

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

**Biljana M. Pejić**

**UTICAJ RAZLIČITIH FAKTORA FIZIČKO-HEMIJSKOG  
MODIFIKOVANJA NA STRUKTURU I SVOJSTVA  
VLAKANA KONOPLJE**

**-doktorska disertacija-**

**Beograd, 2009.**

---

Doktorska disertacija je urađena u laboratorijama Odseka za tekstilno inženjerstvo i manjim delom u laboratoriji Odseka za analitičku hemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. Koristim ovu priliku da se

### **ISKRENO ZAHVALIM**

Mentoru, dr Petru Škundriću red. prof. TMF-a u Beogradu, na pomoći pri izboru teme doktorske disertacije, korisnim savetima tokom izrade i finalizacije doktorske disertacije, nesebičnoj podršci i razumevanju;

dr Mirjani Kostić docentu TMF-a u Beogradu, na korisnim savetima tokom izrade i finalizacije doktorske disertacije, prikupljanju dragocene literature, nesebičnoj podršci i bezgraničnom razumevanju;

dr Mihailu Ristiću red. prof. TF-a u Banja Luci, na učešću u Komisiji i korisnim sugestijama tokom izrade i finalizacije doktorske disertacije;

dr Koviljki Asanović docentu TMF-a u Beogradu, na učešću u Komisiji, korisnim savetima tokom izrade i finalizacije doktorske disertacije i neprestanoj podršci;

Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj, na stipendiranju mojih doktorskih studija i pružanju mogućnosti zaposlenja, kao istraživača saradnika, na projektu 19009TR “Razvoj biološki-aktivnih polisaharidnih vlakana i materijala kao veštačkih depoa proteina male molekulske mase za različite medicinske namene”, koji je povezan sa eksperimentalnim radom na mojoj doktorskoj disertaciji;

Preduzeću ITES-Odžaci na obezbeđenoj sirovini za ovo istraživanje;

Kolegama sa Odseka za tekstilno inženjerstvo TMF-a i svim svojim iskrenim prijateljima na podršci i pomoći tokom izrade doktorske disertacije;

Veliko hvala mojoj porodici na razumevanju, ogromnom trudu i nesebičnoj podršci, od početka pa sve do finalizacije doktorske disertacije.

---

## Sadržaj

### Uvod

### Cilj rada

<b>1. Struktura, strukturne modifikacije i reaktivnost native celuloze i svojstva i fizičko–hemijski osnovi modifikovanja vlakana konoplje</b>	1
<b>1.1 Model strukture native celuloze</b>	1
<b>1.2 Strukturne modifikacije celuloze</b>	18
1.2.1 Celuloza Ia i Ib	21
1.2.2 Celuloza II	25
1.2.3 Celuloza III	30
1.2.4 Celuloza IV	35
<b>1.3 Reaktivnost native celuloze</b>	39
1.3.1 Reaktivnost native celuloze prema vodi	41
1.3.2 Uticaj sadržaja vode na dinamiku molekula celuloze	42
1.3.3 Dejstvo alkalija na celulozu	49
1.3.4 Dejstvo oksidacionih sredstava na celulozu	54
1.3.5 Rastvaranje celuloze	57
1.3.6 Derivatizacija celuloze	60
1.3.6.1 Celulozni estri, vezivo u prirodnim vlaknastim kompozitima	62
1.3.6.2 Celulozni etri	64
<b>1.4 Prateće supstance celuloze u vlaknima konoplje i njihov uticaj na reaktivnost celuloze</b>	66
1.4.1 Hemiceluloze	69
1.4.2 Pektini	72
1.4.3 Lignin	76
<b>1.5 Struktura i svojstva vlakana konoplje</b>	80
<b>1.6 Postupci modifikovanja vlakana konoplje</b>	91
<b>2. Materijal i metode</b>	109
<b>2.1 Materijal</b>	109

---

---

<b>2.2 Metode ispitivanja</b>	111
2.2.1 Dovođenje uzoraka u standardno stanje	111
2.2.2 Određivanje sadržaja primesa i nečistoća u polaznim uzorcima vlakana konoplje	111
2.2.3 Određivanje sadržaja vlage u vlaknima konoplje	111
2.2.4 Određivanje hemijskog sastava vlakana konoplje	112
2.2.5 Određivanje gubitka mase u toku modifikovanja vlakana konoplje	116
2.2.6 Određivanje bakrovog broja celuloze u vlaknima konoplje	117
2.2.7 Određivanje jodnog broja celuloze u vlaknima konoplje	117
2.2.8 Određivanje kinetike bubrenja vlakana konoplje	118
2.2.9 Određivanje sposobnosti zadržavanja vode u vlaknima konoplje	118
2.2.10 Određivanje sposobnosti kvašenja vlakana konoplje	119
2.2.11 Postupak sorpcije jona teških metala ( $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ i $\text{Zn}^{2+}$ ) kratkim i zamršenim vlaknima konoplje	121
2.2.12 Određivanje gustine vlakana konoplje	122
2.2.13 Određivanje finoće vlakana konoplje	122
2.2.14 Određivanje gipkosti vlakana konoplje	123
2.2.15 Određivanje prekidnih karakteristika na pojedinačnim vlaknima konoplje	123
2.2.16 Određivanje prekidnih karakteristika snopa vlakana konoplje	124
2.2.17 Određivanje ugla gužvanja vlakana konoplje	125
2.2.18 Određivanje električne otpornosti vlakana konoplje	126
2.2.19 Određivanje stepena beline vlakana konoplje	127
2.2.20 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	128
<b>2.3 Postupak modifikovanja vlakana konoplje vodenim     rastvorom natrijum-hidroksida</b>	128
<b>2.4 Postupak modifikovanja vlakana konoplje vodenim     rastvorom natrijum-hlorita</b>	129
<b>3. Karakterisanje polaznih i modifikovanih vlakana     konoplje (rezultati ispitivanja)</b>	130
<b>3.1 Karakterisanje polaznih vlakana konoplje</b>	130
3.1.1 Rezultati ispitivanja kvaliteta polaznih vlakana konoplje	130
3.1.2 Rezultati ispitivanja hemijskog sastava i fizičko-hemijskih svojstava polaznih vlakana konoplje	131

---

---

3.1.3	Rezultati ispitivanja fizičkih svojstava polaznih vlakana konoplje	134
3.1.4	Rezultati ispitivanja stepena beline polaznih vlakana konoplje	137
<b>3.2</b>	<b>Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje</b>	<b>138</b>
3.2.1	Izbor postupka modifikovanja	138
3.2.2	Rezultati ispitivanja hemijskog sastava i fizičko-hemijskih svojstava modifikovanih vlakana konoplje	140
3.2.3	Rezultati ispitivanja fizičkih svojstava modifikovanih vlakana konoplje	157
3.2.4	Rezultati ispitivanja stepena beline modifikovanih vlakana konoplje	160
<b>4.</b>	<b>Diskusija rezultata</b>	<b>161</b>
4.1	Uticao postupnog uklanjanja pratećih komponenata (pektina, lignina i hemiceluloza) iz polaznih vlakana konoplje na njihove karakteristike	161
4.1.1	Fizičko-hemijska svojstva modifikovanih vlakana konoplje	161
4.1.2	Uticao postupnog uklanjanja komponenata (pektina, lignina i hemiceluloza) iz polaznih vlakana konoplje na njihova fizička svojstva	165
4.2	Uticao modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na fizičko-hemijske karakteristike vlakana konoplje	167
4.2.1	Uticao hemijskog modifikovanja na hemijski sastav modifikovanih vlakana konoplje	167
4.2.2	Uticao hemijskog modifikovanja na fizičko-hemijska svojstva modifikovanih vlakana konoplje	169
4.2.3	Uticao hemijskog modifikovanja na sorpciju jona teških metala kratkim vlaknima konoplje	199
4.2.4	Uticao hemijskog modifikovanja na fizička svojstva modifikovanih vlakana konoplje	214
4.3	Zbirni pregled uticaja hemijskog modifikovanja na strukturu i upotrebna svojstva modifikovanih vlakana konoplje	227
<b>5.</b>	<b>Zaključak</b>	<b>236</b>
	<b>Literatura</b>	<b>239</b>

---

## UTICAJ RAZLIČITIH FAKTORA FIZIČKO – HEMIJSKOG MODIFIKOVANJA NA STRUKTURU I SVOJSTVA VLAKANA KONOPLJE

### -Apstrakt-

U teorijskom delu rada su sistematizovani najznačajniji literaturni podaci u vezi sa hemijskim sastavom, reaktivnošću pratećih supstanci, molekulskom i nadmolekulskom strukturom, svojstvima i postupcima modifikovanja vlakana konoplje. Obzirom na to, da vlakna konoplje imaju heterogen hemijski sastav u kome preovlađuje celuloza, u teorijskom delu je prvo ukazano na: naučni razvoj modela strukture native celuloze, celulozne alotropije i oblike kristalnih rešetki, kao i na reaktivnost native celuloze prema različitim reaktivima, što predstavlja osnovu za eksperimentalni deo ovog rada, tj. izbor odgovarajućih postupaka modifikovanja vlakana konoplje. Uzimajući u obzir da u hemijskom sastavu vlakana konoplje, kao konstituenti, pored celuloze učestvuju i prateće materije (supstance rastvorne u vodi, masti i voskovi, pektini, odrvenjena komponenta-lignin i hemiceluloze), izvršeno je njihovo definisanje (hemijski sastav, reaktivnost) i objašnjen je uticaj ovih komponenata na reaktivnost celuloze. Kao posebna celina u okviru teorijskog dela doktorske disertacije obrađeni su mogući postupci modifikovanja vlakana konoplje sa posebnim osvrtom na promene koje pri tome mogu nastati. Ove promene se uglavnom odnose na hemijski sastav, strukturu, fizičko-hemijska i elektrofizička svojstva vlakana konoplje.

U eksperimentalnom delu doktorske disertacije proučavan je uticaj parametara hemijskog modifikovanja vlakana konoplje (17,5 % NaOH, sobna temperatura, tokom 5, 10, 20, 30 i 45 minuta, u cilju postupnog uklanjanja hemiceluloza i 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, temperatura ključanja, tokom 5, 15, 30 i 60 minuta, u cilju postupnog uklanjanja lignina), na njihov hemijski sastav, strukturu, fizičko-hemijska i elektrofizička svojstva. Parcijalno uklanjanje hemiceluloza dovodi do povećanja sorpcije vlage i smanjenja sposobnosti zadržavanja vode u vlaknima konoplje, dok uklanjanje lignina utiče na smanjenje sadržaja vlage i povećanje sposobnosti zadržavanja vode vlakana. Takođe, dolazi do poboljšanja kapilarnih svojstava vlakana konoplje, jer je ravnotežna visina kapilarnog penjanja tečnosti modifikovanih vlakana povećana i do 2,7 puta u odnosu na nemođifikovana vlakna konoplje. Dobra sorpciona svojstva i promena u strukturi modifikovanih vlakana konoplje, omogućavaju upotrebu ovih vlakana za sorpciju jona teških metala iz njihovih vodenih rastvora. Rezultat modifikovanja vlakana konoplje je visok stepen njihove deljivosti, što pokazuju vrednosti za finoću. Gipkost ovih vlakana je takođe povećana, a u nekim slučajevima je poboljšana i njihova jačina. Zapreminska električna otpornost alkalno modifikovanih vlakana konoplje je povećana, dok je za oksidovana vlakna skoro ista kao kod polaznih vlakana. Na sve ove promene u velikoj meri je uticalo uklanjanje hemiceluloza iz interfibrilarnih oblasti i lignina iz srednje lamele vlakana konoplje, što je imalo uticaj na prostorni raspored i orijentisanost fibrila, a samim tim i na strukturu i mikroporoznost vlakana. Dobijeni rezultati istraživanja su omogućili da se sa fundamentalnog aspekta sagleda problematika bitna za preradu i upotrebu vlakana konoplje i proizvoda dobijenih od ove vrste vlakana.

**Ključne reči:** vlakna konoplje, alkalno modifikovanje, oksidacija, hemiceluloze, lignin, fizičko-hemijska svojstva

---

## **INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS OF PHYSICO-CHEMICAL MODIFICATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF HEMP FIBERS**

### **-Abstract-**

In the theoretical part of this thesis, the most relevant literature data on chemical composition, properties, molecular and supramolecular structure of hemp fibers as well as reactivity of their accompanying substances and modification procedures are reviewed. Taking into account the heterogeneous chemical composition of hemp fibers with cellulose as a main component, the development of native cellulose model, the cellulose allomorphisms, types of crystal lattices and the reactivity of native cellulose towards different chemical reagents are described in detail. This review was the basis for the experimental part, i.e. the selection of appropriate procedure for modification of hemp fibers. In addition to cellulose, different accompanying substances (water-soluble substances, fats, waxes, pectins, lignin and hemicelluloses) are defined (chemical composition, reactivity) and their influence on the reactivity of cellulose was analyzed. The developed procedures for modification of hemp fibers so far are described with particular emphasis on the induced overall fiber changes. These changes mainly correspond to chemical composition, structure, physico-chemical and electro-physical properties of hemp fibers.

In experimental part, influence of parameters of chemical modification of hemp fibers (17.5 % NaOH, at room temperature, for 5, 10, 20, 30 and 45 minutes, in an attempt to gradually remove hemicelluloses and 0.7 % NaClO<sub>2</sub>, at boiling temperature, for 5, 15, 30 and 60 minutes, in an attempt to gradually remove lignin), on their chemical composition, structures, physico-chemical properties and electrophysical properties, was studied. Hemicelluloses removal increases the moisture sorption and decreases the water retention values of hemp fibers, while lignin removal decreases the moisture sorption and increases the water retention ability of hemp fibers. Also, the capillary properties of hemp fibers are improved, i.e. capillary rise height of modified fibers is increased up to 2.7 times in relation to unmodified fibers. Good sorption properties and changes in the structure of modified hemp fibers, allow the use of these fibers for sorption of heavy metals ion from their water solution. Results of modification of hemp fibers were a high level of divisibility, which showed with values of fineness. Modified hemp fibers have higher flexibility and in some cases tensile properties are improved. Volume electric resistance of alkali modified hemp fibers are decreased, but for oxidizing hemp fibers values of volume electric resistance are almost like as the unmodified fibers. Changes of physico-chemical and electrophysical properties are result of removing of hemicelluloses from interfibrillar region and lignin from middle lamellae, which influence on space arrangement and orientation of fibrils, and on structure and microporosity of fibers. This research results have enabled to recognize fundamentally the issues relevant for processing and using of hemp fibers and products from these fibers.

**Key words:** hemp fibers, alkali modification, oxidation, hemicelluloses, lignin, physico-chemical properties

---

## Nomenklatura

**a** [ml] – zapremina 0,1 N KMnO<sub>4</sub> upotrebljena za titraciju pri određivanju bakrovog broja

**α<sub>5</sub>** [°] – ugao ispravljanja posle 5 minuta

**α<sub>60</sub>** [°] – ugao ispravljanja posle 60 minuta

**α<sub>0</sub>** [°] – ugao skoka (ugao trenutnog elastičnog ispravljanja)

**b** [%] – sadržaj suve materije u uzorku pri određivanju bakrovog broja

**c<sub>0</sub>** [mmol/dm<sup>3</sup>] – polazna koncentracija katjona teških metala u vodenom rastvoru

**c<sub>t</sub>** [mmol/dm<sup>3</sup>] – koncentracija katjona teških metala u rastvoru nakon tačno definisanog  
vramena sorpcije

**C** [mm/s] – koeficijent koji zavisi samo od veličine kapilara u vlaknima i prirode tečnost

**d<sub>p</sub>** [μm] – početna vrednost prečnika vlakna konoplje

**d<sub>t</sub>** [μm] – vrednost prečnika vlakna nakon bubrenja u destilovanoj vodi posle određenog  
vremenskog perioda

**D** [mm<sup>2</sup>/s] – koeficijent kapilarne difuzije

**F<sub>pr</sub>** [cN/tex] – prekidna jačina vlakana

**φ** [%] – relativna vlažnost sredine u kojoj se vrše merenja

**g** [g] – masa uzorka celuloze koji se koristi za određivanje bakrovog broja

**GM** [%] – gubitak mase

**HC** [%] – sadržaj hemiceluloza

**h** [mm] – visinu penjanja tečnosti uz vlakna konoplje

**h<sub>eq</sub>** [mm] – ravnotežna visina penjanja tečnosti uz vlakna konoplje

**k** – kvalitetni broj

**K-3** – uzorak polaznih vlakana konoplje

**K-31** – uzorak vlakana konoplje nastao nakon uklanjanja supstanci rastvornih u vodi

**K-32** – uzorak vlakana konoplje nastao nakon uklanjanja masti i voskova

**K-33** – uzorak vlakana konoplje nastao nakon uklanjanja pektina

**K-34** – uzorak vlakana konoplje nastao nakon uklanjanja lignina

**K-35** – uzorak vlakana konoplje nastao nakon uklanjanja hemiceluloza

**L** [%] – sadržaj lignina

**MV** [%] – sadržaj masti i voskova

---



**m** [g] – masa sorbenta (vlakana konoplje)

**m<sub>p</sub>** [g] – masa uzorka vlakana pre sušenja

**m<sub>k</sub>** [g] – masa uzorka vlakana posle sušenja do konstantne mase

**P** [%] – sadržaj pektina

**PS** [%] – sadržaj pratećih supstanci rastvornih u vodi

**q** [mmol/g] – sorpcioni kapacitet vlakana konoplje u odnosu na jone teških metala

**q<sub>e</sub>** [mmol/g] – ravnotežni sorpcioni kapacitet vlakana konoplje u odnosu na jone teških metala

**R** – koeficijent koji pokazuje odnos između D, C i h<sub>eq</sub>

**R<sub>v</sub>** [TΩ] – zapreminska električna otpornost vlakana

**ρ<sub>0</sub>** [g/cm<sup>3</sup>] – gustina piknometarske tečnosti

**ρ** [g/cm<sup>3</sup>] – gustina vlakana

**SB** [%] – stepen bubrenja vlakana

**SE** [%] – sorpciona efikasnost

**SEM** – skenirajuća elektronska mikroskopija

**SDV** – sadržaj dugih vlakana u uzorku polaznih vlakana konoplje

**SKV** – sadržaj kratkih i zamršenih vlakana u uzorku polaznih vlakana konoplje

**SPP** – sadržaj pozdera i prašine u uzorku polaznih vlakana konoplje

**SVP** – sadržaj vlakana sa odrvenjenom komponentom u uzorku polaznih vlakana konoplje

**t** [min] – vreme

**T** [tex] – finoća vlakana

**U<sub>m</sub>** [V] – pad napona prilikom merenja električne otpornosti vlakana

**V** [m<sup>3</sup>] – predstavlja zapreminu rastvora

**w** [%] – sadržaja vlage u vlaknima

**w<sub>p</sub>** [%] – sadržaj vlage u uzorku pre tretmana

**w<sub>k</sub>** [%] – sadržaj vlage u uzorku posle tretmana

---

## Uvod

U oblasti tekstila, prirodna vlakna su u svetu i kod nas prisutana dugi niz godina. Gajenje, prerada i primena ovih vlakana, vremenom se usavršavala sa razvojem nauke i tehnologije. U periodu naglog razvoja proizvodnje i prerade hemijskih vlakana, prirodna vlakna su bila delimično zapostavljena, ali su vrlo brzo, usled niza pozitivnih svojstava, ponovo skrenula pažnju na sebe.

Vlakna konoplje, pripadaju grupi prirodnih celuloznih vlakana, a dobijaju se iz jedne od prvih kultivisanih biljaka, čija je postojbina Kina. U najstarijoj poznatoj lekarskoj knjizi, Pen - Ts'ao Ching, koja je sastavljena u prvom i drugom veku p.n.e, iz starih odlomaka koji se pripisuju legendarnom caru Shen Nung-u (oko 2.300 godina p.n.e.) zapisano je da “konoplja raste oko reka i u dolinama T'aishana, pa se može videti svuda”. Stari Kinezi su ovu biljku koristili u ishrani i za dobijanje vlakana od kojih su izrađivali odeću, ribarske mreže i užariju, dok su pozder koristili za ogrev. Međutim, ne treba zanemariti i primenu konoplje u medicini, gde je u to vreme korišćena kao anestetik.\*

Tračani i Skiti su ovu biljku gajili u oblasti Kaspijskog mora, a najverovatnije su je oni i preneli u Evropu za vreme svojih seoba 1500 godina p.n.e. Daljem prenošenju i gajenju konoplje, na drugim prostorima, svakako je doprineo nagli razvoj brodarstva u XVI veku. Na taj način je gajenje konoplje preneto 1545. godine iz Španije u Čile, dok su je na tlo SAD doneli engleski protestanti 1645. godine.

Važan pečat, konoplja ostavlja i u oblasti umetnosti, obzirom na to da je na papiru izrađenom od konoplje štampana Gutenbergova (*Guttenberg*) Biblija, a na platnima izrađenim od ovih vlakana svoja dela su naslikali Rembrant (*Rembrandt*) i Van Gog (*Van Gogh*). U istoriji Amerike ova biljka će se pamtili po prvoj američkoj zastavi izrađenoj od platna konoplje, kao i po Američkoj deklaraciji o nezavisnosti napisanoj na hartiji, koja je takođe dobijena preradom konoplje. U XIX veku ulje iz semena konoplje Abraham Linkoln (*Abraham Lincoln*) koristio je za svetiljke, dok je pravu revoluciju već

---

\* S. Milosavljević i grupa autora, Konoplja sirovina budućnosti, Monografija, TMF, Beograd, 2004

u XX veku sa ovom biljkom napravio Henri Ford (*Henry Ford*), dobivši od nje gorivo - preteču biodizela.\*

Međutim, u drugoj polovini XX veka u Evropi se usled intenzivnog razvoja, daleko lakše proizvodnje i prerade hemijskih vlakana, beleži konstantni pad obima proizvodnje vlakana konoplje.

Ipak, tokom devedesetih godina XX veka, usled novih ekonomskih zahteva i sve oštrijih ekoloških normi, ova biljka se ponovo vraća na scenu, usled niza pogodnosti koje ona nosi sa sobom. Gajenje biljke konoplje, iz koje se dobijaju vlakna, ne predstavlja problem, čak i u najrazličitijim klimatskim zonama. Pri tome, ova biljka u svom vegetacionom periodu čisti zemljište od teških metala (kadmijum, olovo, cink, bakar, i sl.) i time se odlično uklapa u zaštitu ekosistema. Ekonomska isplativost gajenja konoplje ogleda se i u višestrukoj upotrebi većine njenih delova u prehrambenoj industriji, farmaciji, medicini i svakako u oblasti tekstilne industrije.

Pozder i vlakna konoplje, danas se uveliko koriste za izradu tehničkog tekstila i kompozitnih materijala (građevinski materijali, presovani paneli, izolacioni paneli). Panele na bazi vlakana iz like, prvi u automobilskoj industriji koristi Mercedes 1994./95. godine za oblaganje unutrašnjosti automobila, usled niza pogodnosti: manja masa odgovarajućih delova za 10-30 %, dobra mehanička svojstva, dobra preradivost, odsustvo toksičnih isparenja pri zagrevanju, mogućnost recikliranja, niža cena u odnosu na konvencionalne konstrukcije.

Jedna od značajnijih oblasti upotrebe kratkih vlakana konoplje je izrada specijalnih pulpi i proizvodnja specijalnih vrsta papira. Očekuje se da će učešće pulpe na bazi agroceluloznih sirovina (značajno mesto zauzima konoplja), tokom 2010. godine dostići 15% od ukupne proizvodnje pulpe koja se procenjuje na 480 miliona tona.

U oblasti tekstila, najinteresantnija su vlakna konoplje, koja se odlikuju izuzetnim svojstvima: velika prekidna jačina od 50-90 cN/tex (najjače prirodno vlakno) i stepen

---

polimerizovanja koji je 2,5-3 puta veći nego kod pamuka; izuzetna sorpciona svojstva (brzo sorbuju vlagu, ali se brzo i suše); visoka higijeničnost; odsustvo alergijskih dejstava; odsustvo statičkog naelektrisanja (mala površinska električna otpornost); postojanost na dejstvo sunčeve svetlosti i procese pranja; biodegradabilnost i biokompatibilnost itd.\*

Ipak, vlakna konoplje imaju i neke nedostatke kao što su velika količina pratećih materija (lignin, pektin, voskovi) i nečistoća (količina nečistoća je čak nešto veća u odnosu na druge vrste vlakana dobijenih iz like), nezadovoljavajuća ravnomernost, finoća i elastičnost, koje bi trebalo ublažiti i u najvećoj meri eliminisati, a da se pri tome ne naruše pozitivna svojstva ovih vlakana.

## **Cilj rada**

Imajući u vidu izuzetna svojstva kojima se vlakna konoplje odlikuju, kao i neke nedostatke (visok sadržaj primesa i nečistoća, neravnomernost, krutost), cilj ovog rada bio je da pruži doprinos proučavanju postupaka i fenomena njihovog modifikovanja, kako bi se dobila vlakna poboljšanih i programiranih svojstava za konvencionalna i nova područja primene.

Vlakna konoplje su heterogena po svom hemijskom sastavu (celuloza i prateće komponente), pa je jedan od ciljeva ovog rada proučavanje uticaja pojedinih komponenata karakterističnih za vlakna iz like (lignin, pektini i hemiceluloze) na svojstva polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, kako bi se omogućilo iznalaženje optimalnog postupka za njihovo modifikovanje. Za postupak modifikovanja su izabrani natrijum-hidroksid (NaOH) i natrijum-hlorit ( $\text{NaClO}_2$ ), s obzirom da tretman alkalijama omogućava uklanjanje hemiceluloza i dovodi do poboljšanja fizičko–hemijskih svojstava vlakana, a tretman natrijum-hloritom za posledicu ima oksidaciju i uklanjanje lignina. Modifikovanje vlakana konoplje vršeno je 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi, tokom 5, 10, 20, 30 i 45 minuta i 0,7 %  $\text{NaClO}_2$  na temperaturi ključanja, tokom 5, 15, 30 i 60 minuta.

Obzirom na to da prilikom modifikovanja vlakana konoplje dolazi do strukturnih promena na molekulskom, nadmolekulskom i morfološkom nivou, naučni cilj ove disertacije je i prilog proučavanju strukturnih transformacije celuloze I i definisanju celuloznog kompleksa nastalog u reakciji celuloze iz vlakana konoplje sa natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom, kao i uticaj tih promena na fizičko–hemijska svojstva vlakana konoplje.

---

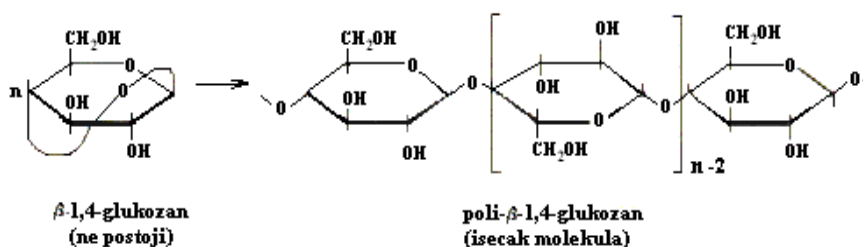
# 1. Struktura, strukturne modifikacije i reaktivnost native celuloze i svojstva i fizičko–hemijski osnovi modifikovanja vlakana konoplje

## 1.1 Model strukture native celuloze

Celuloza je najrasprostranjeniji prirodni polimer i ulazi u sastav svih biljaka. Ovaj biopolimer, u biljnom svetu, se jedino u pamučnom vlaknu javlja u skoro čistom obliku. Kod ostalih tekstilnih vlakana biljnog porekla, uključujući i konoplju koja predstavlja predmet ovog rada, pored celuloze prisutan je i veći broj neceluloznih komponenti. Nativna celuloza predstavlja produkt fotosinteze, koja se odigrava u biljkama iz dve energetske niskopotencijalne supstance,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , pod dejstvom elektromagnetnog zračenja sunca, kada nastaje supstanca visokog hemijskog potencijala. Smatra se da u ovom procesu učestvuju sistemi enzima, koji se nalaze u ćelijskim zidovima, pri čemu su primarni molekuli glukoproteini. Celuloza predstavlja prvi polimer na kome su vršena proučavanja strukturne organizovanosti [1, 2].

Prema Braconnot-u, koji je još 1819. godine vršio ispitivanja, celuloza predstavlja makromolekulski proizvod, koji odgovara empirijskoj formuli  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , a njenom hidrolizom se dobija skoro teorijska količina D-glukoze. Daljom analizom produkata hidrolize, da se zaključiti da je makromolekul celuloze izgrađen od D-glukoze, kao monosaharidne jedinice i da se u njenom nizu kao sekvence pojavljuju ostaci disaharida celobioze, pa je samim tim osnovna hemijska veza, koja se javlja u celulozi,  $\beta$ -(1→4) glikozidna veza. Mišljenja o konfiguraciji celuloze u kojima se objašnjava da je celulozni lanac sastavljen od  $\beta$ -D-glukoze vezane 1,4 glikozidnim vezama u konformaciji stolice, gde između krajnjih ostataka postoje primarne veze, nailazila su na različite stavove naučnika tokom dugog perioda u kome su vršena istraživanja vezana za ovaj makromolekul. Ovu vrstu istraživanja tokom 1920. godine produbljuje Staudinger ispitujući sintetizovane i biološke polimere, posebno polioksimetilen, koristeći ih kao model za istraživanja na celulozi. U ovom periodu svoje rezultate prikazali su Freudenberg, daleko preciznije u odnosu na Hezrog-a i Jancke-a, ali su ovi rezultati ipak bili daleko manje precizni u odnosu na Staudinger-ove [2, 3].

Imajući u vidu prethodne činjenice, tj. da je osnovna monosaharidna jedinka D-glukoza i da su ostaci monosaharida povezani  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glikozidnom vezom, celuloza bi, po Staudinger-u mogla da se shvati kao poli- $\beta$ -1,4-glukozan, što znači kao polimer nepostojećeg  $\beta$ -1,4-glukozana. Štaudinger-ov stav bi se mogao potvrditi formulom datom na slici 1.1.



**Slika 1.1.** Hemijska formula  $\beta$ -1,4-glukozana (nepostojećeg molekula) [2]

Dalja istraživanja vezana za molekulsku strukturu celuloze, bila su bazirana na različitim hemijskim tretmanima. Acetilovanjem i nitrovanjem celuloze dobijaju se triacetati, odnosno trinitrati celuloze. Metilovanjem sa dimetilsulfatom u prisustvu natrijumhidroksida, a zatim hidrolizom u prisustvu HCl u metanolu, istraživači su utvrdili da se kao produkt dobija 2,3,6-tri-O-metil-D-glukozid. Svi ovi rezultati, kao i rezultati dobijeni perjodatnom oksidacijom, su ukazivali na to da se celuloza pojavljuje kao linearan makromolekul [4, 5].

Veliki broj istraživača, do danas je u svojim radovima koristilo celulozu koja je poticala iz različitih izvora: drveta, viših biljaka, algi (*Valonia*, *Chladophora*, *Rizoclonium*, *Microdictyon*), bakterija (*Acetobacter xylinum*), morskih životinjica-Protohordata (*tunicin* celuloza). Na osnovu rezultata njihovih ispitivanja, došlo se do zaključka da između ovih vrsta celuloze ne postoji nikakva razlika prema njihovom molekulskom sastavu i po dužini hemijskih veza, a da se one nasuprot tome razlikuju samo prema dužini makromolekulskih lanaca [3, 6].

Međutim, u toku ispitivanja vezanih za određivanje molekulske mase celuloze, naučnici su naišli na probleme vezane za izdvajanje celuloze, iz različitih izvora, u čistom stanju,

jer je nativna celuloza u tom slučaju u većoj ili manjoj meri trpela promene i bivala degradirana. Iz tog razloga, teško bi se mogla dobiti realna slika o veličini njenih molekula. Za određivanje molekulske mase celuloze, korišćene su uglavnom dve vrste metoda: hemijske i fizičke [2].

Za određivanje molekulske mase celuloze Bergmann je još 1930. godine pokušao da iskoristi činjenicu, da se na jednom redukujućem kraju niza nalazi ostatak D-glukoze sa slobodnom aldehidnom -CHO grupom, koja je sposobna da redukuje rastvor joda. Vrednosti rezultata ispitivanja su bile isuviše niske, što se objašnjava pojavom da su neke od OH grupa, pa i redukujuća krajnja -CHO grupa, mogle biti oksidovane, kao i činjenica da je učešće ovih, pa čak i neredukujuće krajnje grupe u makromolekulskom sistemu, u celini bilo veoma malo. Određivanje ostatka D-glukoze na neredukujućem kraju polisaharidnog niza pokušao je da primeni Haworth 1932. godine i to tako što je celulozu podvrgavao potpunom metilovanju u inertnoj atmosferi, a zatim je metilovani proizvod hidrolizovao razblaženim kiselinama. Destilacijom u visokom vakuumu, a potom i hromatografijom, uspeo je da izdvoji tetrametilglukozu, a zatim na osnovu količine ovog proizvoda izračuna molekulsku masu celuloze. Rezultati ispitivanja su dali vrednost od 100-200 ostataka D-glukoze, što je takođe predstavljalo nisku vrednost. Treći hemijski način je 1945. godine predložio Hirst, a sastojao se u tome da se celuloza podvrgne perjodatnoj oksidaciji, pri čemu se samo oksidacijom dva krajnja ostatka D-glukoze izdvajaju tri molekula mravlje kiseline, koja može kvantitativno da se odredi. Iako je dobijeni rezultat, da se polisaharidni niz celuloze sastoji od oko 1000 ostataka D-glukoze, bio znatno viši od prethodnih, ipak još uvek nije bio u oblasti realnih vrednosti [7].

Marx-Figini i Schulz, merenjima sprovedenim sa nitratima celuloze, došli su do zaključka da linearni makromolekuli celuloze sadrže 10 000-14 000 ostataka D-glukoze, ali se smatralo da je verodostojniji podatak do koga su došli Holt, Mackie i Sellen, po kome broj ostataka glukoze u celulozi ima vrednost u opsegu od 6000 do 8000 [2, 7, 8].

Daljim eksperimentalnim ispitivanjima došlo se do rezultata, koji su u principu davali najrealnije vrednosti, pa se tako eksperimentalno određena molekulska masa celuloze,



kreće od 300 000 do 2 500 000 za nativnu celulozu dobijenu iz vlakana pamuka, lana i ramije, i oko 30 000 do 40 000 za regenerisanu celulozu u hemijskim celuloznim vlaknima [9-13]. Vrednost stepena polimerizovanja (SP) prema Štaudingeru iznosi:

- U biljnim vlaknima (pamuku, lanu, konoplji i ramiji)	2000-3000
- U drvetu (smreki, boru, jeli, bukvi.dr.)	1000-1600
- U tehničkoj celulozi raznog porekla	700-1300
- U regenerisanim celuloznim vlaknima	200- 600

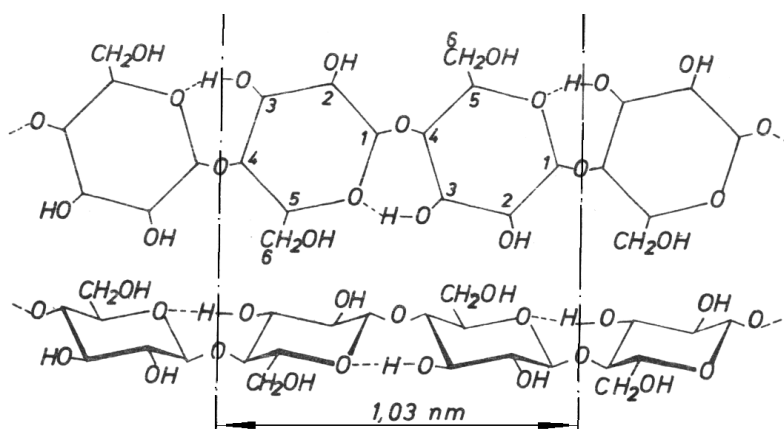
Prema tome, da bi se preciznije objasnio određivanje molekulske mase celuloze, neophodno je da se detaljnije prouči i razmotri prostorni raspored makromolekulskih nizova izgrađenih od D-glukoze međusobno povezanih  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glikozidnim vezama. U ovom slučaju nije dovoljno poznavanje samo prostornog rasporeda monosaharidnih komponenata, već se mora voditi računa i o njihovim međusobnim prostornim odnosima. Pri razmatranju disaharida, konstatovano je da njihov prostorni raspored zavisi od međusobnog odnosa obe monosaharidne jedinice, što regulišu parametri  $\phi$  i  $\psi$ , odnosno torzioni uglovi na C-O-C glikozidnoj vezi, pri čemu postoji veći broj mogućnosti. Kod celuloze kao makromolekulskog sistema, imajući u vidu broj prisutnih glikozidnih veza, broj mogućnosti je izvanredno veliki. Ipak, ako bi se ostvarila potpuno slučajna prostorna orijentacija za svaku glikozidnu vezu, ne bi ni mogla da se očekuje pravilnost kakva se susreće u jednom vlaknu [14-17].

S obzirom da se struktura makromolekula celuloze, kao i struktura i hemijski sastav vlakana u kojima ona učestvuje kao graditelj može ispitati putem difrakcije X-zraka i korišćenjem FT-IR spektroskopije (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), to su ove metode uglavnom i korišćene za određivanje najprihvatljivijeg "uvijenog" prostornog oblika celuloze [18].

Zahvaljujući proučavanjima, koja su vršena koristeći difrakciju X-zraka, a zatim i spektroskopske metode, odbačena je i druga krajnost, da je makromolekulski sistem celuloze organizovan u obliku jednog pravog niza. Na osnovu niza ispitivanja, koja su sprovedena, kao i razmatranja svih mogućih prostornih rasporeda, pokazalo se da je

najprihvatljiviji "uvijeni" prostorni oblik celuloze ("bent chain"), kako je to predložio Hermans [2].

Hermans je predložio, još 1949. godine, da "uvijeni" prostorni oblik celuloze bude najprihvatljiviji, u odnosu na sve moguće prostorne rasporede, što je prikazano na slici 1.2. Prema ovom naučniku, parametri  $\phi$  i  $\psi$ , za svaku glikozidnu vezu redom iznose  $-25^\circ$ , tj.  $+146^\circ$ . Ovako orjentisani ostatak D-glukoze, u svom najstabilnijem konformacionom obliku "C1", daje mogućnost uspostavljanja unutarmolekulskih vodoničnih veza između  $O_5$  i  $H-O_3$ , jer se  $CH_2OH$  i sve ostale OH grupe nalaze u ekvatorijalnom položaju [16, 17, 19, 20].



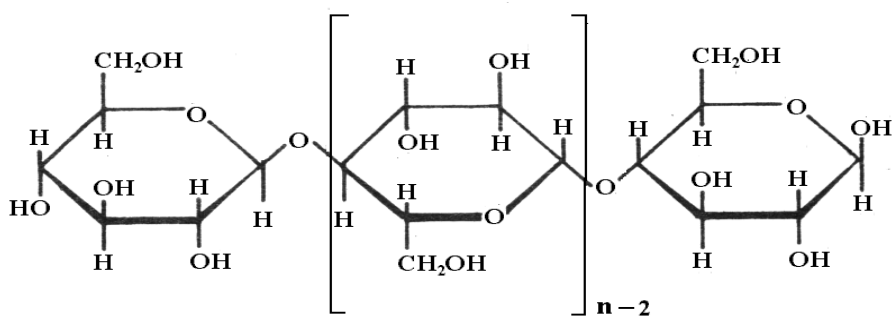
**Slika 1.2.** Uvijeni prostorni raspored celuloze po Hermans-u [2]

Blackwell i saradnici su pretpostavili još jednu unutarmolekulsku vodonočnu vezu i to između hidrosilnih grupa sa  $C_6$  i  $C_2'$  atoma dve susedne jedinice. Ove vodonične veze uslovljavaju krutost celuloznog makromolekula, fiksirajući njegovu "spiralnu" strukturu.

U vezi sa tim istraživanjima, proizilazi da je celuloza stereoregularni prirodni polimer sa uvijenim prostornim oblikom, čije su jedinice 1,5-anhidroglukopiranozni prstenovi, povezani 1,4- $\beta$ -D-glikozidnom vezom. Utvrđeno je da se makromolekul celuloze sastoji od 99 % glukozidnih monomernih jedinica. Na pojedinim mestima u amorfnoj oblasti mogu se naći ostaci ksiloze, manoze i glukuronskih kiselina, što je potvrđeno

postojanjem, na svakih 500 monomernih jedinica, jedne veze koja lako hidrolizuje [12, 21].

Na glukozidnom ostatku celuloze ( $C_6H_{10}O_5$ ) nalaze se tri hidroksilne grupe, dve sekundarne i jedna primarna. Krajnji glukozidni ostaci se razlikuju od ostalih po tome što jedan od njih ima aldehidnu grupu skrivenu u poluacetalnom obliku, a drugi sadrži četiri hidroksilne grupe. Sekundarne hidroksilne grupe ispoljavaju kiseli karakter i u znatnom stepenu disosuju, naročito hidroksilne grupe na drugom ugljenikovom atomu [22]. Celuloza se može predstaviti formulom prikazanom na slici 1.3.



**Slika 1.3.** Hemijska formula makromolekula celuloze

U svakom slučaju, ove tri hidroksilne grupe utiču na formiranje vodoničnih veza, koje mogu biti unutarmolekulske, između glukozidnih ostataka, i međumolekulske, koje se obrazuju između dva susedna molekula. Slobodne hidroksilne grupe su smeštene na 6., 2. i 3. ugljenikovom atomu i sposobne su za tipične reakcije eterifikovanja i esterifikovanja [23, 24].

Jedan od prvih koraka u proučavanju nadmolekulske strukture celuloze načinio je Nageli, u periodu od 1858. - 1865. godine, koristeći polarizacioni mikroskop. Tokom svojih istraživanja on je proučavao dvojno prelamanje i bubrenje celuloznih vlakana, pri čemu je došao do zaključka da je celuloza anizotropna i da se sastoji od kristala-micela koje su okružene međumolekulskom supstancom (matricom), što je ujedno i temelj micelarne teorije [25]. Ovim istraživanjima je oborena teorija amorfности celuloze i mogućnosti

rastvaranja ovog makromolekula u vodi. Potvrde teoriji, koju je Nageli utemeljio, bili su radovi Ambronn-a, Herzog-a i Scherer-a nastali na osnovu rendgenskih ispitivanja [26].

Samo godinu dana nakon otkrića X-zraka 1912. godine, paralelno sa ovim istraživanjima otpočeta su i prva ispitivanja celuloze putem difrakcije X-zraka, što je pomoglo daljem ispitivanju njene kristalne strukture i dovelo do današnjih otkrića [27].

Prva ozbiljnija objašnjenja kristalne strukture celuloze otpočinjju Sponsler i Dore 1926. godine, predlažući postojanje jednolančane jedinične ćelije čije su dimenzije:  $a=0,61$  nm,  $b=1,034$  nm,  $c=0,54$  nm,  $\beta=88^\circ$ , gde se  $b$  posmatra kao osa vlakna. Ovaj model pretpostavlja postojanje (1  $\rightarrow$  1) i (4  $\rightarrow$  4) veza duž celuloznog lanca. Oni nisu mogli precizno odrediti period od 1,025 nm primarnih valenci u hemijskim vezama lanca, ali su dokazali stoličastu konformaciju  $\beta$  glukoze u formi prstena. Ispitivanjima u vezi sa postojanjem ortorombične jedinične ćelije, sa četiri lanca koji prolaze kroz nju, ovi naučnici otvaraju teoriju trodimenzionalnog strukturnog modela celuloze. Teoriju ortorombične jedinične ćelije, istraživanja Meyer-a i Mark-a transformišu u teoriju postojanja dva lanca monoklinične jedinične ćelije. Objašnjenje za monokliničnu jediničnu ćeliju celuloznog makromolekula, u daljim istraživanjima daje Schiebold. Naime, prostorni raspored funkcionalnih grupa u celulozi ne odgovara simetriji koja je prisutna u ortorombičnom prostornom rasporedu funkcionalnih grupa drugih makromolekula [3, 27].

Ova ispitivanja su podstakla mnoge naučnike, između ostalih, Sponsler-a i Dore-a da obrate pažnju na prostorni raspored i međusobni položaj ova dva celulozna lanca, u smislu njihove međusobne paralelnosti ili antiparalelnosti, u odnosu na redukujuće i neredukujuće ostatke glukoze. Njihova teorija daje objašnjenja za mnoga fizička svojstva vlakana sastavljena od celuloznih lanaca postavljenih duž ose vlakana, sa preovlađujućim normalnim položajem u odnosu na osu vlakana u konverziji u etre i estre celuloze, kao i o prekidnim karakteristikama ove vrste vlakana [28].

Meyer i Mark već 1928. godine na bazi različitih kristalografskih parametara definišu najprihvatljiviji oblik modela jedinične ćelije celuloze sa dimenzijama:  $a=0,835$  nm,  $b=1,03$  nm,  $c=0,79$  nm,  $\beta=84^\circ$ . Ova dva naučnika su nastavila tokom narednih godina

svoja istraživanja, a 1937. godine objavili su rezultate u kojima su prikazali unapređenja postojećeg modela [3, 27].

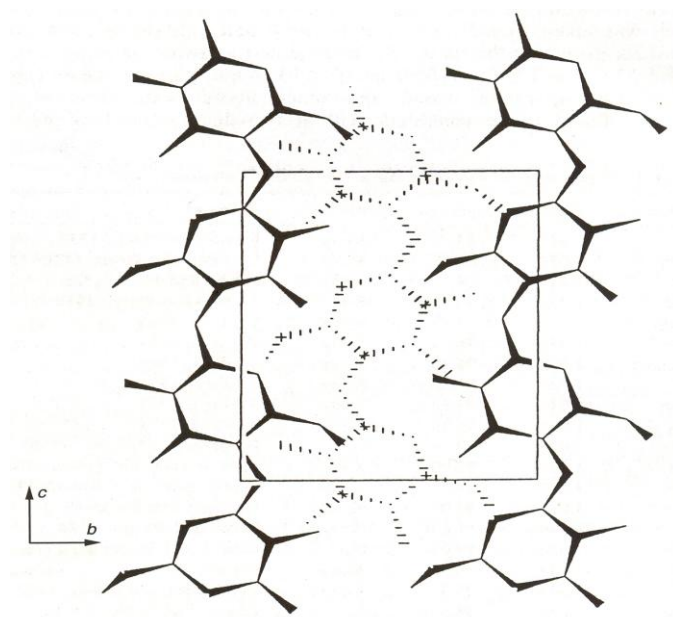
Na osnovu ovih istraživanja potvrđeno je postojanje modela jedinične ćelije celuloze, koja u svom sastavu ima dva lanca. Svaki od ovih lanaca nastao je uniformnim povezivanjem uzastopnih ostataka sa (1 → 4) vezama, što je u skladu sa hemijskim pokazateljima datim od strane Haworth-a 1925. godine [2, 3, 27].

Činjenicu da je parametar jedinične ćelije duž ose vlakana kraći u odnosu na dužinu potpuno ispruženog ostatka celobioze, Meyer i Mish objašnjavaju sa predloženim uvijenim modelom koji nastaje kao rezultat formiranja vodonične veze između C3 atoma jednog glukozidnog ostatka i kiseonika koji se nalazi u prstenu sledećeg [29, 30].

U vezi sa ovim istraživanjima, a u odnosu na prva kristalografska ispitivanja celuloze, usvajaju se ograničenja u pogledu parametara jedinične ćelije i uvode se izvesne promene. Na osnovu toga, u vlaknima se osa jedinične ćelije celuloze umesto sa  $b$  označava sa  $c$ , a ugao je označen sa  $\gamma$ . Osim toga, u ranijim radovima jedinstveni ugao jedinične ćelije celuloze obeležavan je kao oštar ugao, ali u modernoj kristalografiji koristi se tup ugao. Varijacije koje su se javljale između rezultata koje su davale različite grupe istraživača, mogu se objasniti nekolicinom faktora:

1. Tehnička unapređenja omogućila su poboljšanja u merenju određenih parametara.
2. Parametri su zavisni od tipa celuloze i predlaže se da oni budu vezani za određeni tip celuloze.
3. Difrakcija pojedinačnog kristala je jedini metod koji obezbeđuje podatke o dužini veza, uglu između veza i karakterističnoj geometriji. Prilikom ispitivanja polimera X – zracima, kao što je to slučaj sa celulozom, koristi se polimer u sprašenom stanju. Međutim, struktura celuloze ne može biti određena sa sigurnošću, korišćenjem samo podataka koji se odnose na ispitivanja X – zracima.
4. Step en kristalnosti uzoraka, takođe može biti bitan faktor.
5. Čistoća uzorka, zavisno od toga u koliko se oblika celuloze može predstaviti, je takođe značajna [3].

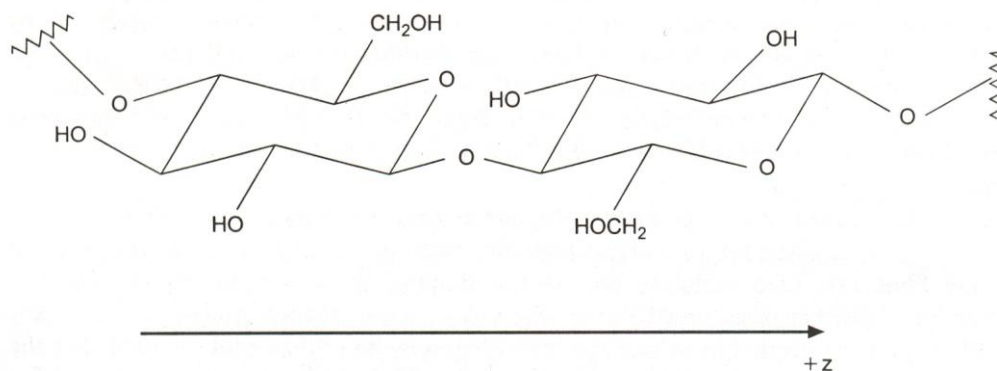
S tim u vezi, proučavani su uzorci visoko kristalne celuloze (*Valonia ventricosa*). Honjo i Watanabe [3] su pri analizi spektralnih rezultata, uočili izvesne razlike u difrakcionom dijagramu, koje su navodile na postojanje osmolančane jedinične ćelije. Nakon toga, Sarko i Muggli [3] su dali dimenzije za takvu jediničnu ćeliju, koje potiču od dva lanca jedinične ćelije i imaju sledeće vrednosti:  $a=1,576$  nm,  $b=1,642$  nm,  $c=1,034$  nm,  $\gamma=96,8^{\circ}$  ( $c$  je osa vlakna). Woodcock i Sarko [3] su za pamuk, ramiju, drvo i ostale vlaknaste izvore celuloze, sa osrednjom kristalnošću, našli da se sastoje od dvolančane jedinične monoklinične ćelije (slika 1.4.) sa jednim uglom koji nije prav ( $a \neq b \neq c$ ,  $\gamma \neq \alpha = \beta = 90^{\circ}$ ) i dimenzijama:  $a=0,778$  nm,  $b=0,820$  nm,  $c=1,034$  nm,  $\gamma=96,5^{\circ}$  ( $c$  je osa vlakna).



**Slika 1.4.** Projekcija dvolančanog modela celuloze I (*Valonia ventricosa*) u položaju normalnom na  $bc$  ravan [3]

Prihvatanje tvrdnje da dvolančana jedinična ćelija postoji i u drugim oblicima native celuloze veoma je blisko mogućnosti njenog razmatranja kao kod osmolančane jedinične ćelije za *Valoniu*. Jedinična ćelija sadrži dva prstenasta dela celuloznog lanca, koji se pravilno ponavljaju u vlaknu, a čije su dužine 1,034 nm [3, 27].

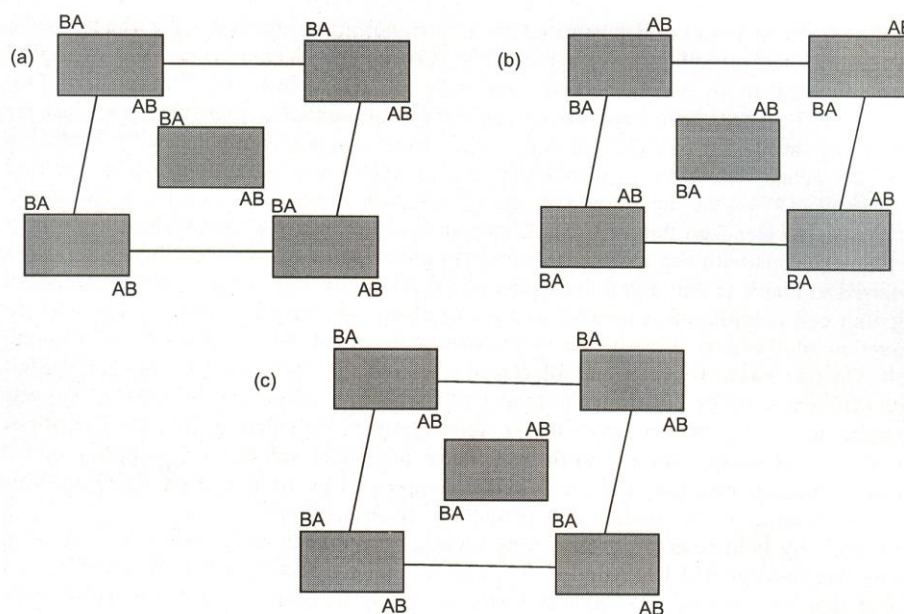
Meyer i Mish [3] su 1937. godine, predložili antiparalelan prostorni raspored za lance u jediničnoj ćeliji nativne celuloze. Ovakav način razmišljanja opstajao je tokom dužeg vremenskog perioda, a danas je paralelni model široko prihvaćen za celulozu. Treba napomenuti da postoje dva moguća tipa paralelnog prostornog rasporeda za celulozu: parallel-up i parallel-down. Diskusija ove problematike može biti iskomplikovana definisanjem aktuelnih pojmova parallel-up i parallel-down. Saglasno Gardneru i Blackwellu [3] (1974) **up** predstavlja ravan koja sadrži celulozne lance u kojima z koordinata molekula O5 ima veće vrednosti nego koordinata molekula C5, kao što je prikazano na slici 1.5.



**Slika 1.5.** Deo (jedinica koja se ponavlja) celuloznog lanca, sa položajem prikazanim u odnosu na z osu [3]

**Down** predstavlja ravan u kojoj se nalaze celulozni lanci čije su vrednosti po z koordinati za C5 veće u odnosu na O5. Z pravac odnosi se na gornji položaj iznad z ose trodimenzionog rasporeda u prostoru u kome je jedinična ćelija izgrađena i paralelna je sa c osom ili sa pravcem pružanja ose celuloznog lanca. Pozitivan pravac ose odgovara povećanju parametra  $c$ , jedinične ćelije. Na osnovu ovih istraživanja, Gardner i Blackwell [3] su svoj model deklarirali kao parallel-up, a on se znatno razlikuje od modela koji je predstavio Sarko i za koji je u startu naglasio da je parallel-up. Različiti stavovi ova dva tima ogledaju se i u njihovoj različitoj definiciji  $a$  i  $b$  ose. U radu Gardner-a i Blackwell-a  $a$  osa odgovara intraravanskim (unutarravanskim) pravcima, a  $b$  osa odgovara interravanskom (međuravanskom) pravcu. Ovo je u suprotnosti sa modelom koji je predstavila Sarkova grupa [3, 6, 27].

Modeli predloženi od strane obeju istraživačkih grupa, analizirani su od strane French-a i Howley-a [3], koji su koristili Gardner-ovu i Blackwell-ovu definiciju za **up**, a sa druge strane su upotrebili *a* i *b* ose ponuđene u Sarko-vim modelima, gde je *parallel-up* ujedno i *parallel-down* u okviru Gardner-ove i Blackwell-ove definicije. Na ovaj način su pokušali da razjasne nedoumice vezane za termine *up*, *down*, *parallel* i *antiparell*. U početku se smatralo da jedinična ćelija može biti sastavljena od paralelnih lanaca, ako je pravac 1→4 veze isti u oba lanca; i antiparalelne ako jedan lanac ima pravac 1→4 veze koji odgovara pozitivnom pravcu ose vlakna, a drugi lanac ima 1→4 vezu čiji pravac odgovara negativnom pravcu ose vlakana. Na slici 1.6. dat je prostorni raspored lanaca u jediničnoj ćeliji, pri čemu je svaki kraj lanca prikazan kao pravougaona kutija čija su dva ugla označena sa slovima A i B određenim redosledom.

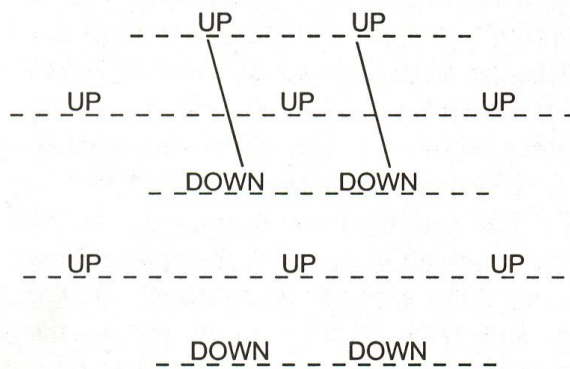


**Slika 1.6.** Projekcija jediničnih ćelija celuloze na  $x - y$  ravan, pakovanih sa a) *parallel-up*, b) *parallel-down* i c) *antiparallel* položajima lanaca [3]

Sa dijagrama na slici 1.6, ujedno se može videti i razlika između *parallel-up* i *parallel-down* položaja, koja se ogleda u pravcu glikozidnih veza, uglova između njih ili, kao što su formulisali Gardner i Blackwell [3], u poretku O5 i C5 atoma duž ose lanca. Takahashi i Matsunaga [3] predlažu da kristalna struktura između različitih vrsta (na primer ramija,



*Valonia*, pamuk i drvo) može biti prikazana kao uređenost ili neuređenost grupa određenog tipa u jednoj ravni, up i down (slika 1.7.) [3].



**Slika 1.7.** Šematski prikaz za pakovanje sa *up*- i *down*-ravanskom strukturom [3]

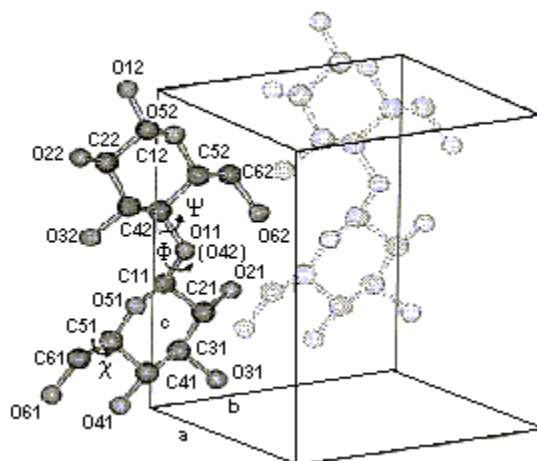
Nakon određivanja veličine jedinične ćelije, koordinate gušće raspoređenih atoma u celuloznim makromolekulima, uključujući i model pakovanja dva celulozna lanca u jednoj ćeliji, može biti dobijen na bazi podataka vezanih za difrakciju X-zraka na ovom materijalu, obrađenih kompjuterskom kalkulativnom metodom. Na osnovu tih rezultata, zaključeno je da za celulozu I postoje tri modela pakovanja:

1. paralelno pakovanje lanaca sa centralnim lancem na kome su se desile izmene na  $+C/4$  (parallel up),
2. paralelno pakovanje lanaca sa centralnim lancem na kome su se desile izmene na  $-C/4$  (parallel down),
3. antiparalelno pakovanje lanaca sa centralnim lancem na kome su se desile izmene na  $C/4$  ( $+C/4$  i  $-C/4$  koji su identični za antiparalelnu strukturu).

Redukujući krajevi dva celulozna lanca u jednoj ćeliji su u istom pravcu u jediničnoj ćeliji za paralelni model pakovanja i u suprotnom pravcu za antiparalelni model pakovanja. Tokom ispitivanja podaci dobijeni difrakcijom X-zraka na ovom materijalu su pokazivali i izvesne nedostatke prilikom davanja konačnog odgovora [27].

Horii [31] je analizirao izmene na C1, C4 i C6 atomima, anhidroglukozidnog ostatka u celulozi u čvrstom stanju, putem  $^{13}\text{C}$ -NMR (Nuklearna magnetna rezonanca-spektri

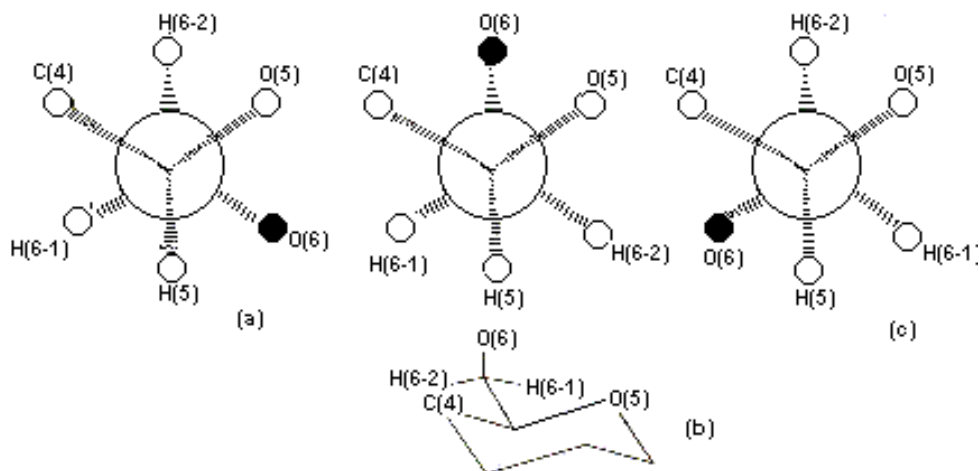
ugljenika; Carbon-Nuclear Magnetic Resonance) spektara, pri čemu je potvrđeno da su oni u uskoj vezi sa uglovima rotacije  $\Phi$ ,  $\Psi$  i  $\chi$ . Položaj anhidroglukozidnih ostataka označenih sa  $n$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ) i tri uobičajena položaja kiseonikovog atoma  $O6n$  su opisani pomoću sledećih torzionih uglova;  $\Psi$  koji opisuje rotaciju oko  $O1n-C4$  ( $n+1$ ) i  $\Phi$  koji opisuje rotaciju oko  $C1n-O1n$  ( $O4(n+1)$ ). Ova dva torziona ugla detaljno opisuju pozicije ostataka i opisuju tip heliksa, što je prikazano na slici 1.8. Rotacija oko zamišljene veze  $O41-O42$ , označena na slici 1.8, obezbeđena je glikozidnim mostovima koji imaju nagib opisan uglom  $\tau$  ( $C11-O42-C42$ ) (drugi ostatak je simetričan u odnosu na prvi).



**Slika 1.8.** Prikaz dva celulozna lanca sa označenim atomima i uglovima rotacije pojedinih hemijskih veza [27].

Torzioni ugao  $\chi$  opisuje rotaciju oko  $C51-C61$  veze, koja utiče na položaj  $O61$  atoma. Najčešće se koriste dve konverzije za opisivanje ove pojave i to  $\chi$  ( $O51-C51-C61-O61$ ) ili  $\chi'$  ( $C41-C51-C61-O61$ ). Parallel up i parallel down modeli pakovanja sa tg (trans-gauche) konformacijom  $C5-C6$  ugla rotacije  $\chi$ , izgledaju sasvim realno za celulozu I, što potvrđuju radovi koje su objavili Sarko, Muggli, Gardner i Blackwell [31]. Za jednostavniji prikaz pozicije atoma  $O61$ , generalno se može izvesti posmatranjem pozicije  $O61-C61$  veze u poređenju sa susednim vezama. U cilju lakšeg razumevanja ove problematike na slici 1.9. prikazana su tri najverovatnija položaja (gauche-trans gt, gauche-gauche gg i trans-gauche tg) hidroksimetil grupe na šestom ugljenikovom atomu piranoznog prstena, koji

su u direktnoj zavisnosti od ugla rotacije. Sva tri položaja mogu biti opisana faktorom pouzdanosti R, čije vrednosti za gt, gg i tg položaj redom iznose: 0,292; 0,349 i 0,242 [27].



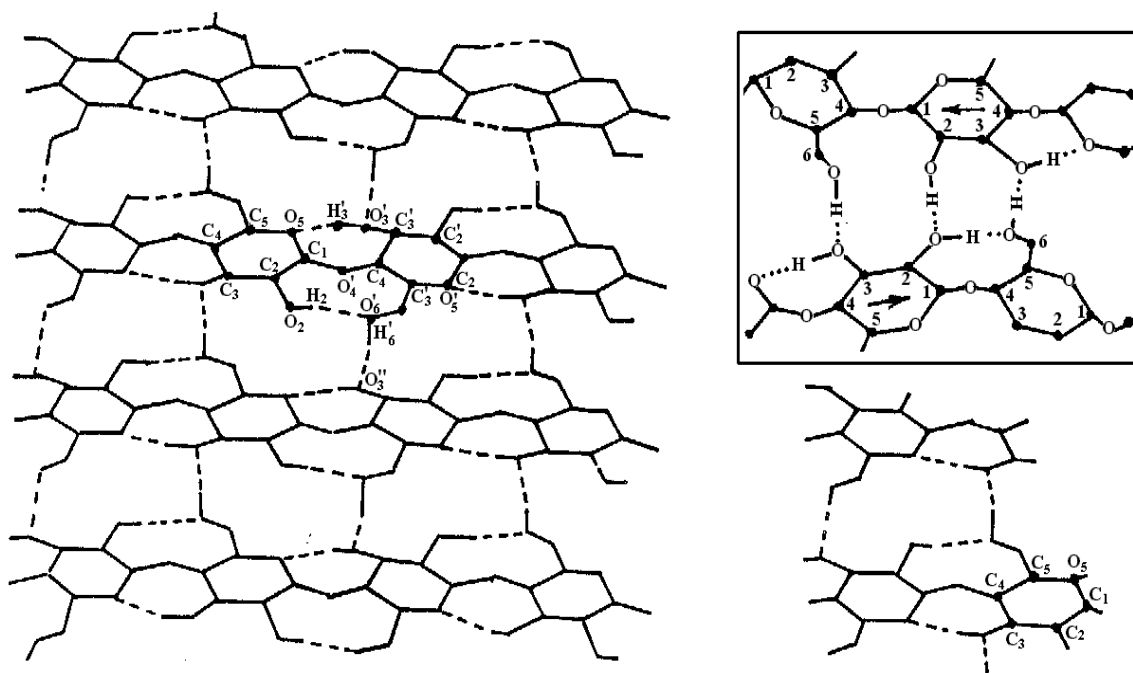
**Slika 1.9.** Tri najverovatnija rotaciona položaja hidroksimetil grupe: a) gt b) gg c) tg [3]

U slučaju da je O61-C61 u *trans* položaju u odnosu na O51-C51 i *gauche* (*goš*) u odnosu na C41-C51, onda je položaj ovog kiseonikovog atoma O61tg, kao na prikazanoj strukturi. Saglasno sa tim rezultatima jasno je da sve C6-OH grupe celuloze I imaju tg konformaciju. Druge postavke u odnosu na O61-C61 su gt i gg [27].

Rentgenska analiza pokazuje da kristalnu strukturu celuloze I određuju, sa jedne strane, paralelne ravni u kojima leže lanci orjentisani u jednom pravcu, a sa druge, rotacioni položaj hidroksimetil grupe na petom C-atomu glukopiranoznog prstena, koji je blizak položaju "tg". 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. Konformacioni položaj CH<sub>2</sub>OH grupe dozvoljava stvaranje sistema unutar- i međumolekulskih vodoničnih veza unutar paralelnih ravni makromolekula [26].

Prema modelu jedinične ćelije kristalne rešetke native celuloze, koju su razvili J. Blackwell i saradnici [26, 32], postoje dve unutarmolekulske veze duž lanca (O3H.....

·O5' [33, 34] dužine 0,275 nm i O6·····HO2' dužine 0,287 nm) računato na jedan glukozidni ostatak i jedna intermolekulska vodonična veza (O6·····HO3 dužine 0,287 nm) po glukozidnom ostatku, između susednih lanaca duž ose "a" jedinične kristalne ćelije, a u ravni (020) [33, 34]. Na slici 1.10. prikazan je izgled sloja makromolekula povezanih unutar- i međumolekulskim vodoničnim vezama.



**Slika 1.10.** Šema unutar- i međumolekulskih vodoničnih veza u nativnoj celulozi [1]

Najkraće rastojanje između atoma kiseonika susednih slojeva makromolekula iznosi 0,31-0,32 nm zbog čega bi, eventualno nastala, vodonična veza bila veoma slaba. Duž dijagonale elementarne ćelije nema vodoničnih veza, pa se stabilnost strukture kristalne rešetke celuloze I pripisuje Van der Waals-ovim silama (energija Van der Waals-ovih sila je 4,2 kJ/mol, a energija vodoničnih veza –20-33 kJ/mol) [35-37].

Analizom dostupnih radova novijeg datuma, pokazalo se da postoji više podataka koji ukazuju na paralelno pakovanje lanaca u celulozi I, a svi oni se oslanjaju uglavnom na rezultate difrakcije X-zracima.

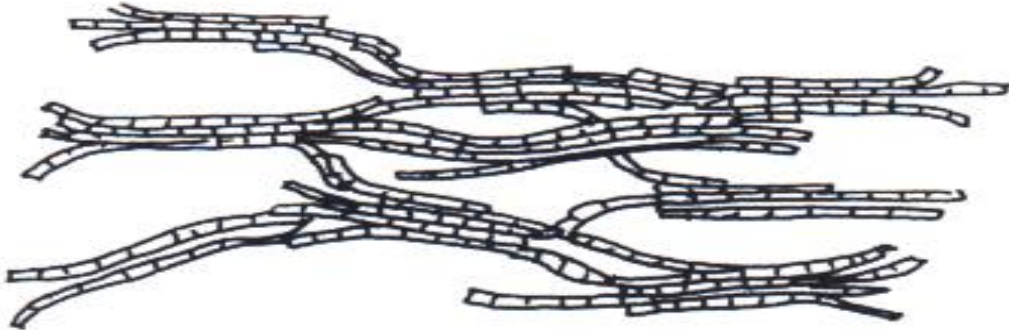
Saglasno sa shvatanjem spiralne strukture uvijenog makromolekula celuloze, ustanovljeno je postojanje ose simetrije drugog reda. Nadmolekulska struktura nativne celuloze je veoma složena, a uslovljena je linearnošću molekula, kao i formiranjem Van der Waals-ovih i unutar- i međumolekulskih vodoničnih veza. Pri tome treba napomenuti da je Van der Waals-ova veza znatno slabija od kovalentne, i da deluje na rastojanjima od 0,3-0,4 nm, pri čemu se sa povećanjem rastojanja intenzitet ove veze smanjuje [1, 35].

Nadmolekulska struktura celuloze se može objasniti modelom, koji je predstavljen prolaskom makromolekula kroz nekoliko oblasti manje ili veće središtenosti. Do sada nije do detalja razjašnjeno da li su molekuli u nativnoj celulozi u ispruženom ili naboranom obliku, iako se u većini slučajeva smatra da je celuloza makromolekul sa uvijenim prostornim položajem. Sporni su takođe izgled i dimenzije fibrila, kao i dimenzije elemenata njihove strukture [1].

Od kada se raspolaže elektronskim mikroskopom, krajem tridesetih godina prošlog veka, saznalo se da su makrofibrili, koji su se do tada mogli videti pod običnim svetlosnim mikroskopom, i sami agregati mikrofibrila, a ovi su pak agregati elementarnih fibrila.

Prema B. Bartunek-u [21] nativna celuloza je izgrađena od glukopiranoznih lanaca srednjeg poprečnog preseka  $3,2 \text{ nm}^2$ , pri čemu 100-800 takvih lanaca, složenih u monomolekulske slojeve, formira kristalite širine 5 do 10 nm. Kristaliti predstavljaju središene oblasti celuloze, a udeo središenih oblasti iznosi od 0,49-0,50 kod pšenične slame do 0,67-0,68 kod pamučnog lintersa [38]. Oni grade najmanje jedinice vlakana – elementarne fibrile čija širina u prirodnim i hemijskim celuloznim vlaknima iznosi 3-20 nm, a dužina više hiljada nanometara. Veće jedinice su mikrofibrili, čija približna širina iznosi 20-80 nm, koji grade makrofibril i najzad "resasti fibril" (krajevi molekula štrče kao neke rese) [1, 21].

Na slici 1.11. data je šema modela strukture resastih fibrila, predloženog od strane Hearle-a, još krajem šezdesetih godina prošlog veka, a koji je danas univerzalno prihvaćen.



**Slika 1.11.** Šematski prikaz strukture resastih fibrila (pravougaonici u fibrilima predstavljaju kristalite) [12]

Celuloza po faznom sastavu nije jednorodna, već se sastoji iz područja manje i veće središtenosti. Sređena područja imaju kristalnu strukturu. Razlikuje se kristalna struktura nativne celuloze (celuloza I) i njenih polimorfnih oblika (celuloza II, III, IV i V), koji se dobijaju modifikovanjem nativne celuloze. Prisustvo ovih oblasti je dokazano rendgenografskim metodama, a takođe i indirektnim metodama: kinetikom hidrolize, sorpcijom, merenjem gustine i dr. Manje sređena područja su amorfne oblasti i to: unutar- i međufibrilarne amorfne oblasti. Ove oblasti su posledica dislokacija u kristalnoj rešetki, postojanja savijutaka i krajeva makromolekula [1].

## 1.2 Strukturne modifikacije celuloze

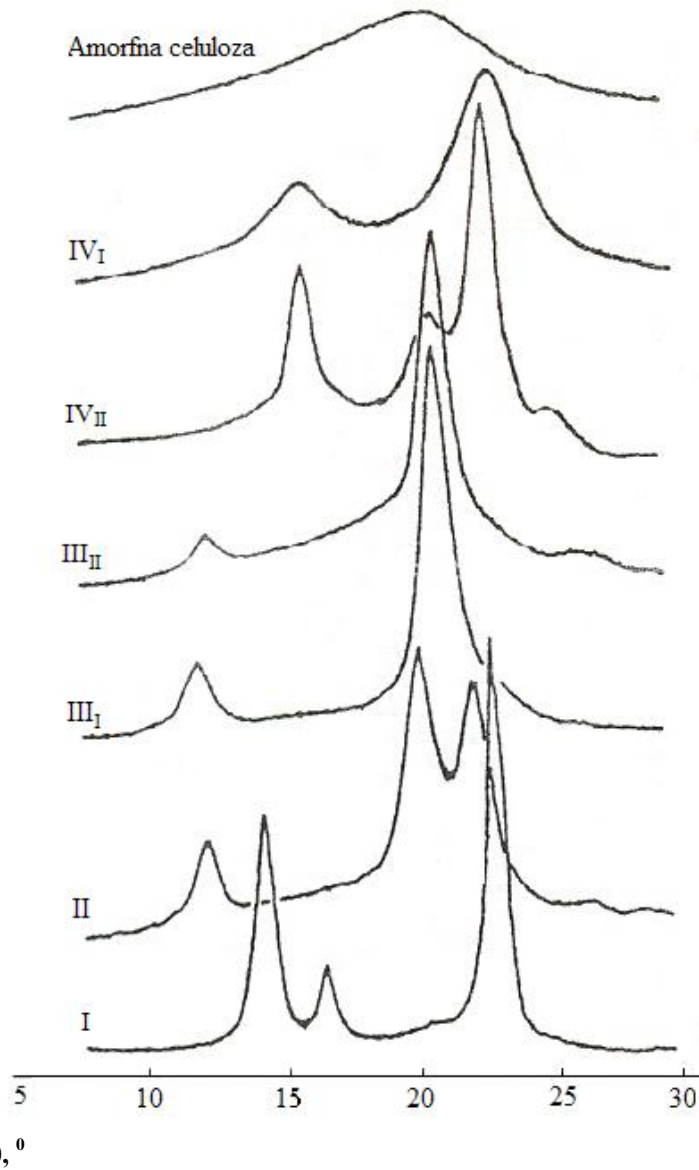
Veći broj biljnih kultura, izgrađenih od celuloze, sadrže u sebi ovaj polisaharid u obliku za koga je svojstvena kristalna struktura celuloze I. Kristalna struktura polimornih oblika celuloze, kao i veličina jedinične ćelije, modeli pakovanja celuloznih lanaca, konformacije vezane za položaj C1, C4 i C6 atoma (uglovi rotacije  $\Phi$ ,  $\Psi$  i  $\chi$ ), ispitivani su još daleke 1920. godine putem difrakcije X-zracima, a potom i elektronskom difraktometrijom, IR (infracrvenom) spektroskopijom, Raman spektroskopijom i dr.

U dužem vremenskom periodu kristali celuloze su predstavljali osnovu za termin kristalnosti kod polimernih jedinjenja, što je podrazumevalo ispitivanje veličine kristala, prostorne orijentacije i položaja makromolekula celuloze i čistoće kristalnih oblika sa jasno određenim koordinatama. Ovi pokazatelji strukture uglavnom su se dobijali ispitivanjem vlakana X-zracima i predstavljali su značajan parametar za analizu polimornih oblika celuloze. U prvom momentu utvrđeno je da u strukturi celuloze I i celuloze II postoje suštinske razlike, koje se odnose na orijentaciju celuloznih lanaca jedinične ćelije ovih alomorfizama. Naime, u celulozi I lanci u jediničnoj ćeliji zauzimaju paralelan međusobni odnos, dok je ovaj odnos za celulozu II sasvim suprotan, tj. celulozni lanci su međusobno u antiparalelnom položaju [3, 27, 31].

U poslednje vreme pojavile su se i nove tehnologije koje omogućuju analizu uzoraka celuloze u čvrstom stanju npr.  $^{13}\text{C}$ -NMR metodom, kao i metodama zasnovanim na elektronskoj difraktometriji, kojima se mogu dobiti podaci vezani za kristalnu strukturu celuloze, visoke kristalnosti i velike čistoće njenih alomorfizama. Podaci koji ukazuju na postojanje dve različite kristalne forme celuloze I (celuloza I $\alpha$  i celuloza I $\beta$ ), dobijeni su ispitivanjem celuloznih uzoraka u čvrstom stanju  $^{13}\text{C}$ -NMR metodom.

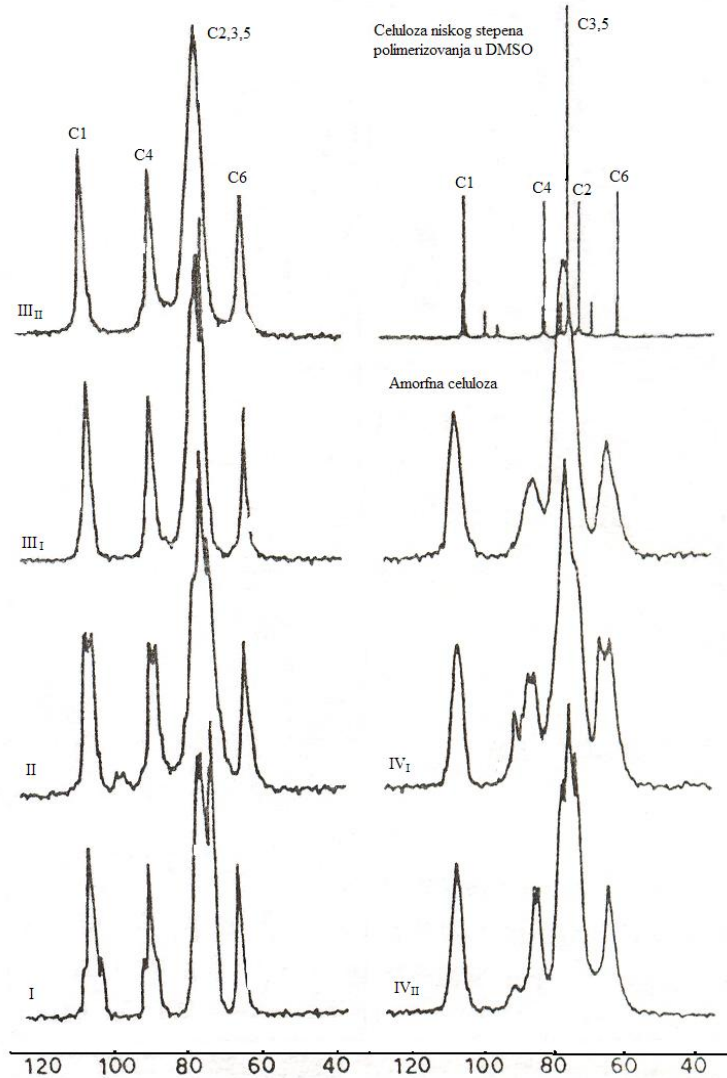
Na slikama 1.12 i 1.13 prikazani su spektri, tipični za praškaste uzorke celuloze dobijeni ispitivanjem ovih uzoraka difrakcijom X-zraka i  $^{13}\text{C}$ -NMR spektri dobijeni ispitivanjem uzoraka u čvrstom stanju, koji ukazuju na postojanje polimornih oblika celuloze tj. celuloze I (I $\alpha$  i I $\beta$ ), II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> i IV<sub>II</sub> i amorfne celuloze. Takođe je pronađeno da se

svi ovi oblici celuloze mogu podeliti na dve osnovne grupe; one koji imaju jediničnu ćeliju sličnu nativnoj celulozi (I, III<sub>I</sub> i IV<sub>I</sub>) i oni koji pokazuju sličnost u prostornom rasporedu sa celulozom II (II, III<sub>II</sub> i IV<sub>II</sub>) [3, 27, 31].



**Slika 1.12.** Spektri dobijeni difrakcijom X-zraka na uzorcima celuloza I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub>, IV<sub>II</sub> i amorfne celuloze [31]





PPM

\*DMSO – dimetil sulfoksid

**Slika 1.13.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spektri dobijeni ispitivanjem celuloza I, II, IIII, IIIII, IVI, IVII i amorfne celuloze u čvrstom stanju [31]

Podaci koji se dobijaju analizom ovih spektara ukazuju na to da kombinacije strukturnih izmena na C4 i C6 atomima anhidroceluloznih ostataka predstavljaju osnovu za klasifikaciju četiri osnovna ključna tipa celuloznih alomorfizama. Upravo veze između ovih alomorfizama daju važnu sliku i informaciju o kristalnoj strukturi celuloze. Analizom  $^{13}\text{C}$ -NMR spektara, došlo se do zaključka da su se strukturne promene u

čvrstim uzorcima celuloze, odigrale pre na nivou sekundarne, nego tercijarne strukture. Ova činjenica upućuje na zaključak da pakovanje molekula u celuloznim alomorfizmima mora biti regulisano putem sekundarne strukture celuloznog molekula u jediničnoj ćeliji. Horii [31] je u svojim ispitivanjima došao do zaključka da se usled izmena na C4 i C6 ugljenikovih atoma celuloznog makromolekula, ni jedan polisaharid u poređenju sa celulozom ne ponaša tako različito u čvrstom i tečnom stanju.

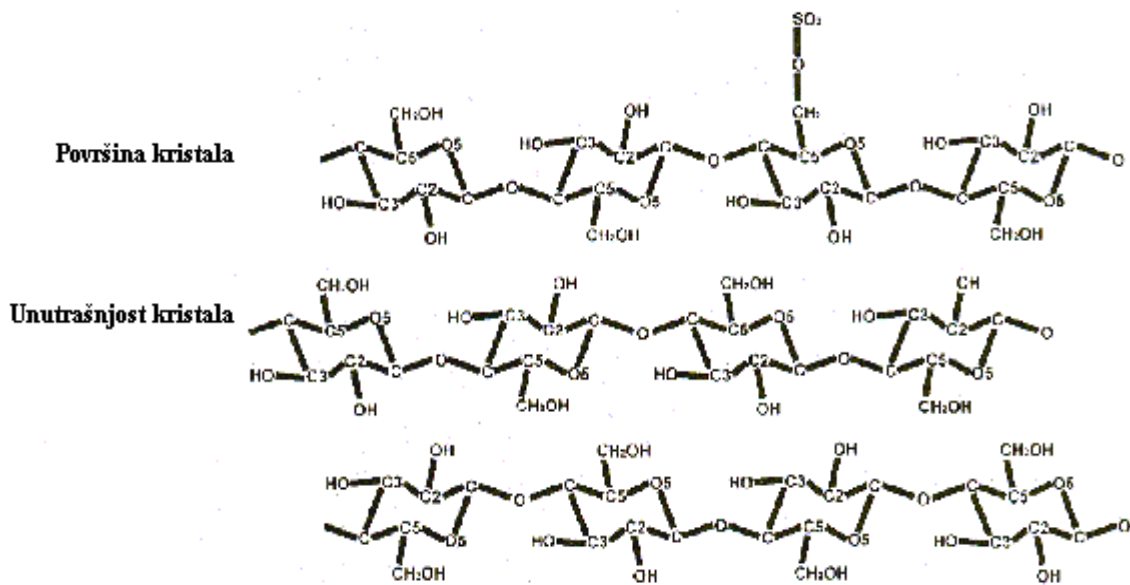
### 1.2.1 Celuloza Ia i Ib

Celuloza se u većini biljnih vrsta nalazi u obliku celuloze I, što je dokazano difrakcijom X-zraka. Na osnovu razmatranja prikazanih u poglavlju 1.1. postaje očigledno da postoji više od jednog polimornog oblika u uzorcima native celuloze. Rezultati istraživanja  $^{13}\text{C}$ -NMR analizom, tokom osamdesetih godina prošlog veka, napravila su još jedan novi obrt u vezi sa strukturom celuloze I. Simon je 1988. godine u svojim istraživanjima pretpostavio da se forma kristalne celuloze koja se nalazi blizu površine kristala, razlikuje u odnosu na celulozu nađenu u centru kristala. Ove dve kristalne forme nazvane su celuloza Ia i Ib, od strane Attalla i Vanderharta 1989. godine. Celuloza proizvedena od strane primitivnih organizama (celuloza iz algi i bakterija) obogaćena je celulozom Ia strukture, dok *tunicin* celuloza i celuloza iz većine biljaka ima strukturu celuloze Ib. *Valonia* celuloza sadrži oko 75 % oblika Ia celuloze, a ostatak je Ib, pri čemu se taj odnos može promeniti u zavisnosti od porekla izvora celuloze I [31].

Pronađeno je da su Ia i Ib oblici celuloze u većini identični po njihovoj sekundarnoj strukturi i da imaju istu konformaciju velikog (teškog, gustog) atomskog skeleta, ali i razlike koje se odnose na vodonične veze u strukturi njihovih uzoraka. Primarne razlike između njih pojavljuju se na uzorcima celuloze I rezonance 106 ppm. Horii 1987. godine predlaže da se za dva  $^{13}\text{C}$ -NMR spektra dobijena za polimorfne oblike Ia i Ib prihvate rezonance za dvo-lančanu i osmo-lančanu jediničnu ćeliju koja ulazi u sastav celuloze [6].

Razlike koje su prisutne u topografiji uzoraka alge *Valonia*, prema literaturnom izvoru [39], proističu iz različitih konformacionih položaja makromolekula celuloze, a odnose se

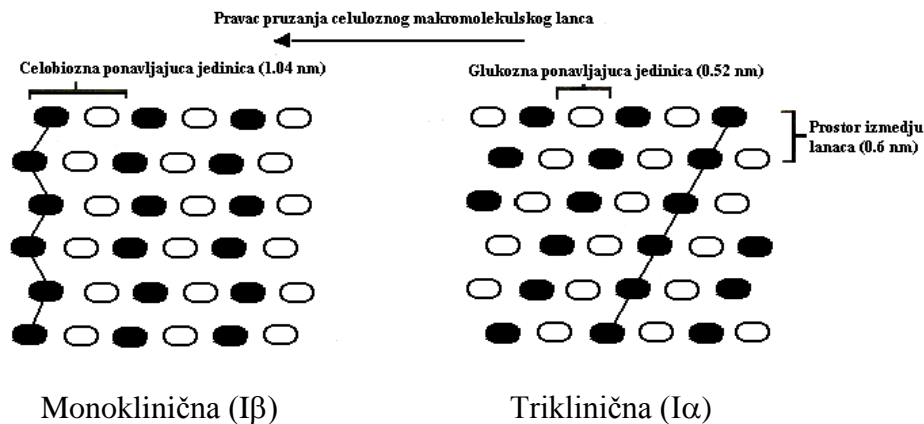
na naizmeničnu rotaciju C2-C3 i O5-C5 duž celuloznog makromolekula. Promene posmatrane u odnosu na izbočenu hidroksimetil grupu na C5 atomu piranoznog prstena, odnose se na O5-C5 rotaciju. Za razliku od njih promene posmatrane u odnosu na izbočenu hidroksilnu grupu C2 atoma piranoznog prstena, odnose se na C2-C3 rotaciju. Na slici 1.14. prikazani su makromolekuli celuloze koji se nalaze na površini i unutar kristala, a ulaze u strukturu zelene alge *Valonie* [40-44].



**Slika 1.14.** Prikaz celuloznog makromolekula u monoklinoj jediničnoj ćeliji I $\beta$  oblika celuloze zelene alge *Valonie* [39]

Razmatranjem kristalografskih dijagrama dve celulozne forme (*Halocynthia* i *Microdictyon*) mogu se uočiti jasne razlike između njih [45-48]. Jedan od ove dve forme daje difraktogram koji pokazuje simetriju tipa predmeta i lika u ogledalu, dok za drugu formu to nije slučaj. Ova činjenica pruža mogućnost da se definiše postojanje dva polimorfna oblika nativne celuloze; Ia meta-stabilna faza sa trikličnom jediničnom ćelijom koja sadrži jedan lanac sa prostornim položajem grupe P1 i I $\beta$  oblik koji ima dva lanca u svojoj monoklinoj jediničnoj ćeliji sa prostornim položajem grupe P2<sub>1</sub>. Sve refleksije primećene u trikličnim uzorcima, važe i za monoklične uzorke, dok one uočene u monokličnim ne važe i za triklične [49-53]. Na slici 1.15. šematski su

prikazane monoklinična jedinična ćelija I $\beta$  celuloze i triklična jedinična ćelija I $\alpha$  celuloze.



**Slika 1.15.** Šematski prikaz a) monoklinične jedinične ćelije I $\beta$  celuloze i b) triklične jedinične ćelije I $\alpha$  celuloze [6]

Prisustvo monoklinične i triklične jedinične ćelije (slika 1.15.) u strukturi celuloze izaziva stvaranje pomenutih topografskih karakteristika određenih pomoću AFM (atomic force microscopy), čime se otkriva valovitost površine svakog kristala, sa tri dimenzije prostornih parametara veza: 0,52 nm za glukozni interval; 1,04 nm odstojanja za celobiozno ponavljanje i približno 0,6 nm za ponavljanje odgovarajućih međumolekulskih prostora između lanaca [49, 50].

Posmatranjem NMR spektara dobijenih ispitivanjem uzoraka *Valonia* i *Tunicin* [54-56], može se videti da *Tunicin* ima jednostavniji spektar u poređenju sa algom *Valonia*. Treba napomenuti da *Tunicin* u svom sastavu ima samo I $\beta$  polimorfni oblik celuloze i da bez obzira na to što su se prilikom ispitivanja koristili uzorci visoke kristalnosti daje jednostavnije spektre. Erata je 1995. godine [57] tokom svojih istraživanja pronašao razlike koje se javljaju između pikova I $\alpha$  i I $\beta$  polimorfni oblika celuloze u *Cladophori*, što je ukazalo na njihove međusobne strukturne razlike.

Sugiyama je 1991. godine identifikovao dve jasno razdvojene faze nativne celuloze [58], a potom svoje rezultate potvrdio ispitivanjima putem infracrvene spektroskopije (IR) [59]. U prirodi su pronađeni uzorci koji u svom sastavu nemaju čistu I $\alpha$  celulozu. Ovu činjenicu potvrdio je Lee 1994. godine [3], time što je sintetizovao ovaj meta-stabilni

polimorfni oblik. Atalla i Chanzu [31] u svojim radovima zastupaju stanovište da se čista celuloza I $\beta$  dobija od celuloze I $\alpha$ . Takođe, određen broj naučnoistraživačkih grupa [60, 61] pokazuje da polimorfni oblik I $\alpha$ , može biti preveden u stabilniju I $\beta$  fazu na povišenim temperaturama u različitim sredinama i to na temperaturi od približno 270<sup>0</sup> C najveći deo I $\alpha$  faze, biće konvertovan do I $\beta$  polimorfnog oblika. Horii [31] u svojim radovima takođe, ukazuje na to da se čista celuloza I $\beta$  može dobiti od celuloze I $\alpha$  hidrotermalnim tretmanima u alkalnim uslovima na 260<sup>0</sup>C tokom 30 min, pri čemu morfologija mikrofibrila i kristalnost ostaju uglavnom neizmenjeni tokom ovih konverzija. Za reakciju konverzije celuloze I $\alpha$  u celulozu I $\beta$ , važi da je ireverzibilna.

Prisustvo I $\alpha$  i I $\beta$  polimorfnih oblika u celuloznim uzorcima može uticati na reaktivnost nativne celuloze kao I $\alpha$  meta-stabilne i mnogo reaktivnije u odnosu na I $\beta$  celulozu. Yamamoto i Horii [56] na osnovu svojih istraživanja daju podatke da *Valonia* i bakterijska celuloza imaju 64 %, a po nekim podacima čak i 70 % I $\alpha$  oblika celuloze, dok celuloza koja ulazi u hemijski sastav ramije i pamuka ima samo 20 % ovog polimorfnog oblika. Yamamoto i Horii su tokom svojih daljih istraživanja u 1994. godini, došli do saznanja da karboksimetil celuloza i ksiloglukani utiču na smanjenje sadržaja I $\alpha$  polimorfnog oblika celuloze, a da na niskim temperaturama dolazi do povećanja sadržaja ove forme celuloze.

Početna dvosmislica u interpretaciji kristalografskih podataka vezanih za nativnu celulozu, može se u velikoj meri pripisati činjenici da ispitivani uzorci nemaju visok stepen čistoće, tj. da sadrže više od jednog polimorfnog oblika celuloze. Obzirom na to, da se procentni odnos sadržaja I $\alpha$  / I $\beta$  oblika razlikuje u zavisnosti od tipa uzorka (odnos I $\alpha$  / I $\beta$  oblika, sadržanih u *Valonia*, procenjen je na 65/35, dobijeni rezultati nisu direktno uporedivi [62]. Koegzistencija oba polimorfna oblika nativne celuloze, koji imaju različitu stabilnost, može biti vođena postojanjem I $\alpha$  oblika kao glavnog pokretača reakcija u mikrofibrilu. TEM (Transmisiona elektronska mikroskopija-Transmission electron microscopy) analiza celuloze dobijene iz algi govori dodatno o tome da ovi alomorfizmi imaju jasno definisan položaj nastao okretanjem duž mikrofibrila. Daljom

analizom rezultata  $^{13}\text{C}$ -NMR-om ukazuju na to da su I $\alpha$  i I $\beta$  celuloze u oblastima makrofibrila raspoređene homogeno [63].

### 1.2.2 Celuloza II

Celuloza II je jedan od polimorfnih oblika celuloze, a može se dobiti mercerizovanjem (alkalnim tretmanom) celuloze I ili regenerisanjem (solubilizacijom i rekristalizacijom) drugih polimorfnih oblika celuloze [31].

Rejon vlakna, celofan filmovi i neka šuplja vlakna za bubrežnu dijalizu su komercijalni proizvodi regenerisane celuloze. Ovi materijali imaju kristalnu strukturu celuloze II sa 20-60 % učešća kristalnih oblasti i sa parcijalnom orjentisanošću kristalnih celuloznih molekula duž ose vlakna ili u pravcu ravni. Postupak dobijanja regenerisane celuloze sastoji se iz sledećih operacija:

1. priprema celuloznog rastvora,
2. dodavanje rastvora u slabe rastvarače za celulozu, kao što su voda i neki alkoholi,
3. potpuno ispiranje rastvarača iz koagulisano gela,
4. sušenje gela.

U slučaju da se voda uzme kao regenerišući medijum, na približno sobnoj temperaturi, veći deo regenerisane celuloze ima kristalnu strukturu celuloze II uz određen sadržaj i nekih drugih kristalnih formi. Kristalnost ovako regenerisane celuloze se povećava hidrolizom u razblaženim kiselinama. U tom slučaju oblik regenerisanih vlakana ili filmova, biva pretvoren u finu praškastu formu [31].

Drugi način za dobijanje celuloze II je postupak mercerizovanja celuloze I, koji se vrši u sledećim etapama:

1. potapanje celuloznih uzoraka u vodeni rastvor NaOH,
2. ispiranje uzoraka vodom u cilju uklanjanja rastvora NaOH,
3. sušenje alkalno tretirane celuloze.

Ovaj postupak je razvio Mercer, a koristi se za poboljšanje sposobnosti bojenja i dobijanje svilenkasto sjajnog izgleda pamučnih vlakana. Reakcija mercerizovanja se

odvija na sobnoj temperaturi, a za nju se koristi vodeni rastvor NaOH koncentracije 17-20 %. Kao krajnji produkt reakcije mercerizovanja nastaje kristalna struktura celuloze II. Tako na primer, mercerizovana celuloza koja se dobija od ramije i pamučnih vlakana ima strukturu celuloze II sa celuloznim molekulima orjentisanim duž ose vlakna. Visokokristalni uzorci alkali-celuloze, prečišćeni konvencionalnim alkalnim i kiselim tretmanima u blagim uslovima, ne mogu biti mercerizovani u potpunosti. Sa druge strane kada se na alkalnu celulozu primeni oštar tretman hidrolize kiselinama i/ili mehanički tretman za prečišćavanje ili dobijanje mikrokristalnih uzoraka, ova visokokristalna celuloza I (celuloza bogata Ia celulozom) može biti pretvorena u celulozu II alkalnim tretmanom [64-67].

Hidroliza mercerizovane celuloze sa razblaženim kiselinama vodi do visokokristalne celuloze II u finom praškastom obliku, pri čemu su nekristalna područja uklonjena.

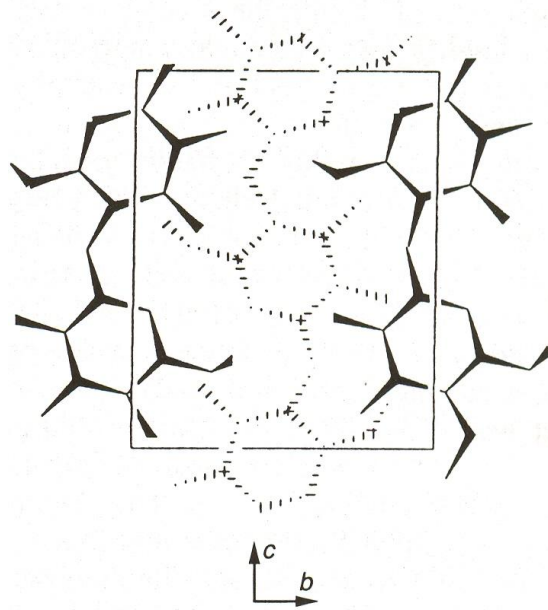
Celulozna vlakna ili filmovi, pripremljeni diacetilovanjem celuloznog acetata pod homogenim uslovima acetilovanja, imaju kristalnu strukturu celuloze II. Fortizan je upravo jedno od acetilovanih vlakana, dobijeno acetilovanjem celuloze, pripremljeno od visokokristalne i visokoorjentisane celuloze [1].

Celuloza niske molekulske mase i celulozni oligomeri pripremljeni bez termičkih tretmana, generalno imaju veoma izraženu kristalnu strukturu, sasvim sličnu celulozi II, u finoj praškastoj formi. Ovi uzorci su pripremljeni od celuloze reakcijom homogene hidrolize sa neorganskim kiselinama, kao što su koncentrovana HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ili putem acetolize. Hromatografija ili specijalne metode za precipitaciju i izolovanje, postaju nužne za dobijanje celuloznog oligomera sa određenim (jasno definisanim) stepenom polimerizovanja ili niskom molekulskom masom celuloze sa uskom raspodelom molekulskih masa, hidrolizovane celuloze. Skorašnji uspeh koji je postigao Kabayaski u sintetizovanju celuloze sa veoma niskim stepenom polimerizovanja, od β-D-d-celobioznog fluorida korišćenjem celuloznog katalizatora, se ogleda u tome što ova sintetizovana celuloza ima kristalnu strukturu celuloze II [31].

*Acetobacter xylinum* proizvodi mikrofibrile bogate I $\alpha$  celulozom. Međutim kada je pronađen mutant iz roda bakterija, koji proizvodi celulozu II, umesto celuloze I sa anomalijama, u obliku trake, dobijene su veoma važne informacije o strukturi celuloze II [68].

Rezultati ispitivanja strukture celuloze II, dobijeni kompjuterskim proračunima na bazi podataka vezanih za difrakciju X-zraka, prezentovani su još davne 1976. godine od strane Klopak-a i Blackwell-a [31, 67] i Stipanovic-a i Sarko-a [31, 67, 69].

Preliminarnim istraživanjem celuloze II, Andress (1929) dolazi do podataka da ona u svojoj jediničnoj ćeliji ima dva molekula (slika 1.16.), a da su dimenzije jedinične ćelije:  $a=0,814$  nm,  $b=0,914$  nm,  $c=1,03$  nm,  $\gamma=60^{\circ}$  [3].



**Slika 1.16.** Projekcija dvolančane jedinične ćelije celuloze II [3]

Rezultati ispitivanja celuloze II, pomoću X-zraka su manje pouzdani nego u slučaju celuloze I usled velikog broja difrakcionih maksimuma, koji se međusobno preklapaju ili prepliću. Ispitivanje difrakcijom sa neutronima obradio je Ahmed tokom 1976. godine i rezultati tih ispitivanja odnosili su se na jediničnu ćeliju, koja sadrži osam molekula ( $a=1,592$  nm,  $b=1,822$  nm,  $c=1,031$  nm,  $\gamma=117^{\circ}$ ,  $c$  je osa vlakna) i simetrijom koja je



približno, ali ne i precizno,  $P2_1$  [3, 69]. U tabeli 1.1. dati su i neki drugi parametri za jediničnu ćeliju dobijeni prilikom ispitivanja celuloze II, koja potiče iz različitih uzoraka.

**Tabela 1.1.** Parametri za jediničnu ćeliju celuloze II dobijene iz različitih izvora [3]

Uzorak	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$\gamma$
Mercerizovana bakterijska celuloza	0,8014	0,9194	$117^{034'}$
Mercerizovana celuloza iz ramije	70,970	0,9219	$117^{046'}$
Mercerizovana celuloza iz lana	0,8059	0,9200	$118^{015'}$
Viskoza	0,7911	0,9134	$117^{01'}$
Viskoza (Japanese)	0,7831	0,9186	$116^{049'}$
Kuproamonijumova celuloza	0,7955	0,9167	$116^{057'}$

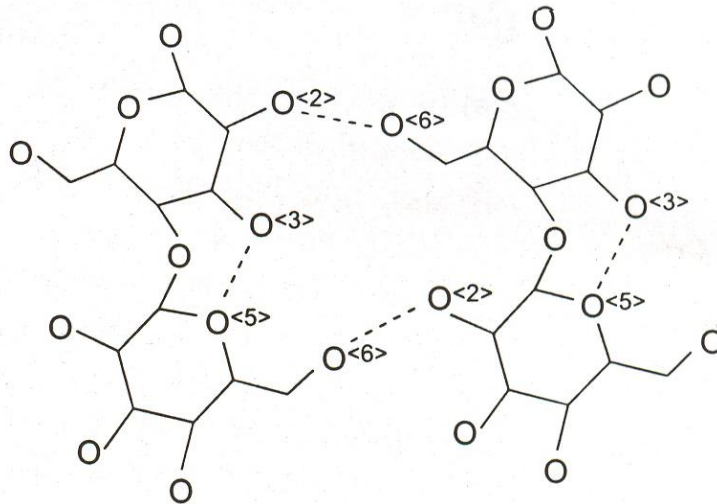
Treba naglasiti da se celuloza II može dobiti iz celuloze I i to: mercerizovanjem (alkalnim tretmanom) i regenerisanjem (solubilizacijom i rekristalizacijom). Jedinične ćelije celuloze II, dobijene na ova dva načina, i ako su na prvi pogled međusobno slične imaju dosta razlika. Parametar  $a$  za celulozu II dobijenu regenerisanjem celuloze koja potiče iz ramije ima vrednost od 0,8662 nm, dok isti parametar za celulozu II dobijenu postupkom mercerizovanja ramije ima vrednost od 0,8588 nm. Za razliku od toga, Wellard je još 1954. zaključio da su vrednosti za ugao  $\gamma$  veće kod celuloze II dobijene mercerizovanjem u odnosu na istu dobijenu regenerisanjem. Takođe, stepen čistoće uzoraka korišćenih prilikom dobijanja ovog polimornog oblika celuloze igra važnu ulogu. Naime postupkom regenerisanja prisutan je veći stepen konverzije celuloze I u celulozu II, što je zaključeno od strane Klopak-a i Blackwell-a 1976. Nyburg 1961. u svom saopštenju daje jedan primer prirodnog oblika celuloze II, koji se javlja u rodu *Halicystis*. Mnogo kasnije, Kuga u svom radu 1993. obrađuje mutantni rod *Acetobacter xylinum* kao oblik bakterije koja u sebi sadrži nativnu celulozu II sa naboranim lancima [3, 68].

Istraživanja ostalih naučnika (Sarko i Muggli, 1974; Klopak i Blackwell, 1976; Stipanovic i Sarko, 1976) dala su rezultate koji ukazuju da celuloza II, u jediničnoj ćeliji ima dva lanca sa međusobno antiparalelnim položajem. Različit prostorni raspored lanaca u jediničnoj ćeliji celuloze utiče i na energetski bilans samog molekula. Najbolji kristalni model celuloze II ima približno  $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  nižu energiju u odnosu na takav oblik celuloze I [3, 70, 71].

Najvažniji rezultat ovih ispitivanja je bio vezan za saznanje o antiparalelnom modelu pakovanja celuloznih lanaca u kristalnoj ćeliji celuloze II, što je u suprotnosti sa celulozom I, koja ima paralelan odnos celuloznih lanaca. Ireverzibilno konvertovanje celuloze I u celulozu II, takođe govori o velikoj energetskej i suštinskej razlici u strukturama ova dva polimorfna oblika. Ispitivanjem konformacije celuloze II došlo se do zaključka da C6-OH grupa ima tg i gg konformaciju, a Horii je potvrdio i postojanje gt položaj ove grupe za celulozu II u čvrstom stanju. Naime, svi rezultati dobijeni u daljim istraživanjima ukazuju na to da celuloza II ima gt konformaciju celuloznog lanca koji je postavljen u uglu jedinične ćelije, a da je tg raspored karakterističan za centralni lanac jedinične ćelije [3, 72].

Simulacija dinamike molekula celuloze II, izvedena od strane Kroon-Batenburga i Kroon-a 1992, odnosi se na sve primarne hidrosilne grupe u gt konformacionom obliku. Ovom ispitivanju prethodili su radovi pomenutih istraživača, izvedeni tokom 1990, koji su se bazirali na kompjuterskom modelu pakovanja GROMOS (van Gunstern), izvedenom u cilju simulacije molekulske dinamike (MD) metil- $\beta$ -D-glukozida u vodi. Istraživanjem se došlo do zaključka da je stabilnost hidrosimetil grupe u tg konformaciji izolovanih molekula metil- $\beta$ -D-glukozida i metil- $\beta$ -D-celobiozida prisutna, a da dolazi do smanjenja verovatnoće postojanja ove konformacije u polarnim rastvaračima. U okviru GROMOS prikaza, CH i CH<sub>2</sub> grupe su posmatrane kao ujedinjeni atomi i nije uključen potencijal vodoničnih veza u uprošćenu kalkulaciju. Ovi parametri su korišćeni tek u razmatranjima Koehler-a (1987) i u radovima gde su upotrebljeni i Van der Waalsovi parametri. Prilikom ispitivanja uzeta je u obzir samo <sup>4</sup>C<sub>1</sub> stoličasta konformacija i tokom simulacije nije došlo do nikakvih prelaza do drugih oblika. Za obe konformacije tg i gt, globalni minimumi su dobijeni uzimajući u obzir različite konformacione položaje hidrosilnih grupa i anomernih torzionih uglova. U obradu su stavljeni molekuli koji su bili od interesa, tj. koji su bili u specifičnom konformacionom obliku, sa 242 molekula vode. Zaključci dobijeni na osnovu ovih istraživanja, potvrđuju da celuloza I ima hidrosimetil grupu u tg konformaciji, što omogućava formiranje dve unutarmolekulske vodonične veze, a da celuloza II pokazuje gt konformaciju, omogućavajući formiranje samo jedne unutarmolekulske vodonične veze [3, 69, 73].

Na slici 1.17. [3] prikazane su razlike koje su prisutne u pogledu unutar- i međuvodoničnih veza koje se javljaju u uzorcima celuloza I i II.



**Slika 1.17.** Vodonične veze u uzorku celuloze II [3]

Sa slike 1.17. se vidi da u celulozi II postoji unutarmolekulska vodonična veza između (OH)3-O5 i međumolekulske vodonične veze (OH)6-O2 za lance koji se nalaze u uglu jedinične ćelije i (OH)6-O3 za centralne lance (slika 1.16.). 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 polarosti makromolekula ova dva polimorfna oblika [3, 69, 72-74].

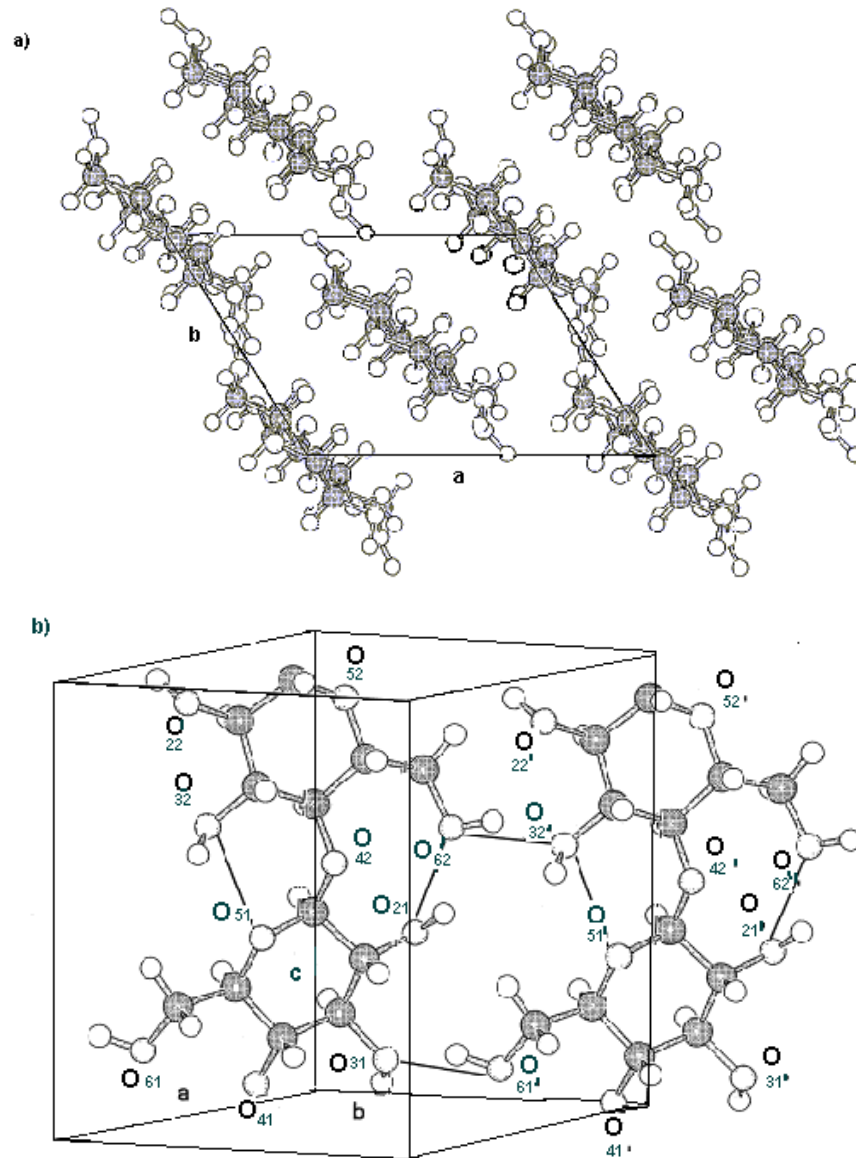
### 1.2.3 Celuloza III

Celuloza III je jedan od alotropizama celuloze, koji se može dobiti potapanjem celuloznih uzoraka u rastvore amonijaka ili organskih amina, kao što je etilendiamin, uz naknadno uklanjanje aktivnog reagensa. Ovim postupkom se dobija kristalna struktura jedinjenja na bazi amonijačne celuloze ili amin celuloznih kompleksa. Celuloza III se na kraju ovog procesa dobija isparavanjem amonijaka ili ispiranjem amin kompleksa sa uzoraka metanolom ili etanolom. U slučaju kada se dodaje voda u celulozno amonijačni kompleks ili kada se voda koristi za ispiranje uzoraka celulozno amonijačnih kompleksa, pri čemu je polazni materijal za dobijanje celuloze III bila celuloza I, u završnom

stadijumu ponovo može nastati upravo celuloza I. Zato se može reći da voda i alkoholi imaju važnu ulogu u formiranju celuloze III od kompleksnih jedinjenja [3, 27, 31].

Celuloza III<sub>I</sub> i celuloza III<sub>II</sub> zbirno definisane kao celuloza III, nastaju od celuloze I i celuloze II, redom. Hayashi je došao do zaključka da se celuloze III<sub>I</sub> i III<sub>II</sub> razlikuju po rezultatima ispitivanja uzoraka difrakcijom X-zraka, kao i njihovim IR spektrima, koji su pokazali i da se celuloze I i II ponovo mogu formirati tretiranjem celuloza III<sub>I</sub> i III<sub>II</sub> redom, sa ključalom vodom ili putem kisele hidrolize. Razlike između celuloza III<sub>I</sub> i III<sub>II</sub> se javljaju i zbog razlika između polaznih sirovina od kojih se dobijaju tj. celuloza I i II redom. Naime, u prethodnom tekstu je rečeno da celuloze I i II imaju različito postavljene lance u jediničnoj kristalnoj ćeliji (paralelno i antiparalelno), a da postoje i izvesne razlike između njih i u pogledu konformacije, što može biti sasvim dovoljan razlog i za izvesne razlike u strukturi celuloza III<sub>I</sub> i III<sub>II</sub> [31, 75-77].

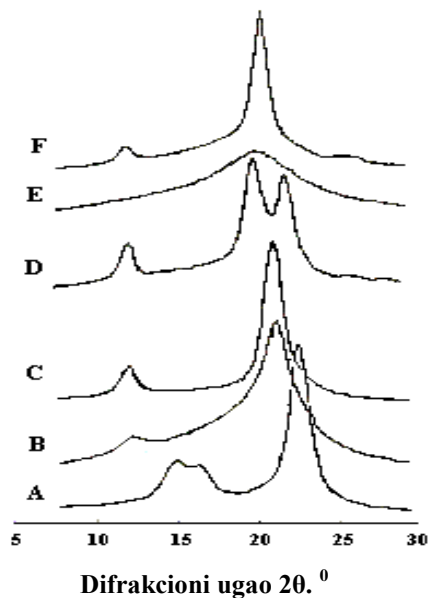
Sarko [31] je došao do saznanja o strukturi celuloze III<sub>I</sub> preko dijagrama dobijenih difrakcijom X-zraka na vlaknima ramije (celuloza I), prethodno obrađenih sa tečnim amonijačnim rastvorom na temperaturi od  $-80^{\circ}\text{C}$ . Ovaj naučnik je definisao monokličnu jediničnu ćeliju celuloze III<sub>I</sub>, prikazavši njene dimenzije,  $a=1,025$  nm,  $b=0,778$  nm,  $c=1,034$  nm i  $\gamma=122,4^{\circ}$ . Monoklična ćelija ovog alomorfizma se sastoji od dva paralelna celulozna lanca sa neznatnim razlikama u njihovoj konformaciji, pri čemu C6-OH grupa zauzima tg konformacioni oblik. Centralni celulozni lanac je postavljen u pravcu c ose (parallel down) sa periodom ponavljanja 0,09 nm u jediničnoj ćeliji (slika 1.18.) [3, 27, 75, 78].



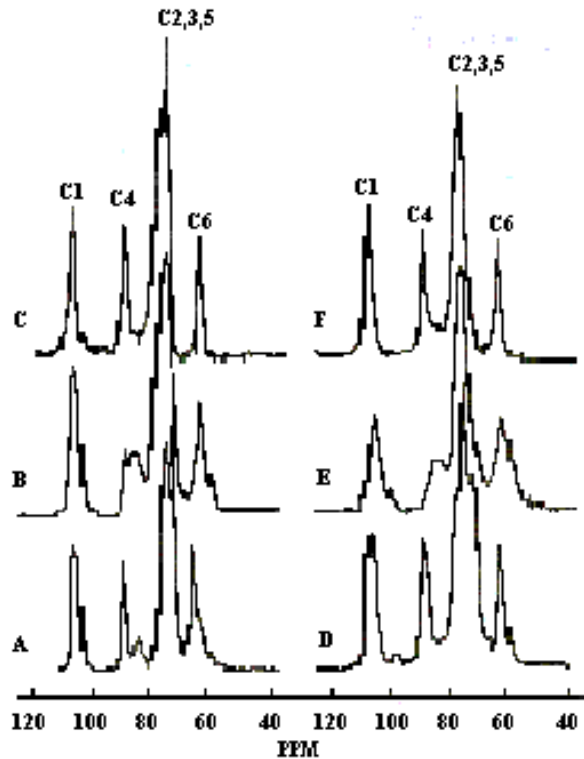
**Slika 1.18.** Prikaz modela celuloze III<sub>I</sub> u dve projekcije: a) u a-b ravni; b) međuravanski (100) kroz molekule originalne jedinične ćelije sa šemom vodoničnih veza [27]

Generalno uzorci celuloze III pripremljeni od celuloze većine biljaka, konvencionalnim metodama nemaju dovoljno visok stepen kristalnosti. Pojedinačni kristali celuloze dobijene iz algi, ispitani na transmissionom elektronskom mikroskopu, predstavljali su polazni materijal za strukturnu analizu celuloze III relativno visokog stepena kristalnosti. Atalla i Chanzy [31] korišćenjem podataka <sup>13</sup>C-NMR i difraktometrijske analize X-zracima pronašli su da celuloza I $\alpha$  može biti konvertovana do celuloze I $\beta$  kroz celulozu

III ili amin celulozni kompleks. Interesantno je da  $^{13}\text{C}$ -NMR spektri celuloze III izolovane iz algi, pokazuju šest nezavisnih rezonanci, koje verovatno potiču od šest ugljenikovih atoma anhidroglukozidnih ostataka. Yatsu [31] je na osnovu svojih istraživanja utvrdio metod po kome se celuloza dobijena iz pamuka (celuloza bogata I $\beta$  kristalnom formom celuloze), može prevesti u celulozu III visokog stepena kristalnosti. Ovaj metod se sastoji u obradi celuloze dobijene iz pamuka sa tečnim amonijakom na  $140^{\circ}\text{C}$  (temperatura koja je čak veća od kritične vrednosti temperature za amonijak koja iznosi  $133^{\circ}\text{C}$ ). Dokazano je da celuloza III dobijena na ovaj način pokazuje stabilnost prilikom tretmana sa ključalom vodom, u pogledu kristalnosti i/ili veličini kristala. Na slikama 1.19. i 1.20. uporedno su prikazani spektri celuloze I (bogate I $\beta$  kristalnim oblikom) dobijene iz ramije i alomorfizama ove celuloze dobijenih njenom obradom pod različitim uslovima. Treba napomenuti da su rezultati prikazani na slici 1.19. dobijeni ispitivanjem pomenutih uzoraka difrakcijom X-zraka, a da su na slici 1.20. prikazani  $^{13}\text{C}$ -NMR spektri istih uzoraka u čvrstom stanju [31, 79, 80].



**Slika 1.19.** Spektri dobijeni difrakcijom X-zraka za uzorke celuloze tretirane tečnim amonijakom: (A) ramija; (B) uzorak A tretiran sa  $\text{NH}_3$  na  $-33^{\circ}\text{C}$ ; (C) uzorak A tretiran sa  $\text{NH}_3$  na  $140^{\circ}\text{C}$ ; (D) celuloza II niskog stepena polimerizovanja; (E) uzorak D tretiran sa  $\text{NH}_3$  na  $-33^{\circ}\text{C}$  i (F) uzorak D tretiran sa  $\text{NH}_3$  na  $140^{\circ}\text{C}$  [31]



**Slika 1.20.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spektri dobijeni za uzorke celuloze u čvrstom stanju tretirane tečnim amonijakom: (A) ramija; (B) uzorak A tretiran sa  $\text{NH}_3$  na  $-33^\circ\text{C}$ ; (C) uzorak A tretiran sa  $\text{NH}_3$  na  $140^\circ\text{C}$ ; (D) celuloza II niskog stepena polimerizovanja; (E) uzorak D tretiran sa  $\text{NH}_3$  na  $-33^\circ\text{C}$  i (F) uzorak D tretiran sa  $\text{NH}_3$  na  $140^\circ\text{C}$  [31]

Obradom celuloze I iz ramije sa tečnim amonijakom na  $-33^\circ\text{C}$ , dobija se celuloza III sa relativno niskim stepenom kristalnosti. Veći stepen kristalnosti pokazuju uzorci celuloze III dobijeni amonijačnim tretmanom na temperaturi  $140^\circ\text{C}$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR spektri pokazuju da ovi uzorci imaju malu vrednost rezonance C4 atoma, što je za očekivati kod nekristalne celuloze na 84 ppm [80, 81].

Uzorci mercerizovane celuloze II dobijeni iz praha mikrokristalne celuloze vlakana ramije i pamuka obrađenih 20 % NaOH, koji su konvertovani do celuloze III pomoću tečnog amonijaka na  $140^\circ\text{C}$ , ne pokazuju visok stepen kristalnosti. Međutim od uzoraka visokokristalne celuloze II sa malim stepenom polimerizovanja amonijačnim tretmanom na visokoj temperaturi, dobija se celuloza III sa mnogo većim stepenom kristalnosti u

odnosu na prethodan slučaj. Može se reći da je celuloza III visoke kristalnosti i čistoće dobijena od celuloze II male molekulske mase na 140<sup>0</sup>C. Posmatrajući slike 1.19. i 1.20. može se zaključiti da su razlike između celuloza III<sub>I</sub> i III<sub>II</sub> ipak male [31].

Pomenutim metodama su ispitivani i uticaji lignina i hemiceluloza na dobijanje celuloze III iz drvenaste celuloze amonijačnim tretmanom na 140<sup>0</sup>C. Tokom ovog tretmana dolazi do destrukcije najvećeg dela celuloze I iz drvenastog materijala. Celuloza I iz holoceluloze prelazi u celulozu III visokog stepena kristalnosti, na 140<sup>0</sup> C u amonijačnom rastvoru, što kao rezultat indikuje pretpostavku da je došlo do preobražaja hemiceluloza do celuloze III [77-81].

#### 1.2.4 Celuloza IV

Celuloza IV se, kao što je poznato, dobija od termički obrađenih celuloznih uzoraka. Metode dobijanja celuloza IV<sub>I</sub> i IV<sub>II</sub> su međusobno različite. Celuloza III<sub>I</sub>, koja je prethodno dobijena od celuloze I, prilikom termičkog tretmana glicerolom na 260<sup>0</sup>C prelazi u celulozu IV<sub>I</sub>. Sa druge strane, celulozu IV<sub>II</sub> moguće je dobiti i iz celuloze II i iz celuloze III<sub>II</sub> termičkim tretmanom u vodi ili glicerolu. Stepen kristalnosti ovako dobijene celuloze IV<sub>II</sub> je znatno veći u odnosu na stepen kristalnosti celuloze IV<sub>I</sub>. Ellefsen [31] u svom radu govori o postojanju ortorombične jedinične ćelije, celuloze IV, koja se sastoji od dva celulozna lanca sa  $a=0,80$  nm,  $b=0,81$  nm i  $c=1,03$  nm. U svojim istraživanjima pomoću difrakcije X-zraka, Buleon i Chanzy [31] 1980. godine, daju nešto preciznije podatke za dimenzije jedinične ćelije celuloze IV,  $a=0,8068$  nm,  $b=0,7946$  nm, a  $\gamma=90^0$  [27, 31, 80].

Daljim proučavanjima došlo se do zaključka da su jedinične ćelije celuloza IV<sub>I</sub> i IV<sub>II</sub> skoro identične po veličini, što su u svojim radovima izneli Gardiner i Sarko 1985. godine. Na osnovu njihovih istraživanja parametri za ortogonalnu jediničnu ćeliju celuloze IV<sub>I</sub> iznose  $a=0,803$  nm,  $b=0,813$  nm, i  $c(\text{ponavljanje u vlaknu})=1,034$  nm, a za celulozu IV<sub>II</sub>  $a=0,799$  nm,  $b=0,810$  nm, i  $c(\text{ponavljanje u vlaknu})=1,034$  nm. Eventualne razlike između celuloza IV<sub>I</sub> i IV<sub>II</sub> mogu se uočiti u odnosu na polarnost







u praškastom obliku može dobiti od uzoraka celuloze II male molekulske mase kuvanjem u vodi na 190<sup>0</sup>C u toku 2 h. Analiza ovih uzoraka difrakcijom X-zraka i <sup>13</sup>C-NMR metodom daje spektre sa dubletom rezonanci C4 atoma i to na 83,6 i 84,4 ppm, što je skoro ekvivalentno očekivanjima vezanim za C4 atome amorfne celuloze. Na osnovu ovih rezultata za dublet rezonanci celuloze IV<sub>II</sub> uzima se aproksimativna vrednost od 84 ppm.

Sa druge strane, celuloza IV<sub>I</sub> se može dobiti od uzoraka celuloze III<sub>I</sub> manje molekulske mase i stepena kristalnosti. Novonastala celuloza IV<sub>I</sub> ima veći stepen kristalnosti od celuloze III<sub>I</sub>. Međutim u poređenju sa celulozom IV<sub>II</sub> vrednost stepena kristalnosti celuloze IV<sub>I</sub> je nešto manja. Transformacije celuloze I amonijačnim tretmanima, takođe omogućuju dobijanje celuloze IV<sub>I</sub>. Oblik koji predstavlja mešavinu celuloza I i IV, dobijen je od celuloze I, preko niskokristalne celuloze III kiselom hidrolizom. Naime, termalni tretman uz kiselu hidrolizu pomaže dobijanje mešavine celuloza I i IV od celuloze III i amorfne celuloze, pri čemu kisela hidroliza omogućava zaostajanje celuloze I uz celulozu IV. Kao posledica ovih rezultata, sledi da takozvanu celulozu IV<sub>I</sub> u daljem radu treba posmatrati kao mešavinu celuloza I i IV.

### 1.3 Reaktivnost nativne celuloze

S obzirom na to da je celuloza, u vlaknima konoplje, supstanca koja je kvantitativno najviše zastupljena, u odnosu na ostale komponente, a pri tome i najmanje reaktivna, potrebno je u načelu razmotriti najvažnija pitanja vezana za aktivisanje celuloze.

Većina reakcija celuloze počinju, ili se odigravaju kao heterogene reakcije. Na reakcionu sposobnost celuloze utiče niz faktora, ali u prvom redu se mora obratiti pažnja 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 hidroksilne grupe, i jedna aldehidna grupa sakrivena u poluacetalnom obliku. Upravo ove grupe ulaze u reakciju sa raznim hemijskim sredstvima koja se koriste u procesima obrade celuloze. Da bi se reaktivnost ovog prirodnog polimera bliže objasnila potrebno je analizirati njegove reakcije sa: vodom, kiselinama, alkalijama i oksidacionim sredstvima. Tipične reakcije makromolekula celuloze su reakcije eterifikacije i esterifikacije [1, 11].

Zbog slabe rastvorljivosti celuloze u rastvaračima, prihvatljivim sa ekonomskog stanovišta, ona se obično prethodno prevodi u lako rastvorljive, proste ili složene estere. Nakon formiranja proizvoda iz estera celuloze, sami estri celuloze se hidrolizuju ili regenerišu do celuloze (viskozni postupak formiranja vlakana i filmova), ili se sačuva polazni sastav estera (vlakna, filmovi i lakovi dobijeni iz acetata celuloze). Nezavisno od tipa esterifikacionog agensa i uslova esterifikacije, pripreme celuloze za ovaj proces, neposredno su povezane sa sadejstvom celuloze i vode. Saglasno ovome, treba voditi računa o zakonomernostima i specifičnostima prodiranja vode i esterifikujućih agenasa u masu celuloznih vlakana (sorpcija vode i agenasa, u unutrašnjost celuloznog vlakna). Upravo, reč je o odnosima međumolekulske difuzije unutar amorfne faze polimera, koji se nalazi u staklastom i viskoelastičnom stanju, i kapilarnog prodiranja kroz pore, kanale i međukristalne oblasti, tj. slojeve. S obzirom na to, da difuzioni procesi protiču veoma sporo pri preradi celuloze, pristupa se njenoj aktivaciji, koja se u suštini svodi na pojačanje i intenziviranje kapilarnog transporta tečnosti u celulozu.

Pre toga bi, u svakom slučaju, bilo interesantno prodiskutovati i reakciju koja se odvija između celuloze i vode kako bi se stekla jasnija slika o načinu ponašanja ovog prirodnog polimera, u smislu njegove reaktivnosti i potrebe za aktivacijom [13].

Reakcije celuloze sa vodom, alkalijama, kiselinama, njena eterifikacija i esterifikacija, posledica su reaktivnosti dve sekundarne hidroksilne grupe na drugom i trećem ugljenikovom atomu (HO-2 i HO-3) i jedne primarne hidroksilne grupe na šestom ugljenikovom atomu (HO-6)  $\beta$ -D-glukopiranozne jedinice u makromolekulu celuloze. Jedan od najvažnijih faktora, posebno za reakciju eterifikacije celuloze je jonizacija hidroksilnih grupa. Ovo uključuje efekat kiselosti i tendencije ka disocijaciji susednih supstituenata, čiji je afinitet prema tim efektima prikazan u sledećem nizu: HO-6 < HO-3 < HO-2. Prema tome jasno je da hidroksilna grupa na drugom ugljenikovom atomu zauzima vodeće mesto po brzini eterifikacije u poređenju sa druge dve hidroksilne grupe. Nakon supstitucije na OH-2, kiselost hidroksilne grupe na trećem ugljenikovom atomu raste, što rezultuje njenom povećanom reaktivnošću. Hidroksilna grupa na šestom ugljenikovom atomu, u reakcijama esterifikacije, pokazuje najveću reaktivnost [82].

Drugi važan faktor, koji utiče na reaktivnost celuloznog makromolekula, je pristupačnost hidroksilnih grupa reaktantima. Na primer, ako postoje i najmanje sterne smetnje, hidroksilna grupa šestog ugljenikovog atoma, pokazuje veću reaktivnost ka glomaznim supstituentima, u odnosu na druge hidroksilne grupe.

Morfologija celuloze je jedan od presudnih činilaca, koji utiče na reaktivnost ovog makromolekula. Hidroksilne grupe locirane u amorfnim 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 [13, 82].

Kada se uzorci pamučne pređe tretiraju agensom koji izaziva snažno bubrenje i narušavanje kristalne strukture celuloze, reaktivnost ka acetilovanju raste, posebno ako nije vršeno sušenje uzoraka. Drastični uslovi sušenja imaju manji uticaj na vodonične veze, u smislu redukcije pristupačnosti hidroksilnih grupa [1, 82].

Kada je celuloza dovedena u veoma nabubrelo ili u potpuno rastvorno stanje, sve hidroksilne grupe su dostupne molekulima reaktanta. Homogeni produkt reakcije se u tom slučaju dobija kompletnom supstitucijom hidroksilnih grupa, sa stepenom supstitucije 3. U slučaju da je stepen supstitucije manji od tri, reakcija se odvija na jednoj od sledećih jedinica:

1. nereaktivna glulozidna jedinica,
2. tri monosupstituisane jedinice (2-, 3-, i 6-derivatizovane),
3. tri disupstituisane jedinice (2,6-, 3,6-, i 2,3-derivatizovane) i
4. potpuno supstituisane jedinice (2, 3, 6-trisupstituisanih derivata)

Raspodela supstituenata, statistički se može prikazati kao funkcija stepena supstitucije. Koristeći se ovim načinom prikazivanja, dobija se jasna slika razlika u reaktivnosti određenih komponenata [82].

#### 1.3.1 Reaktivnost native celuloze prema vodi

Vlakno konoplje, kao i ostala vlakna iz like, poseduje izvesnu količinu pratećih supstanci (odrvljena komponenta-lignin, pektini, voskovi i smole), koje u određenoj meri utiču na kinetiku sorpcije vode, ali i na kinetiku i tok reakcija vlakna sa ostalim hemikalijama. 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 [1].

Iako je celuloza nerastvorna u vodi, prisustvo OH grupa u amorfnim područjima omogućuje da se molekuli vode na ovim mestima apsorbuju. Znači da je vezivanje vode za celulozna vlakna, u ovom slučaju za konoplju, potrebno posmatrati kroz interakcije sa dostupnim funkcionalnim, tj. hidroksilnim grupama celuloze. U celuloznim vlaknima molekuli vode mogu biti vezani kao hidratna i kao apsorpciono ili kapilarno vezana voda [83].

Potopljena u vodu celulozna vlakana se negativno naelektrišu 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 [1].

Makromolekuli celuloze sa vodom obrazuju dva tipa hidrata. Prodiranjem u celulozno vlakno, molekuli vode vrše razmicanje makromolekulskih lanaca celuloze, te dolazi do ograničenog anizotropnog bubrenja vlakna. Pored anizotropnog bubrenja, javlja se i zapreminska kontrakcija vlakna. Ipak, količina sorbovane vode u vlaknu, pri čemu se sorpcija vrši do potpunog zasićenja vlakna, u velikoj meri zavisi od stepena kristaliničnosti, pri čemu je u obrnuto proporcionalnom odnosu sa njim [13].

Bubrenje celuloze u vodi, dešava se prodiranjem molekula vode u unutar - i međufibrilarne prostore unutar strukture celuloznog vlakna. Pri tome, voda i neki polarni organski rastvarači, mogu dovesti samo do interkristalnog bubrenja celuloze, ali ne mogu penetrirati unutar njenih kristala. Prilikom sorpcije vode, celulozna vlakna menjaju svoje dimenzije. 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 [25, 82].

Mora se napomenuti da dolazi do promena u pogledu ravnoteže sorpcije i desorpcije vode nakon ponovljenog sušenja i vlaženja vlakana. Ključni faktor vezan za veću otpornost prema bubrenju vlakana iz pulpe jeste njihov hemijski sastav, tj. određen sadržaj hemiceluloza i lignina u njima.

#### 1.3.2 Uticaj sadržaja vode na dinamiku molekula celuloze

U poglavlju 1.3.1 naglašeno je da celuloza nije rastvorna u vodi, ali da molekuli vode prodirući unutar strukture celuloznih vlakana dovode do promene njihovih dimenzija, tj. do njihovog bubrenja. Pri tome dolazi do pomeranja i prostornog preuređenja makromolekulskih lanaca celuloze, kao i do promene prostornog položaja funkcionalnih grupa. Jedna od metoda kojom se mogu uočiti prostorne promene nastale kao posledica relaksacionih procesa je dielektrična relaksaciona spektroskopija – DRS. DRS je u prvom momentu služila za istraživanja vezana za oblast sintetičkih polimernih materijala, a nakon uspešnih pokušaja ispitivanja proteina, počela se koristiti i za istraživanja polimera celuloze [84-87].

Dielektrična relaksaciona spektroskopija (DRS) bavi se ispitivanjem različitih molekulskih grupa koje ulaze u sastav monomerne jedinice, pri čemu se kao važan faktor uzima u obzir brzina (stopa) dinamike njihove orijentisanosti. U slučaju sušenja čvrstog polisaharida, mogu se dobiti četiri oblika relaksacionih procesa u sub- $T_g$  uređenju. Lokalni motiv lanca ima oblik kretanja  $\beta$ -relaksacije, a bočne grupe u ponovljenoj generisanoj jedinici pokazuju kretanje tipa  $\gamma$ -relaksacije. Takozvana  $\delta$ -relaksacija nastaje u niskofrekvencijalnom delu  $\beta$ -relaksacije za dobro osušene uzorke, kao i unapređenom  $\beta_{wet}$ -relaksacijom koja se dešava samo u mokrim uzorcima na sobnoj temperaturi, ali poreklo ovog procesa nije rasvetljeno u potpunosti. Na visokim temperaturama ( $T > 80^{\circ}C$ ), dešava se  $\sigma$ -relaksacija izmenjena udruživanjem sa skokovito pokretnim jonima u neuređenoj strukturi biopolimernih materijala. Relaksacioni procesi su detektovani u homogenim polisaharidnim uzorcima, koji su povezani sa elektrodom, a poznatiji su kao Maxwell-Wagner-Sillars-ovi procesi i elektrodne polarizacije. Uticaj tipa glukozidnih lanaca na  $\beta$ -relaksacije može se objasniti poređenjem dinamike dielektričnog ponašanja različitih polisaharida. Mala količina vode, ili nekog drugog agensa koji izaziva bubrenje, dovode do karakterističnih izmena u relaksacionim procesima uzorka, i do povećanja aktivacione energije i kooperativnosti u pokretima lokalnih delova lanaca. Morfološka struktura celuloze ima uticaj na dielektrični spektar u opsegu manjih frekvencija, ispod  $\beta$ -pika. Ovaj spektralni opseg u DR spektru postavljen je u korelaciju sa hemijskom aktivnošću i dostupnošću, kao i sa kapacitetom zadržavanja vode hemijskih pulpi. U slučaju derivata celuloze ili skroba, može se pokazati da se relaksacioni procesi bočnih grupa odvijaju zavisno od tipa grupe i njene pozicije u anhidroglukozidnoj jedinici. Ovi rezultati se mogu prikazati i aproksimirati Havriliak-Negami-ovom funkcijom i obično su u obliku aktivacione energije i predeksponencijalnog faktora rezultovanog Arrhenius-ovom jednačinom [88-90].

Sa aspekta relaksacionih procesa, celuloza i drugi polisaharidi moraju se posmatrati zavisno od položaja i vrste funkcionalnih grupa. U tom smislu važnu ulogu imaju dve hidroksilne i metil grupa anhidroglukozidnog ostatka. Treba napomenuti da je anhidroglukozidni ostatak povezan u polimernom lancu preko acetalnih kiseonika u ekvatorijalnom ( $\beta$ -oblik) ili u aksijalnom ( $\alpha$ -oblik) pravcu. Ovakvi oblici kiseoničnih mostova predstavljaju takozvane glikozidne veze [91-93].



U tom smislu DRS metoda predstavlja vrlo bitan faktor u daljem istraživanju i uvođenju unapređenja u oblasti molekulske strukture polisaharida, jer omogućava istraživanja vezana za kretanje molekula u vremenskim intervalima od 0,1 ns-100 s. Pod tim se podrazumevaju izvesna pomeranja, kako ponavljajuće monomerne jedinice, tako i bočnih grupa sa određenim dipolnim momentom [94-96].

Na svojstva polisaharida poseban uticaj imaju dva faktora, koji se odnose čak i na mali sadržaj vode i njene distribucije unutar uzorka, kao i na složenu nadmolekulsku strukturu (sekundarna, tercijarna ili kvaternerna) samog polisaharida. Ovakva struktura je posebno karakteristična u slučaju celuloze, tj. za elementarne fibrile povezane vodoničnim vezama do mikro- i makromorfoloških oblika sa specifičnim sistemom: otvora, pora, mikropukotina i kapilara [97, 98].

Važno je napomenuti da su vodonične veze dominantne ne samo sa aspekta strukture celuloze, već i u slučaju drugih polisaharida. Usled polarnosti hidroksilnih grupa, jake vodonične veze svakako nisu jedine prisutne unutar celuloznih lanaca, ali su ipak najznačajnije pri međusobnom povezivanju lanaca i velikih aglomerata. Potapanjem celuloznih uzoraka u vodu, dolazi do stvaranja novih vodoničnih veza između molekula vode i hidroksilnih grupa iz 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. Poseban uticaj na svojstva vlakana imaju procesi ireverzibilnog zatvaranja pora, koji ni do danas nisu sasvim detaljno ispitani.

Interpretaciju ponašanja molekula sa jedne strane moguće je dobiti iz dielektričnih spektara, a sa druge strane putem DRS metode. DRS metoda daje sliku o relacijama između detektovanih kretanja celuloznog polimera i njegovih fizičkih i hemijskih svojstava. Centralni problem hemijske tehnologije celuloze, jeste povećanje hemijske reaktivnosti celuloze i dostupnosti njenih funkcionalnih grupa u reakcijama derivatizacije. Kao što je već rečeno celuloza je hidrofilan, ali u vodi nerastvoran polisaharid.

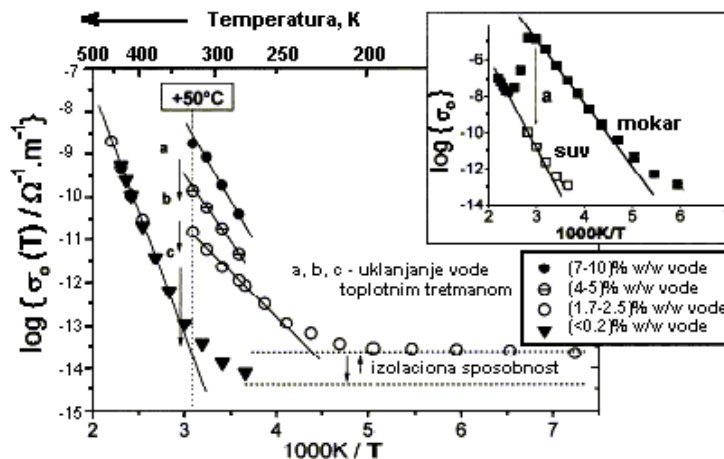
Generalno postoje tri oblika adsorpcije vode za celulozne materijale. Voda u interakciji sa celulozom može da se ponaša kao nevezana i vezana (preko staklastog prelaza) [99, 100]. Ponašanje celulozних makromolekula se drastično menja prilikom dodavanja malih količina vode i interakcije sa njima [101, 102]. Osnovni efekat tih promena ogleda se u povećanju vrednosti za elektro provodljivost uzoraka, sa povećanjem sadržaja vode u njima. Ovaj efekat u kombinaciji sa dielektričnim procesima u opadajućem delu spektra, upućuje na potrebu korekcije provodljivosti u ovoj oblasti spektra. Svakako da se dc (jednosmerna) provodljivost ( $\sigma_0$ ) simultano određuje iz spektra provodljivosti (zavisnost  $\log \sigma'$  od  $f$ ), a posebno u slučajevima dielektričnih promena kod mokrih uzoraka, u podesnim oblastima niskih frekvencija uz pomoć jednačine (1):

$$\sigma'(f) = \sigma_0 \cdot f^n \quad (1)$$

Problem predstavlja to što je zavisnost provodljivosti od frekvencije uglavnom prikrivena efektima dielektričnih relaksacija, a često i polarizacijom elektrode u oblasti veoma niskih frekvencija. Usled toga potrebno je koristiti metodu ekstrapolacije, pri određivanju provodljivosti u oblastima niskih frekvencija.

Slika 1.23. [83] pokazuje uticaj sadržaja vode na dc provodljivost ( $\sigma_0$ ), u formi aktivacionih oblasti, sa temperaturnim prelazima. Uklanjanje vode se može izvršiti laganim povećanjem temperature do vrednosti koje su veće od 50<sup>0</sup>C. Sa druge strane logaritamska kriva- $\log \sigma_0(T)$ , pokazuje trend pada gradijenta sadržaja vode u ispitivanom uzorku. Ovo bi se moglo objasniti povećanjem energije aktivacije pokretanja jona, do koga dolazi usled smanjenja sadržaja vode u uzorku. Na slici 1.23., upoređene su krive koje pokazuju pomenutu zavisnost, u središnjem delu temperaturnog intervala od 50-120<sup>0</sup>C, za mokre uzorke. Ovako dobijeni podaci ne daju preciznu sliku za ravnotežno stanje, jer je vreme između različitih frekvencionih tačaka tokom merenja isuviše kratko da bi se postiglo uklanjanje celokupnog viška vode iz materijala u mernom kondenzatoru. Međutim, prelaz od mokrog stanja do dobro osušenog stanja materijala je jasno uočljiv na temperaturama preko 100<sup>0</sup>C. U stvari, jasno je da tačke koje pokazuju provodljivost na visokim temperaturama za mokre uzorke leže na pravim linijama, kao i tačke za uzorke

sušene u vakuumu, na osnovu čega se može izvesti zaključak da oba podatka reflektuju isto stanje polimera koje sadrži vrlo male ostatke jako vezane vode.



**Slika 1.23.** Temperaturna zavisnost dc provodljivosti za uzorke celuloze, sa različitim sadržajem vode, u određenom temperaturnom opsegu [83]

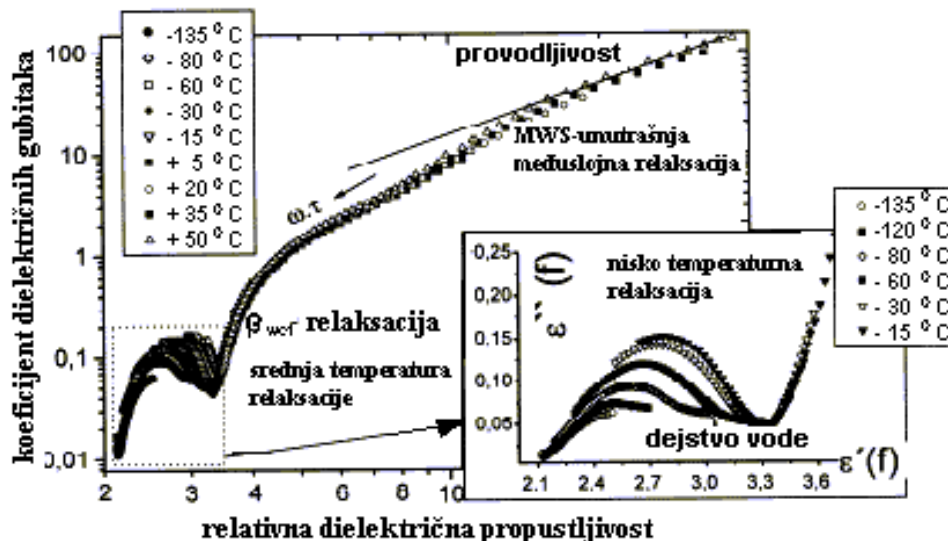
Na osnovnom dijagramu, prikazanom na slici 1.23., visoke vrednosti temperature odnose se na suve uzorke celuloze, pri čemu treba napomenuti da je eventualno zaostala voda jakim hemijskim vezama vezana za funkcionalne grupe uzorka. U prozoru datom na istoj slici, prikazana je i dc provodljivost za skrob, određena u okviru sličnog eksperimenta.

Uticaj vlažnosti uzoraka na njihova dielektrična svojstva može biti različito argumentovan. Sa jedne strane, hidrofilne grupe anhidroglukozidnog ostatka su solvatisane i povećan je dipolni momenat hemijskih veza sa vodom, kao i moment inercije pokretnih grupa. Molekuli vode su dodatno vezani vodoničnim mostovima, koji su paralelni glikozidnim vezama, koje se nalaze duž lanca i između dva susedna lanca, čime se povećava krutost polimernih lanaca.

Postoji i drugi aspekt sa koga se može posmatrati ova problematika. Makroskopska fleksibilnost celuloznih vlaknastih materijala snažno utiče na pokretljivost molekula vode u procesima bubrenja. Takozvana dielektrična aktivnost materijala se uvećava tokom procesa bubrenja. Dielektrična spektroskopija principijelno utiče na unapređenja u oblasti koja se bavi istraživanjima vezanim za molekularnu dinamiku polisaharida, koji u sebi

sadrže male količine vode [103]. Korišćenje ove metode je limitirano sadržajem vode, koji mora biti manji od 12-15 mas.%, jer voda drastično povećava električnu provodljivost i maskira realan dielektrični efekat.

Na slici 1.24 [83] prikazani su dielektrični spektri nesusuene celulozne linters sulfatne pulpe, koja sadrži 3,4 mas.% vode, u obliku tzv. Cole-Cole dijagrama. U poređenju sa delom spektra niskih frekvencija za dobro osušene uzorke ( $\beta$ -relaksacija), ovaj spektar je skoro isti. Međutim, treba napomenuti da se u okviru ovog eksperimenta, na sobnoj temperaturi dobija novi tip uređenosti, koji je nazvan  $\beta_{wet}$ -relaksacija. Ova relaksacija je odsutna u suvim uzorcima i mora se razlikovati od  $\sigma$ -relaksacije dobijene u oblasti visokih temperatura.



Slika 1.24. Dielektrična svojstva nesusuene celulozne linters sulfatne pulpe [83]

Ispitivanja na uzorcima nesusuene, dobro sušene i naknadno vlažene celulozne pulpe vršena su i u oblasti niskih temperatura. U poređenju sa suvim uzorcima, kod mokrih uzoraka može doći do laganog povećanja pozicije frekvencionog maksimuma za  $\beta$  proces. Uticaj sadržaja vode na NH-relaksacioni parametar kod nekih materijala, direktno je vezan za drastično povećane gubitke u niskofrekvencijalnoj oblasti  $\beta$  pika.

Energija aktivacije dinamike lokalnih prestrojavanja lanaca uvećana je u odnosu na suve uzorke ( $45,0 \pm 2,5$  kJ/mol) i ima vrednosti koje se nalaze u opsegu od 52,5–54,1 kJ/mol. U suprotnosti sa tim, predeksponencijalni faktor  $\tau_0$  je smanjen od  $10^{-16}$  do  $10^{-15}$  s za suhu celulozu, dok se za mokru celulozu nalazi u opsegu vrednosti od  $0,2-10 \times 10^{-19}$  s. Ovo ukazuje da je prestrojavanje lanaca detektovano u glavnom  $\beta$  pik, mnogo kooperativnije u mokroj celulozi nego u suvoj celulozi, a može se obrazložiti kretanjima molekula vode i formiranjem vodoničnih mostova između polisaharidnih lanaca [104].

Na sličan način su karakterisani uzorci skroba i dekstrana u suvom i mokrom stanju. Nakon tih ispitivanja se došlo do zaključka da oni imaju slične karakteristike [104]. Zabeleženo je da se  $\beta$ -pik može menjati dodavanjem vode, tj. mogu mu se povećavati frekvencije za celulozu i skrob, a smanjivati za dekstran. Takođe, se smatra da je frekvencionna pozicija relaksacionog pika određena superpozicijom dva kontradiktorna efekta; povećanja energije aktivacije (energetski efekat) i smanjenje granične vrednosti  $\tau_0$  (entropijski efekat) pri sorpciji vode u polisaharidne uzorke. Međutim, javljaju se i izvesni problemi u vezi sa jasnoćom prikaza relaksacione jačine  $\Delta\epsilon$  za različite uzorke, jer je evidentno da je relaksaciona jačina  $\beta$ -relaksacije za sve polisaharide mnogo intenzivnija za uzorke u mokrom stanju. Ovo se može objasniti time da većina dipola može uticati na reorijentaciju kretanja u polimernoj strukturi nakon bubrenja, jer su sterne smetnje za izvesne rotacije smanjene; kao i pojavom molekulskih veza vode sa ponovljenom jedinicom koja utiče na povećanje dipolnog momenta. Uprkos efektu bubrenja usled reakcije sa vodom, ove pojave ukazuju na činjenicu da je veći deo biopolimera mnogo stabilniji u mokrom stanju. Povećanje energije aktivacije se vezuje za efekat sveukupne stabilizacije [105].

Na sobnoj temperaturi  $\beta_{\text{wet}}$ -pik moguće je dobiti za sve uzorke polisaharida u mokrom stanju pri temperaturnom opsegu od 0–60°C. Ovaj dielektrični efekat je приметно maskiran Maxwell-Wagner-Sillars relaksacijom susednih unutrašnjih površina, te su  $\beta_{\text{wet}}$ -relaksacije vidljivije u oblasti spektra nakon korekcije provodljivosti [106].

Energija aktivacije  $\beta_{\text{wet}}$ -relaksacije ima vrednosti koje se nalaze u opsegu od 63-70 kJ/mol. Predeksponencijalni faktor je u intervalu vrednosti od  $10^{-10}$  do  $10^{-12}$  s, dok

parametar oblika  $\alpha$  iznosi 0,7-1,0. Ovako okarakterisana relaksacija više podseća na Debye proces. Celulozna pulpa aktivirana u amonijačnoj sredini pokazuje  $\beta_{\text{wet}}$ -relaksacioni spektar, analogno spektru koji se dobija za mokre uzorke celuloze. Mokri uzorci dekstrana i skroba pokazuju takođe slične spektre. Ova pojava potvrđuje da je  $\beta_{\text{wet}}$ -relaksacija fenomen koji se javlja kod svih polisaharida u rastvoru i u nabubrelog stanju. Takođe se može zaključiti da dolazi do izvesnih prestrojavanja u kombinovanim oblastima nabubrelog polimera. Relaksaciona jačina  $\Delta\epsilon_{\text{wet}}$  biva povećana i pozicija pika se pomera ka oblastima većih frekvencija, u slučajevima povećanog sadržaja vode [107, 108].

Veliki broj naučnika se bavio ovom problematikom i sagledavajući je sa više različitih aspekata došlo se do sveobuhvatnog zaključka vezanog za relaksacione procese u polisaharidnim uzorcima. Naime specijalni relaksacioni procesi vezani su za reorijentaciju pojedinačnih veza između vode i biopolimera samo u oblasti većih frekvencija ( $f > 100$  MHz). Ova pojava nije prisutna u oblastima nižih frekvencija ( $f < 10$  MHz) [101, 103].

#### 1.3.3 Dejstvo alkalija na celulozu

Penetracijom aktivnog agensa unutar strukture celuloznog makromolekula, dolazi do intrakristalnog bubrenja supstrata, pri čemu se zapažaju izvesne promene na dijagramu dobijenom ispitivanjem celuloze X-zracima. Ove promene ukazuju na formiranje nabubrelog kompleksa celuloze. Kompleks se formira pri precizno zadatoj koncentraciji aktivnog agensa.

Najpoznatiji kompleks nastao bubrenjem celuloze je formiran u reakciji sa natrijum-hidroksidom, ali se ne mogu zanemariti ni jedinjenja celuloze formirana od drugih neorganskih i organskih baza. Alkali celuloza predstavlja jedinjenje dobijeno tačno zadatim stehiometrijskim odnosom između celuloze i alkalije, a može reagovati sa alkil halidima, analogno reakciji sa alkoxidima. Alkali celuloza je izuzetno važan međuproizvod, jer pokazuje povećanu reaktivnost u odnosu na nativnu celulozu. Reagensi lagano penetriraju u nabubrelu strukturu celuloze i reaguju sa hidroksilnim

grupama ovog prirodnog polimera. Tokom mercerizovanja celuloznih vlakana u 12-18 % vodenom rastvoru NaOH, dolazi do transformacije native celuloze (celuloze I) u celulozu II, pri čemu se menjaju i dimenzije jedinične ćelije [82].

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 kristaliničnosti. 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 [2].

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 alkalije između ravni 1-0-1, kristalografske rešetke native celuloze [109, 110], što uslovljava uvećanje rastojanja između ovih ravni. Ispiranjem alkalno obrađene celuloze, dolazi do kontrakcije u upravnom smeru. Nakon ovog tretmana, rešetka celuloze I više ne postoji, a kao posledica drugačijih međuravanskih rastojanja obrazuje se nova kristalografska rešetka celuloze II. Koncentracija alkalija pri kojoj dolazi do ovog prelaza leži u granicama od 10 do 14 %, a zavisi i od tipa polazne celuloze.

Postoji veliki broj metoda za registrovanje ovog strukturnog preobražaja, neke od njih su: rendgenografija, IR spektroskopija, metodi zasnovani 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 %. Za praćenje promena pri dejstvu alkalnih rastvora na makromolekul celuloze, na nivou njene strukture najbolje može poslužiti IR spektroskopija. Ispitivanjima putem IR spektroskopije, zapaža se da pri koncentraciji rastvora NaOH od 12 % dolazi do naglog pada intenziteta spektra [13]. Spoljašnja manifestacija strukturnog pretvaranja celuloze pri reakciji sa NaOH, je 4-10-ostruko bubrenje uzoraka celuloze potopljenih u vodene rastvore natrijum hidroksida.

Osim hemijske reakcije pri bubrenju celuloze u alkalijama, veoma je važna količina tečnosti koju ona upija kapilarnim putem. Termin sposobnost zadržavanja vode je vezan za određivanje sadržaja vode posle ispiranja alkalija i centrifugiranja vlakana u standardnim uslovima [111]. Rezultat mercerizovanja celuloznih vlakana, može se iskazati i putem sposobnosti zadržavanja vode u zavisnosti od koncentracije NaOH, pri čemu kod biljnih celuloznih vlakana sposobnost zadržavanja vode raste u proseku sa 45 na 130 %, računato prema masi celuloze [112]. Ovaj fenomen neposredno je povezan sa prelazom iz jedne kristalne modifikacije u drugu.

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. Analogno ovome posmatra se i upijanje vode od strane mercerizovane celuloze. Ipak, na ovaj proces utiču i neki drugi parametri, koji ga pri tome jako ograničavaju.

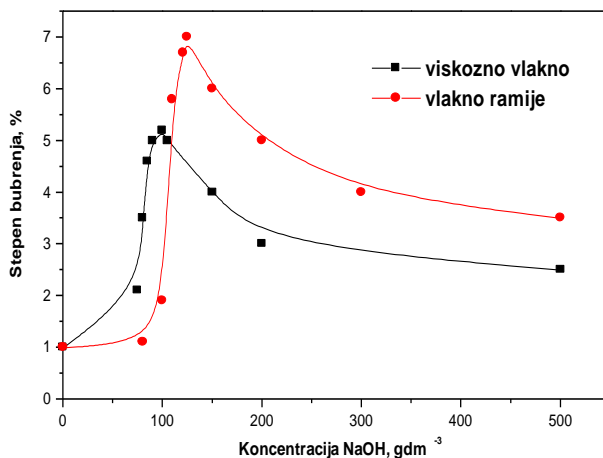
Konačan efekat obrade celuloze alkalijama, zavisi od tipa i koncentracije alkalija, kao i od kinetike reakcije i temperature na kojoj se ona izvodi. Potpuno hladni alkalni rastvori ne dovode do destrukcije, ali uslovljavaju niz strukturnih, fizičkih i hemijskih promena. Aktivno dejstvo vazdušnog kiseonika na celulozu, koje alkalna sredina može samo ubrzati, javlja se tek pri temperaturama u opsegu od 130-140°C. Variranjem koncentracije alkalija do koncentrovanih rastvora, i njihovom upotrebom za reakciju sa makromolekulom celuloze stvaraju se uslovi za formiranje novog jedinjenja, koje se naziva alkaliceluloza.

Međutim, u pogledu strukture alkaliceluloze dolazi do sučeljavanja mišljenja. Prema mišljenju jedne grupe naučnika alkaliceluloza je alkoholat ili natrijum celulozat, a po drugoj grupi naučnika ona je molekulsko ili adiciono jedinjenje. Druga grupa naučnika smatra da bubrenjem celuloze u alkalnom rastvoru dolazi do promene prostornog odnosa između makromolekulskih nizova, što znači da se raskidaju i intermolekulske vodonične veze, iako se smatra da tom prilikom ne dolazi do uspostavljanja struktura tipa alkoholata, već da makromolekuli celuloze i NaOH grade molekulska jedinjenja, koja još do sada nisu bliže definisana [2]. U svakom slučaju je poznato da alkaliceluloza sadrži



### 1.3 Reaktivnost nativne celuloze

0,5-2 pa čak i tri mola alkalija po molu celuloze, što dovodi do zaključka da pripada grupi veoma reaktivnih jedinjenja. Pomeranjem kritičnih koncentracija natrijum-hidroksida u zavisnosti od tipa celuloze javljaju se oštre izmene svojstava vlakana obrađenih na ovaj način. Maksimalna vrednost bubrenja celuloze iz drveta postiže se nižim koncentracijama aktivnog agensa, u odnosu na pamuk ili ramiju. Pomeranje ka nižim koncentracijama najizrazitije je za viskozno vlakno. Krive bubrenja za ramiju i viskozno vlakno date su na slici 1.25. [112].



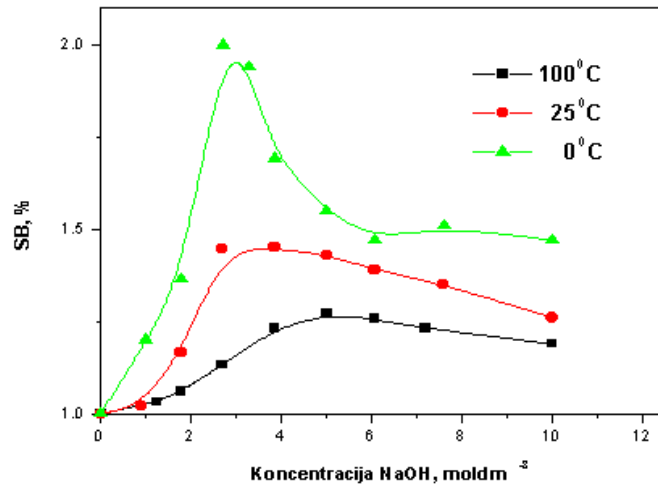
**Slika 1.25.** Zavisnost stepena bubrenja za vlakno ramije (●) i viskozno vlakno (■) od koncentracije alkalije [112]

U ovim situacijama karakteristične su i druge izmene u celuloznom materijalu vezane za sorpciju vode. Obrada celuloze iz drveta, koja se koristi za proizvodnju viskoznih vlakana, sa rastvorima natrijum-hidroksida na normalnim i povišenim temperaturama, dovodi do promena u sposobnosti zadržavanja vode. Naime u tom slučaju, sposobnost zadržavanja vode u određenom intervalu vrednosti koncentracija natrijum-hidroksida oštro raste do momenta zasićenja. Ovaj fenomen je izraženiji na nižoj temperaturi (poređene su temperature od 20<sup>0</sup>C i od 40<sup>0</sup>C) [112].

Istovremeno sa pomeranjem oblasti prelaza celuloze I u celulozu II, na stranu povišenih koncentracija natrijum-hidroksida pri povećanju temperature sa 20<sup>0</sup>C na 40<sup>0</sup>C dolazi do značajnog sniženja sposobnosti zadržavanja vode. Saglasno ovome menjaju se i neki

### 1.3 Reaktivnost nativne celuloze

drugi pokazatelji, kao što je poprečno bubrenje vlakana određeno stepenom bubrenja (SB), što se veoma jasno vidi sa slike 1.26.



**Slika 1.26.** Zavisnost stepena poprečnog bubrenja vlakana pamuka od koncentracije NaOH na različitim temperaturama 1) 0°C, 2) 25°C, 3) 100°C [112]

Zavisnost bubrenja celuloze od temperature rastvora natrijum-hidroksida uspešno su ispitivali Mogilevski i saradnici [113] pri razradi postupka dobijanja viskoze, gde je istovremeno izvođeno mercerizovanje, ksantogenovanje i rastvaranje ksantogenata. Pri običnom postupku mercerizovanja za dobijanje viskoze (alkalnog rastvora estra celuloze i ksantogenata celuloze) obrada celuloze se izvodi zamenom alkalnog rastvora, a potom cedi.

Pri ovim operacijama na normalnoj, tj. sobnoj temperaturi, količina alkalija neophodna za dalje operacije i za visok stepen bubrenja, pokazala se nedovoljnom za ravnomernu raspodelu po celoj masi celuloze. Da bi zadata količina alkalnog rastvora ravnomerno natopila celulozu neophodno je smanjiti stepen bubrenja, kao što se vidi i na slici 1.26. na povišenoj temperaturi, bubrenje celuloze se suštinski smanjuje.

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. Uvećanjem poroznosti sistema obezbeđuje se pristup reagenasa u masu celuloze, zahvaljujući kapilarnom transportu, što dovodi do ubrzanja reakcije i povećanja stepena esterifikacije za zadati vremenski interval. Ako se ovim poboljšava kapilarnost i ubrzava reakcija, to u međukapilarne delove reagensi dospevaju putem molekulske difuzije. Pošto ove oblasti imaju male dimenzije, što uslovljava niske vrednosti brzine procesa molekulske difuzije, potrebno je produžiti vreme tretmana da bi molekuli reagensa mogli dopreti do aktivnih grupa celuloze. Da bi se postigli neophodni rezultati esterifikacije potrebno je da se difuzija u staklasti polimer, pri srazmerno malim brzinama, izvodi na temperaturama reakcije višim u odnosu na temperature ostakljivanja amorfne oblasti celuloze, što se može postići pri vodenim obradama [114, 115].

Aktivacija i obrada celuloze se može izvesti, ne samo alkalijama, već i putem drugih agenasa, te je sa tog aspekta potrebno prodiskutovati ponašanje makromolekula celuloze pri uticaju oksidacionih sredstava na njega.

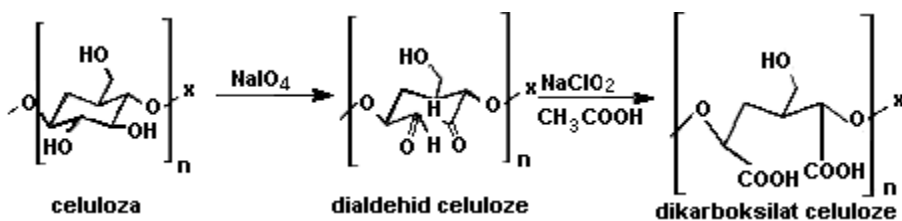
#### 1.3.4 Dejstvo oksidacionih sredstava na celulozu

Obrada celuloznih vlakana oksidacionim sredstvima, uglavnom se vrši u cilju njihovog izbeljivanja i aktiviranja određenih funkcionalnih grupa. Obzirom na to da su celulozna vlakna heterogena po svom hemijskom sastavu, oksidaciona sredstva imaju uticaj ne samo na makromolekul celuloze, već i na prateće komponente. Naime, lignin kao odrvenjena komponenta u vlaknima konoplje utiče na njihovu krutost i neravnomernost, a obradom ovim sredstvima osim hemijskih izmena u makromolekulu celuloze, dolazi i do uklanjanja veće količine lignina, tj. modifikovanja polaznih vlakana. Oksidaciona sredstva kojima se može obrađivati celulozno vlakno, između ostalih lan i konoplja, su: vodonik-peroksid ( $H_2O_2$ ), kalijum-permanganat ( $KMnO_4$ ), natrijum-hipohlorit ( $NaClO$ ), kalcijum-hipohlorit ( $Ca(OCl)_2$ ), natrijum-hlorit ( $NaClO_2$ ) i natrijum-perjodat ( $NaIO_4$ ).

Uticaj oksidacionih sredstava se može u smislu heterogenosti i topohemije reakcije uporediti sa reakcijom kiselina i kiselih soli na celulozu. Reakcija oksidacije celuloze

predstavlja tipičnu topohemijsku reakciju. Početak reakcije je vezan za površinu vlakna, a potom se prostire slojevito ka mestima u unutrašnjosti vlakna. Obzirom na dužinu trajanja reakcije i na njenu topografiju stepen oksidacije je najveći na samoj površini vlakana, a smanjuje se u pravcu centralne ose vlakna. Sa hemijskog aspekta, afinitet celuloznih makromolekula ka oksidaciji potiče od osetljivosti njihovih alkoholnih grupa. Produkt obrade vlakana oksidacionim sredstvima naziva se oksiceluloza, a predstavlja heterogenu smešu proizvoda oksidacije različitog stepena destrukcije. U smislu destrukcije celuloznih lanaca, tj. smanjenja njihovog stepena polimerizovanja, ovu reakciju je često nemoguće zaustaviti po postizanju željenog efekta (npr. stepena beline). Ova pojava delimično može izazvati probleme pri procesu dorade tekstilnih materijala [1].

Uslovi za odvijanje ove reakcije, kao i proizvodi koji se nakon nje dobijaju zavise od većeg broja parametara: vrste oksidacionih sredstava, njihove koncentracije, vremena obrade vlakna i temperature na kojoj se reakcija odvija. Tokom reakcije oksidacionih sredstava i celuloze, dolazi do oksidacije svih dostupnih OH grupa u celulozi. Kao primer se može navesti obrada lignoceluloznog materijala natrijum-perjodatom i natrijum-hloritom [116-118]. Natrijum-perjodat vrši selektivnu oksidaciju hidroksilnih grupa na drugom i trećem ugljenikovom atomu glukopiranoznog prstena, u makromolekulu celuloze, pri čemu nastaje dialdehid celuloze. Reakcijom tako formiranog, dialdehida celuloze sa natrijumhloritom u prisustvu sirćetne kiseline dolazi do formiranja karboksilnih grupa na drugom i trećem ugljenikovom atomu glukopiranoznog prstena, što je prikazano na slici 1.27.

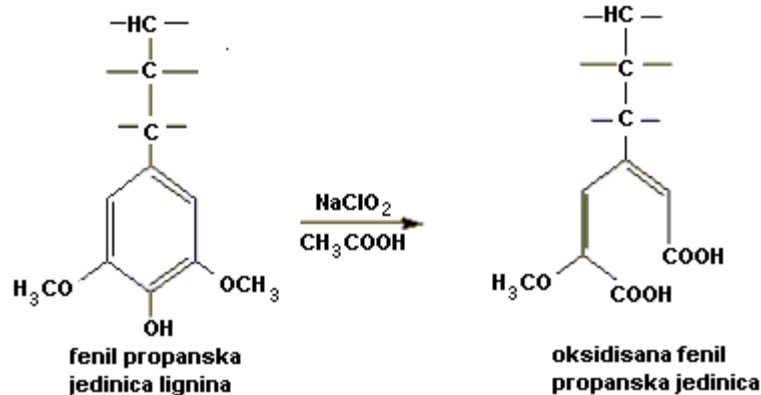


**Slika 1.27.** Reakcija celuloze sa natrijum-perjodatom i natrijum-hloritom [119]

Imajući u vidu učešće različitih funkcionalnih grupa tokom reakcije oksidacije celuloze, ova pojava bi se mogla povezati sa različitom reaktivnošću hidroksilnih grupa na drugom, trećem i šestom ugljenikovom atomu glukopiranoznog prstena u lancu celuloze, kao i sa heterogenim hemijskim sastavom vlakana konoplje. Nastali produkt oksidacije sadrži aldehidne, keto ili karboksilne grupe. Upravo na samom kraju reakcije javlja se pomenuti problem, koji se odnosi na nemogućnost potpunog zaustavljanja oksidacionih procesa, jer dolazi do nastanka kidanja glikozidnih veza, pa samim tim i depolimerizacijom makromolekula celuloze. Odnos sadržaja karboksilnih i karbonilnih grupa zavisi od uslova pod kojima se reakcija izvodila, u prvom redu od pH sredine, temperature, vrste oksidansa i njegove koncentracije. Sadržaj oksiceluloze redukujućeg i oksiceluloze karboksilnog tipa, može se kvantitativno odrediti preko bakrovog broja i broja metilenskog plavog, respektivno. Inače sadržaj oksiceluloza različitog tipa može se odrediti i preko drugih reakcija na aldehidnu i karboksilnu grupu [1, 13].

Trebalo bi navesti da su oksidacioni procesi u vlaknima konoplje bitno drugačiji u odnosu na prirodna celulozna vlakna koja imaju homogeniji sastav u odnosu na njih. Obzirom na to da vlakna konoplje imaju izvesnu količinu pratećih supstanci, što se u prvom redu odnosi na lignin, pektine i hemiceluloze, sigurno je da će one u nekoj meri uticati na tok reakcije oksidacije vlakana, kako u hemijskom, tako i u topohemijskom smislu.

Hemiceluloze kao jedna od pratećih komponenti u vlaknima konoplje, usled prisustva ksilana u njenom hemijskom sastavu, sa natrijum-perjodatom mogu reagovati na isti način kao i celuloza. Za razliku od hemiceluloza, lignin koji u osnovi sadrži fenilpropane, može biti oksidisan i sa natrijumperjodatom i sa natrijumhloritom. Kao rezultat oksidacije lignina natrijumperjodatom, dolazi do dimetilovanja metoksi grupa lignina i OH grupa na fenolovom jezgru. Sa druge strane oksidacija lignina sa natrijum-hloritom, dovodi do cepanja benzenovih prstenova i formiranja dve karboksilne grupe, što je prikazano na slici 1.28.



Slika 1.28. Reakcija lignina sa natrijum-hloritom [120]

### 1.3.5 Rastvaranje celuloze

Komercijalni procesi ili postupci modifikovanja polimera vezani su za njihova svojstva topljivosti ili rastvorljivosti. Prilikom formiranja rastvora celuloze, moraju se zadovoljiti određeni zahtevi tipični za ovu reakciju, a to su ekstremni uslovi i posebne vrste rastvarača. Prilikom rastvaranja celuloze molekuli rastvarača difunduju unutar njene strukture i utiču na izmene u kristalima ovog polimera. Brojne tečnosti, kao što su voda i neki polarni organski rastvarači, mogu dovesti do interkristalnog bubrenja celuloze, ali ne mogu penetrirati unutar njenih kristala. Sa druge strane alkalni rastvori metalnih hidroksida, amidi i amonijak mogu uzrokovati interkristalno bubrenje. Problemi u vezi sa zagađenjima životne sredine i smanjenjima prirodnih resursa, poslednjih godina, doveli su do pojačanih istraživanja u oblasti alternativnih postupaka formiranja celuloznih rastvora [121].

Turbak [122, 123] je 1980. godine, klasifikovao metode za rastvaranje celuloze u četiri osnovne kategorije:

1. celuloza kao baza,
2. celuloza kao kiselina
3. celulozni kompleksi i
4. celulozni derivati

Celuloza kao baza, može biti protonovana ili se ponašati kao donor nedeljivog para elektrona Lewis-ovoj kiselini. Korišćenje protonovanih kiselina ili Lewis-ovih kiselina kao potencijalnih rastvarača celuloze, otvorilo je široko polje za mnoge istraživače. Veći broj ovih sistema za rastvaranje celuloze vrši degradaciju polimera [122].

Protonovane kiseline, sumporna, fosforna, azotna, hlorovodonična i trifluoridna, rastvaraju celulozu u veoma uskom rasponu koncentracija. Fosforna kiselina 85 %, se pokazala kao najbolja iz grupe navedenih kiselina, za rastvaranje tehničke celuloze i pamuka [122]. Korišćenje kiselina koje ne pokazuju dobre rezultate u procesu rastvaranja celuloze, može dovesti do izvesnih problema u komercijalnom smislu, kao što su filtriranja nerastvorenih delova celuloze i ponovna vraćanja kiselina u proces [122, 123].

Vodeni sistemi metalnih jona pokazuju različite kapacitete u reakcijama rastvaranja celuloze. Katjoni, aktivnosti Lewis-ove kiseline, obezbeđuju povoljne uslove koji dovode do rastvaranja. Kalcijum-tiocijanat i cink-hlorid mogu biti korišćeni za pripremu rastvora celuloze. Međutim, u tom slučaju se dobijaju celulozna vlakna smanjene jačine i elastičnosti. Sa druge strane rastvaranje celuloze može se izvršiti i u rastvorima sa visokom koncentracijom jona, koji sadrže 52,5 % kalcijum-tiocijanata i 64 % cink-hlorida.

U oblastima korišćenja baza za rastvaranje celuloze, dogodili su se izvesni napretci. Celulozne hidroksilne grupe lako stupaju u interakciju sa jakim neorganskim i organskim bazama. Najčešće korišćene neorganske baze, za ovu namenu, su natrijum-hidroksid i hidrazin. Vodeni rastvori alkalija ne vrše potpuno raskidanje veza u kristalnim oblastima celuloze. Hidrazin se može koristiti za dobijanje celuloznih rastvora na temperaturama većim od 160<sup>0</sup>C i pritisku od 5-6 atmosfera. Pored ekstremnih uslova prilikom rastvaranja celuloze u hidrazinu, problematična je i njegova toksičnost.

Kvaternerni amonijum hidroksid (triton baze), amini, oksidi amina i dimetilsulfoksid (metilendiamin) predstavljaju najpoznatije organske baze [121]. Mehanizam rastvaranja odlikuje se “wedge” efektom, pri čemu dolazi do deljenja celuloznih lanaca i njihovog

ponovnog vezivanja vodoničnim vezama. U ovim rastvorima se nalazi celuloza u koncentraciji od 7-10 %, ali se javlja i problem nestabilnosti ovih rastvora.

Schweizer [121] je pre 150 godina počeo istraživanja u oblasti formiranja celulozних kompleksa, koji su takođe veoma karakteristični za celulozni makromolekul. Rastvarač, karakterističan za ovu reakciju je tzv. "cuam" ili bakaramonijačni hidroksid, pripremljen rastvaranjem bakar (II) oksida u koncentrovanom amonijačnom rastvoru. Naučnici su tokom narednih istraživanja, pola veka kasnije, modifikovali ovaj sistem rastvaranja celuloze. Naime, predložen je novi rastvarač tzv. "cuen", nastao zamenom amonijaka u "cuam-u" etilendiaminom. Celulozni rastvor formiran na ovaj način je pokazivao mnogo veću stabilnost u odnosu na prethodni. Svakako da se naučana istraživanja u oblasti formiranja celulozних kompleksa nisu završila na ova dva rastvarača. Pojavio se i veliki broj drugih sistema za rastvaranje, među kojima se mogu izdvojiti cadoxen (kadmijumhidroksid u vodenom rastvoru etilendiamina) i nioxen (oksid nikla u vodenom rastvoru etilendiamina). Vlakna formirana od celuloznog materijala dobijenog iz ovih kompleksa, u pogledu ekonomičnosti i fiziko-hemijskih karakteristika, nikako ne mogu konkurisati vlaknima formiranim po viskoznom postupku.

Razvoj u oblasti rastvaranja celuloze i formiranja organskih kompleksa takođe ne sme biti zanemaren. Organski rastvarač bis ( $\beta\gamma$ -dihidroksipropil) disulfid rastvara celulozu direktno na 110<sup>0</sup>C. Ova pojava je veoma važna za formiranje celofanskih filmova koji nastaju rastvaranjem celuloze veoma male molekulske mase (SP=300-600) [122].

Novija istraživanja su omogućila formiranje celulozних kompleksa i u rastvaračima koji nastaju kao mešavina litijumhlorida u N, N-dimetilacetamidu ili 1-metil-2-pirolidinu, kao i u N-metilmorfolin-N-oksidu (NMMO) [124]. N-metilmorfolin-N-oksid je u novije vreme našao komercijalnu primenu u oblasti direktnog rastvaranja celuloze. Direktno rastvaranje celuloze koristi se za formiranje liocel vlakana [12, 13, 125].



### 1.3.6 Derivatizacija celuloze

Jedan broj rastvarača celuloze, ponašaju se kao reaktivni agensi, koji u reakciji sa celulozom formiraju nestabilne celulozne derivate. Ovakvi derivati mogu biti daljom doradom stabilizovani. Proizvodi ksantata, dobijeni korišćenjem disulfida tokom viskoznog postupka, predstavljaju primer za ovakve sisteme i ujedno su baza za rejon proizvode [121]. Problem koji se može javiti prilikom formiranja derivata celuloze je objedinjavanje postupka dobijanja osnovnog derivata i postupka njegove dodatne dorade.

Oksidi azota u organskim rastvaračima, mogu se koristiti kao oksidaciono sredstvo za celulozu, koje je prevodi u 6-karboksi derivate, a zatim je rastvara. Korišćenje polarnih organskih rastvarača u ovim slučajevima umanjuje efekat oksidacije [121]. Pomenute karakteristike ovakvih polarnih rastvarača, korišćene su za pripremanje proizvoda od celuloznih rastvora u kombinaciji sa dimetilsulfoksid/dinitrogentetraoksidom i dimetilformamid/dinitrogentetraoksidom.

LiCl/DMAc (litijum-hlorid/N,N-dimetilacetamid) u svojstvu rastvarača celuloze omogućuje dobijanje niza različitih celuloznih vlakana i filmova. Celulozni derivati su još 1985. godine činili 10 % od ukupne svetske proizvodnje prirodnih materijala iz pulpe. Estri su tipični predstavnici ove grupe, u proizvodnji vlakana i filmova. Derivati celuloze na bazi karbamata, silil etara, sulfon estara i halodioksi komponenata, proizvode se u ograničenoj količini i koriste se kao tipične kiseline u strukturnom smislu. Međutim neki od njih imaju veoma usko polje korišćenja. Proizvodi koji služe kao selektivne membrane, kao i oni koji imaju kontrolisano bioaktivno dejstvo i otpornost na gorenje, predstavljaju novije sintetičke materijale dobijene u procesu modifikovanja polimera, a mogu se ubrojati u proizvode nastale između ostalog derivatizacijom celuloze.

Derivati koji se koriste u svrhe formiranja vlakana kao osnovu, pored derivatizacionog sredstva, mogu imati veliki broj različitih polisaharidnih jedinki kao što su hitin, dekstran, amiloza, amilopektin i celuloza. Derivati na bazi hitina i celuloze mogu biti sintetizovani u DMAc sa LiCl u količini od 5–9 mas.%. Ova vrsta derivata ima visok stepen

supstitucije i malo manji stepen polimerizovanja. Reakcije za dobijanje ovih derivata uglavnom se izvode na sobnoj temperaturi [126-128].

Komercijalni procesi za dobijanje celuloznih derivata, najčešće dovode do bubrenja ali ne i do rastvaranja celuloze. Tokom ovih reakcija, nadmolekulska struktura celuloze igra važnu ulogu sa aspekta dostupnosti funkcionalnih grupa celuloze za reakcioni medijum.

Površina nekih delova celuloze prethodno mora biti supstituisana do rastvornih produkata. Površinski sloj tada postaje rastvoran, a sledeći sloj dostupan reagensu. Reakcija teče slojevito sve dok derivatizacija ne postane potpuna. Derivatizacija polimera može biti i sekvencijalna, pri čemu se oštrom kontrolom može zaustaviti na određenom stepenu. S obzirom na ovu mogućnost stepen supstitucije celuloznog polimera prilikom derivatizacije može varirati u različitim strukturnim oblastima od 0 do 3 kada je supstitucija potpuna. Pri heterogenim uslovima slojevite supstitucije krajnji proizvod nije uniforman [129].

Kao komercijalni primer neuniformne supstitucije može poslužiti reakcija rastvaranja celuloznog acetata u acetonu. Celulozni acetat rastvaranjem u acetonu pokazuje stepen supstituisanosti u uskom opsegu vrednosti od oko 2,4 [130]. Stepem uniformnosti parcijalno supstituisanih derivata ima odlučujući efekat na svojstva konačnog proizvoda. Dva posebno pripremljena celulozna acetata sa stepenom supstitucije oko 2,5, mogu pokazivati veoma različito ponašanje prilikom rastvaranja. Jedan od njih može biti potpuno rastvoran, a drugi nerastvoran u acetonu.

U heterogenom reakcionom medijumu nije moguće direktno formiranje krajnjeg proizvoda od celuloznog acetata sa stepenom supstitucije 2,4. Međutim, supstituisanjem celuloznog acetata u acetonu celuloza se potpuno derivatizuje formirajući celulozni triacetat stepena supstitucije 2,76-3,00. Naknadnom saponifikacijom stepen supstitucije ovog proizvoda se smanjuje na 2,4. Pomenuti proces utiče i na smanjenje originalne molekulske mase celuloze.

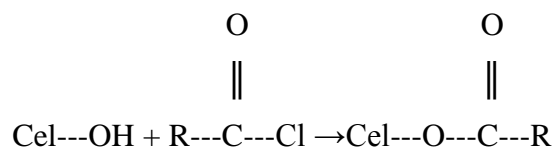
Homogenim reakcionim uslovima korišćenjem LiCl/DMAc može se vršiti supstitucija po tipu uniformne raspodele uz kontrolu stepena supstitucije. Ova reakcija je veoma

značajna za niske stepene supstitucije. Uniformna supstitucija celuloze može se koristiti pri formiranju proizvoda poboljšanih svojstava i povećane otpornosti na enzimatsku degradaciju.

Polarni karakter neprotonovanog LiCl/DMAc omogućava organske reakcije, uključujući i najtipičniju među njima, reakciju modifikovanja alkoholima. Celulozni molekul sadrži tri hidroksilne grupe po anhidroglukozidnom ostatku u polimernom lancu. Svaki od ovih alkohola može reagovati kao supstanca niske molekulske mase.

#### 1.3.6.1 Celulozni estri, vezivo u prirodnim vlaknastim kompozitima

Esterifikacija celuloze može se postići kiselinama ili reakcijama sa kiselim hloridima. Proizvodnja celuloznih estara u LiCl/DMAc intenzivno je unapređena [82]. Esterifikacija celuloze prikazana je reakcijom datom na slici 1.29.



**Slika 1.29.** Reakcija esterifikacije celuloznog makromolekula [82]

Prvi estar proizveden u LiCl/DMAc rastvaraču, koristio se kao potencijalno kontrolisani sistem za herbicide. Kiseli hloridi 2,4-dihlorpentoksi sirćetne kiseline (2,4-D) i dihlorpropionske kiseline prvo su se koristili za reakcije sa celulozom. Ove reakcije su se odvijale kao homogene na temperaturi od 90<sup>0</sup>C i kontrolisana je nestankom hloridnog pika kiseline u IR spektru [82].

Daljim istraživanjima, vezanim za rastvore, razvijena je tehnika predbubrenja celuloze bržim rastvaranjem u nešto blažim uslovima. Formiranje 2,4-D estra celuloze sa stepenom supstitucije od 2,8 podrazumeva derivatizaciju 90 % celuloznih hidroksilnih grupa.

Dalja istraživanja su se koncentrisala na iznalaženje mogućnosti formiranja celuloznih estara sa širokim spektrom primene. Reakcija hlorovodonične kiseline sa celulozom u

LiCl/DMAc, veoma je važna za formiranje tercijarnih amina. Međutim, za formiranje celuloznih estara koriste se i druge vrste reagenasa, različitih u odnosu na hlorovodoničnu kiselinu. Većinu ovih reagenasa predstavljaju anhidridi. Na primer, kiseli anhidridi se koriste za pripremu celuloznog acetata sa stepenom supstitucije od 2,2-2,6. Ove vrednosti stepena supstitucije mogu se dobiti korišćenjem kiselih anhidrida i piridina. Celulozni estar sa nižim stepenom supstitucije od 1,3 može se dobiti iz anhidrida sumporne kiseline [126, 127].

U reakcijama esterifikacije celuloze osim anhidrida sa alifatičnim nizom mogu se koristiti i ciklični anhidridi. Celulozni monoestar se tako može dobiti iz maleinskog i ftalnog anhidrida i anhidrida etan-1,2-dikarboksilne kiseline, u prisustvu natrijum acetata na 100<sup>0</sup>C, pri čemu je stepen supstitucije tako dobijenog celuloznog estara oko 0,36. Primena nižih temperatura i viših vrednosti, rezultat je supstitucije piridina ili trietilamina (TEA) natrijum acetatom [129, 130].

Celulozni estri se mogu dobiti i reakcijama otvaranja prstena nekih organskih jedinjenja. Reakcijom laktida sa celulozom na 75<sup>0</sup>C, tokom 1,5 časa u prisustvu trietilamina, dobija se celulozni propionat sa stepenom supstitucije od 1,4, rastvoran u vodi, DMSO i DMAc. Sa druge strane, otvaranjem prstena ε-kaprolaktana (ε-caprolactone) na 80<sup>0</sup>C u prisustvu trietilamina dobija se celuloza-6-hidroksikaproat, rastvoran u DMSO rastvoru i vodi [82].

Reakcijom komplementarnom esterifikaciji dobijaju se i celulozni karbamati. Reakcijom celuloze sa različitim tipovima izocijanata u prisustvu tercijarnih amina dobijaju se odgovarajući karbamati sa visokim stepenom supstitucije. Prvi polisaharid karbamat, kao što je slučaj i sa estrima, proizveden je sintezom u LiCl/DMAc rastvaraču, što se ponovo odnosilo na proizvodnju herbicida. Derivati izocijanata i u ovom slučaju se koriste za reakciju sa različitim polisaharidima, pri čemu proizvod reakcije ima stepen supstitucije oko 1,0–1,2. Napredak u ovoj oblasti se odnosi i na reakcione uslove, između ostalog na temperaturu koja varira u rasponu od 50–90<sup>0</sup>C, sa težnjom da se omogući razvijanje reakcije i na sobnoj temperaturi [82, 129].

#### 1.3.6.2 Celulozni etri

Proizvodi celuloze na bazi etara razlikuju se od celuloznih estara ne samo po hemijskom sastavu, već i po načinu pripreme. Celulozni etri su tipični proizvodi reakcije alkali celuloze sa alkilhalogenidima ili epoksidima. Najpoznatiji etri celuloze dobijeni u industrijskim uslovima su metil- i etilceluloza. Metil celuloza je rastvorna u vodi u slučaju da je njen stepen supstitucije 1,4–2,0. U slučaju kada je supstitucija skoro potpuna (stepen supstitucije se kreće od 2,4–2,8) metil celuloza je nerastvorna u vodi, a rastvorna u nekim organskim rastvaračima [126].

Alkali celuloza iz pamučnog lintersa ili tehničke celuloze, priprema se na način identičan prvom stupnju viskoznog postupka i koristi se kao osnovni materijal za reakciju eterifikacije. Alkilovanje se dalje izvodi korišćenjem alkil hlorida. Reakcija teče po tipu SN2 mehanizma. Kada formirani metanol ili etanol stupi u reakciju sa alkil hloridom dobija se dimetil ili dietil etar [82].

Za formiranje alkali celuloze potrebno je koristiti neorganske baze. Tipične baze (NaOH i KOH) su nerastvorne u LiCl/DMAc, što predstavlja teškoću u dobijanju alkali celuloze, tj. inicijatora za odvijanje reakcije. Sinteza celuloznih etara bez prisustva baze je nemoguća. Ovo ukazuje na činjenicu da hidroksilna funkcionalnost celuloze nije dovoljno jak nukleofil za ovu reakciju na umerenoj temperaturi. Uprkos ovim smetnjama, brojni derivati celuloznih etara mogu biti pripremljeni bez heterogenih uslova. Ova reakcija je tipična za reakcije celuloze sa 3 do 5 molarnim reagensom u višku. Baze, najčešće KOH ili NaOH, se lako mešaju u reakciji pri povišenim temperaturama (60–80°C) u toku 48–72 časa. Stepen supstitucije (1,1–1,7) je manji u odnosu na prethodno pomenutu reakciju. Izuzetak u odnosu na ove vrednosti stepena supstitucije, čine etri celuloze dobijeni od dimetilsulfata (stepen supstitucije 2,3), hlorsirćetne kiseline (stepen supstitucije 2,3) i benzilhlorida (stepen supstitucije 2,8) [121].

Korišćenje jakih baza, na visokim temperaturama i pri velikim vremenskim intervalima, može rezultovati degradacijom lanaca celuloze. Ipak korišćenje jakih baza uz

### *1.3 Reaktivnost native celuloze*

---

LiCl/DMAc, omogućava odvijanje konvencionalne heterogene reakcije formiranja celuloznih etara.

Neki pokušaji za formiranje etara celuloze korišćenjem 1,3-sulfopropana nisu imali većeg značaja. Međutim, saznanje da je Cl<sup>-</sup> jon kompetentan nukleofil za odvijanje većine ovih reakcija, iskorišćeno je za raskidanje prstena estera pomenute kiseline upravo ovim jonom, pri formiranju nereaktivnog alkil halida. Na ovaj način se sprečava reakcija reagensa sa hidroksilnim grupama celuloze [121].

## 1.4 Prateće supstance celuloze u vlaknima konoplje i njihov uticaj na reaktivnost celuloze

Vlakna konoplje imaju izuzetno heterogen sastav, pa tako pored makromolekula celuloze u njihovoj građi učestvuju i hemiceluloze, pektini, odrvenjena komponenta lignin, voskovi, smole i mineralne materije. Hemiceluloze i pektini pripadaju grupi polisaharidnih jedinaka, dok se za lignin smatra da predstavlja aromatsko makromolekulsko jedinjenje sa veoma složenom strukturom.

Polisaharidi, mogu da budu izgrađeni od istoimenih ili različitih monosaharidnih jedinaka, na osnovu čega se dele na dve osnovne grupe: *homopolisaharide* i *heteropolisaharide*. Prilikom definisanja heteropolisaharida javljaju se izvesne poteškoće, usled različitosti njihovih monomernih jedinaka, kako po hemijskoj strukturi tako i po reaktivnosti. U cilju njihovog potpunog definisanja potrebno im je odrediti kvalitativni sastav i strukturu. Utvrđivanje monosaharidnog sastava heteropolisaharida ne predstavlja samo jednostavnu identifikaciju svih prisutnih monosaharidnih jedinaka, već i njihovo bliže definisanje, što podrazumeva i utvrđivanje veličine njihovog prstena, tj. da li se pojavljuju u piranoznom ili furanoznom obliku, kao i vrste i položaj funkcionalnih grupa koje su u njima prisutne [2].

Monosaharidne komponente su, kao što je poznato, polifunkcionalna jedinjenja koja sa drugim komponentama uspostavljaju veze preko glikozidne OH grupe na anomernom C-atomu i reaktivnih alkoholnih OH grupa. U cilju definisanja polisaharida, potrebno je utvrditi preko koje alkoholne grupe se uspostavlja glikozidna veza, a posebno broj alkoholnih grupa koje je pojedina monosaharidna komponenta iskoristila za uspostavljanje glikozidnih veza. Ovaj podatak pokazuje da li je u makromolekulskom nizu polisaharida došlo do razgranavanja ili ne.

U slučaju oligosaharida veoma je značajno i utvrđivanje konfiguracije na anomernom C-atomu neredukujuće komponente, pošto u zavisnosti od prostorne orijentacije glikozidne OH grupe, koja učestvuje u uspostavljanju glikozidne veze, zavisi i prostorna orijentacija

makromolekulskog niza. Stoga je važno odrediti i prostorni raspored molekula kao celine, što ne zavisi samo od konformacionih oblika pojedinih monosaharida, već i od diedralnih (torzionih) uglova  $\varphi$  i  $\psi$  na glikozidnim vezama između pojedinih monosaharida.

Čak i kada se ovako sažeto iznesu svi problemi koje treba rešiti, jasno je da zadatak potpunog definisanja heteropolisaharida nije ni malo lak ni jednostavan [2, 13].

Osim kvalitativne identifikacije, neophodno je utvrditi i međusobne kvantitativne odnose između pojedinih prisutnih monosaharida, pa se veliki značaj daje utvrđivanju redosleda međusobnog povezivanja monosaharidnih jedinki (primarna struktura). Da bi se utvrdio kvantitativni monosaharidni sastav polisaharida, takođe je potrebno da se prethodno odredi molekulska masa makromolekula ugljenog hidrata. S tim u vezi, srećnu okolnost predstavlja činjenica da broj monosaharidnih jedinki, u slučaju heteropolisaharida ne prelazi pet do šest, jer bi veći broj prisutnih monosaharida u još većoj meri otežavao određivanje njihovog sastava.

Heterogenost sastava heteropolisaharida otežava i prostorno definisanje makromolekulskih sistema. Imajući u vidu teškoće na koje se nailazi pri pokušajima karakterisanja ovakvih sistema, nedovoljno poznavanje njihove strukture i sastava nije nimalo neprirodno. Bez obzira na poteškoće na koje se nailazi pri njihovom proučavanju, konstatovano je da su neki heteropolisaharidi rasprostranjeni u priličnoj meri, iako su često samo pratioci drugih ugljenih hidrata. Uloga heteropolisaharida kao pratilaca celuloze nije beznačajna, jer se po svom ponašanju vidno razlikuju od ovog makromolekula, a bitno utiču na njegovo ponašanje prilikom različitih hemijskih, mehaničkih, hemo-mehaničkih i enzimatskih tretmana vlakana konoplje. Ova činjenica je, između ostalog, dovela do prikupljanja određenih saznanja o ovako složenim jedinjenjima [13].

Najčešće u sastav heteropolisaharida ulaze, od heksoza: glukoza, galaktoza i manoza, od pentoza: arabinoza i ksiloza, a sem toga se susreću dezoksi-šećeri: raminoza i fruktoza, a od aminošećera: glukozamin i galaktozamin, i konačno uronske kiseline (glukuronska i



galaktouronska kiselina), kao i neuraminske kiseline. Karakteristično je da su polisaharidi uglavnom izgrađeni od aldoza, a da se ketoze veoma retko pojavljuju kao monosaharidne jedinice u izgradnji polisaharida.

U najznačajnije heteropolisaharide, pratioce celuloze u vlaknima konoplje, mogli bi se pre svega ubrojati: hemiceluloze, zatim veoma interesantni i značajni poliuronidi (pektini). Pored hemiceluloza i pektina grupi ovih jedinjenja pripadaju i inulin, agar, biljne smole, veoma značajna hondroitinsumporna kiselina, heparin i drugi [2, 13].

Pored heteropolisaharida kao pratilac celuloze u vlaknima konoplje javlja se i makromolekulsko aromatično jedinjenje izuzetno heterogenog sastava-lignin. Ovo jedinjenje je takođe potrebno ispitati sa svih prethodno pomenutih aspekata, kako bi se utvrdio i uklonio njegov negativan uticaj na ponašanje celuloznog vlakna konoplje. Potrebno je navesti da je, u poređenju sa hemicelulozama i pektinima, struktura lignina najmanje ispitana, a samim tim je i najmanje poznato njegovo ponašanje prilikom različitih hemijskih tretmana.

Potrebno je naglasiti da su ovi pratioci celuloznog makromolekula prisutni u svim vlaknima iz like. Tako na primer, udeo celuloze, hemiceluloza i lignina kod UK konoplje (konoplje dobijene sa prostora Velike Britanije) u proseku iznosi 52 %, 14 % i 7 % respektivno [13, 131]. Ovo je u delimičnoj saglasnosti sa literaturnim izvorom [21] u kome je dat sadržaj celuloze u iznosu od 67,0–78,3 %, hemiceluloza 5,5–16,1 %, pektina 0,8–2,5 % i lignina 2,9–3,3 %, takođe 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. Tako vlakna konoplje, dobijena od istoimene biljke uzgajane na našem podneblju, sadrže 77–78 % celuloze i 4–8 % lignina. Vlakna kenafa sadrže oko 65 % celuloze i čak 21,6 % lignina, dok vlakna jute imaju 60–72 % čiste celuloze i 10,5–14 % lignina [132, 133].

### 1.4.1 Hemiceluloze

Karbohidratni deo, koji ulazi u hemijski sastav vlakana iz like uglavnom se odnosi na celulozni makromolekul i hemiceluloze. Kombinacija celuloze i hemiceluloza prisutna i u vlaknima konoplje, zauzima od 65 – 85 % ukupne mase vlakna [1].

Od svih heteropolisaharida najrasprostranjenije su hemiceluloze i to kao pratioci celuloze u praktično svim biljnim vrstama. Hemiceluloze se u skeletu biljke ne susreću u obliku fibrila, iako su linearni molekuli. S obzirom na to da hemiceluloze imaju daleko manji stepen polimerizovanja u odnosu na celulozu, potrebno ih je izolovati u industrijskim uslovima. Za razliku od celuloze, hemiceluloze pokazuju daleko veću rastvorljivost, i ovo njihovo svojstvo je iskorišćena da bi se celuloza, u industrijskim uslovima i razmerama, oslobodila hemiceluloza. Rastvorljivost hemiceluloza može da se objasni na više načina i osnovni razlozi ovakvog njihovog ponašanja bili bi:

- a) Heterogeni sastav u koji mogu da ulaze i takve monosaharidne jedinice kao što su uronske kiseline, koje povoljno utiču na povećanje njihove rastvorljivosti;
- b) Kraći makromolekulski nizovi, iako to u isto vreme ne znači da su u toj meri kratki, da se samo iz tog razloga hemiceluloze rastvaraju;
- c) Nepravilnost makromolekulske građe uslovljena ne samo heterogenim sastavom, već često i znatnim razgranavanjem sistema [13].

U zavisnosti od porekla, a na osnovu sastava, hemiceluloze se obično dele na tri grupe:

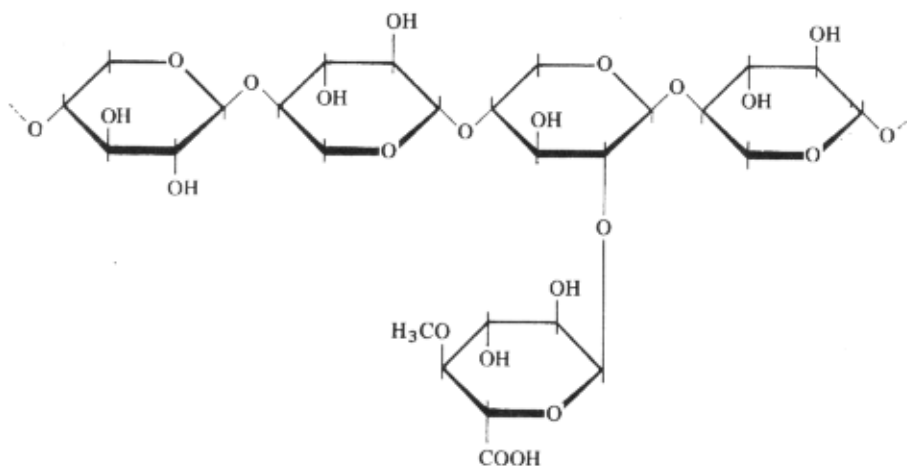
- 1) ksilane
- 2) glukomane i
- 3) galaktane [2].

**Ksilani** se obično susreću kao pratioci celuloze listopadnog drveća i jednogodišnjih biljaka. S tim u vezi moglo bi se reći da su od svih hemiceluloza ksilani najviše prisutni i u vlaknima konoplje, jer se ona dobijaju iz istoimene jednogodišnje biljke.

Osnovna monosaharidna komponenta ksilana je ksiloza, a utvrđeno je da ksilani sadrže i glukuronsku kiselinu ili njen acetilovani odnosno metilovani derivat. Prisustvo glukuronske kiseline olakšava ekstrakciju ksilana alkalnim rastvorima.

Među produktima hidrolize ksilana nađeni su: ksilobioza, ksilotrioza, kao i neki viši oligosaharidi. Na osnovu ovih podataka izveden je zaključak da je osnovni makromolekulski niz ksilana izgrađen od ostataka D-ksilopiranoze, međusobno povezanih  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glikozidnim vezama. Glukuronska kiselina (ili pak njen metiletar odnosno acetil derivat) obično se susreće kao bočni niz, pri čemu se veza uspostavlja preko OH grupe na drugom i trećem C atomu. Karakteristično je da ostatak glukuronske kiseline uspostavlja sa osnovnim nizom  $\alpha$ -glikozidnu vezu. Sem ksiloze i glukuronske kiseline, kao komponente u sastav ksilana ulaze i L-arabinofuranoza, zatim D- i L-galaktoza i dr. [2].

Isečak makromolekulskog niza ksilana prikazan je na slici 1.30.



**Slika 1.30.** Isečak makromolekulskog niza ksilana [2]

**Glukomani** se najčešće pojavljuju u četinarima, pored drugih hemiceluloza i lignina. Ova vrsta hemiceluloza sadrži glukozu i manozu u odnosu 1:3, koje su međusobno povezane  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) 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. Za razliku od ksilana, koji zbog sadržaja uronskih kiselina imaju kiseo karakter, glukomani su neutralni.

**Galaktani** su hemiceluloze koje se susreću u četinarima (najviše u drvetu ariš). Ova vrsta hemiceluloza osim D-galaktoze, sadrži i L-arabinozu, i to tako što ostaci prve čine osnovni niz, pri čemu su međusobno povezani  $\beta$ -(1→3) i  $\beta$ -(1→6) glikozidnim vezama, dok se ostaci L-arabinoze pojavljuju uglavnom kao krajnje grupe u razgranatom sistemu. Glukomani kao i galaktani pripadaju grupi neutralnih hemiceluloza i uz to su rastvorni u vodi.

Prema nekim literaturnim izvorima [134-136] hemiceluloze su izgrađene iz blokova sastavljenih od pentoza (ksiloze, arabinoze, raminoze), heksoza (glukoze, manoze, galaktoze) i uronskih kiselina (4-O-metil-glukouronska i galaktouronska kiselina). Osnovni motivi u okviru hemiceluloza mogu biti povezani u obliku:

- 1) nerazgranatih lanaca sačinjenih od ksilana povezanih (1-4) glikozidnim vezama;
- 2) helikoidnih (helical) lanaca u kojima su jedinice ksilana vezane (1-3) glikozidnim vezama;
- 3) bočno razgranatih lanaca sačinjenih od (1-4) vezanih galaktoglukomana.

Hemicelulozne frakcije u vlaknima konoplje sastoje se od polisaharidnih polimera sa manjim stepenom polimerizovanja u odnosu na celulozni makromolekul. Najprisutniji šećeri koji učestvuju u građi hemiceluloza su: D-ksilopiranoza, D-glukopiranoza, D-galaktopiranoza, L-arabinofuranoza, D-manopiranoza, kao i D-glukopiranosiluronska kiselina. Sve navedene komponente u okviru hemiceluloza, međusobno se vezuju u različitim kombinacijama i na uobičajen način tj. preko  $\beta$ -(1-4) veza u glavnom lancu, koji se grana u tačkama (1-2), (1-3) i / ili (1-6), a same hemiceluloze uglavnom sadrže acetil i metil supstituisane grupe [135-137].

Kombinacija šećera koje ulaze u građu ovog pratioca celuloze je različita i menja se od biljke do biljke. Najprisutnije hemiceluloze u vlaknima kenafa pokazuju sličnost sa

onima koje se nalaze u tvrdom drvetu zbog prisustva ksilana u najvećoj količini. Osnovne jedinice u njihovoj hemijskoj građi (D-ksilopiranoze) su međusobno povezane preko  $\beta$ -(1-4) veza u glavnom lancu, sa bočnim lancima 4-O-metil glukouronske kiseline povezanim  $\alpha$ -(1-2) vezama. Pravilnost koja je uočena u hemijskoj građi ovih hemiceluloza, odnosi se na frekvenciju raspodele monomernih jedinica u osnovnom i bočnim nizovima, tj. ponavljanju po jedne uronske kiselinske grupe na svakih 13 jedinica ksiloze. Osim ovih monomernih jedinica zabeleženo je i prisustvo raminoznih i arabinoznih krajnjih grupa vezanih (1-3) vezama. Međutim priroda ove glikozidne veze je još uvek nedovoljno ispitana [13].

Hemiceluloze prisutne u vlaknima bambusa sačinjene su od D-ksilopiranoznih ostataka povezanih  $\beta$  (1-4) glikozidnim vezama, sa frekvencijom razgranavanja osnovnog lanaca na svakoj osmoj ksilanoznoj jedinici, gde se pojavljuju D-glukouronske kiseline bočno vezane glikozidnom vezom preko C2 atoma ksilanozne jedinice [137].

#### 1.4.2 Pektini

Pektinske materije, tj. polisaharidi u građi višćelijskih vlakana konoplje imaju ulogu biljnog lepka ili matriksa. Naime, jednoćelijska ili elementarna vlakna konoplje su organizovana u snopove, koji su “zatopljeni” pektinskim materijama. Struktura i morfologija stabljike konoplje je odavno ispitana, što se u potpunosti ne može reći za hemijski sastav ćelijskog zida vlakana konoplje, tj. polisaharide od kojih je izgrađen. Ono što se sa sigurnošću može tvrditi, jeste činjenica da primarni ćelijski zid ima veoma visok sadržaj pektinskih polisaharida [138, 139].

Uronske kiseline su sadržane, u obliku monomernih jedinica, kako u hemicelulozama tako i u poliuronidima, koji se međusobno razlikuju u zavisnosti od porekla. S tim u vezi iz algi se izdvajaju tzv. *alginske kiseline*, dok se u raznim plodovima i nezrelom voću kao i u jednogodišnjm biljkama pojavljuju *pektini*, kao najznačajniji predstavnici poliuronida. Međutim, u poliuronide se sem njih ubrajaju i razne vrste biljnih smola i sluzi. Prisustvo uronske kiseline kao što je već napomenuto, je primećeno i u nekim hemicelulozama,

tačnije u ksilanima. Ipak, njihov sadržaj u ovoj vrsti heteropolisaharida je prilično nizak, tako da se ovi proizvodi ne ubrajaju u poliuronide. Još jedna razlika, koja je prisutna između ksilana i poliuronida, jeste i to da se uronske kiseline kod prvih nalaze ugrađene u bočne nizove, a kod drugih u glavni niz [13].

Od uronskih kiselina koje učestvuju u izgradnji poliuronida mogu se izdvojiti D-galaktouronska i D-glukuronska kiselina, dok je broj monosaharida koji učestvuju u njihovoj izgradnji znatno veći i odnosi se na: D-galaktozu, D-glukozu, D-manozu, L-arabinozu, D-ksilozu, L-raminozu i L-fruktozu [2].

Ranije se smatralo 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 [138].

Pektini se kao takvi mogu definisati kao polimeri galaktouronske kiseline sa oko 65% kiselinskih jedinica. Kisele grupe mogu biti slobodne, kombinovane kao metil estri, ili kao natrijumove, kalijumove, kalcijumove ili amonijumove soli, a u nekim pektinima se mogu prikazati kao amidne grupe [141, 142].

Pektini se mogu naći u skoro svim biljnim vrstama, a dele se na rastvorne i nerastvorne (protopektini). Protopektin je upravo materija koja se nalazi u primarnom zidu mladih biljaka, a kao što je već rečeno i u vlaknima konoplje. Struktura protopektina, onakvog kakav se nalazi u ćelijama biljnog sveta, još uvek nije 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).

Rastvorne pektinske materije se najčešće mogu naći u biljnim sokovima plodova jabuke, limuna ili izluženih rezanaca šećerne repe i kao takvi se koriste za želiranje u prehrambenoj industriji, a dodatnu primenu su pronašli i u farmaceutskoj industriji.

Obzirom na to da vlakna iz like u najvećoj meri sadrže nerastvorne pektine, njihova elementarizacija uklanjanjem protopektina iz tehničkog vlakna je utoliko složenija. S tim u vezi potrebno je prvo prevesti protopektine u rastvorno stanje, a potom ih ukloniti korišćenjem odgovarajućih hemijskih sredstava. Prevođenje protopektina u rastvorno stanje može se izvršiti tretmanom vlakana iz like razblaženim kiselinama, ili kuvanjem u vodi. Uklanjanje heteropolisaharidnih pektinskih materija iz tehničkih vlakana konoplje, može se izvesti sekvencijalnom ekstrakcijom sa vodom i amonijum oksalatom na temperaturi ključanja. Polisaharidi izolovani postupkom ekstrakcije su de-esterifikovani i frakcionisanjem ispitani putem anjon izmenjivačke hromatografije. Prilikom ekstrakcije ključalom vodom identifikovano je pet frakcija, koliko ih je izolovano i nakon tretmana sa amonijum oksalatom. Karakterizacijom ovih frakcija hemijskim metodama, AFM (Atomic force microscopy) i  $^{13}\text{C}$  NMR-om, potvrđeno je da ovi polisaharidi sadrže D-galaktouronsku kiselinu, raminozne i galaktozne jedinice u promenljivim odnosima [138, 143].

U nekim vrstama biljnog semena pektini se definišu kao gumaste materije sačinjene od kiselih polisaharida sa heterogenim sastavom, koji im daju formu želatinoznog sastava. Hemijski sastav ovih pektina uključuje homogalaktouronate (HGA) i raminogalaktouronate I (RGI). HGA se sastoje od nerazgranatih lanaca unutar kojih su prisutne  $\alpha$ -1,4-veze između ostataka galaktouronske kiseline, čije se karboksilne grupe mogu modifikovati metil-esterifikovanjem. Sa druge strane RGI ima osnovni niz sačinjen od  $\alpha$ -1,2-vezama povezane raminoze i  $\alpha$ -1,4-vezama povezanih ostataka galaktouronske kiseline, sa šećerima vezanim u obliku bočnih lanaca na različit broj raminoznih ostataka [144].

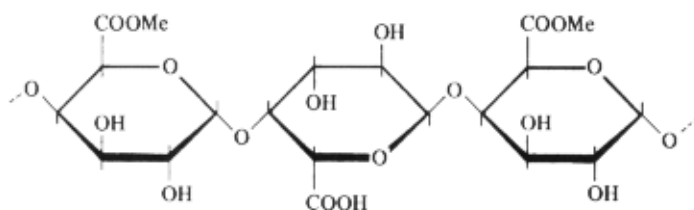
D-galaktouronska kiselina je kiselog karaktera i poznata je pod nazivom pektinske kiseline. U pektinskim kiselinama D-galaktouronska kiselina je delimično esterifikovana metanolom, a hidrolizom metilestarskih veza, iz pektinskih kiselina se dobija produkt, koji pokazuje izrazito kiseo karakter (pektične kiseline).

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 perjodatne oksidacije, kao i na osnovu pozitivnog ugla skretanja, zaključeno je da ova kiselina u makromolekulskom sistemu poliuronida, uspostavlja  $\alpha$ -(1→4) glikozidnu vezu [2].

Sveukupno, njihova hemijska struktura uključuje ponovljene disaharidne jedinice, sa kratkim bočnim lancima vezanim za raminozni ostatak.  $\beta$ -D-galaktozni ostaci su vezani preko O-4 raminoznog ostatka, dok količina L-raminoznih ostataka, koji su 2,4-povezani, varira od 36-75 % od jedne do druge frakcije. U jednoj od frakcija pronađena je oligosaharidna jedinka, koja je u svom sastavu imala deset jedinica galaktouronske kiseline, dve raminozne i jednu galaktoznu jedinicu, što potvrđuje prisustvo galaktouronske kiseline u pektinima u najvećoj meri [138, 143, 144].

Reaktivnost pektina se može prodiskutovati kroz industrijsku upotrebu ovih materija za želiranje, ali i kroz njihovo ponašanje u procesu alkoholnog vrenja, koje je prisutno pri proizvodnji voćnih rakija od zrelog i nezrelog voća (nezrelo voće je bogatije pektinima). Tako, rakije koje su napravljene od nedozrelog voća imaju veći sadržaj toksične supstance, tj. metanola, koji potiče upravo od estarski vezanog metanola (Me) u pektinima. Pri tome je poznato da je i do 70 % svih ostataka D-galaktouronske kiseline u pektinima esterifikovano metanolom. Isečak makromolekulskog niza pektina prikazan je na slici 1.31.



**Slika 1.31.** Isečak makromolekulskog niza pektina [13]

Kao što je već dobro poznato pektinske materije, uz biljne voskove i smole, imaju ulogu da kao biljni lepak, u slučaju višćelijskih vlakana iz like, drže na okupu elementarna vlakna i lignin u njima.



### **1.4.3 Lignin**

Lignin je prirodni kompozitni materijal i nalazi se u biljnim tkivima, u posebnom vidu kombinovanja sa hemicelulozama, dajući biljnim vlaknima jačinu. Lignin je amorfno, aromatično, heterogeno jedinjenje nerastvorno u vodi. Njegova struktura je trodimenzionalna, a smatra se i polimernim jedinjenjem sa mnoštvom poprečnih veza, čija je viskoznost veoma niska [145].

Ulazeći dublje u analizu hemijskog sastava lignina, moglo bi se reći da je on fenolni makromolekul čija se primarna forma dobija polimerizacijom slobodnih radikala fenilalil alkoholnih jedinica (cimet alkohol) sa različitim sadržajem metoksilnih grupa. Hemijska struktura lignina je veoma komplikovana i već duži vremenski period nije u potpunosti ispitana. Smatra se da se u osnovi ovog jedinjenja nalaze tri monomerne jedinice: koniferil alkohol (najčešće prisutan u četinarima), sinapil alkohol (najčešće prisutan u slačici) i p-kumaril alkohol. Međusobni odnos količina ovih monomera varira u okviru strukture lignina. Stepem metoksilovanja zavisi od sledećih aromatskih grupa: p-hidroksibenzilove (derivat p-kumaril alkohola), gvajacilne (derivat koniferil alkohola) i siringilne (derivat sinapil alkohola) [137].

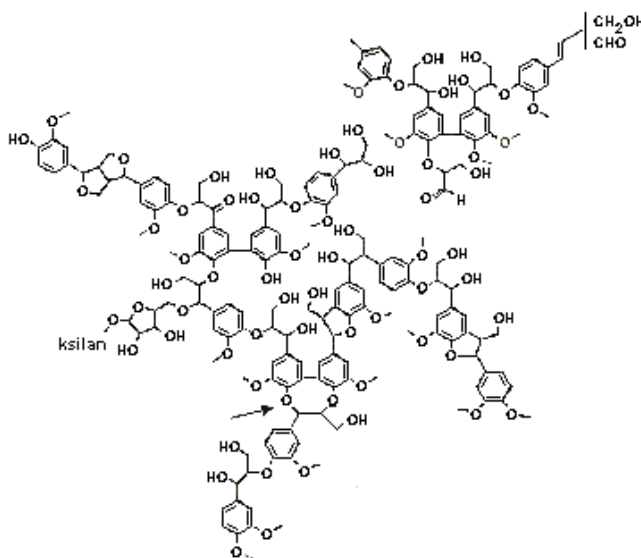
Monomerne jedinice se međusobno vezuju preko fenolnih krajnjih grupa u rastućem polimeru lignina, pri čemu se ne mešaju sa drugom vrstom bočnih funkcionalnih grupa. U tom smeru u strukturi lignina se ne ponavljaju istovetne hemijske veze. Fenilpropanoidne jedinice međusobno povezane grade više od deset različitih tipova aril etara i C-C veza. U drvenastom ligninu preovlađuju tri tipa hemijskih veza. Najzastupljenija hemijska veza je arilglicerol- $\beta$ -aril etarska ( $\beta$ -O-4) veza i predstavlja 45–60 % svih prisutnih veza u hemijskoj strukturi lignina. Sledeće, ništa manje važne, hemijske veze sa kojim se možemo susresti u okviru strukture drvenastog lignina su  $\beta$ -5 (6–12 %) i 5-5 (4,5–17 %) [145].

U svakom slučaju potrebno je reći da definisanje lignina na ovaj način i dalje nije potpuno, posebno ako se ima u vidu da postoji više tipova lignina što direktno zavisi od vrste biljke, kao i od mesta na kom se lignin nalazi u samoj biljci. S tim u vezi može se

reći da je G-tip lignina dominantan u tzv. mekoj drvenastoj masi i srednjoj lameli tvrde drvenaste mase; G-S tip lignina se nalazi u tvrdoj drvenastoj masi, dok je G-S-H tip lignina prisutan u biljkama koje pripadaju porodici trava. Zavisno od tipova lignina, jasno se zapaža da postoji različit broj metoksil grupa, ali i određen broj različitih funkcionalnih grupa drugog tipa, kao što su: fenil hidroksil, benzil alkohol i karbonil grupe. Konkretno vlakna iz like u lamelarnom delu sekundarnog zida sadrže čak 70% ukupne količine lignina [146].

Osim primarnih reakcija povezivanja monomernih jedinica u cilju formiranja lignina, postoje i sekundarne reakcije polimerizovanja koje se odnose na formiranje veza između lignina i hemiceluloza, tj. polisaharida, pri čemu se formiraju lignin-polisaharidni kompleksi. Ovako formirani kompleksi onemogućavaju potpuno razdvajanje ove dve komponente. Veze između lignina i celuloze uspostavljene su uglavnom preko arabinoznih delova arabinoksilana ili galaktoznih delova galaktoglukomana, a prisutne su i u drvetu i u travnatim biljkama. Međutim ove hemijske interakcije još uvek nisu dovoljno razjašnjene.

Vrednost relativne molekulske mase lignina je visoka i iznosi, prema nekim literaturnim izvorima 11000, tj. 600 - 1000 kDa [145, 147, 150-152]. Hemijska formula lignina i nekih njegovih strukturnih monomernih jedinica data je na slici 1.32.



Slika 1.32. Strukturna formula lignina [145]

Reaktivnost lignina se ogleda u njegovoj hemijskoj sposobnosti da reaguje sa: hlorom i jedinjenjima hlora, vodom, vodonik peroksidom, kao i alkalnim rastvorima, kada se nalazi u polaznom (nativnom) obliku. 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 oksidansa, tipa vodonik-peroksida, nastaju aromatske kiseline i to u najvećoj količini benzol-polikarbonska i oksalna kiselina. Procesi kojima se uklanja lignin iz biljnih vlakana, zasnovani su upravo na reaktivnosti lignina sa toplim alkalnim rastvorima. Međutim, lignin je samo delimično rastvoran u toplim alkalnim rastvorima, kada se radi o njegovom nativnom obliku. Za razliku od nativnog oblika, hlorovani i oksidisani produkti lignina, se daleko bolje rastvaraju u toplim alkalnim rastvorima [145, 150].

Dejstvo razblaženih alkalnih rastvora na lignin ima veoma veliki značaj u teorijskom i industrijskom pogledu, te je značaj ovog postupka interesantan sa naučnog i tehničkog aspekta, jer se na ovaj način lignin kao odrvenjena komponenta u vlaknima iz like prevodi u rastvorno stanje.

Kuvanje drvenaste mase u razblaženim alkalijama u cilju uklanjanja lignina, bilo je poznato u Kini još pre 2000 godina, a u Evropi pre negde oko 90 godina. Delignifikacija drvene mase, slame i drugih biljnih materijala na ovaj način, poznatija je kao natron proces. Natronsko kuvanje se odvija obradom omekšane drvenaste mase sa 4–6 % rastvorom NaOH, na 140–175<sup>0</sup> C pod pritiskom. Šezdesetih godina prošlog veka, pojavio se tzv. sulfatni proces, koji sa stanovišta hemizma, predstavlja kombinaciju dva procesa delignifikacije i to pod uticajem rastvora Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i NaOH i rastvora Na<sub>2</sub>S. Pri tome se dobijaju lignini koji sadrže određenu količinu kiselina, s tim što ta količina kvantitativno ne prelazi 3 %. S obzirom na to da pri sulfatnom postupku rastvori NaOH i Na<sub>2</sub>S deluju istovremeno na lignin, dobija se smeša alkalnog i tio-lignina. Dalja istraživanja su pokazala da, iako su natron i tio-lignini prema svojim fizičkim i hemijskim svojstvima veoma slični, ovu smešu lignina nije teško razdvojiti [148]. Razmatranjem eksperimentalnih rezultata vezanih za rastvaranje prirodnih lignina u razblaženim

alkalijama, može se zaključiti da se pri normalnim temperaturama dobro rastvaraju lignini iz biljaka i trava, a teško lignini iz drvenaste mase. To se može objasniti time da drvenasto tkivo ima visoku vrednost gustine u poređenju sa slamom, jednogodišnjim biljkama i travama. S obzirom na prethodno objašnjenje, pri normalnim temperaturama razblažene alkalije teže prodiru u dubinu ćelijskih zidova drveta, u odnosu na ćelijske zidove slame, jednogodišnjih biljaka i trave koji imaju rastresitiju strukturu. Osim toga, lignin se u jednogodišnjim biljkama nalazi u niskomolekulskom stanju, što predstavlja još jednu prednost za njegovo rastvaranje u razblaženim alkalnim rastvorima. Ispitivanjem je utvrđeno da izdvojeni lignini iz drveta i jednogodišnjih biljaka, pomenutim postupkom, u principu imaju isti elementarni sastav. U poslednje vreme eksperimentalnim ispitivanjima je utvrđeno, da je jedna od vidljivih razlika između lignina jednogodišnjih biljaka i lignina dobijenih iz drveta u tome, što prvi uporedo sa gvajacilnim i siringilnim fenilpropanovim prstenovima imaju i prstenove koji sa nitrobenzolom daju p-oksibenzoaldehid [149].

Zaključak koji se može izvesti iz prethodnih konstatacija, jeste da je pri izdvajanju lignina iz drveta dejstvom razblaženih alkalija, neophodno povećati temperaturu na 160-180°C. Nakon dejstva alkalija na lignin, povećava se njegova rastvorljivost i on postaje rastvoran između ostalog u alkoholu, acetonu, etilacetatu i dioksanu. U isto vreme, potrebno je napomenuti, da lignin koji se dobija kiselim taloženjem iz alkalnog rastvora postaje nerastvoran u natrijum-bisulfitu. Ova pojava je prisutna i pri dejstvu 5 % NaOH na sobnoj temperaturi u toku 24 časa, ili pri zagrevanju lignina u vodi na temperaturi od 100<sup>0</sup> C, jer u drvenastoj masi koja je obrađena NaOH-om dolazi do promena koje dovode do sniženja aktivnosti lignina u odnosu na natrijum-bisulfit [13].

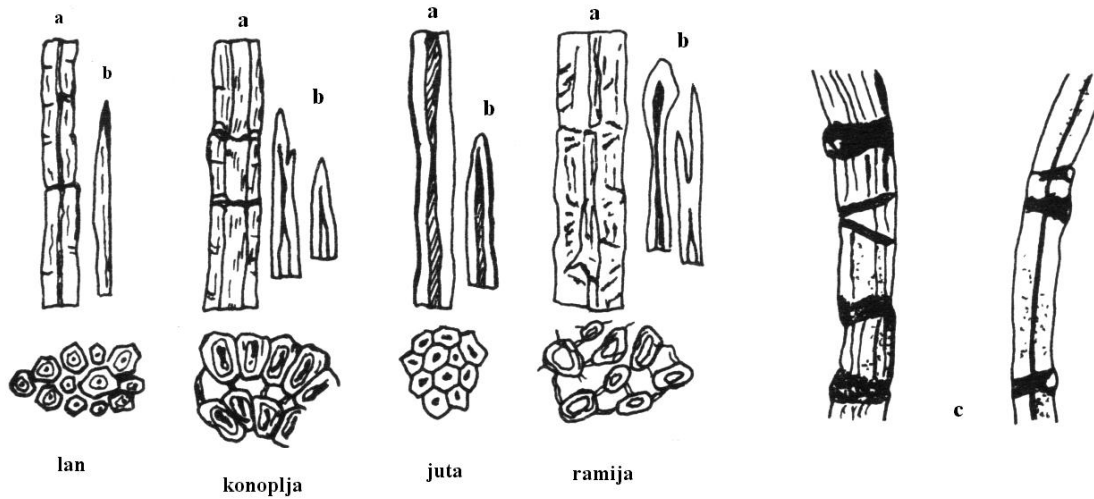
Uklanjanje lignina iz likastih vlakana može se izvršiti kako hemijskim tretmanima, tako i biološkim i fiziko-mehaničkim. Tretmani vlakana enzimima i parom pod povišenim pritiskom (steam explosion), u novijem periodu su postali veoma popularni. Enzimatski tretmani imaju posebnu ulogu u tzv. otvaranju lignocelulozne strukture, a samim tim i lakšem razdvajanju lignina od hemiceluloza i njegovom uklanjanju.

## 1.5 Struktura i svojstva 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 njihove: hemijske strukture, veličine, konfiguracije i konformacije molekula i makromolekula, raspodele molekulskih masa, tipa i raspodele funkcionalnih grupa i njihovih inter- i intramolekulskih dejstava [11, 118-124].

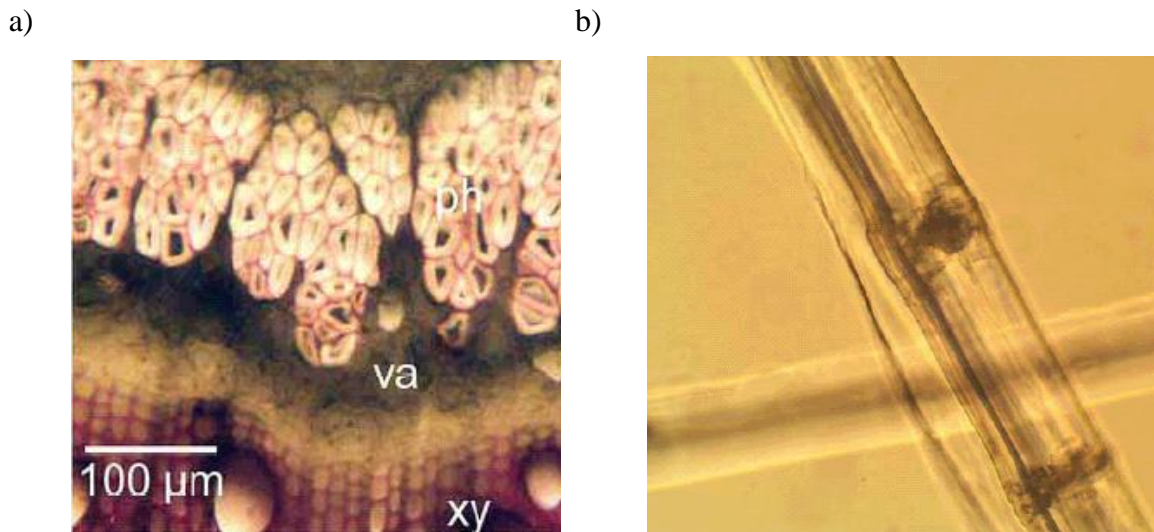
Nadmolekulski i morfološki nivo strukturne organizovanosti su međusobno povezani i njihovo nastajanje, po svemu sudeći, javlja se istovremeno. Morfološki nivo podrazumeva međusobni raspored fibrila i građu samih vlakana, tj. njihov geometrijski oblik i prisustvo slojevite strukture, dok nadmolekulski nivo daje informacije o međusobnom rasporedu makromolekula i strukturi najmanjih strukturnih elemenata, kristala, mikrofibrila i makrofibrila i sadržaju kristalnih i amorfni područja u vlaknu.

Vlakna konoplje predstavljaju višecelijska vlakna dobijena iz stabljike istoimene biljke, a sastoje se iz više elementarnih vlakana međusobno povezanih pektinskim supstancama. Elementarna vlakna (prozemhimi) imaju oblik izduženih ćelija, zatvorena su sa oba kraja, a zidovi su im zadebljali. Kanal ili lumen se nalazi u unutrašnjosti elementarnog vlakna i prostire se duž njegove ose. Krajevi vlakana konoplje su zatupasti ili račvasti, kao i kod vlakana ramije. Oblik poprečnog preseka vlakana konoplje je mnogougona, slično vlaknima kenafa, a različito u odnosu na vlakana lana (peto ili šestougona) i ramije (nepravilan), što je prikazano na slici 1.33. Posmatranjem vlakna konoplje pod mikroskopom zapažaju se prevoji tj. kolenca, koji nastaju usled podužnog smicanja fibrila u najnapregnutijim delovima preseka vlakana pri mehaničkoj obradi stabljike [153]. Zadebljali izgled je optički efekat koji je naročito vidljiv na preparatima tretiranim Švajcerovim reagensom.



**Slika 1.33.** Poduzni izgled srednjeg dela (a), vrha (b) i uvećanih kolenaca elementarnih vlakana (c) i oblik njihovog poprečnog preseka [1]

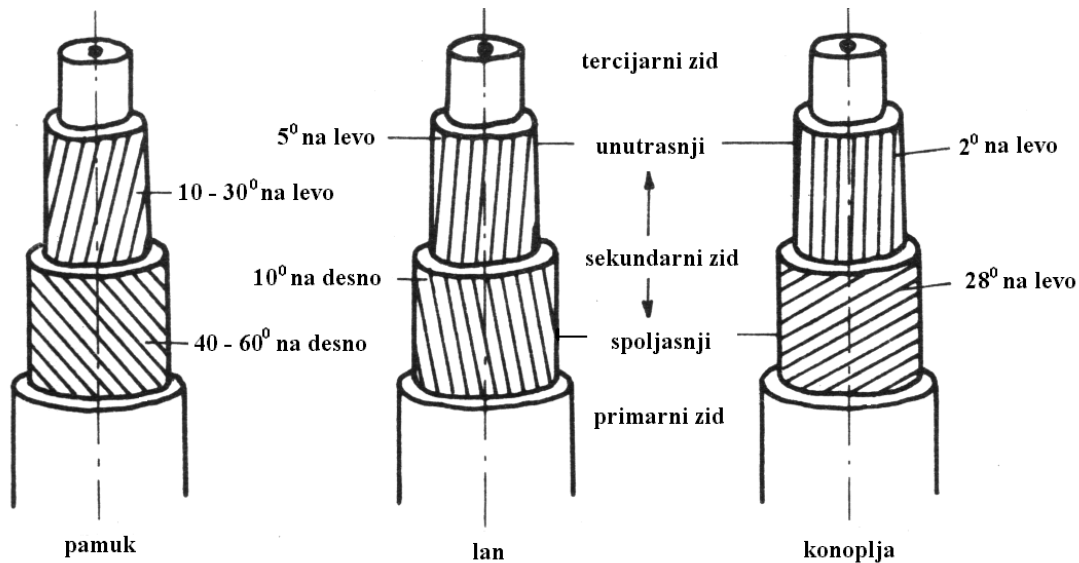
Na slici 1.34. prikazani su izgled površine poprečnog preseka snopova vlakana konoplje i površina vlakna sa jasno vidljivim kolencima, snimljen svetlosnim mikroskopom [154, 155].



**Slika 1.34.** a) Poprečni presek snopa vlakana konoplje (ph-vlakna; va-vaskularni gambijum; xy-ksilem); b) Snimak površine vlakna konoplje [154, 155].

## 1.5 Struktura i svojstva vlakana konoplje

Analizom strukture vlakana konoplje sa morfološkog i nadmolekulskog nivoa, dobijaju se i veoma važni podaci vezani za: fibrilarnu strukturu, strukturu i izgled njihovih elementarnih ćelija i slojevitost poprečnog preseka vlakana konoplje. Na slici 1.35. prikazan je uporedni izgled elementarnih ćelija biljnih vlakana pamuka, lana i konoplje.



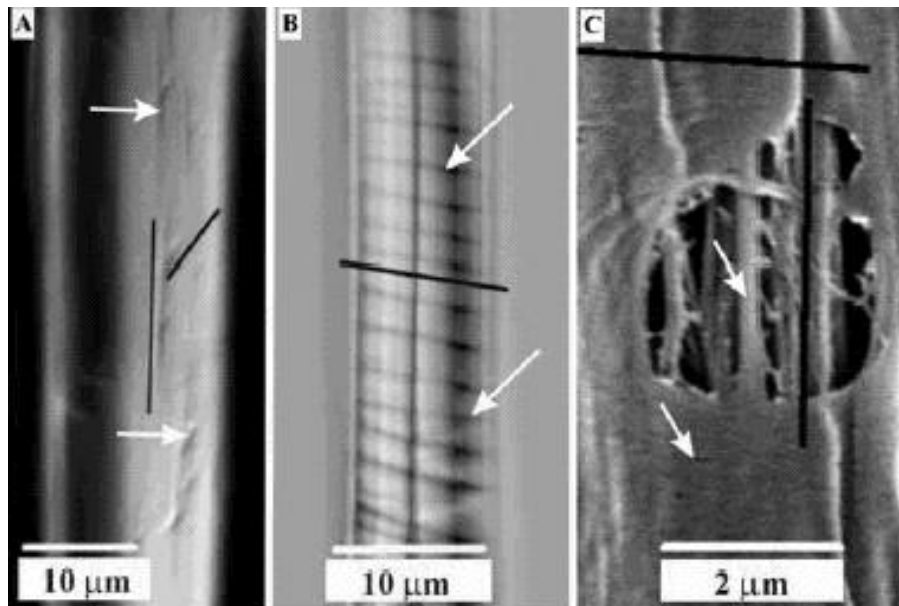
**Slika 1.35.** Uporedni izgled elementarnih ćelija biljnih vlakana pamuka, lana i konoplje [1]

Sa slike 1.35., može se jasno uočiti da vlakna imaju primarni, sekundarni zid i lumen. U svim biljkama princip građe ćelije je takav da fibrili u obliku traka obavijaju kanal (lumen). Sekundarni zid vlakana sastoji se od unutrašnjeg i spoljašnjeg sloja. U sekundarnom ćelijskom zidu nalazi se mnogo veći broj takvih traka koje su često složene u tri sloja različite gustine i smjera uvijanja [11, 18].

Sa slike 1.35., takođe se uočava i razlika u rasporedu fibrila kod pamuka sa jedne strane i vlakana iz like, tj. lana i konoplje sa druge strane. Osnovna razlika se ogleda u uglu i pravcu nagiba fibrila primarnog i sekundarnog zida ovih vlakana. Pravac nagiba fibrila kod vlakana pamuka i lana je isti, u spoljašnjem sloju sekundarnog zida, jer se kod obe vrste vlakana obrazuju desne spirale. Razlike se zapažaju kod vrednosti ugla nagiba fibrila koje za pamuk iznose od 40–60°, dok se ovaj ugao kod vlakana lana kreće u intervalu vrednosti od oko 8–12°. Za razliku od ove dve vrste vlakana u vlaknima

konoplje su prisutne leve fibrilne spirale, koje sa osom vlakna grade ugao od  $28\text{--}30^\circ$ . Izvesne razlike se javljaju i u pravcu i uglu fibrila koji grade unutrašnji i spoljašnji sloj sekundarnog zida. Fibrili u unutrašnjem sloju sekundarnog zida su daleko bolje orjentisani u pravcu ose vlakna u odnosu na one koji se nalaze u spoljašnjem sloju sekundarnog zida. Vrednost ugla koji ovi fibrili zaklapaju sa osom vlakna, niže su u odnosu na iste uglove u spoljašnjem sloju sekundarnog zida, a kreću se od  $10\text{--}15^\circ$  za pamuk i oko  $5^\circ$  za lan. Pravac nagiba fibrila kod vlakana pamuka i lana u unutrašnjem sloju je promenjen u odnosu na spoljašnji sloj sekundarnog zida iz desne u levu spiralu. Za razliku od njih kod vlakana konoplje se u oba sloja sekundarnog zida zadržava leva spirala fibrila. Uvrtnje, položaj i promena smeru fibrilnih spirala direktno utiču na jačinu vlakana. Upravo u ovom fenomenu leži jedno od objašnjenja vezanih za činjenicu da vlakna konoplje predstavljaju najjača prirodna vlakna.

U literaturnom izvoru [156] na svetlosnom polarizacionom mikroskopu i pomoću SEM-a (Skenirajuća elektronska mikroskopija-Scanning electron microscope), takođe su ispitivani nagibni uglovi mikrofibrila u odnosu na osu vlakna konoplje (slika 1.36.).



**Slika 1.36.** Položaj mikrofibrila u vlaknu konoplje i u delignifikovanom pojedinačnom vlaknu, prikazan crnim linijama i belim strelicama [156]

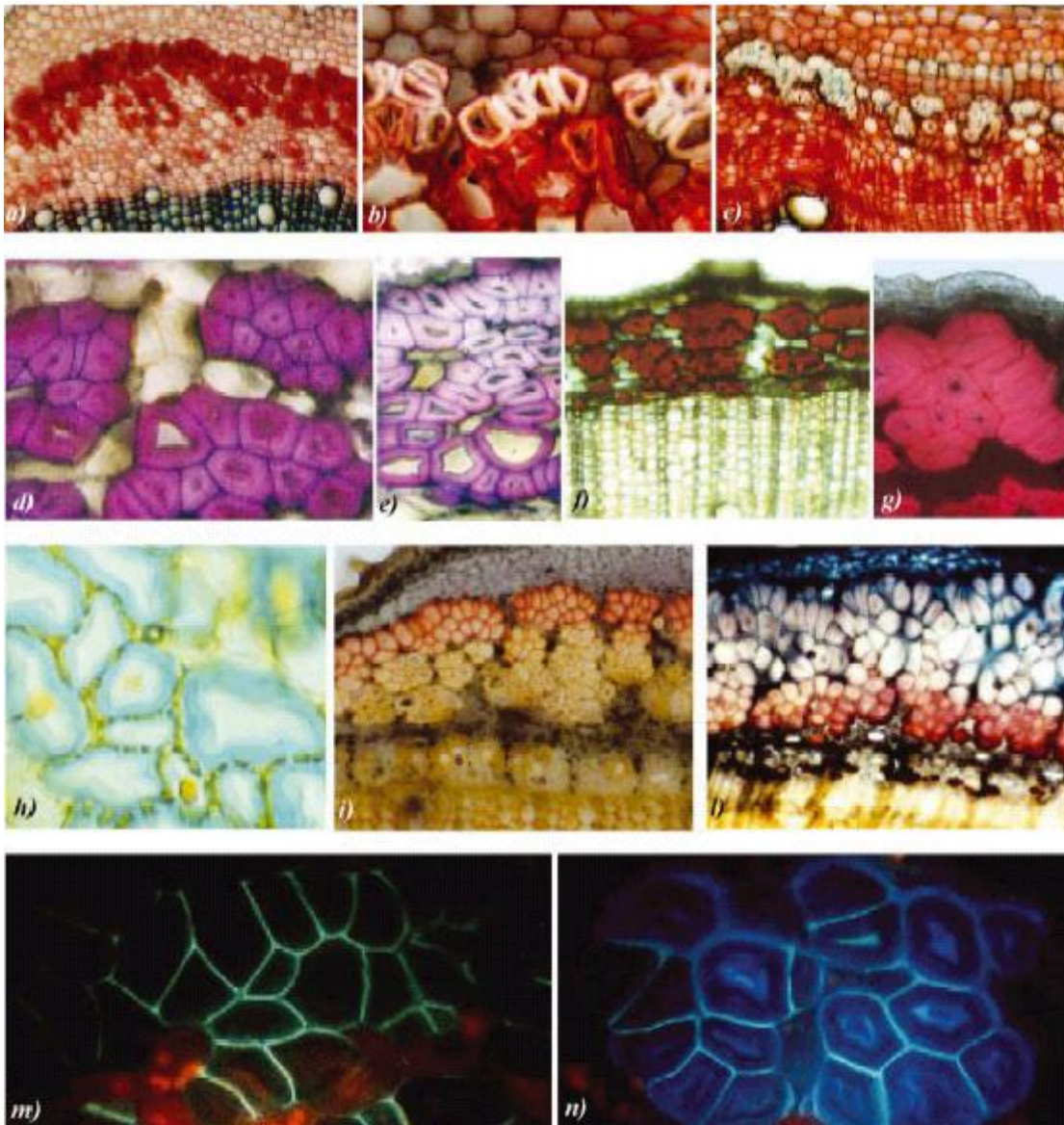


Na osnovu snimaka prikazanih na slici 1.36., došlo se do zaključka da mikrofibrili vlakana konoplje u glavnoj orijentaciji imaju nagibni ugao od  $0-5^{\circ}$  u unutrašnjoj oblasti sekundarnog zida. Primećeno je i prisustvo Z-helikoida nagibnog ugla od  $25-30^{\circ}$  (slika 1.36A), koji varira od vlakna do vlakana. Na osnovu slika 1.36B na kojoj je prikazana površina vlakna konoplje i 1.36C 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  $70-90^{\circ}$ . Prosečna vrednost nagibnog ugla mikrofibrila u vlaknima konoplje merena difrakcijom X-zraka, u ovom slučaju, iznosi  $4^{\circ}$  [156, 157].

Na strukturu i svojstva vlakana konoplje utiče i njihov hemijski sastav. Obzirom na to da je u prethodnom poglavlju razmatran hemijski sastav vlakana konoplje, gde je rečeno da se ona sastoje od celuloze i pratećih supstanci, tj. hemiceluloza, pektina, lignina, masti i voskova, ovde je potrebno obratiti pažnju na položaj ovih supstanci u strukturi vlakana konoplje.

Celuloza izgrađuje primarni i sekundarni ćelijski zid i lumen, pri čemu se sekundarni zid smatra osnovnim izvorom celuloze [158]. Primarni zid je međućelijskim supstratom povezan sa susednim ćelijama i on je u manjoj meri pristupačan agensima koji se koriste za izdvajanje celuloze. 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, vlaknaste ćelije drži na okupu 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 [158, 159].

U cilju, lakšeg shvatanja položaja pojedinih komponenata hemijskog sastava u stabljici i vlaknima konoplje koja se nalaze u njoj, na slici 1.37. prikazan je izgled poprečnog preseka stabljike i vlakna konoplje, tretiranih odgovarajućim bojama.



**Slika 1.37.** Bojene reakcije poprečnog preseka stabljike i vlakana konoplje [149]

Na slikama 1.37a i 1.37b, bojenom reakcijom sa Kongo crvenom (Congo red) bojom prikazan je položaj celuloze u delovima ćelijskog zida. Pozitivna reakcija celuloze na ovu boju prvo je upotrebljena za poprečni presek gornjeg dela stabljike u kome vlakna nisu potpuno izdiferencirana (slika 1.37a), a potom i za unutrašnje elemente izdiferenciranog snopa vlakana konoplje (slika 1.37b). Pristupačnost boje (Kongo crvena) hidroksilnim funkcionalnim grupama celuloze, opada u oblastima koje se nalaze blizu lumena. U

oblasti tankog perifernog sloja, ovaj nedostatak se može prevazići upotrebom Metil zelene (Methyl green) boje sa kojom reaguju lignificirani spoljni delovi primarnog zida (slika 1.37c).

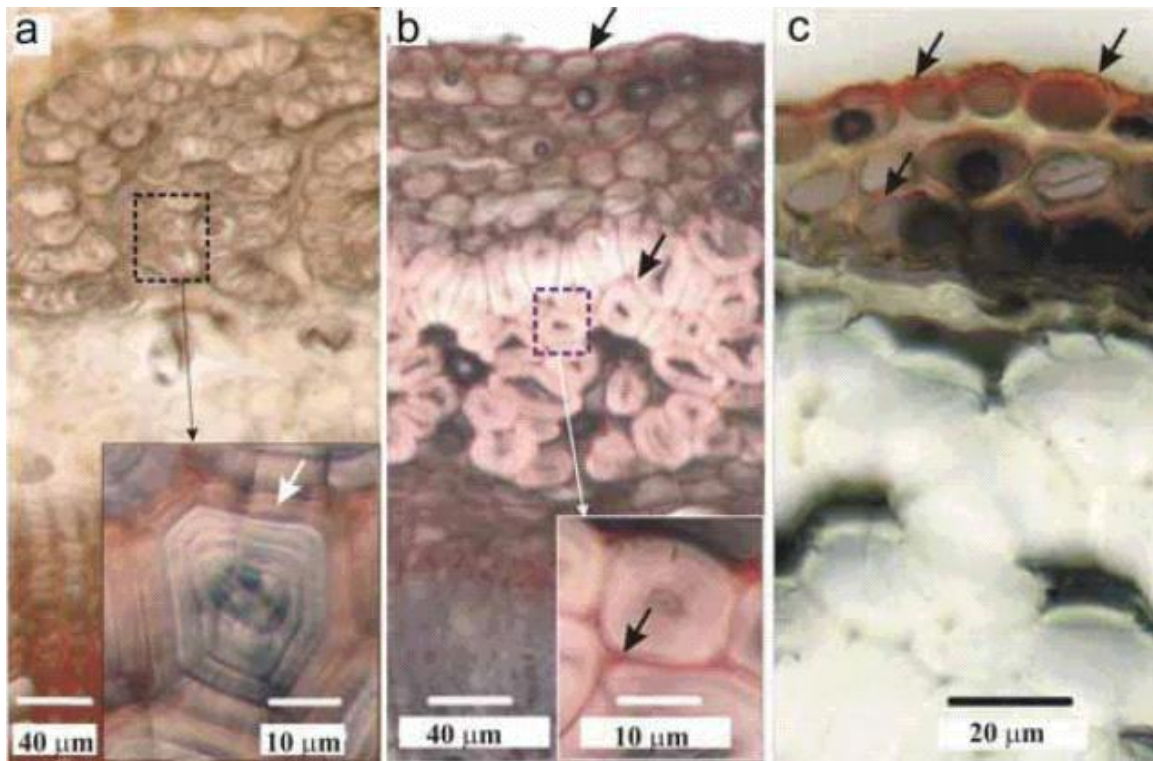
Oblasti sekundarnog zida ispunjene pektinima i hemicelulozama, na slici 1.37d bojenom reakcijom sa Toluidin plavom (Toluidine blue O) bojom, dobijaju intenzivno ljubičasto obojenje. Lignificirani deo primarnog zida u tom slučaju postaje plav. Na slici 1.37e, može se primetiti razlika u intenzitetu ljubičastog obojenja u pojedinim segmentima poprečnog preseka, što je u prvom redu uslovljeno stepenom zrelosti stabljike.

Položaj pentozana se može selektivno otkriti u zrelih i nepotpuno dozrelih vlaknima, isključivo sa toplim rastvorom floroglucina, pri čemu se razvija tamno crvena boja (slika 1.37f i 1.37g). Za razliku od ove reakcije jod-sulfatna reakcija se koristi za identifikaciju celuloze i lignina unutar vlakana konoplje. Tokom jod-sulfatne reakcija dolazi do pozitivne reakcije celuloze koja je unutar vlakna obojena plavom bojom, dok je tanki spoljašnji sloj ispunjen ligninom obojen u žuto (slika 1.37h). Treba napomenuti da se lignin u srednjoj lameli tehničkih vlakana konoplje često u ovoj reakciji može identifikovati i kao žuto-narandžasto obojenje (1.37i).

Korišćenjem 65% sumporne kiseline javlja se narandžasto-žuto obojenje kojim se dokazuje lignin (slika 1.37i), dok se sa nešto nižom koncentracijom sumporne kiseline (50%) na osnovu plavog obojenja može uočiti položaj celuloze u primarnom zidu vlakana (1.37l).

Lignin se lako može dokazati i u ćelijskom zidu vlakana pomoću UV svetlosti, koja izaziva autofluorescenciju fenolnih jedinica. Intenzivna fluorescencija se primećuje u srednjoj lameli i primarnom zidu vlakana, što se može uočiti na slici 1.37m, dok je slaba fluorescencija prisutna u delovima sekundarnog ćelijskog zida (slika 1.37n) [149].

Na slici 1.38. takođe je prikazan izgled poprečnog preseka pojedinačnog vlakna konoplje na kome se pomoću bojnih reakcija mogu videti oblasti popunjene ligninom, pektinima i voskovima [156].



**Slika 1.38.** Položaj lignina, pektina i voskova u strukturi stabljike i pojedinačnih vlakana konoplje [160]

Unutrašnji deo sekundarnog zida pojedinačnog vlakna konoplje sadrži izuzetno male količine lignina, što je potvrđeno negativnom Wiesner-ovom reakcijom i negativnom Mäule-ovom reakcijom [160], dok je u spoljnom delu sekundarnog zida detektovana daleko veća količina lignina, vidljiva na slici 1.38a kao crveno obojenje (pozitivne reakcije koje su proizvele crveno obojenje). Parenhimske ćelije i pojedinačna vlakna, koje ograđuju prostor oko srednje lamele sadrže pektine, dok je sekundarni zid osiromašen ovom komponentom, što je dokazano bojenom reakcijom sa Rutenijum (Ruthenium) crvenom bojom, a prikazano je na slici 1.38b. Voskovi su pronađeni u ćelijama epidermisa, pri čemu su najveće količine ove komponente smeštene u kutikularnom sloju, što uslovljava hidrofobnost, a dokazuje se crvenim obojenjem sa Sudan IV bojom (1.38c) [161, 162].

Sama 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 uslova gajenja. Elementarno vlakno ramije je najduže. Vlakno lana se po dužini nalazi odmah iza vlakana ramije, dok je elementarno vlakno konoplje u proseku, nešto kraće od elementarnih vlakana lana. U poređenju sa elementarnim vlaknima jute, konoplja u proseku ima sedam do osam puta veću dužinu [1]. Prema literaturnom izvoru [1, 13] elementarno vlakno konoplje ima dužinu od 10 - 30 mm i prečnik od 10-40  $\mu\text{m}$ , a za višćelijsko vlakno se procenjuje da ima dužinu od 510-2500 mm (po nekim podacima i od 1-3 m) i finoću od 4-7,7 tex. Radi lakše prerade višćelijsko 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, kaže se 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 joj 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. Nemoćena i premoćena vlakna imaju manji sjaj. Boja se kreće od žućkaste do žuto sive, na šta bitan uticaj ima sadržaj lignina. Takođe je poznato 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 samim tim može očekivati dobijanje grubljih pređa [163].

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 vlakna iz like imaju enormnu jačinu na kidanje, u najboljem slučaju ona se može porediti sa prekidnom jačinom kevlara [13]. Lignin, koji u svom hemijskom sastavu sadrži aromatična jedinjenja (smatra se da molekul lignina sadrži dva aromatična jezgra koja su međusobno povezana jezgrom furana), hidrosilne, karboksilne i metoksilne grupe, a nalazi se 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 cN/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 [133].

Prekidno izduženje pod normalnim uslovima iznosi 1-6 %, a u mokrom stanju 104-107 % ove vrednosti. S tim u vezi, elastičnost vlakana konoplje je vrlo mala, a gužvanje veliko, što je odlika svih vlakana iz like. Ovaj nedostatak se može ublažiti obradom vlakana konoplje alkalnim vodenim rastvorima ili čak potpuno otkloniti obradom tečnim amonijakom [164-169].

Važan parametar pri obradi vlakana konoplje hemijskim sredstvima je njihova moć apsorpcije, kako tih sredstava, tako i same vlage. Po ponašanju prema dejstvu fizičkih i hemijskih agenasa konoplja je najslabija 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 hidrofилности omogućava i laku adsorpciju boje, tako da se postupci bojenja lana i konoplje praktično ne razlikuju [163].

Međutim, na brzinu pojedinih hemijskih reakcija (beljenje) ne utiče samo njihov hemijski sastav, već i njihova fizička struktura. 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.

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 [163].

Antibaktericidno 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.

Ipak, određenim reakcijama modifikovanja polaznih vlakna konoplje, vrši se uticaj na strukturu makromolekula celuloze i pratećih supstanci, tj. lignina i pektina. S tim u vezi povećava se 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 u oblasti njihove upotrebe.



## 1.6 Postupci modifikovanja vlakana konoplje

U prethodnim poglavljima je detaljno razjašnjeno da vlakna konoplje pripadaju grupi višecelijskih biljnih vlakana, imaju veoma složen nivo organizovanosti strukturnih elemenata i veoma izraženu heterogenost po hemijskom sastavu. Poznato je da vlakna konoplje imaju niz izuzetnih svojstava: visoku vrednost prekidne jačine, odlična sorpciona svojstva, odsustvo statičkog naelektrisanja, antibaktericidna su i higijenična, a pružaju i odličan komfor. Međutim, usled visokog sadržaja primesa i nečistoća, kao i odrvenjene komponente (lignina), ova vlakna su u isto vreme gruba, nedovoljno gipka, a i vrednost ugla gužvanja im je prilično niska.

Obzirom na to da se primena ovih vlakana proširila na oblast odevnog tekstila i tekstila za domaćinstvo, gde upotrebne karakteristike proizvoda zahtevaju da on bude izrađen od daleko finijih i mekših vlakana, otpočeo je tendenciozni razvoj postojećih i iznalaženje novih postupaka modifikovanja vlakana iz like, pa samim tim i vlakana konoplje. Kontinuirani razvoj postojećih i iznalaženje novih postupaka modifikovanja vlakana iz like, direktno je ograničen potrebama da se uklone ili u najvećoj meri ublaže postojeći nedostaci, a da se pri tome ne naruše pozitivna svojstva vlakana.

Postupci modifikovanja vlakana konoplje razvijaju se u više pravaca, a mogu se svrstati u par osnovnih kategorija i to: mehaničko profinjavanje (kotonizovanje) višecelijskih vlakana konoplje, hemijsko modifikovanje, fizičko-hemijske i biohemijske tretmane. Međutim, veoma je važno usmeriti istraživanja na iznalaženje odgovarajućih parametara modifikovanja u svakoj od navedenih oblasti, kako bi se postigli željeni efekti.

Mehanička obrada tehničkih vlakana konoplje, u cilju razvlaknjivanja i izdvajanja elementarnih vlakana konoplje, gotovo se može poistovetiti sa mehaničkom obradom stabljike, pre ili posle postupka močenja. Razlika je u tome što mašine (grebenaljke) za mehaničku obradu tehničkih vlakana konoplje imaju finije garniture od onih kojima se vrši trljanje i lomljenje stabljike. Prednost ovog postupka profinjavanja višecelijskih vlakana iz like, ogleda se u tome što on pripada grupi suvih obrada, što znači da ne



proizvodi otpadne vode i samim tim zadovoljava ekološke zahteve. Mehanički tretman ne samo da profinjuje višecelijska vlakna konoplje, već može poslužiti i kao postupak za njihovo čišćenje od primesa i nečistoća, što je veoma povoljno obzirom na to da vlakna konoplje imaju veoma visok sadržaj: prašine, pozdera, kratkih i zamršenih vlakna tzv. gnezda. Nedostaci koji prate ovaj tip procesa profinjavanja vlakana konoplje, odnose se na mogućnost njihovog oštećenja i kidanja na dužinu koju je praktično nemoguće koristiti tokom daljih mehaničkih prerada, obzirom na to da pripadaju grupi grubljih mehaničkih prerada [1].

Kao rezultat mehaničke obrade višecelijskih vlakana konoplje dobija se kotonin pamučnog ili vunenog tipa. Razlika između kotonina pamučnog i vunenog tipa odnosi se na vrstu i dužinu linije za njihovu proizvodnju. Linija za proizvodnju kotonina pamučnog tipa je duža (sadrži više mašina), a može se dodatno primeniti i hemijski tretman u alkalnoj sredini. U tabeli 1.2. dati su rezultati kotonizovanja vlakana konoplje dobijenih iz jednodomih i dvodomih biljaka. Kotonin dobijen iz vlakana konoplje jednodomih biljaka je, usled manjeg sadržaja lignina znatno finiji i mekši, te se lakše ispreda i pri velikim brzinama pređenja [170-172].

**Tabela 1.2.** Parametri kvaliteta kotonina na bazi dvodome i jednodome konoplje [170, 172]

Tip obrade	Tip kotonina	Tip konoplje			
		Dvodoma		Jednodoma	
		Parametri za kotonin			
		Finoća, tex	Dužina, mm	Finoća, tex	Dužina, mm
Mehanička	Pamučni	3,15-3,85	34,3-34,6	1,76-2,15	27,8-42,8
Hemijska	Pamučni	2,66	37,4	1,50-1,76	32,5-43,3
Mehanička	Vuneni	3,47-4,46	53,6-62,5	2,12-2,28	55,8-65,4

Pored nedovoljne razvlaknjenosti tehničkih vlakana konoplje što uslovljava nemogućnost formiranja finijih pređa, još jedan od nedostataka mehaničkog profinjavanja jeste i niska ekonomičnost. Međutim, sa druge strane u poslednje vreme se sve više javljaju čisto

mehanički postupci, koji kombinuju žetvu konoplje i izolovanje vlakana. U ovoj oblasti prednjači Velika Britanija, i ako se zbog hladne i kišovite klime tokom perioda žetve ili močenja, u ovoj zemlji javlja problem sušenja požnjevene ili močene stabljike. U slučaju da se ova pojava pokuša premostiti veštačkim sušenjem, treba biti spreman na dodatno povećanje troškova prerade.

Kako bi povoljno uticali na ekonomičnost, u okviru novih strategija u proizvodnji i preradi vlakana konoplje, naučnici uključuju novu tehnologiju žetve koja bi zamenila skupu, stacionarnu tehnologiju dekortikacije (lomljenje stabljike i uklanjanje drvenih delova) sa pokretnim, *on-field* dekortikatorom. Prototip jedne ovakve mašine razvile su dve nemačke kompanije Klas (*Claas*) i Bamer (*Bahmer*). Nova tehnologija je sa aspekta troškova jeftinija zato što je prilagođena velikim kapacitetima i eliminiše potrebu za paralelizovanim vlaknima (što je bilo neophodno u slučaju tradicionalne prerade) [173].

Najviše rezultata, vezanih za ovu oblast istraživanja, dobili su naučnici iz Velike Britanije [174-176]. Grupa naučnika sa “Silsoe Research Institute” razvila je novi tip dekortikatora, koji se koristi za preradu nemočene stabljike konoplje. Međutim, treba naglasiti da se ovaj dekortikator, u određenim slučajevima, može koristiti i u preradi močene stabljike jer je nastao modifikovanjem dekortikatora za lan i močenu konoplju. Kvalitet vlakana konoplje dobijenih preradom nemočene stabljike upoređen je sa kvalitetom vlakana dobijenih preradom močene stabljike na istom dekortikatoru. Dobijeni rezultati su pokazali da su prinos vlakna, dužina i jačina vlakana konoplje pri preradi nemočene stabljike isti kao kod vlakana dobijenih iz močene stabljike, s tim što su vlakna “zelene konoplje” grublja i sadrže više nečistoća (4% u odnosu na 2% nečistoća kod vlakana dobijenih iz močene stabljike). Prednost “zelene konoplje” je svetlija boja i manji sadržaj mikroorganizama. Upotrebna vredost vlakana dobijenih preradom nemočene stabljike konoplje, ovim tipom dekortikatora, mogla bi imati stalni trend rasta obzirom na to da ih već sada koriste u proizvodnji džinsa.

Usled pomenutih nedostataka mehaničkog kotonizovanja, u pogledu nezadovoljavajućeg kvaliteta tako dobijenih vlakana, ovaj postupak se može koristiti kao pripremni za biohemijske, fiziko-hemijske ili fizičke procese modifikovanja.

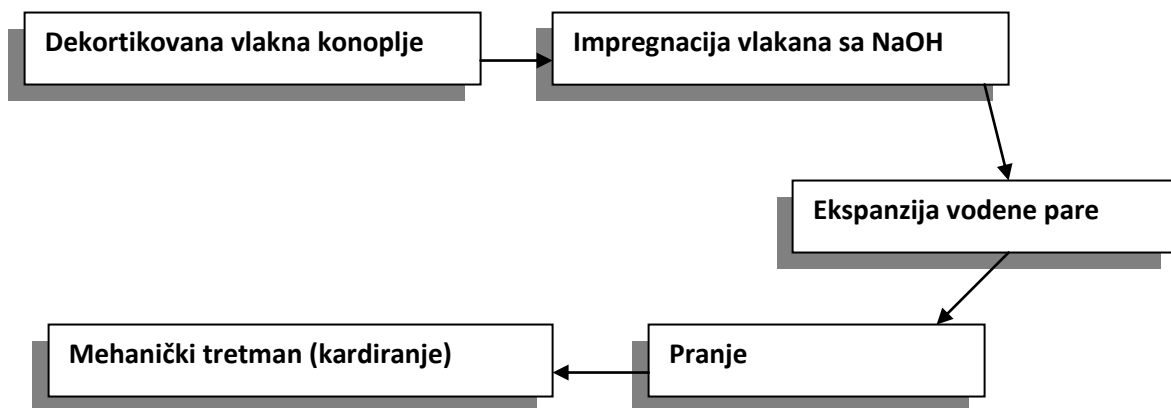
## 1.6 Postupci modifikovanja vlakana konoplje

---

Poseban značaj, u ovoj oblasti, imaju novi postupci kotonizovanja i to: ultrazvučni, ekspanzijom vodene pare (steam explosion – Stex), oksidacija u mokrom stanju (wet oxidation – WO) i hidrotermički tretman (hydro thermal treatment – HT) [177-180]. Različiti postupci izolovanja vlakana, bazirani na korišćenju ekspanzije vodene pare, deterdženata ili ultrazvuka, razvijeni su na laboratorijskom nivou [181].

Upotreba ultrazvuka u cilju razvlaknjivanja tehničkih vlakana konoplje predstavlja oblast novijeg datuma. Tretiranjem tehničkih vlakana konoplje ultrazvukom u prisustvu NaOH postiže se povećanje čistoće i finoće vlakana. Pokazalo se da se vlakna znatno poboljšanih prekidnih karakteristika, dobijaju pri obradi ultrazvukom uz NaOH većih koncentracija, na višoj temperaturi i pri dužem vremenu tretmana. Međutim, pri oštrijim uslovima obrade dolazilo je i do pogoršanja prekidnih karakteristika. Dalja istraživanja treba da pokažu da li obrada vlakana konoplje ultrazvukom može biti efikasnija [180].

Postupak fiziko-hemijskog profinjavanja vlakana konoplje ekspanzijom vodene pare, gotovo je u potpunosti preuzet iz industrije drveta, a obuhvata više faza (slika 1.39.)



**Slika 1.39.** Šema kotonizovanja tehničkih vlakana konoplje ekspanzijom vodene pare tzv. Stex metodom [173]

Prva faza Stex metode podrazumeva mehanički tretman, tj. dekortikovanje tehničkih vlakana konoplje. Nakon toga, vrši se obrada vlakana vodenim rastvorom natrijum-hidroksida. Treća i ujedno ključna faza ove metode jeste modifikovanje vlakana na

povišenoj temperaturi (150-220<sup>0</sup>C) i pritisku (do 2,9 MPa – pritisak zasićene vodene pare) u toku 5-15 minuta [173].

Eksperimentalnim putem, je dokazano da je brzina ovog procesa odlučujući faktor za njegovo uspešno odvijanje. Brzina procesa određena je difuzijom pare u snop vlakana. Minimalno vreme difuzije ne sme biti kraće od 2 minuta, pri čemu treba napomenuti da se optimalna homogenost penetracije pare i bolji kvalitet obrađenih vlakana dobija za vreme difuzije od 5 - 10 minuta. Tretman, koji bi trajao duže od 20 minuta, na povišenim temperaturama, dovodi do degradacije celulozne komponente. Takođe, omekšali lignin pri dužem tretmanu, može da migrira na površinu vlakana i time pravi probleme u kasnijoj preradi [163].

Prilagodljivost parametara Stex metode, kako kvalitetu polaznih vlakana, tako i kvalitetu vlakana koji se želi dobiti ovim tretmanom, predstavlja njenu osnovnu prednost u odnosu na druge tretmane. Eventualni problemi vezani za različit stepen močenja mogu se lako kompenzovati “oštrinom” tretmana ili sadržajem alkalija. Upotreba veće koncentracije NaOH i više temperature ubrzava degradaciju pektina i time povećava stepen razvlaknjenosti tehničkih vlakana, tj. dobijaju se finija vlakna. Vlakna dobijena Stex tretmanom su daleko finija u odnosu na ona dobijena mehaničkim tretmanom. Pri tome treba napomenuti da se dobija i veliki prinos vlakana dobrog kvaliteta, čak i do 95 %, koja su pogodna za primenu u tekstilu (fina i duga vlakana). Kao rezultat poboljšanja tehnologije prerade, Tehnički Institut iz Rojtlingena predstavio je, u oktobru 1995. godine pređu od 100 % konoplje finoće 37 tex, što je do tada bilo nezamislivo za pređu od konoplje [173, 182].

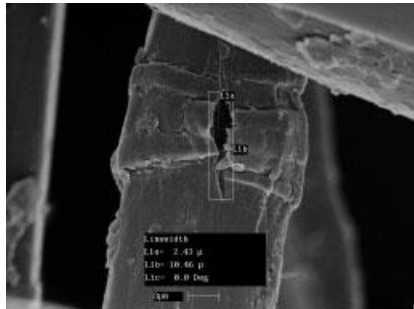
Istraživanja u Rojtlingenu [178, 182, 183] su pokazala da se fiziko-hemijskim profinjavanjem vlakana konoplje ekspanzijom vodene pare dobijaju vlakna koja su po ceni i kvalitetu uporediva sa visokokvalitetnim pamukom i da se mogu prerađivati na postojećim ili neznatno modifikovanim rotorskim predilicama. Tkanine i pletenine izrađene od ovako modifikovane konoplje ili u mešavini sa pamukom, imaju izuzetna upotrebna svojstva (komfor nošenja, lakoća održavanja i dugotrajnost), a po ceni su konkurentne sličnim tekstilnim materijalima [163].

## 1.6 Postupci modifikovanja vlakana konoplje

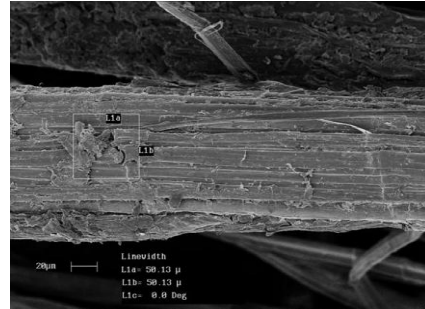
Treba naglasiti da se povećanje čistoće i finoće vlakana konoplje njihovim tretiranjem sa ultrazvukom u prisustvu NaOH pokazalo manje efikasnim od Stex tretmana, jer su i najrigorozniji uslovi obrade, kao rezultat davali vlakna umereno povećane finoće, sa neznatnim poboljšanjem njihove čistoće [180]. Sa druge strane, kao što je već napomenuto, tretiranje vlakana rastvorom natrijum-hidroksida većih koncentracija, na višoj temperaturi i pri dužem vremenu modifikovanja daje vlakna sa znatno poboljšanim prekidnim karakteristikama, što nije slučaj sa Stex tretmanom.

Rezultati rada grupe istraživača [184] su pokazali da se površinski aktivna jedinjenja mogu uspešno koristiti za uklanjanje pratećih supstanci vlakana lana (masti, voskovi, pektini i oligosaharidi), i profinjavanje vlakana, a bez negativnog dejstva na makromolekule celuloze. S obzirom na sličnost vlakana lana i konoplje za očekivati je da bi se isti tretman mogao primeniti na vlakna konoplje. Dodatna istraživanja bi trebalo da pokažu koja površinski aktivna jedinjenja, nejonogena ili jonogena (katjon- i anjon-aktivna), daju bolje rezultate u pogledu uklanjanja pratećih supstanci vlakana iz like [163]. Na slici 1.40. prikazan je izgled vlakana lana pre i nakon različitih hemijskih obrada [187].

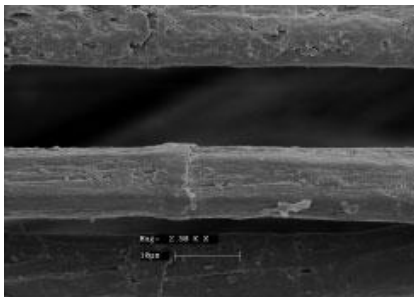
a)



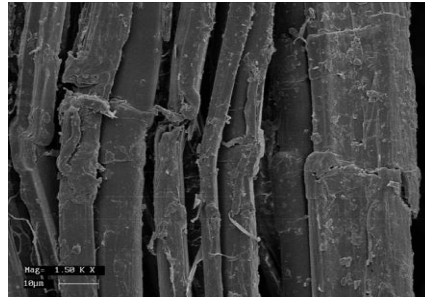
b)

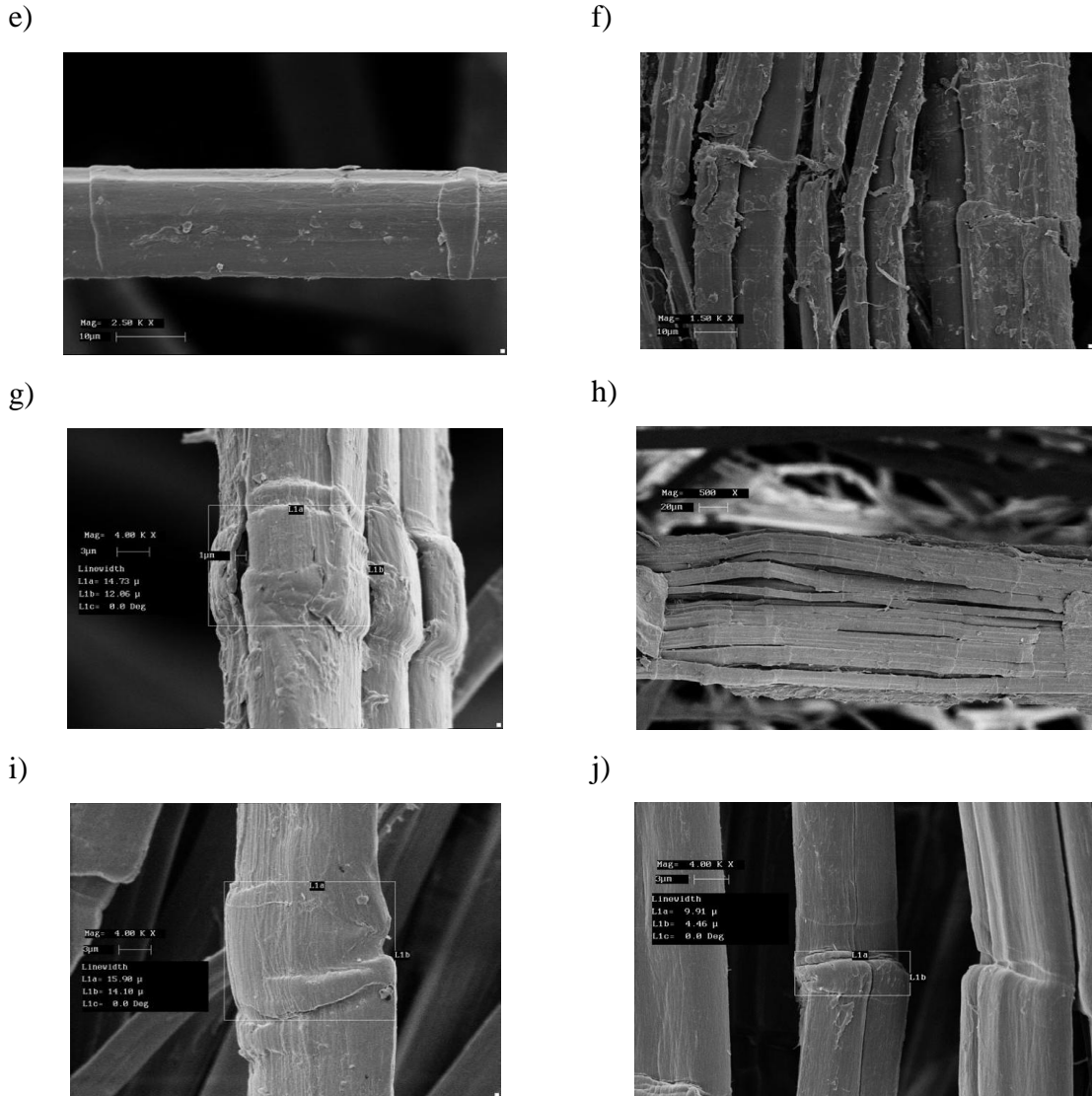


c)



d)





**Slika 1.40.** SEM fotografije netretiranih a) pojedinačnih i b) tehničkih vlakana lana; benzolom i etil alkoholom obrađenih c) pojedinačnih i d) tehničkih vlakana lana; benzolom, etil alkoholom i 0,03N HCl obrađenih e) pojedinačnih i f) tehničkih vlakana lana; 0,03 N HCl obrađenih g) pojedinačnih i h) tehničkih vlakana lana i surfaktantima obrađenih i) pojedinačnih i j) tehničkih vlakana lana [187]

Usled sve strožijih ekoloških propisa, upotreba enzima u tekstilnoj industriji u poslednje vreme sve više dobija na značaju. Enzimi se u oblasti modifikovanja vlakana konoplje, koriste kao sredstva za bio-oplemenjivanje [185-187]. U okviru biohemijskih postupaka

kotonizovanja tehničko vlakno konoplje se obrađuje različitim enzimima i enzimskim formulacijama, koji se u pomenutim reakcijama ponašaju kao bio-katalizatori. Enzimi imaju selektivno i specifično dejstvo, a mehanizam njihove reakcije na vlakna konoplje i tekstil uopšte, može se definisati kao reakcija koja se odvija po sistemu “ključ u bravu”, pri čemu dolazi do njihove promene ili razgradnje. Primenom enzimskih sistema, brzina reakcije se povećava za faktor reda od  $10^{12}$ - $10^{20}$  [188].

U oblasti enzimatskih obrada tekstila najveći značaj imaju:  $\alpha$ -amilaze, celulaze, pektinaze, proteaze, lipaze i peroksidaze. Dejstvo celulaza na vlakna konoplje, ogleda se u povećanju permeabilnosti primarnog zida vlakana. Obzirom na to da pektinaze razgrađuju pektinske supstance, njihov uticaj je veoma ispoljen kod razvlaknjivanja tehničkih vlakana. Laktaze indirektno utiču na poboljšavanje fleksibilnosti vlakana konoplje, jer rastvaraju odrvenjenu komponentu – lignin. Katalizu reakcija u kojima se, iz vlakana uklanjaju masti i voskovi vrše lipaze [189]. Kao konkretan primer, mogu se navesti istraživanja izvršena u Poljskoj, sa enzimskim preparatom “Pektopol” koji je pri različitim uslovima obrade doveo do profinjavanja vlakana konoplje za 22,9–39,5 %. Međutim, kao jedan od nepovoljnih uticaja ove obrade može se navesti skraćenje vlakana koje je iznosilo čak 74,4–82,3 % u odnosu na polazno vlakno [190].

Prednosti korišćenja enzima za oplemenjivanje tekstilnih materijala su višestruke. U prvom redu treba napomenuti da oni ne zagađuju okolinu (biorazgradivost) i da svojim specifičnim dejstvom omogućavaju lakše postizanje željenih rezultata. Uslovi za optimalno dejstvo većine enzima su blagi ( $30$ - $70^{\circ}\text{C}$ ; pH oko 7), pri čemu ne oštećuju ili neznatno oštećuju tekstilni materijal [163].

U tom smeru može se reći, da u oblasti modifikovanja vlakana konoplje prednost ovog postupka leži u činjenici da se dobijaju vlakna visokog stepena razvlaknjenosti, a uz neznatno pogoršanje njihovih fizičko-mehaničkih svojstava. Nedostatak enzimskog tretmana vezan je za visoku cenu enzima i specijalne uslove obrade. Ipak s obzirom da su pod dejstvom enzima svi konstituenti vlakana konoplje, kao što su celuloza, hemiceluloze, pektini, lignin, proteini, masti i voskovi biodegradabilni, primena enzima u

oblasti rešavanja problema podešavanja svojstava vlakana konoplje, a i ostalih vlakana iz like, za pređenje na sistemima za pređenje pamuka ili vune ima sve veći značaj. Ovo tim pre što se ovim postupcima mogu dobiti vlakna po svojim svojstvima veoma slična pamuku [163].

U okviru najnovijih istraživanja zapaža se primena ultrazvuka u interakciji sa enzimima i emulgatorima, koja rezultira efektima sličnim onim postignutim jednostavnom obradom enzimima, pri čemu je prednost kombinovanog tretmana znatno kraće vreme obrade i manji utrošak enzima [163, 191].

Hemijsko modifikovanje vlakana iz like, zavisno od cilja koji se želi postići, može se izvesti sa alkalijama, kiselinama, različitim oksidacionim sredstvima i alkoholima. Odabir sredstva za hemijsko modifikovanje, biće diktiran uslovima modifikovanja i svojstvima vlakana konoplje koja treba poboljšati, a da pri tome ne dođe do narušavanja onih koja su pozitivna.

Najčešće upotrebljavan oblik modifikovanja vlakana konoplje je njihova obrada u alkalnoj sredini korišćenjem NaOH različitih koncentracija, kao modifikujućeg agensa [13, 64, 114, 115, 153, 192-194]. Zavisno od parametara modifikovanja: koncentracije NaOH, temperature i vremena obrade, dobijaju se različiti efekti. Svi efekti koji se javljaju prilikom alkalnog tretmana vlakana iz like, posledica su promene sadržaja pratećih komponenata i strukturnih promena u vlaknima. Modifikovanjem vlakana konoplje u alkalnoj sredini dolazi do smanjenja sadržaja pratećih komponenata, na osnovu čega se povećava sadržaj celulozne komponente u njima. Treba naglasiti da se tokom ovog tretmana uklanja daleko veća količina hemiceluloza, pri čemu ne treba zanemariti i delignifikaciju vlakana. Mercerizovanje vlakana iz like dovodi do strukturnih promena i u celuloznoj komponenti, jer se celuloza I prevodi u celulozu II. Koncentracija NaOH, temperatura i vreme obrade će direktno uticati i na intenzitet ovih izmena. Samim tim se mogu očekivati i promene u nadmolekulskoj strukturi vlakna, što sveukupno utiče i na hemijska i fizičko-mehanička svojstva vlakana [13].



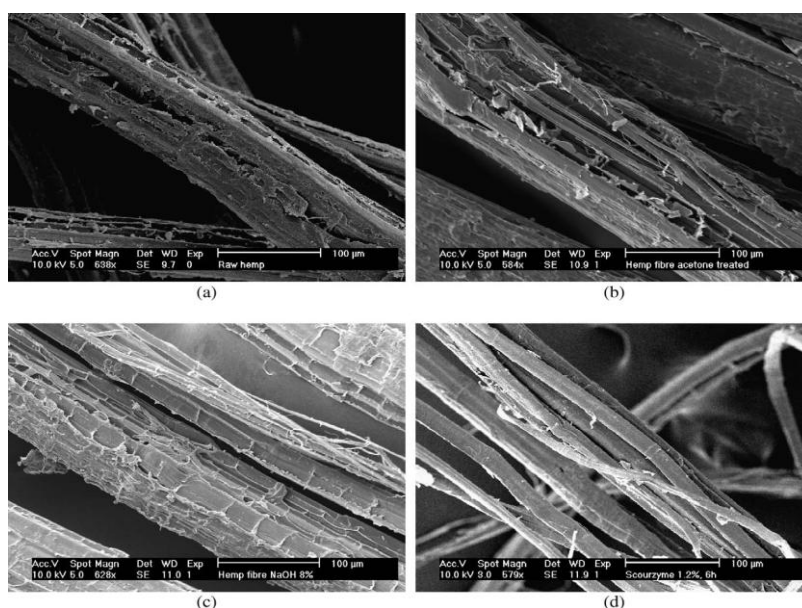
U literaturnim izvorima [67, 195] prikazani su rezultati strukturnih promena, do kojih je došlo prilikom obrade vlakana konoplje i borovine sa NaOH čije su se koncentracije u oba slučaja kretale u intervalu od 10–25 %. U prvom slučaju vremena obrade su bila nešto kraća, od 1-30 minuta, dok je drvenasta masa obrađivana tokom 15-90 minuta. U oba slučaja polazni uzorak je prilikom analize X-zracima, na difraktogramima pokazivao tri pika ( $2\Theta = 15^\circ, 17^\circ$  i  $22,7^\circ$ ), što je ukazivalo na postojanje celulozne komponente u obliku celuloze I. Nakon mercerizovanja, na difraktogramima su se mogli primetiti manje intenzivni pikovi celuloze I, a znatno intenzivniji pikovi celuloze II ( $2\Theta = 12,5^\circ, 20^\circ$  i  $22^\circ$ ), što je ukazivalo na to da je veći deo celuloze I bio preveden u celulozu II. Rezultati ovih radova su ukazivali i na pojavu kvantitativnog povećanja sadržaja celuloze II, nakon mercerizovanja uzoraka sa NaOH viših koncentracija i pri dužim vremenskim intervalima obrade. Povećanje koncentracije NaOH sa 10 % na 16 %, bilo je praćeno povećanjem sadržaja celuloze II u uzorcima vlakana, modifikovanim tokom 7,5 minuta, pri čemu se maksimum dostigao nakon 10 minuta obrade (sadržaj celuloze II se kretao u intervalu od 60–76 %). Međutim, povećanjem koncentracije NaOH na 25 %, došlo je do povratnog efekta za samo 2 minuta, što se može objasniti da se alkaliceluloza najverovatnije nije transformisala u celulozu II. Treba napomenuti da je u tom slučaju došlo i do parcijalne degradacije kristalne strukture celuloze. Kao dokaz, može se navesti da je stepen kristalnosti polaznih uzoraka iznosio 72 %, dok je čak i prilikom modifikovanja uzoraka sa 16 % NaOH pao na oko 35 % [67].

U literaturnim izvorima [65, 196], prikazan je uticaj temperature i koncentracije, na strukturu vlakana ramije prilikom njihove obrade NaOH. U ovom slučaju vlakna su modifikovana 12 % NaOH na sobnoj temperaturi i 6 % NaOH na temperaturi od  $0^\circ\text{C}$ . Tom prilikom je uočeno da dolazi do značajnog smanjenja parakristalne distorzije sa povećanjem veličine kristalita. Ova pojava se može objasniti upotrebom alkalija nižih koncentracija, koje verovatno imaju uticaj na smanjenje distorzije u amorfim i visoko distorgovanim manjim parakristalnim oblastima. Na osnovu ove pretpostavke moglo bi se zaključiti da NaOH koncentracije 6 % na temperaturi  $0^\circ\text{C}$ , kao i 12 % NaOH na sobnoj temperaturi penetriraju u ove oblasti prevodeći celulozu I u celulozu II, što je dokazano pojavom celuloznih makromolekula antiparalelne orijentisanosti posebno u amorfim

## 1.6 Postupci modifikovanja vlakana konoplje

oblastima. Daljim istraživanjima došlo se do rezultata koji su ukazivali da je postupak mercerizovanja daleko uspješniji ako se izvodi na sobnoj temperaturi, nego na temperaturi od 0°C.

Ispitivanja uzoraka vlakana konoplje FTIR-om, pre i posle tretmana sa 8 % i 20 % NaOH, takođe su ukazivala na konverziju celuloze I u celulozu II, tek pri višim koncentracijama NaOH [197]. Analizom uzoraka obrađenih 8 % NaOH, uočeno je povećanje intenziteta pika 020 difrakcione ravni. Za ralik od njih, uzorci obrađeni 20 % NaOH pokazivali su smanjenje intenziteta pika 020 difrakcione ravni, a povećanje intenziteta pika 110 i 012 difrakcione ravni. Nova 110 ravan upravo ukazuje na postojanje celuloze II u uzorcima vlakana konoplje nakon alkalnog tretmana. Međutim, prevođenje celuloze I u celulozu II pri većim koncentracijama NaOH, direktno uslovljava smanjenje stepena kristalnosti vlakana konoplje. Za razliku od ovih uzoraka, vlakna konoplje modifikovana 8 % NaOH, imaju veći stepen kristalnosti u odnosu na polazna vlakna, što je dokazano FTIR-om. U istom literaturnom izvoru su prikazani rezultati SEM-a, koji ukazuju na to da vlakna konoplje nakon alkalnog tretmana imaju čistiju površinu u odnosu na polazno vlakno, ali da je ona daleko manje čista u poređenju sa istim uzorcima tretiranim enzimima slika 1.41.



**Slika 1.41.** SEM fotografije a) polaznog vlakna konoplje i vlakana konoplje tretiranih b) acetonom, c) 8 % NaOH i d) enzimima [197]

Kao posledica uklanjanja pratećih komponenti i izmena u strukturi celuloze, pri modifikovanju tehničkih vlakana konoplje rastvorom NaOH, postiže se niz povoljnih rezultata. Obradom višecelijskih vlakana konoplje alkalijama, postiže se povećana deljivost, a samim tim i finoća vlakana, koja je izražena pri korišćenju agenasa veće koncentracije, na višim temperaturama i pri dužem tretmanu obrade. Modifikovanje rastvorom slabijih alkalija, pogotovo na temperaturi ključanja, dovodi do razgradnje pektina, tačnije kalcijumpektinata, tako da vlakna postaju finija i mekša, a njihova površina dobija sjaj [13].

U slučaju upotrebe alkalnih rastvora većih koncentracija dolazi do skupljanja vlakana i ona dobijaju teksturirani izgled, na šta utiču promene u samoj strukturi vlakna, tj. stepen kristalnosti, stepen polimerizovanja i orijentacija makromolekula celuloze (Hermansov faktor) [66, 198]. Pri tome takođe dolazi i do promene mehaničkih svojstava vlakana, kao što su prekidna jačina i Young-ov modul elastičnosti. Prilikom modifikovanja vlakana jute 25 % NaOH na temperaturi od 20<sup>0</sup>C, tokom 20 minuta, dolazi do smanjenja njihove prekidne jačine i povećanja elastičnosti. Međutim treba naglasiti da Young-ov modul elastičnosti nije uvek direktno vezan za strukturne izmene koje se dešavaju prilikom transformacije celuloze I u celulozu II [199]. Stepen kristalnosti pri tome opada na 60 % od vrednosti koju su pokazivala polazna vlakna, za razliku od blažih uslova modifikovanja u zategnutom stanju gde se stepen kristalnosti povećava za 81–85 %. Međutim, stepen polimerizovanja uvek opada, proporcionalno povećanju koncentracije alkalnog rastvora.

Kao posledica uklanjanja pratećih komponenti javljaju se i promene sorpcionih svojstava vlakana iz like. U literaturnom izvoru [13], primećeno je povećanje stepena bubrenja u vlaknima konoplje obrađenim sa 5 % i 18 % NaOH, što je najverovatnije posledica uklanjanja hidrofobnih komponenata (lignina, masti i voskova). Pri tome je došlo do izvesnog smanjenja sposobnosti zadržavanja vode, što se može povezati sa smanjenjem sadržaja pektina i hemiceluloza, koje su bile smeštene u međulamelarnom sloju i amorfnim područjima.

U istom radu se zapaža i povećanje gipkosti vlakana konoplje, nakon njihovog modifikovanja, što je usko povezano sa uklanjanjem lignina. Naime, lignin kao odrvenjena komponenta ima značajan uticaj na krutost vlakana konoplje, ali i svih vlakana iz like, te pad sadržaja lignina u vlaknima konoplje uglavnom zakonomerno prati rast gipkosti istih vlakana. Takođe treba napomenuti da je na povećanje gipkosti uticalo i smanjenje sadržaja hemiceluloza, koje su u obliku sklupčanih kratkih lanaca bile smeštene u interfibrilarnim oblastima i povećavale unutrašnji napon u vlaknima konoplje.

Jedan od značajnih postupaka modifikovanja vlakana konoplje jeste i njihova obrada oksidacionim sredstvima. Uticaj oksidacionih sredstava na svojstva vlakana konoplje, takođe zavisi od vrste oksidacionog sredstva, njegove koncentracije, vremena obrade i temperature. Obrada vlakana konoplje, kao i svih vlakana iz like, oksidacionim sredstvima u prvom redu podrazumeva selektivno uklanjanje lignina, pri čemu dolazi i do smanjenja sadržaja hemiceluloza, pektina i voskova.

Prilikom uklanjanja lignina i hemiceluloza iz tehničkog vlakna konoplje, dolazi do njegovog razvlaknjivanja i promena u pogledu fizičkih i hemijskih karakteristika, što je svakako posledica ne samo uklanjanja pratećih komponenata, već i strukturnih promena. U oblasti modifikovanja vlakana iz like, obrada vlakna sa hlornim derivatima postaje dominantna. Ovi postupci se često koriste u kombinaciji sa predtretmanima, u kojima je vlakno obrađeno natrijum-hidroksidom. Hemijska sredstva koja se tom prilikom koriste uglavnom se odnose na hlor-dioksid i natrijum-hlorit. Zavisno od njihove koncentracije i parametara obrade, često može doći do razvlaknjivanja takvog stepena da se od polaznih vlakana dobijaju vlakna mikro i nano oblika. U literaturnim izvorima [200, 201], se navodi da su polazna vlakna konoplje, koja imaju prečnik približno 22-25  $\mu\text{m}$ , nakon obrade ovim oksidacionim sredstvima razvlaknjena do vlakana čiji se prečnik kretao u intervalu od 5-90 nm. Ovo se može objasniti uklanjanjem fenolnih komponenata i molekula sa hromofornim grupama (lignina) iz vlakana konoplje prilikom njihove obrade natrijum-hloritom ( $\text{NaClO}_2$ ). Oksidacija lignina je praćena njegovom degradacijom, a samim tim i smanjenjem sadržaja ove komponente u izbeljenim vlaknima. Pri tome su uočene i promene koje se odnose na mehaničke i fizičke karakteristike stanja površine

vlakana. Stepem polimerizovanja (preračunat preko viskoznog metoda), menjao se od 1,155 koliko je iznosio za nano-vlakna koja nisu beljena do 1,138 za beljena nano-vlakna.

U postupcima beljenja hlor-dioksid ( $\text{ClO}_2$ ) reaguje sa ligninom u vlaknima konoplje slično kao i natrijum-hlorit, ali treba napomenuti da pri tome ne postoji značajna reakcija ovog agensa sa karbohidratima [202]. Osnovu ove reakcije čini interakcija hlordioksida sa aldehidnim grupama redukujućeg kraja osnovne jedinice makromolekula celuloze, prevodeći ih pri tome do karboksilnih grupa. U slučaju eventualnog nedostatka karbonilnih grupa, hlordioksid vrši oksidaciju na C-2 atomu, a potom na C-3 atomu glukopiranoznog prstena obrazujući 2,3-diketon i eventualno 2,3-dikarboksilnu kiselinu [203]. U istom literaturnom izvoru prikazan je i uticaj ozona i perjodatnog jona na promene u samoj strukturi vlakna. Ozon reaguje sa karbohidratima tako što oksiduje alkoholne grupe do karbonilnih i krajnje aldehidne grupe do karboksilnih grupa, pri tome cepajući glikozidne veze, čime se smanjuje stepen polimerzovanja. Ovako mala selektivnost ozona je posledica velikog broja hidroksil radikala koji u isto vreme reaguju i sa ligninom i sa karbohidratima [204]. Drugi razlog koji se odnosi na depolimerizaciju celuloze, leži u činjenici da alkalno nestabilne karbonilne grupe formirane tokom ozonizacije, sigurno podležu  $\beta$ -alkoksi eliminaciji tokom naredne alkalne faze. Stepem polimerizovanja makromolekula celuloze u lignoceluloznim vlaknima, nakon ozonizacije drastično opada sa 1340 na samo 800 jedinica u lancu. Sa druge strane, prilikom obrade vlakana sa hlordioksidom, čak i pri aktivnom utrošku ovog agensa od 50 %, ne dolazi do značajne promene stepena polimerizovanja. Sve ovo upućuje na zaključak da će usled smanjenja stepena polimerizovanja, a samim tim i promene u nadmolekulskoj strukturi tj. povećanja sadržaja amorfnih oblasti, vlakna obrađena ozonom imati manju prekidnu jačinu, veću elastičnost i sorpcionu sposobnost.

Modifikovanje vlakana konoplje natrijum-hloritom, usko je povezano sa obradom istih natrijum-perjodatom. Natrijum-hlorit vrši oksidaciju hidroksilnih grupa do karbonilnih, a potom i do karboksilnih (slike 1.27. i 1.28.), dok se natrijum-perjodat koristi za selektivnu oksidaciju hidroksilnih grupa do keto i aldehidnih (slika 1.27.). U literaturnom izvoru [120], jasno se vidi da oksidacija lignoceluloznih materijala, a samim tim i vlakana konoplje ovim sredstvima dovodi do hemijskih promena supstituenata koji učestvuju u

građi vlakna i same strukture vlakana. Ove promene su uticale na poboljšanje sorpcionih karakteristika i povećanu jonoizmenjivačku aktivnost materijala. Oksidovani lignocelulozni materijali su u ovom radu, pokazivali povećanu moć vezivanja jona teških metala, što se može upotrebiti u oblasti formiranja filtera za prečišćavanje otpadnih voda. Strukturne i hemijske promene koje se javljaju pri korišćenju ovog tipa modifikovanja, detaljnije su opisane u literaturnim izvorima [119, 205-207], koji se odnose na tzv. TEMPO oksidaciju.

Još jedan tip oksidacije prikazan je u literaturnom izvoru [208], a odnosi se na obradu vlakana sisala oksidacionim sredstvima u cilju aktivacije njihove površine, kako bi se lakše vezali za polietilanska vlakna male gustine, u okviru kompozita. Obrada vlakana je vršena sa vodonik-peroksidom ( $H_2O_2$ ) i sa kalijum-permanganatom ( $KMnO_4$ ). Pre obrade sa kalijumpermanganatom vlakna su tretirana alkalnim rastvorom ( $NaOH$ ), a potom acetonskim rastvorom  $KMnO_4$ , koncentracija od 0,005-0,205 % tokom 1 minuta. Rezultati su ukazivali da postoji zavisnost prekidne jačine, kako kompozita tako i komponenata koje učestvuju u njegovoj građi, od koncentracije modifikujućeg agensa i promene hemijskog sastava. Sa povećanjem koncentracije vodonik peroksida i kalijumpermanganata, verovatno je dolazilo do lagane destrukcije makromolekula celuloze, što je uticalo na smanjenje prekidne jačine vlakana. Uočeno je da kritična koncentracija, nakon koje dolazi do pada prekidne jačine, za  $KMnO_4$  iznosi 0,055 %.

U radu [209] uporedno je prikazan uticaj modifikovanja vlakana lana sa natrijum-hidroksidom i vodonik peroksidom, pri čemu su pre oksidovanja vlakna bila podvrgnuta kiselinskim, alkalnim i enzimatskim predtretmanima, koji su u nekim slučajevima bili kombinovani sa ultrazvučnom obradom. Nakon ovih obrada došlo je do promene u stepenu kristalnosti, sorpciji vode i sposobnosti zadržavanja vode. U svim slučajevima je došlo do povećanja vrednosti za stepen kristalnosti, osim u modifikovanjima koji su sa kiselinskim, alkalnim i enzimatskim obradama bili kombinovani sa ultrazvučnim tretmanom. Sposobnost zadržavanja vode je bila smanjena za uzorke koji su obrađeni u čisto alkalnoj i kiseljoj sredini, kao i za uzorke obrađene ultrazvukom u kombinaciji sa vodonik-peroksidom, a koji su pre toga bili podvrgnuti predobradom kiselinama i

alkalijama. U svim drugim slučajevima došlo je do povećanja vrednosti za sposobnost zadržavanja vode.

Kao modifikujući agensi za vlakna konoplje mogu se koristiti i etilen glikol (EG), dietilen glikol (DEG), polietilen glikol (PEG) u dve varijante (PEG 400 i PEG 1500) i visoko molekulski polioli, tj. poli(vinil) alkohol (PVA) uz  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  kao katalizator pri “pad-dry-cure” postupcima obrade, koji slede posle kontrolisane oksidacije celuloze i pratećih supstanci, u prisustvu  $\text{NaIO}_4$ , do odgovarajućih dialdehida. Navedeni tretman dovodi do povećanja fleksibilnosti, otpornosti na gužvanje i abraziju, smanjenja maljavosti, uz očuvanje mehaničkih svojstava vlakana [210].

Poslednjih godina se intenzivno radi na korišćenju vlakana konoplje i ostalih vlakana iz like kao ojačavajuće komponente polimernih kompozita, s obzirom na njihove prednosti u odnosu na tradicionalne ojačavajuće materijale, kao što su niska cena, mala gustina, biodegradabilnost i ceo niz specifičnih svojstava. Međutim, za uspešnu primenu vlakana iz like u ovoj oblasti treba prevazići problem vezan za hidrofilni karakter njihove površine, koji je posledica visokog sadržaja hidroksilnih grupa, što je glavni razlog loše kompatibilnosti između vlakana i polimerne matrice, odnosno nezadovoljavajućih mehaničkih svojstava kompozita. Poboljšanje adhezije između vlakana i polimerne matrice može se postići modifikovanjem površine vlakana i /ili polimerne matrice. U radu [211] reakcije esterifikovanja i eterifikovanja su korišćene za modifikovanje površine vlakana kod kojih je prethodnim Stex tretmanom smanjen sadržaj neceluloznih komponenti i izvršena elementarizacija vlakana. U toku modifikovanja posebno je vođeno računa da se izbegnu strukturne promene u vlaknu, koje bi za posledicu imale pogoršanje njegovih mehaničkih svojstava. Dobijena eterifikovana i esterifikovana vlakna imala su znatno redukovanu hidrofilnost i polarnost površine, tako da su njihova površinska svojstva odgovarala većini uobičajeno korišćenih termoplasta. Takođe, modifikovana vlakna imala su zadovoljavajuću termičku stabilnost na temperaturama prerade mogućih kompozitnih materijala, a ovo modifikovanje njihove površine nije uticalo na njihovu prirodnu biodegradabilnost [163].

Sve ovo je omogućilo i postizanje rezultata u formiranju kompozitnih materijala različite strukture i sastava. Samo neki od primera za proizvodnju kompozita, koja je realizovana u novije vreme, odnosi se na mešavinu vlakana konoplje sa: termoplastičnim skrobom i kaolinom, ljuskom oraha, kao i sa poliestrom i fenolformaldehidom [212-216].

Istraživanja [163] su pokazala da se modifikovanjem vlakana konoplje anhidridom sirćetne ili ćilibarne kiseline dobijaju vlakna sa znatno manjom površinskom energijom, što ih čini hidrofobnijim i kompatibilnijim sa termoplastima (za dobijanje vlaknima ojačanih kompozita), i poboljšanom otpornošću na biodegradaciju (za geotekstil), dok zbog sternih smetnji (dimenzije molekula reaktanta), modifikovanje sa dimetil – meta – izopropenilbenzilozocijanatom daje znatno lošije rezultate. Karakteristično je da su u svim slučajevima modifikovanja veće brzine reakcija sa normalno moćenim vlaknima u odnosu na vlakna tretirana Stex-om. Manja reaktivnost vlakana prethodno tretiranih Stex-om je posledica činjenice da ova vlakna sadrže više celuloze koja je najmanje reaktivna komponenta biljnih vlakana.

Upotreba polipropilena kalemljenog sa anhidridom maleinske kiseline, kao kompatibilizera između polipropilena i vlakana konoplje (dodaje se smeši polipropilena i vlakana pre ekstruzije), daje dobru adheziju između vlakana i polimera, tim pre što u toku prerade visoka temperatura i pritisak pospešuju uspostavljanje kovalentnih veza između hidroksilnih grupa vlakna i anhidrida maleinske kiseline [163].

U novije vreme se za aktivaciju površine vlakana konoplje i poboljšanje sorpcionih karakteristika, sve više koristi i obrada plazmom. U literaturnom izvoru [217] dokazano je da se ovim tretmanom menja hemijski sastav vlakana konoplje, u smeru smanjenja odrvenjene komponente (lignina). Treba naglasiti da pri tome ne dolazi ni do kakve promene prekidne jačine vlakna, stepena polimerizovanja makromolekula celuloze, niti do destrukcije istog, što je dokazano istom vrednošću bakrovog broja pre i posle obrade plazmom. Sa druge strane, sadržaj vlage je povećan skoro dva puta, kapilarnost za oko šest puta, a vreme kvašenja vlakana obrađenih plazmom je smanjeno za 350 puta.



## *1.6 Postupci modifikovanja vlakana konoplje*

---

Obzirom na pozitivna svojstva vlakana konoplje, kao i na razvoj nauke i tehnologije koji će pored postojećih postupaka modifikovanja, u bližoj budućnosti razviti i neke nove, može se očekivati sve šira perspektiva u korišćenju ovih vlakana za različite svrhe namene.

## 2. Materijal i metode

### 2.1 Materijal

- Močeno vijano dugačko kudeljno vlakno (domaće, B. Brestovac)
- Apsolutni etanol, p.a.  $C_2H_5OH$  99,5 %,  $M=46,07$  g/mol "NRK inženjering", Beograd
- Benzol, p.a.  $C_6H_6$ ,  $M=78,11$  g/mol "Laphoma", Skopje
- Amonijum-oksalat, p.a.  $(NH_4)_2C_2H_4$ ,  $M=142,11$  g/mol "Veb Laborchemie Apolda", Nemačka
- Natrijum-hlorit, p.a.  $NaClO_2$ ,  $M=90,44$  g/mol "BASF", Nemačka;
- Natrijum-hidroksid,  $NaOH$  99 %,  $M=40,00$  g/mol, d.d. "Zorka Pharma", Šabac;
- Fenolftalein indikator,  $C_2H_{14}O_4$ ,  $M=318,33$  g/mol, "Kemika", Zagreb;
- Sumporna kiselina, p.a.  $H_2SO_4$  95-97 %,  $M=98,08$  g/mol, "Euro Hemija", Beograd;
- Natrijum-karbonat bezvodni, p.a.  $Na_2CO_3$  99,5 %,  $M=105,99$  g/mol, "Alkaloid", Skopje;
- Piridin, p.a.  $C_5H_5N$  99,5 %,  $M=79,10$  g/mol (1 l = 0,98 kg), "E. Merck Dermstadt", Nemačka;
- Sirćetna kiselina, p.a.  $CH_3COOH$  99,5 %,  $M=60,05$  g/mol, "Fluka AG", Švajcarska;
- Bakar-sulfat  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $M=249,68$  g/mol, d.d. "Zorka Pharma", Šabac);
- Senjetova so (kalijum-natrijum-tartarat)  $C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$ ,  $M=282,23$  g/mol, "Arachem", Beograd;
- Gvožđe-(III)-sulfat  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $M=399,86$  g/mol, "Laphoma", Skopje;
- Kalijum-permanganat  $KMnO_4$ ,  $M=158,04$  g/mol, "Kemika", Zagreb;
- Jod  $I_2$ ,  $M=153,80$  g/mol, "Fluka AG", Švajcarska;
- Kalijum-jodid  $KI$ ,  $M=166,01$  g/mol, "Alkaloid", Skopje;
- Natrijum-sulfat  $Na_2SO_4$ ,  $M=142,04$  g/mol, d.d. "Zorka Pharma", Šabac;
- Natrijum-tiosulfat  $Na_2S_2O_3$ ,  $M=248,18$  g/mol, "Kemika", Zagreb;
- Natrijum-bikarbonat  $NaHCO_2$ ,  $M=84,00$  g/mol, "Kemika", Zagreb;

## 2.1 Materijal

---

- **Eozin**, M=691,88 g/mol, "Fluka AG", Švajcarska;
- **Uljana boja**, "ACMI", Engleska;
- **Transformatorsko ulje (artikal 9210)**, "Jugopetrol", Srbija;
- **Kadmijum-nitrat**  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , M=308,49 g/mol, "Laphoma", Skopje;
- **Olovo-nitrat**  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , M=331,20 g/mol, "Acros", USA;
- **Cink-acetat**  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , M=219,50 g/mol, "Acros", USA.

U daljem tekstu, zbog jednostavnosti, za Močeno vijano dugačko kudeljno vlakno (domaće, B. Brestovac), biće korišćena oznaka **K-3**.

Uzorci dobijeni sukcesivnim uklanjanjem komponenata koje ulaze u hemijski sastav polaznih vlakana konoplje (K-3), u daljem tekstu biće prikazani kao:

- uzorak K-3 (polazno vlakno)
- uzorak K-31 (nakon uklanjanja supstanci rastvornih u vodi),
- uzorak K-32 (nakon uklanjanja masti i voskova),
- uzorak K-33 (nakon uklanjanja pektina),
- uzorak K-34 (nakon uklanjanja lignina),
- uzorak K-35 (nakon uklanjanja hemiceluloza).

## 2.2 Metode ispitivanja

### 2.2.1 Dovođenje uzoraka u standardno stanje

Određivanju hemijskog sastava polaznih uzoraka i njihovih fizičkih karakteristika, prethodi dovođenje uzoraka i epruveta u standardno stanje. Uzorci i epruvete su dovedeni u standardno stanje prema SRPS F.S0.100.

### 2.2.2 Određivanje sadržaja primesa i nečistoća u polaznim uzorcima vlakana konoplje

S obzirom na to da vlakna konoplje pripadaju grupi prirodnih vlakana koja su okarakterisana visokim sadržajem primesa i nečistoća, to je potrebno pre određivanja sadržaja pojedinih komponenti u polaznim uzorcima ovih vlakana, odstraniti sve primese i nečistoće, a uz to odrediti i njihov sadržaj.

Sadržaj primesa i nečistoća određuje se prema SRPS F.S2.502. Uz sadržaj kratkih vlakana i gnezda, pozdera i prašine određen je i sadržaj dugih vlakana u polaznim uzorcima u odnosu na njihovu početnu masu.

### 2.2.3 Određivanje sadržaja vlage u vlaknima konoplje

Određivanje faktičke vlažnosti vlakana može se vršiti direktnim i indirektnim metodama. U direktne metode spadaju: gravimetrijske, destilacione i ekstrakcione metode, a u indirektne električne metode.

U ovom radu je, kao veoma važan podatak za izračunavanje sadržaja pojedinih komponenti u polaznim i modifikovanim uzorcima, određen sadržaj vlage gravimetrijskom metodom definisanom standardom SRPS. F. S3. 101. Gravimetrijske metode se sastoje u sušenju materijala u specijalnim uređajima-kondicionir aparatima ili laboratorijskim sušnicama i merenju mase materijala pre sušenja, posle sušenja do konstantne mase i izračunavanju sadržaja vlage. Izračunavanje sadržaja vlage ( $w$ ), određene po gravimetrijskoj metodi, vrši se pomoću jednačine (2):

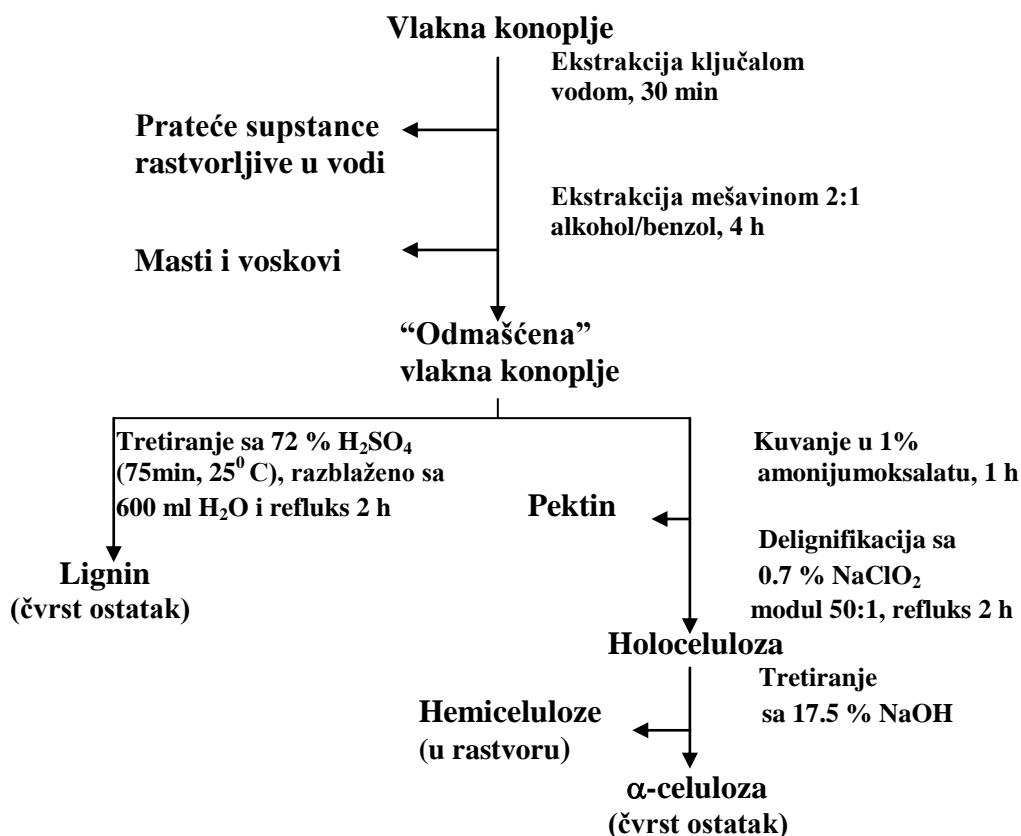
$$w = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100[\%] \quad (2)$$

gde je:  $m_p$ -masa uzorka pre sušenja, g;

$m_k$ -masa uzorka posle sušenja do konstantne mase, g.

### 2.2.4 Određivanje hemijskog sastava vlakana konoplje

Određivanje hemijskog sastava vlakana konoplje vršeno je prema šemi (slika 2.1.) koju su dali Soutar i Bryden [218], za vlakna iz like.



**Slika 2.1.** Šema za određivanje hemijskog sastava vlakana konoplje

Sam postupak se zasniva na stupnjevitom otklanjanju jedne po jedne komponente, iz vlakana konoplje. Sadržaj svake komponente određivan je kao srednja vrednost rezultata ispitivanja za tri probe.

**Prateće supstance rastvorljive u vodi** se uklanjaju iz uzorka K-3 putem ekstrakcije ključalom vodom, u vremenskom intervalu od 30 minuta, u Soxhlet-ovom aparatu. Sadržaj pratećih supstanci rastvorljivih u vodi (*PS*) u uzorku K-3, izračunava se iz razlike u masi pre i posle uklanjanja supstanci rastvorljivih u vodi, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu, prema jednačini (3):

$$PS = \frac{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) - m_k \cdot \left(1 - \frac{w_k}{100}\right)}{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right)} \cdot 100[\%] \quad (3)$$

gde je:  $m_p$ -masa uzorka K-3, g;

$m_k$ -masa suvog uzorka K-31, g;

$w_p$ -sadržaj vlage u uzorku K-3, %;

$w_k$ -sadržaj vlage u uzorku K-31, %.

**Masti i voskovi** (*MV*) se uklanjaju iz uzorka K-31 putem ekstrakcije mešavinom 2:1 etanol/benzol, u vremenu od 4 časa, za koje se izvrši 6 prolaza rastvarača kroz Soxhlet-ov aparat. Nakon ekstrakcije uzorci se ispiraju u etanolu. Sadržaj masti i voskova (*MV*) u uzorku K-3 izračunava se iz razlike u masi pre i posle uklanjanja masti i voskova, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu, prema jednačini (4):

$$MV = \frac{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) - m_k \cdot \left(1 - \frac{w_k}{100}\right)}{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) \cdot \left(1 + \frac{PS}{100}\right)} \cdot 100[\%] \quad (4)$$

gde je:  $m_p$ -masa suvog uzorka K-31, g;

$m_k$ -masa suvog uzorka K-32, g;

$w_p$ -sadržaj vlage u uzorku K-31, %;

$w_k$ -sadržaj vlage u uzorku K-32, %;

*PS*-sadržaj supstanci rastvornih u vodi, %.

**Pektini** se otklanjaju postupkom kuvanja uzorka K-32 u 1 % amonijumoksalatu u vremenu od 1 časa. Sadržaj pektina ( $P$ ) u uzorku K-3 izračunava se iz razlike u masi pre i posle uklanjanja pektina, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu, prema jednačini (5):

$$P = \frac{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) - m_k \cdot \left(1 - \frac{w_k}{100}\right)}{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) \cdot \left(1 + \frac{PS}{100} + \frac{MV}{100}\right)} \cdot 100[\%] \quad (5)$$

gde je:  $m_p$ -masa suvog uzorka K-32, g;

$m_k$ -masa suvog uzorka K-33, g;

$w_p$ -sadržaj vlage u uzorku K-32, %;

$w_k$ -sadržaj vlage u uzorku K-33, %;

$PS$ -sadržaj supstanci rastvornih u vodi, %;

$MV$ -sadržaj masti i voskova, %.

**Lignin** se uklanja delignifikacijom uzorka K-33, pomoću 0.7 %  $\text{NaClO}_2$ , uz odnos kupatila 1:50 i refluks 2 časa. pH vrednost sredine je oko 4, a doteruje se sa sirćetnom kiselinom. Uzorci se nakon obrade filtriraju, ispiraju sa 750 ml destilovane vode, potom sa 250 ml 2 %  $\text{NaHSO}_3$ , a na kraju i sa 1000 ml destilovane vode. Nakon toga uzorci se suše na temperaturi od  $105^\circ\text{C}$ , kondicioniraju i mere. Nakon uklanjanja lignina u uzorku K-34 vlakana konoplje zaostaje holoceluloza, koju čine hemiceluloze i alfa celuloza. Sadržaj lignina ( $L$ ) u uzorku K-3 izračunava se iz razlike u masi pre i posle uklanjanja lignina, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu, prema jednačini (6):

$$L = \frac{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) - m_k \cdot \left(1 - \frac{w_k}{100}\right)}{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) \cdot \left(1 + \frac{PS}{100} + \frac{MV}{100} + \frac{P}{100}\right)} \cdot 100[\%] \quad (6)$$

## 2.2 Metode ispitivanja

---

gde je:  $m_p$ -masa suvog uzorka K-33, g;

$m_k$ -masa suvog uzorka K-34, g;

$w_p$ -sadržaj vlage u uzorku K-33, %;

$w_k$ -sadržaj vlage u uzorku K-34, %;

$PS$ -sadržaj supstanci rastvornih u vodi, %;

$MV$ -sadržaj masti i voskova, %;

$P$ -sadržaj pektina, %.

**Hemiceluloze** se uklanjaju iz uzorka K-34, tako što se na 3 g holoceluloze (K-34) 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 ( $HC$ ) u uzorku K-3 izračunava se iz razlike u masi pre i posle uklanjanja hemiceluloza, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu, prema jednačini (7):

$$HC = \frac{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) - m_k \cdot \left(1 - \frac{w_k}{100}\right)}{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) \cdot \left(1 + \frac{PS}{100} + \frac{MV}{100} + \frac{P}{100} + \frac{L}{100}\right)} \cdot 100[\%] \quad (7)$$

gde je:  $m_p$ -masa suvog uzorka K-34, g;

$m_k$ -masa suvog uzorka K-35, g;

$w_p$ -sadržaj vlage u uzorku K-34, %;

$w_k$ -sadržaj vlage u uzorku K-35, %;

$PS$ -sadržaj supstanci rastvornih u vodi, %;

$MV$ -sadržaj masti i voskova, %;

$P$ -sadržaj pektina, %

$L$ -sadržaj lignina, %.



**Alfa celuloza** predstavlja čvrst ostatak dobijen nakon uklanjanja hemiceluloza iz uzorka K-34. Sadržaj alfa celuloze u uzorku K-3 se dobija oduzimanjem sume procentnog sadržaja svih prethodno uklonjenih komponenata iz uzorka K-3 od 100 %.

Treba napomenuti da se lignin može ukloniti iz vlakana i nakon uklanjanja pratećih supstanci rastvorljivih u vodi i masti i voskova, tako što se uzorak K-32 obrađuje 72 %  $H_2SO_4$  u kojoj odležava 75 minuta na temperaturi od  $25^{\circ}C$ . 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 lignina u toku 2 časa. U tom slučaju sadržaj lignina u uzorku K-3 bi se mogao izračunati iz razlike u masi uzorka K-32 pre i posle uklanjanja lignina, preračunavanjem na procentni sadržaj u odnosu na početnu masu.

### 2.2.5 Određivanje gubitka mase u toku modifikovanja vlakana konoplje

Prilikom hemijskog modifikovanja vlakana konoplje dolazi do promene u njihovom hemijskom sastavu. Promena hemijskog sastava, nastala tokom hemijskog modifikovanja, uslovljena je smanjenjem sadržaja pojedinih komponenata u modifikovanim vlaknima konoplje u odnosu na polazna vlakna, što se izražava preko gubitka mase. Gubitak mase ( $GM$ ) nastao u toku modifikovanja vlakana konoplje izračunava se pomoću jednačine (8):

$$GM = \frac{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right) - m_k \cdot \left(1 - \frac{w_k}{100}\right)}{m_p \cdot \left(1 - \frac{w_p}{100}\right)} \cdot 100[\%] \quad (8)$$

gde je:  $m_p$ -masa polaznih vlakana K-3, g;

$m_k$ -masa suvog uzorka dobijenog nakon hemijskog modifikovanja, g;

$w_p$ -sadržaj vlage u uzorku polaznih vlakana K-3, %;

$w_k$ -sadržaj vlage u uzorku dobijenom nakon hemijskog modifikovanja, %.

### 2.2.6 Određivanje bakrovog broja celuloze u vlaknima konoplje

Određivanje bakrovog broja izvodi se prema standardu SRPS H.N8.132. Ovaj standard propisuje metodu određivanja bakrovog broja, kao važnog pokazatelja i merila redukcionih sposobnosti celuloze. Metoda se zasniva na redukcionoj moći celuloze da u alkalnoj sredini redukuje dvovalentni i jednovalentni bakar. Redukciona moć celuloze određuje se masom dobijenog bakar-(I)-oksida (kuprooksida), a izražava se masom bakra koja se staloži pomoću 100 g celuloze, pod tačno određenim analitičkim uslovima. Bakrov broj se izračunava pomoću jednačine (9):

$$\text{Bakrov broj} = \frac{a \cdot 0,00636 \cdot 10^4}{g \cdot b} \quad (9)$$

gde je:  $a$ -zapremina 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  upotrebljena za titraciju, ml;

$g$ -masa uzorka celuloze, g;

$b$ -sadržaj suve materije, %;

0,00636-faktor kojim se izražava odnos između titracionog 0,02 M rastvora  $\text{KMnO}_4$  i bakra (1 ml 0,02 M, rastvora  $\text{KMnO}_4$  odgovara 0,00636 g Cu).

### 2.2.7 Određivanje jodnog broja celuloze u vlaknima konoplje

Određivanje jodnog broja vrši se preko metode koja se zasniva na utvrđivanju količine sorbovanog joda od strane amorfnih područja u vlaknu konoplje. Količina sorbovanog joda od strane vlakna konoplje određuje se indirektno, tj. titracijom joda zaostalog u rastvoru sa 0,01 M rastvorom natrijum-tiosulfata. Masa sorbovanog joda u mg, po jednom gramu uzorka izračunava se pomoću jednačine (10):

$$\text{mg I}_2/\text{g uzorka} = \frac{(a - b) \cdot 2,04 \cdot 2,54}{0,3} \quad (10)$$

gde je:  $a$ -zapremina 0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  upotrebljenog za slepu probu, ml;

$b$ -zapremina 0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utrošenog za analizu, ml.

### 2.2.8 Određivanje kinetike bubrenja vlakana konoplje

S obzirom da se bubrenje najčešće iskazuje kao poprečno bubrenje, kinetika bubrenja je određena merenjem prečnika vlakana pre ( $d_p$ ) i posle ( $d_t$ ) bubrenja u destilovanoj vodi, u zadatim vremenskim intervalima (5, 10, 15, 20, 30 i 60 min.). Merenje prečnika vlakana konoplje vršeno je sa mikroskopom ERGAVAL (CARL ZEISS-JENA), opremljenim okularnim mikrometrom. Stepen bubrenja ( $SB$ ) se izračunava pomoću jednačine (11):

$$SB = \frac{d_p - d_t}{d_p} \cdot 100[\%] \quad (11)$$

gde je:  $d_p$ -početna vrednost prečnika vlakna,  $\mu\text{m}$ ;

$d_t$ -vrednost prečnika vlakna nakon bubrenja u destilovanoj vodi posle određenog vremenskog perioda (5, 10, 15, 20, 30, 60 minuta),  $\mu\text{m}$ .

Merenje prečnika vlakna, vršeno je na tri mesta po jednom vlaknu, pri čemu je svaka pločica na sebi imala po pet vlakana. Pri određivanju stepena bubrenja vršeno je 45 merenja prečnika vlakna po jednom polaznom uzorku, odnosno 30 merenja prečnika vlakna po svakoj vrsti modifikovanog uzorka.

### 2.2.9 Određivanje sposobnosti zadržavanja vode u vlaknima konoplje

Sorpciona svojstva vlakana mogu se okarakterisati i sposobnošću zadržavanja vode. Sposobnost zadržavanja vode predstavlja količinu vode koju zadržava materijal posle potapanja u vodu u toku određenog vremena, i udaljavanja viška vode ili između dva lista filter hartije ili centrifugiranjem u centrifugi u toku određenog vremena, sa određenim brojem obrtaja.

Određivanje sposobnosti zadržavanja vode centrifugiranjem nakvašenog uzorka vlakana vrši se tako što se šest uzoraka od oko 0,1 g vlakana izmerenih sa tačnošću 0,0001 g potope u destilovanu vodu u toku jednog časa, na sobnoj temperaturi. Posle toga vlakna se prebace u kivete sa korpicama i centrifugiraju u toku 5 minuta, pri

brzini centrifugiranja od 5500 o/min. Zatim se vlakna ponovo mere, a količina zadržane vode izračunava se pomoću jednačine (12):

$$\text{Zadržana voda} = \frac{m_k \cdot 100}{m_s} - 100[\%] \quad (12)$$

gde je:  $m_k$ -masa vlakana posle tretiranja u vodi i centrifugiranja, g;

$m_s$ -masa suvih vlakana, g.

### 2.2.10 Određivanje sposobnosti kvašenja vlakana konoplje

Kapilarnost je ispitivana na pojedinačnim, tehničkim polaznim i hemijski modifikovanim vlaknima konoplje i na snopovima sačinjenim od istih vlakana. Snopovi vlakana konoplje su imali finoću od približno 500 tex, a oblikovani su u vidu traka sa maksimalno paralelizovanim vlaknima. Trake su imale širinu od 0,5 cm, a dužine vlakana i traka su bile iste i iznosile su 30 cm. U ovom radu kapilarnost je ispitivana pomoću dva različita sredstva za kvašenje i to: 0,1 % vodenog rastvora eozina i transformatorskog ulja obojenog uljanom bojom. Ova dva sredstva korišćena su zbog njihovog različitog ponašanja prema vlaknima konoplje i različitih fenomena prenosa mase, kojima se potpunije mogu objasniti pojedine karakteristike vlakana konoplje. U tom smislu treba napomenuti da transformatorsko ulje nema afinitet prema vlaknima konoplje, pa se penjanje tečnosti u tom slučaju javlja samo usled kapilarnog efekta prouzrokovanog površinskom mikroporoznošću vlakana. Sa druge strane, vodeni rastvor 0,1 % eozina ima daleko veći afinitet prema celuloznim vlaknima, što uslovljava pojavu kombinovanog efekta, pri čemu tokom penjanja tečnosti dolazi do kapilarnog efekta i sorpcije vodenog rastvora boje u vlaknima konoplje.

Aparatura za određivanje kapilarnosti sastoji se iz 10 staklenih epruveta, poređanih jedna pored druge, u koje se metalnom šipkom unose uzorci. Uzorci, tehnička vlakna konoplje i snopovi vlakana konoplje, postavljeni su u vertikalni položaj sa donjim krajem uronjenim u 0,1 % vodeni rastvor eozina u jednom slučaju i u transformatorsko ulje obojeno uljanom bojom u drugom slučaju. Staklene epruvete omogućavaju da se održi nepromenjena vazдушna atmosfera oko ispitivanog uzorka.

## 2.2 Metode ispitivanja

---

Pomoću crvene boje, koja potiče od rastvora eozina i obojenog transformatorskog ulja, dobro se uočava visina okvašenosti vlakana, koja se lako očitava pomoću lenjira, montiranog duž svakog vlakna i snopa vlakana. Visina okvašenosti vlakana se očitava u vremenskim intervalima od 10 sekundi u prvom minutu, zatim na svakih 60 sekundi u sledećih 9 minuta i na svakih 5 ili 10 minuta do momenta kada se utvrdi da je tečnost tokom kvašenja dostigla maksimalnu (ravnotežnu) visinu. Vrednosti merenja podrazumevaju mogućnost greške od  $\pm 1$  mm.

Karakteristične veličine koje se mogu dobiti na osnovu eksperimentalnih rezultata za visinu penjanja tečnosti ( $h$ ) u određenim vremenskim periodima ( $t$ ), kao i maksimalne visine koju tečnost dostigne tokom kvašenja ( $h_{eq}$ ), dobijaju se određivanjem nagiba krivih sa grafika konstruisanih na osnovu jednačina (13)  $h = f(t)$  i (14)  $H = f(t)$  i izračunavanjem pomoću jednačine (15):

$$h^2 = D \cdot t \quad (13)$$

gde je:  $D$ -koeficijent kapilarne difuzije,  $\text{mm}^2/\text{s}$ .

$$H = C \cdot t \quad (14)$$

gde je:  $H$ -veličina koja se određuje kao  $h_{eq} \cdot \ln \frac{h_{eq}}{(h_{eq} - h)} - h$ , mm;

$C$ -koeficijent koji zavisi samo od veličine kapilara u vlaknima i prirode tečnosti,  $\text{mm}/\text{s}$ .

$$R = \frac{\cos \theta}{\cos \theta_{eq}} = \frac{D}{2 \cdot C \cdot h_{eq}} \quad (15)$$

gde je:  $R$ -koeficijent koji pokazuje opravdanost aproksimacije  $\theta = \theta_{eq}$ ,

$\theta$ - ugao kontakta tečnosti na čvrstom materijalu,  $^\circ$ ,

$\theta_{eq}$ - ravnotežni statički kontaktni ugao kvašenja,  $^\circ$ .

### 2.2.11 Postupak sorpcije jona teških metala ( $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ i $\text{Zn}^{2+}$ ) kratkim i zamršenim vlaknima konoplje

Sorpcija jona teških metala  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , vršena je iz vodenih rastvora  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , na sobnoj temperaturi u vremenskim intervalima od: 3, 5, 10, 15, 30, 60 i 120 minuta. Koncentracije svakog od navedenih polaznih rastvora iznosile su: 0,05 mmol/dm<sup>3</sup>, 0,10 mmol/dm<sup>3</sup> i 0,20 mmol/dm<sup>3</sup>. Uzorak vlakana konoplje mase 0,5 g, potapan je u 200 ml rastvora određenog jona definisane koncentracije, kako bi se odredila kinetika sorpcije i ravnotežni sorpcioni kapacitet. Obzirom na to da se u realnim uslovima joni teških metala u otpadnim vodama uglavnom nalaze u smeši, u drugom koraku je pod istim uslovima uzorcima vlakana konoplje vršena sorpcija jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , iz vodenih rastvora u kojima su se oni nalazili u smeši iste polazne koncentracije. Pri tome je ispitana kinetika sorpcije, ravnotežni sorpcioni kapacitet i konkurentnost jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  u odnosu na svaki uzorak vlakana konoplje. Svi vodeni rastvori jona teških metala imali su pH vrednost od 5,5.

Sorpcioni kapacitet vlakana konoplje u odnosu na jone teških metala ( $q$ , mmol/g) određen je kao razlika između polazne koncentracije jona teških metala u vodenom rastvoru ( $c_0$ , mmol/dm<sup>3</sup>) i krajnje koncentracije jona teških metala u vodenom rastvoru nakon definisanog vremena sorpcije ( $c_t$ , mmol/dm<sup>3</sup>), što je prikazano jednačinom (16). Za određivanje koncentracije katjona teških metala u vodenim rastvorima, korišćen je atomski apsorpcioni spektrometar – Pye Unicam SPC (Pye Unicam, Ltd., UK).

$$q = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \text{ [mmol/g]} \quad (16)$$

U jednačini (16)  $V$  predstavlja zapreminu rastvora (dm<sup>3</sup>) i  $m$  je masa sorbenta–vlakana konoplje (g). Sorpciona efikasnost ( $SE$ , %) izražena je kao odnos krajnje koncentracije katjona teških metala u rastvoru nakon tačno definisanog vremena sorpcije ( $c_t$ , mmol/dm<sup>3</sup>) i polazne koncentracije katjona teških metala u vodenom rastvoru ( $c_0$ , mmol/dm<sup>3</sup>), a prikazana je pomoću jednačine (17):

$$SE = \frac{c_t}{c_0} \cdot 100[\%] \quad (17)$$

Nakon sorpcije katjona teških metala, ispitana je i kinetika njihove desorpcije sa vlakana kojima su prethodno sorbovani pojedinačni joni iz rastvora koncentracija 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>, u destilovanoj vodi pri pH vrednosti od 5,5, na sobnoj temperaturi.

### 2.2.12 Određivanje gustine vlakana konoplje

Gustina vlakana se određuje, kao i kod ostalih čvrstih tela pomoću piknometra, hidrostatičke vage, gasno-zapreminskog i flotacionog postupka. U ovom radu, za određivanje gustine vlakana konoplje korišćena je piknometarska metoda.

Piknometarska metoda se zasniva na određivanju zapremine vlakana na osnovu poznate zapremine piknometra i gustine tečnosti kojom se piknometar puni. Gustina vlakana konoplje se određuje pomoću jednačine (18):

$$\rho = \frac{m_1}{V_1} = \frac{m_1 \cdot \rho_0}{m_1 + m_2 - m_3} \quad (18)$$

gde je:  $m_1$ -masa vlakana konoplje u vazduhu, g;

$m_2$ -masa piknometra napunjenog tečnošću gustine  $\rho_0$ , g;

$m_3$ -masa piknometra sa vlaknima konoplje i tečnošću gustine  $\rho_0$ , napunjenog do iste zapremine kao pri merenju  $m_2$ , g;

$V_1$ -zapremina ispitivanog materijala, cm<sup>3</sup>.

### 2.2.13 Određivanje finoće vlakana konoplje

Određivanje finoće (titra) tekstilnih vlakana vršeno je po metodi definisanoj standardom 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.

### 2.2.14 Određivanje gipkosti vlakana konoplje

Gipkost vlakana konoplje ispitivana je na uređaju marke AVK-Budapest, prema metodi predloženoj u [219].

Uzorak za ispitivanje gipkosti vlakana formira se iz 30 rukoveti (povesma) uzetih iz partije češljane konoplje. Za ispitivanje gipkosti odabira se uzorak od 3-4 g, homogenizuje i na taj način priprema reprezentativan uzorak. Od ovako pripremljenih vlakana se odseca uzorak dužine 27 cm i širine 1 cm. Ovakav snop se iščešlja retkim grebenom, radi paralelizovanja dugačkih vlakana i odvajanja kratkih vlakana (kućine) i potom se uzorak izmeri dovodeći masu do 0,42 g. Odmerena epruveta se postavi u umetak od hartije i ostavlja u toku 6-8 časova u posebnu kasetu da bi se vlakna stabilizovala u ispravljenom stanju. Nakon toga epruvete vlakana se u horizontalnom i ispruženom položaju postavljaju na nosače i tačno na sredini njihove dužine fiksiraju klemama, uređaja za određivanje gipkosti. Kada se nosači spuste, središte epruveta vlakana ostaje fiksirano, a krajevi sa leve i desne strane usled sopstvene mase i sile zemljine teže padaju na dole. Pošto je sa leve i desne strane postavljena milimetarska skala, pomoću nje se može izmeriti koliko su krajevi vlakana spuštene u odnosu na početni horizontalni položaj, čime je ujedno određena i gipkost ispitivanog uzorka.

### 2.2.15 Određivanje prekidnih karakteristika na pojedinačnim vlaknima konoplje

Određivanje prekidne sile i prekidnog izduženja pojedinačnih vlakana konoplje vrši se metodom propisanom standardom SRPS F.S2.213.

Za ovo ispitivanje korišćen je dinamometar marke AVK-Budapest, sa vertikalnim položajem klema, od kojih je samo donja klema pokretna. Merenja su vršena na tehničkom vlaknu konoplje pri rastojanju klema dinamometra od 10 cm. S obzirom na to da se radi o vlaknima konoplje koja su odrvenjena, krta i veoma neravnomerna to je bilo potrebno izvršiti veliki broj merenja, u pokušaju da se smanji visok koeficijent



varijacije dobijenih rezultata. U ovom radu je vršeno do 200 merenja, po uzorku iste vrste, na pojedinačnom tehničkom vlaknu konoplje.

### 2.2.16 Određivanje prekidnih karakteristika snopa vlakana konoplje

Tehničko vlakno konoplje je okarakterisano visokim stepenom neravnomernosti. S obzirom na to čak i pri veoma velikom broju merenja prekidne sile i prekidnog izduženja, merenih na pojedinačnim tehničkim vlaknima konoplje, vrednost koeficijenta varijacije tako dobijenih rezultata je i dalje veoma visoka. Na osnovu toga, bilo je izvesno suočavanje sa nedostatkom odgovarajuće standardizovane metode za određivanje prekidnih karakteristika, ne samo vlakana konoplje, nego i ostalih vlakana iz like. U tom smeru, pristupilo se upotrebi metode razvijene na Katedri za tekstilno inženjerstvo TMF-a u Beogradu [13, 220] za određivanje prekidne sile, na tačno definisanom snopu vlakana konoplje, pri uslovima koji se mogu jednostavno reprodukovati, a metoda standardizovati za redovnu upotrebu u kontroli kvaliteta vlakana konoplje.

Imajući u vidu uticaje uslova merenja (finoća snopa i rastojanje između klema dinamometra) na vrednosti prekidnih karakteristika vlakana konoplje, isto bi važno i za ostala vlakna iz like, a u želji da se dobiju dovoljno reprezentativni pokazatelji ovih svojstava, prekidne karakteristike su određivane na definisanom snopu vlakana pri različitim rastojanjima klema dinamometra. Ekstrapolacijom tako dobijenih rezultata za prekidnu silu, određena je vrednost prekidnih karakteristika snopa vlakana konoplje “nulte dužine”.

Od pošiljke vlakana konoplje određene vrste, prema standardu SRPS F.S0.100 se formiraju reprezentativni uzorci. Zatim se vrši iščešljavanje vlakana u ovim uzorcima, i od njih se formira po 20 epruveta, tj. snopova finoća približno 1000 tex i 500 tex. Nakon paralelizovanja, vlakna u snopu su u vertikalnom položaju pričvršćena između klema dinamometra “Tex Test-Switzerland”, čija su početna rastojanja podešavana na 5, 10, 15 i 20 cm. Gornja klema je nepokretna, dok donja klema svojim horizontalnim pomeranjem naniže brzinom od 150 mm/min, vrši istezanje snopa vlakana u pravcu njihove dužine, do prekida.

## 2.2 Metode ispitivanja

---

Pri radu sa dinamometrom potrebno je voditi računa da ne dođe do prekida snopa vlakana u klemi ili bilizu nje, jer je rezultat dobijen pri takvom prekidu neregularan i iz tog razloga se odbacuje.

Specifična prekidna sila, tzv. prekidna jačina, izračunava se iz odnosa prekidne sile i finoće snopa vlakana, a izražava se u cN/tex.

Nakon određivanja prekidnih karakteristika, pri tačno propisanim uslovima merenja, moguće je grafički prikazati linearnu zavisnost prekidne jačine (cN/tex) od rastojanja klema dinamometra (cm). Grafičkom ekstrapolacijom (moguća je i računaska ekstrapolacija) rezultata merenja određuje se vrednost prekidne jačine tačno definisanog snopa vlakana konoplje “nulte dužine” (vrednost prekidne jačine snopa vlakana konoplje pri “nultom rastojanju klema dinamometra”).

Uspešnost ove metode potvrđuje činjenica da se vrednosti prekidne jačine određene ovom metodom poklapaju, u dozvoljenim granicama greške, sa vrednostima prekidne jačine određene merenjem pojedinačnih tehničkih vlakana konoplje.

### 2.2.17 Određivanje ugla gužvanja vlakana konoplje

Od jednocikličnih karakteristika najčešće se određuje ugao gužvanja, kao pokazatelj otpornosti na savijanje i promene oblika tekstilnog materijala. Ugao gužvanja može se određivati na traci vlakana (u ovom radu je kao supstrat uzeta traka vlakana dužine 15,0 cm i mase od približno 0,2 g), U tom smislu epruveta se savije, optereti (tegom od 1 kg) u toku određenog vremena (60 min.), a zatim rastereti.

Na osnovu izmerenih vrednosti uglova za vremena od 5 i 60 minuta posle rasterećenja (SRPS F. S2. 018), određuje se ugao elastičnog otkoka (oporavka) koji nastaje odmah posle rasterećenja ispitivanog uzorka (posle 1/100 minuta), pomoću jednačine (19):

$$\log \alpha_0 = \log \alpha_{60} - 3,5 \log \frac{\alpha_{60}}{\alpha_5} \quad (19)$$

## 2.2 Metode ispitivanja

gde je:  $\alpha_5$ -ugao ispravljanja posle 5 minuta,  $^{\circ}$ ;

$\alpha_{60}$ -ugao ispravljanja posle 60 minuta,  $^{\circ}$ ;

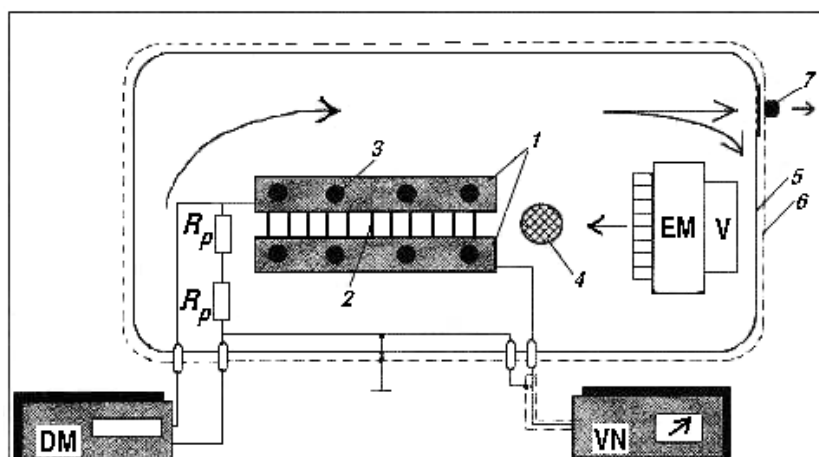
$\alpha_0$ -ugao skoka (ugao trenutnog elastičnog ispravljanja),  $^{\circ}$ .

Na osnovu vrednosti ugla skoka ( $\alpha_0$ ) i ugla gužvanja 60 minuta posle rasterećenja ( $\alpha_{60}$ ), moguće je odrediti i kvalitetni broj ( $k$ ), koji karakteriše sposobnost ispravljanja vlakana posle gužvanja i izražava se u odnosu na idealni slučaj 100 % trenutnog ispravljanja, prema jednačini (20):

$$k = \frac{\alpha_0 \cdot \alpha_{60}}{324} [\%] \quad (20)$$

### 2.2.18 Određivanje električne otpornosti vlakana konoplje

Određivanje električne otpornosti vlakana realizovano je na aparaturi konstruisanoj na Katedri za tekstilno inženjerstvo TMF-a u Beogradu [221]. Šema korišćene aparature, prilagođene određivanju električne otpornosti vlakana naponskom metodom, prikazana je na slici 2.2.



**Slika 2.2.** Šema aparature za merenje električne otpornosti vlakana

Uzorci paralelnog snopa vlakana (2) finoće 1000 tex, čija se otpornost određuje, postavljaju se između elektroda (1) u obliku pločica koje su presvučene srebrom i fiksiraju zavrtnjima (3). Srebrne elektrode su odabrane zbog stabilnosti njihove otpornosti – naime poznato je da oksid srebra ima približno istu otpornost kao i metalno srebro. Elektrode, koje se nalaze na rastojanju 1 cm, smeštene su u

## 2.2 Metode ispitivanja

transparentnoj komori (5) obloženoj metalnom mrežom (6) koja predstavlja adekvatnu električnu zaštitu od spoljašnjih električnih polja (Faradejev kavez). Postizanje zadate vlažnosti vazduha u komori ostvaruje se variranjem sadržaja vode u ovlaživaču (V), dok cirkulaciju vazduha u komori obezbeđuje elektromotor sa turbinskim kolom (EM). Uspostavljena temperatura i vlažnost u komori registruje se pomoću senzora digitalnog merača vlažnosti i temperature (4). Uzorci ispitivanih vlakana, merne dužine 1 cm, postavljeni između elektroda, redno su vezani sa zaštitnim otpornicima ( $R_p$ ) i izvorom visokog jednosmernog napona (VN), elektromotorne sile  $E = 1200V$ . Veza komore i prostorije u kojoj se realizuje merenje ostvaruje se preko otvora (7).

Električne otpornosti vlakana ( $R$ ) određene su primenom stacionarne naponske metode, merenjem pada napona ( $U_m$ ) na otporniku poznate otpornosti ( $2R_p$ ). Pad napona se registruje digitalnim milivoltmetrom (DM) firme "Philips" tipa PM 2528, čija je otpornost ( $R_i = 10 M\Omega$ ) daleko manja od otpornosti vlakana. Električne otpornosti vlakana određene su pomoću jednačine date u tabeli 2.1.

**Tabela 2.1.** Prikaz jednačine za određivanje električne otpornosti vlakana naponskom metodom

Jednačina za proračun otpornosti	$R_x = \frac{2R_p R_i}{2R_p + R_i} \left( \frac{E}{U_m} - 1 \right) \approx \frac{2R_p R_i}{2R_p + R_i} \cdot \frac{E}{U_m}$
Aproksimacije:	$R_x \gg R_p, R_x \gg R_i, E \gg U_m$
Podaci neophodni za određivanje otpornosti:	$R_p = 820 \text{ k}\Omega, R_i = 10 \text{ M}\Omega, E = 1200V$

### 2.2.19 Određivanje stepena beline vlakana konoplje

Stepen beline je određivan na refleksionom spektrofotometru marke Spectraflash 300 (Datacolor, SAD). Refleksija je merena u oblasti vidljivog dela spektra (talasna dužina od 400-700 nm). Izvor svetlosti je D65 (daylight 6500 K). Prilikom određivanja stepena beline, uzorak za koji se dobije kvantitativno veća vrednost merenja, ima manji stepen beline.

Stepen beline je izračunat, prema CIE jednačini (21):

$$W_{CIE} = Y + 800 \cdot (x_0 - x) + 1700 \cdot (y_0 - y) \quad (21)$$

gde su:  $Y$ –tristimulus vrednost ispitivanog uzorka u XYZ kolorimetrijskom sistemu (stepen svetline),

$x$ ,  $y$ –koordinate hromatičnosti ispitivanog uzorka u XYZ kolorimetrijskom sistemu,

$x_0$ ,  $y_0$ – koordinate ahromatske tačke za posmatrani izvor svetlosti ( $x_0=0,3138$ ,  $y_0=0,3309$ )

### 2.2.20 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Izgled površine vlakana snimljen je pomoću SEM metode. Pre snimanja uzorci su naparavani zlatom na uređaju za katodno naparavanje tipa JSM 5300, JOEL (Japan). Naparavanje je vršeno tokom 5 minuta. Snimanje površine vlakana vršeno je na SEM tipa JOEL (Japan).

## 2.3 Postupak modifikovanja vlakana konoplje vodenim rastvorom natrijum-hidroksida

Modifikovanje vlakana konoplje rastvorom 17,5 % NaOH, vršeno je na sobnoj temperaturi u pet vremenskih intervala (5, 10, 20, 30 i 45 minuta), a dobijeni uzorci su redom označeni kao: H5, H10, H20, H30 i H45. Odmerena količina vlakana konoplje od kojih su formirani snopovi vlakana, potapana su u slobodnom stanju u 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi, pri čemu je odnos zapremine kupatila iznosio 1:50. Po isteku zadatih vremenskih intervala snopovi vlakana se vade iz alkalnog rastvora, stavljaju u Bihnerov levak, ispiraju destilovanom vodom i prebacuju u rastvor 10 % sirćetne kiseline u kome stoje 10 minuta, zbog neutralisanja. Zatim se vlakna u Bihnerovom levku, ispiraju destilovanom vodom i prebacuju u rastvor 0,5 % natrijum-bikarbonata u kome stoje 10 minuta. Na kraju se vrši još jedno ispiranje vlakana destilovanom vodom, u Bihnerovom levku, do negativne reakcije na fenolftalein. Tako obrađena vlakna treba dobro iscediti i osušiti. Pre i posle procesa

modifikovanja potrebno je izmeriti masu snopova vlakana konoplje, da bi se mogao odrediti gubitak mase.

## **2.4 Postupak modifikovanja vlakana konoplje vodenim rastvorom natrijum-hlorita**

Modifikovanje vlakana konoplje rastvorom 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, vršeno je na temperaturi ključanja u četiri vremenska intervala (5, 15, 30 i 60 minuta), a dobijeni uzorci su redom označeni kao: L5, L15, L30 i L60. Odmerena količina vlakana konoplje od kojih su formirani snopovi vlakana, potapana su u slobodnom stanju u rastvor 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, a zatim su u njemu hemijski obrađena na temperaturi ključanja tokom zadatih vremenskih intervala. Pre dostizanja temperature ključanja rastvor 0,7 % NaClO<sub>2</sub> potrebno je dovesti do pH vrednosti 4, pomoću sirćetne kiseline. Pri ovoj hemijskoj obradi korišćeni su erlenmajeri sa povratnim hladnjacima, u cilju održavanja konstantne zapremine rastvora, tokom celokupnog vremena obrade. Odnos zapremine kupatila iznosio je 1:50. Nakon isteka zadatih vremenskih intervala vlakna su vađena iz rastvora natrijum-hlorita i na Bihnerovom levku ispirana destilovanom vodom, rastvorom 2 % natrijum-bikarbonata, a potom ponovo destilovanom vodom. Tako obrađena vlakna treba dobro iscediti i osušiti. Pre i posle procesa modifikovanja potrebno je izmeriti masu snopova vlakana konoplje, da bi se mogao odrediti gubitak mase.

### 3. Karakterisanje polaznih i modifikovanih vlakana konoplje (rezultati ispitivanja)

#### 3.1 Karakterisanje polaznih vlakana konoplje

##### 3.1.1 Rezultati ispitivanja kvaliteta polaznih vlakana konoplje

Obzirom na to da se radi o prirodnom vlaknu za koga je karakterističan visok sadržaj primesa i nečistoća, pre određivanja hemijskog sastava određen je sadržaj: kratkih zamršenih vlakana i gnezda, pozdera i prašine. Iz tabele 3.1. se uz sadržaj primesa i nečistoća može videti i sadržaj dugih vlakana.

**Tabela 3.1.** Sadržaj dugih vlakana (SDV), primesa i nečistoća (sadržaj kratkih i zamršenih vlakana (SKV), sadržaj pozdera i prašine (SPP) i sadržaj vlakana sa odrvenjenom komponentom (SVP)) u polaznim vlaknima konoplje

Vrsta vlakana	SDV, %	SKV, %	SPP, %	SVP, %
K-3	73,98	24,17	1,85	-

Prirodna višecelijska vlakna konoplje pored visokog sadržaja primesa i nečistoća, okarakterisana su i visokom neravnomernošću. Jedan od neposrednih pokazatelja kvaliteta polaznih vlakana konoplje je njihova finoća, čije su vrednosti prikazane u tabeli 3.2.

**Tabela 3.2.** Finoća polaznih vlakana konoplje K-3

Uzorak	Finoća, tex	cV, %
K-3	21,41	7,30

### 3.1.2 Rezultati ispitivanja hemijskog sastava i fizičko–hemijskih svojstava polaznih vlakana konoplje

Hemijski sastav polaznih vlakana konoplje, određen je prema šemi sa slike 2.1, datoj u poglavlju 2.2.4. Obzirom na to da se prema šemi sa slike 2.1, vrši postupno uklanjanje jedne po jedne komponente, nakon svake etape je odvojena određena masa uzoraka (K-31, K-32, K-33, K-34 i K-35), na kojima je prvo utvrđen sadržaj vlage. U tabeli 3.3. prikazane su vrednosti za sadržaj vlage polaznog uzorka i uzoraka dobijenih postupnim uklanjanjem jedne po jedne komponente hemijskog sastava.

**Tabela 3.3.** Sadržaj vlage u polaznim vlaknima konoplje K-3 i uzorcima vlakana konoplje K-31 – K-35

Uzorak	Sadržaj vlage, %	cV, %
K-3	8,40	7,21
K-31	8,97	7,03
K-32	8,57	7,15
K-33	8,16	6,71
K-34	7,77	6,19
K-35	8,28	4,77

U sledećem koraku, pomoću jednačina prikazanih u poglavlju 2.2.4, određene su vrednosti za sadržaj: pratećih supstanci rastvornih u vodi, masti i voskova, pektina, lignina, hemiceluloza i  $\alpha$ -celuloze. Sadržaj komponenata hemijskog sastava polaznih vlakana konoplje, prikazan je u tabeli 3.4.

**Tabela 3.4.** Hemijski sastav polaznih vlakana konoplje K-3

Vrsta vlakana	Prateće supstance rastvorne u vodi %	Masti i voskovi %	Pektini %	Lignin %	Hemiceluloze %	$\alpha$ -celuloza %
K-3	1,50	0,69	1,39	6,06	10,72	78,15



### 3.1 Karakterisanje polaznih vlakana konoplje

Na osnovu vrednosti izmerenih masa uzoraka pre i posle postupnog uklanjanja komponenata iz njihovog sastava, izračunate su vrednosti za gubitak mase nakon svake faze. Vrednosti za gubitak mase prikazane su u tabeli 3.5.

**Tabela 3.5.** Gubitak mase u uzorcima vlakana konoplje nakon svake etape uklanjanja komponenata hemijskog sastava

Uzorak	Gubitak mase, %	cV, %
K-3 – K-31	1,54	5,18
K-31 – K-32	0,64	5,71
K-32 – K-33	1,96	5,39
K-33 – K-34	4,48	4,12
K-34 – K-35	12,05	4,33

U cilju utvrđivanja promena sadržaja karbonilnih grupa u vlaknima, nakon svake etape postupnog uklanjanja komponenata hemijskog sastava, određen je bakrov broj. Bakrov broj je direktni pokazatelj redukcione moći celuloze da u alkalnoj sredini redukuje dvovalentni u jednovalentni bakar. Na osnovu vrednosti bakrovog broja za uzorke K-3 i K-31 – K-35, prikazanih u tabeli 3.6., može se utvrditi koji je uzorak tokom hemijskih tretmana pretrpeo najmanja oštećenja, u smislu oksidativne destrukcije makromolekulskih lanaca celuloze.

**Tabela 3.6.** Bakrov broj u polaznim vlaknima konoplje K-3 i uzorcima vlakana konoplje K-31 – K-35

Uzorak	Bakrov broj	cV, %
K-3	2,769	12,17
K-31	2,125	10,24
K-32	2,030	9,11
K-33	1,925	4,65
K-34	1,480	4,82
K-35	0,895	4,77

Postupnim uklanjanjem komponenata hemijskog sastava iz polaznih vlakana konoplje, očekuju se promene i u nadmolekulskoj organizovanosti njihovih strukturnih elemenata,

### 3.1 Karakterisanje polaznih vlakana konoplje

tj. u odnosu sadržaja amorfnih i kristalnih oblasti. Kao indirektni pokazatelj odnosa amorfnih i kristalnih oblasti u vlaknima konoplje, može poslužiti jodni broj. Određivanje jodnog broja, vrši se preko metode koja se zasniva na utvrđivanju količine sorbovanog joda od strane amorfnih područja u vlaknu konoplje. Rezultati dobijeni upotrebom ove metode prikazani su u tabeli 3.7.

**Tabela 3.7.** Vrednosti za sorpciju joda u polaznim vlaknima konoplje K-3 i uzorcima vlakana konoplje K-31 – K-35

Uzorak	mg I <sub>2</sub> /g vlakna	cV, %
K-3	69,09	16,28
K-31	72,52	12,11
K-32	73,12	11,97
K-33	75,93	5,52
K-34	67,42	3,25
K-35	57,62	2,86

Sa strukturnim promenama, koje se javljaju u vlaknima konoplje tokom postupnog uklanjanja jedne po jedne komponente iz njihovog hemijskog sastava, očekuju se i promene njihovih sorpcionih svojstava, koja su u ovom radu okarakterisana određivanjem stepena bubrenja i sposobnost zadržavanja vode polaznih vlakana konoplje i svih uzoraka dobijenih njihovim tretmanom prema šemi sa slike 2.1. Vrednosti za stepen bubrenja i sposobnost zadržavanja vode, respektivno su prikazani u tabelama 3.8. i 3.9.

**Tabela 3.8.** Stepen bubrenja modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uzorak	Stepen bubrenja, %						
	Vreme, min						
	0	5	10	15	20	30	60
K-3	0	30,56	35,61	35,61	35,61	35,61	35,61
K-31	0	30,49	33,73	33,73	33,73	33,73	33,73
K-32	0	30,88	33,97	33,97	33,97	33,97	33,97
K-33	0	37,68	38,51	-	-	-	-
K-34	0	67,22	-	-	-	-	-
K-35	0	72,93	-	-	-	-	-

**Napomena:** Pri merenjima datim u delovima tabele sa oznakom (-), došlo je do fibrilacije vlakana, tako da nije bilo moguće meriti promenu prečnika vlakana.

**Tabela 3.9.** Sposobnost zadržavanja vode u polaznim vlaknima konoplje K-3 i uzorcima vlakana konoplje K-31 – K-35

Uzorak	Zadržana voda, %	cV, %
K-3	59,69	9,62
K-31	42,80	7,51
K-32	36,82	7,11
K-33	46,03	6,93
K-34	61,73	4,39
K-35	78,91	2,11

### 3.1.3 Rezultati ispitivanja fizičkih svojstava polaznih vlakana konoplje

U cilju utvrđivanja fizičkih promena, koje nastaju tokom postupnog uklanjanja komponenata hemijskog sastava, za polazno vlakno i uzorke K-31 – K-34 određene su vrednosti za finoću, prekidnu jačinu, gipkost, ugao gužvanja i električnu otpornost. Na uzorku K-35 nije bilo moguće ispitati ove fizičke karakteristike, jer on sadrži izuzetno kratka pojedinačna vlakanca u čiji hemijski sastav ulazi samo  $\alpha$ -celuloza. Rezultati ovih merenja prikazani su redom u tabelama 3.10.-3.13.

Prilikom postupnog uklanjanja jedne po jedne komponente vlakana konoplje, došlo je do očekivanog razvlaknjivanja i profinjavanja tehničkog vlakna konoplje. Vrednosti za finoću, kao direktnog pokazatelja veće razvlaknjenosti uzoraka K-31 – K-34, u odnosu na polazna vlakana konoplje, prikazane su u tabeli 3.10.

**Tabela 3.10.** Finoća polaznih vlakana konoplje K-3 i uzoraka vlakana konoplje K-31 – K-34

Uzorak	Finoća, tex	cV, %
K-3	21,41	7,30
K-31	16,75	2,25
K-32	9,53	2,37
K-33	6,34	2,11
K-34	1,71	1,39

### 3.1 Karakterisanje polaznih vlakana konoplje

Strukturne promene nastale prilikom hemijskih tretmana predloženih na šemi sa slike 2.1, uticale su i na promene prekidnih karakteristika vlakana konoplje, što je ilustrovano u tabeli 3.11. Treba napomenuti da su rezultati prikazani u tabeli 3.11, dobijeni određivanjem prekidne jačine na definisanom snopu vlakana konoplje, ekstrapolacijom rezultata dobijenih pri različitim rastojanjima klema dinamometra.

**Tabela 3.11.** Prekidna jačina snopa “nulte dužine”, vlakana konoplje K-3 i uzoraka vlakana konoplje K-31 – K-34 (finoća snopa 500 tex)

Uzorak	$F_{pr}$ , cN/tex	cV, %
K-3	23,97	15,62
K-31	25,92	10,11
K-32	18,95	9,83
K-33	20,01	9,14
K-34	20,06	8,53

U daljem radu su određene vrednosti za gipkost i ugao gužvanja polaznih vlakana konoplje K-3 i uzoraka vlakana konoplje K-31 – K-34. Rezultati ovih ispitivanja respektivno su prikazani u tabelama 3.12. i 3.13.

**Tabela 3.12.** Gipkost polaznih vlakana konoplje K-3 i uzoraka vlakana konoplje K-31 – K-34

Uzorak	Gipkost vlakana merena sa leve strane skale L, cm	Gipkost vlakana merena sa desne strane skale D, cm	Gipkost, cm	cV, %
K-3	3,60	3,42	3,51	4,31
K-31	5,70	6,10	5,91	4,23
K-32	7,50	7,90	7,71	4,11
K-33	6,75	6,77	6,72	3,35
K-34	7,32	7,26	7,29	2,97

**Tabela 3.13.** Ugao gužvanja i kvalitetni broj, vlakana konoplje K-3 i uzoraka vlakana konoplje K-31 – K-34

Uzorak	$\alpha_5, ^\circ$	$\alpha_{60}, ^\circ$	$\alpha_0, ^\circ$	$k, \%$	cV, %
K-3	35,00	41,00	23,99	3,04	11,97
K-31	28,00	38,40	12,71	1,54	11,53
K-32	36,30	46,60	19,44	2,80	11,25
K-33	25,00	30,40	15,33	1,44	10,71
K-34	35,70	45,70	19,25	2,73	9,98

U ovom radu su ispitivana i elektrofizička svojstva, tj. zapreminska električna otpornost polaznih vlakana konoplje K-3 i uzoraka vlakana konoplje dobijenih nakon etapnog uklanjanja komponenata hemijskog sastava. Rezultati merenja zapreminske električne otpornosti dati su u tabeli 3.14.

**Tabela 3.14.** Zapreminska električna otpornost vlakana konoplje K-3 i uzoraka vlakana konoplje K-31 – K-34

Uzorak	Zapreminska električna otpornost $R, T\Omega$	cV, %
K-3	0,0913	19,71
K-31	0,325	17,23
K-32	0,782	17,56
K-33	0,793	15,88
K-34	1,55	14,73

### 3.1.4 Rezultati ispitivanja stepena beline polaznih vlakana konoplje

Prirodna vlakana konoplje imaju žuto-braon boju, koja je uglavnom uslovljena prisustvom odrvenjene komponente lignina u njihovom hemijskom sastavu. Uklanjanjem komponentata hemijskog sastava iz polaznih vlakana konoplje, za očekivati je da dođe do povećanja stepena beline. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u tabeli 3.15, pri čemu niže vrednosti ukazuju na veći stepen beline uzorka.

**Tabela 3.15.** Stepen beline modifikovanih vlakana konoplje K-3 i uzoraka vlakana konoplje K-31 – K-34

Uzorak	Stepen beline
K-3	63,9
K-31	59,4
K-32	54,6
K-33	62,7
K-34	5,3
K-35	7,6

## 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

### 3.2.1 Izbor postupka modifikovanja

Modifikovanje vlakana konoplje vršeno je 0,7 % NaClO<sub>2</sub> i 17,5 % NaOH, pri različitim uslovima modifikovanja, koji su dati u poglavlju 2.3 i 2.4.

Izbor postupka hemijskog modifikovanja, vršen je na osnovu vizuelne procene, hemijskog sastava, fizičko-hemijskih i fizičko-mehaničkih karakteristika, polaznih vlakana konoplje i uzoraka vlakana konoplje (K-31 – K-35) dobijenih prilikom postupnog uklanjanja jedne po jedne komponente hemijskog sastava.

Prilikom dobijanja uzoraka vlakana konoplje K-34 i K-35, javlja se najveći gubitak mase u odnosu na polazna vlakna (tabela 3.5.), što se i očekivalo obzirom na to da su u ovim uzorcima zaostale samo hemiceluloze i  $\alpha$ -celuloza. Ovi uzorci se izdvajaju i po vrednostima bakrovog broja (tabela 3.6.). U odnosu na polazna vlakna i uzorke K-31 – K-33, uzorci vlakana konoplje K-34 i K-35 imaju znatno niže vrednosti bakrovog broja, što upućuje na zaključak da su oni najverovatnije pretrpeli najmanju oksidativnu destrukciju. Međutim, za očekivati je, da je prilikom niza hemijskih tretmana i uklanjanja komponenata hemijskog sastava došlo do strukturnih promena, koje uslovljavaju i promene sorpcionih svojstava. Prema vrednostima za sorpciju joda, stepen bubrenja i sposobnost zadržavanja vode (tabele 3.7.-3.9.), uzorci vlakana konoplje K-34 i K-35, takođe se razlikuju od vlakana K-3 i K-31 – K-33. Vlakna konoplje u kojima su zaostale samo hemiceluloze i  $\alpha$ -celuloza sorbuju nešto manju količinu joda po jedinici svoje mase, što indirektno upućuje na uređeniju strukturu ovih vlakana. Veće vrednosti stepena bubrenja uzoraka K-34 i K-35, mogu se povezati sa njihovim hemijskim sastavom, obzirom na to da su hemiceluloze i  $\alpha$ -celuloza komponente sa najvećom hidrofilnošću, u poređenju sa ostalim komponentama koje ulaze u hemijski sastav vlakana konoplje. Sposobnost zadržavanja vode, jedino je za uzorke K-34 i K-35, redom veća za 3,42 % i 32,19 % u odnosu na polazno vlakno, dok su uzorci K-31 – K-33 imali oko 38,31–22,88 % niže vrednosti istog parametra kvaliteta vlakana u odnosu na polazna vlakna. Ovakve vrednosti za sposobnost zadržavanja vode najverovatnije ukazuju na povećanje broja

mikropora i mikropukotina, koje nastaju prilikom uklanjanja komponenata hemijskog sastava.

Fizičke karakteristike određene su na uzorcima polaznih vlakana i K-31 – K-34. Obzirom na to da se uzorak K-35 sastojao od čiste  $\alpha$ -celuloze u obliku izuzetno kratkih i finih vlaknaca, bilo je nemoguće odrediti njegove fizičke karakteristike. Svi uzorci dobijeni nakon postupnog uklanjanja komponenata hemijskog sastava, finiji su u odnosu na polazna vlakna. Uzorak K-34 profinjen je čak za 12 puta u odnosu na polazna vlakna. Ovaj uzorak je i pored niza prethodnih hemijskih tretmana zadržao prilično visoku vrednost prekidne jačine, koja je za samo 16,31% niža u odnosu na prekidnu jačinu polaznih vlakana konoplje. Uzorci K-31 – K-34 su daleko manje kruti u odnosu na polazna vlakna, a treba naglasiti da uz uzorak K-32 najveće vrednosti za gipkost pokazuje uzorak K-34. Ugao skoka ( $\alpha_0$ ) i kvalitetni broj ( $k$ ) uzoraka K-31 – K-34 je niži u odnosu na polazna vlakna, a najmanje promene pokazuju uzorci K-32 i K-34. Sa druge strane, uzorak K-34 pokazuje najveće vrednosti za zapreminsku električnu otpornost. Međutim te vrednosti su i dalje daleko ispod onih koje pokazuju sintetička vlakna, što polazna vlakna i uzorak vlakana konoplje K-34 svrstava u polje antistatičkih materijala. Vlakna konoplje K-34 i K-35, izdvajaju se i prema stepenu beline, jer su za oko 10 puta belja u odnosu na uzorak K-3.

U poglavlju 3.2, može se primetiti da uglavnom dolazi do pada vrednosti za koeficijent varijacije rezultata merenja hemijskih i fizičkih karakteristika uzoraka, u nizu K-3 – K-34, što upućuje na zaključak da je uzorak dobijen nakon uklanjanja lignina najhomogeniji.

Na osnovu toga, uzorci vlakana konoplje K-34 i K-35 se prema pomenutim karakteristikama izdvajaju u odnosu na polazno vlakno i uzorke K-31 – K-33. Može se reći da lignin i hemiceluloze u najvećoj meri imaju uticaj na pojedine fizičko-mehaničke karakteristike vlakana konoplje i da njihovim uklanjanjem dolazi do poboljšanja pojedinih svojstava vlakana konoplje. Iz tog razloga su za hemijsko modifikovanje polaznih vlakana konoplje izabrani 0,7 %  $\text{NaClO}_2$  i 17,5 %  $\text{NaOH}$ , kao sredstva za parcijalno uklanjanje lignina i hemiceluloza.



### 3.2.2 Rezultati ispitivanja hemijskog sastava i fizičko – hemijskih svojstava modifikovanih vlakana konoplje

Nakon modifikovanja vlakana konoplje 0,7 % NaClO<sub>2</sub> i 17,5 % NaOH, njihovog neutralisanja, ispiranja i sušenja do konstantne mase, u prvom koraku je određen sadržaj vlage. Sadržaj vlage u modifikovanim vlaknima konoplje prikazan je u tabeli 3.16.

**Tabela 3.16.** Sadržaj vlage u modifikovanim vlaknima konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		Sadržaj vlage, %	cV, %
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min		
Nemodifikovano vlakno		8,40	7,21
17,5 % NaOH sobna temperatura		5	7,63
		10	7,76
		20	7,92
		30	7,91
		45	8,03
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja		5	5,18
		15	5,01
		30	4,96
		60	4,72

Pre određivanja hemijskog sastava modifikovanih vlakana konoplje, analizirani su rezultati hemijskog sastava polaznih vlakana konoplje prikazani u tabeli 3.4. Na osnovu toga može se zaključiti da je sadržaj: pratećih supstanci rastvorljivih u vodi, masti i voskova i pektina veoma nizak u odnosu na ostale komponente polaznih vlakana konoplje. S obzirom na to, ali i na uticaj mokrog postupka dorade vlakana konoplje, koji će omogućiti gotovo potpuno uklanjanje ovih komponenata još u toku modifikovanja, kao i na komplikovanost postupka određivanja hemijskog sastava, u modifikovanim uzorcima određen je sadržaj  $\alpha$ -celuloze, hemiceluloza i lignina. U tabeli 3.17. prikazan je sadržaj lignina, hemiceluloza i  $\alpha$ -celuloze u polaznim vlaknima konoplje i vlaknima konoplje modifikovanim 0,7 % NaClO<sub>2</sub> i 17,5 % NaOH, pri različitim uslovima modifikovanja. U cilju lakšeg uočavanja uticaja parametara modifikovanja, u tabeli 3.17. data je i količina hemiceluloza i lignina koji su tom prilikom uklonjeni iz polaznih vlakana konoplje.

**Tabela 3.17.** Promena hemijskog sastava modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uzorci	Hemiceluloze		Lignin		$\alpha$ -celuloza	
	sadržaj, %	uklonjeno, %	sadržaj, %	uklonjeno, %	sadržaj, %	
<b>Neobrađeni uzorak</b>	10,72	-	6,06	-	78,15	
<b>0,7% NaClO<sub>2</sub></b>	<b>5 min</b>	8,89	17,07	4,09	32,51	80,03
	<b>15 min</b>	9,78	8,77	3,74	38,28	79,41
	<b>30 min</b>	8,72	18,66	3,57	41,09	80,06
	<b>60 min</b>	8,99	16,14	3,09	49,01	79,15
<b>17,5% NaOH</b>	<b>5 min</b>	4,69	56,25	5,66	6,60	80,59
	<b>10 min</b>	4,19	60,91	5,12	15,51	82,09
	<b>20 min</b>	4,38	59,14	5,27	13,04	80,15
	<b>30 min</b>	3,29	69,31	5,18	14,52	80,56
	<b>45 min</b>	3,59	66,51	5,41	10,73	79,70

Prilikom uklanjanja komponenata hemijskog sastava, tokom modifikovanja vlakana konoplje, javlja se gubitak mase u odnosu na polazna vlakna. Vrednosti za gubitak mase modifikovanih vlakana konoplje, kao indirektna mere agresivnosti hemijskog tretmana, prikazane su u tabeli 3.18.

**Tabela 3.18.** Gubitak mase vlakana konoplje K-3 u toku modifikovanja

Uslovi modifikovanja		Gubitak mase, %	cV, %
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min		
Nemodifikovano vlakno		-	-
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	8,15	6,18
	10	7,78	5,81
	20	9,43	5,97
	30	9,18	5,64
	45	9,90	5,43
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	4,16	4,19
	15	4,57	4,27
	30	5,15	5,01
	60	6,17	4,59

Agresivnost tretmana, imaće uticaja na promene u strukturi vlakana. Kao indirektni pokazatelji stepena oksidativne destrukcije modifikovanih uzoraka, promene u nivou uređenosti njihove strukture i poroznosti aktivne površine uzoraka, mogu poslužiti bakrov

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

broj i količina sorbovanog joda po jedinici mase modifikovanih vlakana. U tabelama 3.19. i 3.20, date su vrednosti za bakrov broj i za sorpciju joda vlakana konoplje K-3 modifikovanih rastvorom 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi i 0,7 % NaClO<sub>2</sub> na temperaturi ključanja, u različitim vremenskim intervalima.

**Tabela 3.19.** Vrednosti za bakrov broj modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		Bakrov broj	cV, %
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min		
Nemodifikovano vlakno	0	2,769	12,17
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	1,325	4,39
	10	1,539	3,68
	20	1,480	2,19
	30	1,299	7,53
	45	1,236	4,61
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	2,191	3,07
	15	1,826	2,71
	30	1,813	3,02
	60	1,570	4,19

**Tabela 3.20.** Vrednosti za sorpciju joda modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		mg I <sub>2</sub> /g vlakna	cV, %
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min		
Nemodifikovano vlakno	0	69,09	16,28
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	252,2	3,42
	10	270,3	4,07
	20	206,4	1,18
	30	208,1	3,52
	45	212,4	8,62
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	58,72	2,92
	15	46,63	3,70
	30	114,9	3,76
	60	44,91	7,69

Modifikovanjem vlakana konoplje, dolazi do promene njihovih sorpcionih svojstava, na šta upućuju rezultati za stepen bubrenja i sposobnost zadržavanja vode prikazani u tabelama 3.21. i 3.22.

**Tabela 3.21.** Stepen bubrenja modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		Stepen bubrenja, %						
Konzentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min	Vreme, min						
		0	5	10	15	20	30	60
Nemodifikovano vlakno	0	0	30,56	35,61	35,61	35,61	35,61	35,61
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	0	54,17	-	-	-	-	-
	10	0	56,88	-	-	-	-	-
	20	0	71,07	-	-	-	-	-
	30	0	69,64	-	-	-	-	-
	45	0	70,48	-	-	-	-	-
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	0	51,27	-	-	-	-	-
	10	0	54,68	-	-	-	-	-
	15	0	65,31	-	-	-	-	-
	60	0	53,17	-	-	-	-	-

**Napomena:** Pri merenjima datim u delovima tabele sa oznakom (-), došlo je do fibrilacije vlakana, tako da nije bilo moguće meriti promenu prečnika vlakana.

**Tabela 3.22.** Sposobnost zadržavanja vode modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		Zadržana voda, %	cV, %
Konzentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min		
Nemodifikovano vlakno	0	59,69	9,62
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	60,67	5,75
	10	58,78	5,59
	20	52,62	2,32
	30	53,73	4,98
	45	50,67	4,50
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	72,41	1,68
	15	79,93	3,46
	30	66,68	4,78
	60	78,42	1,37

Sposobnost kvašenja vlakana konoplje određena je preko kapilarnog mehanizma, a kao tečnost za kvašenje korišćeni su 0,1 % vodeni rastvor eozina i transformatorsko ulje. Sposobnost kvašenja izražena je preko ravnotežne (maksimalne) visine kvašenja i koeficijenta  $D$ ,  $C$  i  $R$ . Rezultati za ravnotežnu (maksimalnu) visinu kvašenja pojedinačnih vlakana i snopova vlakana konoplje, pre i posle modifikovanja rastvorom 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi i 0,7 % NaClO<sub>2</sub> na temperaturi ključanja, u različitim vremenskim intervalima, dati su u tabeli 3.23.

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.23.** Ravnotežna visine kvašenja ( $h_{eq}$ ) pojedinačnih vlakana i snopova vlakana konoplje finoće 500 tex, pri vremenu kvašenja od 120 min, modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		0,1 % vodeni rastvor eozina				transformatorsko ulje			
		pojedinačna vlakna		snopovi vlakana		pojedinačna vlakna		snopovi vlakana	
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme min	$h_{eq}$ mm	cV, %	$h_{eq}$ mm	cV, %	$h_{eq}$ mm	cV, %	$h_{eq}$ mm	cV, %
Nemodifikovano vlakno	0	8,8	51,59	28,40	19,06	9,80	19,63	17,00	12,48
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	29,20	56,64	49,40	26,80	13,20	9,88	17,60	11,07
	10	36,60	12,92	56,40	14,81	18,80	7,32	20,40	11,28
	20	26,20	54,34	42,60	18,30	21,40	7,82	23,60	7,09
	30	35,60	16,33	61,40	4,25	23,40	7,76	24,40	8,49
	45	40,40	13,51	43,60	13,72	24,80	7,76	30,40	6,41
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	29,60	74,97	62,00	2,55	25,00	14,14	22,40	5,09
	15	39,60	31,31	57,80	14,02	21,40	8,22	29,20	4,46
	30	47,20	30,38	61,60	5,81	29,00	9,44	32,40	3,51
	60	29,40	26,63	76,40	10,86	35,80	11,92	40,40	7,34

U tabeli 3.24. dati su koeficijenti  $D$ ,  $C$  i  $R$  pojedinačnih vlakana i snopova vlakana konoplje, pre i posle modifikovanja rastvorom 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi i 0,7 % NaClO<sub>2</sub> na temperaturi ključanja, u različitim vremenskim intervalima.

**Tabela 3.24.** Koeficijenti  $D$ ,  $C$  i  $R$  pojedinačnih vlakana i snopova vlakana konoplje finoće 500 tex, pri vremenu kvašenja od 120 min, modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		0.1 % vodeni rastvor eozina						transformatorsko ulje					
		pojedinačna vlakna			snopovi vlakana			pojedinačna vlakna			snopovi vlakana		
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme min	$D$ , mm <sup>2</sup> /s	$C$ , mm/s	$R$	$D$ , mm <sup>2</sup> /s	$C$ , mm/s	$R$	$D$ , mm <sup>2</sup> /s	$C$ , mm/s	$R$	$D$ , mm <sup>2</sup> /s	$C$ , mm/s	$R$
Nemodifikovano vlakno	0	0,46	0,04	0,65	1,03	0,02	0,91	0,69	0,05	0,68	4,55	0,27	0,49
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	3,43	0,08	0,73	5,49	0,07	0,79	2,73	0,20	0,52	7,45	0,49	0,43
	10	3,39	0,07	0,66	5,23	0,06	0,77	9,00	0,65	0,36	4,44	0,18	0,59
	20	4,17	0,13	0,61	2,10	0,03	0,82	9,00	0,45	0,46	9,09	0,37	0,52
	30	2,27	0,04	0,79	3,02	0,02	1,23	10,43	0,47	0,47	8,04	0,30	0,53
	45	2,18	0,03	0,89	1,68	0,025	0,77	9,93	0,39	0,51	12,89	0,39	0,54
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	4,08	0,10	0,69	13,82	0,16	0,69	6,09	0,20	0,61	15,46	1,26	0,27
	15	3,59	0,06	0,75	4,25	0,04	0,92	5,44	0,22	0,58	12,18	0,37	0,57
	30	11,43	0,19	0,64	16,33	0,19	0,69	11,45	0,35	0,56	17,79	0,52	0,52
	60	4,00	0,09	0,76	25,37	0,25	0,66	12,56	0,27	0,64	17,42	0,34	0,64

Promena sorpcionih svojstava modifikovanih vlakana konoplje ispitivana su i preko sorpcije jona teških metala ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ ). Sorpcija jona teških metala ispitivana je za uzorke koji su modifikovani u najkraćem i najdužem vremenskom intervalu, za oba postupka modifikovanja. U cilju utvrđivanja kinetike sorpcije svakog jona, vršena je sorpcija pojedinačnih jona iz njihovih vodenih rastvora. Realni, prirodni uslovi i određivanje konkurentnosti jona, postignuto je sorpcijom iz vodenih rastvora smeše sva tri jona, istih polaznih koncentracija, temperature i vremena sorpcije. Treba napomenuti da za koncentraciju rastvora smeše jona od  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$  nisu rađena ispitivanja kinetike sorpcije. Razlog tome, leži u rezultatima sorpcije pojedinačnih jona iz rastvora koncentracije  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ , koji su pokazali da dolazi do gotovo potpunog iscrpljenja, usled niske polazne koncentracije. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabelama 3.25 - 3.34. Obzirom na to da bi ova ispitivanja mogla poslužiti kao osnova za izradu filtera za prečišćavanje otpadnih voda, u trećem koraku je ispitana i desorpcija ovih jona iz ispitivanih uzoraka vlakana konoplje, kako bi se utvrdio mehanizam njihovog vezivanja za vlakna. Rezultati ispitivanja desorpcije, prikazani su u tabeli 3.35.

3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.25.** Koncentracija rastvora ( $c_R$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mmol/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora svakog jona posebno, polazne koncentracije  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min													
		3		5		10		15		30		60		120	
		$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	0,004	0,013	0,002	0,017	0,001	0,018	0,001	0,018	0,001	0,018	0,001	0,018	0,001	0,018
	$Pb^{2+}$	0,001	0,017	0,001	0,018	0,000	0,019	0,000	0,019	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020
	$Zn^{2+}$	0,003	0,014	0,002	0,015	0,002	0,016	0,002	0,016	0,002	0,016	0,002	0,016	0,002	0,016
0,7% NaClO <sub>2</sub> 5 min, $t_{kluč}$	$Cd^{2+}$	0,002	0,017	0,000	0,019	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020
	$Pb^{2+}$	0,001	0,018	0,000	0,019	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020
	$Zn^{2+}$	0,002	0,016	0,001	0,018	0,001	0,019	0,001	0,019	0,001	0,019	0,001	0,019	0,001	0,019
0,7% NaClO <sub>2</sub> 60 min, $t_{kluč}$	$Cd^{2+}$	0,002	0,017	0,000	0,019	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020
	$Pb^{2+}$	0,001	0,018	0,001	0,019	0,001	0,018	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020
	$Zn^{2+}$	0,001	0,018	0,000	0,019	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020
17,5% NaOH 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,004	0,012	0,001	0,017	0,001	0,018	0,001	0,018	0,001	0,019	0,001	0,019	0,001	0,019
	$Pb^{2+}$	0,001	0,018	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020
	$Zn^{2+}$	0,003	0,014	0,002	0,017	0,001	0,017	0,001	0,018	0,001	0,019	0,001	0,019	0,001	0,019
17,5% NaOH 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,003	0,013	0,001	0,018	0,001	0,019	0,000	0,019	0,000	0,019	0,000	0,020	0,000	0,020
	$Pb^{2+}$	0,001	0,017	0,000	0,019	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020	0,000	0,020
	$Zn^{2+}$	0,002	0,017	0,001	0,018	0,001	0,018	0,000	0,019	0,000	0,019	0,000	0,019	0,000	0,019

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.26.** Iscrpljenje rastvora ( $c_t/c_0$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mg/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora svakog jona posebno, polazne koncentracije  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min													
		3		5		10		15		30		60		120	
		$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	35,660	1,446	16,540	1,876	8,090	2,066	8,090	2,066	8,090	2,066	8,090	2,066	8,090	2,066
	$Pb^{2+}$	2,620	3,601	1,640	3,804	0,970	3,937	0,970	3,937	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144
	$Zn^{2+}$	0,060	0,887	0,050	0,996	0,040	1,021	0,040	1,021	0,040	1,021	0,040	1,021	0,040	1,021
0,7% $NaClO_2$ 5 min, $t_{kluč.}$	$Cd^{2+}$	16,180	1,884	3,310	2,174	0,000	2,248	0,000	2,248	0,000	2,248	0,000	2,248	0,000	2,248
	$Pb^{2+}$	1,640	3,804	0,980	3,940	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144
	$Zn^{2+}$	0,040	1,053	0,020	1,181	0,010	1,225	0,010	1,225	0,010	1,225	0,010	1,225	0,010	1,225
0,7% $NaClO_2$ 60 min, $t_{kluč.}$	$Cd^{2+}$	15,070	1,909	2,570	2,190	0,000	2,248	0,000	2,248	0,000	2,248	0,000	2,248	0,000	2,248
	$Pb^{2+}$	2,300	3,668	1,310	3,872	2,300	3,668	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144
	$Zn^{2+}$	0,020	1,149	0,010	1,257	0,000	1,308	0,000	1,308	0,000	1,308	0,000	1,308	0,000	1,308
17,5% $NaOH$ 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	37,870	1,397	14,340	1,926	5,150	2,132	5,150	2,132	3,310	2,174	3,310	2,174	3,310	2,174
	$Pb^{2+}$	1,970	3,736	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144
	$Zn^{2+}$	0,060	0,919	0,030	1,098	0,030	1,098	0,020	1,161	0,010	1,219	0,010	1,219	0,010	1,219
17,5% $NaOH$ 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	33,090	1,504	11,030	2,000	2,570	2,190	2,570	2,190	2,570	2,190	0,000	2,248	0,000	2,248
	$Pb^{2+}$	2,620	3,601	0,980	3,940	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144	0,000	4,144
	$Zn^{2+}$	0,030	1,085	0,020	1,168	0,020	1,168	0,010	1,270	0,010	1,270	0,010	1,270	0,010	1,270



### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.27.** Koncentracija rastvora ( $c_R$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mmol/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora svakog jona posebno, polazne koncentracije  $0,1 \text{ mmol/dm}^3$

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min													
		3		5		10		15		30		60		120	
		$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	0,053	0,019	0,037	0,025	0,034	0,026	0,031	0,028	0,023	0,031	0,020	0,032	0,020	0,032
	$Pb^{2+}$	0,034	0,026	0,016	0,034	0,011	0,036	0,010	0,036	0,008	0,037	0,008	0,037	0,008	0,037
	$Zn^{2+}$	0,037	0,025	0,028	0,029	0,022	0,031	0,019	0,032	0,019	0,032	0,016	0,034	0,016	0,034
0,7% NaClO <sub>2</sub> 5 min, $t_{kluč}$	$Cd^{2+}$	0,047	0,021	0,029	0,028	0,019	0,032	0,013	0,035	0,008	0,037	0,005	0,038	0,003	0,039
	$Pb^{2+}$	0,026	0,030	0,019	0,032	0,018	0,033	0,013	0,035	0,010	0,036	0,009	0,036	0,008	0,037
	$Zn^{2+}$	0,031	0,028	0,016	0,034	0,014	0,035	0,010	0,036	0,008	0,037	0,007	0,037	0,006	0,038
0,7% NaClO <sub>2</sub> 60 min, $t_{kluč}$	$Cd^{2+}$	0,052	0,019	0,025	0,030	0,023	0,031	0,017	0,033	0,007	0,037	0,007	0,037	0,006	0,037
	$Pb^{2+}$	0,026	0,030	0,021	0,032	0,016	0,034	0,015	0,034	0,012	0,035	0,010	0,036	0,009	0,036
	$Zn^{2+}$	0,029	0,028	0,019	0,032	0,015	0,034	0,013	0,035	0,011	0,036	0,010	0,036	0,009	0,036
17,5% NaOH 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,045	0,022	0,028	0,029	0,020	0,032	0,013	0,035	0,011	0,036	0,008	0,037	0,008	0,037
	$Pb^{2+}$	0,027	0,029	0,014	0,034	0,010	0,036	0,008	0,037	0,005	0,038	0,005	0,038	0,005	0,038
	$Zn^{2+}$	0,034	0,026	0,021	0,032	0,015	0,034	0,011	0,036	0,008	0,037	0,005	0,038	0,005	0,038
17,5% NaOH 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,043	0,023	0,031	0,028	0,023	0,031	0,018	0,033	0,014	0,035	0,011	0,036	0,011	0,036
	$Pb^{2+}$	0,030	0,028	0,016	0,033	0,010	0,036	0,007	0,037	0,005	0,038	0,004	0,038	0,005	0,038
	$Zn^{2+}$	0,034	0,026	0,025	0,030	0,019	0,032	0,016	0,034	0,011	0,036	0,009	0,037	0,009	0,037

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.28.** Iscrpljenje rastvora ( $c_i/c_0$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mg/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora svakog jona posebno, polazne koncentracije 0,1 mmol/dm<sup>3</sup>

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min													
		3		5		10		15		30		60		120	
		$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	53,180	2,114	36,860	2,845	34,610	2,946	30,670	3,122	23,540	3,442	18,850	3,652	18,850	3,652
	$Pb^{2+}$	34,240	5,450	15,710	6,986	9,670	7,486	9,670	7,486	7,880	7,635	7,880	7,635	7,880	7,635
	$Zn^{2+}$	36,740	1,655	27,890	1,886	21,580	2,051	19,260	2,112	19,260	2,112	15,890	2,199	15,890	2,199
0,7% NaClO <sub>2</sub> 5 min, $t_{ključ.}$	$Cd^{2+}$	47,180	2,383	29,170	3,190	19,040	3,643	13,040	3,912	8,160	4,131	4,970	4,274	3,470	4,341
	$Pb^{2+}$	25,590	6,167	19,220	6,695	17,750	6,816	12,780	7,229	8,770	7,561	8,770	7,561	8,450	7,588
	$Zn^{2+}$	31,050	1,803	15,680	2,205	13,580	2,260	9,790	2,359	6,840	2,437	6,840	2,437	5,790	2,464
0,7% NaClO <sub>2</sub> 60 min, $t_{ključ.}$	$Cd^{2+}$	52,250	2,156	25,420	3,358	23,170	3,458	17,160	3,727	6,470	4,206	6,470	4,206	6,470	4,206
	$Pb^{2+}$	25,670	6,160	21,020	6,546	15,960	6,965	15,960	6,965	11,880	7,303	9,020	7,540	9,020	7,540
	$Zn^{2+}$	29,160	1,853	19,260	2,112	14,840	2,227	12,530	2,288	9,370	2,371	9,370	2,371	9,370	2,371
17,5% NaOH 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	44,740	2,492	28,230	3,232	20,540	3,576	12,660	3,929	11,160	3,996	7,970	4,139	7,970	4,139
	$Pb^{2+}$	26,810	6,065	13,920	7,134	10,240	7,439	7,960	7,628	4,530	7,912	4,530	7,912	4,530	7,912
	$Zn^{2+}$	33,790	1,732	20,740	2,073	15,260	2,216	10,630	2,337	7,680	2,415	4,950	2,486	4,950	2,486
17,5% NaOH 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	42,870	2,576	30,860	3,114	23,540	3,442	18,480	3,669	13,600	3,887	10,790	4,013	10,790	4,013
	$Pb^{2+}$	30,080	5,795	16,370	6,931	10,160	7,446	7,140	7,696	4,450	7,919	4,450	7,919	4,450	7,919
	$Zn^{2+}$	34,000	1,726	24,530	1,974	18,840	2,123	15,890	2,199	11,050	2,326	8,740	2,387	8,740	2,387

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.29.** Koncentracija rastvora ( $c_R$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mmol/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora svakog jona posebno, polazne koncentracije  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min													
		3		5		10		15		30		60		120	
		$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	0,021	0,039	0,016	0,049	0,014	0,052	0,012	0,057	0,011	0,059	0,011	0,059	0,011	0,059
	$Pb^{2+}$	0,010	0,060	0,008	0,065	0,005	0,071	0,003	0,074	0,002	0,075	0,002	0,075	0,002	0,075
	$Zn^{2+}$	0,021	0,037	0,014	0,053	0,013	0,055	0,011	0,058	0,011	0,059	0,011	0,059	0,011	0,059
0,7% NaClO <sub>2</sub> 5 min, $t_{kluč}$ .	$Cd^{2+}$	0,020	0,041	0,010	0,060	0,008	0,065	0,005	0,070	0,002	0,075	0,002	0,075	0,002	0,075
	$Pb^{2+}$	0,014	0,051	0,009	0,062	0,003	0,073	0,002	0,077	0,001	0,078	0,001	0,078	0,001	0,078
	$Zn^{2+}$	0,021	0,037	0,014	0,053	0,013	0,055	0,011	0,058	0,011	0,059	0,011	0,059	0,011	0,059
0,7% NaClO <sub>2</sub> 60 min, $t_{kluč}$ .	$Cd^{2+}$	0,019	0,042	0,008	0,063	0,006	0,068	0,003	0,075	0,001	0,078	0,001	0,078	0,001	0,078
	$Pb^{2+}$	0,011	0,058	0,006	0,067	0,003	0,074	0,001	0,077	0,001	0,078	0,001	0,078	0,001	0,078
	$Zn^{2+}$	0,019	0,041	0,008	0,064	0,006	0,068	0,003	0,075	0,001	0,078	0,001	0,078	0,001	0,078
17,5% NaOH 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,025	0,031	0,017	0,045	0,013	0,055	0,015	0,051	0,012	0,056	0,012	0,056	0,012	0,056
	$Pb^{2+}$	0,017	0,047	0,013	0,054	0,008	0,065	0,003	0,074	0,001	0,078	0,001	0,078	0,001	0,078
	$Zn^{2+}$	0,024	0,033	0,017	0,046	0,015	0,049	0,012	0,056	0,010	0,060	0,010	0,060	0,010	0,060
17,5% NaOH 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,025	0,030	0,017	0,047	0,015	0,050	0,012	0,056	0,010	0,061	0,010	0,061	0,010	0,061
	$Pb^{2+}$	0,010	0,060	0,008	0,065	0,005	0,071	0,003	0,074	0,002	0,075	0,002	0,075	0,002	0,075
	$Zn^{2+}$	0,023	0,035	0,016	0,047	0,015	0,051	0,012	0,056	0,012	0,057	0,012	0,057	0,012	0,057

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.30.** Iscrpljenje rastvora ( $c_i/c_0$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mg/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora svakog jona posebno, polazne koncentracije 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min													
		3		5		10		15		30		60		120	
		$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_i/c_0$ , %	mg/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	10,370	4,331	7,870	5,455	6,930	5,876	5,810	6,380	5,330	6,595	5,330	6,595	5,330	6,595
	$Pb^{2+}$	5,000	12,432	3,770	13,451	2,300	14,674	1,480	15,353	1,150	15,625	1,150	15,625	1,150	15,625
	$Zn^{2+}$	53,240	2,447	34,350	3,435	31,490	3,585	27,860	3,775	26,720	3,835	26,720	3,835	26,720	3,835
0,7% NaClO <sub>2</sub> 5 min, $t_{ključ.}$	$Cd^{2+}$	9,820	4,579	5,110	6,694	3,860	7,256	2,390	7,918	1,210	8,446	1,210	8,446	1,210	8,446
	$Pb^{2+}$	7,210	10,598	4,510	12,840	1,640	15,217	0,820	15,897	0,570	16,100	0,570	16,100	0,570	16,100
	$Zn^{2+}$	50,570	2,586	24,620	3,945	18,510	4,264	10,880	4,664	8,970	4,763	8,970	4,763	8,970	4,763
0,7% NaClO <sub>2</sub> 60 min, $t_{ključ.}$	$Cd^{2+}$	9,560	4,694	4,150	7,124	3,110	7,595	1,290	8,413	0,550	8,744	0,550	8,744	0,550	8,744
	$Pb^{2+}$	5,410	12,092	3,200	13,927	1,480	15,353	0,660	16,033	0,490	16,168	0,490	16,168	0,490	16,168
	$Zn^{2+}$	48,660	2,686	20,040	4,184	14,690	4,464	6,490	4,893	2,480	5,103	2,480	5,103	2,480	5,103
17,5% NaOH 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	12,260	3,479	8,690	5,083	6,360	6,132	7,320	5,703	6,050	6,273	6,050	6,273	6,050	6,273
	$Pb^{2+}$	8,360	9,647	6,390	11,277	3,770	13,451	1,480	15,353	0,410	16,236	0,410	16,236	0,410	16,236
	$Zn^{2+}$	59,160	2,137	41,980	3,036	38,740	3,206	30,340	3,645	24,810	3,935	24,810	3,935	24,810	3,935
17,5% NaOH 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	12,590	3,331	8,270	5,273	7,540	5,603	6,070	6,265	4,760	6,851	4,760	6,851	4,760	6,851
	$Pb^{2+}$	11,890	6,725	8,850	9,239	6,560	11,141	3,930	13,315	1,800	15,081	1,800	15,081	1,800	15,081
	$Zn^{2+}$	56,300	2,287	41,220	3,076	36,260	3,335	30,530	3,635	28,820	3,725	28,820	3,725	28,820	3,725

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.31.** Koncentracija rastvora ( $c_R$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mmol/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora smeše jona, polazne koncentracije svakog jona 0,1 mmol/dm<sup>3</sup>

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min											
		3		5		10		30		60		120	
		$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	0,055	0,018	0,047	0,021	0,039	0,024	0,035	0,026	0,033	0,027	0,032	0,027
	$Pb^{2+}$	0,048	0,021	0,027	0,027	0,018	0,033	0,012	0,035	0,009	0,036	0,008	0,037
	$Zn^{2+}$	0,058	0,017	0,049	0,019	0,044	0,022	0,041	0,024	0,040	0,024	0,040	0,024
0,7% NaClO <sub>2</sub> 5 min, $t_{kjuč}$	$Cd^{2+}$	0,053	0,019	0,039	0,025	0,031	0,028	0,024	0,030	0,020	0,032	0,019	0,032
	$Pb^{2+}$	0,048	0,021	0,025	0,029	0,019	0,033	0,011	0,035	0,008	0,037	0,008	0,037
	$Zn^{2+}$	0,058	0,017	0,043	0,022	0,035	0,026	0,029	0,028	0,026	0,030	0,026	0,030
0,7% NaClO <sub>2</sub> 60 min, $t_{kjuč}$	$Cd^{2+}$	0,051	0,019	0,040	0,023	0,034	0,026	0,030	0,028	0,029	0,028	0,029	0,028
	$Pb^{2+}$	0,041	0,024	0,031	0,028	0,021	0,031	0,014	0,034	0,013	0,035	0,013	0,035
	$Zn^{2+}$	0,056	0,018	0,045	0,022	0,039	0,024	0,036	0,026	0,035	0,026	0,035	0,026
17,5% NaOH 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,052	0,019	0,043	0,020	0,039	0,024	0,033	0,027	0,029	0,028	0,026	0,030
	$Pb^{2+}$	0,048	0,021	0,033	0,025	0,024	0,031	0,013	0,035	0,009	0,036	0,006	0,038
	$Zn^{2+}$	0,057	0,017	0,049	0,019	0,044	0,023	0,037	0,025	0,033	0,027	0,030	0,028
17,5% NaOH 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,051	0,019	0,044	0,022	0,037	0,025	0,032	0,027	0,029	0,028	0,028	0,029
	$Pb^{2+}$	0,045	0,022	0,027	0,029	0,016	0,034	0,009	0,036	0,007	0,037	0,006	0,037
	$Zn^{2+}$	0,057	0,017	0,046	0,020	0,042	0,023	0,038	0,025	0,034	0,026	0,033	0,027

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.32.** Iscrpljenje rastvora ( $c/c_0$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mg/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora smeše jona, polazne koncentracije svakog jona 0,1 mmol/dm<sup>3</sup>

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min											
		3		5		10		30		60		120	
		$c/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c/c_0$ , %	mg/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	55,070	2,029	43,270	2,549	39,240	2,738	34,750	2,940	32,500	3,040	32,500	3,040
	$Pb^{2+}$	47,860	4,322	25,790	5,739	17,860	6,808	11,790	7,311	8,930	7,548	7,860	7,637
	$Zn^{2+}$	58,210	1,093	45,620	1,324	43,890	1,467	40,110	1,567	40,110	1,567	40,110	1,567
0,7% $NaClO_2$ 5 min, $t_{kjuč}$	$Cd^{2+}$	53,110	2,117	34,950	2,977	30,650	3,123	24,290	3,408	19,510	3,622	19,510	3,622
	$Pb^{2+}$	48,210	4,292	27,390	5,993	18,570	6,749	11,430	7,341	7,500	7,667	7,500	7,667
	$Zn^{2+}$	58,420	1,088	37,230	1,574	34,630	1,710	28,950	1,858	25,790	1,941	25,790	1,941
0,7% $NaClO_2$ 60 min, $t_{kjuč}$	$Cd^{2+}$	51,650	2,183	39,100	2,811	34,070	2,970	28,890	3,202	28,890	3,202	28,890	3,202
	$Pb^{2+}$	41,070	4,884	25,860	6,020	21,430	6,512	14,290	7,104	12,500	7,252	12,500	7,252
	$Zn^{2+}$	56,110	1,148	42,900	1,483	39,050	1,594	34,840	1,704	34,840	1,704	34,840	1,704
17,5% $NaOH$ 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	52,140	2,161	41,880	2,653	39,240	2,738	33,380	3,001	29,380	3,180	26,250	3,320
	$Pb^{2+}$	48,210	4,292	27,480	5,795	23,570	6,334	12,500	7,252	8,930	7,548	6,070	7,785
	$Zn^{2+}$	56,530	1,137	42,090	1,421	43,680	1,473	37,370	1,638	33,370	1,743	30,420	1,820
17,5% $NaOH$ 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	51,640	2,183	39,550	2,652	37,480	2,817	32,110	3,058	28,990	3,198	27,720	3,255
	$Pb^{2+}$	45,000	4,558	19,290	5,230	16,070	6,956	8,930	7,548	6,430	7,755	6,430	7,755
	$Zn^{2+}$	56,530	1,137	44,110	1,423	42,420	1,506	37,580	1,633	34,210	1,721	33,160	1,748

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.33.** Koncentracija rastvora ( $c_R$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mmol/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora smeše jona, polazne koncentracije svakog jona  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min											
		3		5		10		30		60		120	
		$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	0,028	0,024	0,027	0,026	0,026	0,028	0,025	0,030	0,024	0,031	0,024	0,031
	$Pb^{2+}$	0,017	0,046	0,010	0,060	0,009	0,062	0,006	0,067	0,004	0,072	0,004	0,072
	$Zn^{2+}$	0,030	0,020	0,028	0,024	0,027	0,025	0,027	0,026	0,027	0,027	0,027	0,027
0,7% $NaClO_2$ 5 min, $t_{kjuč}$	$Cd^{2+}$	0,027	0,027	0,025	0,031	0,024	0,031	0,024	0,033	0,022	0,035	0,022	0,035
	$Pb^{2+}$	0,014	0,051	0,009	0,062	0,008	0,064	0,006	0,068	0,003	0,074	0,003	0,074
	$Zn^{2+}$	0,027	0,025	0,025	0,030	0,025	0,031	0,024	0,032	0,024	0,033	0,024	0,033
0,7% $NaClO_2$ 60 min, $t_{kjuč}$	$Cd^{2+}$	0,025	0,026	0,026	0,027	0,026	0,027	0,026	0,027	0,026	0,027	0,026	0,027
	$Pb^{2+}$	0,012	0,056	0,009	0,062	0,008	0,064	0,006	0,068	0,004	0,072	0,004	0,072
	$Zn^{2+}$	0,026	0,027	0,026	0,028	0,026	0,029	0,026	0,029	0,026	0,029	0,026	0,029
17,5% $NaOH$ 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,032	0,016	0,029	0,022	0,027	0,025	0,026	0,027	0,025	0,031	0,025	0,031
	$Pb^{2+}$	0,022	0,036	0,016	0,049	0,013	0,055	0,009	0,062	0,004	0,072	0,004	0,072
	$Zn^{2+}$	0,031	0,018	0,028	0,024	0,027	0,026	0,026	0,028	0,026	0,029	0,026	0,029
17,5% $NaOH$ 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,030	0,020	0,029	0,022	0,028	0,024	0,028	0,024	0,028	0,024	0,028	0,024
	$Pb^{2+}$	0,019	0,041	0,015	0,050	0,011	0,057	0,010	0,061	0,006	0,069	0,006	0,069
	$Zn^{2+}$	0,029	0,021	0,028	0,024	0,027	0,026	0,027	0,026	0,027	0,026	0,027	0,026

### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.34.** Iscrpljenje rastvora ( $c_t/c_0$ ) i količina sorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mg/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, pri sorpciji iz vodenih rastvora smeše jona, polazne koncentracije svakog jona  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme sorpcije, min											
		3		5		10		30		60		120	
		$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna	$c_t/c_0$ , %	mg/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	70,240	2,698	67,070	5,920	64,630	6,360	62,440	6,760	60,980	7,020	60,980	7,020
	$Pb^{2+}$	42,570	9,490	25,390	12,370	23,060	12,750	16,060	13,910	10,620	14,810	10,620	14,810
	$Zn^{2+}$	74,430	2,680	69,850	3,150	68,700	3,270	3,450	66,680	3,470	66,790	3,470	66,790
0,7% $NaClO_2$ 5 min, $t_{kjuč}$	$Cd^{2+}$	66,590	6,010	61,590	6,910	60,730	7,060	58,780	7,410	56,100	7,890	56,100	7,890
	$Pb^{2+}$	36,010	10,610	22,020	12,930	19,690	13,310	14,770	14,120	6,990	15,420	6,990	15,420
	$Zn^{2+}$	68,510	3,290	62,980	3,870	61,450	4,030	59,730	4,210	59,160	4,270	59,160	4,270
0,7% $NaClO_2$ 60 min, $t_{kjuč}$	$Cd^{2+}$	66,100	6,090	65,980	6,120	65,980	6,120	65,980	6,120	65,980	6,120	65,980	6,120
	$Pb^{2+}$	29,530	11,680	23,060	12,750	19,690	13,310	15,540	13,990	9,590	14,990	9,590	14,990
	$Zn^{2+}$	66,600	3,490	65,840	3,570	64,120	3,750	64,120	3,750	64,120	3,750	64,120	3,750
17,5% $NaOH$ 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	80,490	3,510	72,320	4,980	68,660	5,640	65,730	6,160	61,590	6,910	61,590	6,910
	$Pb^{2+}$	54,920	7,470	38,860	10,130	31,870	11,290	22,800	12,790	9,590	14,990	9,590	14,990
	$Zn^{2+}$	76,910	2,420	70,040	3,140	67,940	3,350	65,080	3,650	63,930	3,770	63,930	3,770
17,5% $NaOH$ 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	74,390	4,610	72,560	4,930	70,610	5,290	70,610	5,290	70,610	5,290	70,610	5,290
	$Pb^{2+}$	48,700	8,500	37,050	10,430	28,240	11,890	24,090	12,580	13,990	14,270	13,990	14,270
	$Zn^{2+}$	73,470	2,780	70,040	3,140	67,750	3,370	67,750	3,370	67,750	3,370	67,750	3,370



### 3.2 Rezultati karakterisanja modifikovanih vlakana konoplje

**Tabela 3.35.** Koncentracija rastvora ( $c_R$ ) i količina desorbovanih jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , izražena u mmol zaostalih jona/g polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, kojima je prethodno izvršena sorpcija jona iz vodenih rastvora svakog jona posebno, polazne koncentracije 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>

Uslovi modifikovanja i vrsta sorbovanih jona		Vreme desorpcije, min											
		0		3		5		10		30		120	
		$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna	$c_R$ mmol/dm <sup>3</sup>	mmol/g vlakna
Polazno vlakno	$Cd^{2+}$	0,000	0,059	0,00099	0,05830	0,00127	0,05820	0,00097	0,05830	0,00141	0,05810	0,00156	0,05810
	$Pb^{2+}$	0,000	0,075	0,00000	0,07540	0,00000	0,07540	0,00000	0,07540	0,00000	0,07540	0,00000	0,07541
	$Zn^{2+}$	0,000	0,059	0,01013	0,05458	0,01730	0,05171	0,02030	0,05052	0,01570	0,05238	0,01814	0,05137
0,7% NaClO <sub>2</sub> 5 min, $t_{ključ}$	$Cd^{2+}$	0,000	0,075	0,00067	0,07490	0,00081	0,07480	0,00059	0,07490	0,00039	0,07500	0,00034	0,07500
	$Pb^{2+}$	0,000	0,078	0,00000	0,07770	0,00000	0,07770	0,00000	0,07770	0,00000	0,07770	0,00000	0,07770
	$Zn^{2+}$	0,000	0,059	0,00507	0,07080	0,01230	0,06793	0,00759	0,06979	0,00971	0,06894	0,00717	0,06996
0,7% NaClO <sub>2</sub> 60 min, $t_{ključ}$	$Cd^{2+}$	0,000	0,078	0,00113	0,07730	0,00045	0,07760	0,00014	0,07770	0,00012	0,07770	0,00005	0,07780
	$Pb^{2+}$	0,000	0,078	0,00000	0,07803	0,00000	0,07803	0,00000	0,07803	0,00000	0,07803	0,00000	0,07803
	$Zn^{2+}$	0,000	0,078	0,00000	0,07802	0,00000	0,07802	0,00717	0,07515	0,00000	0,07802	0,00000	0,07802
17,5% NaOH 5 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,000	0,056	0,00137	0,05530	0,00174	0,05510	0,00097	0,05540	0,00085	0,05550	0,00061	0,05560
	$Pb^{2+}$	0,000	0,078	0,00000	0,07837	0,00000	0,07837	0,00000	0,07837	0,00000	0,07837	0,00000	0,07837
	$Zn^{2+}$	0,000	0,060	0,00337	0,05880	0,00802	0,05695	0,00633	0,05762	0,00422	0,05846	0,00379	0,05863
17,5% NaOH 45 min, $t_{sobna}$	$Cd^{2+}$	0,000	0,061	0,00105	0,06050	0,00143	0,06040	0,00125	0,06050	0,00143	0,06040	0,00059	0,06070
	$Pb^{2+}$	0,000	0,075	0,00033	0,07265	0,00017	0,07272	0,00000	0,07279	0,00000	0,07279	0,00000	0,07279
	$Zn^{2+}$	0,000	0,057	0,00591	0,05458	0,01055	0,05273	0,00633	0,05441	0,00591	0,05458	0,00422	0,05526

## 3.2.3 Rezultati ispitivanja fizičkih svojstava modifikovanih vlakana konoplje

Nakon određivanja hemijskog sastava i fizičko – hemijskih svojstava, pristupilo se definisanju fizičkih karakteristika modifikovanih vlakana konoplje. U prvom koraku, za sve modifikovane uzorke vlakana konoplje, piknometarskom metodom je određena njihova gustina. Rezultati za gustinu vlakana prikazani su u tabeli 3.36.

**Tabela 3.36.** Vrednosti za gustinu modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		Gustina vlakana, g/cm <sup>3</sup>	cV, %
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min		
Nemodifikovano vlakno	0	1,530	14,52
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	1,232	7,34
	10	1,133	6,21
	20	1,344	4,96
	30	1,609	5,64
	45	1,349	4,37
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	0,985	3,48
	15	1,021	3,22
	30	1,277	2,75
	60	1,306	2,39

Obzirom na to da je modifikovanjem višecelijskih vlakana konoplje 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi i 0,7 % NaClO<sub>2</sub> na temperaturi ključanja, u različitim vremenskim intervalima, došlo do uklanjanja određene količine pratećih komponenata, za očekivati je da dođe i do promene vrednosti njihove: finoće, prekidne jačine snopa “nulte dužine”, gipkosti, ugla gužvanja i kvalitetnog broja. U tabelama 3.37.-3.40. respektivno, date su vrednosti za: finoću, prekidnu jačinu, gipkost, ugao gužvanja i kvalitetni broj modifikovanih vlakana konoplje.

**Tabela 3.37.** Finoća modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		Finoća, tex	cV, %
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min		
Nemodifikovano vlakno		21,47	7,30
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	4,24	3,21
	10	3,83	2,18
	20	3,09	2,79
	30	2,09	1,32
	45	1,84	1,89
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	9,17	2,20
	15	8,59	1,17
	30	8,15	1,91
	60	8,02	2,33

**Tabela 3.38.** Prekidna jačina snopa “nulte dužine”, modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		$F_{pr}$ , cN/tex	cV, %
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min		
Nemodifikovano vlakno		23,97	15,62
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	12,35	10,91
	10	9,62	15,99
	20	9,41	17,12
	30	8,54	16,85
	45	8,11	16,92
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	20,69	14,12
	15	21,05	13,81
	30	17,84	12,62
	60	17,68	10,84

**Tabela 3.39.** Gipkost modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		Gipkost vlakana merena sa leve strane skale, cm	Gipkost vlakana merena sa desne strane skale, cm	Gipkost cm	cV, %
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min				
Nemodifikovano vlakno		3,60	3,42	3,51	4,31
17,5 % NaOH, sobna temperatura	5	5,17	5,79	5,48	3,37
	10	5,77	6,15	5,98	2,71
	20	6,30	6,95	6,63	3,19
	30	6,40	7,00	6,70	3,54
	45	6,85	7,40	7,13	3,27
0,7 % NaClO <sub>2</sub> sobna temperatura	5	6,96	7,04	7,00	1,19
	10	6,70	6,76	6,73	1,33
	30	6,58	6,60	6,59	1,77
	60	6,92	6,92	6,92	2,11

**Tabela 3.40.** Ugao gužvanja i kvalitetni broj modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		$\alpha_5, ^\circ$	$\alpha_{60}, ^\circ$	$\alpha_0, ^\circ$	k, %	cV, %
Koncentracija NaOH i temperatura	Vreme, min					
Nemodifikovano vlakno		35,0	41,0	23,99	3,04	11,97
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	55,2	63,5	39,01	7,64	10,54
	10	53,2	62,5	35,68	6,88	10,11
	20	32,7	42,2	17,32	2,26	10,28
	30	50,2	61,5	30,32	5,75	12,52
	45	39,5	54,0	18,08	3,01	12,73
0,7 % NaClO <sub>2</sub> sobna temperatura	5	49,0	58,5	31,61	5,77	8,46
	15	36,5	42,5	25,28	3,36	8,51
	30	38,0	46,0	23,80	3,40	8,37
	60	31,0	38,0	19,03	2,24	7,99

Zapremnska električna otpornost modifikovanih vlakana konoplje, merena je pri različitim vrednostima relativne vlažnosti vazduha na temperaturi koja se kretala u intervalu od 28-29,8<sup>0</sup>C. Rezultati merenja zapremnske električne otpornosti dati su u tabeli 3.41.

**Tabela 3.41.** Zapreminska električna otpornost modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		Zapreminska električna otpornost, TΩ									
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme min	φ=45%	cV, %	φ=50%	cV, %	φ=55%	cV, %	φ=60%	cV, %	φ=65%	cV, %
Nemodifikovano vlakno	0	0,140	19,12	0,080	20,43	0,061	19,51	0,045	19,38	0,034	18,45
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	2,759	19,55	2,101	20,75	1,713	18,52	1,429	17,22	1,158	18,12
	10	3,957	19,72	3,130	20,11	2,510	19,01	2,085	19,51	1,660	19,21
	20	5,763	19,15	5,537	19,34	4,997	19,86	4,068	19,86	3,445	19,79
	30	9,431	19,39	7,475	19,77	6,093	17,22	5,272	18,43	4,246	18,11
	45	23,51	19,07	18,68	18,91	15,31	17,35	12,81	17,21	9,696	17,95
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	0,261	15,12	0,215	14,59	0,177	13,01	0,145	14,58	0,114	15,36
	15	0,324	14,79	0,254	14,17	0,191	13,53	0,149	15,25	0,119	14,11
	30	0,320	14,68	0,250	14,09	0,194	14,16	0,157	14,19	0,119	14,16
	60	0,336	14,06	0,247	14,28	0,189	13,91	0,152	13,99	0,114	12,91

### 3.2.4 Rezultati ispitivanja stepena beline modifikovanih vlakana konoplje

Prirodna vlakana konoplje imaju žuto-braon boju, koja je uglavnom uslovljena prisustvom odrvenjene komponente lignina u njihovom hemijskom sastavu.

Smanjenje sadržaja odrvenjene komponente lignina u svim modifikovanim uzorcima dovodi i do promene njihove boje, tj. stepena beline. Obzirom na to, u daljem radu je određen i stepen beline polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, a rezultati merenja su prikazani u tabeli 3.42.

**Tabela 3.42.** Stepen beline modifikovanih vlakana konoplje K-3

Uslovi modifikovanja		Stepen beline
Koncentracija sredstva za modifikovanje i temperatura	Vreme, min	
Nemodifikovano vlakno	0	63,9
17,5 % NaOH sobna temperatura	5	73,3
	10	86,0
	20	77,6
	30	86,0
	45	70,6
0,7 % NaClO <sub>2</sub> temperatura ključanja	5	31,3
	15	30,8
	30	40,6
	60	27,1

## **4. Diskusija rezultata**

### **4.1 Uticaj postupnog uklanjanja pratećih komponenata (pektina, lignina i hemiceluloza) iz polaznih vlakana konoplje na njihove karakteristike**

#### **4.1.1 Fizičko-hemijska svojstva modifikovanih vlakana konoplje**

U prvom delu eksperimentalnih ispitivanja, određene su karakteristike polaznih vlakana konoplje (K-3) i uzoraka vlakana konoplje (K-31 do K-35) dobijenih nakon postupnog uklanjanja komponenata koje ulaze u njihov hemijski sastav. Rezultati ovih ispitivanja prikazani u poglavlju 3.1, mogu se prodiskutovati sa aspekta utvrđivanja uticaja svake od komponenata hemijskog sastava na fizičko–hemijske karakteristike polaznih vlakana konoplje. Obzirom na to da prilikom hemijskog modifikovanja dolazi do promene u hemijskom sastavu vlakana konoplje, ovi rezultati su iskorišćeni i za odabir sredstva kojim će se hemijski obrađivati uzorci vlakana K-3.

Jedan od nedostataka vlakana konoplje, posebno u oblasti njihove mehaničke prerade, predstavlja visok sadržaj kratkih, zamršenih vlakana, pozdera i prašine, ali i prevelika dužina vlakana. Sa druge strane, treba napomenuti da je daleko poželjniji veći sadržaj dugih vlakana, jer se njihova prevelika dužina može korigovati sečenjem na prihvatljivu vrednost. Imajući ovo u vidu, bilo je potrebno odrediti količinu ovih komponenata u uzorku K-3. Na osnovu rezultata ispitivanja koji su prikazani u tabeli 3.1, vidi se da uzorak vlakana K-3 sadrži 73,98 % dugih vlakana, 24,17 % kratkih vlakana i 1,85 % pozdera i prašine. Visok sadržaj dugih vlakana, nizak sadržaj kratkih, zamršenih vlakana i gnezda, kao i zanemarljivo mala količina pozdera i prašine, ukazivao je na to da će u daljem radu sa njima biti i najmanja količina otpatka.

Sa aspekta hemijskog sastava, određenog prema jedinstvenoj šemi datoj na slici 2.1, utvrđeno je da uzorak vlakana K-3, u odnosu na sadržaj svih pratećih komponenata, ima

najveću količinu lignina i hemiceluloza. Sadržaj supstanci rastvornih u vodi, masti i voskova i pektina, je daleko niži u odnosu na sadržaj lignina i hemiceluloza. Ovo je u prvom momentu upućivalo na potrebu za izborom odgovarajućeg hemijskog tretmana, koji bi smanjio sadržaj ove dve komponente u cilju eliminisanja ili bar ublažavanja njihovog lošeg uticaja na fizička i hemijska svojstva vlakana konoplje. Jedinstvena procedura za određivanje hemijskog sastava [218], omogućila je postupno uklanjanje jedne po jedne komponente iz sastava vlakana konoplje, a samim tim i dobijanje uzoraka nakon svake etape, čija su svojstva takođe ispitana u cilju tačnog utvrđivanja uticaja svake od komponenata na svojstva vlakana. Sve ovo je, uticalo i na izbor sredstva za modifikovanje, kojim bi se uklonio ili bar smanjenio sadržaj onih komponenata koje su imale negativan uticaj na karakteristike vlakana konoplje, pri čemu se moralo voditi računa da ne budu narušena njihova pozitivna svojstva.

Prilikom uklanjanja komponenata koje ulaze u hemijski sastav vlakana konoplje, nakon svake etape određen je gubitak mase. Gubitak mase je, nakon uklanjanja supstanci rastvornih u vodi iznosio 1,54 %, da bi prilikom uklanjanja masti i voskova gubitak mase bio oko 2,5 puta manji. Obradom uzorka K-32, u cilju uklanjanja pektina, gubitak mase je iznosio 1,96 %. Obzirom na to da su tretmanima izvedenim u prva dva koraka, hemijske veze između pektina i vlakana bile oslabljene, bilo je za očekivati da će se pri obradi uzorka K-32 sa 1% amonijumoksalatom na temperaturi ključanja pojaviti nešto veći gubitak mase. Uzorak K-33, koji je u sebi sadržao lignin, hemiceluloze i  $\alpha$ -celulozu, preveden je u uzorak K-34, obradom u 0,7 %  $\text{NaClO}_2$ . Pri tome je zapažen daleko veći gubitak mase od 4,48 %, koji je uslovalo uklanjanje odrvenjene komponente lignina. Najveći gubitak mase zapažen je prilikom uklanjanja hemiceluloza iz uzorka K-34 i on je iznosio čak 12,05 %.

Utvrđivanje uticaja komponenata hemijskog sastava na strukturu i svojstva vlakana konoplje, određen je i na osnovu bakrovog broja. Rezultati prikazani u tabeli 3.6, ukazuju na trend pada vrednosti za bakrov broj, sa uklanjanjem jedne po jedne komponente. Primećuje se da su vrednosti za bakrov broj kod uzorka K-31, u odnosu na uzorak K-3, opale za oko 23 %. Nakon toga, ponovo je došlo do laganog pada vrednosti bakrovog

broja za uzorke K-32 i K-33, u odnosu na polazni uzorak, koji je je redom iznosio približno 26 % i 30 %. U daljim ispitivanjima, posebno se izdvajaju uzorci K-34 i K-35, za koje su vrednosti bakrovog broja, u odnosu na uzorak K-3, redom manje čak 46,5 % i 67,7 %. Ovo je jasno upućivalo na strukturno homogenizovanje uzoraka K-34 i K-35, što je ukazivalo na potrebu izbora sredstva za selektivno uklanjanje lignina i hemiceluloza.

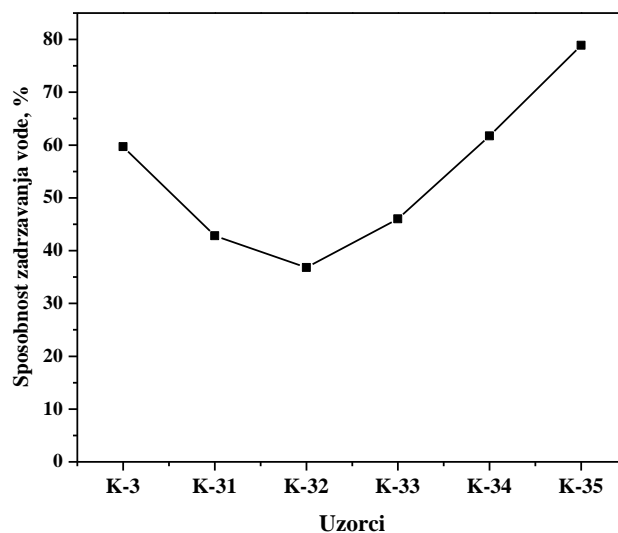
Vezano za samu strukturu vlakana konoplje, tj. raspored i veličinu kristalnih i amorfni područja, pa samim tim i za dostupnost funkcionalnih grupa aktivnom agensu, kome bi vlakna konoplje eventualno mogla biti izložena, ali i za ponašanje ovih vlakana u daljem procesu eksploatacije, veoma je bitno i poznavanje sorpcionih svojstava ovih vlakana. Sorpciona svojstva vlakana konoplje okarakterisana su određivanjem količine sorbovanog joda, stepena bubrenja i sposobnosti zadržavanja vode, uzoraka K-3 – K-35.

Rezultati prikazani u tabeli 3.7. ukazuju na povećanu sorpciju joda uzoraka K-31 – K-33, u odnosu na polazna vlakna konoplje. Za razliku od njih uzorci K-34 i K-35 pokazuju manju sposobnost sorpcije joda od polaznih vlakana, što ukazuje na promene u njihovoj strukturi i mikroporoznosti ovih uzoraka.

Sa aspekta stepena bubrenja, uzorci K-31 – K-35 pokazuju suprotan trend u odnosu na rezultate dobijene za sorpciju joda. Osetniji porast vrednosti za stepen bubrenja, uočljiv je tek za uzorke K-33 – K-35, u poređenju sa polaznim vlaknima konoplje (tabela 3.8.). Na osnovu toga može se zaključiti da je u ovim uzorcima došlo do promene odnosa amorfni i kristalnih oblasti. Međutim, ne treba izgubiti iz vida i činjenicu da su postupnim uklanjanjem komponenata u uzorcima K-34 i K-35 zaostale samo hidrofilne komponente tj. hemiceluloze i  $\alpha$ -celuloza, što je takođe uticalo na stepen njihovog bubrenja, pa promene vrednosti stepena bubrenja treba istovremeno posmatrati sa aspekta promene strukture i promene hemijskog sastava.

Promene sposobnosti zadržavanja vode, zavisno od sadržaja pojedinih komponenata hemijskog sastava, prikazane su na slici 4.1.





**Slika 4.1.** Zavisnost sposobnosti zadržavanja vode od sadržaja pratećih komponenata vlakana konoplje

Sa slike 4.1, vidi se da su vrednosti za sposobnost zadržavanja vode za uzorke K-31, K-32 i K-33, niže u odnosu na polazni uzorak. Sposobnost zadržavanja vode, u odnosu na polazni uzorak, povećana je tek za uzorke K-34 i K-35. Ovaj podatak, ukazuje na promene u strukturi i mikroporoznosti površine, koje se dešavaju u vlaknima konoplje prilikom uklanjanja lignina i hemiceluloza. Naime, uklanjanjem lignina koji u najvećoj meri ispunjava srednju lamelu i pri tome ima veliku specifičnu površinu, vlakna postaju strukturno homogenija i dolazi do uklanjanja mikropora. Međutim, obzirom na to da u uzorcima vlakana konoplje K-34, zaostaju samo hemiceluloze i  $\alpha$ -celuloza, koje u svojoj strukturi obiluju hidroksilnim grupama, blagi porast sposobnosti zadržavanja vode je očekivan.

#### **4.1.2 Uticaj postupnog uklanjanja pratećih komponenata (pektina, lignina i hemiceluloza) iz polaznih vlakana konoplje na njihova fizička svojstva**

Fizička svojstva vlakana konoplje imaju značajan uticaj na tok njihove dalje prerade do gotovih proizvoda, kao i na njihove upotrebne karakteristike. Fizička svojstva vlakana konoplje, direktno su povezana sa hemijskim svojstvima ovih vlakana i sa sadržajem komponenata koje ulaze u njihov hemijski sastav.

Na osnovu rezultata datih u tabeli 3.10, primetno je drastično profinjavanje vlakana u nizu K-31 – K-34, za čak 1,3 – 12,5 puta u odnosu na uzorak K-3. Međutim, treba napomenuti da uklanjanjem pratećih komponenata dolazi, kako do potpunog, tako i do delimičnog razdvajanja snopića elementarnih vlakana, što ukazuje na pojavu novih slobodnih prostora u kojima se može deponovati tečnost. Na taj način se sorpcione karakteristike mogu povezati i sa promenom finoće, nastalom postupnim uklanjanjem komponenata hemijskog sastava.

Prilikom ispitivanja ostalih fizičko – mehaničkih karakteristika, dobijeni su rezultati koji su ukazivali na neznatni pad vrednosti prekidne jačine i značajan rast gipkosti uzoraka dobijenih postupnim uklanjanjem pratećih komponenata, u odnosu na polazna vlakna konoplje (tabele 3.11. i 3. 12.), čime je ispunjen cilj da se poboljšaju negativna svojstva vlakana konoplje, a da se pri tome značajnije ne naruše njihove pozitivne karakteristike. Pri tome promena vrednosti prekidne jačine i gipkosti za ispitivane uzorke, ne može se opisati određenim trendom konstantnog rasta ili pada. Sa aspekta ugla gužvanja, može se reći da svi uzorci (K-31 – K-34) imaju manji ugao skoka i kvalitetnog broja od uzorka K-3. Međutim, ponovo se može izdvojiti uzorak K-34, koji uz uzorak K-32, ima najmanji pad vrednosti ugla skoka i kvalitetnog broja (tabela 3.13.). Ispitivanjem elektrofizičkih karakteristika (tabela 3.14.), dobijaju se rezultati koji ukazuju na trend rasta vrednosti za zapreminsku električnu otpornost u nizu uzoraka K-3 – K-34. Ipak, treba napomenuti da čak i uzorak K-34, ima nižu vrednost zapreminske električne otpornosti u odnosu na sintetička vlakna, čime niz hemijskih obrada nije značajno uticao na pogoršanje upotrebni svojstva vlakana konoplje sa aspekta ove fizičke veličine.

*4.1 Uticaj postupnog uklanjanja pratećih komponenata (pektina, lignina i hemiceluloza) iz polaznih vlakana konoplje na njihove karakteristike*

---

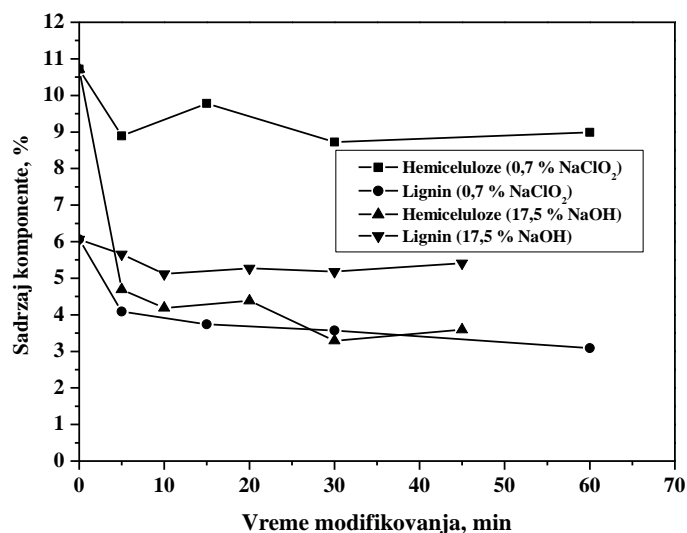
Promena hemijskog sastava utiče i na optička svojstva vlakana konoplje, što se može uočiti preko stepena beline (tabela 3.15.). Prema najvećem stepenu beline, ponovo se izdvajaju uzorci K-34 i K-35, što je za očekivati obzirom na to da je iz njih uklonjena odrvenjena komponenta lignin, koji im je davao žućkasto – braon boju.

Na osnovu svih ispitanih karakteristika polaznih vlakana i uzoraka K-31 – K-35, može se zaključiti da uklanjanjem lignina i hemiceluloza dolazi do najznačajnijih promena hemijskih i fizičkih svojstava vlakana konoplje.

## **4.2 Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na fizičko – hemijske karakteristike vlakana konoplje**

### **4.2.1 Uticaj hemijskog modifikovanja na hemijski sastav modifikovanih vlakana konoplje**

Rezultati prikazani u poglavlju 3.1, upućivali su na potrebu korišćenja sredstava za modifikovanje vlakana konoplje, koja će uticati na smanjenje sadržaja lignina i hemiceluloza, obzirom na to da su ove dve komponente imale najveći uticaj na svojstva polaznih vlakana konoplje. Na osnovu šeme za određivanje hemijskog sastava prikazane na slici 2.1., za modifikovanje vlakana konoplje odabrani su 0,7 % NaClO<sub>2</sub> i 17,5 % NaOH. U tabeli 3.17. prikazan je sadržaj lignina, hemiceluloza i  $\alpha$ -celuloze. Sadržaj supstanci rastvornih u vodi, pektina, masti i voskova, nije prikazan jer je prilikom određivanja hemijskog sastava polaznih vlakana konoplje utvrđeno da su ove komponente u njihovom hemijskom sastavu prisutne u daleko manjoj meri u odnosu na lignin i hemiceluloze. Treba napomenuti da je uticaj supstanci rastvornih u vodi i masti i voskova na svojstva vlakana konoplje gotovo neprimetan u odnosu na lignin i hemiceluloze. Uticaj pektina, kao biljnog lepka, na svojstva vlakana je izraženiji, međutim treba imati u vidu da primenjeni postupci modifikovanja spadaju u grupu mokrih obrada, kojima se ove tri komponente gotovo potpuno uklanjaju iz strukture vlakana. U tabeli 3.17. primećuje se da prilikom obrade vlakana konoplje 0,7 % NaClO<sub>2</sub> dolazi do selektivnog uklanjanja lignina pri čemu sadržaj hemiceluloza ostaje gotovo nepromenjen; a da se obradom vlakana 17,5 % NaOH u najvećoj meri uklanjaju hemiceluloze dok lignin trpi neznatne promene. Promene sadržaja hemiceluloza i lignina nastale tokom modifikovanja vlakana konoplje prikazane su na slici 4.2. u zavisnosti od vremena modifikovanja.



**Slika 4.2.** Promena sadržaja hemiceluloza i lignina u zavisnosti od vremena modifikovanja

Sa slike 4.2. vidi se da je prilikom obrade vlakana konoplje 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, došlo do značajnog smanjenja sadržaja lignina za oko 32–50 %. Sadržaj hemiceluloza u tom slučaju opao je za približno 9–19 %. Primećuje se da je smanjenje sadržaja lignina u vlaknima konoplje, u ovom slučaju bilo u direktnoj vezi sa povećanjem vremena modifikovanja. Prilikom modifikovanja vlakana konoplje 17,5 % NaOH, veoma je izraženo uklanjanje hemiceluloza (oko 56–70 %), dok se sadržaj lignina menja za oko 7–15 %. U ovom slučaju, sadržaj hemiceluloza i lignina nije u direktnoj zavisnosti sa povećanjem vremena modifikovanja. Takođe se može zapaziti da je za uklanjanje čak i manje količine lignina potrebno primeniti agresivnije temperaturne uslove modifikovanja (0,7 % NaClO<sub>2</sub>, temperatura ključanja), nego u slučaju selektivnog uklanjanja hemiceluloza (17,5 % NaOH, sobna temperatura). U oba slučaja, kao direktna posledica smanjenja sadržaja hemiceluloza i lignina dolazi do povećanja sadržaja  $\alpha$ -celuloze.

Uticaj koncentracije natrijum hidroksida (5 % i 18 % NaOH) i temperature (sobna temperatura i temperatura ključanja) na kojoj je postupak modifikovanja izveden, na sadržaj hemiceluloza i lignina u vlaknima konoplje dobijenim iz Rusije (K-1), detaljnije je opisan u literaturnom izvoru [13]. Na osnovu rezultata prikazanih u ovom radu zapaža

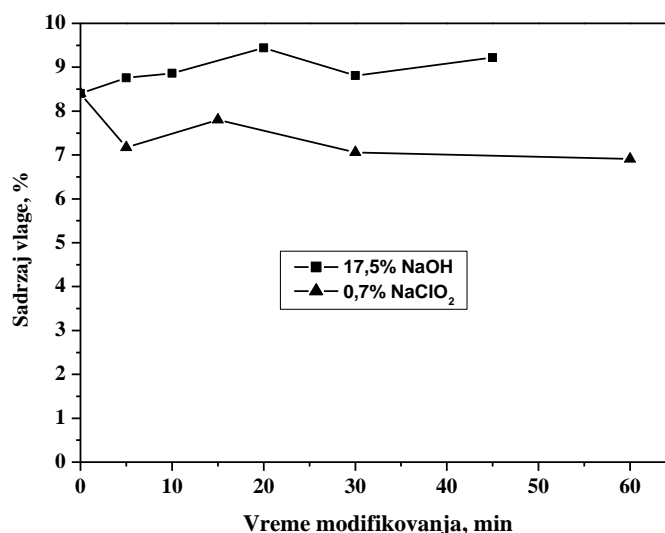
se značajan uticaj temperature modifikovanja na promene u hemijskom sastavu vlakana konoplje, pri čemu je povećanje sadržaja  $\alpha$ -celuloze, a smanjenje sadržaja hemiceluloza daleko više izraženo pri temperaturi ključanja rastvora natrijum-hidroksida u odnosu na sobnu temperaturu. Takođe bi se moglo reći da temperatura modifikovanja ima veći uticaj na sadržaj ove dve komponente, u poređenju sa koncentracijom natrijum-hidroksida [13].

Iz literarnog izvora [13] vidi se da vreme modifikovanja nema izrazitiji uticaj na promenu sadržaja lignina u vlaknima konoplje, pri nižim koncentracijama natrijum-hidroksida na temperaturi ključanja i pri višim koncentracijama istog agensa na sobnoj temperaturi (rezultati saglasni sa parametrima i podacima prikazanim u tabeli 3.17). Za razliku od tih slučajeva, uticaj vremena modifikovanja na promenu sadržaja lignina u vlaknima konoplje, nešto je izraženiji za niže koncentracije natrijum-hidroksida pri sobnoj temperaturi. S obzirom na to da su vrednosti sadržaja lignina u vlaknima konoplje, nakon modifikovanja sa 5 % NaOH na temperaturi ključanja i sa 18 % NaOH na sobnoj temperaturi, za svako vreme obrade (5, 10, 15 i 30 minuta) veoma slične, mogao bi se izvesti zaključak da je za iste efekte obrade u smislu smanjenja sadržaja lignina, ali i povećanja sadržaja  $\alpha$ -celuloze, bolje koristiti natrijum-hidroksid nižih koncentracija, ako se modifikovanje vlakana konoplje izvodi na temperaturi ključanja, pri čemu vreme obrade neće imati važniju ulogu. Međutim ako se radi uz manje agresivne uslove, tj. sa 5 % NaOH na sobnoj temperaturi, za iste efekte modifikovanja, ali samo u smislu smanjenja sadržaja lignina, potrebno je utrošiti i više vremena.

#### **4.2.2 Uticaj hemijskog modifikovanja na fizičko – hemijska svojstva modifikovanih vlakana konoplje**

Promene u sadržaju lignina i hemiceluloza u modifikovanim vlaknima konoplje, kao i strukturne promene koje su u njima pri tome nastale, utiču i na interakciju između vlakana i vode. Interakcije između vlakana konoplje i vode, definišu se postojanjem vodoničnih veza koje se formiraju između hidroksilnih grupa celuloze i molekula vode ili klastera (grupe molekula) vode. Pri tome treba naglasiti da voda može penetrirati u

unutrašnjost vlakana kako u obliku tečne, tako i u obliku gasne faze. Slobodne hidroksilne grupe koje se nalaze u amorfnim oblastima vlakana konoplje, kao i na površini kristalita potpuno su sposobne za sorpciju vlage pri relativnoj vlažnosti od 65 % i temperaturi od 20<sup>0</sup>C, dok veće vrednosti relativne vlažnosti izazivaju fizičku sorpciju praćenu kapilarnom kondenzacijom [222]. 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. Dakle, vrednosti za sorpciju vlage daju informaciju o stepenu dostupnosti površine za interakcije vodene pare i vlakna. Promene u sorpciji vlage modifikovanih vlakana konoplje uslovljeni su promenama u hemijskom sastavu, kristaliničnosti i strukturi pora. Vrednosti za sorpciju vlage polaznih i modifikovanih vlakana konoplje prikazani su na slici 4.3.



**Slika 4.3.** Zavisnost sadržaja vlage od vremena modifikovanja vlakana konoplje

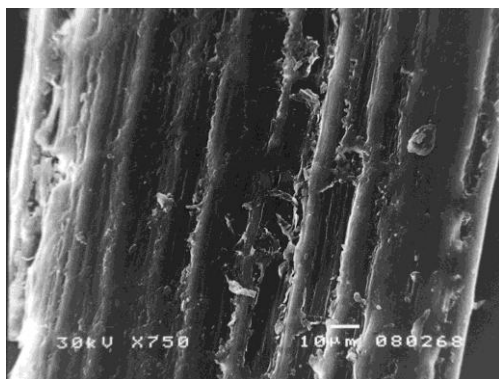
Dobijeni podaci pokazuju da uklanjanje hemiceluloza utiče na povećanje sorpcije vlage od strane modifikovanih vlakana konoplje u poređenju sa nemodifikovanim vlaknima. U slučaju obrade vlakana sa natrijum-hloritom, kada je lignin progresivno uklonjen, dolazi do smanjenja vrednosti za sorpciju vlage. Najveća vrednost za sorpciju vlage (9,44 %) dobijene su za uzorak vlakna konoplje modifikovanih natrijum-hidroksidom tokom 20 minuta. Trend vrednosti za sorpciju vlage za vlakna konoplje koja imaju niži sadržaj hemiceluloza (slika 4.3.), najverovatnije je posledica alkalnog tretmana vlakana u

slobodnom stanju koje rezultuje bubrenjem vlakana, kontrakcijom (smanjenjem) dužine i dezorjentisanošću fibrila. Niža vrednost za sorpciju vlage (6,91 %) dobijena je za uzorak vlakna konoplje modifikovan natrijum-hloritom tokom 60 minuta. Smanjenje vrednosti za sorpciju vlage kod uzoraka iz kojih je progresivno uklonjen lignin tokom tretmana sa natrijum-hloritom, može se objasniti laganim uklanjanjem neceluloznih komponenata (lignin) iz vlakana koje su sposobne da sorbuju vlagu.

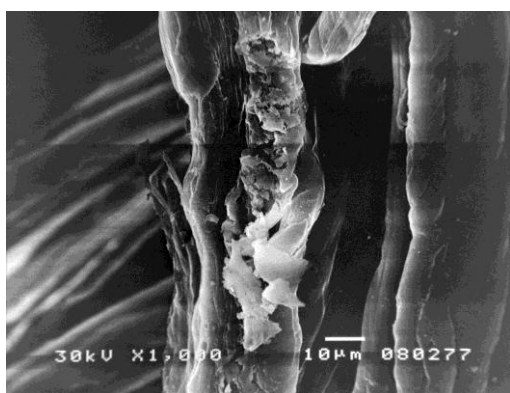
Prilikom modifikovanja vlakana konoplje, usled promene hemijskog sastava, dolazi do gubitka mase koji se može posmatrati kao mera agresivnosti tretmana kojim su modifikovana vlakna konoplje. U tabeli 3.18. dati su podaci za gubitak mase, koji ukazuju da prilikom selektivnog uklanjanja lignina (0,7 %  $\text{NaClO}_2$ ) dolazi do ravnomernog povećanja gubitka mase sa porastom vremena modifikovanja. Sa druge strane tokom selektivnog uklanjanja hemiceluloza (17,5 %  $\text{NaOH}$ ) gubitak mase je skoro dvostruko veći u odnosu na gubitak mase nastao tokom obrade vlakana 0,7 %  $\text{NaClO}_2$ , pri čemu se ne primećuje zavisnost ovih vrednosti od vremena modifikovanja. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3.18. zapaža se da temperatura na kojoj je izvršeno modifikovanje vlakana, nema toliki uticaj na gubitak mase, koliko sam izbor sredstva za modifikovanje. Uklanjanje hemiceluloza iz vlakana konoplje u alkalnom rastvoru olakšano je postojanjem vodoničnih veza kojima su hemiceluloze vezane za fibrile. Sa druge strane lignin je nemoguće selektivno ukloniti, pod istim uslovima modifikovanja, jer je njegovo uklanjanje ograničeno postojanjem jakih C-C veza i hemijskih grupa vezanih za aromatična jezgra, što ga sveukupno čini veoma otpornim na dejstvo većine hemijskih sredstava. Ipak, korišćenje oksidacionih hemijskih sredstava, čak i pri niskim koncentracijama na temperaturi ključanja, omogućava se postizanje dovoljno agresivnih uslova za uklanjanje lignina. Hemijske reakcije koje se odigravaju u tom slučaju prikazane su u poglavlju 1.3. [158]. Razlike u agresivnosti tretmana 17,5 %  $\text{NaOH}$  i 0,7 %  $\text{NaClO}_2$ , mogu se uočiti i na snimcima površine polaznih i modifikovanih vlakana, dobijenim SEM metodom (slika 4.4.).



a)



b)



c)

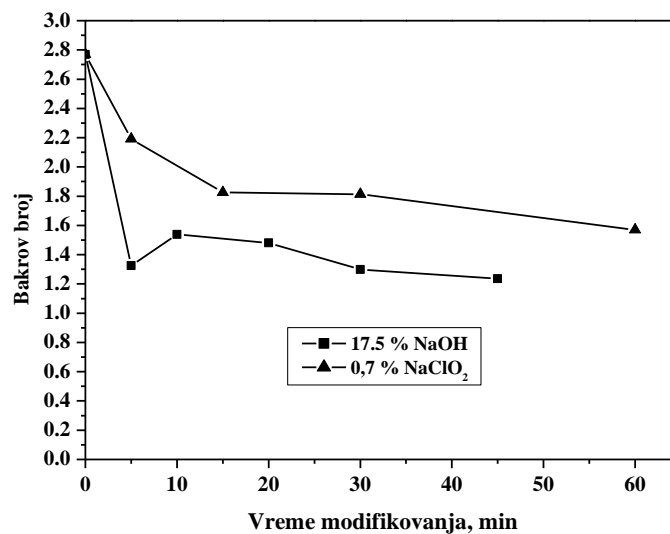


**Slika 4.4.** Snimci površine (a) polaznih vlakana (K-3) i (b) vlakana obrađenih 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi tokom 45 minuta (H45) i (c) 0,7 % NaClO<sub>2</sub> na temperaturi ključanja tokom 60 minuta (L60), dobijeni SEM metodom

Na slici 4.4. vidljive su značajne promene na površini oba modifikovana vlakana konoplje u odnosu na polazno vlakno. Međutim, daleko veća degradacija površine primetna je kod vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH, čak i pri kraćem vremenskom intervalu od 45 minuta, u odnosu na vlakna modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub> tokom 60 minuta.

Rezultati za bakrov broj, prikazani u tabeli 3.19., govore da je došlo do izvesnih strukturnih i hemijskih promena u vlaknima konoplje prilikom njihovog modifikovanja 17,5 % NaOH i 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Za sve modifikovane uzorke vlakana konoplje, bakrov broj ima niže vrednosti u odnosu na polazna vlakna. Takođe se može uočiti da je došlo do nešto većeg pada vrednosti za bakrov broj vlakana konoplje obrađenih 17,5 % NaOH, u

odnosu na vlakna obrađena 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Na slici 4.5. prikazana je zavisnost bakrovog broja od vremena modifikovanja za sve uzorke vlakana konoplje.



**Slika 4.5.** Zavisnost vrednosti za bakrov broj od vremena modifikovanja vlakana konoplje

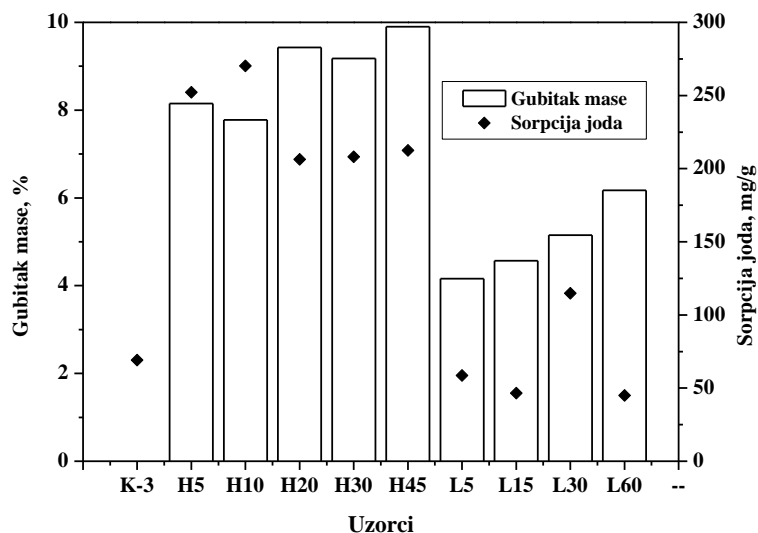
Primećuje se da, u slučaju obrade vlakana konoplje 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, postoji stalni trend pada vrednosti za bakrov broj sa porastom vremena modifikovanja. Sa druge strane prilikom modifikovanja vlakana 17,5 % NaOH, izdvaja se uzorak vlakana obrađen tokom 5 minuta, jer on pokazuje nešto niže vrednosti bakrovog broja, u odnosu na uzorke obrađene tokom 10 i 20 minuta, a potom se od uzorka obrađenog tokom 10 minuta zapaža konstantan pad vrednosti za bakrov broj sa porastom vremena modifikovanja.

Različite vrednosti bakrovog broja kod uzoraka obrađenih 0,7 % NaClO<sub>2</sub> i 17,5 % NaOH, mogu se direktno objasniti pretpostavkom da ovi uzorci imaju različit sadržaj hemiceluloza i karbonilnih grupa, obzirom na to da se od ova dva hemijska sredstva očekuje potpuno drugačiji tip hemijske reakcije sa vlaknima konoplje. Treba naglasiti da natrijum-hlorit pripada grupi oksidacionih sredstava, za razliku od natrijum-hidroksida, što nas upućuje na pretpostavku da je u vlaknima konoplje prilikom obrade sa 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, došlo do prevođenja aldehidnih u karboksilne grupe. Međutim, treba imati u vidu i činjenicu da je prilikom modifikovanja vlakana konoplje sa 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, u

njihovoj strukturi zaostala veća količina hemiceluloza, u odnosu na vlakna obrađena alkalnim tretmanom. Može se očekivati i da su hemiceluloze vezujući za sebe izvesnu količinu bakra, maskirale vrednosti za bakrov broj i dodatno ih uvećale u slučaju vlakana obrađenih oksidacionim sredstvom. Složenost objašnjenja uticaja postupaka modifikovanja na promenu vrednosti bakrovog broja, potkrepljuje i činjenica da ova veličina dodatno zavisi i od stepena degradacije makromolekulskih lanaca celuloze, a samim tim i izvesnih strukturnih promena koje se mogu javiti prilikom modifikovanja vlakana konoplje. Na osnovu vrednosti bakrovog broja, konačno se može zaključiti da se u modifikovanim vlaknima održala strukturna homogenost, sa rezervom za vlakna obrađena sa 17,5 % NaOH, obzirom na to da je iz njihovog hemijskog sastava uklonjena daleko veća količina hemiceluloza u odnosu na oksidisana vlakna, što je uz njihovo teksturiranje verovatno uticalo da dobijene vrednosti za bakrov broj budu niže.

Rezultati dobijeni u ovom radu u saglasnosti su sa literaturnim izvorom [13] gde su vlakna konoplje K-1 modifikovana natrijum hidroksidom različitih koncentracija u slobodnom i zategnutom stanju, na sobnoj i temperaturi ključanja. Ono što je izvesno, prema rezultatima za bakrov broj, jeste činjenica da je došlo do najznačajnijeg uklanjanja hemiceluloza kao niskomolekulskih frakcija, prilikom modifikovanja vlakana konoplje K-1, 5% NaOH na temperaturi ključanja, što je prouzrokovalo i najveće smanjenje bakrovog broja u odnosu na ostale uslove modifikovanja, a da pri tome nije došlo do značajnije oksidativne destrukcije makromolekulskih lanaca celuloze. Naime, uklanjanje određene količine hemiceluloza, koje su takođe mogle reagovati sa Felingovim rastvorom, predstavlja i jedan od razloga male promene bakrovog broja za različite uslove modifikovanja.

Promene u nadmolekulskoj strukturi, kao i u broju i veličini pora i pukotina u strukturi vlakana konoplje, koje mogu nastati tokom postupka modifikovanja mogu se povezati i sa količinom sorbovanog joda po gramu vlakana. Obzirom na to da tokom postupka modifikovanja dolazi do gubitka mase, što se može povezati sa promenama u strukturi vlakana, na slici 4.6. uporedno su prikazane vrednosti za gubitak mase i sorpciju joda polaznih i modifikovanih vlakana konoplje.

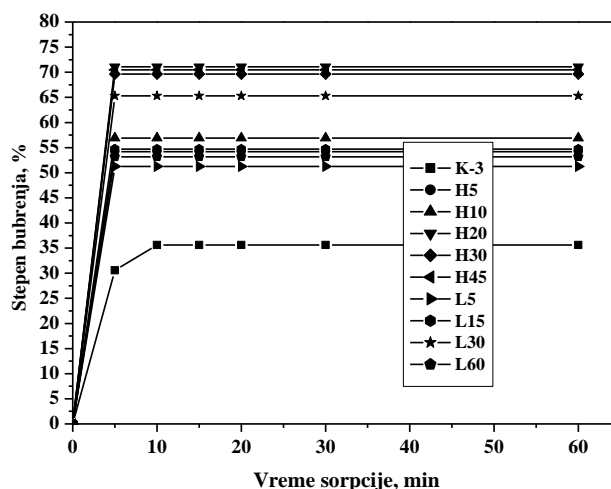


**Slika 4.6.** Vrednosti za gubitak mase i sorpciju joda polaznih i modifikovanih vlakana konoplje

Primećuje se da vlakna konoplje modifikovana 17,5 % NaOH pored toga što imaju veće vrednosti za gubitak mase, sorbuju i veću količinu joda u odnosu na vlakna obrađena 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Ova pojava se može objasniti pretpostavkom da je u vlaknima konoplje modifikovanim 17,5 % NaOH, usled većeg gubitka mase, a posebno usled uklanjanja veće količine hemiceluloza, došlo do promene odnosa amorfne i kristalne oblasti (u korist amorfne) u odnosu na polazna vlakna. Ovo je u direktnoj saglasnosti sa činjenicom da vrednost sorbovanog joda predstavlja meru pristupačnosti vodenih rastvora celulozi, što je proporcionalno postojanju amorfne oblasti u strukturi vlakana, a obrnuto proporcionalno stepenu kristalnosti. Povećanje vrednosti sorpcije joda za vlakna obrađena alkalnim tretmanom, u odnosu na polazna vlakna, u saglasnosti je sa rezultatima prikazanim u literaturnom izvoru [209], u kome su ispitivana vlakna lana. Rezultati koji ukazuju na smanjenje vrednosti za sorpciju joda, vlakana obrađenih sa 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, takođe su u saglasnosti sa rezultatima prikazanim u radu [209]. 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. U slučaju

progresivnog uklanjanja lignina, takođe dolazi i do promene u mikroporoznosti vlakana konoplje. Naime, smanjenjem sadržaja lignina uklanjanja se određen broj mikropora, ali u isto vreme dolazi i do pojave novih mikropukotina i promene u veličini zaostalih mikropora u strukturi lignina koji zaostaje u vlaknima konoplje (slika 4.4.). Ovo se direktno može povezati sa povećanom sorpcijom joda u vlaknima koja su modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, tokom dužih vremenskih intervala. Prilikom obrade vlakana oksidacionim sredstvom, pored uklanjanja lignina, dolazi i do promena funkcionalnih grupa komponenata koje ulaze u sastav vlakana, što takođe utiče na pad vrednosti za sorpciju joda.

Obzirom na to da su lignocelulozna vlakna generalno higroskopna i ispoljavaju afinitet ka vodi, u sledećem koraku su ispitane sorpcione karakteristike polaznih i modifikovanih vlakana konoplje. Prilikom potapanja vlakana konoplje u vodu, voda penetrira u nekristalne oblasti, ali i unutar strukture hemiceluloza i lignina, pri čemu dolazi do bubrenja vlakana. Tom prilikom, može se odrediti stepen bubrenja koji daje informacije o veličini oblasti u vlaknima konoplje, koje su dostupne za vodu i vodene rastvore. Promena stepena bubrenja kod modifikovanih vlakana konoplje u odnosu na polazna vlakana, takođe je uslovljena promenama u hemijskom sastavu, kristalnosti i strukturi pora. Na slici 4.7. prikazana je kinetika bubrenja polaznih i modifikovanih vlakana konoplje.



Slika 4.7. Stepen bubrenja polaznih i modifikovanih vlakana konoplje

Sa slike 4.7. može se primetiti da je stepen bubrenja za sva modifikovana vlakna veći u odnosu na polazna vlakna konoplje. Maksimalni stepen bubrenja polazna vlakna dostižu nakon 10 minuta od potapanja u vodu, dok sva modifikovana vlakna maksimalno bubrenje dostižu već nakon 5 minuta.

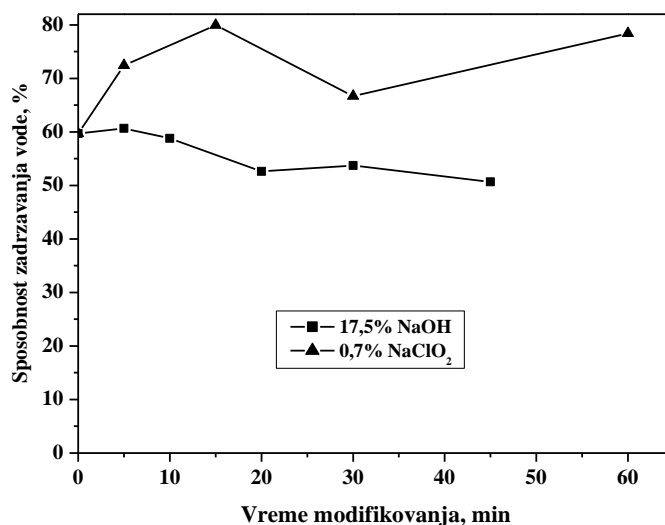
Stepen bubrenja vlakana konoplje modifikovanih 17,5 % NaOH veći je za približno 77 %-130 % u odnosu na stepen bubrenja polaznih vlakana konoplje. Povećanje stepena bubrenja vlakana konoplje obrađenih sa 17,5 % NaOH, direktno je uslovljeno uklanjanjem hemiceluloza iz interfibrilarnih oblasti, praćenim bubrenjem i skupljanjem ćelija, dezorjentisanjem fibrila i promenama kristalnosti u strukturi vlakana konoplje. Progresivnim uklanjanjem hemiceluloza, interfibrilarne oblasti postaju manje guste i mnogo manje krute, čime se stvaranjem većeg sadržaja amorfnih oblasti omogućava lakša penetracija veće količine molekula vode u strukturu vlakana konoplje. Tokom ovog tretmana, vidljivo je i smanjenje sadržaja lignina za 7–11 %; što zajedno sa uklanjanjem masti i voskova, utiče na povećanje stepena bubrenja modifikovanih vlakana konoplje. Takođe se primećuje da je u tom slučaju modifikovanja vlakana 17,5 % NaOH, veoma izražen trend rasta stepena bubrenja vlakana konoplje sa porastom vremena modifikovanja, što se može objasniti sve većim smanjenjem sadržaja hemiceluloza i hidrofobnih komponenata, sa povećanjem trajanja hemijskog tretmana.

Stepen bubrenja vlakana konoplje tretiranih sa 0,7 % NaClO<sub>2</sub> pokazuje trend rasta za vremena modifikovanja od 5, 15 i 30 minuta i veći je za približno 68 % - 110 % u odnosu na stepen bubrenja nemodifikovanih vlakana. Međutim, za vreme modifikovanja od 60 minuta, vrednost za stepen bubrenja opada i kreće se u intervalu vrednosti koja su pokazala vlakna modifikovana u vremenu od 5–15 minuta. U vlaknima konoplje modifikovanim 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, dolazi do progresivnog uklanjanja lignina najviše iz srednje lamele. Smanjenjem sadržaja lignina za oko 50 % i hemiceluloza za približno 17 %, dolazi do promena u strukturi vlakana konoplje, koje utiču na povećanje njihovog stepena bubrenja u odnosu na polazna vlakana. U ovom slučaju dužina trajanja hemijskog tretmana vlakana konoplje, nije u velikoj meri uticala na promenu stepena bubrenja vlakana. Takođe se može primetiti da je stepen bubrenja vlakana konoplje modifikovanih

0,7 %  $\text{NaClO}_2$ , uglavnom niži u odnosu na stepen bubrenja vlakana modifikovanih 17,5 %  $\text{NaOH}$ . Ovo može biti objašnjeno činjenicom da u tom slučaju veći deo hemiceluloza zaostaje u interfibrilarnim oblastima i gustina ovih oblasti nije redukovana kao u slučaju vlakana tretiranih 17,5 %  $\text{NaOH}$ , čime je otežana penetracija molekula vode u te oblasti [220].

Količina tečnosti koju vlakna konoplje sorbuju nakon potapanja u vodu, veća je od količine tečnosti koju su sposobna zadržati u sebi. Ukupni kapacitet zadržavanja vode u vlaknima može biti objašnjen preko vrednosti za sposobnosti zadržavanja vode. Sva voda koja je apsorbovana i zauzima površinu, pukotine i šupljine, uključena je u merenjima za sposobnost zadržavanja vode. Sposobnost zadržavanja vode može se definisati kao količina vode koja je zaostala u vlaknima nakon njihovog potapanja u vodu i centrifugiranja.

Rezultati za sposobnost zadržavanja vode nemodifikovanih i modifikovanih vlakana konoplje prikazani su na slici 4.8.



**Slika 4.8.** Zavisnost sposobnosti zadržavanja vode od vremena modifikovanja vlakana konoplje

Rezultati za sposobnost zadržavanja vode (slika 4.8.) su u suprotnosti sa rezultatima za sorpciju vlage (slika 4.3.), a vlakna konoplje iz kojih je progresivno uklonjen lignin pokazuju veće vrednosti za sposobnost zadržavanja vode od nemodifikovanih vlakana i vlakana koja su modifikovana natrijum-hidroksidom. Vlakna konoplje obrađena alkalnim tretmanom (uklonjenje hemiceluloze) imaju niže vrednosti za sposobnost zadržavanja vode od nemodifikovanih vlakana, koje ostaju manje ili više nepromenjene nakon 20 minuta tretmana. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima do kojih su došli Fakin i saradnici pri tretiranju lana alkalijama [209]. Uticaj uklanjanja lignina na sposobnost zadržavanja vode je veoma značajan, jer uklanjanjem 40 % lignina u modifikovanim vlaknima se zadržava oko 20 % više vode u poređenju sa nemodifikovanim vlaknima, što je verovatno u vezi sa stvaranjem novih mikropukotina.

Rezultati dobijeni za sposobnost zadržavanja vode mogu se razmotriti zajedno sa podacima vezanim za kapilarno penjanje tečnosti, jer sposobnost zadržavanja vode utiče na kretanje (napredovanje) tečnosti. Vlakna sa većom sposobnošću zadržavanja vode imaju manju visinu penjanja tečnosti i obratno, vlakna koja imaju veću visinu penjanja tečnosti pokazuju manju sposobnost zadržavanja vode. Stoga, brže širenje tečnosti u vlaknima konoplje olakšano je malim, uniformno raspodeljenim i međusobno povezanim porama, pošto visoka sposobnost zadržavanja tečnosti može biti postignuta postojanjem velikog broja krupnih pora ili visokim vrednostima ukupne zapremine pora.

Kapilarna svojstva tekstilnih vlakana mogu imati veliki uticaj na korišćenje gotovih proizvoda, koji su formirani od njih. Dobra kapilarna svojstva vlakana, gotovom proizvodu od kojih je napravljen, pružaju dobar apsorpcioni kapacitet i/ili brzinu apsorpcije, koja mu je potrebna pri apsorpciji vlage, tečnosti, lubrikanata, sredstava za završnu obradu i pare, tokom beljenja, bojenja, impregnacije, itd.

U cilju lakšeg razumevanja kapilarnih procesa i fenomena koji taj proces prate, pre diskusije rezultata prikazan je matematički model koji opisuje kapilarno penjanje tečnosti duž vlakna. Ovaj matematički model direktno je vezan za metodu datu u poglavlju 2.2.10.



U polaznoj tački ovog modela kapilarnost je definisana kao “makroskopsko kretanje fluidnih sistema pod uticajem sopstvene površine, razlike u pritiscima i međupovršinskih sila” [223]. Postoji tri tipa mehaničkih sila koje pružaju otpor kretanju tečnosti kroz cevčice (pore i kanali u vlaknima konoplje se aproksimativno mogu posmatrati kao cevčice), i to: viskozna, gravitaciona i inerciona. Viskozna sila ima najveći uticaj na kapilarnost, dok za razliku od nje inercione sile najmanje utiču na ovaj fenomen u okviru test perioda [224]. Saglasno Poaseov-om zakonu, brzina kapilarnog penjanja tečnosti u poroznom materijalu opisana je jednačinom (22) :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R_D^2}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta P}{h} \quad (22)$$

gde je  $h$  visina tečnosti dostignuta u vremenu  $t$ ;  $R_D$  srednja vrednost hidrodinamičkog prečnika pore,  $\eta$  viskoznost tečnosti, a  $\Delta P$  razlika pritiska. Razlika pritisaka  $\Delta P$  se izračunava iz jednačine (23).

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{R_S} - \rho \cdot g \cdot h \quad (23)$$

gde su  $\gamma$  i  $\rho$  površinski napon i gustina tečnosti,  $\theta$  ugao kontakta tečnosti na čvrstom materijalu,  $R_S$  srednji statički prečnik pore i  $g$  ubrzanje zemljine teže ( $9,81 \text{ m/s}^2$ ). Statički prečnik jednak je geometrijskom prečniku pore, s obzirom na to da hidrodinamički prečnik zavisi takođe od geometrije (vijugavosti) pora.

U ravnotežnom stanju ( $\Delta P = 0$ ), maksimalna visina  $h_{eq}$  dopiranja fronta tečnosti data je jednačinom (24):

$$h_{eq} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta_{eq}}{\rho \cdot g \cdot R_S} \quad (24)$$

gde je  $\theta_{eq}$  ravnotežni statički kontaktni ugao, koji je generalno manji u odnosu na dinamički kontaktni ugao kvašenja.

Ranije izvođenje hidrostatičkog pritiska iz jednačine (23) može biti zanemareno i jednačina (22) daje integracijom Washburn-ovu jednačinu:

$$h^2 = \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{2 \cdot \eta} \cdot t \quad (25)$$

$r = R_D^2/R_S$ , predstavlja srednji ekvivalentni prečnik kapilarno porozne strukture vlakana.

Guye za opisivanje ove pojave daje dve jednačine:

$$\left. \begin{aligned} h &= L - e^{K^{-1}t} \\ h &= K \cdot \sqrt{t} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

gde je:  $L$  – dužina za  $t \rightarrow \infty$ . Prva od ove dve jednačine opisuje promenu visine sa vremenom na početku penjanja tečnosti, a druga zadovoljava eksperimentalne vrednosti za oblast blisku ravnotežnom položaju ( $h_{eq}$ ).

Posmatrajući jednačine (25) i (26) javlja se potreba da se postavi osnovni kriterijum za ispravnost jedne jednačine kretanja tečnosti za kapilarne sisteme, koja bi trebala ispunjavati sledeće uslove:

- a) Jednačina mora biti primenljiva u celoj oblasti kretanja tečnosti;
- b) Kriva koja predstavlja jednačinu treba da ima asimptotu, koja odgovara maksimalnoj visini ( $h_{eq}$ ) penjanja tečnosti pri datim uslovima i
- c) Jednačina mora biti primenljiva na sve pravce i smerove kretanja tečnosti.

Nijedna od pomenutih jednačina ne ispunjava ove uslove u potpunosti. Dešava se da ili krive nemaju asimptotu ili jednačine ne mogu u fizičko-hemijskom smislu biti protumačene.

Iz tog razloga postavlja se matematički model na osnovu Laplace-ove (27) i Navier-Stokes-ove jednačine (28).

$$P = \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \rho \cdot h \cdot \cos \alpha \quad (27)$$

gde su:  $P$ -kapilarni pritisak;  $R_1$  i  $R_2$  poluprečnici krivina meniska;  $h$ -dužina cevi ispunjena tečnošću i  $\rho = g \cdot (\rho_1 - \rho_2)$  razlika specifičnih masa tečnosti i okolne gasovite faze;  $\alpha$ -ugao koji tečnost u kapilari zaklapa sa vertikalom.

$$\rho \left[ \frac{\partial V}{\partial t} + (V \cdot \nabla)V \right] = F - \text{grad}p + \eta \cdot \Delta V \quad (28)$$

gde su:  $V$ -brzina tečnosti i  $F$ -spoljne sile koje deluju na tečnost

Laplace-ovu jednačinu treba izraziti kao funkciju položajnih koordinata, pri čemu se dobija diferencijalna jednačina drugog reda. Navier-Stokes-ova jednačina ima vektorski oblik, odnosi se na teške, viskozne i nekompresibilne tečnosti ( $\text{div } V = 0$ ) i predstavlja sistem od četiri parcijalne diferencijalne jednačine. Rešavanje ovog sistema jednačina bilo je moguće prihvatanjem uslova da se kretanje tečnosti vrši kroz sistem veoma uskih i isprepletanih cevi sa kružnim poprečnim presekom, što se idealno uklapalo u kapilarni sistem koji je zastupljen u strukturi vlakana konoplje. U tom slučaju integracija je znatno olakšana kroz tri osnovna uslova:

1. Pošto je kretanje tečnosti kroz sistem kapilara u vlaknu veoma sporo i Reynolds-ov broj takođe veoma mali ( $\text{Re} \ll 1$ ), stacionarna i lokalna promena brzine

$\left[ \frac{\partial V}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \right]$  u okviru Navier-Stokes-ove jednačine se može zanemariti u

odnosu na ostale članove jednačine,

2. Zbog malih količina tečnosti može se prihvatiti da je težina kao spoljna sila takođe zanemarljiva i
3. Obzirom na to da se radi o malim prečnicima kapilara, može se uzeti da je  $R_1 = R_2 = R_0 = R/\cos\theta$

Posmatranjem jedne kapilare, kroz koju se tečnost kreće u pravcu z-ose, a poštujući simetriju sistema, pri čemu je  $\mathbf{V} = \{V, 0, 0\}$ , na osnovu jednačine (28) dobija se:

$$\eta \cdot \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} \quad \text{i} \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad (29)$$

Obzirom na to da obe strane prve jednačine (29) predstavljaju funkcije različitih nezavisno promenljivih, jednakost je moguća samo kada su obe strane konstantne ( $\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{dP}{dz} = K$ ). Prelaskom na polarne koordinate, uz uslov da brzina ne zavisi od polarnog ugla, poslednji izraz dobija oblik:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \cdot \left( r \cdot \frac{dV}{dr} \right) = \frac{K}{\eta} \quad (30)$$

Dvostrukom integracijom izraza (30), pri čemu se prilikom druge integracije moraju poštovati uslovi:  $V = 0$ ,  $R = r$ , brzina kretanja je uvek konačna i konstanta  $C = 0$ , dobija se jednačina (31):

$$V = \frac{K}{4 \cdot \eta} \cdot R^2 \quad (31)$$

Ako se uzme u obzir oblik jednačine (27),  $P = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{R} - h \cdot \rho \cdot \cos \alpha$  (proistekao iz

trećeg uslova) i uslov da je  $\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{dP}{dz} = K$ , jednačina (31) dobija oblik:

$$V_l = \frac{dz}{d\tau} \cdot \frac{1}{\cos \alpha} = \frac{R^2}{4 \cdot \eta \cdot h} \cdot \left( \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{R} - h \cdot \rho \cdot \cos \alpha \right)$$

S druge strane element zapremine protekle tečnosti može se napisati kao izraz:

$dQ = \pi \cdot R^2 \cdot dz \cdot \frac{1}{\cos \alpha}$ , koji nakon supstitucije i integracije dobija oblik:

$$Q = \frac{\pi \cdot R^4}{4 \cdot \eta \cdot h} \left( \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{R} - h \cdot \rho \cdot \cos \alpha \right) \cdot \tau + C \quad (32)$$

Obzirom na to da ne postoji početna zapremina, konstanta  $C$  jednaka je nuli, pa korišćenjem izraza  $Q = \pi \cdot R^2 \cdot l$ , dobija se konačan oblik jednačine:

$$h^2 = \frac{R \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{2 \cdot \eta} \cdot \tau - \frac{R^2 \cdot \rho \cdot \cos \alpha}{4 \cdot \eta} \cdot h \cdot \tau \quad (33)$$

Za  $\rho = 0$  ili  $\alpha = 90^\circ$  (horizontalni položaj) jednačina (33) dobija oblik jednačine (25):

Na osnovu ovog matematičkog modela, koji je u saglasnosti sa Hence-ovom jednačinom, zavisnost  $h^2$  od vremena ( $t$ ), može se prikazati u izmenjenom linearizovanom obliku:

$$h^2 = D \cdot t \quad (13)$$

U jednačini (13), nagib  $D$  predstavlja koeficijent kapilarne difuzije, a direktno zavisi od srednjeg ekvivalentnog prečnika kapilarno porozne strukture vlakana i fizičko-hemijskih karakteristika tečnosti. Pri tretmanima tekstilnih proizvoda koji podrazumevaju modifikovanje površine,  $r$  i kontakti ugao utiču na koeficijent difuzije.

Sa druge strane, ako se hidrostatički pritisak ne može zanemariti, uvodi se aproksimacija

$\theta \cong \theta_{eq}$  i jednačina (22) integrisana je preuzimanjem izraza  $\frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot R_s} \cong h_{eq}$ . U tom

slučaju dobija se jednačina (34):

$$h_{eq} \cdot \ln \frac{h_{eq}}{(h_{eq} - h)} - h = \frac{R_D^2 \cdot \rho \cdot g}{8 \cdot \eta} \cdot t \quad (34)$$

Jednačina (34) može se jednostavnije prikazati u sledećem obliku:

$$H = C \cdot t \quad (14)$$

Prikazivanjem zavisnosti  $H$  od  $t$ , dobija se prava i koeficijent  $C$  predstavlja nagib, a zavisi samo od veličine kapilara u vlaknima i prirode tečnosti.

Korišćenjem jednačina (13), (14), (24)-(34) dobija se  $R$  prikazan u jednačini (15):

$$R = \frac{\cos \theta}{\cos \theta_{eq}} = \frac{D}{2 \cdot C \cdot h_{eq}} \quad (15)$$

Obzirom na to da je vrednost  $\theta$  generalno veća od vrednosti  $\theta_{eq}$ ,  $R$  je uvek manji od 1, ali se u dosta slučajeva približava 1, te je većina pretpostavki izraženih relacijom

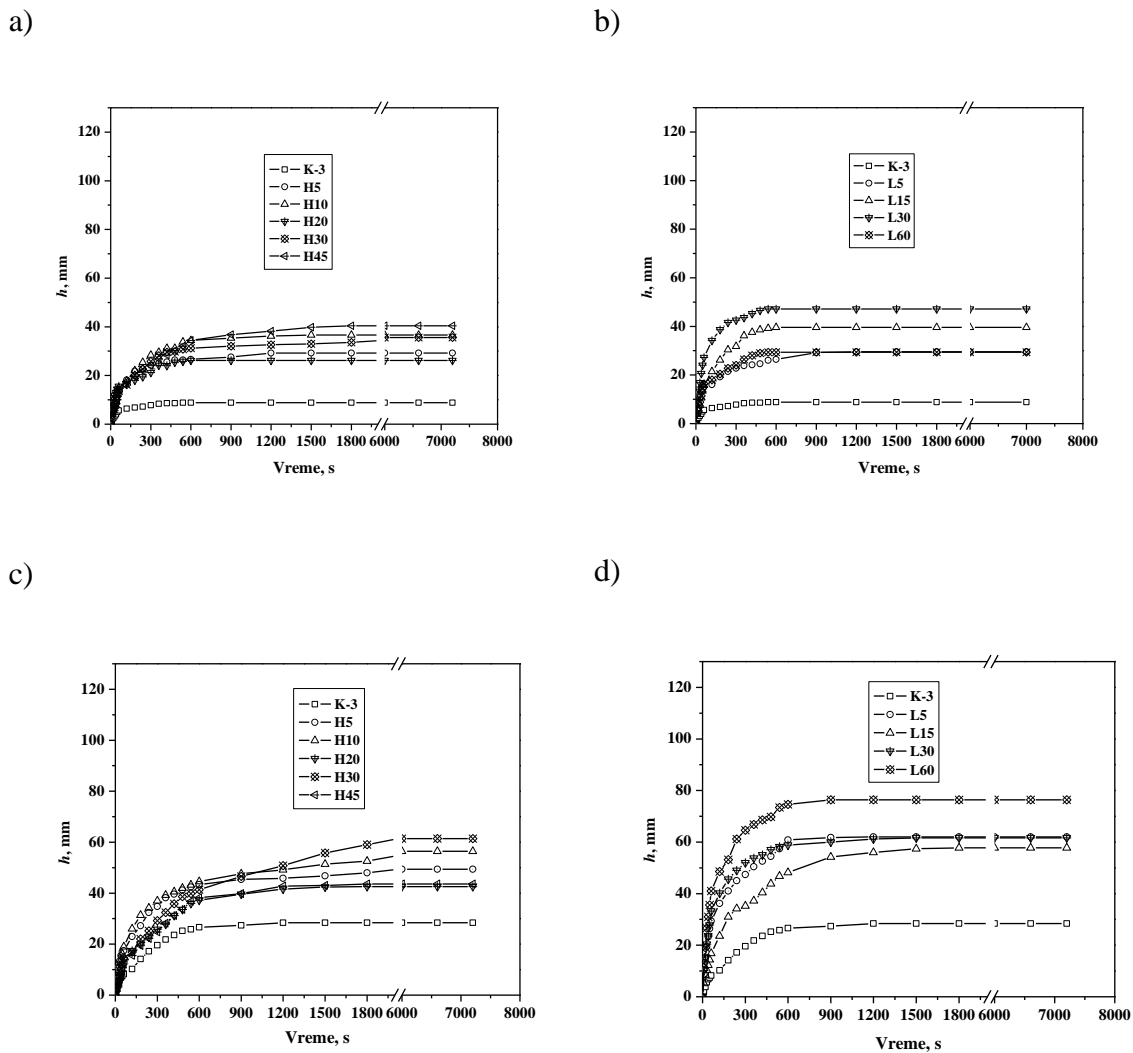
$\frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot R_s} \cong h_{eq}$  ispravna. Merenjem kapilarnosti tj. visine penjanja tečnosti, u zavisnosti

od vremena, do dostizanja ravnotežne vrednosti moguće je, korišćenjem jednačina (13), (14) i (15) odrediti tri parametra kvašljivosti:  $D$ ,  $C$  i  $R$ . Ovaj metod je razvijen da bi se ispitala hidrofilnost uključujući i slučajeve vezane za modifikovanje tekstilnih materijala hemijskim tretmanima i plazmom [225].

Primenjeni metod kapilarnog penjanja tečnosti omogućava merenja sa istovremenim vlaženjem površine vlakana i prodiranjem tečnosti u poroznu strukturu-kapilarnu penetraciju, tj. adsorpciju tečnosti na površini vlakana i apsorpciju tečnosti unutar same strukture vlakana [226, 227]. Sorpcija tečnosti od strane vlakana uzrokuje njihovo bubrenje, smanjenje kapilarnih prostora u vlaknima i zatvaranje manjih pora, što usložnjava samu kinetiku sorpcije i kapilarne efekte prilikom penjanja tečnosti uz vlakna konoplje. Prilikom interpretacije rezultata vezanih za kapilarna svojstva, uticaj hemijskog sastava na promenu kapilarnosti vlakana konoplje, može proizvesti zabunu u slučaju da se ne uzmu u obzir efekti sorpcije [228]. U našem slučaju, uklanjanjem hemiceluloza i lignina, struktura vlakana i sorpcija vlage se menjaju (slika 4.3.) i očekuje se da nemodifikovana i modifikovana vlakna imaju različitu tendenciju bubrenja. U cilju dobijanja kvantifikatora kvašljivosti i njihovog povezivanja sa sorpcionim svojstavima, transportom tečnosti kroz poroznu strukturu i sposobnosti zadržavanja tečnosti u strukturi vlakana konoplje, urađene su dve serije eksperimenata, korišćenjem dve različite tečnosti za kvašenje: 0,1% vodenog rastvora eozina i transformatorskog ulja. Transformatorsko ulje je odabrano jer, za razliku od vodenog rastvora eozina, nema afinitet prema vlaknima konoplje, pa će rezultati dobijeni na taj način ukazivati na podizanje tečnosti podstaknuto isključivo kapilarnim efektima uslovljenim karakterom površine i mikroporoznošću vlakana. Sa druge strane, ispitivani uzorci vlakana konoplje bili su korišćeni u obliku pojedinačnih vlakana i vlakana organizovanih u snopove. Korišćenje snopova vlakana konoplje imalo je za cilj utvrđivanje uticaja dodatnih kapilarnih efekata, kao direktne posledice kapilarnih sila koje se pojavljuju između vlakana u snopu. Uzimajući u obzir ova razmatranja, u cilju potpunijeg i zakonomernijeg definisanja i poređenja vrednosti za kapilarnost nemodifikovanih i modifikovanih vlakana konoplje, veoma je važno formirati snopove vlakana uvek na isti način, kako bi se smanjio uticaj organizovanja vlakana i prostora između njih na dobijene rezultate.

Rezultati kapilarnog penjanja 0,1 % rastvora eozina na pojedinačnim nemodifikovanim i modifikovanim vlaknima konoplje, kao i na njihovim snopovima, prikazani su na slikama 4.9. a-d, kao zavisnost visine ( $h$ ) od vremena ( $t$ ) penjanja tečnosti.

4.2 Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na fizičko-hemijske karakteristike vlakana konoplje



**Slika 4.9.** Kapilarnost vlakana konoplje obrađenih a) 17,5 % NaOH i b) 0,7 % NaClO<sub>2</sub> i snopova vlakana konoplje obrađenih c) 17,5 % NaOH i d) 0,7 % NaClO<sub>2</sub> u 0,1 % vodenom rastvoru eozina

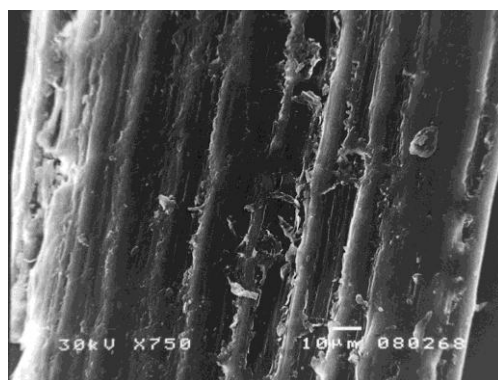
Na osnovu grafika sa slike 4.9., evidentno je da se sposobnost kapilarnog penjanja tečnosti snažno uvećava kod modifikovanih vlakana (uklonjene hemiceluloze i lignin), pri čemu se u slučaju snopova i pojedinačnih vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH ravnotežna visina postiže nakon 2000 s, a u slučaju snopova i vlakana modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub> nakon 1000-1500 s.

Prilikom određivanja vrednosti za ravnotežne visine ( $h_{eq}$ ) kapilarnog penjanja tečnosti, dobijene prilikom merenja kapilarnosti pojedinačnih vlakana, korišćenjem 0,1 % rastvora

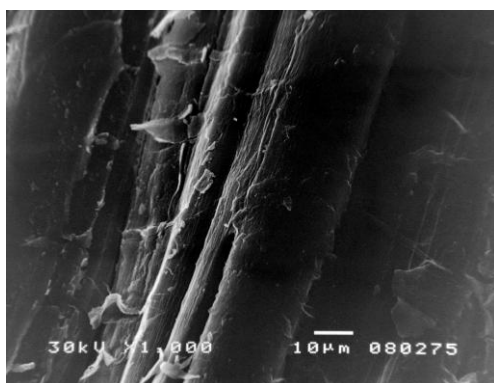


eožina, primećuje se prisustvo visokih koeficijenata varijacije od oko 50 % (tabela 3.23.). Ovako visoke vrednosti koeficijenta varijacije u direktnoj su vezi sa visokim varijacijama prečnika pojedinačnih vlakana, kao i sa relativno hrapavom i neravnom površinom vlakana po kojoj su raspoređeni mali fibrilarni krajevi (slike 4.4. i 4.10).

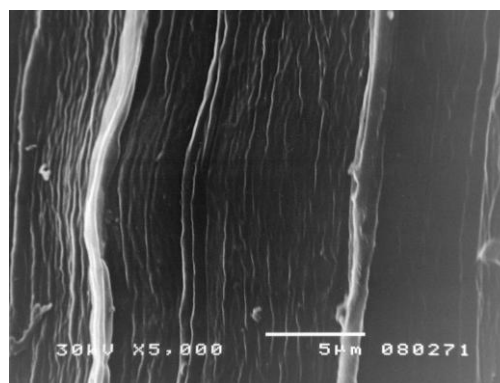
a)



b)



c)

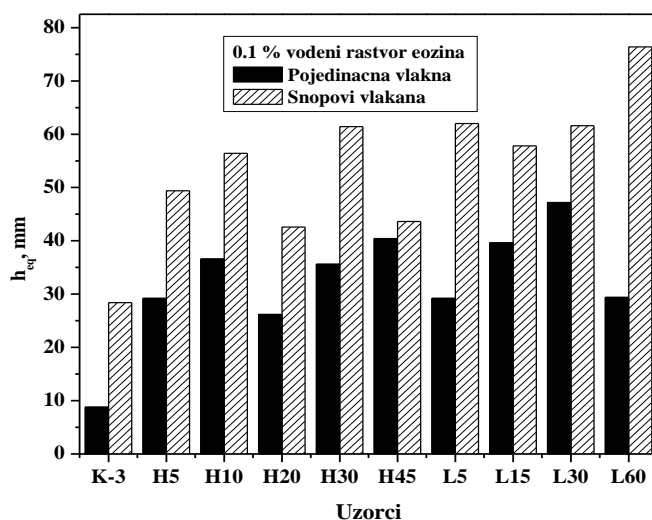


**Slika 4.10.** Snimci površine (a) polaznih vlakana (K-3) i (b) vlakana obrađenih 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi tokom 5 minuta (H5) i (c) 0,7 % NaClO<sub>2</sub> na temperaturi ključanja tokom 5 minuta (L5), dobijeni SEM metodom

Sa jedne strane ove nepravilnosti uslovljavaju pojavu kapilarnih sila koje direktno utiču na pomeranje fronta tečnosti uz vlakno. Međutim, u momentu spravnjivanja ivice meniskusa tečnosti pod uticajem istih geometrijskih nepravilnosti prisutnih na površini vlakna, dolazi do prekida kretanja tečnosti na ravnotežnoj visini penjanja tečnosti ( $h_{eq}$ ). Fenomeni koji su prisutni pri merenju kapilarnosti snopa vlakana, mogu se takođe razjasniti uzimajući u obzir ove pojave, kao i već pomenute kapilarne sile koje nastaju

između vlakana u snopu. Merenjem kapilarnosti snopova vlakana konoplje, dobijaju se rezultati sa nižim koeficijentom varijacije (tabela 3.23.), u odnosu na pojedinačna vlakna.

Sa grafika na slici 4.11. pored kinetike kvašenja mogu se odrediti i ravnotežne visine ( $h_{eq}$ ) kapilarnog penjanja tečnosti, koje su preglednije prikazane na slici 4.11. i čije su vrednosti date u tabeli 3.23.



**Slika 4.11.** Ravnotežne visine penjanja 0,1 % vodenog rastvora eozina određene na polaznim vlaknima i svim modifikovanim uzorcima vlakana konoplje

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.11. primećuje se da se ravnotežne vrednosti visina kapilarnog penjanja tečnosti ( $h_{eq}$ ) razlikuju za pojedinačna vlakna i snopove vlakana, ali da pri tome imaju gotovo isti trend. Vlakna konoplje prethodno obrađena 17,5 % NaOH u različitim vremenskim intervalima na sobnoj temperaturi, imaju 3-5 puta veće vrednosti za  $h_{eq}$  u odnosu na polazno vlakno. Povećanje vrednosti za  $h_{eq}$  prisutne su i kod vlakana konoplje obrađenih 0,7 % NaClO<sub>2</sub> u različitim vremenskim intervalima, a kreće se u intervalu od 3,5 do 6 puta.

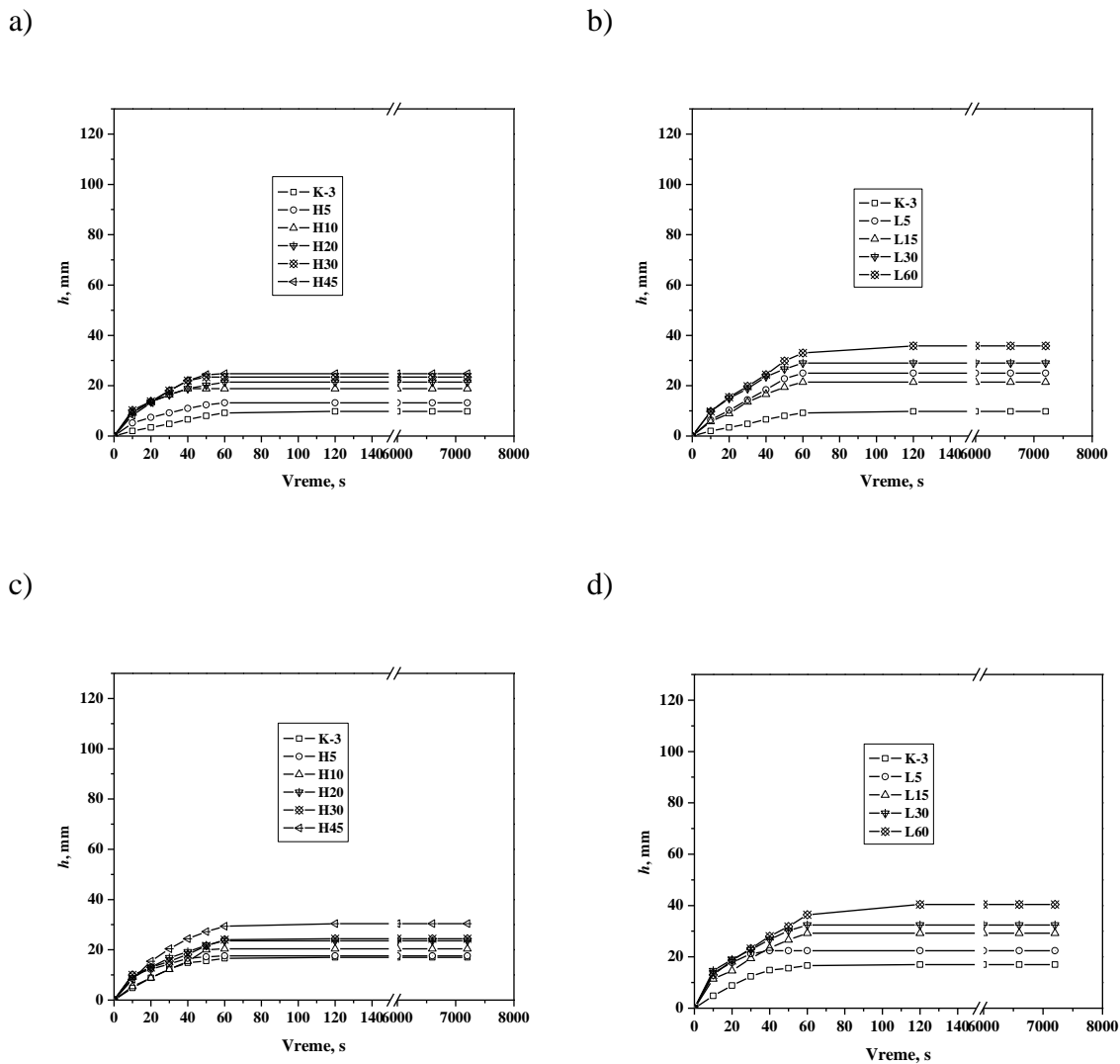
Sa druge strane takođe se uočava trend rasta vrednosti za  $h_{eq}$  kod snopova vlakana konoplje obrađenih 17,5 % NaOH i 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, u odnosu na snopove polaznih

vlakana i to redom za 1,5 do 2,5 puta i 2,5 do 3 puta. Povećanje vrednosti ravnotežnih visina penjanja tečnosti ( $h_{eq}$ ) za snopove vlakana, u odnosu na pojedinačna vlakna, uslovljeno je dodatnim kapilarnim efektom. Ovaj efekat se pojavljuje kao direktna posledica kapilarnih sila, koje nastaju između vlakana u snopu.

Dostizanje većih vrednosti ravnotežne visine kapilarnog penjanja tečnosti kod vlakana konoplje modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub> u odnosu na vlakna modifikovana 17,5 % NaOH u direktnoj je vezi sa razlikama u stepenu bubrenja ovih uzoraka, kao i u broju, veličini i obliku pora i mikropukotina. Naime veći stepen bubrenja vlakana konoplje modifikovanih 17,5 % NaOH uzrokovao je smanjenje kapilarnih prostora u vlaknima i zatvaranje manjih pora što je direktna posledica i manjih ravnotežnih visina penjanja tečnosti kod ove serije uzoraka. Sa druge strane vlakna modifikovana 17,5 % NaOH ravnotežnu visinu penjanja tečnosti dostižu za duži vremenski period u odnosu na vlakna modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, što se može povezati sa pretpostavkom da je na taj fenomen dodatno uticala njihova rastresitija struktura. Veće ravnotežne visine penjanja tečnosti za vlakna modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, mogu se objasniti i osnovnim načelima kapilarnosti sa aspekta broja, veličine i oblika pora i mikropukotina. Naime, na osnovu ovih načela dužina napredovanja tečnosti veća je u manjim porama, jer se one pri većem pritisku prve pune tečnošću i postaju odgovorne za pomeranje fronta tečnosti, tj. manji prečnik pora doprinosi dostizanju veće ravnotežne visine [229, 230]. Na osnovu toga postaje jasno da postupno uklanjanje lignina ima uticaj na brže širenje tečnosti u vlaknima, koje je olakšano malom uniformnom raspodelom i međusobnom povezanošću zaostalih pora i novoformiranih mikropukotina.

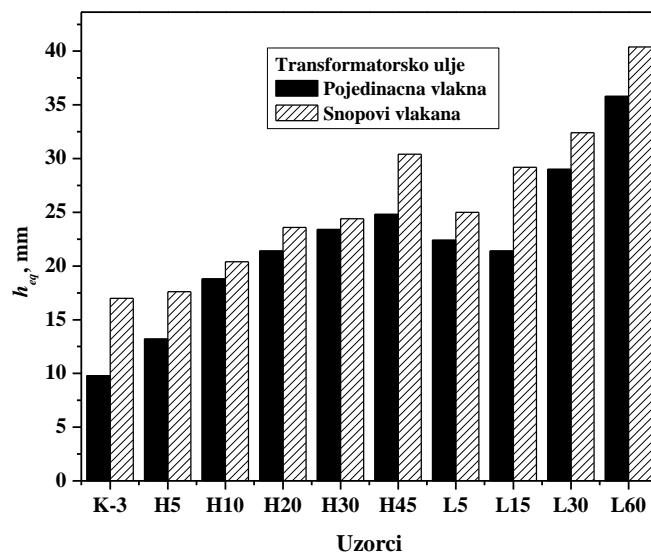
U daljem radu određena su i kapilarna svojstva istih uzoraka pomoću transformatorskog ulja. Na slici 4.12. prikazane su zavisnosti visine penjanja ulja od vremena.

4.2 Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na fizičko-hemijske karakteristike vlakana konoplje



**Slika 4.12.** Kapilarnost vlakana konoplje obrađenih a) 17,5 % NaOH i b) 0,7 % NaClO<sub>2</sub> i snopova vlakana konoplje obrađenih c) 17,5 % NaOH i d) 0,7 % NaClO<sub>2</sub> u transformatorskom ulju

Na slici 4.12. može se zapaziti da postoje razlike koje se odnose na vreme dostizanja ravnotežne visine penjanja ulja, kod vlakana i snopova vlakana konoplje obrađenih 17,5 % NaOH i 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Vlakna i snopovi vlakana konoplje obrađeni 17,5 % NaOH, bez obzira na vreme modifikovanja dostižu ravnotežnu visinu nakon 60 minuta, dok je za vlakna i snopove obrađene 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, primetno da pojedini uzorci imaju manje kolebanje vrednosti visine penjanja ulja i u vremenskom intervalu od 60 do 120 minuta. Ravnotežne visine penjanja ulja prikazane su za sve uzorke na slici 4.13.



**Slika 4.13.** Ravnotežne visine penjanja transformatorskog ulja određene na polaznim vlaknima i svim modifikovanim uzorcima vlakana konoplje

Sa slike 4.13. primećuje se da su vrednosti za  $h_{eq}$ , vlakana konoplje prethodno obrađenih 17,5 % NaOH u različitim vremenskim intervalima, na sobnoj temperaturi, za 0,5 do 2,5 puta veće u odnosu na polazna vlakna. Povećanje vrednosti za  $h_{eq}$  prisutne su i kod svih uzoraka vlakana konoplje obrađenih 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, a kreće se u intervalu od 2 do 3,5 puta. Takođe se uočava trend rasta vrednosti za  $h_{eq}$  kod snopova vlakana konoplje obrađenih 17,5 % NaOH i 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, u odnosu na snopove polaznih vlakana i to redom za 0,5 puta i 1,5 do 2 puta.

Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da ravnotežna visina penjanja ulja kod vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH u odnosu na polazno vlakno u istom vremenskom intervalu, pokazuje manji trend rasta u poređenju sa vlaknima i snopovima vlakana modifikovanim 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Pomenute razlike u povećanju vrednosti za  $h_{eq}$ , posmatrajući slike 4.4. i 4.9. navode na zaključak da je u slučaju modifikovanja vlakana konoplje 17,5 % NaOH došlo do pojave mikropukotina većih dimenzija, nego što je to slučaj sa vlaknima modifikovanim 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, što je dovelo do sporijeg penjanja ulja po njihovoj površini i dostizanja manjih vrednosti za ravnotežnu visinu  $h_{eq}$ .

Može se primetiti i da je vremenski period za koji se dostiže ravnotežna vrednost visine penjanja ulja (120 s), daleko kraći u odnosu na vreme potrebno da se kod istih uzoraka dostigne ravnotežna vrednost visine penjanja 0,1% vodenog rastvora eozina (slike 4.9. i 4.12.). Pri tome treba napomenuti i da su rastući delovi krivih na slici 4.11. daleko strmiji, a prevoji ka ravnotežnim vrednostima mnogo oštriji, u poređenju sa onim koji su prikazani na slici 4.9. Veća brzina penjanja ulja u odnosu na vodeni rastvor eozina kod vlakana i snopova vlakana konoplje obrađenih 0,7 %  $\text{NaClO}_2$ , posledica je oleofobnosti ove vrste vlakana. Naime, povećanje visine penjanja ulja na polaznim i prethodno modifikovanim vlaknima konoplje, posledica je samo kapilarnih sila nastalih usled mikroporoznosti površine vlakana, a ne i sorpcionog efekta. Može se reći da je povećanje vrednosti ravnotežne visine penjanja ulja ( $h_{eq}$ ), kod modifikovanih vlakana i snopova vlakana konoplje u odnosu na polazna vlakana, sigurno posledica izvesnih promena na samoj površini modifikovanih vlakana, kao i oleofobnosti vlakana konoplje.

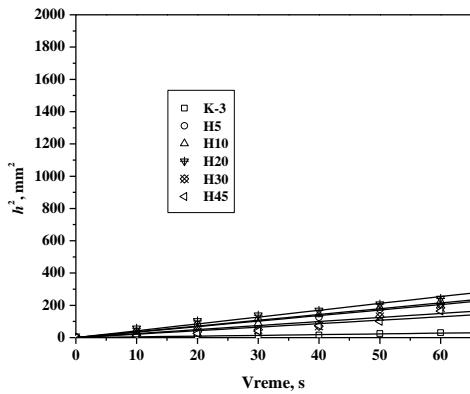
Obradom rezultata dobijenih u eksperimentalnom delu u skladu sa jednačinama (13)–(15), i crtanjem odgovarajućih zavisnosti-grafika, na slikama 4.14. – 4.17., određena su sva tri parametra kvašljivosti ( $D$ ,  $C$  i  $R$ ) i prikazana u tabeli 3.24.

Na slikama 4.14. i 4.15. date su zavisnosti veličine  $h^2$  od vremena penjanja 0,1 % vodenog rastvora eozina i transformatorskog ulja za polazna i modifikovana vlakana konoplje i snopove vlakana konoplje. Na osnovu jednačine (13), određivanjem nagiba krivih sa slika 4.14. i 4.15., dobijene su vrednosti za koeficijent difuzije  $D$  svih ispitivanih uzoraka.

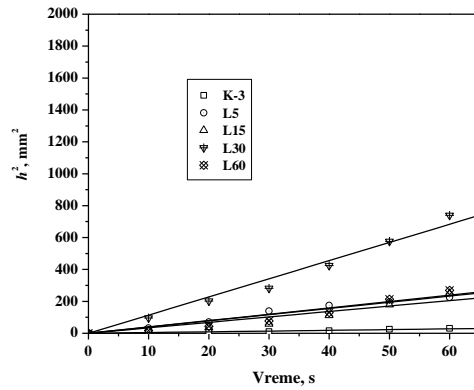
Sa druge strane na slikama 4.16. i 4.17. date su zavisnosti veličine  $H$  od vremena penjanja 0,1 % vodenog rastvora eozina i transformatorskog ulja za polazna i modifikovana vlakna konoplje i snopove vlakana konoplje, na osnovu jednačine (14), određivanjem nagiba krivih sa slika 4.16. i 4.17., dobijene su vrednosti za koeficijent  $C$  svih ispitivanih uzoraka.

4.2 Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na fizičko-hemijske karakteristike vlakana konoplje

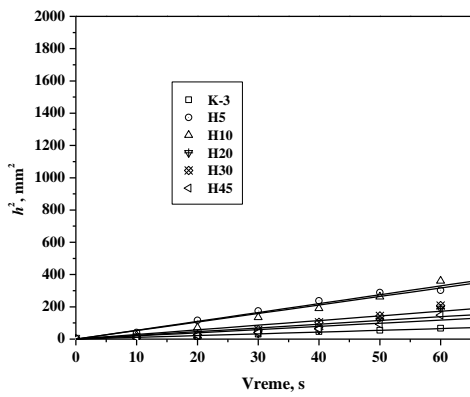
a)



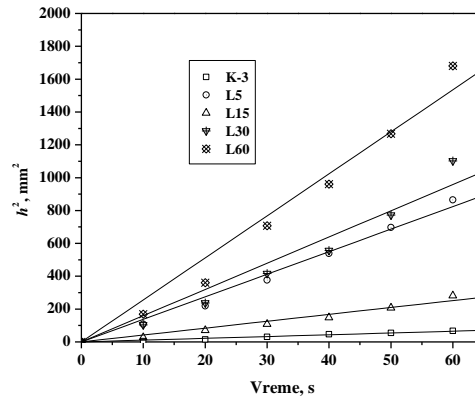
b)



c)



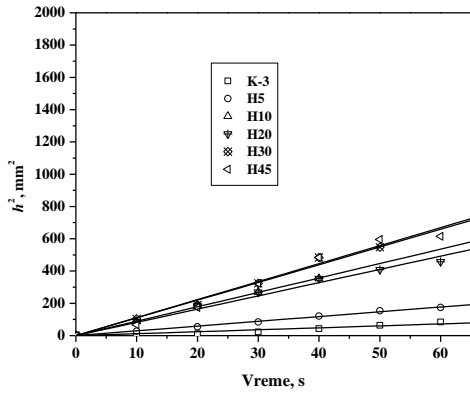
d)



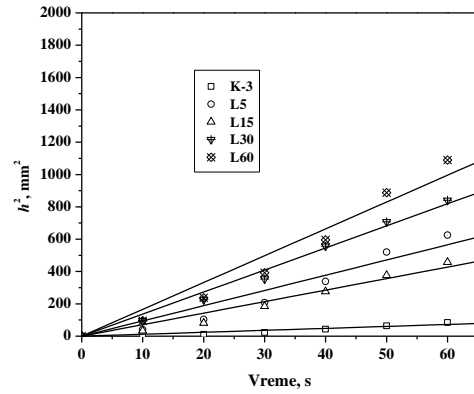
**Slika 4.14.** Zavisnost  $h^2$  od vremena za vlakna konoplje obrađena a) 17,5 % NaOH i b) 0,7 %  $\text{NaClO}_2$  i snopove vlakana konoplje obrađenih c) 17,5 % NaOH i d) 0,7 %  $\text{NaClO}_2$  za 0,1 % vodeni rastvor eozina

4.2 Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na fizičko-hemijske karakteristike vlakana konoplje

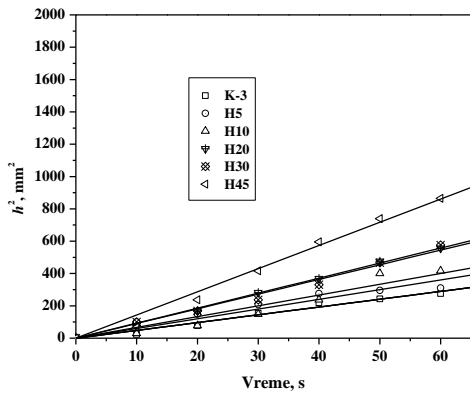
a)



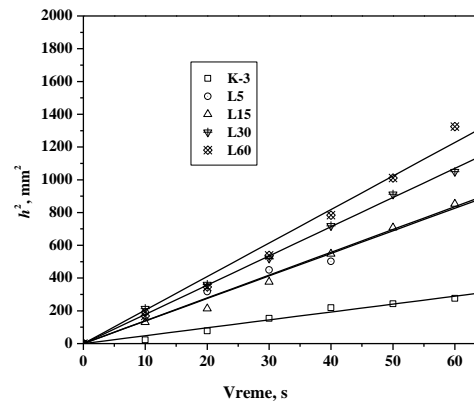
b)



c)



d)

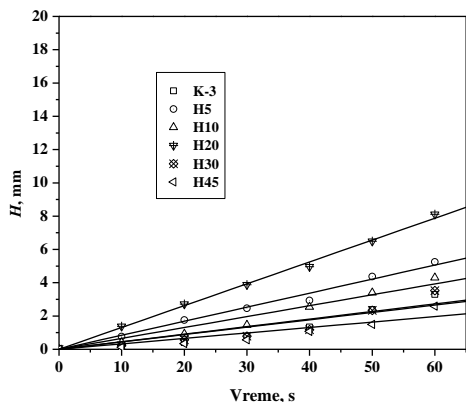


**Slika 4.15.** Zavisnost  $h^2$  od vremena za vlakna konoplje obrađena a) 17,5 % NaOH i b) 0,7 % NaClO<sub>2</sub> i snopove vlakana konoplje obrađenih c) 17,5 % NaOH i d) 0,7 % NaClO<sub>2</sub> za transformatorsko ulje

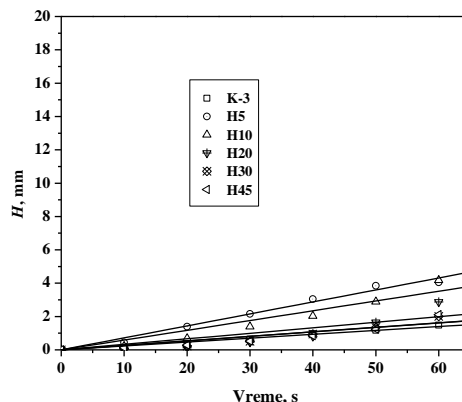


4.2 Uticaj modifikovanja natrijum-hidroksidom i natrijum-hloritom na fizičko-hemijske karakteristike vlakana konoplje

a)

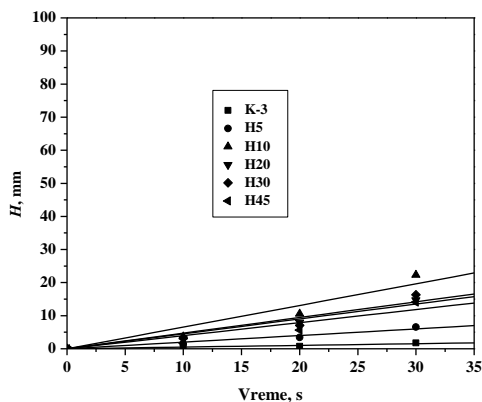


b)

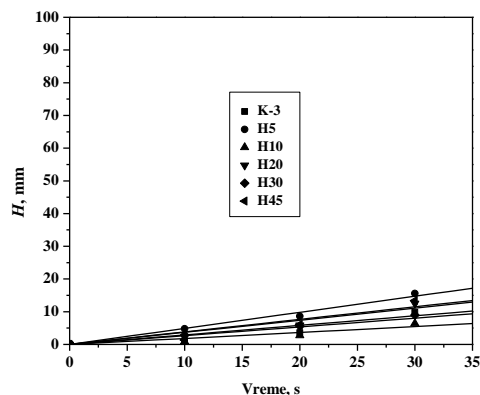


**Slika 4.16.** Zavisnost  $H$  od  $t$  vlakana konoplje obrađenih a) 17,5 % NaOH i snopova vlakana konoplje obrađenih b) 17,5 % NaOH za 0,1 % vodeni rastvor eozina

a)



b)



**Slika 4.17.** Zavisnost  $H$  od  $t$  vlakana konoplje obrađenih a) 17,5 % NaOH i snopova vlakana konoplje obrađenih b) 17,5 % NaOH za transformatorsko ulje

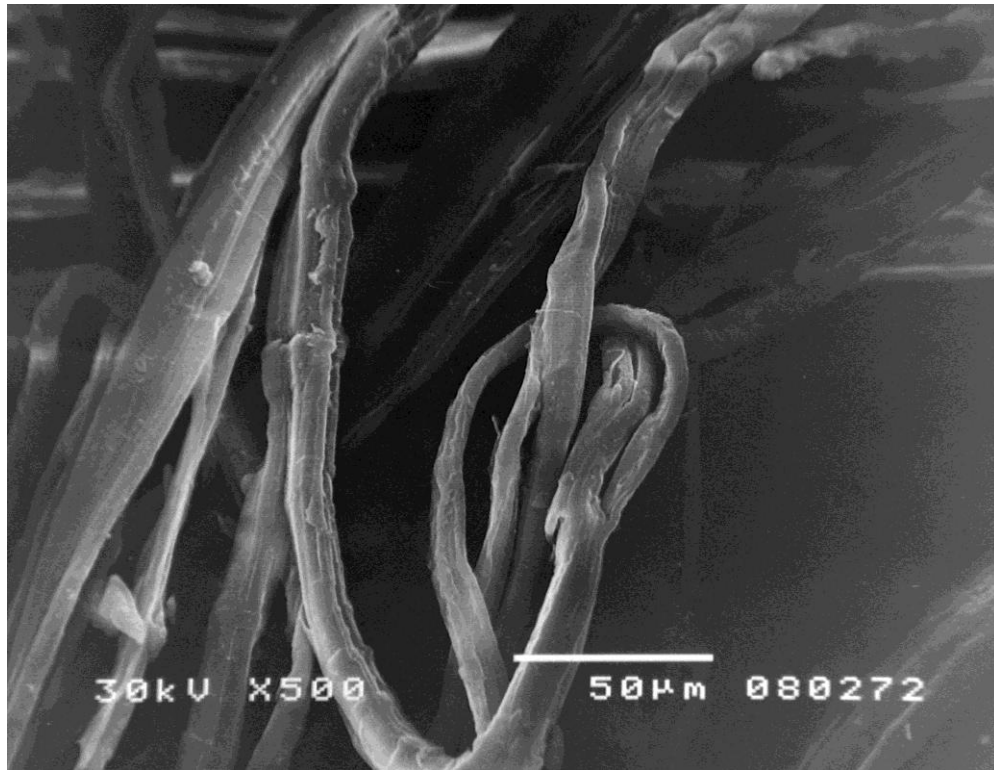
Koeficijent kapilarne difuzije  $D$  (slike 4.14. i 4.15.), direktno zavisi od uklanjanja hemiceluloza ili lignina. Za modifikovana vlakana konoplje, vrednosti koeficijenta  $D$  značajno rastu u odnosu na nemodifikovana vlakana i to povećanje je izraženije u slučaju vlakana sa nižim sadržajem lignina. Vrednosti koeficijenta  $C$  (slike 4.16 i 4.17), koji je ekvivalentan brzini kvašenja, kreću se u intervalu od 0,02 do 1,26 mm/s, izvesno ukazuje na postojanje uticaja promene sadržaja lignina i hemiceluloza na brzinu penjanja tečnosti.

Ispitivanja takođe pokazuju da je povećanje vrednosti za koeficijent  $C$  kod modifikovanih vlakana konoplje u odnosu na polazna vlakna konoplje, daleko manji u slučaju uzoraka kod kojih su progresivno uklonjene hemiceluloze nego kod onih kod kojih je uklonjen lignin. Trend vrednosti za koeficijente  $D$  i  $C$  vlakana konoplje modifikovanih sa natrijum-hidroksidom, prikazanih u tabeli 3.24., najverovatnije se više može pripisati uticaju strukturnih promena do kojih je došlo u vlaknima konoplje, nego promeni sadržaja hemiceluloza. Vrednosti za  $R$ , u slučaju kvašenja sa vodenim rastvorom eozina uglavnom se kreću u opsegu od 0,7-1,0, što ukazuje na opravdanost pretpostavke  $\theta = \theta_{eq}$ , dok su vrednosti za  $R$  niže i rasutije u slučaju korišćenja transformatorskog ulja.

Na osnovu dobijenih rezultata, jasno je da promena hemijskog sastava vlakana konoplje dovodi do promene njihove porozne strukture i kapilarnih svojstava. Ove promene se mogu pripisati ne samo smanjenju sadržaja lignina ili hemiceluloza, već i uticaju položaja ovih komponenata u strukturi vlakana konoplje. Hemijski tretman je direktno usmeren ka modifikovanju površine i dovodi do promena prečnika pora i promene kontaktnog ugla, što utiče na variranje visine kapilarnog penjanja tečnosti i kapilarnog difuzionog koeficijenta.

Nastale promene su daleko izraženije u slučaju uklanjanja lignina i nameće se zaključak da postupno uklanjanje hemiceluloza uzrokuje stvaranje mikropukotina većih dimenzija nego što je to slučaj kod postupnog uklanjanja lignina. Ove okolnosti mogu biti objašnjene činjenicom da su uklonjene hemiceluloze bile locirane u među-fibrilarnim oblastima, a da je lignin parcijalno uklonjen sa 0,7 %  $\text{NaClO}_2$  iz srednje lamele koja spaja ćelije. Takođe, razlog ovome verovatno leži i u činjenici da su, progresivnim uklanjanjem hemiceluloza iz vlakna konoplje obrađenih 17,5 %  $\text{NaOH}$ , među-fibrilarne oblasti postale manje guste i mnogo pokretljive, čime je omogućeno ponovno preuređenje fibrila. Uklanjanje hemiceluloza je pri tome praćeno bubrenjem i skraćivanjem ćelija, što rezultuje dezorjentisanošću fibrila i teksturiranjem vlakana konoplje [158, 186, 220]. U slučaju uklanjanja lignina, dolazi do fibrilacije čime se stvaraju nove kapilarne oblasti u prostorima između kompletno ili delimično razdvojenih elementarnih vlakana u okviru

tehničkog vlakna konoplje. Fibrilacija koja nastaje prilikom obrade vlakana konoplje 0,7 %  $\text{NaClO}_2$ , na temperaturi ključanja tokom 60 minuta prikazana je na slici 4.18.



**Slika 4.18.** Fibrilacija vlakana konoplje obrađenih 0,7 %  $\text{NaClO}_2$ , na sobnoj temperaturi tokom 60 minuta (L60)

Posledica fibrilacije je povećanje hrapavosti (maljavosti) površine vlakana konoplje što pospešuje kvašenje očiglednim smanjenjem kontaktnog ugla, čak iako suštinski kvašljivost vlakana ostaje ista [229]. Sa druge strane, tretmanom vlakana konoplje sa 0,7 %  $\text{NaClO}_2$  i progresivnim uklanjanjem lignina dolazi do postupnog uklanjanja mikro-pora, srednja lamela postane homogenija, dok je uticaj na ćelije bude neznan [158, 186].

### 4.2.3 Uticaj hemijskog modifikovanja na sorpciju jona teških metala kratkim vlaknima konoplje

Nakon određivanja stepena bubrenja, sposobnosti zadržavanja vode i kapilarnih svojstava, ispitana je i sorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora polaznim i modifikovanim vlaknima konoplje. Povod za ispitivanje sorpcije jona teških metala iz vodenih rastvora najuže je vezan za toksičnost teških metala, što upućuje na potrebu njihovog uklanjanja iz ekosistema. Teški metali danas predstavljaju jedan od najvećih problema u oblasti zagađenja vode i zemljišta, a samim tim predstavljaju direktnu opasnost po ljudsko zdravlje. Njihovo prisustvo u ekosistemu, izazvano je nepažljivim i neadekvatnim ispuštanjem neprečišćenih, industrijskih otpadnih voda. U otpadnim vodama, najčešće su prisutni dvovalentni joni: kadmijuma ( $\text{Cd}^{2+}$ ), olova ( $\text{Pb}^{2+}$ ) i cinka ( $\text{Zn}^{2+}$ ), koji čak i pri niskim koncentracijama kod ljudi izazivaju bubrežne probleme i hronične promene u nervnom sistemu i gastrointestinalnom traktu. Iz tog razloga, novi ekološki trendovi, upućuju na potrebu za pronalaženjem adekvatnih materijala i tehničkih rešenja, koji bi se koristili za uklanjanja jona teških metala iz otpadne vode [231, 232].

Uklanjanje teških metala iz vode može se izvesti na više načina: hemijskom precipitacijom, upotrebom mehanizma jonske izmene, flotacionim metodama, membranskim sistemima i sorpcijom. Međutim, ove metode pored svojih prednosti, imaju i izvesne nedostatke od kojih se u prvom redu izdvaja visoka cena i problemi vezani za biodegradabilnost sorbenata nakon završene sorpcije. Stoga se pribeglo upotrebi drugih nekonvencionalnih metoda, koje su podrazumevale upotrebu aktivnog uglja i daleko jeftinijih sorbenata na bazi prirodnih otpadnih, biodegradabilnih materijala. U tom smeru došlo se do zaključka da bi se lignocelulozni materijali, zbog svojih hemijskih i fizičko mehaničkih svojstava mogli koristiti kao sorbenti u ovoj oblasti [231-234].

U dosadašnjim istraživanjima lignocelulozni materijali su se pokazali kao odlična sirovina za izradu filtera za prečišćavanje vode, kontaminirane jonima teških metala. Najčešće korišćeni vlaknasti lignocelulozni sorbenti su vlakna: konoplje, jute, kenafa i

ramije [235]. Vlakna konoplje, se posebno izdvajaju zbog izuzetnih svojstava i odlične kompatibilnosti sa veoma zahtevnim ekološkim trendovima. Treba naglasiti da se čak i biljka, čija stabljika predstavlja izvor ove sirovine, svrstava u izrazito ekološke kulture, jer se može uzgajati i u cilju čišćenja zemljišta kontaminiranog teškim metalima (kadmijum, olovo, bakar, cink i sl.). Višegodišnjim uzgajanjem ove biljke i njenim odgovarajućim korišćenjem, mogla bi se izvršiti potpuna eliminacija teških metala iz zemljišta i iz lanca ishrane čoveka i životinja [236]. Takođe treba dodati da konoplja u ovoj oblasti predstavlja visokoproduktivnu kulturu i sa ekonomskog aspekta, obzirom na to da se za izradu filtera mogu koristiti kratka i zamršena vlakna koja predstavljaju otpadni materijal, koji je nastao pri preradi tehničkih vlakana konoplje.

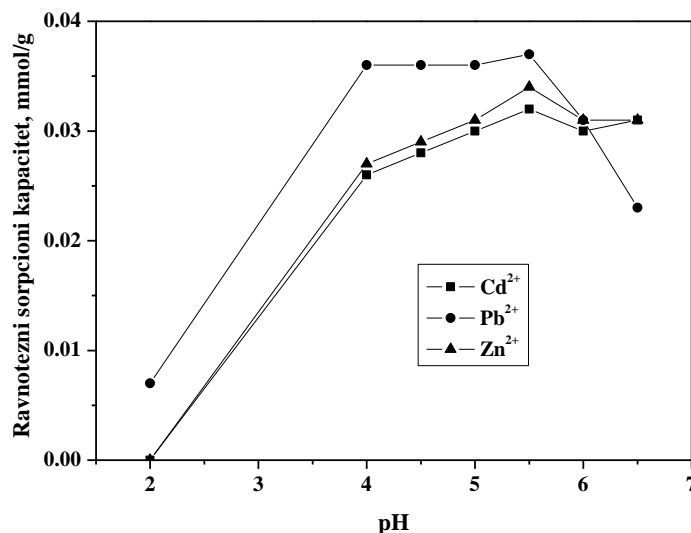
U oblasti biosorpcije teških metala vlaknima konoplje, najvažniju ulogu imaju afinitet vlakana ka jonskoj izmeni i njihove sorpcione karakteristike. Afinitet ka jonskoj izmeni definisan je sa jedne strane u odnosu na naelektrisanja jona i njihov prečnik, a sa druge strane u odnosu na moć sorpcije i elektrostatičku energiju interakcija koje se odvijaju između sorbenta i jona. Moć sorpcije sorbenta direktno zavisi od prirode supstanci koje ulaze u njegov hemijski sastav, veličine aktivne površine za koju se joni mogu vezati, tipa aktivnih funkcionalnih grupa svih konstituenata i njihove dostupnosti za jone teških metala. Takođe treba napomenuti, da sama struktura lignoceluloznih vlakana (amorfna i kristalna područja), kao i prisustvo pukotina, šupljina i mikropora, igraju veoma važnu ulogu u procesu sorpcije jona teških metala iz vodenih rastvora [234].

U cilju lakšeg objašnjenja rezultata dobijenih u ovim ispitivanjima, treba naglasiti da je biosorpcija jona veoma složen proces i da se sastoji iz nekoliko mehanizama kao što su: izmena jona, helatno vezivanje, taloženje, sorpcija pod uticajem fizičkih sila i zarobljavanje jona u kapilarnim prostorima unutar- i međufibrilarnih oblasti, kao i u samoj strukturi lignina i mreži polisaharida. Prilikom sorpcije jona teških metala iz njihovih vodenih rastvora, lignoceluloznim materijalima, dolazi do formiranja hemijskih veza između funkcionalnih grupa sorbenta i jona metala. Joni teških metala uglavnom se hemijski vežu za karboksilne grupe pektina, hemiceluloza i lignina; fenolne grupe

lignina; i u određenoj meri za hidroksilne grupe alifatičnih nizova celuloze, hemiceluloza, pektina i lignina; i karbonilne grupe lignina [237, 238].

Stoga se može reći da je biosorpcija jona teških metala lignoceluloznim vlaknima uslovljena nizom faktora kao što su: pH vrednost polaznog rastvora jona, polazna koncentracija rastvora jona teških metala, vreme kontakta vlakana sa rastvorom jona, temperatura, vrsta tretmana kojim su vlakna prethodno modifikovana i.t.d. [237, 238].

U biosorpcionom medijumu pH vrednost utiče na rastvorljivost metalnih jona i na jonizaciono stanje funkcionalnih grupa prisutnih u vlaknima konoplje [239, 240]. Uticaj pH vrednosti rastvora na ravnotežni sorpcioni kapacitet polaznih vlakana konoplje prikazan je na slici 4.19.



**Slika 4.19.** Uticaj pH rastvora na ravnotežni sorpcioni kapacitet polaznih vlakana konoplje u odnosu na sva tri jona iz vodenog rastvora koncentracije 0,10 mmol/dm<sup>3</sup>

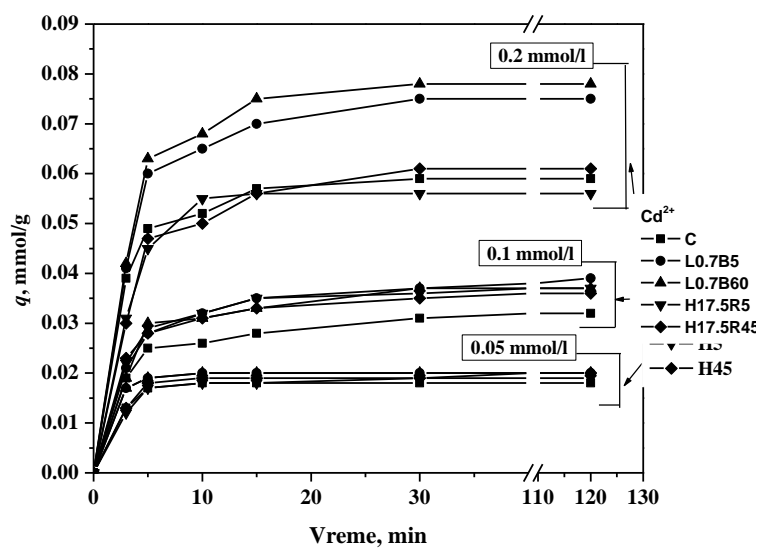
Visoka koncentracija protona u rastvoru javlja se pri nižim pH vrednostima, pri čemu opada efektivnost biosorpcije jona teških metala koji na svojoj površini imaju takođe pozitivno naelektrisanje (vodonični joni iz rastvora, tokom biosorpcije, u tom slučaju predstavljaju konkurenciju takođe pozitivno naelektrisanim jonima teških metala). Pri jako niskim vrednostima pH, od približno 2, sva mesta sposobna za formiranje veza su uglavnom protonovana, što dovodi čak i do desorpcije gotovo svih jona vezanih za

vlakna. Sa druge strane, do povećanja negativnog naelektrisanja površine vlakana dolazi prilikom povećanja pH vrednosti rastvora, pri čemu joni teških metala postaju daleko konkurentniji u procesu vezivanja za površinu vlakana. Praćenjem literaturnih podataka [240], u kojima je pH vrednost polaznog rastvora veća od 6, dolazi do taloženja jona usled visoke koncentracije  $\text{OH}^-$  jona. Iz tog razloga ovaj eksperiment je izveden pri pH 5,5.

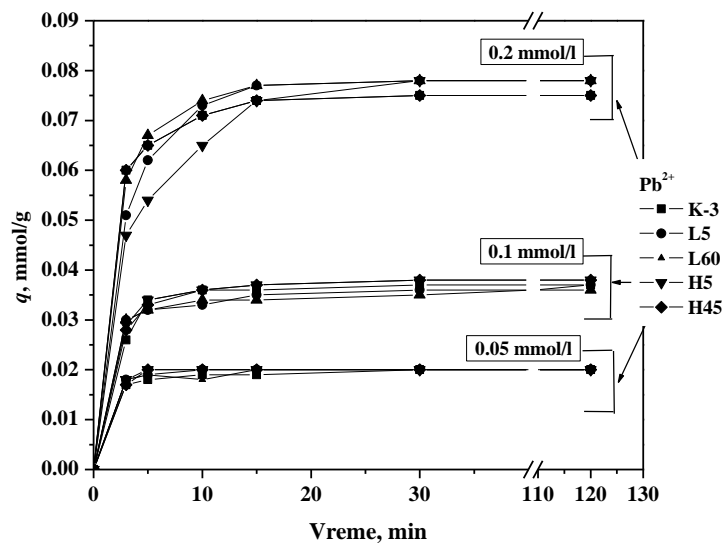
Uticaj vremena kontakta vlakana i rastvora, kao i polazne koncentracije rastvora jona teških metala na sorpciju, mogu se definisati na osnovu brzine postizanja ravnotežnog sorpcionog kapaciteta. Brža sorpcija uslovljena je uglavnom većom otvorenosću površine sorbenta, pri čemu treba naglasiti da nakon dostizanja ravnotežnog sorpcionog kapaciteta, vreme kontakta više nema nikakav uticaj na sorpciju jona.

Prilikom ispitivanja biosorpcije jona teških metala kao uzorci, korišćena su polazna i modifikovana vlakana konoplje (L5; L60; H5 i H45). Promene vrednosti za hemijski sastav, stepen bubrenja, sposobnost zadržavanja vode i kapilarna svojstva vlakana konoplje, nastale nakon njihovog modifikovanja direktno se mogu povezati sa fenomenima koji se javljaju prilikom sorpcije jona teških metala iz vodenih rastvora.

Definisanje sorpcionog kapaciteta ispitivanih uzoraka i brzine sorpcije do momenta postizanja ravnotežnog sorpcionog kapaciteta, podrazumevalo je poznavanje kinetike sorpcije. Kinetika sorpcije jona:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  iz vodenih rastvora koncentracija: 0,05; 0,1 i 0,2  $\text{mmol/dm}^3$ , pri pH 5.5 na polaznom i modifikovanim vlakanim konoplje, prikazane su na slikama 4.20. - 4.22.

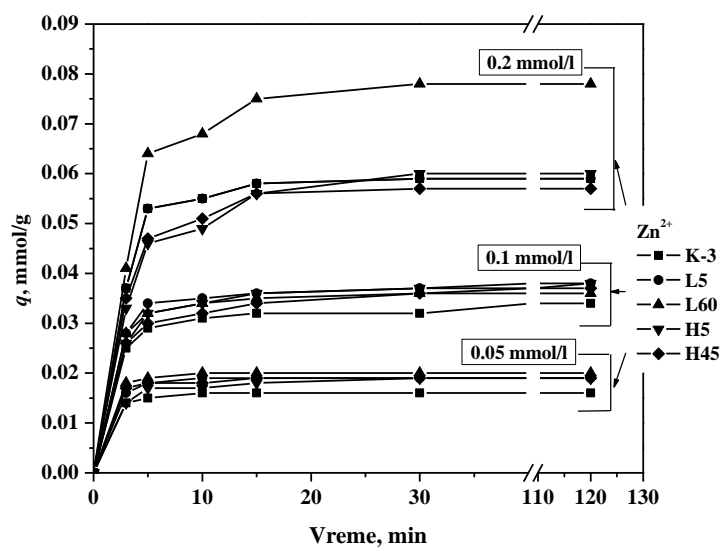


Slika 4.20. Kinetika sorpcije Cd<sup>2+</sup> iz vodenih rastvora koncentra 0,05; 0,1 i 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>, na polaznom i modifikovanim vlaknima konoplje



Slika 4.21. Kinetika sorpcije Pb<sup>2+</sup> iz vodenih rastvora koncentra 0,05; 0,1 i 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>, na polaznom i modifikovanim vlaknima konoplje

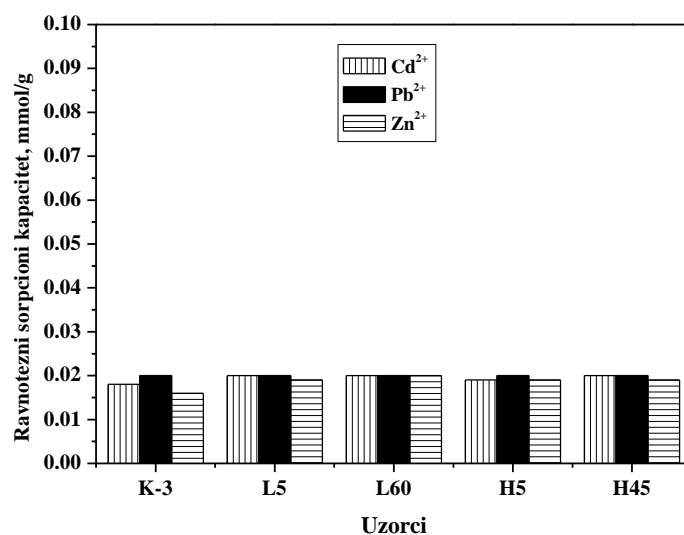




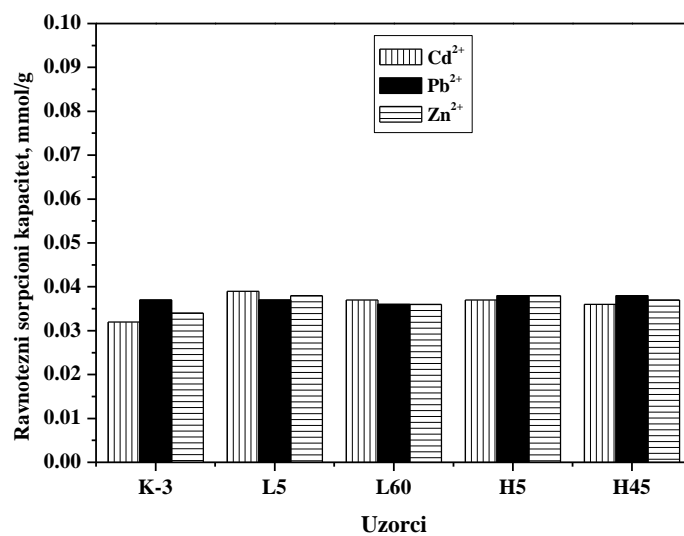
**Slika 4.22.** Kinetika sorpcije  $Zn^{2+}$  iz vodenih rastvora koncentracija 0,05; 0,10 i 0,20  $mmol/dm^3$ , na polaznom i modifikovanim vlaknima konoplje

Na slikama 4.20.-4.22. vidi se da prilikom sorpcije jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , pri koncentraciji rastvora od  $0,05 mmol/dm^3$ , na svim uzorcima dolazi do uravnoteženja nakon 10 minuta. Vreme potrebno za uravnoteženje, pri koncentraciji rastvora od  $0,1 mmol/dm^3$ , nešto je kraće za jone  $Pb^{2+}$  (30 minuta), u odnosu na jone  $Cd^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  (60 minuta). Pri koncentraciji rastvora od  $0,2 mmol/dm^3$  za dostizanje ravnotežnog stanja za sva tri jona, na svim uzorcima potrebno je vreme od 30 minuta. Na osnovu toga može se zaključiti da je brzina sorpcije, bila najveća za rastvor polazne koncentracije  $0,05 mmol/dm^3$ . Ovako brzo dostizanje ravnotežnog sorpcionog kapaciteta u saglasnosti je sa literaturnim izvorom [238, 240]. Na slikama 4.20.-4.22, primetan je očekivani porast ravnotežnog sorpcionog kapaciteta sa porastom koncentracije rastvora.

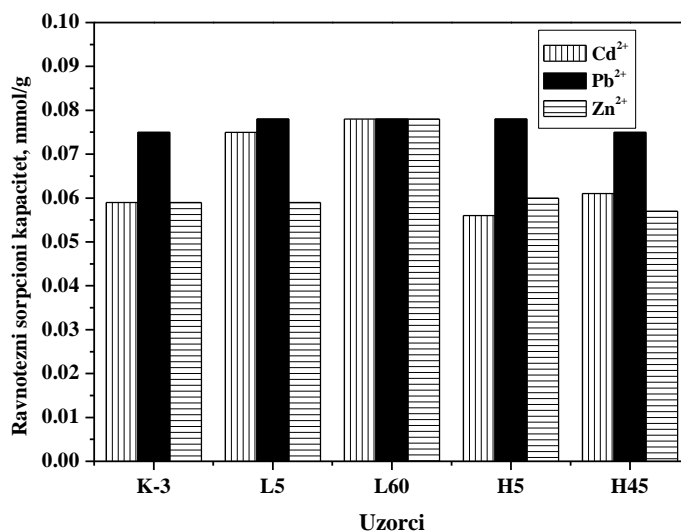
Ravnotežni sorpcioni kapacitet jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , za sve uzorke vlakana, pri koncentracijama rastvora od  $0,05 mmol/dm^3$ ,  $0,1 mmol/dm^3$  i  $0,2 mmol/dm^3$ , redom su prikazani na slikama 4.23.-4.25. Sa slika 4.23.-4.25. vidi se, da se proporcionalno povećanju koncentracije rastvora, za sve uzorke, povećavaju i vrednosti za ravnotežni sorpcioni kapacitet po svakom jonu.



Slika 4.23. Ravnotežni sorpcioni kapacitet jona Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> iz rastvora koncentracije 0,05 mmol/dm<sup>3</sup>, na polaznim i modifikovanim vlaknima konoplje



Slika 4.24. Ravnotežni sorpcioni kapacitet jona Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> iz rastvora koncentracije 0,1 mmol/dm<sup>3</sup>, na polaznim i modifikovanim vlaknima konoplje



**Slika 4.25.** Ravnotežni sorpcioni kapacitet jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  iz rastvora koncentracije  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ , na polaznim i modifikovanim vlaknima konoplje

Obzirom na to da je prilikom hemijskog modifikovanja došlo do promena u: sadržaju komponenata hemijskog sastava, strukturi vlakana, a kod uzoraka L5 i L60 i do formiranja karboksilnih grupa, za očekivati je da se vrednosti za ravnotežni sorpcioni kapacitet modifikovanih vlakana povećaju u odnosu na uzorak vlakana K-3 [234]. Ravnotežni sorpcioni kapacitet modifikovanih vlakana konoplje za jone  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , pri koncentracijama rastvora od  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$  i  $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ , veći je u odnosu na uzorak vlakana K-3 (slike 4.23 i 4.24.). Na slici 4.23. može se videti da uzorci vlakana L5 i L60 imaju čak i nešto veće vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta ova dva jona u odnosu na jone  $\text{Pb}^{2+}$ . Saglasno sa literaturnim izvorom [234], ovakva pojava bi se mogla objasniti i uticajem veličine jona, obzirom na to da joni  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , redom imaju skoro 2 i 3 puta manju molarnu masu u odnosu na jone  $\text{Pb}^{2+}$ .

Najveća razlika u ravnotežnom sorpcionom kapacitetu ispitivanih vlakana, primećena je u slučaju sorpcije iz rastvora  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , pri koncentraciji od  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$  (slika 4.25.). Pri ovoj koncentraciji jasno je izražen uticaj hemijskih i strukturnih promena, nastalih tokom postupaka modifikovanja, na sorpcioni kapacitet vlakana konoplje. Najveće

vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta pokazuju uzorci vlakana L5 i L60 za jone  $Cd^{2+}$ , a za jone  $Zn^{2+}$  uzorak vlakana L60. Uzorak L60 može se izdvojiti i prema ujednačenosti sorpcionog kapaciteta sva tri jona. Uzorci vlakna H5 i H45, pokazuju povećanje sorpcionog kapaciteta u odnosu na polazna vlakana, ali su ove vrednosti znatno niže u odnosu na uzorke L5 i L60.

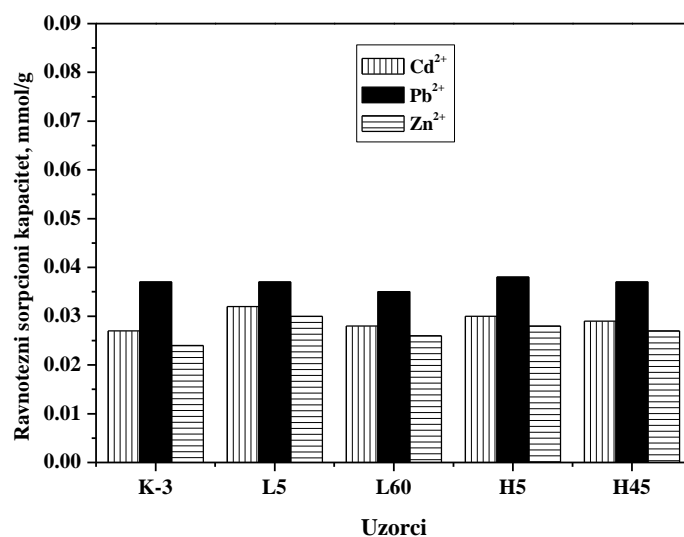
Obzirom na to da lignin ima veliku specifičnu površinu, njegovim uklanjanjem bi se pre mogao očekivati pad vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta za uzorke L5 i L60, u odnosu na uzorke K-3, H5 i H45. Međutim, treba napomenuti da je nakon modifikovanja 0,7 %  $NaClO_2$  u vlakanima konoplje zaostala izvesna količina lignina, koji je pretrpeo promene u pogledu mikroporoznosti i funkcionalnih grupa. Lignin koji je zaostao u uzorcima vlakana L5 i L60, neselektivno je oksidovan, što je rezultiralo promenama funkcionalnih grupa na fenolnim jezgrima, kao i promenama njegove strukture [234]. Takođe se očekuje da je došlo i do destrukcija određenog broja glikozidnih veza, pri čemu su karbonilne grupe formirane na tim mestima takođe oksidovane do karboksilnih.

Tom prilikom došlo je i do hemijskih promena na celuloznoj komponenti u vlaknima konoplje, koje se odnose na oksidaciju karbonilnih grupa piranoznih prstenova do karboksilnih grupa [234]. Potpuno isti mehanizam oksidacije se dešava i sa karbonilnim grupama hemiceluloza.

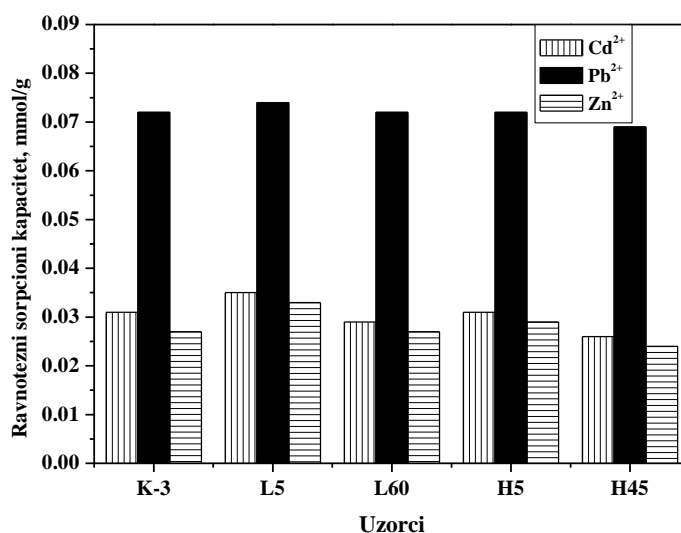
U tom smislu može se reći, da je prevođenje karbonilnih grupa, celuloznih komponenata i lignina zaostalog u uzorcima L5 i L60, u karboksilne grupe uticalo na povećanje ravnotežnog sorpcionog kapaciteta ovih uzoraka. Pri tome treba uzeti u obzir da je uklanjanjem određene količine lignina iz srednje lamele, najverovatnije došlo i do reorganizovanja strukturnih elemenata i veće dostupnosti karboksilnih funkcionalnih grupa za vezivanje jona, unutar vlakana L5 i L60 [64]. Veća dostupnost funkcionalnih grupa je u direktnoj vezi i sa povećanjem stepena bubrenja i sposobnosti zadržavanja vode, uzoraka L5 i L60.

Prilikom sorpcije iz rastvora  $Pb^{2+}$ , različitih koncentracija, vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta za ispitivanu koncentraciju rastvora, su prilično ujednačene za sve uzorke (slike 4.23.-4.25.). Ovo se može objasniti nedovoljnom promenom otvorenosti strukture modifikovanih vlakana u odnosu na uzorak K-3, za penetraciju jona  $Pb^{2+}$  u njihovu unutrašnjost, a samim tim i nedostupnošću svih funkcionalnih grupa za vezivanje ovog jona, što je u saglasnosti sa literaturnim izvorom [234].

U cilju stvaranja realnih uslova, napravljen je rastvor smeše jona i ispitani su ravnotežni sorpcioni kapaciteti svih uzoraka vlakana konoplje i međusobna konkurentnost jona po svakom uzorku (slike 4.26. i 4.27.).



**Slika 4.26.** Ravnotežni sorpcioni kapacitet jona  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  iz rastvora smeše jona koncentracija svakog pojedinačnog jona  $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ , na polaznim i modifikovanim vlaknima konoplje



**Slika 4.27.** Ravnotežni sorpcioni kapacitet jona Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> iz rastvora smeše jona koncentracija svakog pojedinačnog jona 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>, na polaznim i modifikovanim vlaknima konoplje

Na slikama 4.26. i 4.27. primećuje se da su najkonkurentniji joni Pb<sup>2+</sup>, što je u saglasnosti sa literaturnim izvorom [241], i da se sa porastom koncentracije maksimalni sorpcioni kapacitet ovih jona povećava približno dva puta za sve ispitivane uzorke. Sa druge strane, maksimalni sorpcioni kapacitet jona Cd<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> ostaje gotovo nepromenjen pri koncentraciji rastvora od 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>, u odnosu na koncentraciju rastvora od 0,1 mmol/dm<sup>3</sup>. Poređenjem vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta ispitivanih uzoraka, vidi se da ne postoje značajne razlike za jone Pb<sup>2+</sup>, kada se oni nalaze sami u rastvoru (slike 4.24. i 4.25.) i kada su u smeši sa jonima Cd<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> (slike 4.26. i 4.27.). Takođe se može primetiti da svi modifikovani uzorci sorbuju gotovo iste količine jona Pb<sup>2+</sup> kao i polazni uzorak, tako da se može reći da postupak modifikovanja nije značajnije uticao na već odličan kapacitet sorpcije ovih jona.

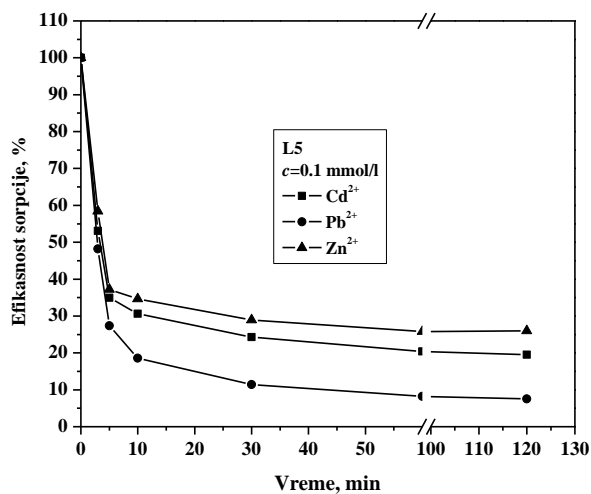
Na slikama 4.26. i 4.27., takođe se može primetiti da postoji zavisnost između ravnotežnog sorpcionog kapaciteta i dužine vremenskog intervala postupka modifikovanja. U oba slučaja za sve modifikovane uzorke, primećuje se da dolazi do pada vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta, sa porastom vremenskog intervala

modifikovanja. Pri koncentraciji rastvora od  $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ , ravnotežni sorpcioni kapacitet svih modifikovanih uzoraka, u odnosu na jone  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , veći je u poređenju sa uzorkom vlakana K-3, dok su njegove vrednosti u odnosu na jone  $\text{Pb}^{2+}$  za sve uzorke uglavnom ujednačene (slika 4.26.). Na slici 4.27. se vidi da svi modifikovani uzorci na koncentraciji rastvora od  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ , osim uzorka L5, imaju isti ili nešto manji ravnotežni sorpcioni kapacitet u odnosu na uzorak K-3. Prema porastu vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta u odnosu na uzorak vlakana K-3, za obe koncentracije rastvora izdvaja se uzorak vlakana L5.

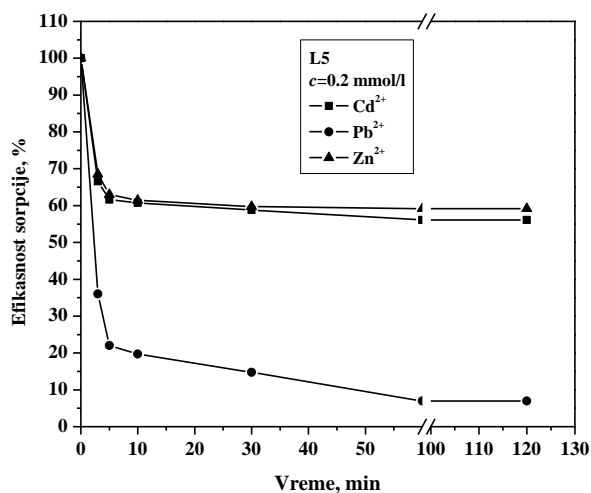
Ravnotežni sorpcioni kapacitet uzorka L5 za smešu  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona, pri polaznoj koncentraciji rastvora od  $0,1 \text{ mmol/dm}^3$  redom iznosi: 0,032; 0,037 i 0,030 mmol/g. U slučaju polazne koncentracije rastvora smeše jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  od  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ , ravnotežni sorpcioni kapacitet uzorka L5 za sve jone redom iznosi: 0,035; 0,074 i 0,033 mmol/g. Sa druge strane, u literaturnom izvoru [241], na sličan način su ispitani sledeći sorbenti: čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aktivni ugalj u prahu, ugljenične nanocevčice (carbon nanotubes) i ugljenične nanocevčice sa česticama  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , koji imaju veću specifičnu površinu od vlakana konoplje. Čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ugljenične nanocevčice (carbon nanotubes) imale su isti ravnotežni sorpcioni kapacitet za jone  $\text{Pb}^{2+}$ , koji je iznosio oko 0,038 mmol/g, što je identično vrednosti dobijenoj za uzorak L5 potopljen u rastvor smeše jona koncentracije  $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ . Za razliku od ovih sorbenata, aktivni ugalj u prahu pokazivao je za 30 % veći sorpcioni kapacitet za  $\text{Pb}^{2+}$  jone, u odnosu na uzorak L5 potopljen u rastvor koncentracije  $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ , ali još uvek za 35 % niže vrednosti sorpcionog kapaciteta od istog uzorka potopljenog u koncentrovaniji rastvor. Sorpcioni kapacitet ova tri sorbenta je za jone  $\text{Cd}^{2+}$ , u svim slučajevima bio niži u odnosu na uzorak vlakana konoplje L5. Prema većim vrednostima ravnotežnog sorpcionog kapaciteta u odnosu na uzorak L5, za oba jona, jedino su se mogle izdvojiti ugljenične nanocevčice sa česticama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [241].

Prema sorpcionom kapacitetu jona  $\text{Pb}^{2+}$ , za uzorak vlakana L5 (polazna koncentracija rastvora  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ ), može se reći i da se ponaša čak identično prirodnom zeolitu dobijenom sa prostora Australije [242].

Obzirom na to da uzorak L5, pokazuje najveće vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta za obe koncentracije smeše jona, mogao bi se izdvojiti kao najpogodniji za izradu filtera. Na slikama 4.28. i 4.29. data je zavisnost efikasnosti sorpcije jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  iz njihove smeše, od vremena sorpcije, za uzorak L5.



**Slika 4.28.** Zavisnost efikasnosti sorpcije jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  iz njihove smeše od vremena sorpcije, za uzorak L5, pri polaznoj koncentraciji rastvora od 0,1  $\text{mmol/dm}^3$  za svaki jon



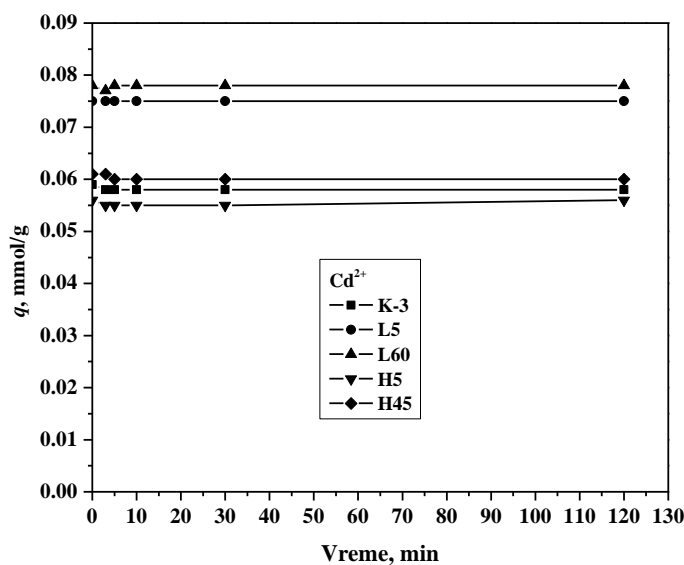
**Slika 4.29.** Zavisnost efikasnosti sorpcije jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  iz njihove smeše od vremena sorpcije, za uzorak L5, pri polaznoj koncentraciji rastvora od 0,2  $\text{mmol/dm}^3$  za svaki jon



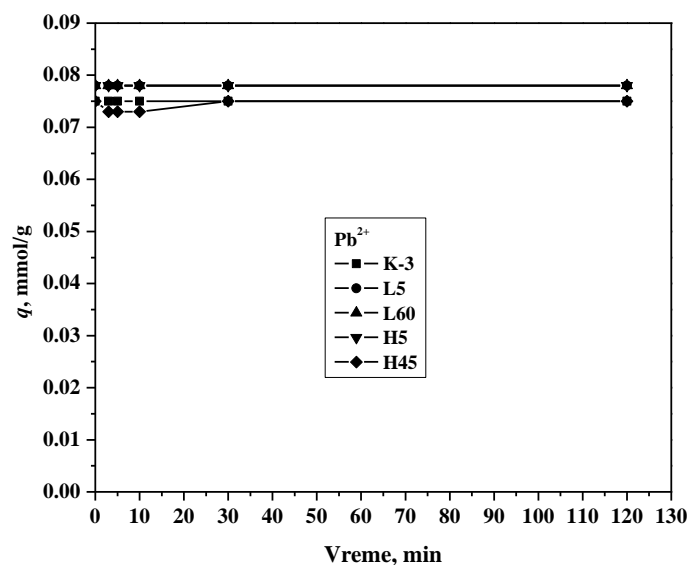
Na slici 4.28. vidi se da je najveća efikasnost sorpcije sva tri jona iz smeše, pri polaznoj koncentraciji smeše od  $0,1 \text{ mmol/dm}^3$  za svaki jon, dostignuta nakon 60 minuta. U tom momentu u rastvoru je zaostalo 19,51 % jona  $\text{Cd}^{2+}$ , 7,50 % jona  $\text{Pb}^{2+}$  i 26,00 % jona  $\text{Zn}^{2+}$ .

Pri polaznoj koncentraciji rastvora smeše jona od  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$  za svaki jon, najveća efikasnost sorpcije jona  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ , dostiže se takođe nakon 60 minuta, a za jon  $\text{Zn}^{2+}$  nešto brže (30 minuta). Nakon postizanja maksimalne efikasnosti sorpcije, u ovom slučaju, u rastvoru zaostaje 56,10 % jona  $\text{Cd}^{2+}$ , 6,99 % jona  $\text{Pb}^{2+}$  i 59,16 % jona  $\text{Zn}^{2+}$ .

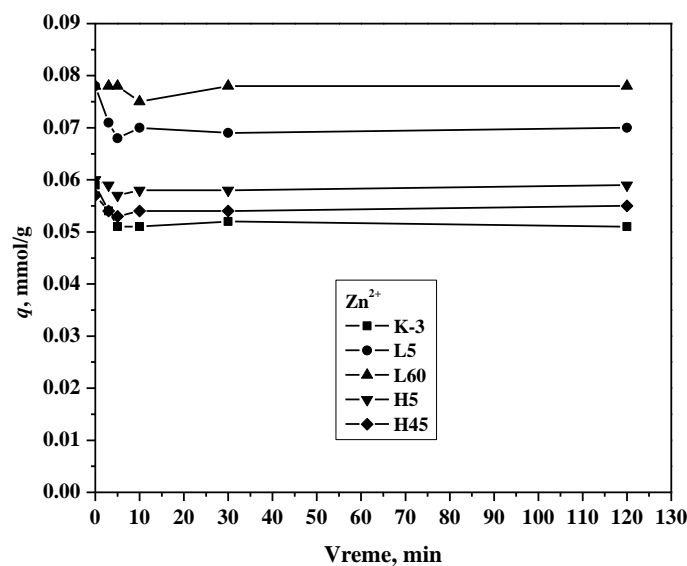
Obzirom na to da su se vlakna konoplje pokazala kao veoma dobar sorbent, u daljem radu je ispitana kinetika desorpcije jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  sa svih ispitivanih uzoraka, kojima su prethodno sorbovani ovi joni iz vodenih rastvora svakog jona ponaosob, koncentracija  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ . Desorpcija jona sa vlakana konoplje vršena je u destilovanoj vodi pri pH 5.5, u toku 3, 5, 10, 30 i 120 minuta (tabela 3.35.). Kinetika desorpcije jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , prikazana je redom na slikama 4.30. – 4.32, kao zavisnost količine jona zaostalih na vlaknima po jedinici njihove mase ( $q$ ) od vremena desorpcije.



**Slika 4.30.** Zavisnost količine jona  $\text{Cd}^{2+}$  zaostalih na vlaknima po jedinici njihove mase ( $q$ ) od vremena desorpcije



Slika 4.31. Zavisnost količine jona  $Pb^{2+}$  zaostalih na vlaknima po jedinici njihove mase ( $q$ ) od vremena desorpcije



Slika 4.32. Zavisnost količine jona  $Zn^{2+}$  zaostalih na vlaknima po jedinici njihove mase ( $q$ ) od vremena desorpcije

Sa slika 4.30. i 4.31. može se primetiti da nije došlo do otpuštanja jona  $Cd^{2+}$  i  $Pb^{2+}$  iz polaznih i modifikovanih vlakana, čak ni posle 120 minuta njihovog kontakta sa vodom.

Za razliku od ova dva jona, na slici 4.32. može se primetiti da dolazi do minimalne desorpcije (oko 10 %) jona  $Zn^{2+}$  u prvih 10 minuta.

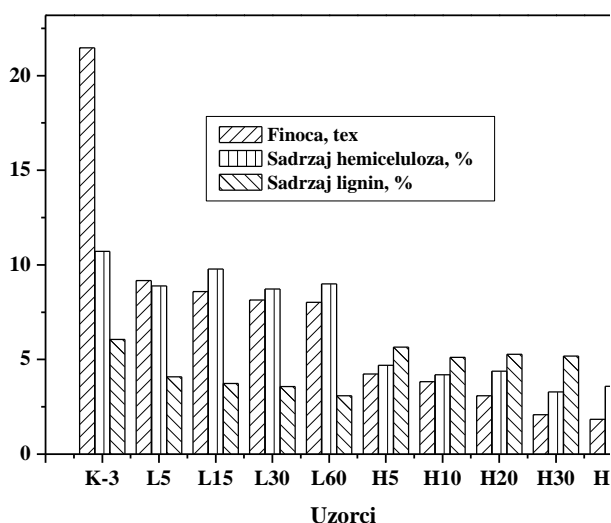
Sve ovo ukazuje na činjenicu da vlakna konoplje nakon modifikovanja imaju poboljšana sorpciona svojstva, koja pozitivno utiču na njihovu upotrebu u oblasti formiranja filtera za prečišćavanje vode od teških metala. Gotovo potpuno odsustvo desorpcije jona sa polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, ne predstavlja otežavajuću okolnost obzirom na to da se radi o kratkim vlaknima čija je cena veoma niska, pa se nakon prečišćavanja otpadnih voda filteri mogu spaljivati.

#### **4.2.4 Uticaj hemijskog modifikovanja na fizička svojstva modifikovanih vlakana konoplje**

Pored promene hemijskih i sorpcionih svojstava, nakon modifikovanja vlakana konoplje očekuju se i promene fizičkih svojstava ovih vlakana. Obzirom na to da tokom modifikovanja polaznih vlakana konoplje dolazi do promene njihovog hemijskog sastava, tj. uklanjanja određene količine pratećih supstanci, za očekivati je da u prvom redu dođe do promene gustine vlakana konoplje. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 3.36. primećuje se da vlakna modifikovana 17,5 % NaOH imaju manju gustinu od polaznih vlakana, što je očekivano obzirom na to da je modifikovanjem uklonjena veća količina hemiceluloza i nešto manja količina lignina. Povećanje gustine vlakana konoplje, modifikovanih sa 17,5 % NaOH, direktno se može povezati i sa istim trendom povećanja sposobnosti zadržavanja vode ovih uzoraka, što potvrđuje stvaranje novih mikropora i kapilara unutar njihove strukture. Uzorci vlakana konoplje obrađeni 0,7 % NaClO<sub>2</sub> imaju niže vrednosti gustine u odnosu na polazna vlakna i vlakna obrađena 17,5 % NaOH, što se objašnjava uklanjanjem veće količine lignina i stvaranjem većeg broja mikro p ora, pukotina i kapilara. Međutim, sa povećanjem vremena modifikovanja i kod ovih uzoraka dolazi do povećanja gustine vlakana, što je u suprotnosti sa trendom vrednosti za njihovu sposobnost zadržavanja vode. Obzirom na to da je prilikom modifikovanja vlakana konoplje 0,7 % NaClO<sub>2</sub> došlo do prevođenja aldehidnih grupa u karboksilne

grupe, što ova vlakna čini hidrofилnijim u odnosu na ostale ispitivane uzorke, očekivano je da će bez obzira na povećanje gustine doći i do povećanja sposobnosti zadržavanja vode.

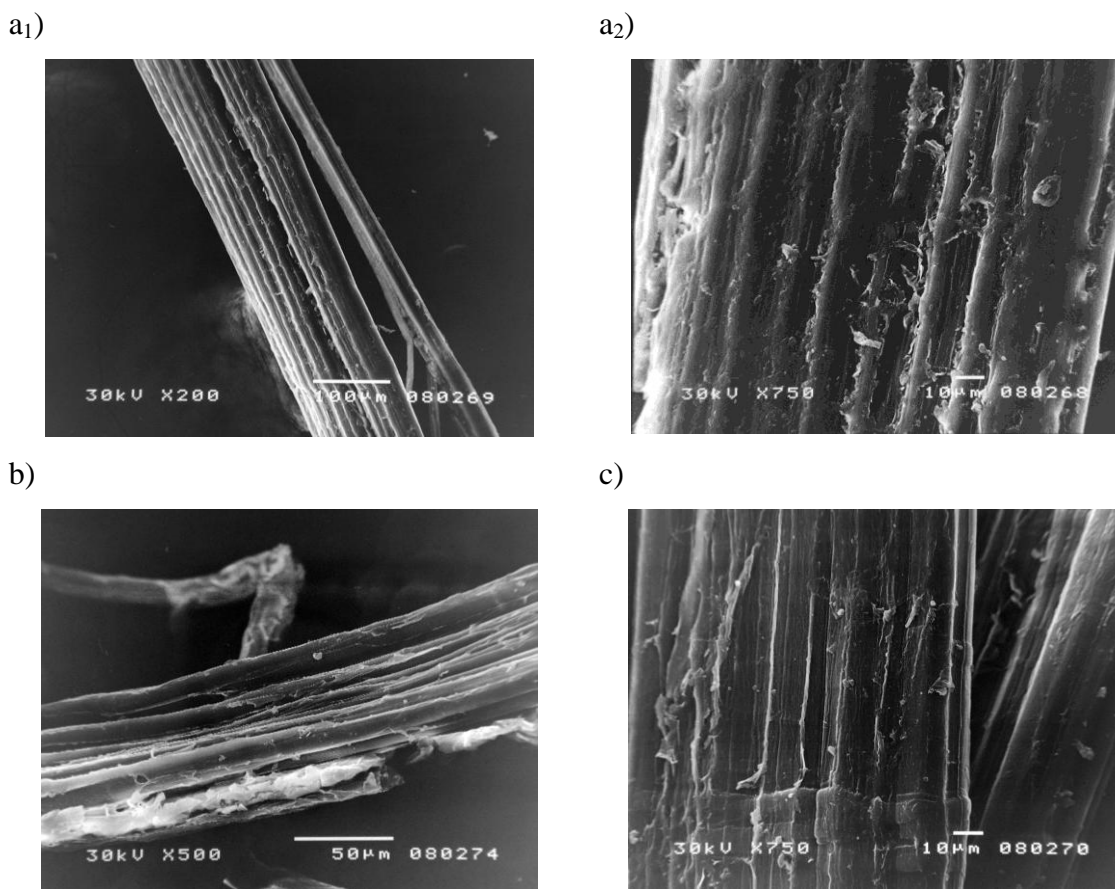
Promena hemijskog sastava takođe vidno utiče na promene vrednosti za finoću modifikovanih uzoraka u odnosu na polazni uzorak vlakana konoplje. Prilikom modifikovanja polaznih vlakana konoplje usled uklanjanja pektina, hemiceluloza i lignina, koji povezuju elementarna vlakna konoplje i ulaze u njihovu strukturu, dolazi do razvlaknjivanja tehničkih vlakana konoplje. Razvlaknjivanje vlakana konoplje dovodi do smanjenja vrednosti za njihovu finoću (dobijaju se finija vlakna), što je prikazano u tabeli 3.37. Na slici 4.33. prikazana je zavisnost finoće vlakana konoplje od tipa i dužine hemijskog tretmana.



**Slika 4.33.** Finoća i sadržaja hemiceluloza i lignina za polazni uzorak i modifikovane uzorke vlakana konoplje

Sa slike 4.33. vidi se da svi modifikovani uzorci imaju manje vrednosti za finoću u odnosu na polazni uzorak vlakana konoplje. Takođe je vidljiv veći pad vrednosti za finoću kod uzoraka obrađenih 17,5 % NaOH, u odnosu na uzorke obrađene 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. U okviru oba tipa modifikovanja sa povećanjem vremenskog intervala dolazi do smanjenja vrednosti za finoću, tj. dobijaju se finija vlakna. Vlakna modifikovana 17,5 % NaOH profinjena su približno 5–12 puta, dok su vlakna modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub>

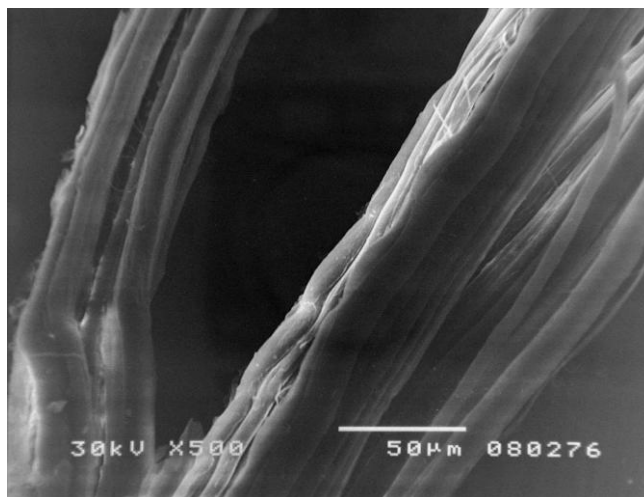
profinjena za oko 2,7–3,3 puta, u odnosu na polazna vlakna. Na snimcima dobijenim korišćenjem SEM metode, prikazanim na slici 4.34. vidljiva je međusobna razlika u razvlaknjenosti uzoraka vlakana konoplje već nakon 5 minuta modifikovanja 17,5 % NaOH i 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, kao i razlika u razvlaknjenosti oba uzorka u odnosu na polazno vlakno.



**Slika 4.34.** Snimci površine (a<sub>1</sub> i a<sub>2</sub>) polaznih vlakana (K-3) pri različitim uvećanju i (b) vlakana obrađenih 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi tokom 5 minuta (H5) i (c) 0,7 % NaClO<sub>2</sub> na temperaturi ključanja tokom 5 minuta (L5), dobijeni SEM metodom

Obzirom na to da je konstatovano daleko veće profinjavanje vlakana konoplje modifikovanih 17,5 % NaOH u odnosu na polazno vlakno, nego što je to slučaj sa vlaknima modifikovanim 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, na slici 4.35. dat je snimak uzorka vlakna H45

kako bi se moglo poređenjem sa slikom 4.34. b) uočiti povećanje razvlaknjenosti uzoraka modifikovanih 17,5 % NaOH sa povećanjem vremena modifikovanja.



**Slika 4.35.** Snimak površine vlakana obrađenih 17,5 % NaOH na sobnoj temperaturi tokom 45 minuta (H45), dobijen SEM metodom

Promena finoće vlakana konoplje nastala nakon njihovog modifikovanja, svakako će zajedno sa strukturnim promenama imati uticaj i na njihovu prekidnu jačinu, koja se ubraja u jedno od izuzetnih svojstava ove vrste vlakana.

U tabeli 3.38. prikazani su rezultati ispitivanja, koji se odnose na prekidnu jačinu polaznih i modifikovanih vlakana konoplje. Rezultate vezane za prekidnu jačinu vlakana konoplje u prvom redu treba posmatrati sa aspekta morfologije vlakana. Naime, vlakna konoplje kao prirodna vlakna iz like pokazuju visoku varijaciju vrednosti njihovog prečnika, čak i u slučajevima elementranih vlakana. Za ova vlakna, takođe je karakteristična hrapavost površine, po kojoj su neravnomerno i tačkasto raspoređeni mali fibrilarni krajevi. Obzirom na postojanje pomenutih neregularnosti opravdano je dobijanje visokih vrednosti koeficijenta varijacije za prekidnu jačinu određivanu na pojedinačnim vlaknima konoplje. Merenjem jačine na pojedinačnim vlaknima, dobijaju se veoma precizni rezultati, ali tek nakon velikog broja laboratorijskih merenja. Kao

primer se može navesti merenje prekidne jačine pojedinačnih vlakana konoplje, pri čemu koeficijent varijacije ima vrednosti od 30,1 %, čak i nakon 200 merenja [220].

Sve ovo navelo je na potrebu određivanja prekidne jačine vlakana konoplje, preko merenja prekidne jačine njihovih snopova. Tom prilikom važno je uzeti u obzir činjenicu da će u snopu prvo doći do kidanja vlakana koja imaju najnižu elastičnost, pri čemu se smanjuje veličina poprečnog preseka snopa. Ovaj efekat takođe rezultira pojavom nižih vrednosti prekidne jačine. Da bi se u najvećoj meri uklonili ovi uticaji merenje prekidne jačine vršeno je na više grupa snopova tačno definisanih i međusobno različitih finoća (broj vlakana u snopu) i dužina. Tom prilikom se došlo do zaključka da finiji i kraći snopovi pokazuju veće vrednosti prekidne jačine. Jedan od razloga za ovu pojavu jeste veći broj slabih mesta koja se mogu pojaviti duž ose u snopu veće dužine i sa većim brojem vlakana, dok se drugi odnosi na manji broj štrčećih vlakanaca sa tela snopa čija je dužina manja. Uzimajući u obzir ove činjenice za prekidnu jačinu su uzete vrednosti koje su dobijene na snopovima finoće 500 tex (ispitivanja su vršena i na snopovima finoće 1000 tex).

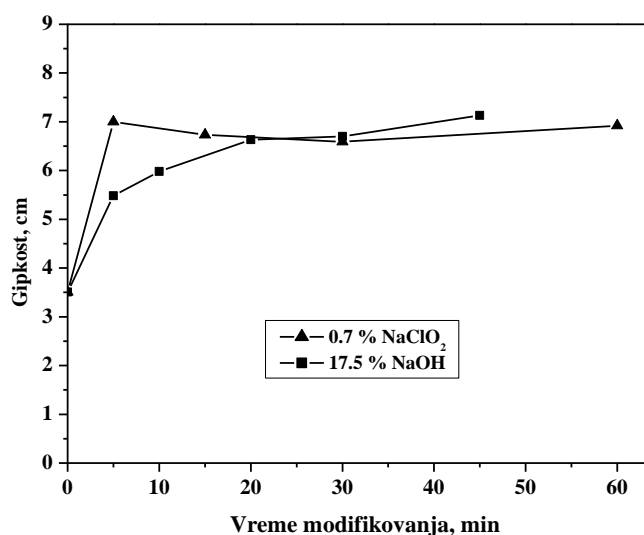
Važno je naglasiti da su vrednosti dobijene za jačinu snopova različitih finoća i dužina ekstrapolisane u cilju dobijanja prekidne jačine snopa nulte dužine, pri čemu su dobijene vrednosti u visokoj korelaciji sa vrednostima dobijenim prilikom merenja prekidne jačine pojedinačnih vlakana. Razlike između ova dva načina određivanja prekidne jačine posebno su vidljive u odnosu na koeficijent varijacije dobijenih rezultata. Vrednosti za koeficijent varijacije prekidne jačine određene na snopu vlakna, sa daleko manjim brojem merenja, značajno su niže u odnosu na koeficijent varijacije dobijen prilikom određivanja prekidne jačine na pojedinačnim vlaknima konoplje. Obzirom na sve to, u tabeli 3.38. prikazane su vrednosti prekidne jačine snopa nulte dužine, određene ekstrapolacionom metodom pomoću vrednosti za prekidnu jačinu snopova finoće 500 tex koji su imali različite dužine.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3.38. primećuje se da prekidna jačina modifikovanih vlakana opada, u odnosu na polazna vlakna, sa porastom vremenskog

intervala modifikovanja. Vrednosti za prekidnu jačinu vlakana obrađenih 17,5 % NaOH niže su za 48–65 % u odnosu na polazna vlakna. Sa druge strane uzorci vlakana konoplje obrađeni 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, gube na prekidnoj jačini od 12–25 % u odnosu na neobrađena vlakna. Kao što se primećuje vlakna obrađena alkalnim tretmanom imaju manju prekidnu jačinu u odnosu na vlakna konoplje obrađena oksidacionim sredstvom, što je u prvom redu posledica njihovog različitog hemijskog sastava. Tokom modifikovanja 17,5 % NaOH vlakna gube veću količinu hemiceluloza i daleko manju količinu lignina u odnosu na vlakna obrađena 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Tom prilikom dolazi i do bubrenja, skraćivanja i prostorne dezorijentacije fibrila u odnosu na osu vlakna, vlakna dobijaju teksturirani izgled, a sve to za posledicu ima smanjenje njihove prekidne jačine, što je u saglasnosti sa rezultatima koje su dobili Mukherjee i saradnici prilikom hemijskog teksturiranja vlakana jute [64]. Sa druge strane iz vlakana obrađenih oksidacionim sredstvom (selektivno uklanjanje lignina), dolazi do uklanjanja veće količine lignina iz srednje lamele i nešto manje količine hemiceluloza iz međufibrilarnih oblasti. Uklanjanjem veće količine lignina, srednja lamela postaje homogenija, dok uklanjanjem hemiceluloza interfibrilarne oblasti postaju manje guste i krute, što sve zajedno dovodi do povećane sposobnosti fibrila za prostorno preuređenje i ponovno orijentisanje. Uzimajući u obzir da su vlakna prilikom modifikovanja u oba slučaja bila u slobodnom stanju, može se reći da su pomenute strukturne promene u vlaknima obrađenim 0,7 % NaClO<sub>2</sub> povoljno uticale na njihovu prekidnu jačinu, koja je za čak 60 minuta modifikovanja na temperaturi ključanja opala za samo 25 %. Pri tome treba napomenuti da se svi modifikovani uzorci vlakana konoplje, bez obzira na pad njihove prekidne jačine mogu uspešno koristiti u različitim oblastima.

Sa druge strane, strukturne promene do kojih je došlo prilikom modifikovanja dovele su do povećanja gipkosti modifikovanih vlakana konoplje u odnosu na polazna vlakna (tabela 3.39.), što je prikazano na slici 4.36.





**Slika 4.36.** Zavisnost gipkosti modifikovanih vlakana konoplje od vremena modifikovanja

Sa slike 4.36. može se primetiti da gipkost vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH lagano raste sa povećanjem vremena modifikovanja. Za razliku od njih, kod vlakana obrađenih sa 0,7 % NaClO<sub>2</sub> tokom 5 minuta dolazi do naglog povećanja gipkosti u odnosu na polazna vlakna, pri čemu je ta vrednost gotovo identična sa vrednošću koju ima uzorak modifikovan tokom 60 minuta. Do neznatnog pada gipkosti dolazi kod uzoraka obrađenih tokom 15 i 30 minuta. Takođe se može primetiti da uzorci modifikovani 17,5 % NaOH tokom 20 i 30 minuta i uzorci modifikovani 0,7 % NaClO<sub>2</sub> tokom 15 i 30 minuta dostižu gotovo identične vrednosti za gipkost. U okviru grupe uzoraka koji su obrađeni 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, maksimalno povećanje gipkosti od približno 97 % u odnosu na polazna vlakna dostižu vlakna modifikovana tokom 60 minuta. Sa druge strane, vlakna obrađena 17,5 % NaOH tokom 45 minuta imaju najveću vrednost gipkosti, koja je za oko 104 % veća u poređenju sa polaznim vlaknima.

Promena gipkosti modifikovanih vlakana direktna je posledica uklanjanja lignina i hemiceluloza. Povećanje vrednosti za gipkost, vlakana obrađenih 17,5 % NaOH, sa porastom vremena modifikovanja može se povezati sa laganim uklanjanjem hemiceluloza iz međufibrilarnih oblasti čime one postaju manje krute, a vlakna bivaju mekša i

savitljivija. Nagli rast vrednosti za gipkost već nakon 5 minuta od početka obrade vlakana konoplje sa 0,7 % NaClO<sub>2</sub> (selektivno uklanjanje lignina), pokazuje da u ovom slučaju uklanjanje lignina i strukturne promene, do kojih u tom momentu dolazi, imaju veći uticaj na promenu gipkosti vlakana konoplje.

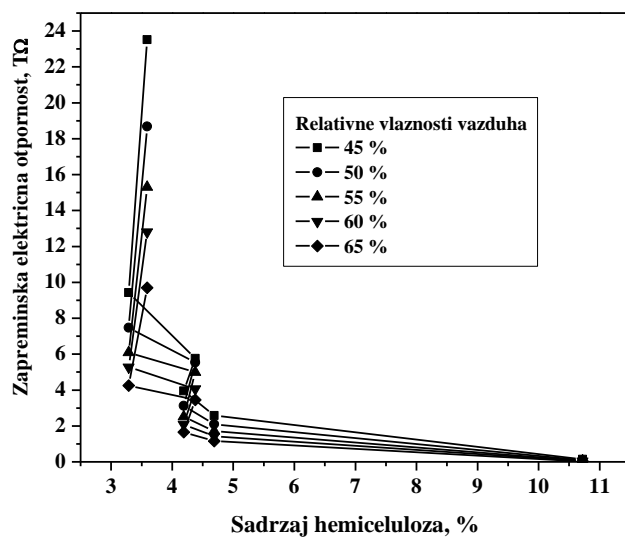
U daljem radu izvršeno je i ispitivanje ugla gužvanja i kvalitetnog broja, pri čemu se iz tabele 3.40., vidi da je uglavnom došlo do izvesnog povećanja vrednosti za obe veličine, u svim slučajevima modifikovanja. Uočava se da ugao skoka i kvalitetni broj pokazuju trend rasta sa porastom vremena modifikovanja, za uzorke modifikovane 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Kod uzoraka modifikovanih 17,5 % NaOH, prisutan je isti trend za ove dve veličine, ali samo za vremena modifikovanja od 5, 10 i 20 minuta.

Na samom kraju izvršena su i ispitivanja elektrofizičkih svojstava vlakana konoplje. U cilju utvrđivanja uticaja modifikovanja na već dobra elektrofizička svojstva vlakana konoplje, uz težnju da se ona bitnije ne pogoršaju, izvršeno je ispitivanje zapreminske električne otpornosti polaznih i modifikovanih vlakana konoplje. Merenje zapreminske električne otpornosti vlakana konoplje vršeno je pri različitim vrednostima relativne vlažnosti vazduha u komori, što je u saglasnosti sa činjenicom da električna otpornost tekstilnih materijala u velikoj meri zavisi od relativne vlažnosti sredine u kojoj se tekstilni materijal nalazi, a samim tim i od sadržaja vlage u uzorku [243-245]. Molekuli vode su u izvesnom stepenu jonizovani, a joni vode koji se nalaze oko tekstilnog materijala neutralizuju naelektrisanje na njegovoj površini. Sa druge strane vlakna sorbuju vlagu iz sredine koja ih okružuje, što utiče na povećanje njihove elektroprovodljivosti [246]. Stoga već male promene vlažnosti sredine izazivaju značajne promene električne otpornosti tekstilnih materijala. S obzirom na to da modifikovanje vlakana ima za posledicu promenu njihovih sorpcionih svojstava, a da električna otpornost u velikoj meri zavisi od njih i vlažnosti okoline, bilo je veoma važno pratiti uticaj ovih parametara na električna svojstva vlakana. U tabeli 3.41. prikazane su zapreminske električne otpornosti polaznih i hemijski modifikovanih vlakana konoplje, pri različitim vrednostima relativne vlažnosti vazduha u komori.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3.41. može se uočiti smanjenje zapreminske električne otpornosti svih ispitivanih uzoraka sa porastom vlažnosti vazduha u komori. Takođe je primetna intenzivnija zavisnost zapreminske električne otpornosti od vlažnosti okoline, kod modifikovanih vlakana u odnosu na nemodifikovano vlakno, što je posledica promena u hemijskom sastavu i strukturi vlakana nastalih tokom postupka modifikovanja.

Dobijeni rezultati ukazuju da vlakana konoplje modifikovana 0,7 %  $\text{NaClO}_2$  imaju niže vrednosti zapreminske električne otpornosti u odnosu na vlakna modifikovana 17,5 %  $\text{NaOH}$ , bez obzira na relativnu vlažnost vazduha u komori. Takođe je primetan trend rasta zapreminske električne otpornosti sa porastom vremena modifikovanja, vlakana obrađenih 17,5 %  $\text{NaOH}$  (sa izuzetkom uzorka obrađenog tokom 30 minuta). Vlakna modifikovana 0,7 %  $\text{NaClO}_2$ , uglavnom pokazuju trend rasta zapreminske električne otpornosti sa porastom vremena modifikovanja, mada se ne uočava pravilan trend rasta za svaku relativnu vlažnosti vazduha na kojoj su vršena ispitivanja.

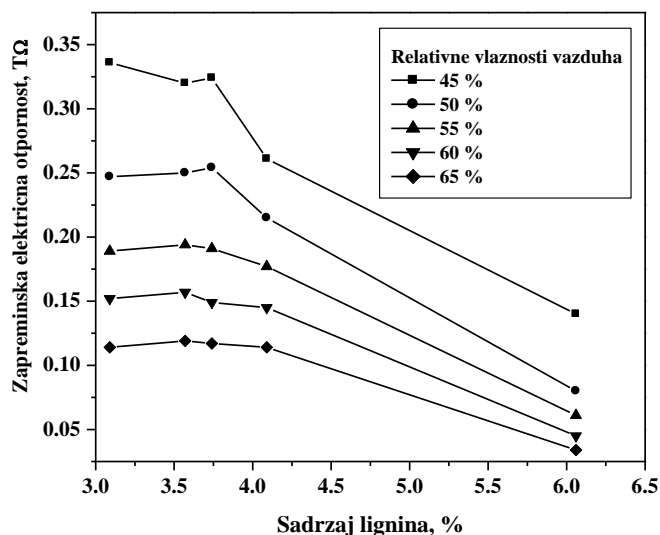
Obzirom na to da se sa povećanjem vremena modifikovanja smanjuje sadržaj hemiceluloza i lignina u vlaknima konoplje, promena zapreminske električne otpornosti mogla bi se povezati sa sadržajem ove dve komponente u vlaknima konoplje. Na slikama 4.37. i 4.38. redom su prikazane, zavisnosti zapreminske električne otpornosti od sadržaja hemiceluloza za vlakna modifikovana 17,5 %  $\text{NaOH}$  i od sadržaja lignina za vlakna modifikovana 0,7 %  $\text{NaClO}_2$ .



**Slika 4.37.** Zavisnost zapreminske električne otpornosti polaznih vlakana konoplje i valakana konoplje obrađenih 17,5% NaOH pri različitim relativnim vlažnostima vazduha u komori, od sadržaja hemiceluloza

Sa slike 4.37. vidi se da je kod vlakana konoplje obrađenih 17,5 % NaOH, smanjenje sadržaja hemiceluloza uglavnom praćeno porastom vrednosti zapreminske električne otpornosti. Sa jedne strane ova pojava se može očekivati, obzirom na to da se uklanjanjem hemiceluloza smanjuje broj hidroksilnih grupa koje za sebe mogu vezati molekule vode iz okoline, a samim tim i smanjiti elektro provodljivost vlakana. Sa druge strane potapanjem vlakana u 17,5 % NaOH dolazi do bubrenja i skraćivanja ćelija; vlakna dobijaju teksturirani izgled; uklanjanjem hemiceluloza iz međufibrilarnih oblasti one postaju manje guste i mnogo manje krute, što sveukupno utiče na otvaranje strukture vlakana i omogućava lakšu sorpciju tečnosti, pa bi se očekivalo smanjenje zapreminske električne otpornosti. Međutim, treba uzeti u obzir i činjenicu da je ovim modifikovanjem došlo i do uklanjanja izvesne količine lignina, što utiče na uklanjanje određenog broja fenolnih prstenova i raskidanje alifatičnih nizova, koji čine njegovu strukturu, a samim tim i smanjenje broja hidrofilnih funkcionalnih grupa koje za sebe mogu vezivati vlagu i time povećavati elektro provodljivost vlakana.

Uticaj sadržaja lignina na zapreminsku električnu otpornost detaljnije je ilustriran na slici 4.38.

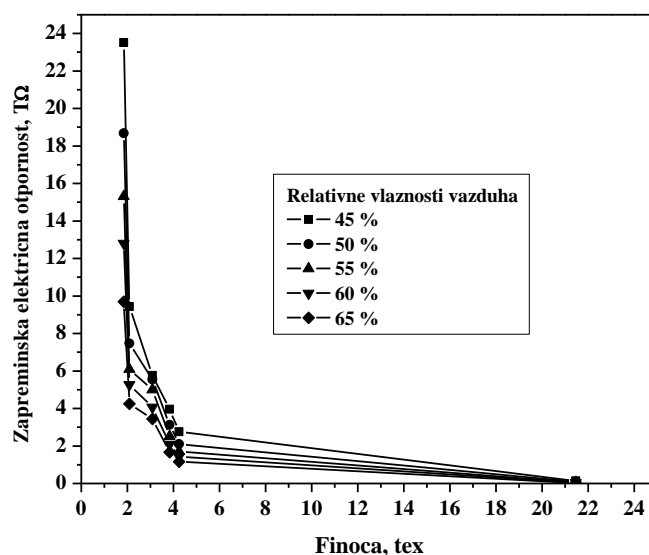


**Slika 4.38.** Zavisnost zapreminske električne otpornosti polaznih vlakana konoplje i valakana konoplje obrađenih 0,7% NaClO<sub>2</sub> pri različitim relativnim vlažnostima vazduha u komori, od sadržaja lignina

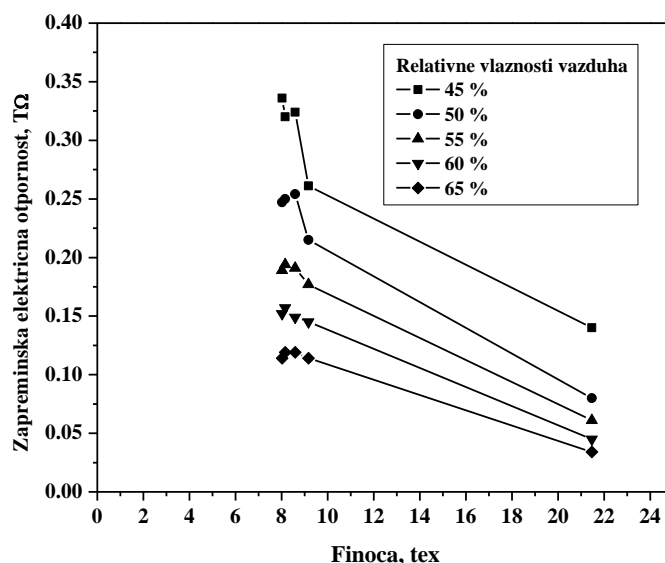
Sa slike 4.38. može se videti da dolazi do konstantnog rasta zapreminske električne otpornosti sa smanjenjem sadržaja lignina u vlaknima konoplje obrađenim 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Iako bi se očekivalo da uklanjanje lignina drastičnije poveća zapreminsku električnu otpornost, ona je u svim slučajevima i dalje manja nego kod vlakana obrađenih 17,5 % NaOH. Ova pojava se može objasniti kako zaostajanjem veće količine hemiceluloza (hidrofilna komponenta) u vlaknima, tako i uticajem strukture vlakana na njihova elektrofizička svojstva. Strukturne promene do kojih je došlo uklanjanjem lignina iz srednje lamele i u manjem obimu iz elementarnih ćelija, odnose se na prostorno preuređenje fibrila, čime vlakno postaje homogenije. Obzirom na to da su ove strukturne promene u suprotnosti sa promenama nastalim prilikom modifikovanja vlakana konoplje 17,5 % NaOH, može se očekivati da su te strukturne promene takođe u odgovarajućoj meri uticale na niže vrednosti zapreminske električne otpornosti vlakana obrađenih 0,7 % NaClO<sub>2</sub>.

Na osnovu rezultata prikazanih u literaturnom izvoru [247], primetna je visoka zavisnost električne otpornosti pređa, istog sirovinskog sastava, od njihovih finoća. Ovaj efekat je

očigledno bio vezan za srednji broj vlakana koji se nalaze u poprečnom preseku uzorka, a koja imaju ulogu prenosioca usmerenog kretanja naelektrisanja. Obzirom na to da vlakna konoplje predstavljaju skup snopića elementarnih vlakana, ovaj efekat se može očekivati i pri merenju električne otpornosti polaznih i modifikovanih vlakana konoplje. Na slikama 4.39. i 4.40. redom su prikazane zavisnosti zapreminske električne otpornosti od finoće vlakana obrađenih 17,5 % NaOH i 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, tokom različitih vremenskih intervala.



**Slika 4.39.** Zavisnost zapreminske električne otpornosti polaznih vlakana konoplje i valakana konoplje obrađenih 17,5 % NaOH pri različitim relativnim vlažnostima vazduha u komori, od finoće



**Slika 4.40.** Zavisnost zapreminske električne otpornosti polaznih vlakana konoplje i valakana konoplje obrađenih 0,7 % NaClO<sub>2</sub> pri različitim relativnim vlažnostima vazduha u komori, od finoće

U prethodnom delu se vidi da je modifikovanje vlakana konoplje dovelo do poboljšanja nekih njihovih fizičko – mehaničkih nedostataka, a da se pri tome uglavnom nisu značajnije pogoršala dobra svojstva vlakana. Međutim, ispitivanjem stepena beline polaznog i modifikovanih vlakana konoplje (tabela 3.42), utvrđeno je smanjenje stepena beline za vlakna obrađena 17,5 % NaOH i povećanje stepena beline za uzorke obrađene 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Takođe se zapaža da na stepen beline, vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH, vreme modifikovanja nema značajan uticaj. Sa druge strane stepen beline vlakana obrađenih 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, uglavnom pokazuje trend rasta sa povećanjem vremena modifikovanja. Ovaj podatak ima poseban značaj u okviru upotrebnih svojstava vlakana konoplje.

### **4.3 Zbirni pregled uticaja hemijskog modifikovanja na strukturu i upotrebna svojstva modifikovanih vlakana konoplje**

U poređnom analizom rezultata ispitivanja karakteristika polaznih i modifikovanih vlakana konoplje, moguće je stvoriti zbirnu sliku o uticaju postupka modifikovanja na promene u strukturi i svojstvima modifikovanih vlakana konoplje u odnosu na polazna vlakna, kao i o njihovim upotrebnim svojstvima.

Ispitivanjem kvaliteta polaznih vlakana konoplje K-3, sa aspekta sadržaja dugih i kratkih vlakana, pozdera i prašine, može se reći da polazna vlakna konoplje sadrže visok procenat dugih vlakana od 74 % i zanemarljiv sadržaj pozdera i prašine od samo 1,85 %, dok ostatak otpada na kratka i zamršena vlakna. Visok procenat dugih vlakana u uzorku polaznih vlakana K-3, povoljno utiče na ekonomičnost daljeg procesa njihove prerade. Na osnovu daljeg ispitivanja kvaliteta polaznih vlakana konoplje, utvrđena je njihova heterogenost po hemijskom sastavu, što je nametalo potrebu da se utvrdi uticaj svake od komponenata hemijskog sastava na njihove karakteristike, kao i na mogućnost poboljšanja pojedinih karakteristika, a da se pri tome očuvaju već dobra svojstva ovih vlakana.

Prilikom utvrđivanja sadržaja svake od komponenata hemijskog sastava, prema jedinstvenoj proceduri, utvrđen je njihov uticaj na karakteristike vlakana konoplje. Uzorci za ispitivanje formirani su prilikom postupnog uklanjanja jedne po jedne komponente hemijskog sastava i na njima su izvršena ispitivanja hemijskih i fizičkih karakteristika. Za određivanje hemijskog sastava vlakana konoplje korišćena je jedinstvena procedura, koja može biti podloga nacionalnim i međunarodnim standardima za određivanje hemijskog sastava svih vlakana iz like.

Na osnovu rezultata ispitivanja utvrđeno je da se uzorci vlakana konoplje K-34 i K-35, koji su dobijeni po proceduri za određivanje hemijskog sastava, redom nakon uklanjanja lignina i hemiceluloza, izdvajaju prema hemijskim i fizičkim karakteristikama od ostalih uzoraka dobijenih prema pomenutoj proceduri. Ovakvi rezultati su se mogli očekivati



obzirom na to da je položaj hemiceluloza i lignina u strukturi vlakana konoplje specifičan u odnosu na ostale prateće komponente. Uklanjanjem hemiceluloza iz međufibrilarnih oblasti i lignina iz srednje lamele i sekundarnog zida dolazi do strukturnih promena na molekulskom, nadmolekulskom i morfološkom nivou koje utiču na promene pojedinih karakteristika vlakana konoplje. Ispitivanjem vrednosti za bakrov broj utvrđeno je da postupno uklanjanje komponenata hemijskog sastava proizvodi trend pada vrednosti za bakrov broj. Ovo upućuje na zaključak da uklanjanjem pratećih komponenata ne dolazi do značajne oksidativne destrukcije u vlaknima konoplje, već se javlja njihovo strukturno homogenizovanje. Takođe su utvrđene i promene u sorpcionim svojstvima, koje se odnose na promene stepena bubrenja, sorpcije joda i sposobnost zadržavanja vode. Osetnije promene sorpcionih svojstava javile su se tek kod uzoraka K-34 i K-35. Obzirom na to da je došlo do uklanjanja lignina iz srednje lamele, a potom i hemiceluloza iz međufibrilarnih oblasti fibrili postaju pokretljiviji i olakšava se penetracija vode u međufibrilarne oblasti, što je dovelo do povećanja stepena bubrenja. Na osnovu vrednosti za sorpciju joda i sposobnost zadržavanja vode, postaje jasno da je kod uzoraka K-34 i K-35 došlo do najznačajnije promene u mikroporoznosti vlakana konoplje, na šta je najviše uticalo uklanjanje lignina. Naime uklanjanjem ove komponente iz srednje lamele i delimično iz sekundarnog zida došlo je do uklanjanja mikropora i delimičnog stvaranja novih mikropukotina, što je uticalo na smanjenje sorpcije joda od strane ova dva uzorka. Međutim, u strukturi uzorka K-34 zaostala je gotovo celokupna količina hemiceluloza i  $\alpha$ -celuloze, a u uzorku K-35 samo čista  $\alpha$ -celuloza, koje obiluju hidroksilnim grupama, što je uticalo na povećanje sposobnosti zadržavanja vode ovih uzoraka.

Strukturne promene, koje su u najvećoj meri dovele do promene sorpcionih svojstava uzoraka K-34 i K-35 u odnosu na polazna vlakna konoplje, uslovile su i promene u fizičkim svojstvima uzoraka dobijenih postupnim uklanjanjem komponenata hemijskog sastava. Promena sorpcionih svojstava, u prvom redu se može povezati sa profinjavanjem vlakna. Treba imati u vidu da delimičnim razvlaknjivanjem snopića elementarnih vlakana dolazi do formiranja manjih ili većih međuprostora u kojima se može deponovati voda ili rastvori kojima se vrši modifikovanje vlakana, što utiče na promenu sorpcionih svojstava. Najveća promena u finoći ponovo se primećuje kod uzoraka K-34 i K-35 u odnosu na

polazna vlakna, pri čemu treba napomenuti da profinjavanje vlakana pokazuje trend rasta u nizu uzoraka K-3 – K-35. Uzorci dobijeni uklanjanjem komponenata hemijskog sastava (K-31 – K-35), trpe i promenu prekidne jačine, gipkosti i ugla gužvanja u odnosu na polazna vlakna. Promene koje su se javile u vezi sa ove tri karakteristike, ne mogu se opisati određenim trendom, ali se može reći da se i u ovom slučaju izdvajaju uzorci iz kojih je uklonjen lignin. Obzirom na to da lignin predstavlja odrvenjenu komponentu u vlaknima konoplje, njegovim uklanjanjem dolazi do neznatnog pada vrednosti za prekidnu jačinu i značajnog povećanja gipkosti vlakana. Smanjenje prekidne jačine uzoka K-34 u odnosu na polazna vlakna posledica je promene i preraspodele strukturnih elemenata u vlaknima konoplje nakon uklanjanja lignina iz srednje lamele. Međutim, polazna vlakna konoplje se odlikuju veoma visokim vrednostima prekidne jačine, pa smanjenje prekidne jačine nakon uklanjanja lignina ne predstavlja značajnije narušavanje ove već dobre karakteristike.

Svi ovi rezultati ukazivali su da lignin i hemiceluloze u najvećoj meri utiču na svojstva polaznih vlakana konoplje i da njihovim uklanjanjem dolazi do poboljšanja izvesnih nedostataka polaznih vlakana konoplje, a da se pri tome pozitivna svojstva vlakana konoplje ne narušavaju u značajnoj meri. Obzirom na to da je uzorak vlakana konoplje K-34 dobijen nakon tretmana uzorka K-33 sa 0,7 %  $\text{NaClO}_2$ , na temperaturi ključanja tokom 60 minuta, a uzorak K-35 nakon obrade uzorka K-34 sa 17,5 %  $\text{NaOH}$ , na sobnoj temperaturi tokom 45 minuta, ova dva hemijska postupka su odabrana za modifikovanje vlakana konoplje K-3.

Modifikovanjem vlakana konoplje K-3 sa 17,5 %  $\text{NaOH}$  na sobnoj temperaturi došlo je do uklanjanja oko 70 % hemiceluloza i 15 % lignina; dok je modifikovanje polaznih vlakana konoplje sa 0,7 %  $\text{NaClO}_2$  na temperaturi ključanja dovelo do uklanjanja približno 19 % hemiceluloza i 50 % lignina. Prema vrednostima za gubitak mase, modifikovanje vlakana sa 17,5 %  $\text{NaOH}$  može se smatrati agresivnijim tretmanom. Pri tome treba naglasiti da nije došlo do značajnije oksidativne destrukcije ni jednog modifikovanog uzorka, na šta ukazuju vrednosti za bakrov broj.

Promene u hemijskom sastavu i strukturi vlakana konoplje, nastale njihovim hemijskim modifikovanjem, uticale su i na pojavu gubitka mase, kao i promene sorpcije joda modifikovanih vlakana u odnosu na polazna vlakna konoplje. Svi uzorci modifikovani 17,5 % NaOH, imaju veći gubitak mase u odnosu na uzorke modifikovane 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, što ukazuje na veću agresivnost tretmana sa 17,5 % NaOH. Veći gubitak mase vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH, može se povezati sa promenom u sadržaju amorfni i kristalni oblasti (u korist amorfni), što uz promenu mikroporoznosti utiče na pojavu bolje sorpcije joda u vlaknima modifikovanim ovim tretmanom.

Usled strukturnih promena nastalih modifikovanjem vlakana konoplje dolazi i do promene njihovih sorpcionih svojstava. Step en bubrenja vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH veći je za 77–130 %, a vlakana modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub> za 68–110 %, u odnosu na polazna vlakna konoplje. Manji rast stepena bubrenja vlakana modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub> u odnosu na vlakna modifikovana 17,5 % NaOH, posledica je različitog odnosa amorfni i kristalni oblasti u njihovoj strukturi, ali i različitog sadržaja hemiceluloza i lignina. Vlakna obrađena 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, u svojoj strukturi imaju veći sadržaj hemiceluloza smeštenih u interfibrilarn e oblasti, što ukazuje na činjenicu da gustina ovih oblasti nije redukovana kao u slučaju vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH. Iz tog razloga je penetracija molekula vode u interfibrilarn e oblasti vlakana modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, otežana u odnosu na vlakna modifikovana 17,5 % NaOH.

Sposobnost zadržavanja vode, kao jedna od sorpcionih karakteristika vlakana, uglavnom daje sliku o promenama u mikroporoznosti vlakana konoplje. Sposobnost zadržavanja vode vlakana modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub> veća je u odnosu na polazna vlakna i vlakna modifikovana 17,5 % NaOH. Takođe se zapaža da je sposobnost zadržavanja vode vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH na nivou polaznih vlakana ili niža od polaznih vlakana konoplje. Ovo se može objasniti promenama broja, dimenzija i zapremine postojećih i novoformiranih pora i mikropukotina u strukturi vlakana konoplje, koje se dešavaju uklanjanjem oko 40 % lignina iz strukture vlakana modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Treba napomenuti i da u vlaknima konoplje modifikovanim na ovaj način,

zaostaje i veća količina hemiceluloza u odnosu na vlakna modifikovana 17,5 % NaOH, koje takođe utiču na bolje zadržavanje vode u vlaknima.

Prilikom ispitivanja kapilarnih pojava na polaznim i modifikovanim vlaknima konoplje, dobijene su vrednosti za ravnotežnu visinu penjanja 0,1 % vodenog rastvora eozina i transformatorskog ulja, kao i koeficijenti *D*, *C* i *R*. Na osnovu rezultata istraživanja, vidi se da sva modifikovana vlakna imaju veće ravnotežne visine penjanja tečnosti u odnosu na polazna vlakna. Takođe je očigledno da vlakna modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub> pokazuju veće vrednosti za ravnotežne visine penjanja i 0,1 % vodenog rastvora eozina i transformatorskog ulja, u odnosu na vlakna modifikovana 17,5 % NaOH. Prema osnovnim načelima kapilarnosti dužina napredovanja tečnosti veća je u prisustvu manjih pora, jer se one pri većem pritisku prve pune tečnošću i postaju odgovorne za pomeranje fronta tečnosti. Na osnovu toga, može se zaključiti da postupno uklanjanje lignina u vlaknima konoplje modifikovanim 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, ima uticaj na veće vrednosti ravnotežne visine penjanja tečnosti i brže širenje tečnosti u vlaknima (koeficijent *C*), što je olakšano malom uniformnom raspodelom i međusobnom povezanošću zaostalih pora i novoformiranih mikropukotina manjih prečnika i zapremine. Rezultati dobijeni ispitivanjem ravnotežnih visina penjanja transformatorskog ulja, usled oleofobnosti vlakana konoplje daju značajne podatke u pogledu promena na površini vlakana i dodatno potvrđuju veće promene u mikro poroznosti površine vlakana modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, što se može videti i na slikama dobijenim SEM metodom. Sa druge strane u vlaknima modifikovanim 17,5 % NaOH, takođe su se javile promene u strukturi i mikroporoznosti, ali u smeru stvaranja oblasti većih dimenzija između elementarnih vlakana, kao i pora i mikropukotina većeg prečnika i zapremine na površini samih vlakana, što je takođe prikazano na slikama dobijenim SEM metodom.

Promene hemijskog sastava, strukture i mikroporoznosti modifikovanih vlakana, imaju veliki uticaj na poboljšanje sorpcionih svojstava u oblasti sorpcije jona teških metala iz vodenih rastvora, vlaknima konoplje. Najveće vrednosti ravnotežnih sorpcionih kapaciteta za jone teških metala, pri pH 5,5 i na sobnoj temperaturi, vlakna konoplje pokazuju pri koncentraciji rastvora jona od 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>, a najmanje pri koncentraciji

rastvora od  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ . Primećuje se da uzorci vlakana obrađeni  $0,7 \%$   $\text{NaClO}_2$  uglavnom pokazuju veće vrednosti ravnotežnog sorpcionog kapaciteta jona teških metala, bilo da su oni u rastvoru pojedinačno ili u smeši, u odnosu na polazna vlakna i vlakna modifikovana  $17,5 \%$   $\text{NaOH}$ . Utvrđeno je da se u rastvoru smeše jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , njihova konkurentnost može prikazati u opadajućem nizu  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . Ispitivanjem desorpcije jona u destilovanoj vodi pri pH 5,5 i na sobnoj temperaturi, može se zaključiti da dolazi do minimalnog ili nikakvog spiranja jona sa vlakana, kojima su prethodno joni sorbovani iz rastvora koncentracije  $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ . Modifikovana vlakna konoplje pokazuju izuzetno dobar sorpcioni kapacitet (polazna vlakna konoplje takođe imaju veoma dobar sorpcioni kapacitet iako je on niži u odnosu na modifikovana vlakana), koji je veoma blizak ili čak isti kao sorpcioni kapacitet veoma dobrih komercijalnih sorbenata (aktivni ugalj, čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ako se uzme u obzir da je cena vlakana konoplje daleko ispod cene komercijalnih sorbenata i da su postupci hemijskog modifikovanja vlakana konoplje primenjeni u ovom radu takođe jeftini, dolazi se do zaključka da su ova vlakna sirovina koja je kako u tehnološkom, tako i u ekonomskom pogledu veoma prihvatljiva za izradu filtera za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala.

Modifikovanjem vlakana konoplje došlo je i do poboljšanja njihovih fizičko-mehaničkih svojstava, a da pri tome nisu značajnije narušena već dobra fizičko-mehanička svojstva polaznih vlakana konoplje. Finoća modifikovanih vlakana je višestruko poboljšana u odnosu na polazna vlakna konoplje. Vlakna konoplje modifikovana  $17,5 \%$   $\text{NaOH}$  profinjena su čak 5–12 puta, dok su vlakna modifikovana  $0,7 \%$   $\text{NaClO}_2$  profinjena oko 2,7–3,3 puta u odnosu na polazna vlakna, što proširuje mogućnosti njihove upotrebe u različitim oblastima tekstila. Značajnije profinjavanje vlakana konoplje modifikovanih  $17,5 \%$   $\text{NaOH}$ , uslovljeno je uklanjanjem veće količine hemiceluloza iz međufibrilarnih oblasti i nešto manje količine lignina uglavnom iz srednje lamele, što utiče na razdvajanje elementarnih vlakana koja se nalaze u okviru višecelijskog vlakna konoplje.

Prekidna jačina polaznih i modifikovanih vlakana određena je pomoću nove metode, koja podrazumeva određivanje prekidnih jačina snopova vlakana konoplje različitih dužina i tačno definisane finoće, pri čemu se dobijene vrednosti ekstrapolacijom svode na

prekidnu jačinu snopa nulte dužine koja ujedno predstavlja prekidnu jačinu pojedinačnog vlakna konoplje. Prekidna jačina modifikovanih vlakana konoplje niža je u oba slučaja u odnosu na prekidnu jačinu polaznih vlakana. Vlakna modifikovana 17,5 % NaOH imaju 48–65 % niže vrednosti prekidne jačine u odnosu na polazna vlakna; dok vlakna modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub> imaju od 12–25 % niže vrednosti prekidne jačine u odnosu na polazna vlakna konoplje. Ove promene se takođe mogu povezati sa promenom hemijskog sastava i strukture vlakana konoplje. Prilikom modifikovanja vlakana konoplje 17,5 % NaOH dolazi do bubrenja, skraćivanja i prostorne dezorijentacije fibrila u odnosu na osu vlakna; uklanja se veća količina hemiceluloza u odnosu na lignin; vlakna dobijaju teksturirani izgled, a sve to za posledicu ima smanjenje njihove prekidne jačine. Uklanjanjem lignina, uglavnom iz srednje lamele, prilikom modifikovanja vlakana konoplje sa 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, srednja lamela postaje homogenija; dok uklanjanjem nešto manje količine hemiceluloza interfibrilarne oblasti postaju manje guste i krute, što sve zajedno dovodi do povećane sposobnosti fibrila za prostorno preuređenje i ponovno orjentisanje. Ovakve strukturne promene u vlaknima konoplje modifikovanim 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, povoljno utiču na njihovu prekidnu jačinu koja ostaje bliska prekidnoj jačini polaznih vlakana konoplje. Međutim, treba naglasiti da se zbog i dalje zadovoljavajuće vrednosti prekidne jačine, velike profinjenosti i izrazite teksturiranosti, vlakna konoplje modifikovana 17,5 % NaOH, mogu upotrebiti za izradu proizvoda koji ne zahtevaju veoma visoke vrednosti prekidne jačine.

Jedan od nedostataka vlakana konoplje je njihova krutost. Vlakna konoplje, nakon oba postupka modifikovanja, imaju veće vrednosti za gipkost u odnosu na polazna vlakna konoplje. Na osnovu rezultata ispitivanja može se primetiti da vlakna modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub> ne pokazuju zavisnost promene gipkosti od vremena modifikovanja, dok se kod vlakana konoplje modifikovanih 17,5 % NaOH primećuje lagani trend rasta gipkosti sa povećanjem vremena modifikovanja. Sa aspekta ugla gužvanja i kvalitetnog broja, može se primetiti lagani rast obe veličine kod modifikovanih vlakana u odnosu na polazna vlakna konoplje.

Modifikovanje vlakana konoplje dovelo je do povećanja vrednosti za zapreminsku električnu otpornost, u odnosu na polazna vlakna konoplje. Takođe se zapaža da je zapreminska električna otpornost vlakana konoplje modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, manja u odnosu na vlakana modifikovana 17,5 % NaOH, što je posledica promene njihovog hemijskog sastava i strukture. Smanjenje sadržaja hemiceluloza i strukturne promene u vlaknima konoplje modifikovanim 17,5 % NaOH, dovode do smanjene sposobnosti zadržavanja vode u njihovoj strukturi, što uslovljava porast vrednosti za električnu otpornost. Sa druge strane, vlakna modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub> imaju niže vrednosti zapreminske električne otpornosti od vlakana modifikovanih 17,5 % NaOH, što je uslovljeno promenama u njihovoj mikroporoznosti koje su dovele do veće sposobnosti zadržavanja vode. Obzirom na to da na zapreminsku električnu otpornost utiče i srednji broj elementarnih vlakana u poprečnom preseku tehničkog vlakna konoplje, jasno je da vlakna konoplje modifikovana 17,5 % NaOH usled veće profinjenosti pokazuju i veću vrednost ove veličine u odnosu na vlakna modifikovana 0,7 % NaClO<sub>2</sub>. Međutim, treba napomenuti da su vrednosti za zapreminsku električnu otpornost obe vrste modifikovanih vlakana, daleko niže u odnosu na sintetička vlakna, što ih može svrstati u red antistatičkih materijala koji se mogu koristiti u svrhu izrade radne i zaštitne odeće.

Obzirom na to da prilikom izrade tekstilnih materijala i boja ima uticaj na njihove upotrebne karakteristike, ispitan je stepen beline svih uzoraka. Drastična promena boje (izbeljivanje) javila se kod uzoraka modifikovanih 0,7 % NaClO<sub>2</sub>, što je direktna posledica daleko manjeg sadržaja lignina u odnosu na polazna vlakna i vlakna modifikovana 17,5 % NaOH.

U svakom slučaju kod obe vrste modifikovanih vlakana došlo je do poboljšanja pojedinih svojstava ili potpunog eliminisanja nekih nedostataka koja su imala polazna vlakana, a da pri tome nisu u značajnijoj meri narušena dobra svojstva polaznih vlakana konoplje. Na taj način otvorene su nove mogućnosti za njihovu upotrebu u raznim oblastima tekstila. Uklanjanjem veće količine lignina vlakna konoplje postaju mekša i finija pa se otvaraju nove mogućnosti za njihovo korišćenje u proizvodnji odevnog tekstila. Usled poboljšanja sorpcionih svojstava modifikovana vlakna konoplje, se veoma uspešno mogu koristiti za

formiranje filtera za prečišćavanje otpadnih voda od jona teških metala. Ako se poboljšanim sorpcionim svojstvima dodaju izražena antimikrobna svojstva vlakana konoplje, otvara se perspektiva za njihovo korišćenje i u oblasti medicinskog tekstila. Obzirom na to da modifikovana vlakna konoplje zadržavaju zadovoljavajuće vrednosti za zapreminsku električnu otpornost i prekidnu jačinu, upotreba ovih vlakana se proširuje i na oblasti zaštitne i radne odeće, kao i tekstilnih materijala sa antistatičkim svojstvima. U svakom slučaju modifikovanje vlakana konoplje dovodi do uklanjanja nekih nedostataka i značajnog poboljšanja nekih njihovih svojstava, pri čemu uz održavanje njihovih polaznih pozitivnih svojstava dolazi i do značajnog proširenja oblasti upotrebe ovih vlakana.



## 5. Zaključak

Na osnovu teorijskih razmatranja i rezultata eksperimentalnih istraživanja izvedenih na polaznim i modifikovanim, dugim vlaknima konoplje dobijenim iz Bačkog Brestovca, u okviru ove doktorske disertacije, proistekli su sledeći zaključci:

1. Analiziran je i utvrđen uticaj svake od komponenata hemijskog sastava na strukturu i svojstva vlakana konoplje. Utvrđeno je da hemiceluloze i lignin, u odnosu na ostale prateće komponente, imaju najveći uticaj na hemisorpciona i fizička svojstva vlakana konoplje. Procedura za određivanje hemijskog sastava vlakana konoplje i za parcijalno uklanjanje pratećih komponenata, korišćena u ovom radu, može poslužiti kao podloga u izradi domaćih i međunarodnih standarda u oblasti razvoja kriterijuma i metoda za ocenu kvaliteta vlakana iz like.
2. Hemijskim modifikovanjem vlakana konoplje (17,5 % NaOH i 0,7 % NaClO<sub>2</sub>), došlo je do promena u njihovoj strukturi na molekulskom, nadmolekulskom i morfološkom nivou. Promene na molekulskom nivou pretrpele su kako celuloza, tako i prateće komponente koje su u određenoj meri zaostale u vlaknima konoplje nakon njihovog modifikovanja. Na molekulskom nivou došlo je do promene u: vrsti funkcionalnih grupa (-OH grupe u -O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> i -CHO grupe u -COOH), dužinama i vrsti hemijskih veza, kao i dimenzijama celuloznih kristala prilikom transformacije celuloze I u celulozu II. Od pratećih komponenata lignin je pretrpeo najveće promene tokom oksidativne destrukcije fenolnih jezgara i alifatičnih lanaca koji ulaze u njegovu hemijsku strukturu. Sa aspekta nadmolekulske strukture u modifikovanim vlaknima konoplje došlo je do promene u rasporedu i međusobnim interakcijama između makromolekulskih lanaca celuloze i njenih pratećih komponenata zaostalih u vlaknima konoplje nakon modifikovanja. Sa jedne strane (uklanjanjem hemiceluloza) javlja se bubrenje i dezorjentisanje fibrila, što je dovelo do stvaranja većeg broja amorfnih oblasti, a sa druge strane (uklanjanjem lignina) dolazi do smanjenja unutrašnjeg napona što je pružilo mogućnost orijentisanju fibrila duž ose vlakana. Prilikom hemijskog modifikovanja dolazi i do promena na površini vlakana, tako što se u

slučaju uklanjanja hemiceluloza uglavnom stvaraju nove mikropore i mikropukotine, a uklanjanjem lignina dolazi do odstranjivanja postojećih mikropora i stvaranja novih mikropukotina manjih dimenzija.

3. Strukturne promene u modifikovanim vlaknima konoplje utiču na poboljšanje njihovih fizičko – hemijskih svojstava, a da pri tome ne dolazi do značajnije oksidativne destrukcije vlakana konoplje, što potvrđuju vrednosti za bakrov broj. Sorpciona svojstva vlakana konoplje ovom prilikom bivaju značajnije poboljšana. Vlakna konoplje modifikovana alkalnim tretmanom pokazuju veće vrednosti za sorpciju joda i stepen bubrenja u odnosu na vlakna koja su podvrgnuta oksidaciji, ali pri tome imaju u odnosu na njih niže vrednosti za sposobnost zadržavanja vode. U oba slučaja dolazi i do povećanja kapilarosti modifikovanih vlakana konoplje. Kapilarnost je veća kod vlakana obrađenih oksidacionim sredstvima, što je posledica obrazovanih mikropukotina i mikropora manjih dimenzija. Promena sorpcionih svojstava i različito ponašanje vlakana modifikovanih alkalnim tretmanom (17,5 % NaOH) u odnosu na vlakna modifikovana oksidacionim sredstvom (0,7 % NaClO<sub>2</sub>), direktna su posledica uklanjanja komponenata hemijskog sastava, promene u odnosu amorfnih i kristalnih oblasti i mikroporoznosti vlakana.
4. Hemijsko modifikovanje vlakana konoplje poboljšava sorpciona svojstva modifikovanih vlakana, a posebno sorpciju jona teških metala. Utvrđeno je da su se kako polazna, tako i modifikovana kratka vlakna konoplje pokazala kao odličan sorbent za prečišćavanje vode od jona teških metala (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup>). Utvrđeno je da se konkurentnost jona u odnosu na sve ispitivane uzorke vlakana konoplje kreće u nizu Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup>, a da je ravnotežni sorpcioni kapacitet uzoraka u odnosu na ova tri jona veoma blizak kapacitetu komercijalnih sorbenata (aktivni ugalj) koji pri tome imaju daleko veću cenu u odnosu na kratka vlakna konoplje. Obzirom na to da kratka vlakna konoplje uglavnom predstavljaju otpadak u oblasti tekstilne proizvodnje i da su kao materijal biodegradabilna i biokompatibilna, njihovo korišćenje za formiranje filtera za prečišćavanje otpadnih voda odlično se uklapa u ekološke trendove i dodatno doprinosi povećanju rentabilnosti i ekonomičnosti.

5. Pokazalo se da modifikovanje vlakana konoplje ima povoljan uticaj na fizičko-mehanička svojstva ovih vlakana. Uklanjanjem hemiceluloza, lignina i pektina dolazi do profinjavanja vlakana i smanjenja njihove krutosti, čime su direktno poboljšana dva osnovna nedostatka polaznih vlakana. Prekidna jačina vlakana modifikovanih oksidacionim sredstvom približna je jačini polaznih vlakana, dok su vlakna tretirana alkalijama imala i 2–3 puta manju jačinu u odnosu na polazna vlakna. Međutim, treba imati na umu da su vlakana konoplje najjača prirodna vlakna i da ovakvo smanjenje prekidne jačine vlakana modifikovanih u alkalnoj sredini, neće uticati na mogućnost njihovog korišćenja i veliko smanjenje njihovih upotrebnih vrednosti.
6. Prekidna jačina polaznih i modifikovanih vlakana konoplje određena je korišćenjem nove metode u kojoj se umesto pojedinačnih vlakana koriste snopovi vlakana tačno definisane dužine i finoće, a metodom ekstrapolacije uz minimalan koeficijent varijacije rezultata merenja (što nije slučaj sa merenjem prekidne jačine pojedinačnih vlakana konoplje) određuje se prekidna jačina snopa nulte dužine, tj. pojedinačnog vlakna. Ova metoda je priznata od strane međunarodnih naučnih krugova i može poslužiti za brzo, jednostavno i pouzdano merenje prekidne jačine svih vlakana iz like.
7. Zapreminska električna otpornost modifikovanih vlakana konoplje ima nešto veće vrednosti u odnosu na polazna vlakna konoplje, ali i dalje daleko niže vrednosti u odnosu na sintetičke materijale, što modifikovana vlakna konoplje i dalje ostavlja u oblasti antistatičkih materijala. Na osnovu svega iznetog može se zaključiti da modifikovanjem vlakana konoplje dolazi do delimičnog uklanjanja nekih njihovih nedostataka, bez značajnijeg narušavanja pozitivnih svojstava polaznih vlakana. Na taj način stvaraju se nove mogućnosti za njihovu širu upotrebu u različitim oblastima primene tekstilnih sirovina i materijala.

## Literatura

- [1] R. Jovanović, Edicija: Nauka o vlaknima i tehnologija vlakana, II Celulozna prirodna i hemijska vlakna, Građevinska knjiga, Beograd, 1989, 112-118
- [2] O. Stojanović, N. Stojanović, Hemija ugljenih hidrata, TMF, Beograd 1979
- [3] A. C. O'Sullivan, Cellulose, **4**, 1997, 173-207
- [4] W. N. Haworth, E. L. Hirst, L. N. Owen, S. Peat, F. J. Averill, Journal of the Chemical Society, 13, 1939, 1885-1899
- [5] I. J. Goldstein, J. K. Hamilton, R. Montgomery, F. Smith, Journal of the American Chemical Society, **79**, 1957, 6469-6437
- [6] M. M. S. Lima, R. Borsali, Macromolecular Rapid Communications, **25**, 2004, 771-787
- [7] E. L. Hirst, F. A. Isherwood, M. A. Jermyn, J. K. N. Jones, Journal of the Chemical Society, (**Suppl. Issue No. 1**), 1949, 182-184
- [8] M. Marx-Figini, G. V. Schulz, Biochemica Biophysica Acta, **112**, 1966, 81-101
- [9] W. C. Gordon, L. Ordin, Plant Physiology, **49**, 1972, 542-545
- [10] A. Palma, G. Buldt, S. Jovanovic, Macromolecular Chemistry, **177**, 1976, 1063-1072
- [11] R. Jovanović, Struktura i svojstva vlakana, TMF, Beograd, 1981
- [12] M. Kostić, Magistarski rad, TMF, Beograd 1993
- [13] B. Pejić, Magistarski rad, TMF, Beograd 2003
- [14] W. Mackie, Structure of Fibrous Biopolymers, Colston Papers No. 26, Butterworths, London, 1975, 391
- [15] H. D. Chanzy, Structural and Morphological Aspects of Cellulose Materials, Structure of Fibrous Biopolymers, Colston Papers No. 26, Butterworths, London, 1975, 417-434
- [16] Dzh. Stodart, Stereokhimiya uglevodov, Mir, Moskva, 1975, 140
- [17] V. P. Panov, R. G. Zhibankov, Konformatsi sakharov, Nauka i tehnika, Minsk, 1975, 33-213
- [18] M. Kachurakova, R. H. Wilson, Carbohydrate Polymers, **44**, 2001, 291-303

- [19] P. H. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*, Elsevier, New York, 1949, 534
- [20] A. Sarko, R. H. Marchessault, *Journal of the American Chemical Society*, **89**, 1967, 6454-6462
- [21] M. Teodorović, *Magistarski rad*, TMF, Beograd, 1981
- [22] R. G. H. Siu, *Microbial decomposition of cellulose*, B.D.R.P.K. New York 1951, 22
- [23] K. V. Ramalingam, *Man-Made Textiles in India*, May 1981, 255-261
- [24] Lj. Vrhovac, *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 1975
- [25] W. Albrecht, B. Wulfhorst, H. Kulter, *Man-Made Fiber Year Book (CTI)*, 1991, 26-44
- [26] J. Blackwell, F. J. Kolpak, K. H. Gardner, *Structures of Native and Regenerated Celluloses*, Act Symposium Serie 48 Cellulose Chem. Technol., 1977, 42-55
- [27] P. Zugenmaier, *Progress in Polymer Science*, **26**, 2001, 1341-1417
- [28] J. Blackwell, *Modeling ordered arrays of cellulose chains*, Book of Abstract, 219<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting, San Francisco: 127-Cell, Part. 1, March 26-30, 2000
- [29] R. D. Preston, *Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis*, John Wiley and Sons, New York, 1986, 3-27
- [30] Y. Takahashi, H. Matsunaga, *Macromolecules*, **24**, 1991, 3968-3969
- [31] A. Isogai, *Allomorphs of Cellulose and Other Polysaccharides in: Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, Ed. R.D. Gilbert, Care Hauser Verlag, Munich Vienna, New York, 1994, 1-19
- [32] J. Blackwell, F. J. Kolpak, K. H. Gardner, *Tappi Journal*, **61**, No1, 1978, 71-72
- [33] H. J. Marrinan, *Journal of Polymer Science*, **21**, 1956, 301-311
- [34] H. J. Mann, J. Marrinan, *Journal of Polymer Science*, **32**, 1958, 357-370
- [35] G. A. Pazukhina, *Stupenchatye metody proizvodstva tsellyulozy, Lesnaya promyshlennost'*, Moskva, 1990
- [36] A. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, **43**, 1989, 364-367
- [37] Lj. Mašković, R. Maksimović, V. Jovović, *Polimerni materijali-fizička svojstva i neki aspekti primene*, Policijska akademija, Beograd, 1997
- [38] M. Ya. Ioelovich, *Visokomolek. Soed.*, **A33**, No8, 1991, 1786-1792

- [39] K. Fleming, D. G. Gray, S. Matthews, *Chemistry European Journal*, **7** (9), 2001, 1831-1835
- [40] J. J. Sugiyama, T. Okano, H. Yamamoto, F. Horii, *Macromolecules*, **23**, 1990, 3196-3198
- [41] J. J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, *Macromolecules*, **24**, 1991, 4168-4175
- [42] N. Hayashi, J. J. Sugiyama, T. Okano, M. Ishihara, *Carbohydrate Research*, **305**, 1997, 109-116
- [43] N. Hayashi, J. J. Sugiyama, T. Okano, M. Ishihara, *Carbohydrate Research*, **305**, 1997, 261-269
- [44] T. Imai, J. J. Sugiyama, *Macromolecules*, **31**, 1998, 6275-6279
- [45] J. J. Sugiyama, J. Persson, H. Chanzy, *Macromolecules*, **24**, 1991, 2461-2466
- [46] T. Imai, C. Boisset, M. Samejima, K. Igarashi, J. J. Sugiyama, *FEBS Letters*, **432**, 1998, 113-116
- [47] J. Araki, M. Wada, S. Kuga, T. Okano, *Colloid Surface A*, **142**, 1998, 75-82
- [48] X. M. Dong, J. F. Revol, D. G. Gray, *Cellulose*, **5**, 1998, 19-32
- [49] A. A. Baker, W. Helbert, J. J. Sugiyama, M. J. Miles, *Journal of Structural Biology*, **119**, 1997, 129138
- [50] A. A. Baker, W. Helbert, J. J. Sugiyama, M. J. Miles, *Biophysical Journal*, **79**, 2000, 11391145
- [51] W. J. Orts, L. Godbout, R. H. Marchessault, J. F. Revol, *Macromolecules*, **31**, 1998, 5717-5725
- [52] T. Furuta, E. Yamahara, T. Konishi, N. Ise, *Macromolecules*, **29**, 1996, 8994-8995
- [53] T. Ebeling, M. Paillet, R. Borsali, O. Diat, A. Dufresne, J. Y. Cavaille, H. Chanzy, *Langmur*, **15**, 1999, 6123-6126
- [54] P. S. Belton, S. F. Tanner, N. Cartier, H. Chanzy, *Macromolecules*, **22**, 1989, 1615-1617
- [55] J. F. Matthews, C. E. Skopec, P. E. Mason, P. Zuccato, R. W. Torget, J. Sugiyama, M. E. Himmel, J. W. Brady, *Carbohydrate Research*, **341**, 2006, 138-152
- [56] H. Yamamoto, F. Horii, *Macromolecules*, **26**, 1993, 1313-1317
- [57] T. Erata, T. Shikano, M. Takai, J. Hayashi, *Macromolecular Symposia*, **99**, 1995, 25-29

- [58] J. J. Sugiyama, J. Persson, H. Chanzy, *Macromolecules*, **24**, 1991, 2461-2466
- [59] J. J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, *Macromolecules*, **24**, 1991, 4168-4175
- [60] H. Yamamoto, F. Horii, H. Odani, *Macromolecules*, **22**, 1989, 4130-4132
- [61] E. M. Debzi, H. Chanzy, J. J. Sugiyama, P. Tekely, G. Excoffer, *Macromolecules*, **24**, 1991, 6816-6822
- [62] D. L. Van der Hart, R. H. Atalla, *Macromolecules*, **17**, 1984, 1465-1472
- [63] R. H. Atalla, D. L. Van der Hart, *Science*, **223**, 1984, 283-285
- [64] A. Mukherjee, P. K. Ganguly, D. Sur, *Journal of the Textile Institute*, **84**, 1993, 348-353
- [65] K. P. Sao, B. K. Samantaray, S. Bhattacharjee, *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 1996, 919-922
- [66] J. Gassan, A. K. Bledzki, *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 1999, 623-629
- [67] S. Borysiak, J. Garbarczyk, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, **11**(5), 2003, 104-106
- [68] S. Kuga, S. Takagi, R. M. Jr. Brown, *Polymer*, **34**, 1993, 3293-3297
- [69] P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, *Biomacromolecules*, **2**, 2001, 410-416
- [70] D. Fengel, *Papier*, **12**, 1993, 695-703
- [71] L. M. J. Kroon-Batenburg, B. Bouma, J. Kroon, *Macromolecules*, **29**, 1996, 5695-5699
- [72] S. Raymond, A. Kvik, H. Chanzy, *Macromolecules*, **28**, 1995, 8422-8425
- [73] A. V. Moharir, L. V. Langenhove, E. V. Nimmen, J. Louwagie, P. Kiekens, *Journal of Applied Polymer Science*, **72**, 1999, 269-276
- [74] P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 1999, 9940-9946
- [75] M. Wada, L. Heux, A. Isogai, Y. Nishiyama, H. Chanzy, J.J. Sugiyama, *Macromolecules*, **34**, 2001, 1237-1243
- [76] R. Hori, M. Wada, *Cellulose*, **13**, 2006, 281-290
- [77] P. J. Weimer, A. D. French, T. A. Calamari, *Applied and Environmental Microbiology*, **57**(11), 1991, 3101-3106
- [78] Z. M Ford, E. D. Stevens, G. P. Johnson, A. D. French, *Carbohydrate Research*, **340**(5), 2005, 827-833

- [79] K. Igarashi, M. Wada, M. Samejima, *FEBS Journal*, **274**, 2007, 1785-1792
- [80] M. Wada, *Macromolecules*, **34**, 2001, 3271-3275
- [81] D. da Silva Perez, S. Montanari, M. R. Vignon, *Biomacromolecules*, **4**, 2003, 1417-1425
- [82] E. Sjöström, *Wood Chemistry (Fundamental and Applications)*, Edited by Academic Press, London, 1981, 169-189
- [83] J. Einfeldt, D. Meissner, A. Kwasniewski, *Progress in Polymer Science*, **26**, 2001, 1419-1472
- [84] J. E. Anderson, *Journal of Molecular Liquids*, **56**, 1993, 379-398
- [85] S. Jr. Havriliak, S. J. Havriliak, *Polymer*, **37**, 1996, 4107-4110
- [86] C. P. Lindsey, G. D. Patterson, *Journal of Chemical Physics*, **73**, 1980, 3348-3357
- [87] W. Burchard, *Advanced Polymer Science*, **48**, 1983, 1-24
- [88] M. M. Abdel Moteleb, M. M. Naoum, M. M. Shalaby, G. R. Saad, *Polymer International*, **34**, 1994, 363-367
- [89] M. M. Abdel Moteleb, Y. K. El Akabawy, *Polymer*, **40**, 1995, 895-903
- [90] F. J. Arroyo, F. Carrique, A. V. Delgado, *Journal of Colloid and Interface Science*, **217**, 1999, 411-416
- [91] F. Bordini, C. Cametti, G. Paradossi, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 1995, 274-284
- [92] J. Einfeldt, A. Kwasniewski, D. Meissner, E. Gruber, R. Henricks, *Macromolecular Materials Engineering*, **283**, 2000, 7-14
- [93] M. J. Einfeldt, A. Kwasniewski, D. Klemm, R. Dicke, L. Einfeldt, *Polymer*, **41**, 2000, 9273-9281
- [94] E. R. Hill, J. M. Newton, *Journal of Material Science*, **32**, 1997, 480-4814
- [95] Y. N. Kaznessis, D. A. Hill, E. J. Magnin, *Macromolecules*, **32**, 1999, 1284-1292
- [96] D. Meissner, J. Einfeldt, T. Schareina, *Biopolymers*, **50**, 1999, 163-166
- [97] E. Gruber, J. Weigert, C. Schneider, *PTS-Symposium, Dresden, 1999*, p. 30
- [98] W. Albert, K. Erhard, K. Froberg, T. Götze, *PTS-Symposium, Dresden, 1999*, p. 20
- [99] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Thermochim Acta*, **308**, 1998, 3-22
- [100] C. Czihak, M. Müller, H. Schober, L. Heuxn, G. Vogl, *Physica B*, **266**, 1999, 87-91



- [101] S. Salmon, S. M. Hudson, *Journal of Macromolecular Science C: Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, **37**, 1997, 199-276
- [102] H. P. Fink, H. Purz, J. Bohn, A. Kunze, *Journal of Macromolecular Symposia (Funcional Polysaccharides)*, **120**, 1997, 207-217
- [103] D. J. Crofton, R. A. Pethrick, *Polymer*, **22**, 1981, 1048-1053
- [104] J. Einfeldt, D. Meissner, A. Kwasniewski, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **201**, 2000, 1969-1975
- [105] K. Liedermann, L. Lapcik, *Carbohydrate Polymers*, **42**, 2000, 369-374
- [106] G. R. Saad, K. Furuhashi, *Polymer International*, **42**, 1997, 356-362
- [107] H. Montes, K. Mazeau, J. Y. Kavaille, *Macromolecules*, **30**, 1997, 6977-6984
- [108] H. Montes, J. Y. Kavaille, *Polymer*, **40**, 1999, 2649-2657
- [109] S. P. Papkov, *Fiziko – Khimicheskie osnovy pererabotki rastvorov polimerov*, Khimiya, Moskva, 1971
- [110] O. Ellefensen, J. Tannesen, *Norsk Skagind*, **14**, No3, 1960, 266-270
- [111] G. Jayme, E. Roffael, "Das Papier", **24**, No3, 1970, 281-286
- [112] S. P. Papkov, Z. Faynberg, *Vzaimodeystvie tsellyulozy i tsellyulozn'ikh materialov s vodoy*, Khimiya, Moskva, 1976
- [113] E. M. Mogilevskiy i dr., *Nauchno - issledovatel'skie trudy VNIIVa*, vyp.2, Moskva, 1955, 43-47
- [114] M. Kostić, P. Škundrić, S. Milosavljević, *Tekstilna industrija*, 1–2 , 2003, 9-16
- [115] M. Kostić, P. Škundrić, *Tekstilna industrija*, 1-2 , 2004, 7-24
- [116] D. Brunel, E. Schacht, *Polymer*, **34**, 1993, 2628-2632
- [117] I. Uraz, A. Güner, *Carbohydrate Polymers*, **34**, 1997, 127-130
- [118] E. Schacht, B. Bogdanov, V. Bulcke, N. Roze, *Reactive and Functional Polymers*, **33**, 1997, 109-116
- [119] J. U. Kim, S. Kuga, M. Wada, T. Okano, T. Kondo, *Biomacromolecules*, **1**, 2000, 488-492
- [120] M. A. N. Abd-Allah, L. H. Mohammad, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 2006, 1399-1404
- [121] T. R. Dawsey, *Applications and Limitations of LiCl/N,N-Dimethylacetamide in the Homogenous Derivatization of Cellulose in: Cellulosic Polymers, Blends and*

- Composites, Ed. R.D. Gilbert, Care Hauser Verlag, Munich Vienna, New York, 1994, 157-171
- [122] A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Davies, H. L. Hergert, *Chemtech*, **10**, 1980, 51-57
- [123] A. Turbak, Other processes in: Regenerated Cellulose Fibres, Ed. C. Woodings, Wodhead Publishing Ltd., Cambridge, England, 2001, 175-197
- [124] C. L. McCormick, P. A. Callais, B. H. Hutchinson, *Macromolecules*, **18**, 1985, 2394-2401
- [125] X. P. Zhuang, X. F. Liu, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 2006, 4601-4605
- [126] C. L. McCormick, P. A. Callais, *Polymer Prepared*, **27**, 1986, 91-92
- [127] C. L. McCormick, P. A. Callais, *Polymer*, **28**, 1987, 2317-2323
- [128] M. Trbojevich, C. Carraro, A. Cosani, *Carbohydrate Research*, **180**, 1988, 73-86
- [129] C. L. McCormick, T. R. Dawsey, *Macromolecules*, **23**, 1990, 3606-3610
- [130] C. L. McCormick, T. R. Dawsey, *Carbohydrate Research*, **208**, 1990, 183-191
- [131] M. Karus, Study on Markets and Price Situation of Natural Fibres (Germany and EU), 3<sup>rd</sup> International Symposium: Bioresource Hemp & Other Fibre Corps, Wolfsburg, Sept. 13.-16., 2000
- [132] D. T. Ehrensing, Feasibility of Industrial Hemp Production in the United States Pacific Northwest, Agricultural Experiment Station-Oregon State University, Station Bulletin 681-May 1998
- [133] R. Kozlowski, S. Manys, *Textile Asia*, **27** (1), 1996, 66-70
- [134] J. E. Winandy, P. K. Lebow, *Wood and Fiber Science*, **33**, 2001, 239-254
- [135] N. A. Sosnina, V. F. Mironov, A. N. Karaseva, S. T. Minzanova, V. V. Karlin, K. M. Enikeev, A. I. Konovalov, A. A. Lapin, A. S. Kononov, I. P. Takunov, *Chemistry of Natural Compounds*, **36**, 2000, 40-43
- [136] S. F. Curling, C. A. Clausen, J. E. Winandy, *Forest Product Journal*, **52**, 2002, 34-39
- [137] L. P. Ramos, *Quimica Nova*, **26**, 2003, 863-871
- [138] M. R. Vignon, C. Garcia- Jaldon, *Carbohydrate Research*, **296**, 1996, 249-260

- [139] M. R. Vignon, C. Garcia- Jaldon, D. Dupeyre, *International Journal of Biological Macromolecules*, **17**, 1995, 395-404
- [140] <http://www.sbu.ac.uk/water/hypec.html>
- [141] [http://www.ippa.info/what is pectin.htm](http://www.ippa.info/what_is_pectin.htm)
- [142] <http://www.sbu.ac.uk/water/hydrat.html>
- [143] A. N. Round, N. M. Rigby, A. J. MacDougall, S. G. Ring, V. J. Morris, *Carbohydrate Research*, **331**, 2001, 337-342
- [144] T. L. Western, D. S. Young, G. H. Dean, W. L. Tan, A. L. Samuels, G. W. Haughn, *Plant Physiology*, **134**, 2004, 296-306
- [145] M. Tuomela, Degradation of lignin and other <sup>14</sup>C-labelled compounds in compost and soil with an emphasis on white-rot fungi, Academic dissertation in microbiology, Faculty of Agriculture and Forestry, University of Helsinki, 2002, Helsinki
- [146] R. M. Rowell, J. S. Han, J. S. Rowell, Characterization and factors affecting fiber properties in: *Natural Polymers and Agrofibers Composites*, Ed. E. Frollini, A. Leao and L. H. C. Mattoso, USP/UNESP and Embrapa, Sao Carlos, Brazil, 2000, 115-134
- [147] P. Lend'el, Sh. Morvai, *Khimiya i tekhnologiya tsellyuloznogo proizvodstva, Lesnaya promyshlennost'*, Moskva, 1978
- [148] R. Brazis, J. Czekalski, D. Kozakiewicz, M. Michalak, M. Stasiak, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **8** (2), 2000, 35-38
- [149] P. M. Bonatti, C. Ferrari, B. Focher, C. Grippo, G. Torri, C. Cosentino, *Euphytica*, **140**, 2004, 55-64
- [150] J. H. Grabber, J. R. Ronald, D. Hatfield, S. Quideau, T. Kuster, A. N. Pell, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44**, 1996, 1453-1459
- [151] K. T. Steffen, Degradation of recalcitrant biopolymers and polycyclic aromatic hydrocarbons by litter-decomposing basidiomycetous fungi, Academic dissertation in microbiology, Faculty of Agriculture and Forestry, University of Helsinki, 2003, Helsinki
- [152] P. Karhunen, P. Rummakko, J. Sipila, G. Brunow, *Tetrahedron Letters*, **36**, 1995, 169-170

- [153] W. Tao, J. P. Moreau and T. A. Calamari, *Tappi Journal*, **78** (8), 1995, 165-169
- [154] A. Pasila, *The dry-line method in bast fibre, production Academic dissertation*, Faculty of Agriculture and Forestry, University of Helsinki, 2004, Helsinki
- [155] <http://www.library.cornell.edu/preservation/paper/6FibAtlasWestern1.pdf>
- [156] A. Thygesen, *Properties of hemp fibre polymer composites -An optimization of fibre properties using novel defibration methods and fibre characterization*, PhD Thesis, Riso National Laboratory - Roskilde, The Royal Agricultural and Veterinary University of Denmark, 2006
- [157] G. C. Davice, D. M. Bruce, *Journal of Material Science*, **32**, 1997, 5425-5437
- [158] H. M. Wang, R. Postle, R. W. Kessler, W. Kessler, *Textile Research Journal*, **73**(8), 2003, 664-669
- [159] C. Rihouey, A. Jauneau, A. Cabin-Flaman, M. Demarty, F. Lefebvre, C. Morvan, *Plant Physiology and Biochemistry*, **33**, 1995, 497-508
- [160] A. Thygesen, G. Daniel, H. Lilholt, A. B. Thomsen, *Journal of Natural Fibers*, **2**(4), 2005, 19-37
- [161] H. L. Bos, K. Molenveld, W. Teunissen, A. M. van Wingerde, D. R. V. van Delft, *Journal of Material Science*, **39**, 2004, 2159-2168
- [162] H. L. Bos, M. J. A. Van den Oever, O. C. J. J. Peters, *Journal of Material Science*, **37**, 2002, 1683-1692
- [163] S. Milosavljević i grupa autora, *Konoplja sirovina budućnosti*, Monografija, TMF, Beograd, 2004
- [164] MAFF UK Project: *The Use of Natural Fibers in Nonwoven Structures for Applications as Automotive Component Substrates*, Research and Development Report, Ref. NF0309, 2000
- [165] B. Pejić, M. Kostić, P. Škundrić, *Razvoj kriterijuma i metoda za ocenu kvaliteta vlakana konoplje*, 41. Savetovanje SHD – Izvodi radova, Beograd, 2003, s. 233
- [166] B. Pejić, M. Kostić, P. Škundrić, *Uticaj modifikovanja vlakana konoplje natrijumhidroksidom na njihove fizičko-hemijske karakteristike*, VII Savjetovanje Hemičara i tehnologa Republike Srpske, Glasnik hemičara i tehnologa Republike Srpske 44, Banja Luka, 2003, 638-644

- [167] B. Pejić, M. Kostić, P. Škundrić, Fizičko-mehanička svojstva hemijski modificovanih vlakana konoplje, 42. Savetovanje SHD – Izvodi radova, Beograd, 2004, s. 207
- [168] S. Milosavljević, T. Tadić, The Indian Textile Journal, **112**, 2001, 31-39
- [169] V. V. Zhivetin, L. N. Ginzburg, Len na rubezhe XX i XXI vekov, IPO “POLIGRAN”, Moskva, 1998
- [170] W. Cierpucha, J. Mankowsky, W. Rynduch, Hemp as a Raw Material for Cottonine Production, 4<sup>th</sup> Workshop of the FAO Network on Flax, Rouen, France, 1996
- [171] W. Cierpucha, J. Mankowsky, W. Rynduch, Fibers and Textiles in Eastern Europe, **7**(4), 1999, 22-24
- [172] W. Cierpucha, J. Mankowsky, W. Rynduch, Ways of Utilisation of Domestic Monoecious Hemp by Textile Industry, 4<sup>th</sup> Workshop of the FAO Network on Flax, Rouen, France, 1996
- [173] R. W. Kessler, R. Kohler, Chemtech, **26**(12), 1996, 34-42
- [174] MAFF UK Project: The Industrial Potential of Fibre from UK – Grown Crop, Scientific Report, Ref. NF303, 1998
- [175] MAFF UK Project: Properties of Fibre Extracted from Unretted Hemp and Fibre Performance in Composites, Research and Development Report, Ref. NF0308, 1999
- [176] R. N. Hobson, D. G. Hepwort, D. M. Bruce, Journal of Agricultural Engineering Research, **78**(2), 2001, 153-158
- [177] V. Bohn, Effects of Chemical-Physical Pretreatment Processes on Hemp Fibres, 3<sup>rd</sup> International Symposium: Bioresource Hemp and Other Fibre Crops, Wolfsburg, 2000
- [178] K. M. Nebel, Journal of International Hemp Association, **2**(1), 1995, 6-9
- [179] MAFF UK Project: Hemp for Europe – Manufacturing and Production Systems, Research and Development – Final Report, Ref. NF0307, 1999
- [180] Hemp for Europe – Manufacturing and Production Systems, FAIR – CT95 – 0396, Final Report, September 2000
- [181] M. Karus, G. Lesson, Journal of International Hemp Association, **1**(2), 1994, 52-56
- [182] M. Karus, G. Lesson, Journal of International Hemp Association, **2**(2), 1995, 26-31

- [183] J. Muessig, R. Martenes, H. Harig, *Textile Asia*, **29**(5), 1998, 39-50
- [184] I. I. Shamolina, A. M. Bochek, N. M. Zabivalova, D. A. Medvedeva, S. A. Grishanov, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **11**(1), 2003, 33-36
- [185] J. Militky, V. Bajzik, D. Kremenkova, Cottonized Flax Geometrical and Mechanical Properties, *Proceedings of 1<sup>st</sup> AUTEX CONFERENCE*, Pova de Varzim, Portugal, **1**, 2001, 150-157
- [186] G. Bushle-Diller, C. Fanter, F. Loth, *Textile Research Journal*, **69**(4), 1999, 244-251
- [187] N. Sedelnik, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **7**(3), 1999, 19-21
- [188] S. Bishof-Vukušić, I. Soljačić, D. Katović, *Tekstil*, **43**, 1994, 136-144
- [189] P. Jovančić, D. Jocić, R. Trajković, *Hemijska industrija*, **49**(7-8), 1995, 310-316
- [190] N. Sedelnik, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **12**(1), 2004, 58-60
- [191] L. van Langenhove, M. van Parys, A. de Raeve, *Proceedings of 3<sup>rd</sup> AUTEX CONFERENCE*, Gdansk, Poland, 2003, p.182
- [192] M. Kostić, P. Škundrić, A. Medović, *Tekstilna industrija*, 3-4, 2001, 31-39
- [193] M. Kostić, *Celulozna vlakna na početku XXI veka*, Sekcijsko predavanje na XL Savetovanju SHD – Izvodi radova, Novi Sad, 2001, s. 157
- [194] B. Pejić, M. Kostić, P. Škundrić, *Tekstilna industrija*, 11-12,2003, 15-20
- [195] S. Borysiak, B. Doczekalska, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, **13**(5), 2005, 87-89
- [196] K. P. Sao, B. K. Samantaray, S. Bhattacharjee, *Journal of Applied Polymer Science*, **52**, 1994, 1687-1694
- [197] S. Ouajai, R. A. Shanks, *Polymer Degradation and Stability*, **89**, 2005, 327-335
- [198] S. Sreenivasan, P. B. Iyer, K. R. Krishna, *Journal of Materials Science*, **31**(3), 1996, 721-726
- [199] A. Ishikawa, T. Okano, J. Sugiyama, *Polymer*, **38**(2), 1997, 463-469
- [200] B. Wang, M. Sain, K. Oksman, *Applied Composite Materials*, **14**, 2007, 89-103
- [201] A. Bhatnagar, M. Sain, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **24**(12), 2005
- [202] G. Seger, H. Jameel, H. M. Chang, *Appita Journal*, **45**(2), 1992, 113-117

- [203] S. Lemeune, H. Jameel, H. M. Chang, J. F. Kadla, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 2004, 1219-1223
- [204] Y. Zhang, G. Kang, Y. Ni, A. R. P. Van Heiningen, *Journal of Pulp and Paper Science*, **23**(1), 1997, 23-27
- [205] T. Saito, A. Isogai, *Colloids nad Surfaces A*, **289**, 2006, 219-225
- [206] L. Fras, L. S. Johansson, P. Stenius, J. Laine, K. S. Kleinschek, V. Ribitsch, *Colloids and Surfaces A*, **260**, 2005, 101-108
- [207] T. Saito, Y. Okita, T. T. Nge, J. Sugiyama, A. Isogai, *Carbohydrate Polymers*, **65**, 2006, 435-440
- [208] K. Joseph, S. Thomas, C. Pavithran, *Polymer*, **37**(23), 1996, 5137-5149
- [209] D. Fakin, V. Golob, K. S. Kleinschek, A. M. L. Marechal, *Textile Research Journal*, **76**(6), 2006, 448-454
- [210] P. Ghosh, D. Das, *European Polymer Journal* **36**, 2000, 2147-2157
- [211] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, A. Licciardello, *Journal of Applied Polymer Sciences*, **83**, 2002, 38-45
- [212] A. A. S. Curvelo, A. J. F. Carvalho, J. A. M. Agnelli, *Carbohydrate Polymers*, **45**, 2001, 183-188
- [213] A. J. F. Carvalho, A. A. S. Curvelo, J. A. M. Agnelli, *Carbohydrate Polymers*, **45**, 2001, 189-194
- [214] S. Ozturk, *Journal of Materials Science*, **40**(17), 2005, 4585-4592
- [215] H. P. S. Abdul Khalil, H. Ismail, *Polymer Testing*, **20**, 2001, 65-75
- [216] L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, *Composites Science and Technology*, **63**, 2003, 1297-1305
- [217] P. Škundrić, M. Kostić, A. Medović, B. Pejić, M. Kuraica, A. Vučković, B. Obradović, D. Mitraković, J. Purić, *Journal of Natural Fibers*, **4**(1), 2007, 25-35
- [218] W. Garner, *Textile Laboratory Manual*, Amerikan Elsevier P. K. I. New York 1966, 92-93
- [219] R. Jovanović, P. Škundrić, M. Kostić, *Praktikum za tekstilna vlakna III*, TMF Beograd, 1990, 78-79
- [220] M. Kostić, B. Pejić, P. Škundrić, *Bioresource Technology*, **99**, 2008, 94-99
- [221] K. Asanović, *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 2003

- [222] T. Kreze, S. Strnad, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, *Materials Research Innovations*, **4**, 2001, 107-114
- [223] H. R. Kymalainen, M. Hautala, R. Kuisma, A. Pasila, *Industrial Crops and Products*, **14**, 2001, 41-50
- [224] M. Tavisto, R. Kuisma, A. Pasila, M. Hautala, *Industrial Crops and Products*, **18**, 2003, 25-35
- [225] F. Ferrero, *Polymer Testing*, **22**, 2003, 571-578
- [226] Y. L. Hsieh, *Textile Research Journal* **65**(5), 1995, 299-307
- [227] K. K. Wong, X. M. Tao, C. W. M. Yuen, K. W. Yeung, *Textile Research Journal* **71**, 2001, 49-56
- [228] E. Kissa, *Textile Research Journal* **66**, 1996, 660-668
- [229] Y. L. Hsieh, B. Yu, *Textile Research Journal* **62**, 1992, 677-685
- [230] E. W. Washburn, *The Physical Review*, **17**, 1921, 273-283
- [231] A. Celik, A. Demirabas, *Energy Sources*, **27**, 2005, 1167-1177
- [232] E. W. Shin, R. M. Rowell, *Chemosphere*, **60**, 2005, 1054-1061
- [233] S. R. Shukla, R. S. Pai, *Bioresource Technology*, **96**, 2005, 1430-1438
- [234] A. M. A. Nada, M. L. Hassan, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 2006, 1399-1404
- [235] B. G. Lee, R. M. Rowell, *Journal of Natural Fibers*, **1**, 2004, 97-108
- [236] J. Mankowski, L. Grabowska, P. Baraniecki, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, **3**, 1995, 40-41
- [237] B. Volesky, Z. R. Holan, *Biosorption of Heavy Metals, Biotechnology Progress*, **11**, 1995, 235-250
- [238] K. Conrad, H. C. B. Hansen, *Bioresource Technology*, **98**, 2007, 89-97
- [239] T. Akar, S. Tunali, *Bioresource Technology*, **97**(15), 2006, 1780-1787
- [240] A. H. Hawari, C. N. Mulligan, *Bioresource Technology*, **97**(4), 2006, 692-700
- [241] S. H. Hsieh, J. J. Horng, *Journal of University of Science and Technology Beijing*, **14**, 2007, 77-84
- [242] B. L. Martins, C. C. V. Cruz, A. S. Luna, C. A. Henriques, *Biochemical Engineering Journal*, **27**, 2006, 310-314



- [243] W. E. Morton, J. W. S. Hearle, Physical Properties of Textile Fibres, The Textile Institute, William Heinemann Ltd, London, 1975
- [244] V. P. Radovitskiy, B. N. Strel'tsov, Elektrodinamika tekstil'nyh volokon, Legkaya industriya, Moskva, 1967
- [245] K. Asanović, T. Mihajlidi, D. Simić, Tekstilna industrija, **51**(8-10), 2003, 17-21
- [246] M. Ducarre, Chemiefasern/Textil-Industrie, Bd. 28/80, N.I 1978, 53-56, 58
- [247] S. Milosavljević, T. Mihajlidi, T. Tadić. S. Stanković, K. Asanović, Hemijska industrija, **54**(7-8), 2000, 315-318

## **Biografija**

Kandidat mr Biljana Pejić, dipl. ing. tehnologije, rođena je 23.08.1974. godine u Loznici. Srednju Tehničku školu završila je 1993. godine. Iste godine upisala je studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu. Diplomirala je na TMF-u, na Katedri za tekstilno inženjerstvo 04.10.1999. Po završetku redovnih studija, upisala je magistarske studije na Katedri za tekstilno inženjerstvo i postala stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj. Magistarske studije je završila sa prosečnom ocenom 9,89, a Magistarski rad je odbranila 04.07.2003. godine. Iste godine upisala je doktorske studije, pod mentorstvom dr Petra Škundrića, redovnog profesora, za koje je takođe dobila stipendiju Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj. Trenutno je zaposlena na mestu istraživača saradnika, na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu.

Baveći se naučnim radom, do sada je objavila: poglavlje u monografiji nacionalnog značaja (kao jedan od koautora); novu metodu verifikovanu u okviru Projekta (Projekat MNT. 2. 10. 0221.B) Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj, Republike Srbije; 4 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima; 4 rada štampana u časopisima nacionalnog značaja i preko 20 radova objavljenih na skupovima nacionalnog i međunarodnog značaja. Takođe je do sada aktivno učestvovala na 3 Projekta tehnološkog razvoja, Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj, Republike Srbije.

---

---

---

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

### **Утицај различитих фактора физичко-хемијског модификовања на структуру и својства влакана конопље**

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

У Београду, 10.03.2014.

Потпис

Билјана Јејић

Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

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

### Утицај различитих фактора физичко-хемијског модификовања на структуру и својства влакана конопље

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

*Бивана Јејић*

У Београду, 10. 03. 2014.