium Monograph*, **1926**, 126, 174-265,
- <sup>18</sup> K. H. Meyer, H. Mark, *Über den Bau des krystallisierten Anteils der Cellulose*, Ber, **1928**, 61, 593-614.
- <sup>19</sup> K. H. Meyer, L. Misch, *Position des atomes dans le nouveau module spatial de la cellulose*, Helvetica Chimica Acta, **1937**, 20, 232-244
- <sup>20</sup> A. Sarko, R. Muggli, *Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides: III. Valonia Cellulose and Cellulose II*, Macromolecules, **1974**, 7, 486-494
- <sup>21</sup> F. Horri, *Structure of Cellulose: Recent Developments and its Characterization*, in Wood and Cellulosic Chemistry, second edition, eds. N. S. David, N. Shiraiishi, Marcel Dekker, Kyoto, **2001**
- <sup>22</sup> G. Honjo, M. Watanabe, *Examination of Cellulose Fibre by the Low-temperature Specimen Method of Electron Diffraction and Electron Microscopy*, Nature, **1958**, 181, 326-328
- <sup>23</sup> P. S. Belton, S. F. Tanner, N. Cartier, H. Chanzy, *High Resolution Solid State <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy of Tunicin, an Animal Cellulose*, Macromolecules, **1989**, 22, 1615-1617

- <sup>24</sup> J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, *Electron Diffraction Study on the Two Crystalline Phases Occurring in Native Cellulose From an Algal Cell Wall*, *Macromolecules*, **1991**, 24, 4168-4175
- <sup>25</sup> Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy, *Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I $\beta$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction*, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 9074-9082
- <sup>26</sup> Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan, *Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose Ia from Synchrotron x-ray and Neutron Fiber Diffraction*, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 16300-16306
- <sup>27</sup> Y. Marechal, H. Chanzy, *The Hydrogen Bond Network in I $\beta$  Cellulose as Observed by Infrared Spectrometry*, *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 523, 183-196
- <sup>28</sup> S. Pérez, K. Mazeau, *Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses*, in *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, ed. S. Dumitriu, Marcel Dekker, New York, **2005**
- <sup>29</sup> K. R. Andress, *The X-ray Diagram of Mercerized Cellulose*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie B*, **1929**, 4, 190-201
- <sup>30</sup> A. U. Ahmed, U. Ahmed, J. Aslam, N. M. Butt, Q. H. Khan, M. A. Atta, *Neutron Diffraction and Studies of the Unit Cell of Cellulose II*, *Journal of Polymer Science. Sec. Polymer Letters*, **1976**, 14, 561-564
- <sup>31</sup> F. J. Kolpak, J. Blackwell, *Determination of the Structure of Cellulose II*, *Macromolecules*, **1976**, 9, 273-278
- <sup>32</sup> A. J. Stipanovich, A. Sarko, *Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides: 6. Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose II*, *Macromolecules*, **1976**, 9, 851-857
- <sup>33</sup> P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, *The X-ray Structure of Mercerized Cellulose II at 1 Å Resolution*, *Biomacromolecules*, **2001**, 2, 410-416
- <sup>34</sup> J. Hayashi, A. Sufoka, J. Ohkita, S. Watanabe, *The Conformation of Existences of Cellulose III<sub>1</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub> and IV<sub>2</sub> by the X-ray Method*, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **1975**, 13, 23-27
- <sup>35</sup> H. A. Krässig, *Cellulose - Structure, Accessibility and Reactivity*, Gordon and Breach Science Publishers, Yverdon, **1993**
- <sup>36</sup> L. M. J. Kroon-Batenburg, J. Kroon, M. G. Northolt, *Chain Modulus and Intramolecular Hydrogen Bonding in Native and Regenerated Cellulose Fibres*, *Polymer Communications*, **1986**, 27, 290-292
- <sup>37</sup> P. Zugenmaier, *Conformation and Packing of Various Crystalline Cellulose Fiber*, *Progress in Polymer Science*, **2001**, 26, 1341-1417
- <sup>38</sup> A. Sarko, J. Southwick, J. Hayashi, *Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides: 7. Crystal Structure of Cellulose III, and its Relationship to Other Cellulose Polymorphs*, *Macromolecules*, **1976**, 9, 857-863
- <sup>39</sup> E. S. Gardiner, A. Sarko, *Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides: 16. The Crystal Structures of Cellulose IV<sub>1</sub> and IV<sub>II</sub>*, *Canadian Journal of Chemistry*, **1985**, 63, 173 - 180
- <sup>40</sup> B. G. Rånby, *Über die Feinstruktur der nativen Cellulosefasern*, *Die Makromolekulare Chemie*, **1954**, 13, 40-52
- <sup>41</sup> L. Berglund, *Cellulose-Based Nanocomposites*, in *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, eds. A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton, **2005**
- <sup>42</sup> [www.unctad.org/infocomm/anglais/cotton/characteristics.htm](http://www.unctad.org/infocomm/anglais/cotton/characteristics.htm), 12. 05. **2007**
- <sup>43</sup> E. G. Cutter, *Plant anatomy*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, Boston, **1978**
- <sup>44</sup> <http://www.unctad.org/infocomm/anglais/cotton/crop.htm>, 12. 05. **2007**
- <sup>45</sup> <http://www.cottonsjourney.com/Storyofcotton/print.asp>, 12. 05. **2007**
- <sup>46</sup> P. J. Wakelyn i grupa autora, *Cotton Fiber Chemistry and Technology*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2007**

- <sup>47</sup> <http://www.swicofil.com/products/001cotton.html>, 12. 05. **2007**
- <sup>48</sup> P. J. Wakelyn i grupa autora, *Cotton Fibers*, in Handbook of Fiber Chemistry: Third Edition, eds. Menachem Lewin, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2007**
- <sup>49</sup> K. C. Satinderjeet, PhD thesis: *Microscopy And Surface Chemical Investigations of Dyed Cellulose Textiles*, University of Nottingham, Nottingham, **2006**
- <sup>50</sup> F. G. Goldwaith, J. D. Guthrie, in: *Matthew's Textile Fibers*, ed. H. R. Mauersberger, Wiley Interscience, New York, **1954**
- <sup>51</sup> J. M. Maxwell, S. G. Gordon, M. G. Huson, *Internal Structure of Mature and Immature Cotton Fibers Revealed by Scanning probe Microscopy*, Textile Research Journal, **2003**, 73, 1005 - 1012
- <sup>52</sup> N. Rjiba, M. Nardin, J.-Y. Dréan, R. Frydrych, *A Study of the Surface Properties of Cotton Fibers by Inverse Gas Chromatography*, Journal of Colloid and Interface Science, **2007**, 314, 373-380
- <sup>53</sup> <http://www.unctad.org/infocomm/anglais/cotton/quality.htm>, 12. 05. **2007**
- <sup>54</sup> T. Topalović, PhD thesis: *Catalytic Bleaching of Cotton: Molecular and Macroscopic Aspects*, University of Twente, Enschede, **2007**
- <sup>55</sup> C. Xiaoliang, A. C. Timothy, Q. R. Kearny, J. B. Price, M. D. Watson, *Measuring the Short Fiber Content of Cotton*, Textile Research Journal, **2003**, 73, 891-895
- <sup>56</sup> <http://www.unctad.org/infocomm/anglais/cotton/uses.htm>, 12. 05. **2007**
- <sup>57</sup> X. Lu, R. C. Clarke, *The Cultivation and Use of Hemp (Cannabis sativa L.) in Ancient China*, Journal of the International Hemp Association, **1995**, 2, 26-32
- <sup>58</sup> R. Robinson, *Velika knjiga o konoplji*, Samozaložba, ed. A. Urbančič, Ljubljana, **2000**
- <sup>59</sup> M. Kostić, P. Škundrić, S. Milosavljević, *Povratak konoplje*, Tekstilna industrija, **2003**, broj 1 - 2, 9-16
- <sup>60</sup> J. Kišgeci, *Konoplji hvala*, Nolit - Beograd, NIP - Novi Sad, **1994**
- <sup>61</sup> S. Milosavljević i grupa autora, *Konoplja – sirovina budućnosti, monografija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, **2004**
- <sup>62</sup> R. Jovanović, *Struktura i svojstva vlakana*, TMF, Beograd, **1981**
- <sup>63</sup> M. A. N. Abd-Allah, L. H. Mohammad, *Ion Exchange Properties of Carboxylated Bagasse*, Journal of Applied Polymer Science, **2006**, 102, 1399-1404
- <sup>64</sup> H. M. Wang, R. Postle, R. W. Kessler, *Removing Pectin and Lignin During Chemical Processing of Hemp for Textile Applications*, Textile Research Journal, **2003**, 73, 664 - 669
- <sup>65</sup> A. Thygesen, PhD Thesis: *Properties of Hemp Fibre Polymer Composites - An Optimization of Fibre Properties Using Novel Defibrillation Methods and Fibre Characterization*, Riso National Laboratory - Roskilde, The Royal Agricultural and Veterinary University of Denmark, Copenhagen, **2006**
- <sup>66</sup> B. Pejić, M. Kostić, P. Škundrić, *Uticaoj modifikovanja vlakana konoplje natrijum-hidroksidom na njihov hemijski sastav i sorpciona svojstva*, Tekstilna industrija, **2003**, broj 11-12, 15-20
- <sup>67</sup> B. Pejić, Doktorska disertacija: *Uticaoj različitih faktora fizičko - hemijskog modifikovanja na strukturu i svojstva vlakana konoplje*, TMF, Beograd, **2009**
- <sup>68</sup> J. Biagiotti, D. Puglia, J. M. Kenny, *A Review on Natural Fiber Based Composites Part I: Structure, Processing and Properties of Vegetable Fibres*, Journal of Natural Fibers, **2004**, 1, 37-68
- <sup>69</sup> T. Ishii, K. Shimizu: *Chemistry of Cell Wall Polysaccharides*, in Wood and Cellulosic Chemistry, second edition, eds. D. N.-S. Hon, N. Shiraishi, Marcel Dekker, New York – Basel, **2001**
- <sup>70</sup> A. Sakakibara, Y. Sano: *Chemistry of Lignin*, in Wood and Cellulosic Chemistry, second edition, eds. D. N. - S. Hon, N. Shiraishi, Marcel Dekker, New York - Basel, **2001**
- <sup>71</sup> P. Lend'el, Sh. Morvai, *Khimiya i tekhnologiya tsellyuloznogo proizvodstva*, Lesnaya promyshlennost', Moskva, **1978**
- <sup>72</sup> *Lignin and its Properties*, Dialogue /Newsletters, July **2001**, 9, Number 1
- <sup>73</sup> R. Kozłowski, S. Manys, *The future of Man-made Fibres*, Textile Asia, **1996**, 27, 66-70



- <sup>74</sup> A. Bismarck, S. Mishra, T. Lampke: *Plant Fibers as Reinforcement for Green Composites*, in Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites, eds. A.K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2005**
- <sup>75</sup> V. B. Gupta, V. K. Kothari, *Manufactured Fibre Technology*, Indian Institute of Technology, India, **1997**, 508-513
- <sup>76</sup> H. Zhang, H. Shao, X. Hu, *Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Lyocell Fibers*, Published online in Wiley Inter Science, **2005**, (www.interscience.wiley.com)
- <sup>77</sup> Z. Lewandowski, *Surface active Agents in the Process of Cellulose Fibres Preparation by NMMO Method*, Cellulosic Man-made Fibres in the new Millennium, Viscose Chemistry's Seminar, Stenungsund, June, **2000**
- <sup>78</sup> M. Kostic, Magistarski rad: *Prilog proučavanju mogućnosti dobijanja hemijskih celuloznih vlakana nekonvencionalnim postupcima*, TMF, Beograd, **1993**
- <sup>79</sup> H-J. Koslowski, *Production of lyocell fibers in Western Europe*, Man-made Fiber Year Book **1997**, 9, 4
- <sup>80</sup> H. P. Fink, P. Weigel, H. J. Purz, J. Ganster, *Structure Formation of Regenerated Cellulose Materials from NMMO-solutions*, Progress in Polymer Science, **2001**, 26, 1473-1524
- <sup>81</sup> R. Dubé, H. Blackwell, *Proceeding of the International Dissolving and Speciality Pulps Conference*, Tappi press, Boston, **1983**, 111-119
- <sup>82</sup> H. Chanzy, M. Paillet, R. Hagege, *Spinning of Cellulose From N-methyl morpholine N-Oxide in the Presence of Additives*, Polymer, **1990**, 31, 400-405
- <sup>83</sup> S. Janjić, Doktorska disertacija: *Prilog proučavanju dobijanja hemijskih dvokomponentnih vlakana specijalnih svojstava na bazi polisaharida*, TMF, Beograd, **2010**
- <sup>84</sup> J. Lenz, J. Schurz, D. Eichinger, *Properties and Structure of Lyocell and Viscose Types Fibres in the Swollen State*, Lenzinger Berichte, **1994**, 74, 19-25
- <sup>85</sup> W. Albrecht, M. Reintjes, B. Wulfhorst, *Nonwovens Applications of Lyocell Fibers*, Chemical Fibers International, **1997**, 47, 290-328
- <sup>86</sup> R. Kotek, *Regenerated Cellulose Fibers* in Handbook of Fiber Chemistry, Third Edition, ed. M. Lewin, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, **2007**
- <sup>87</sup> H. - P. Fink, E. Walenta, *X-ray Diffraction Investigations of Cellulose Supramolecular Structure at Processing*, Das Papier, **1994**, 48, 739-748
- <sup>88</sup> C. Woodings, *Regenerated Cellulose Fibres*, The Textile Institute, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2001**, 62-87
- <sup>89</sup> D. Klemm, B. Heublein, H. - P. Fink, A. Bohn, *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*, Angewandte Chemie, **2005**, 44, 3358-3393
- <sup>90</sup> J. Einfeldt, D. Meissner, A. Kwasniewski, *Polymerdynamics of Cellulose and Other Polysaccharides in Solid State-Secondary Dielectric Relaxation Processes*, Progress in Polymer Science, **2001**, 26, 1419-1472
- <sup>91</sup> E. Sjostrom, *Wood Chemistr -Fundamental and Applications*, ed. Academic Press, London, **1981**
- <sup>92</sup> B. Philipp, H. Schleicher, W. Wagenknecht, *Nichtwässrige Celluloselösungen-Herstellung, Eigenschaften, und Anwendung*, Cellulose Chemistry and Technology, **1978**, 12, 529-552
- <sup>93</sup> J. Schurz, *Cellulose Solutions of the Network Type: Characterization and Properties*, Cellulose Chemistry and Technology, **1977**, 11, 3-28
- <sup>94</sup> H. Sobue, H. Kiessig, K. Hess, *The System: Cellulose–Sodium Hydroxide–Water in Relation to the Temperature*, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, **1939**, B 43, 309-328
- <sup>95</sup> S. P. Mishra, *A text Book Of Fibre Science and Technology*, New Age International, 2000, New Delhi, Reprint: **2005**
- <sup>96</sup> E. M. Mogilevskiy i grupa autora, *Nauchno - issledovatel'skie trudy VNIIVa*, Moskva, **1955**, 2, 43-47

- <sup>97</sup> R. L. Stilwell, M. G. Marks, L. Saferstein, D. M. Wiseman, *Oxidized Cellulose: Chemistry, Processing and Medical Application*, in Handbook of Biodegradable Polymers, eds. A. Dombs, J. Kostand, D. Wiseman, Harwood Academic Publishers, Amsterdam, **1997**, 291-306
- <sup>98</sup> A. Isogai, *Chemical Modification of Cellulose*, in Wood and Cellulosic Chemistry, second edition, eds. David N.-S. Hon, Nobuo Shiraishi, Marcel Dekker, New York - Basel, Inc., **2001**
- <sup>99</sup> A. Meller, *The Chemical Constitution of Oxidized Celluloses*, Reviews of Pure and Applied Chemistry, **1956**, 6, 40-60
- <sup>100</sup> E. L. Jackson, C. S. Hudson, *Application of the Cleavage Type of Oxidation by Periodic Acid to Starch and Cellulose*, Journal of the American Chemical Society, **1937**, 59, 2049-2050
- <sup>101</sup> E. Yackel, W. Kenyon, *The Oxidation of Cellulose by Nitrogen dioxide*, Journal of the American Chemical Society, **1942**, 64, 121-127
- <sup>102</sup> A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Highly Selective Nitroxyl Radical-Mediated Oxidation of Primary Alcohol Groups in Water-Soluble Glucans*, Carbohydrate Research, **1995**, 269, 89-98
- <sup>103</sup> P. L. Bragd, van H. Bekkum, A. C. Besemer, *TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: Survey of Methods and Applications*, Topics in Catalysis, **2004**, 27, 49-66
- <sup>104</sup> O. L. Lebedev, S. N. Kazarnovskii, Zhurnal Obshchei Khimii/Russian Journal of General Chemistry, **1960**, 30, 1631-1635
- <sup>105</sup> A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *On the Use of Stable Organic Nitroxyl Radicals for the Oxidation of Primary and Secondary Alcohols*, Synthesis, **1996**, 10, 1153-1174
- <sup>106</sup> H. G. Aurich, in: *Nitrones, Nitronates and Nitroxides*, eds. S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons Ltd, New York, **1989**
- <sup>107</sup> E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, *Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals I*, Synthesis, **1971**, 4, 190 - 202
- <sup>108</sup> G. Sosnovsky, K. Konieczny, *Preparation of Triacetoneamine (4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine), An Improved Method*, Synthesis, **1976**, 2, 735-736
- <sup>109</sup> C. Nerl, L. Vecchio, EP Patent 00488403 A2, **1992**
- <sup>110</sup> E. G. Rozantsev and M.B. Neiman, *Organic Radical Reactions Involving No Free Valence*, Tetrahedron, **1964**, 20, 131-137
- <sup>111</sup> E. J. Rauckman, G. M. Rosen, M. B. Abou-Donia, *Synthesis of a Useful Spin Labeled Probe, 1-oxyl-4-carboxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine*, Journal of Organic Chemistry, **1976**, 41, 564-565
- <sup>112</sup> R. D. Kornberg, H. M. McConnell, *Inside-Outside Transitions of Phospholipids in Vesicle Membranes*, Biochemistry, **1971**, 10, 1111-1120
- <sup>113</sup> G. C. Roberts, J. Hannah, O. Jardetsky, *Noncovalent Binding of a Spin-Labeled Inhibitor to Ribonuclease*, Science, **1969**, 165, 504-506
- <sup>114</sup> J. F. W. Keana, *Newer Aspects of the Synthesis and Chemistry of Nitroxide Spin Labels*, Chemical Reviews, **1978**, 78, 37-64
- <sup>115</sup> A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, in: *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, London, **1968**
- <sup>116</sup> M. G. Banwell, V. S. Bridges, J. R. Dupuche, S. L. Richards, J.M. Walter, *Oxidation of vic-Diols to  $\alpha$ -Dicarbonyl Compounds Using the Oxoammonium Salt Derived from 4-Acetamido-TEMPO and p-Toluenesulfonic Acid*, Journal of Organic Chemistry, **1994**, 59, 6338-6343
- <sup>117</sup> J. M. Bobbit, C. L. Flores, *Organic Nitrosonium Salts as Oxidants in Organic Chemistry*, Heterocycles, **1988**, 27, 509-533
- <sup>118</sup> P. L. Bragd, A. C. Besemer, Herman van Bekkum, *Selective Oxidation of Carbohydrates by 4-AcNH-TEMPO/peracid System*, Carbohydrate Polymers, **2002**, 49, 397-406
- <sup>119</sup> V. A. Golubev, E. G. Rozantsev, M. B. Neiman, *Some reactions of free iminoxyl radicals with the participation of the unpaired electron*, Russian Chemical Bulletin, **1965**, 14, 1898-1904

- <sup>120</sup> H. Hunter, J. S. Racok, A. W. Rey, Y. Z. Ponce, *Facile Synthesis of (+)- and (-)-Shikimic Acid with Asymmetric Deuterium Labeling, Using Tricarbonyliron as a Lateral Control Group*, Journal of Organic Chemistry, **1988**, 53, 278-281
- <sup>121</sup> W. Adam, C. S. Saha-Moller, P. A. Ganeshpure, *Synthetic Applications of Nonmetal Catalysts for Homogeneous Oxidations*, Chemical Reviews, **2001**, 101, 3499-3548
- <sup>122</sup> Z. Ma, Q. Huang, J.M. Bobbit, *Oxoammonium salts. 5. A new synthesis of hindered piperidines leading to unsymmetrical TEMPO-type nitroxides. Synthesis and enantioselective oxidations with chiral nitroxides and chiral oxoammonium salts*, Journal of Organic Chemistry, **1993**, 58, 4837-4843
- <sup>123</sup> M. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Takata, T. Endo, *Application of Redox System Based on Nitroxides to Organic Synthesis*, Pure and Applied Chemistry, **1990**, 62, 217-222
- <sup>124</sup> T. Miyazawa, T. Endo, *Oxidation of Diols with Oxoammonium Salts*, Journal of Organic Chemistry, **1985**, 50, 3930-3931
- <sup>125</sup> J. A. Cella, J. A. Kelly, E. F. Kenehan, *Nitroxide-Catalyzed Oxidation of Alcohols Using m-Chloroperbenzoic Acid, New Method*, Journal of Organic Chemistry, **1975**, 40, 1860-1862
- <sup>126</sup> B. Ganem, *Biological Spin Labels as Organic Reagents. Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds Using Nitroxyls*, Journal of Organic Chemistry, **1975**, 40, 1998-2000
- <sup>127</sup> V. A. Golubev, V. D. Sen, I. V. Kulyk, A. L. Aleksandrov, *Mechanism of the Oxygen Disproportionation of Dtert-Alkylnitroxyl Radicals*, Russian Chemical Bulletin, **1975**, 24, 2119-2126
- <sup>128</sup> M. F. Semmelhack, C. S. Chou, D. A. Cortes, *Nitroxyl-mediated Electrooxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*, Journal of the American Chemical Society, **1983**, 105, 4492-4494
- <sup>129</sup> Z. Ma, J. M. Bobbit, *Organic Oxoammonium Salts. 3. A New Convenient Method for the Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*, Journal of Organic Chemistry, **1991**, 56, 6110-6114
- <sup>130</sup> M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortes, *Mechanism of the Oxidation of Alcohols by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine Nitrosonium Cation*, Tetrahedron Letters, **1986**, 27, 1119-1122
- <sup>131</sup> A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Selective Oxidation of Primary Alcohols Mediated by Nitroxyl Radical in Aqueous Solution*, Kinetics and Mechanism, Tetrahedron, **1995**, 51, 8023-8032
- <sup>132</sup> A. De Mico, R. Margarita, L. Parlanti, A. Vescovi, G. Piancatelli, A. Versatile, *Highly Selective Hypervalent Iodine (III)/2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy-Mediated Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds*, Journal of Organic Chemistry, **1997**, 62, 6974-6977
- <sup>133</sup> B. Betzemeier, M. Cavazzini, S. Quici, P. Knochel, *Copper-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols under Fluorous Biphasic Conditions*, Tetrahedron Letters, **2000**, 41, 4343-4346
- <sup>134</sup> C. Bolm, A. S. Magnus, J. P. Hildebrand, *Catalytic Synthesis of Aldehydes and Ketones Under Mild Conditions Using TEMPO/Oxone*, Organic Letters, **2000**, 2, 1173-1175
- <sup>135</sup> W. A. Herrmann, J. P. Zoller, R. W. Fischer, *The Selective Catalytic Oxidation of Terminal Alcohols: a Novel Four-Component System with MTO as Catalyst*, Journal of Organometallic Chemistry, **1999**, 579, 404-407
- <sup>136</sup> M. Lei, R. Hu, Y. Wang, *Mild and Selective Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones Using NaIO<sub>4</sub>/TEMPO/NaBr System Under Acidic Conditions*, Tetrahedron, **2006**, 62, 8928-8932
- <sup>137</sup> T. Miyazawa, T. Endo, *Oxidation of Benzyl Alcohol by Fe(III) Mediated by Nitroxyl Radical*, Journal of Molecular Catalysis, **1985**, 31, 217-220
- <sup>138</sup> P. L. Anelli, S. Banfi, F. Montanari, S. Quici, *Oxidation of Diols with Alkali Hypochlorites Catalyzed by Oxammonium Salts under Two-phase Conditions*, Journal of Organic Chemistry, **1989**, 54, 2970-2972

- <sup>139</sup> M. Zhao, J. Li, E. Mano, Z. Song, D. M. Tschaen, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids with Sodium Chlorite Catalyzed by TEMPO and Bleach*, *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64, 2564-2566
- <sup>140</sup> T. Inukuchi, S. Matsumoto, T. Nishiyama, S. Torii, *A Selective and Efficient Method for Alcohol Oxidations Mediated by N-oxoammonium Salts in Combination with Sodium Bromite*, *Journal of Organic Chemistry*, **1990**, 55, 462-466
- <sup>141</sup> T. M. Hansen, G. J. Florence, P. Lugo-Mas, J. Chen, J. N. Abrams, C. J. Forsyth, *Highly Chemoselective Oxidation of 1,5-diols to  $\delta$ -lactones with TEMPO/BAIB*, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 57-59
- <sup>142</sup> N. J. Davis, S. L. Flitsch, *Selective Oxidation of Monosaccharide Derivatives to Uronic Acids*, *Tetrahedron Letters*, **1993**, 34, 1181-1184
- <sup>143</sup> A. Heeres, H. A. van Doren, K. F. Gotlieb, I. P. Bleeker, *Synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Glucopyranuronate 1-phosphate and  $\alpha$ -glucopyranuronate 1-fluoride: Intermediates in the Synthesis of -glucuronic Acid from Starch*, *Carbohydrate Research*, **1997**, 299, 221-227
- <sup>144</sup> S. Lemoine, C. Thomazeau, D. Joannard, S. Trombotto, G. Descotes, A. Bouchu, Y. Queneau, *Sucrose Tricarboxylate by Sonocatalysed TEMPO-mediated Oxidation*, *Carbohydrate Research*, **2000**, 326, 176-184
- <sup>145</sup> T. Breton, G. Bashiardes, J. M. Léger, K. B. Kokoh, *Selective Oxidation of Unprotected Carbohydrates to Aldehyde Analogues by Using TEMPO Salts*, *Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72, 1567-1570
- <sup>146</sup> J. F. Thaburet, N. Merbouh, M. Ibert, F. Marsais, G. Queguiner, *TEMPO-mediated Oxidation of Maltodextrins and d-glucose: Effect of pH on the Selectivity and Sequestering Ability of the Resulting Polycarboxylates*, *Carbohydrate Research*, **2001**, 330, 21-29
- <sup>147</sup> C. Fraschini, M. R. Vignon, *Selective Oxidation of Primary Alcohol Groups of  $\beta$ -Cyclodextrin Mediated by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl Radical (TEMPO)*, *Carbohydrate Research*, **2000**, 328, 585-589
- <sup>148</sup> A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, J. A. P. P. van Dijk, J. A. M. Smith, *TEMPO-Mediated Oxidation of Pullulan and Influence of Ionic Strength and Linear Charge Density on the Dimensions of the Obtained Polyelectrolyte Chains*, *Macromolecules*, **1996**, 29, 6541-6547
- <sup>149</sup> C. V. Stevens, A. Meriggi, K. Booten, *Chemical Modification of Inulin, a Valuable Renewable Resource and Its Industrial Applications*, *Biomacromolecules*, **2001**, 2, 1-16
- <sup>150</sup> Y. Kato, R. Matsuo, A. Isogai, *Oxidation Process of Water-Soluble Starch in TEMPO-Mediated System*, *Carbohydrate Polymers*, **2003**, 51, 69-75
- <sup>151</sup> Y. Kato, J. Kaminaga, R. Matsuo, A. Isogai, *Oxygen Permeability and Biodegradability of Polyuronic Acids Prepared from Polysaccharides by TEMPO-Mediated Oxidation*, *Journal of Polymers and the Environment*, **2005**, 13, 261-266
- <sup>152</sup> A. E. J. de Nooy, V. Rori, G. Masci, M. Dentini, V. Crescenzi, *Ionic Polysaccharide Hydrogels via the Passerini and Ugi Multicomponent Condensations: Synthesis, Behavior and Solid-State NMR Characterization*, *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 259-267
- <sup>153</sup> V. Crescenzi, M. Hartmann, A.E.J. de Nooy, V. Rori, G. Masci, G. Skjak-Braek, *Epimerization of Nonnatural Uronans with Mannuronan C-5-Epimerases to Obtain Alginatelike Polysaccharides*, *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 360-364
- <sup>154</sup> N. Tamura, M. Wada, A. Isogai, *TEMPO-mediated Oxidation of (1  $\rightarrow$  3)- $\beta$ -d-Glucans*, *Carbohydrate Polymers*, **2009**, 77, 300-305
- <sup>155</sup> E. Redouan, P. Emmanuel, B. Christine, C. Bernard, C. Josiane, D. Cédric; *Development of New Ulvan-like Polymer by Regioselective Oxidation of Gellan Exopolysaccharide Using TEMPO Reagent*, *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 80, 485-490
- <sup>156</sup> A. C. Besemer, A. E. J. de Nooy, in *Cellulose Derivatives*, ACS-Symposium Series no. 688, eds. T.J. Heinze, W.G. Glasser, American Chemical Society, **1996**, 73

- <sup>157</sup> P. S. Chang, J. F. Robyt, *Oxidation of Primary Alcohol Groups of Naturally Occurring Polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine Oxoammonium Ion*, Journal of Carbohydrate Chemistry, **1996**, 15, 819-830
- <sup>158</sup> T. Saito, A. Isogai, *TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions*, Biomacromolecules, **2004**, 5, 1983-1989
- <sup>159</sup> T. Saito, M. Yanagisawa, A. Isogai, *TEMPO-mediated Oxidation of Native Cellulose: SEC-MALLS Analysis of Water-Soluble and -Insoluble Fractions in the Oxidized Products*, Cellulose, **2005**, 12, 305-315
- <sup>160</sup> T. Saito, Y. Okita, T. T. Nge, J. Sugiyama, A. Isogai, *TEMPO-mediated Oxidation of Native Cellulose: Microscopic Analysis of Fibrous Fractions in the Oxidized Products*, Carbohydrate Polymers, **2006**, 65, 435-440
- <sup>161</sup> Z. Dang, J. Zhang, A. Ragauskas, *Characterizing TEMPO-mediated Oxidation of ECF Bleached Soft Kraft Pulp*, Carbohydrate Polymers, **2007**, 70, 310-317
- <sup>162</sup> T. Saito, I. Shibata, A. Isogai, N. Suguri, N. Sumilawa, *Distribution of Carboxylate Groups Introduction Into Cotton Linters by TEMPO-mediated Oxidation*, Carbohydrate Polymers, **2005**, 61, 414-419
- <sup>163</sup> A. Isogai, Y. Kato, *Preparation of Polyuronic Acid from Cellulose by TEMPO-mediated Oxidation*, Cellulose, **1998**, 5, 153-164
- <sup>164</sup> C. Tahiri, M. R. Vignon, *TEMPO-oxidation of Cellulose: Synthesis and Characterization of Polyglucuronans*, Cellulose, **2000**, 7, 177-188
- <sup>165</sup> T. Saito, Y. Nishiyama, M. R. Vignon, A. Isogai, *Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose*, Biomacromolecules, **2006**, 7, 1687-1691
- <sup>166</sup> T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, *Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose*, Biomacromolecules, **2007**, 8, 2485-2491
- <sup>167</sup> I. Shibata, M. Yanagisawa, T. Saito, A. Isogai, *SEC-MALS Analysis of Cellouronic Acid Prepared From Regenerated Cellulose by TEMPO-mediated Oxidation*, Cellulose, **2006**, 13, 73-80
- <sup>168</sup> I. Shibata, A. Isogai, *Nitroxide-mediated Oxidation of Cellulose Using TEMPO Derivatives: HPSEC and NMR Analyses of the Oxidized Products*, Cellulose, **2003**, 10, 335-341
- <sup>169</sup> B. Sun, C. Gu, J. Ma, B. Liang, *Kinetic Study on TEMPO-mediated Selective Oxidation of Regenerative Cellulose*, Cellulose, **2005**, 12, 59-66
- <sup>170</sup> T. Isogai, M. Yanagisawa, A. Isogai, *Degrees of Polymerization (DP) and DP Distribution of Dilute Acid-hydrolyzed Products of Alkali-treated Native and Regenerated Celluloses*, Cellulose, **2008**, 15, 815-823
- <sup>171</sup> T. Isogai, M. Yanagisawa, A. Isogai, *Degrees of Polymerization (DP) and DP Distribution of Cellouronic Acids Prepared from Alkali-treated Celluloses and Ball-milled Native Celluloses by TEMPO-mediated Oxidation*, Cellulose, **2009**, 16, 117-127
- <sup>172</sup> D. S. Perez, S. Montanari, M. R. Vignon, *TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III*, Biomacromolaculas, **2003**, 4, 1417-1425
- <sup>173</sup> T. Saito, A. Isogai, *Wet Strength Improvement of TEMPO-Oxidised Cellulose Sheets Prepared with Cationic Polymers*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **2007**, 46, 773-780
- <sup>174</sup> T. Saito, A. Isogai, *Introduction of Aldehyde Groups on Surfaces of Native Cellulose Fibers by TEMPO-mediated Oxidation*, Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2006**, 289, 219-225
- <sup>175</sup> D. L. van Brussel, A. C. Besemer, EP Patent 1215217, **2000**
- <sup>176</sup> M. Hirota, N. Tamura, T. Saito, A. Isogai, *Oxidation of Regenerated Cellulose with NaClO<sub>2</sub> Catalyzed by TEMPO and NaClO Undre Acid-neutral Conditions*, Carbohydrate Polymers, **2009**, 78, 330-335

- <sup>177</sup> L. Viikari, J. Buchert, K. Kruus, WO Patent 99/23117, **1999**
- <sup>178</sup> J. M. Jetten, R. T. M. van den Dool, W. van Hartingsveldt, A. C. Besemer, WO Patent 00/50463, **2000**
- <sup>179</sup> K. Schnatbaum, H. J. Schäfer, *Electroorganic Synthesis 67: Selective Oxidation of Carbohydrates Mediated by TEMPO*, Synthesis, **1999**, 5, 864-872
- <sup>180</sup> T. Osa, Y. Kashiwagi, Y. Yanagisawa, J. M. Bobbitt, *Enantioselective, Electrocatalytic Oxidative Coupling of Naphthol, Naphthyl Ether and Phenanthrol on a TEMPO-modified Graphite Felt Electrode in the Presence of (-)-sparteine (TEMPO=2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)*, Journal of Chemical Society: Chemical Communication, **1994**, 2535-2537
- <sup>181</sup> Y. Kashiwagi, F. Kurashima, C. Kikuchi, J.-I. Anzai, T. Osa, J.M. Bobbit, *Enantioselective Electrocatalytic Oxidation of Racemic Sec-alcohols using a Chiral 1-azaspiro[5.5]undecane-N-oxyl radical*, Tetrahedron Letters, **1999**, 40, 6469-6472
- <sup>182</sup> Y. Yamaguchi, H. Maeda, H. Ohmori, *Electrochemical Detection of Alcohols and Carbohydrates at a Glassy Carbon Electrode Coated with a Poly(phenylene oxide) Film Containing Immobilized 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxyl (TEMPO)*, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, **1997**, 45, 2024-2028
- <sup>183</sup> A. Deronzier, D. Limosin, J. C. Moutet, *Electrochemical Oxidation of Carbinols Mediated by Nitroxyl Radicals in Solution or Bonded to Polypyrrolic Coatings on Platinum and Carbon Electrodes*, Electrochimica Acta, **1987**, 32, 1643-1647
- <sup>184</sup> A. Potthast, T. Rosenau, Paul Kosma, *Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose*, Advances in Polymer Science, **2006**, 205, 1-48
- <sup>185</sup> J. Röhrling, A. Potthast, T. Rosenau, T. Lange, G. Ebner, H. Sixta, P. Kosma, *A Novel Method for the Determination of Carbonyl Groups in Cellulosics by Fluorescence Labeling*, Biomacromolecules, **2002**, 3, 959-968 i 969-975
- <sup>186</sup> W. Garner, *Textile Laboratory Manual*, Amerikan Elsevier P. K. I., New York, 1966
- <sup>187</sup> L. Fras, J. Laine, P. Stenius, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, V. Dolecek, *Determination of Dissociable Groups in Natural and Regenerated Cellulose Fibers by Different Titration Methods*, Journal of Applied Polymer Science, **2004**, 92, 3186-3195
- <sup>188</sup> E. J. Parks, R. L. Hebert, *Thermal Analysis of Ion-exchange Reaction Products of Wood Pulps with Calcium and Aluminum Cations*, Tappi Journal, **1972**, 55, 1510-1514
- <sup>189</sup> Tappi Test Methods, **1989-1999**
- <sup>190</sup> U. Stankovič, A. Elesini, P. Čuden, *Study of the Green Cotton Fibres*, Acta Chimica Slovenica, **2002**, 49, 815-833
- <sup>191</sup> M. L. Nelson, M.-A. Rousselle, S. J. Cangemi, P. Trouard, *The Iodine Sorption Test, Factors Affecting Reproducibility and a Semi-micro Adaptation*, Textile Research Journal, **1970**, 40, 870-880
- <sup>192</sup> Lj. Rajaković, T. Djurkić, A. Perić-Grujić, *Analitička hemija: Kvantitativna hemijska analiza*, TMF, Beograd, **1999**
- <sup>193</sup> B. J. Gresham, in: *Bioactive Fibers and Polymers*, eds. J. V. Edwards, L. T. Vigo, American Chemical Society: Washington, **2001**
- <sup>194</sup> D. Fakin, V. Golob, K. S. Kleinschek, A. M. L. Marechal, *Sorption Properties of Flax Fibers Depending on Pretreatment Processes and their Environmental Impact*, Textile Research Journal, **2006**, 76, 448-454
- <sup>195</sup> G. R. Gamble, *Cotton Fiber Chemical Differences and their Effect on Friction Behaviour*, The Journal of Cotton Science, **2005**, 9, 56-64
- <sup>196</sup> T. Kreze, S. Jeler, S. Strnad, *Correlation Between Structure Characteristics and Adsorption Properties of Regenerated Cellulose Fibers*, Materials Research Innovations, **2005**, 5, 277-283
- <sup>197</sup> P. A. White, *Lyocell: The Production Process and Market Development, Regenerated Cellulose Fibres*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, **2001**

- <sup>198</sup> A. Potthast, *Advanced Chemical Characterization of Cellulose Solvent and Cellulose in Solution*, BOKU-University of Natural Resources and Applied Life Science, Vienna, **2003**
- <sup>199</sup> A. Pottahast, M. Kostic, S. Schiehser, *Studies on Oxidative Modifications of Cellulose by the TEMPO and Periodate Oxidation System*, Science & Technology of Biomass: Advance and Challenges, **2007**, 1-4
- <sup>200</sup> T. Kreze, S. Jeler, S. Strnad, *Correlation Between Structure Characteristics and Adsorption Properties of Regenerated Cellulose Fibers*, Materials Research Innovations **2001**, 5, 277-283
- <sup>201</sup> B. Siroka, M. Noisternig, U. J. Griesser, T. Bechtold, *Characterization of Cellulosic Fibers and Fabrics by Sorption/Desorption*, Carbohydrate Research, **2008**, 343, 2194-2199.
- <sup>202</sup> S. K. Obendorf, J. Borsa, *Lipid Soil Removal from Cotton Fabric after Mercerization and Carboxymethylation Finishing*, Journal of Surfactants and Detergents, **2001**, 4, 247-256.
- <sup>203</sup> K. Stana-Kleinschek, S. Strnad, V. Ribitsch, *Surface Characterization and Adsorption Abilities of Cellulose Fibers*, Polymer Engineering and Science, **1999**, 39, 1412-1424.
- <sup>204</sup> A. M. Sookne, M. Harris, in: *Cellulose and Cellulose Derivatives, Part I*, eds. E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin, Interscience Publishers, INC, New York, **1954**
- <sup>205</sup> R. S. Simon, J. A. Cuculo, L. C. Wadsworth, *Comparison of Carboxyl-Content Determination in Cellulose Half-Acid Ester Derivatives by Calcium Acetate and Silver Adsorption Methods*, Textile Research Journal, **1979**, 49, 352-359
- <sup>206</sup> J. Praskalo, M. Kostic, A. Potthast, G. Popov, B. Pejic, P. Skundric, *Sorption Properties of TEMPO-oxidized Natural and Man-made Cellulose Fibers*, Carbohydrate polymer, **2009**, 77, 791-798
- <sup>207</sup> T. Kreze, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch <http://www.lenzing.com/fe/media/LB-0802001028.pdf>, 23. 05. **2008**
- <sup>208</sup> Q. L. Feng, J. Wu,; G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim,; J. O. Kim, *A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus*, Journal of Biomedical Materials Research, **2000**, 52, 662-668
- <sup>209</sup> U. Wollina, M. B. Abdel-Nase, S. Verma, *Skin Physiology and Textiles-Consideration of Basic Interactions*, in: Biofunctional Textiles and the Skin, Current Problems in Dermatology, vol. 33., eds. U. C. Hipler, P. Elsner, S. Karger AG, Basel, **2006**
- <sup>210</sup> A. B. G. Lansdown, *Silver in Health Care: Antimicrobial Effects and Safety in Use*, in: Biofunctional Textiles and the Skin; Current Problems in Dermatology, vol. 33. eds. U. C. Hipler, P. Elsner, S. Karger AG, Basel, **2006**
- <sup>211</sup> M. Heide, U. Möhring, R. Hänsel, M. Stoll, U. Wollina, B. Heinig, *Antimicrobial-Finished Textile Three-Dimensional Structures*, in: Biofunctional Textiles and the Skin; Current Problems in Dermatology, vol. 33. eds. U. C. Hipler, P. Elsner, S. Karger AG, Basel, **2006**
- <sup>212</sup> H. Zhang, M. Tong, H. Shao, X. Hu, *Comparison of the Structures and Properties of Lyocell Fibers from High Hemicellulose Pulp and High -Cellulose Pulp*, Journal of Applied Polymer Science, **2008**, 107, 636-641
- <sup>213</sup> R. L. Davis, S. F. Etris, *The Development and Functions of Silver in Water Purification and Disease Control*, Catalysis Today, **1997**, 36, 107-114
- <sup>214</sup> S. Haug,; A. Roll,; P. Schmid-Grendelmeier,; P. Johansen,; B. Wuethrich,; T. M. Kuendig, G. Senti, *Coated Textiles in the Treatment of Atopic Dermatitis*, in: Biofunctional Textiles and the Skin; Curr Probl Dermatol: vol. 33. eds. U. C. Hipler, P. Elsner, S. Karger AG, Basel, **2006**
- <sup>215</sup> T. Yuranova, A. G. Rincon, A. Bozzi, S. Parra, C. Pulgarin, P. Albers, J. Kiwi, *Antibacterial Textiles Prepared by RF-plasma and Vacuum-UV Mediated Deposition of Silver*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2003**, 161, 27-34
- <sup>216</sup> M. Kostic, B. Pejic, P. Skundric, *Quality of Chemically Modified Hemp Fibers*, Bioresource Technology, **2008**, 99, 94-99

- <sup>217</sup> Y. V. Titova, V. G. Stokozenko, A. I. Maximov, *Application of Plasma-Solution Treatment for Modification of Bast Fibers*, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, **2009**, 45, 16-20
- <sup>218</sup> B. Pejic, M. Kostic, P. Skundric, J. Praskalo, *The Effects of Hemicelluloses and Lignin Removal on Water Uptake Behavior of Hemp Fibers*, Bioresource Technology, **2008**, 99, 7152-7159
- <sup>219</sup> T. Kreze, S. Strnad, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, *Influence of Aqueous Medium on Mechanical Properties of Conventional and New Environmentally Friendly Regenerated Cellulose Fibers*, Material Research Innovations, **2000**, 4, 107-114
- <sup>220</sup> J. Praskalo-Milanović, M. Kostic, S. Dimitrijevic-Brankovic, P. Skundric, *Silver-loaded Lyocell Fibers Modified by TEMPO-Mediated Oxidation*, Journal of applied polymer science, **2010**, 117, 1772-1779
- <sup>221</sup> B. Tomšič, B. Simončič, B. Orel, M. Žerjav, H. Schroers, A. Simončič, Z. Samardžija, *Antimicrobial Activity of AgCl Embedded in a Silica Matrix on Cotton Fabric*, Carbohydrate Polymers, **2009**, 75, 618-626
- <sup>222</sup> D. Klemenčič, B. Simončič, B. Tomšič, B. Orel, Z. Samardžija, *Biodegradation of Silver Functionalised Cellulose Fibres*, Carbohydrate Polymers, **2010**, 80, 426-435



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

### Добијање целулозних влакана специјалних својстава методама хемијског модификовања

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

У Београду, 12. 03. 2014.

Потпис

Jasna Milanović

Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

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

### Добијање целулозних влакана специјалних својстава методама хемијског модификовања

која је моје ауторско дело.

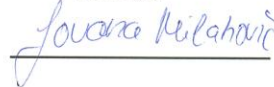
Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

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

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

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

Потпис



У Београду, 12. 03. 2014.