

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

Svjetlana D. Janjić

**PRILOG PROUČAVANJU DOBIJANJA HEMIJSKIH
DVOKOMPONENTNIH VLAKANA SPECIJALNIH SVOJSTAVA
NA BAZI POLISAHARIDA**

- doktorska disertacija -

Beograd, januar 2010. godine

Mentor:

Dr Petar Škundrić, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

Dr Mirjana Kostić, docent
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Mihailo Ristić, redovni profesor
Tehnološki fakultet, Banja Luka

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Petru Škundriću na velikoj pomoći prilikom definisanja teme i u toku rada na ovoj disertaciji.

Takođe se zahvaljujem doc. dr Mirjani Kostić na velikoj pomoći i korisnim sugestijama koje mi je pružila prilikom rada, kao i prof. dr Mihailu Ristiću i svim kolegama sa Tehnološkog fakulteta u Banjaluci, Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i Tehnološkog fakulteta u Leskovcu za pruženu pomoć i podršku. Pored toga, zahvaljujem se kolegici dr Suzani Gotovac-Atlagić, prof. dr Kaneko Kacumiju i postdoktorantu Ito Cutomu za SEM fotografije i XPS spektre uzoraka, koji su urađeni u Laboratoriji molekularne hemije Hemijskog odsjeka Čiba univerziteta u Japanu.

Posebno se zahvaljujem svojoj porodici i prijateljima za podršku i pomoć u toku mog rada.

PRILOG PROUČAVANJU DOBIJANJA HEMIJSKIH DVOKOMPONENTNIH VLAKANA SPECIJALNIH SVOJSTAVA NA BAZI POLISAHARIDA

Apstrakt

U teorijskom dijelu ovog rada dat je pregled dosadašnjih dostignuća i objavljenih radova iz proučavane oblasti, sa posebnim osvrtom na strukturu i mehanizam rastvaranja celuloze i hitozana kao osnovu za dobijanje hemijskih vlakana na bazi ovih polisaharida.

U eksperimentalnom dijelu rada su istraživane mogućnosti dobijanja visokokvalitetne celuloze iz kratkih vlakana konoplje, rastvaranje celuloze i hitozana u N-metilmorfolin-N-oksidu (NMMO) i oblikovanje rastvora celuloze i hitozana u vlakna i filmove. Rastvorljivost i kristalisanje dobijenih rastvora su praćeni korištenjem polarizacionog mikroskopa. Poređena su reološka svojstva rastvora celuloze iz vlakana konoplje i bukove tehničke celuloze u NMMO, kao i fiziko-mehanička svojstva vlakana dobijenih iz ovih rastvora. U radu su korištene instrumentalne metode: infracrvena spektroskopska analiza (IR), spektroskopija fotoelektrona emitovanih X-zracima (XPS) i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).

Istraživane su i mogućnosti dobijanja dva tipa dvokomponentnih biološki aktivnih vlakana na bazi celuloze i hitozana.

Za dobijanje vlakna tipa fibrili-matrica korišten je postupak oblikovanja mješavine rastvora celuloze iz vlakana konoplje i rastvora komercijalno dostupnog hitozana u NMMO.

Za dobijanje vlakna tipa omotač-jezgro primijenjen je dvostepeni postupak. Prvi stepen uključuje oksidaciju liocel vlakna s kalijum perjodatom pri čemu nastaje dialdehidna celuloza (DAC), koja je sposobna da formira Šifovu bazu sa hitozanom. U drugom stepenu su, obradom oksidisanih liocel vlakana s rastvorom hitozana u sirćetnoj kiselini, dobijena liocel vlakna naslojena hitozanom, odnosno vlakna tipa omotač-jezgro.

Vlakna tipa fibrili-matrica nisu pokazala zadovoljavajuća fiziko-mehanička svojstva, zbog čega su za dalji rad odabrana vlakna tipa omotač-jezgro.

Uticaj primijenjenog dvostepenog postupka na hemijska i fizička svojstva vlakana je praćen određivanjem gubitka mase, sadržaja karbonilnih grupa, finoće i prekidna jačine, kao i sadržaja hitozana u kompozitnim vlaknima celuloza-hitozan.

Antibakterijska aktivnost liocel vlakna naslojenih hitozanom prema bakterijama *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*, potvrđena je *in vitro* eksperimentima.

Ostvareni rezultati ukazuju na mogućnost dobijanja visokokvalitetne celuloze iz kratkih vlakana konoplje i oblikovanja rastvora dobijene celuloze u NMMO u vlakna i filmove istih ili poboljšanih fiziko-mehaničkih svojstva u poređenju sa vlaknima od tehničke bukove celuloze. Pored toga, razvijen je efektivan dvostepeni postupak za dobijanje dvokomponentnih biološki aktivnih vlakana na bazi kompozita celuloza-hitozan.

Ključne riječi: vlakno konoplje, rastvaranje celuloze, NMMO, reološka svojstva, liocel vlakno, hitozan, oksidacija kalijum perjodatom, svojstva vlakana, antibakterijska aktivnost

CONTRIBUTION TO STUDY OF OBTAINING OF CHEMICAL BICOMPONENT HIGH-PERFORMANCE FIBERS ON THE BASIS OF POLYSACCHARIDES

Abstract

In theoretical part of this work, an overview of up to date achievements and papers related to this field of studying, with special attention to structure and mechanism of cellulose and chitosan dissolution, as a ground for obtaining chemical fibers on the basis of these polysaccharides is given.

In the experimental part of the work, possibilities of obtaining high quality cellulose from the short hemp fibers, dissolution of cellulose and chitosan in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) and fibers and films forming from the cellulose and chitosan solutions, were investigated.

Dissolution and subsequent crystallization of obtained solutions were observed using a hot-stage polarized light microscope. The rheological properties of the solutions of hemp and beech cellulose in NMMO were compared, as well as a physical and mechanical properties of fibres obtained from these solutions. In this study the following instrumental methods have been used: Infrared Spectroscopy (IR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Possibilities of obtaining two types of bicomponent biologically active fibres based on a cellulose and chitosan were examined.

A fibril-matrix type of fiber was prepared by method for fibers forming from the mixture of solution of cellulose obtained from hemp fibers and solution of commercial chitosan in NMMO.

For a cover-core type of fiber an effective two-stage method was developed. The first stage involves the formation of dialdehyde cellulose by the potassium periodate oxidation of lyocell fibers, which is able to form Schiff's base with chitosan. In the second stage, chitosan coated lyocell fibers, namely cover-core type of fibers, were prepared by subsequent treatment of oxidized lyocell fibers with a solution of chitosan in aqueous acetic acid.

Since fibril-matrix type of fibers did not show satisfactory physical and mechanical properties, for further examination the cover-core type of fibers were selected.

The impact of this two-stage procedure on chemical and physical properties of fibers was evaluated by determining weight loss, carbonyl group content, fineness and tensile strength of fibers, as well as chitosan content in the composite cellulose-chitosan fibers.

Antibacterial activity of the chitosan coated lyocell fibers against bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, was confirmed by *in vitro* experiments.

Achieved results are indicative of possibility of obtaining high quality cellulose from the short hemp fibers and formation of fibres and films from solutions of obtained cellulose in NMMO, of the same or improved physical and mechanical properties compared to those made of technical beech cellulose. An effective two-stage method for obtaining bicomponent biologically active fibres based on a composite cellulose-chitosan was also developed.

Key words: hemp fiber, cellulose dissolution, NMMO, rheological properties, lyocell fiber, chitosan, potassium periodate oxidation, fiber properties, antibacterial activity

LISTA NAJČEŠĆE KORIŠĆENIH SIMBOLA I SKRAĆENICA

CMCh	–	karboksimetil-hitozan
CV	–	koeficijent varijacije
DAC	–	dialdehidna celuloza
DD	–	stepen deacetilovanja
DMAA	–	dimetilacetamid
DMSO	–	dimetilsulfoksid
DSC	–	diferencijalna skening kalorimetrija
E'	–	modul sačuvane energije
E''	–	modul izgubljene energije
<i>engl.</i>	–	engleski
ε_p	–	prekidno izduženje
F	–	sila
F _p	–	prekidna jačina
η	–	viskoznost
[η]	–	intrinzička viskoznost
η_{red}	–	redukovana viskoznost
H ₁	–	hitozan manje molekulske mase
H ₂	–	hitozan veće molekulske mase
IR	–	infracrvena spektroskopija
J	–	toplotni fluks
Kat	–	katalizator
λ	–	talasna dužina
m	–	masa
M _v	–	viskozimetrijska srednja molekulska masa
NMMO	–	N-metilmorfolin-N-oksid
NMOMh	–	N-metilmorfolin-N-oksid monohidrat
NMR	–	nuklearna magnetna rezonanca
ν	–	talasni broj
P	–	pritisak
PES	–	poliester
PET	–	polietilentereftalat
Q	–	protok
R-3	–	tehnička bukova celuloza
ρ	–	gustina
SEM	–	skenirajuća elektroska mikroskopija
SP	–	stepen polimerizovanja
TEM	–	transmisiona elektroska mikroskopija
τ	–	vrijeme relaksacije
XPS	–	spektroskopija fotoelektrona emitovanih X-zracima

Sadržaj

UVOD

1. OPŠTE TEORIJSKE OSNOVE FORMIRANJA

HEMIJSKIH VLAKANA..... 1

1.1. Teorijska analiza oblikovanja polimera u vlakna..... 1

1.1.1. Predivost tečnosti..... 2

1.1.2. Mehanizam formiranja vlakana iz rastvora (rastopa)..... 4

1.1.2.1. Ulazni efekti pri tečenju tečnosti kroz kanal mlaznice 5

1.1.2.2. Zona stacionarnog tečenja u kanalu mlaznice..... 6

1.1.2.3. Efekti pri izlasku strujnice iz kanala mlaznice..... 7

1.2. Reološka analiza procesa formiranja vlakana..... 7

1.2.1. Tečenje u kanalu mlaznice 7

1.2.2. Prelaz od Poiseuille-evog tečenja ka jednoosnom istežanju 10

1.2.2.1. Proširenje strujnice..... 11

1.2.2.2. Neregularnost strujnice pri ekstruziji..... 12

1.3. Proces i očvršćavanja..... 13

1.4. Kinematika formiranja vlakana..... 15

1.4.1. Teorija stacionarnog procesa formiranja 15

2. OSOBENOSTI NEVISKOZNOG POSTUPKA

DOBIJANJA CELULOZNIH VLAKANA 18

2.1. Struktura i svojstva celuloze..... 18

2.1.1. Istorijski razvoj modela nativne celuloze 20

2.1.2. Modifikacije celuloze..... 24

2.1.2.1. Celuloza I..... 26

2.1.2.2. Celuloza II..... 28

2.1.2.3. Celuloza III..... 30

2.1.2.4. Celuloza IV..... 31

2.1.2.5. Amorfna celuloza..... 31

2.2. Rastvorljivost celuloze..... 31

2.2.1. Rastvaranje celuloze u tercijarnim amin-N-oksidima (N-metilmorfolin-N-oksid)..... 35

2.2.2. Struktura rastvora celuloza-NMMO 39

2.3. Reološko ponašanje rastvora celuloze u NMMO..... 41

2.4. Formiranje vlakana iz rastvora celuloze u NMMO..... 44

2.4.1. Osnovni principi formiranja vlakana iz rastvora celuloze u NMMO 46

2.4.2. Parametri ispredanja..... 47

2.4.3. Taloženje i naknadni tretmani 50

2.4.4. Struktura i svojstva liocel vlakana.....	51
2.4.4.1. Struktura liocel vlakana.....	51
2.4.4.2. Svojstva liocel vlakana.....	52
2.4.4.3. Efekti sušenja i naknadnih tretmana na strukturu	54
2.4.4.4. Efekat taloženja alkoholom na strukturu i svojstva	54
3. OSOBENOSTI POSTUPKA DOBIJANJA	
HITZANSKIH VLAKANA.....	57
3.1. Struktura hitina i hitozana	58
3.2. Dobijanje hitina i hitozana.....	62
3.3. Svojstva hitina i hitozana	64
3.3.1. Rastvorljivost hitina i hitozana	66
3.4. Kisela hidroliza hitina.....	67
3.5. Enzimatska hidroliza	69
3.6. Formiranje Šifove baze	69
3.7. Primjena hitina i hitozana.....	71
3.8. Hitin i njegovi derivati u formiranju vlakana.....	72
4. ANALIZA SPOSOBNOSTI MIJEŠANJA RASTVORA	
CELULOZE U NMMO SA RASTVORIMA	
HITINA I HITOZANA U NMMO	74
4.1. Sposobnost miješanja	74
4.2. Reološko ponašanje dvokomponentnih mješavina	75
4.3. Formiranje kompozita na bazi celuloze i hitozana	77
5. MATERIJAL I METODE	87
5.1. Materijal.....	87
5.2. Metode	88
5.2.1. Određivanje hemijskog sastava polaznih vlakana konoplje	88
5.2.2. Postupci tretiranja vlakana konoplje.....	88
5.2.3. Određivanje sadržaja lignina	88
5.2.4. Karakterisanje hitozana.....	88
5.2.5. Rastvaranje celuloze i hitozana u NMMO	89
5.2.6. Reološka ispitivanja rastvora celuloze u NMMO	90
5.2.7. Oblikovanja rastvora celuloze i hitozana u NMMO u vlakna i	
filmove	90
5.2.8. Modifikovanje liocel vlakana oksidacionim sredstvom	91
5.2.9. Naslojavanje hitozana na oksidisana liocel vlakna.....	91
5.2.10. Određivanje sadržaja vlage u vlaknima i hitozanu.....	91
5.2.11. Određivanje gubitka mase	91
5.2.12. Određivanje bakrovog broja i sadržaja karbonilnih grupa	91
5.2.13. Sadržaj hitozana u kompozitnim vlaknima celuloza-hitozan	92

5.2.14. Određivanje finoće vlakana.....	92
5.2.15. Određivanje prekidnih karakteristika vlakana	92
5.2.16. Svjetlosna mikroskopija	92
5.2.17. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti.....	92
5.2.18. Instrumentalne metode korišćene za karakterisanje strukture i strukturnih promjena u vlaknima	93
6. REZULTATI I DISKUSIJA.....	98
6.1. Karakterisanje celuloze i hitozana za dobijanje vlakana i filмова	98
6.1.1. Dobijanje visoko kvalitetne celuloze iz vlakana konoplje	98
6.1.1.1. Rezultati IR i XPS analize vlakana konoplje	101
6.1.2. Karakterisanje hitozana za dobijanje vlakana i filmova	111
6.2. Rastvaranje celuloze i hitozana u NMMO i oblikovanje dobijenih rastvora u vlakna i filmove.....	115
6.2.1. Rastvorljivost celuloze iz vlakana konoplje i hitozana u NMMO	115
6.2.2. Kristalisanje rastvora celuloze i hitozana u NMMO	117
6.2.3. Reološka svojstva rastvora celuloze u NMMO.....	118
6.2.4. Oblikovanja rastvora celuloze i hitozana u NMMO u vlakna i filmove.....	122
6.2.5. Mikroskopska analiza vlakana formiranih iz rastvora celuloze u NMMO.....	123
6.3. Dobijanje dvokomponentnih vlakana na bazi celuloze i hitozana	125
6.3.1. Dobijanje vlakana tipa fibrili-matrica i filmova na bazi celuloze i hitozana.....	126
6.3.2. Dobijanje vlakana tipa omotač-jezgro	129
6.3.2.1. Dobijanje dialdehidnih celuloznih vlakana	129
6.3.2.2. Fiziko-mehanička svojstva oksidisanih liocel vlakana	134
6.3.2.3. Mikroskopska analiza površine oksidisanih vlakana.....	137
6.3.2.4. Naslojavanje hitozana na oksidisana liocel vlakna	139
6.3.2.5. Fiziko-mehanička svojstva hitozanom naslojenih liocel vlakana	141
6.3.2.6. Mikrostruktura hitozanom naslojenih liocel vlakana	142
6.3.2.7. Rezultati IR i XPS analize oksidisanih i hitozanom naslojenih liocel vlakana.....	146
6.3.2.8. Antibakterijska aktivnost hitozanom naslojenih liocel vlakana	154
7. ZAKLJUČAK.....	156
Literatura.....	158

UVOD

Polisaharidi su veoma rasprostranjeni u prirodi i predstavljaju osnovnu masu organskih materija na zemlji. Postoji mnogo vrsta polisaharida koje proizvode biljke, životinje i mikroorganizmi i oni imaju važnu ulogu u nativnom obliku, formiranju skeletnih struktura, zaštiti živih organizama ili su uskladišteni kao nutritivni ili drugi funkcionalni materijali. Na osnovu ovoga polisaharidi se mogu svrstati u tri veće grupe: fitopolisaharide, zoopolisaharide i polisaharide mikroorganizama, pri čemu razlike među njima mogu da budu veoma velike. Različite uloge polisaharida u nativnim oblicima su posljedica razlika njihovih primarnih, sekundarnih i tercijarnih struktura. Ove razlike među polisaharidima upućuju na to da su njihove funkcije u velikoj mjeri akumulirane u njihovim strukturama i zbog toga male razlike u strukturama dovode do različitih svojstava polisaharida. Osim toga, pokazalo se da neki polisaharidi ili njihovi derivati imaju određene bioaktivnosti ili medicinske funkcije prema živim organizmima. Prirodni polimeri, među kojima su najrašireniji celuloza i hitin, sve više dobijaju na značaju zbog opšteprisutne težnje za upotrebom prirodnih, obnovljivih, biodegradabilnih i biokompatibilnih materijala i kao alternativa prilično iscrpljenim zalihama glavnih izvora organskih sirovina kao što su nafta, gas i uglj. Budući da nastaju biosintezom u enzimatski katalisanoj reakciji, celuloza i hitin predstavljaju neiscrpan izvor sirovog materijala za hemijsku preradu i dobijanje novih vrsta materijala. Tehnike sinteze vještačkih polisaharida su takođe poboljšane čime su povećane i varijacije u pogledu primarnih struktura [1-7].

Celuloza je najrašireniji prirodni polisaharid koji se najčešće pojavljuje u biljnom svijetu. Jedino se u pamučnom vlaknu javlja u skoro čistom obliku, oko 98%, dok je kod ostalih tekstilnih vlakana biljnog porijekla vezana sa neceluloznim komponentama, što zahtijeva primjenu specijalnih postupaka za odvajanje celuloze od pratećih supstanci [8]. Rastuće tržište hidrofилnih vlakana i težnja za upotrebom prirodnih, sirovih vlaknastih materijala koji su neškodljivi za okolinu i obezbjeđuju komfor u toku nošenja dovela je do oživljavanja proizvodnje vlakana iz like, posebno vlakana konoplje [9].

Povećanjem proizvodnje vlakana iz like povećala se količina "otpada", odnosno kratkih vlakana koja predstavljaju potencijalni važan izvor visokokvalitetne celuloze [10]. Očekuje se da će učešće pulpe na bazi agroceluloznih sirovina tokom 2010. godine dostići 15% od ukupne proizvodnje pulpe koja se procjenjuje na 480 miliona tona [11].

Funkcionalizacija celuloznih vlakana dodatno proširuje potencijalne primjene ovog polimera. Izvanredan primjer selektivne modifikacije celuloze je perjodatna oksidacija [12, 13]. Oksidacijom s perjodatima otvara se piranozni prsten i uvode aldehidne grupe na obe, C-2 i C-3 pozicije. Na ovaj način dobijena 2,3-dialdehidna celuloza (DAC) može se koristiti za imobilizaciju proteina, sredstava za bojenje ili drugih supstanci reakcijom sa njihovim amino grupama ili za razmjenu jona nakon dalje oksidacije aldehida do odgovarajuće karboksilne kiseline.

Ranije se za dobijanje hemijskih celuloznih vlakana najviše koristio viskozni postupak. Moderni pristupi dobijanju hemijskih celuloznih vlakana su bazirani na direktnom rastvaranju celuloze u tercijarnim amin-N-oksidima, posebno u N-metilmorfolin-N-oksidu [14, 15]. Ovaj postupak omogućava relativno velike brzine ispredanja i za razliku od viskoznog postupka, prihvatljiv je sa ekološkog aspekta jer ne zagađuje okolinu. Vlakna dobijena ovim postupkom imaju generičko ime liocel ("Lyocell").

Imajući u vidu aktuelnost oba područja istraživanja: direktno rastvaranje celuloze u NMMO i konoplju kao novi izvor celuloze, koja daje mnogo veći prinos (po jedinici vremena i površine) u poređenju sa drvetom, ovaj rad je bio usmjeren na ispitivanje mogućnosti dobijanja i direktnog rastvaranja celuloze iz vlakana konoplje u NMMO i oblikovanja dobijenih rastvora u vlakna i filmove. Poređena su reološka svojstva rastvora celuloze iz vlakana konoplje i bukove tehničke celuloze u NMMO, kao i fiziko-mehanička svojstva dobijenih vlakana.

Hitin je glavna komponenta egzoskeleta ljuskara i insekata a nalazi se i u ćelijskim zidovima nekih gljiva. Hitin je najrašireniji prirodni aminopolisaharid i drugi po raširenosti među polisaharidima, odmah nakon celuloze. Primarna struktura hitina je slična celulozi, i on se može

razmatrati kao celuloza kod koje je hidroksilna grupa na poziciji C-2 zamijenjena acetamidnom grupom. Iako je dugo vremena bio zanemaren procjenjuje se da će njegova godišnja proizvodnja uskoro dostići proizvodnju celuloze [16].

Hitozan, koji se sastoji od 2-amino-2-deoksi- β -D-glukopiranoznih jedinica vezanih β -(1-4) vezama, dobija se deacetilovanjem hitina sa koncentrovanom NaOH. I pored toga, hitozan ili deacetilovani hitin sadrži acetamidne grupe u određenom stepenu. Za razliku od celuloze, hitin i hitozan sadrže visok procenat azota (5-8%). Izvanredna svojstva ovih polisaharida kao što su biokompatibilnost, biodegradabilnost, bioaktivnost, bioresorptivnost, netoksičnost i dobra adsorpciona svojstva svrstavaju ih među materijale budućnosti i moguće supstituente za sintetičke polimere. Hitin i njegovi derivati imaju veoma široku primjenu u medicini. Posljednjih godina se povećao broj bolesti i bolničkih infekcija izazvanih mikroorganizmima, što je dovelo do intenzivnih istraživanja novih, prirodnih materijala koji bi u isto vrijeme osigurali stalnu biološku aktivnost i potpunu sigurnost za korisnika [17]. Skorašnje studije su pokazale da se hitozan veoma uspješno može koristiti za inhibiciju rasta bakterija, pri čemu antimikrobna svojstva hitozana zavise od njegove molekulske mase, stepena deacetilovanja i vrste bakterije [18, 19].

Vlakna dobijena od hitina i hitozana se ne proizvode u masovnim razmjerama jer su, zbog spontane kristalizacije krutih ili djelimično krutih polimernih lanaca, veoma krta i lako se drobe. Jedan od načina za povećanje njihove elastičnosti je modifikovanje sa drugim polimerima, kao što je celuloza koja ima dobra fizička svojstva [20]. Zahvaljujući kompatibilnosti biopolimera, hitozana i celuloze, koji imaju sličnu strukturu i funkcije, moguće je dobiti kompozitna vlakna definisanih fiziko-mehaničkih svojstava [21, 22].

Veliki broj radova [23, 24] je usmjeren na dobijanje antibakterijskih vlakana na bazi celuloze i hitozana, uz upotrebu pamučnog vlakna kao celulozne komponente, pri čemu nema radova gdje su za dobijanje antibakterijskih vlakana kao celulozna komponenta korištena hemijska celulozna vlakna. U ovom radu su kao celulozna komponenta korištena liocel vlakna, zbog toga što imaju mnogo homogeniju strukturu i svojstva u odnosu na pamuk, bolja sorpciona svojstva i što se među hemijskim celuloznim vlaknima ističu po svojim izvanrednim svojstvima kao što su vrlo visoka jačina u poređenju sa ostalim hemijskim celuloznim vlaknima, visoka kristaliničnost, specifičan sjaj i opip i izvrsna fiziološka svojstva.

U vezi sa prethodnim, cilj ovog rada je bio da se dobiju dva tipa dvokomponentnih biološki aktivnih vlakana na bazi kompozita celuloza-hitozan, sa hitozanom kao aktivnom komponentom i uporede njihova svojstva.

Za dobijanje kompozitnog vlakna tipa fibrili-matrica korišteni su rastvori celuloze iz vlakana konoplje i rastvori komercijalno dostupnog hitozana u NMMO kao zajedničkom rastvaraču, koji su međusobno miješani i oblikovani u kompozitna vlakna celuloza-hitozan sa nižim učešćem hitozana. Za dobijanje vlakna tipa omotač-jezgro primijenjen je dvostepeni postupak. Prvi stepen uključuje oksidaciju liocel vlakna s kalijum perjodatom pri čemu nastaje dialdehidna celuloza (DAC), koja je sposobna da formira Šifovu bazu sa amino grupama hitozana. U drugom stepenu su, obradom oksidisanih liocel vlakana s rastvorom hitozana u sirćetnoj kiselini, dobijena liocel vlakna naslojena hitozanom, odnosno vlakna tipa omotač-jezgro, bez upotrebe sintetičkih sredstava za vezivanje.

Prednost vlakana tipa fibrili-matrica je bolja veza između upotrijebljenih komponenti, jer se celuloza i hitozan međusobno miješaju dok su u obliku rastvora, čime se postiže miješanje komponenti u cijeloj masi. Takva vlakna su otpornija na mokre dorade i postupke pranja, kao i na trenje kome mogu biti izložena u toku upotrebe. Nedostatak bi moglo biti to što fibrili (hitozan) koji se nalaze u unutašnjosti matrice (celuloza) nemaju dodira sa okruženjem, zbog čega njihova svojstva teže dolaze do izražaja.

Kod vlakana tipa omotač-jezgro, hitozan se kao aktivna komponenta nalazi na površini vlakana i ima veći kontakt sa okruženjem, čime do izražaja dolaze njegova pozitivna svojstva kao što su biokompatibilnost, bioaktivnost i dobra adsorpciona svojstva. Međutim nedostatak ovih vlakana je slabija veza između komponenti, što tokom njihove upotrebe, prilikom trenja i pranja, može da dovede do skidanja površinskog, aktivnog sloja.

Prilikom dobijanja kompozitnih vlakna tipa fibrili-matrica, javljali su se problemi sa lošom rastvorljivšću hitozana u NMMO i želiranjem rastvora, što je izazivalo česte prekide polimerne strujnice, a kao posljedica toga dobijena su vlakna koja su imala loša i neravnomjerna fiziko-mehanička svojstva. Vlakna tipa omotač-jezgro su pokazala zadovoljavajuća fiziko-mehanička svojstva, zbog čega je dalji rad usmjeren na ovaj tip vlakana.

Utvrđeno je da prethodno oksidisana i hitozanom naslojena liocel vlakna imaju izraženu antibakterijsku aktivnost prema bakterijama *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*.

U posljednje vrijeme, veliki značaj se poklanja dobijanju polisaharidnih kompozita bez korištenja rastvarača. Modifikacija polimera u čvrstoj fazi se provodi istovremenim djelovanjem visokog pritiska i smicajne deformacije na čvrstim komponentama čime se postiže izuzetno efikasno miješanje i disperznost reakcionih supstanci, što je dovoljno za hemijske reakcije u čvrstom agregatnom stanju [25].

I pored velikog napredka, nauka o polisaharidima zahtijeva dalja istraživanja jer ima veliki značaj i sa ekološke i sa funkcionalne tačke gledišta, kao biološka i kao nauka o materijalima, pri čemu često uviđamo da su polisaharidi još uvijek misteriozni materijali jer mnogi problemi ostaju neriješeni i u fundamentalnom i u praktičnom području.

1. OPŠTE TEORIJSKE OSNOVE FORMIRANJA HEMIJSKIH VLAKANA

1.1. Teorijska analiza oblikovanja polimera u vlakna

Proizvodnja hemijskih vlakana datira od kraja 19. vijeka, kada je razvijena metoda za viskozni rejon, dok je metoda formiranja iz rastopa, za sintetička vlakna, utemeljena na početku tridesetih godina dvadesetog vijeka. U početku se ona razvijala na bazi empirijskih saznanja, bez dubljeg ulaženja u fizičku prirodu samog procesa. Međutim, povećani zahtjevi za ekonomičnijom proizvodnjom i kvalitetom proizvoda uticali su na povećanje potreba za razumijevanjem teoretskih osnova formiranja vlakana [26, 27].

Postupak *formiranja iz rastopa* je prvi bio predmet sistematskih teoretskih analiza. Krajem pedesetih i šezdesetih godina dvadesetog vijeka, eksperimentalno i teoretski su izučavani transfer toplote [28, 29], kinematika i dinamika deformacije strujnice koja se formira [30, 31], molekulska orijentacija u toku formiranja vlakana [32, 33] i kinetika kristalizacije polimera [33, 34]. Rezultati ovog rada omogućili su formulisanje i aproksimativna rješenja sistema jednačina koje opisuju proces formiranja iz rastopa kao cjelinu. Ovo je najjednostavnija i najekonomičnija metoda formiranja vlakana, međutim njegova primjena je ograničena na polimere koji se mogu rastopiti bez destrukcije i koji su termički stabilni na temperaturama na kojima se postiže visoka fluidnost rastopa. Rastopljeni polimer se ekstrudira kroz dizne u gasni medij u kome dolazi do hlađenja i očvršćavanja materijala. Ovim postupkom se dobijaju poliamidi, poliesteri, polistireni, poliolefini, anorganska stakla.

Istraživanja postupka *suvog formiranja iz rastvora* su uslijedila kasnije, krajem šezdesetih godina dvadesetog vijeka, jer je to mnogo kompleksniji proces koji pored toplote uključuje i transfer mase [35, 36]. Primjenjuje se za polimere rastvorljive u isparljivim rastvaračima, a očvršćavanje je posljedica isparavanja rastvarača u zagrijanoj komori, gdje strujnica dolazi u kontakt sa strujom vrućeg gasa. Nedostatak ove, istorijski najstarije metode formiranja vlakana (Chardonnet-ova svila) je u neophodnosti regeneracije rastvarača, što obično rezultuje u značajnim gubicima. Na ovaj način se dobijaju celulozni acetat, polimeri i kopolimeri akrilonitrila, vinil acetata, vinil hlorida i polivinil alkohola.

Najkompleksniji i najteži za istraživanje je postupak *mokrog formiranja iz rastvora*, kod koga transfer toplote i mase prate fazni prelazi često povezani sa hemijskim reakcijama. Značajan napredak je ostvaren u teoriji difuzije, difuzijom kontrolisanom očvršćavanju i hemijskim reakcijama [37, 38] kao i u mehanici mokrog formiranja [39]. Primjenjuje se za rastvorljive materijale koji se ne mogu rastopiti bez destrukcije niti rastvoriti u isparljivim rastvaračima (celuloza, poliakrilonitril, polivinil alkohol, proteini). Polimerni rastvor se ekstrudira u tečnu, koagulacionu kupku koja sadrži nerastvarač(e). Očvršćavanje strujnice u kupki je rezultat fazne separacije, želiranja a često i hemijskih reakcija.

Istezanje vlakna na sobnoj ili povišenim temperaturama može biti dio procesa formiranja ili može predstavljati odvojenu operaciju. Glavni cilj istezanja je da poveća stepen molekulske orijentacije i poboljša mehanička svojstva vlakana, posebno prekidnu jačinu, elastičnost i povratno izduženje.

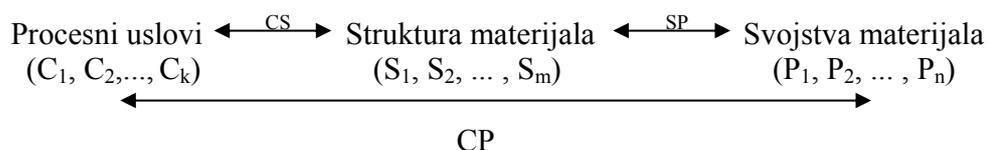
Posljednja operacija u formiranju vlakana je termička stabilizacija, ponekad kombinovana sa tretmanom vodom ili rastvaračem. Povećanje molekulske mobilnosti, povezano sa toplotnim tretmanom ili tretmanom rastvaračem, dovodi do relaksacije unutrašnjih napona, smanjuje stepen skupljanja vlakana i strukturu materijala približava termodinamičkoj ravnoteži.

Cilj fundamentalnih studija u tehnologiji polimera je da se pronađu kvantitativne relacije između proizvodnih (procesnih) uslova i svojstava dobijenog proizvoda, što bi omogućilo kontrolu i optimizaciju karakteristika materijala.

Temeljna istraživanja su uglavnom usmjerena na odvojeno istraživanje dva bazna problema [40]:

- formiranje strukture u različitim procesnim uslovima i
- relacije između strukture i makroskopskih svojstava.

Sva svojstva vlakana su određena strukturom vlakana, odnosno hemijskim sastavom, molekulskom konstitucijom polimernog materijala, kristaliničnošću, orijentacijom molekula i kristala, itd. Na drugoj strani, sve strukturne karakteristike su određene procesom proizvodnje, od sinteze monomera i polimerizacije pa do formiranja vlakana, istežanja itd. Ova relacija se može prikazati šematski:



1.1.1. Predivost tečnosti

Značenje termina *predivost* nije sasvim jasno definisano u tehnologiji proizvodnje hemijskih vlakana. Često se pod *predivošću* u širem smislu podrazumijeva sposobnost obrazovanja vlakana, pri čemu su obuhvaćena mnoga fizička i hemijska svojstava. U užem smislu, kao što se upotrebljava u fizičkoj i koloidnoj hemiji, tečnost je prediva ako je sposobna za velike nepovratne deformacije kada je izložena djelovanju napona zatezanja, pri čemu je mjera predivosti maksimalno postignuto izduženje. Ovako definisana, predivost je neophodan ali ne jedini uslov za formiranje vlakana.

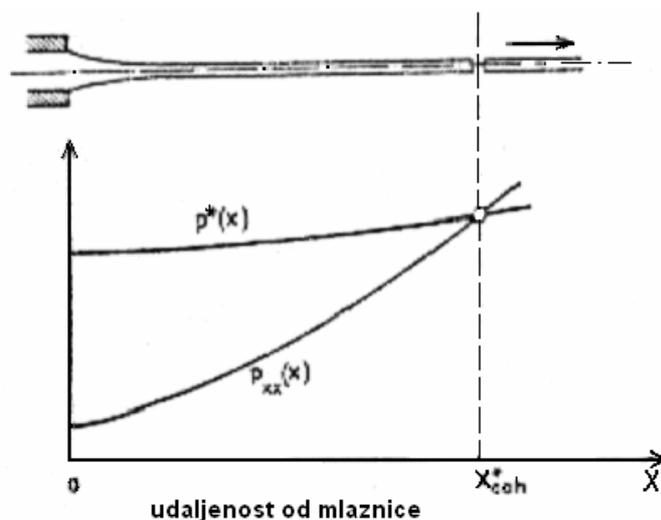
Maksimalna dužina fluidne niti (x^*) ne zavisi samo od upotrijebljenog materijala već i od uslova eksperimenta. Generalno, kod niskih vrijednosti viskoznosti (η) i brzine izduženja (V), maksimalna dužina niti x^* se povećava sa η i V , dok se kod viskoviskoznih materijala i/ili velikih brzina maksimalna dužina niti x^* smanjuje sa povećanjem η i V . Primijećeno je da se kod srednjih vrijednosti η i V dobijaju maksimalne dužine niti. Zavisnost dužine niti x^* od viskoznosti i brzine može se opisati jednim parametrom $V_0 \cdot \eta$ [26].

Ziabicki i Takserman-Krozer [41] su sistematičnije proučavali teoriju predivosti i definisali je na sledeći način: tečnost je prediva pri datim uslovima deformacije ako se stabilno, kontinuirano izduženje tečne strujnice odvija bez bilo kakvog prekida.

Za postavljanje kvantitativne teorije predivosti neophodno je, prije svega, ispitati fizički mehanizam prekida tečne niti koji određuje maksimalnu dužinu niti x^* . Pri tome se mogu razmatrati najmanje dva takva mehanizma [26]:

Kohezioni krto lom se pojavljuje kada naprezanje pri istežanju u viskoelastičnoj strujnici pređe neku graničnu vrijednost (zateznu jačinu). Elastičnost tečnosti u ovom slučaju ima odlučujuću ulogu. Idealno elastična tečnost može se deformisati do beskonačnog stepena, pri čemu energija deformacije trenutno nestaje. Međutim, kod viskoelastičnih materijala dio energije deformacije se zadržava i kada dostigne neku graničnu vrijednost (elastičnost) dolazi do kohezionog krto loma. Kada je tečna strujnica izložena kontinuiranom izduženju, naprezanje pri istežanju (p_{xx}) se mijenja duž ose isto kao i zatezna jačina (p^*) ako karakteristike materijala nisu konstantne. Deformacija je moguća do tačke x^* (slika 1.1.), u kojoj je ispunjen sledeći uslov:

$$P_x(x)|_{x=x^*} = p_{xx}(x)|_{x=x^*} \quad (1.1)$$

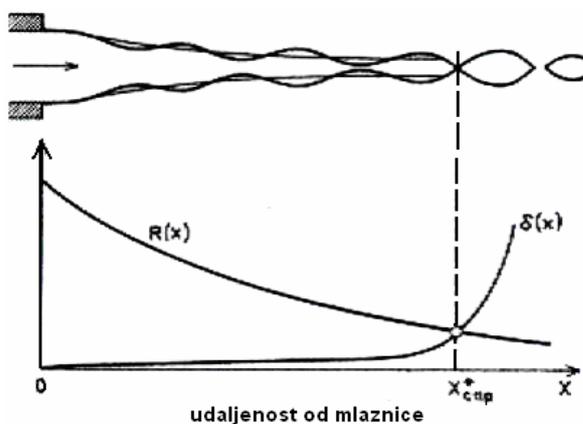


Slika 1.1. Kohezioni krti lom stacionarne tečne strujnice [26]

Dužina niti kod kohezionog prekida (x_{coh}^*) se povećava sa porastom kritične elastične energije K , a smanjuje sa porastom gradijenta deformacije ξ , brzine V_0 i vremena relaksacije τ (ili viskoznosti η), što je u skladu sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim pri brznoj deformaciji viskoviskoznih materijala.

Kapilarni raspad je drugi mogući način kidanja tečne strujnice koji je povezan sa površinskim naponom i "kapilarnim talasima" na slobodnoj površini tečne strujnice. Mala, asimetrična izobličenja površine strujnice δ_0 , spontano će rasti dovodeći do prekida strujnice na odvojene kapi. Početna izobličenja amplitude δ_0 , kao u pravilu su generisana u toku ekstruzije kao rezultat fluktuacije pritiska ili gustine. Strujnica se razdvaja u pojedinačne kapi kada rastuća amplituda "kapilarnih talasa" dostigne prečnik neizobličene strujnice R (slika 1.2.), što se može prikazati sledećom jednačinom:

$$\delta(x)|_{x=x^*} = R(x)|_{x=x^*} \tag{1.2}$$



Slika 1.2. Kapilarni raspad stacionarne tečne strujnice [26]

Dužina niti kod kapilarnog raspada (x_{cap}^*) se povećava sa porastom viskoznosti η , a smanjuje sa porastom površinskog napona tečnosti α , dok je zavisnost od gradijenta deformacije ξ mnogo kompleksnija. Prilikom oblikovanja vlakana pri veoma malim viskoznostima i velikim površinskim naponima, maksimalna dužina niti x_{cap}^* je određena površinskim naponom,

gustinom i kinematičkim parametrima V_0 i ξ . U području velikih viskoznosti, koje je od praktičnog značaja za tehnologiju formiranje vlakana, maksimalna dužina niti x^*_{cap} se monotono povećava sa porastom viskoznosti i brzine i ta zavisnost se može opisati jednim parametrom $V_0\eta$.

U principu, oba navedena mehanizma mogu djelovati nezavisno i dovesti do kidanja tečne niti. Pod određenim uslovima oblikovanja, mehanizam koji ranije uzrokuje lom, tj. koji određuje manju dužinu x^* , odlučujući je za dužinu niti. Na slici 1.3. je dat grafički prikaz zavisnosti maksimalne dužine niti x^* od parametra $V_0\eta$ za izotermnu, stacionarnu strujnicu sa eksponencijalnom raspodjelom brzine za oba navedena mehanizma. Očigledno je da se dužina niti x^* povećava sa povećanjem $V_0\eta$ u oblasti malih vrijednosti gdje je odlučujući mehanizam kapilarnog raspada, a opada sa porastom parametra $V_0\eta$ u oblasti većih brzina i viskoznosti gdje je odlučujući mehanizam kohezionog loma.



Slika 1.3. Zavisnost maksimalne dužine vlakna od parametra $V_0\eta$ za različite mehanizme loma: 1 - kohezioni krti lom; 2 - kapilarni prekid; 3 - stvarni proces formiranja vlakana kod koga su moguća oba mehanizma [26]

Navedene teorije oblikovanja vlakana primijenjene na realne sisteme formiranja vlakana imaju više kvalitativno nego kvantitativno značenje. Prvi razlog za to je reologija upotrijebljene tečnosti. Kritični uslovi pojave krtog loma i jednačina rasta kapilarnih talasa će biti znatno kompleksniji u slučaju realnih uslova formiranja vlakna. Drugi razlozi za ograničeno značenje jednačina oblikovanja vlakana su vezani za uslove oblikovanja koji nisu ni izotermni ni stacionarni kao što je pretpostavljeno u teorijskoj analizi procesa. Ipak, glavni faktori koji određuju maksimalnu dužinu formiranih vlakana na osnovu navedenih teorija, viskoznost i površinski napon za kapilarni mehanizam, a gradijent deformacije i viskoelastične karakteristike u slučaju kohezionog loma, zadržavaju svoj značaj.

1.1.2. Mehanizam formiranja vlakana iz rastvora (rastopa)

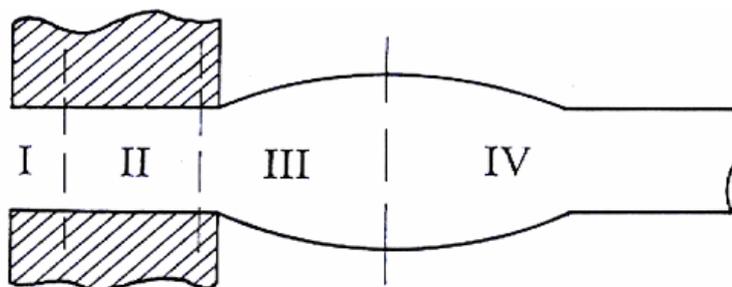
U ovom radu je za dobijanje vlakana korišten postupak formiranja vlakna iz rastvora polimera u NMMO. Međutim, rastvarač (NMMO), polimer koji se rastvara (celuloza i hitozan), kao i dobijeni rastvori celuloze i hitozana u NMMO i njihove mješavine su na sobnoj temperaturi čvrsti sistemi. Očvršćavanje ovih rastvora je posljedica ili kristalizacije ili ostakljivanja, što je određeno kinetikom očvršćavanja. Oni prelaze u tečno stanje samo pri zagrijavanju. Sistemi celuloza-NMMO, hitozan-NMMO i njihove mješavine prelaze u tečno stanje pri temperaturama nižim od temperature topljenja NMMO, što je posljedica jake interakcije polimera i NMMO, dimenzija kristala i defekata izazvanih u lancima polimera, odnosno obrazovanja kristalnih kompleksa polisaharida i NMMO. Temperatura topljenja korištenog NMMO monohidrata je 71-73°C, ali se zbog velike viskoznosti rastopa monohidrata i koncentrovanih rastvora polimera u njemu, rastvaranje polimera u NMMO i formiranje vlakana iz dobijenih rastvora mora vršiti na višim temperaturama. Postupak dobijanja vlakana obuhvata obrazovanje rastvora dodavanjem

usitnjenog polimera u rastopljeni NMMO, pri temperaturi 120°C, uz intenzivno miješanje i formiranje tečne niti ekstruzijom rastvora kroz otvore mlaznice po suvo-mokrom postupku. Strujnica se poslije prolaska kroz vazdušni sloj dužine 20 cm uvodi u vodenu taložnu kupku, a zatim se nakon nekoliko minuta vadi iz taložne kupke, isteže i suši na vazduhu.

Na osnovu prethodno rečenog, iako se ovdje u osnovi radi o postupku formiranja vlakna iz rastvora, moguće je primijeniti osnove zakone koji vrijede za postupak formiranja vlakana iz rastopa.

Pri formiranju vlakana iz rastopa polimera koji kristališu i nekristališućih (amornih) polimera prevedenih u "omekšano" stanje ne dolazi samo do kalibracije niti po prečniku i njenog očvršćavanja, već i procesa orijentacije polimera, a u mnogim slučajevima i faznih prelaza. Pri analizi principa formiranja vlakana posebno je važno obratiti pažnju na fazu formiranja tečne niti i njenu stabilnost.

U okviru opšte teorije prerade polimera i proučavanja procesa isticanja viskozniht tečnosti kroz uske otvore cjelishodno je put koji prelazi rastop, od ulaza u otvor mlaznice do trenutka početka prevođenja tečne strujnice u očvrslu nit, uslovno podijeliti na nekoliko dijelova (slika 1.4) i posmatrati pojave koje se javljaju na svakom od njih.



Slika 1.4. Tečenje predivne tečnosti kroz kanal mlaznice [42]

Zona I odgovara ulasku rastopa u otvor mlaznice, zona II tečenju tečnosti u kanalu, zona III izlasku iz kanala mlaznice u duvnu jamu, a zona IV je oblast deformisanja formirane strujnice pod djelovanjem spoljnih sila koje djeluju na strujnicu sve do početka oštre promjene reoloških svojstava rastopa, tj. do početka očvršćavanja niti. U zoni I se javljaju tzv. ulazni efekti koji određuju dodatni utrošak energije na protiskivanje tečnosti kroz kanal mlaznice i stvaraju u viskoelastičnim sistemima spororelaksirajuće napone. U zoni II se uspostavlja profil brzina koji odgovara reološkim svojstvima konkretnog sistema i odvijaju se odgovarajući procesi orijentacije makromolekula duž pravca tečenja tečnosti, a takođe i procesi postepene djelimične relaksacije napona. Po izlasku iz kanala mlaznice, u zoni III se javljaju izlazni efekti koji se sastoje u suženju strujnice njutnovskih tečnosti i proširenju strujnice viskoelastičnih sistema. Na kraju, u zoni IV se odvija proces deformacije strujnice, povezan sa postepenim smanjenjem njenog prečnika i transformisanjem profila strujnice pod dejstvom sila površinskog napona (pri isticanju iz profilisanih otvora ili pri deformaciji profila na račun spoljnih dejstava) [42].

1.1.2.1. Ulazni efekti pri tečenju tečnosti kroz kanal mlaznice

Za laminarno tečenje kroz kapilaru karakteristična je raspodjela brzina po paraboli (njutnovske tečnosti) ili iskrivljena parabola (tečnosti koje se potčinjavaju stepenom zakonu tečenja) [42], što će biti razmatrano posebno.

Primjećuje se da je prelaz od sporog tečenja rastopa ispred ulaza u kanal mlaznice do stacionarnog tečenja u kanalu povezan sa izmjenom profila brzina, pri čemu se brzina rastopa mijenja za nekoliko desetina, pa čak i stotina puta. Pri tom se mijenja napon smicanja i gradijent

brzine ne samo u radijalnom pravcu (u skladu sa tim kako se oni mijenjaju u stacionarnom toku), već i duž ose otvora mlaznice.

Proračuni su pokazali da za neelastične njutnovske tečnosti dužina ulaznog dijela zone I, u kome se odvija prelaz ka stacionarnom režimu tečenja, iznosi $l_1=0,03 \text{ Re}\cdot d$, gdje je: Re- kriterijum Reynolds-a i d -prečnik kanala.

Za njutnovske tečnosti viskoznosti veće od $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, pri prečniku otvora $100 \mu\text{m}$, dužina ulaznog dijela l_1 pri brzinama tečenja uobičajenim za formiranje vlakana iznosi nekoliko mikrometara. Imajući u vidu da je dužina mlaznice mnogo veća od prečnika otvora, može se smatrati da zona I zauzima mali dio ukupne dužine kanala mlaznice i u većem dijelu kanala postoji stacionarni režim tečenja s raspodjelom brzina u obliku parabole.

Veličine ulaznih napona mogu se eksperimentalno ocijeniti po metodi Bagley-a [26] pri čemu je ukupan pritisak neophodan za protiskivanje tečnosti kroz kanal mlaznice određen jednačinom $P=P_0+(2/r)\eta\gamma l$, gdje P_0 karakteriše veličinu ulaznih efekata pri tečenju kroz kapilaru prečnika r i dužine l .

Energija ulaznih efekata predstavlja energiju koja se troši na preraspodjelu brzina u toku (mlazu) i na elastičnu deformaciju tečnosti. Elastična deformacija tečnosti se djelimično troši (rasipa) na račun relaksacionih procesa. Viskoelastična svojstva polimera, koja dovode do nastajanja većih ulaznih efekata i u skladu s tim i odgovarajućih dodatnih napona, igraju odlučujuću ulogu u nastanku nehomogenosti strujnice koja izlazi iz otvora. Postoje pretpostavke da ukoliko energija ulaznih efekata dostigne određenu kritičnu vrijednost može doći do prekida (pucaanja) kontinuirane strujnice.

Tako, za nehomogeno isticanje viskoelastične tečnosti iz kapilare određujući faktor nije uspostavljena brzina smicanja u kapilari, već brzina njenog dostizanja u ulazu kapilare, tj. drugi izvod puta po vremenu, koji je manji kada je ulaz u kapilaru koničan.

1.1.2.2. Zona stacionarnog tečenja u kanalu mlaznice

Zona II u realnim mlaznicama, gdje je odnos dužine prema prečniku otvora veći od jedan, predstavlja osnovni dio kanala mlaznice. Za tu zonu je karakterističan stacionarni režim tečenja sa profilom raspodjele brzina tečenja, čiji oblik zavisi od tipa tečnosti. Za njutnovske tečnosti koje se pokoravaju zakonu $\sigma=\eta dv/dr$ taj profil ima formu parabole $v=2V(1-(r/R)^2)$ gdje je v -brzina na rastojanju r od ose mlaza, V - srednja brzina, R - prečnik kapilare [42].

Za nenjutnovske tečnosti, odnos između gradijenta brzine i napona smicanja može se predstaviti stepenim zakonom $\sigma=K(dv/dr)^n$, gdje su K i n konstante za datu tečnost. Ova jednačina, iako empirijska, zadovoljavajuće opisuje zakonitosti isticanja za različite tečnosti. Za $n=1$ dobija se Newton-ova jednačina.

Za nenjutnovske tečnosti odnos lokalne brzine v i srednje zapreminske brzine V izračunava se prema jednačini:

$$\frac{v}{V} = \frac{1+3n}{1+n} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \quad (1.3)$$

koja pri $n=1$ prelazi u jednačinu "neiskrivljene" parabole, koja vrijedi za njutnovske tečnosti. Realni rastopi i rastvori polimera imaju profile raspodjele brzina, bliske slučaju $n=1$, tj. profilu slabo deformisane parabole.

Minimalna dužina kanala mlaznice u realnim mlaznicama određena je, ne dužinom odsječka na kome se odvija prelaz ka stacionarnom tečenju sa ustaljenim profilom raspodjele brzina, već konstrukcionim razlozima vezanim za jačinu mlaznice koja treba da izdrži pad pritiska.

Za određivanje maksimalne dužine kanala otvora mlaznice potrebno je razmotriti pojave koje se javljaju u zonama II i III. Kao što je već rečeno u zoni II se odvijaju procesi relaksacije ulaznih napona i rasipanja energije usled unutrašnjeg trenja, proporcionalno dužini kapilare. Kod

dugih kapilara ta veličina je osnovna komponenta ukupnog rashoda energije. Zbog toga je potrebno umanjiti dužinu mlaznice do granica određenih mehaničkom jačinom materijala od koga je mlaznica napravljena i potrebom da se relaksira napon u polimeru. To utiče na graničnu viskoznost predivih rastopa, pogodnih za preradu u vlakna. Povećanje viskoznosti znači da se mora povećati pritisak koji se stvara predioničkom pumpom da bi se sačuvala zadata brzina isticanja rastopa polimera iz mlaznice.

Jedna od glavnih karakteristika polimernih vlakana je orijentacija polimera duž ose vlakna. Zbog toga se polimeri podvrgavaju, po pravilu, znatnom istezanju. Pošto se visoka orijentacija postiže u kanalu mlaznice bilo bi poželjno sačuvati tu orijentaciju do momenta očvršćavanja tečne strujnice. Međutim, brzina toplotne dezorijentacije molekula je vrlo velika i pri običnim brzinama formiranja, period vremena u kome se nit nalazi u tečnom stanju je dovoljno dug da se orijentacija izgubi. U slučaju viskoviskoznih rastopa polimera efekat orijentacije se javlja samo pri brzinama većim od 1000 m/min.

Može se zaključiti da zona II nije odlučujuća pri formiranju tečne strujnice rastopa polimera. U njoj se odvija uglavnom samo proces djelimične relaksacije napona koji se obrazuje na ulazu u kanal mlaznice.

1.1.2.3. Efekti pri izlasku strujnice iz kanala mlaznice

Pored prethodno razmatrane sposobnosti tečnosti da obrazuje neprekidnu nit, tj. predivosti polimernih sistema, veoma važni efekti koji se javljaju pri izlasku strujnice iz kanala mlaznice su efekat proširenja strujnice na izlazu iz mlaznice i nehomogenost strujnice, koji će biti razmatrani u okviru reološke analize procesa formiranja vlakna.

1.2. Reološka analiza procesa formiranja vlakana

1.2.1. Tečenje u kanalu mlaznice

Smicanje i jednoosno istezanje su karakteristični procesi deformisanja pri formiranju vlakana. Karakteristike tečenja u kanalu mlaznice, proširenje i lom polimerne strujnice određeni su uslovima tečenja smicanjem.

Tečenje u beskonačno dugoj kapilari može biti opisano pomoću tri materijalne funkcije η , σ_1 , σ_2 . Raspodjela brzine i napona, uopšteno za nestišljive tečnosti koje teku u beskonačnoj kapilarnoj cijevi prečnika R_0 , može se dati u obliku jednačine:

$$V_x = \frac{1}{2} \int_r^{R_0} (a\xi / \eta) d\xi$$

$$V_r = V_\varphi = 0$$

$$p_{xr} = -ar / 2 \tag{1.4}$$

$$p_{xx} - p_{\varphi\varphi} = -\sigma_1 a^2 r / 4\eta^2$$

$$p_{xx} - p_{rr} = -(\sigma_1 - \sigma_2) a^2 r / 4\eta^2$$

gdje su: x , r , φ - cilindrične koordinate, $a = (-\partial P / \partial x + \rho f_x)$ - pokretačka sila, P - spoljni pritisak, ρ - gustina i f - sila teže.

Za nenjutnovske tečnosti, kod kojih viskoznost pri smicanju može biti aproksimirana "stepenim zakonom":

$$\eta(q) = \eta_0 |q|^{n-1} \quad (1.5)$$

radijalni raspored brzina unutar kapilare ima oblik:

$$V_x(r) = V_x(0) \left[1 - (r/R_0)^{n+1/n} \right] \quad (1.6)$$

Ako se uzme da je $a = -\Delta P/l_0$, gdje je ΔP -razlika pritisaka na ulazu i izlazu kapilare, izraz za zapreminski protok je:

$$Q = \frac{n}{3n+1} \pi R_0^3 (\Delta P R_0^3 / 2\eta l_0)^{1/n} \quad (1.7)$$

a gradijent brzine q_w na zidu kapilare:

$$q_w = \left(\partial V_x / \partial r \right) \Big|_{r=R_0} = -(\Delta P R_0 / 2\eta l_0)^{1/n} \quad (1.8)$$

Za $n=1$ (njutnovska tečnost) jednačine (1.6) i (1.7) odgovaraju klasičnoj Poiseuille-ovoj teoriji sa paraboličnom raspodjelom brzina i zapreminskim protokom:

$$Q = \pi R_0^4 \Delta P / 8\eta_0 l_0 \quad (1.7a)$$

Polimerne tečnosti koje se koriste za formiranje vlakana obično pokazuju viskoznost $\eta(q)$, koja se smanjuje sa povećanjem smicanja, što je povezano sa eksponentom n u jednačini (1.5) manjim od jedan. Za takve sisteme, profil brzina je zaravnjeniji od paraboličnog a protok Q je veći od onog za njutnovske tečnosti. U uslovima formiranja vlakana (ekstruzija kroz mlaznicu) stvarna viskoznost može biti nekoliko puta manja od prvobitne (njutnovske) vrijednosti, η_0 , i na taj način nastaje razlika pritisaka ΔP , neophodna za dobijanje protoka Q .

Prethodna razmatranja su se odnosila na protok pri stacionarnim tečenju u vrlo dugim (teorijski beskonačnim) kapilarama. Pri formiranju vlakana koriste se mlaznice kod kojih se odnos dužine i prečnika (l_0/R_0) nalazi u rasponu 1-10 i čije je takozvano vrijeme prolaženja t^* (tj. srednje vrijeme boravka tečnosti u kanalu mlaznice):

$$t^* = \pi R_0^2 l_0 / Q \quad (1.9)$$

uporedivo sa vremenima relaksacije tečnosti.

Takav oblik tečenja nije ravnomjeran (polje brzina i napona mijenja se duž kapilare) i ne pripada klasi stacionarnog viskoznog tečenja, pošto važnu ulogu imaju ulazni i relaksacioni efekti.

Uticaj konačne dužine kapilare l_0 često se karakteriše odnosom efektivne razlike pritisaka ΔP_{eff} (razlika pritisaka koja određuje stvarni protok Q) prema primijenjenoj razlici pritisaka ΔP_{appl} :

$$\Delta P_{eff} / \Delta P_{appl} = \frac{1 - m\rho V_0^2 / \Delta P_{appl}}{1 + (R_0 / l_0)(k + S_R / 2) + z(t^* / \tau)} \quad (1.10)$$

gdje je $V_0 = Q / \pi R_0^2$ - srednja brzina ekstruzije (isticanja).

Efektivna razlika pritisaka, kao što se vidi iz jednačine (1.10), obično je manja od primijenjene razlike pritisaka. Izraz u brojniku koji uključuje brzinu je dobro poznata Hagenbach-ova korekcija za kinetičku energiju. Koeficijent m zavisi od oblika stacionarnog profila brzina u kapilari i smanjuje se do jedinice za njutnovske tečnosti. Za polimerne tečnosti, Philippoff i Gaskins su predložili $m=1,2$ [26]. Tri člana koja se nalaze u imeniocu opisuju respektivno Couette-ovu korekciju za disipaciju energije za vrijeme uspostavljanja stacionarnog profila brzina, korekciju Philippoff-Gaskins-a za stacionarnu elastičnu deformaciju S_R i relaksacionu korekciju k , koja zavisi od odnosa vremena proticanja tečnosti kroz kapilaru i vremena relaksacije. Očigledno, sve te korekcije se povećavaju, a razlika efektivnih pritisaka se smanjuje sa smanjenjem dužine kapilare i vremena prolaska t^* . Sve to utiče na protok tečnosti Q u pravcu suprotnom od smanjenja viskoznosti sa povećanjem napona smicanja. Na razliku efektivnih pritisaka ne utiče samo konačna dužina kapilare, postoje i drugi efekti povezani sa postojanjem ulazne zone i prelazom na podužno tečenje.

Za provjeru karaktera tečenja u kanalu mlaznice, potrebno je ocijeniti kritičnu dužinu kanala l_{cr} pri kojoj tečenje u kapilari postaje skoro stacionarno. Za njutnovske tečnosti teorija graničnog sloja daje izraze:

$$l_{cr} = 0,06R_0R_e \quad \text{ili} \quad t_{cr}^* = 0,12\rho R_0^2 / \eta_0 \quad (1.11)$$

gdje je $R_e = 2\rho Q / \pi R_0 \eta$ - kriterijum Reynolds-a.

Za viskoviskozne tečnosti, kakve se koriste za formiranje vlakana, kriterijum Reynolds-a je mnogo manji od jedinice i u skladu sa jednačinom (1.11) stacionarno tečenje može biti postignuto čak za $(l_0/R_0) \ll l$. To ne vrijedi za viskoelastične tečnosti kod kojih postoje relaksacioni efekti. Za linearno viskoelastične tečnosti sa velikim vremenom relaksacije τ kritični uslovi mogu biti napisani u obliku:

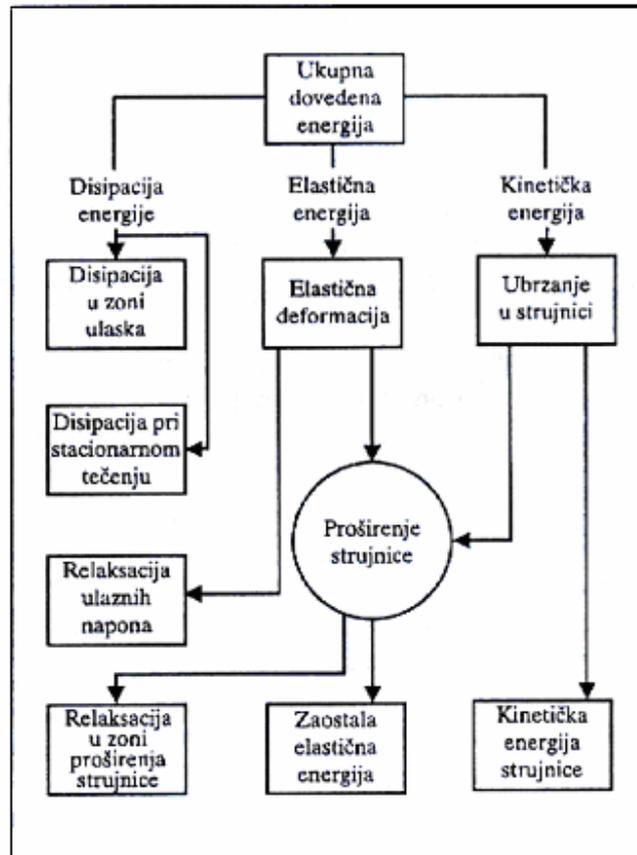
$$l_{cr} = C\tau Q / \pi R_0^2 \quad t_{cr}^* = C\tau \quad (1.12)$$

gdje je C -konstanta koja karakteriše granicu uspostavljanja stacionarnog tečenja.

Na primjer, ako je napon na kraju kapilare jednak 0,99 od teorijske (asimptotske) vrijednosti, kao rezultat se dobija $C = -\ln(0,01) = 4,606$. To znači da uslovi za stacionarno tečenje zahtijevaju da vrijeme prolaska tečnosti kroz kapilaru bude mnogo veće od vremena relaksacije. Pri formiranju vlakana, vrijeme zadržavanja predivne mase u kapilari mlaznice je 0,1-100 ms, pri čemu je vrijeme relaksacije za predivne rastvore 10-100 ms a za polimerne rastope 1-10 s [26]. Iz toga slijedi da je uticaj relaksacionih efekata veoma važan za tečenje u mlaznici. Energetski odnosi i podaci o uticaju efekata proširenja strujnice, koji će kasnije biti razmatrani, a takođe i direktna optička mjerenja potvrđuju data razmatranja.

Ozbiljnije razmatranje ulaznih efekata viskoelastičnih sistema, sa aspekta postojećih teorija i eksperimentalnih podataka, dovelo je do zaključka da korekcija pritiska $\Delta P_e = \Delta P_{eff} - \Delta P_{appl}$ može biti u korelaciji sa razlikom normalnih napona pri tečenju smicanjem $p_{11}-p_{22}$. Ulazna dužina l_{cr} veća je za viskoelastične tečnosti nego za čisto viskozne tečnosti i to utoliko više ukoliko je veća razlika između komponenti normalnih napona $p_{11}-p_{22}$. Takođe, na pritisak ΔP , potreban za tečenje kroz kapilaru, utiče napon koji je djelovao na ekstrudat. To daje direktnu vezu sa uslovima formiranja vlakana, gdje se takav napon obično pridružuje formiranoj niti. Postojanje elastičnih sila, predatih od strane viskoelastične strujnice nazad u kapilaru, povezano je sa pojavom koja se manifestuje odvajanjem tečnosti od zidova kapilare pri djelovanju većeg spoljašnjeg napona koji djeluje na ekstrudat.

Na slici 1.5. prikazana je šema transformacije energije u toku (strujnici) viskoelastične tečnosti koja prolazi kroz kapilaru konačne dužine. Očigledno je da se tečenje u kanalu mlaznice razlikuje od stacionarnog Poiseuille-ovog tečenja, opisanog jednačinom (1.4). Razlika pritiska, protok tečnosti i izlazni efekti jako zavise ne samo od brzine smicanja unutar kanala mlaznice, već i od geometrije kanala, tj. njegove dužine l_0 , oblika ulazne zone, itd.



Slika 1.5. Šema transformacije energije pri tečenju kroz mlaznicu [26]

Pri teoretskom razmatranju tečenja u strujnici, rješenje dobijeno za stacionarno Poiseuille-ovo tečenje ne odgovara u potpunosti eksperimentalnim podacima, a neslaganje je veće što je manji odnos vremena prolazanja i vremena relaksacije. Za nestacionarno kapilarno tečenje nije moguće dobiti opšte rješenje za sve proste tečnosti, analogno jednačini (1.4). Problem može biti razmatran na osnovu složenih konstitutivnih jednačina uzevši u obzir uticaj relaksacionih efekata [26].

1.2.2. Prelaz od Poiseuille-evog tečenja ka jednoosnom istezanju

Nakon izlaska ekstrudovane tečnosti iz otvora mlaznice, granični uslovi se oštro mijenjaju. Kinematika i dinamika deformacije strujnice poslije izlaska iz otvora mlaznice određena je karakteristikama rastopa pri njegovom istezanju (tačnije podužnom viskoznošću η^*) u širokom dijapazonu temperatura, od temperature ekstruzije T_0 do temperature okolne sredine T_∞ , pri relativno malim brzinama istezanja q^* [26].

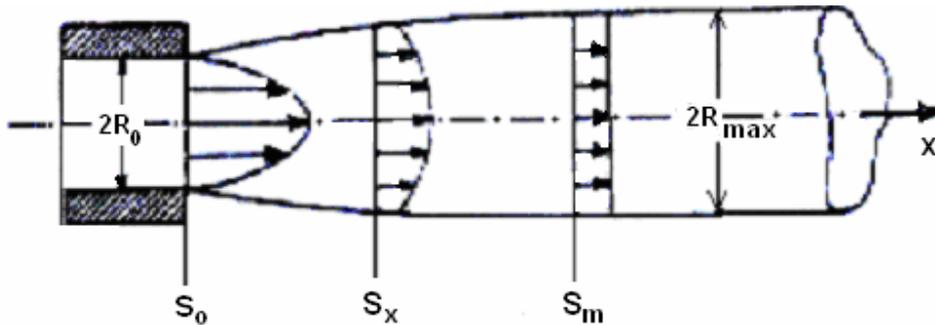
Unutar kapilare, brzina tečnosti uz zidove je nula (jednačina 1.4 za $r=R_0$), a pritisak P je određen koordinatama duž ose kanala mlaznice. Van kapilare nema ograničenja brzine na površini strujnice, ali ima ograničenja za napon smicanja usled postojanja otpora okolne sredine i normalnih napona, određenih površinskim naponom. Zbog toga, na dosta velikom rastojanju od

otvora mlaznice, tečenje može biti posmatrano kao nestacionarno istežanje cilindrične strujnice sa ravnomjernom raspodjelom napona i brzine po poprečnom presjeku. U blizini izlaza iz kapilare parabolična ili bliska paraboličnoj, raspodjela brzina (karakteristična za Poiseuille-evo tečenje) postepeno se mijenja, kao i polje napona i oblik strujnice. Tačna teorijska analiza u toj prelaznoj zoni je veoma teška. Stepenn proširenja strujnice (tj. maksimalni prečnik strujnice) može biti izračunat iz bilansa sila. Ipak, analiza raspodjele brzine i napona je dosta teška, kao i određivanje rastojanja pri kome se javlja maksimalno proširenje strujnice, tako da bilans sila ovdje neće biti razmatran.

1.2.2.1. Proširenje strujnice

Za njutnovske tečnosti je karakteristično da se nakon njihovog isticanja iz cijevi javlja fenomen *kontraksije* mlaza, pri čemu je prečnik tečne strujnice isticke iz cijevi oko 0,86 prečnika cijevi R_0 . Ova pojava je posljedica različitog profila brzina nutar i van cijevi. Međutim, kod viskoelastičnih tečnosti se dešava suprotno.

Nakon izlaska viskoelastične tečnosti iz otvora mlaznice dolazi do proširenja strujnice, pri čemu njen maksimalni prečnik može iznositi nekoliko R_0 . Stepenn proširenja strujnice, koji se često naziva i koeficijent proširenja strujnice $\chi = R_{max}/R_0$ zavisi od uslova ekstruzije, temperature i geometrije otvora kroz koji se vrši ekstruzija [26, 27].



Slika 1.6. Šema strujnice nakon isticanja iz kapilare [26]

Za objašnjenje prirode pojave proširenja (ili kontraksije) potrebno je razmotriti bilans sila u prelaznoj zoni, tj. u zapremini slobodne, stacionarne strujnice koja isticke iz kapilare, između ravni izlaza S_0 i ravni S_m gdje je raspodjela brzina potpuno ravnomjerna i gdje je došlo do relaksacije svih napona nastalih pri tečenju u kapilari (slika 1.6.). Zbog pojednostavljenja zanemaruju se sila gravitacije i površinskog trenja. Integraljenjem jednačine kretanja po cijeloj površini S posmatrane zapremine ($S=S_0+S_s-S_m$) dobija se sledeća jednačina (1.13) za koeficijent proširenja strujnice χ :

$$(\alpha / R_0)\chi - (1 + R_x^2)^{-1/2} + (\rho Q^2 / \pi^2 R_0^4)(\psi_0 - \chi^{-2}) - p_{xx,0} = 0 \quad (1.13)$$

gdje je; α - površinski napon, $R_x = dR/dx|_{x=0}$ - promjena prečnika strujnice u pravcu ose, $\psi_0 = (\overline{V_x^2})/(\overline{V_x})^2|_{x=0}$ - odnos srednjeg kvadrata brzine prema kvadratu srednje brzine, $p_{xx,0}$ - srednja vrijednost spoljašnjeg napona istežanja, sve uzeto za tačku $x=0$.

Iz jednačine (1.13) se vidi, da χ monotono raste sa povećanjem napona istežanja $p_{xx,0}$, a smanjuje sa povećanjem protoka Q . Površinski napon α obično utiče tako da je veličina površine strujnice (i odgovarajuća vrijednost površinske energije) minimalna; za male vrijednosti χ površinski napon teži da smanji kontraksiju ($\partial\chi/\partial\alpha > 0$), dok za velike vrijednosti χ površinski napon dovodi do manjeg proširenja strujnice ($\partial\chi/\partial\alpha < 0$).

Za viskoelastične tečnosti $p_{xx,0}$ je rezultat tečenja smicanjem u kapilari. Normalna komponenta napona $p_{xx,0}$ veća je od nule i doprinosi da je koeficijent proširenja mlaza $\chi > 1$. Za viskoelastične tečnosti $p_{xx,0}$ je stvarni normalni napon na kraju kapilare, koji vjerovatno utiče na relaksacione pojave, ukoliko je vrijeme prolaska t^* kroz kapilaru kratko.

Postoje dva moguća tipa relaksacionih efekata, koji mogu uticati na napon zatezanja (koji zavisi od vremena prolaženja kroz mlaznicu) i koeficijent proširenja strujnice. To se može ilustrovati na primjeru linearne viskoelastične tečnosti:

- Prvi mehanizam je povezan sa trenutnom elastičnom deformacijom tečnosti koja ulazi u kapilaru. Prvobitna vrijednost napona p_{inst} se postepeno relaksira za vrijeme prolaženja kroz kapilaru i nerelaksirana vrijednost napona na izlasku iz kapilare ($t=t^*$) je :

$$p_{xx}(t^*) = p_{inst} \exp(-t^*/\tau) \quad (1.14a)$$

gdje je τ - vrijeme relaksacije tečnosti.

- S druge strane, stabilno tečenje smicanjem karakteriše se nekim normalnim naponom p_∞ . Razvoj stabilnog tečenja smicanjem praćen je viskoelastičnim kašnjenjem. Za jedinstveno vrijeme kašnjenja, τ^* , dobija se:

$$p_{xx}(t^*) = p_\infty [1 - \exp(-t/\tau^*)] \quad (1.14b)$$

Asimptotska vrijednost p_∞ je uspostavljena vrijednost normalnog napona, koja zavisi od gradijenta brzine q i materijalne funkcije normalnog napona σ_I . Ako se izvrši prethodno pomenuta analiza za sistem sa spektrom vremena relaksacije dobija se jednačina:

$$p_{xx}(t^*) = p_\infty(q) + \sum a_i \exp(-t/\tau_i^*) \quad (1.15)$$

Očigledno je da rezultujući napon istezanja zavisi od stabilnog tečenja smicanjem i početnih uslova (ulazak u kapilaru), a takođe i od relaksacionih efekata, koji se gube pri beskonačno dugim vremenim prolaženja (proticanja) t^* . Relaksacioni efekti prvog tipa (jednačina 1.14a) utiču na veličinu χ , tako da se ona smanjuje sa povećanjem dužine kapilare l_0 ili vremena prolaženja (proticanja) t^* .

Prethodna razmatranja se zasnivaju na pretpostavci da na strujnicu ne djeluje sila gravitacije i da nema spoljašnjeg osnog zatezanja. Pri formiranju vlakana ove pretpostavke nisu važeće i teorijska analiza bilansa sila je složenija. U tom slučaju prečnik strujnice ne teži nekoj konstantnoj veličini, već ima maksimum, a zatim se smanjuje kao rezultat podužnog istezanja.

Značaj fenomena proširenja strujnice u tehnologiji formiranja vlakana ima nekoliko aspekata. Proširenje strujnice povezano je sa viskoelastičnim faktorima i zato je u korelaciji sa njima, kao i nestabilnost u zoni izlaska, poznata kao lom rastopa. U ekstremnim uslovima (vrlo niske temperature, vrlo velike brzine smicanja, itd.) proširenje strujnice može biti uzrok nestabilnosti ili neregularnosti formiranja, a mjesto i veličina proširenja utiču na kinematiku daljeg deformisanja strujnice duž puta formiranja. Zbog toga su uslovi ekstruzije i geometrija mlaznice važne varijable procesa formiranja.

1.2.2.2. Neregularnost strujnice pri ekstruziji

Neregularnost strujnice koja izlazi iz kapilare je drugi fenomen povezan sa prolaženjem viskoelastičnog materijala kroz kapilaru a manifestuje se u izlaznoj zoni. Ova pojave se naziva lom rastopa (rastvora) ili elastična turbulencija. Ekstrudat koji izlazi iz kapilare pri malim brzinama smicanja je gladak i kontinuiran, međutim iznad neke kritične brzine smicanja on postaje hrapav, neregularan a zatim dolazi i do razaranja odnosno kidanja strujnice. Sličan efekat

se pojavljuje i u slučaju konstantne brzine smicanja kada se temperatura ekstruzije postepeno snizi.

Nehomogenost strujnice prvo je primijećena kod polimernih rastopa, a kasnije i kod suspenzija i rastvora. Na početku neregularnog isticanja veći značaj ima smicajni napon u kapilari nego brzina smicanja. Ranija hipoteza o određenoj ulozi turbulencije toka, koja nastaje pri dostizanju kritične vrijednosti Reynolds-ovog broja, pokazala se kao netačna, zbog toga što je za takve viskozne sisteme vrijednost Reynolds-ovog broja vrlo mala. Kasniji radovi ukazuju da je narušavanje laminarnog tečenja uslovljeno ulaznim efektima koji ostaju sačuvani u strujnici sve do izlaska iz kapilare.

Teoretska razmatranja pojave nehomogenosti strujnice uz korišćenje kriterijuma za karakterisanje viskoelastičnih svojstava dovela su do bezdimenzionalne veličine Re_e , elastični Reynolds-ov broj, koji je uslovljen postojanjem elastičnosti u viskoznoj sredini i definisan jednačinom [26]:

$$Re_{el} = (p_{11} / p_{12}) \Big|_{r=R_0} \quad (1.16)$$

Ovaj kriterijum karakteriše odnos između viskoznih i elastičnih sila koje djeluju u viskoelastičnoj strujnici. Pri dostizanju kritične vrijednosti Re_e , elastična kolebanja sredine se ne kompezuju njenom viskoznošću i strujnica može postati nestabilna čak i pri malim promjenama brzine formiranja. Za neke materijale je utvrđeno da se lom rastopa javlja za $Re_e=5-8$. Međutim, komponente napona p_{11} i p_{12} u jednačini (1.16) nisu jedini faktori koji utiču na ovaj fenomen. Veliki uticaj imaju: dimenzije i geometrijski oblik kapilare, konstrukcija mlaznice i reološke karakteristike rastopa (viskoznost, zavisnost napona od brzine smicanja, elastična svojstva rastopa i režim tečenja u kanalu mlaznice). Kontura standardne mlaznice se sastoji od ulaznog kanala, prelaznog konusa i kalibrujućeg (izlaznog) kanala i na svakom od ovih dijelova dolazi do promjene profila brzina. Lom rastopa je veoma nepoželjna pojava kod bilo koje vrste prerade polimera. Brzina ekstruzije, temperatura (koja ja ima veliki uticaj na vrijeme relaksacije τ), kao i geometrija otvora mlaznice treba da su izabrani tako da se isključi ova pojava pri formiranju vlakana.

Može se zaključiti da na lom rastopa kao i proširenje strujnice utiče isti mehanizam "viskoelastičnog pamćenja", odnosno karakteristike materijala, uslovi ekstruzije, kao i tečenje u ekstruderu ili drugim uređajima ispred mlaznice. Proširenje strujnice se kao u pravilu pojavljuje prije neregularnog isticanja, tako da veliki koeficijent proširenja strujnice χ , u industriji, može da posluži kao upozorenje na prijeteci lom rastopa.

1.3. Procesi očvršćavanja

Očvršćavanje, odnosno transformacija predive mase u čvrsti polimer je jedan od najvažnijih elemenata u formiranju vlakana. Očvršćavanje uključuje ireverzibilne (nepovratne) promjene mnogih strukturnih i makroskopskih karakteristika materijala, kao što su molekulska orijentacija i kristalnost na jednoj a viskoznost, moduli i prekidna jačina na drugoj strani [26]. Jedan aspekt problema vezan za očvršćavanje je uspostavljanje veze između trenutnog stanja sistema i njegovog makroskopskog ponašanja, a drugi aspekt je povezan sa vremenskom promjenom stanja sistema i odnosi se na kinetiku elementarnih strukturnih i termodinamičkih procesa. Kinetički procesi, obično, nisu nezavisni, zbog čega se proces očvršćavanja opisuje sistemom povezanih kinetičkih jednačina elementarnih procesa.

Dinamičke, kinematičke i strukturne promjenljive koje određuju makroskopske karakteristike sistema (a time i tok formiranja vlakana) su:

- vektor brzine $V(x,y,z)$,
- tenzor napona $p(x,y,z)$,
- N parametara stanja $\Phi_j(x,y,z)$.

Sve ove veličine su funkcija položaja (koordinata) na putu formiranja vlakana (x,y,z) i za njihovo utvrđivanje se mogu koristiti dvije različite metode.

Prvi, makroskopski način sastoji se u korištenju sledećih jednačina:

- jednačina kontinuiteta i -te komponente:

$$D\rho_i/Dt + \rho_i \text{div} V_i = 0 \quad (\text{bilans mase}) \quad (1.17)$$

- jednačina kretanja (*bilans impulsa*):

$$\rho DV/Dt = \nabla p + \rho f \quad (1.18)$$

- bilans energije:

$$\rho C_v (DT/Dt) = -\text{div} J + p : \nabla V - DU/Dt \quad (1.19)$$

- konstitutivne jednačine sa karakteristikama materijala u_1, u_2, \dots :

$$F(p, V, u_1, u_2, \dots, t) = 0 \quad (1.20)$$

- jednačine veza između reoloških karakteristika, parametara stanja Φ_j , polja napona i brzine:

$$u_k = \Phi_k[\Phi_1, \Phi_2, \dots, p, V] \quad (1.21)$$

- kinetičke jednačine za pojedine elementarne procese:

$$D\Phi_j/Dt = Y_j[\Phi_1, \Phi_2, \dots, p, V] \quad (1.22)$$

pri čemu je u jednačinama (1.17-1.22): f -sila teže, ρ -gustina, T -temperatura, C_v -specifični toplotni kapacitet pri konstantnoj zapremini, J -toplotni fluks, U -unutrašnja energija i D/Dt -operator potpunog (substancijalnog) diferenciranja po vremenu.

Jednačine (1.17-1.19) su osnovni zakoni očuvanja u teoriji kontinualne sredine i izražavaju odgovarajući bilans mase, impulsa i energije i moraju biti rešavane u odgovarajućim graničnim uslovima. Jednačina (1.20) je konstitutivna jednačina sa promjenljivim karakteristikama materijala u_k . Promjene u_k sa promjenom uslova deformisanja (p, V) i parametara stanja (Φ_j) opisuje jednačina (1.21). Jednačina (1.22) je opšti oblik kinetičke jednačine. Makroskopsko formulisanje, prethodno definisano, vrlo je uprošćeno, međutim čak i uprošćene jednačine su složene i zahtijevaju mnogo daljih uprošćavanja i aproksimacija.

Alternativni prilaz kinetici očvršćavanja može biti zasnovan na strukturnim karakteristikama. Kada je u konstitutivnoj jednačini tenzor napona p izražen direktno preko termodinamičkih i strukturnih promjenljivih Φ_j reološke karakteristike u_k otpadaju i razmatranje se svodi na sistem jednačina (1.17-1.19) i konstitutivnu jednačinu u obliku:

$$p = F(\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N) \quad (1.20a)$$

koja zamjenjuje jednačinu (1.20) i kinetičku jednačinu (1.22).

U ovom slučaju, fizički pristup zahtijeva duboko poznavanje zavisnosti mehaničkih svojstava polimernih sistema od strukture. Teorijska ispitivanja u ovom području ne daju dovoljno informacija za analizu procesa očvršćavanja, zbog čega se postojeće teorije očvršćavanja pri formiranju vlakana zasnivaju na uprošćenoj fenomenološkoj analizi, jednačine (1.17-1.22). Pri formiranju iz rastopa brzinu očvršćavanja kontroliše prije svega prenos toplote na okolnu sredinu (hlađenje strujnice rastopa), što je povezano s kristalizacijom i molekulskom orijentacijom.

Obično, fluidi za ispredanje očvršćavaju u operaciji ispredanja, a kasnije se istežanje provodi na čvrstom (viskoelastičnom ili plastičnom) materijalu. Međutim, primarno očvršćavanje se često dovršava u toku istežanja kao rezultat: uklanjanja ili isparavanja rastvarača zaostalog u vlakanima, kristalizacije polimera, itd. Zbog toga, prenos toplote i mase, skupa sa operacijom istežanja igra esencijalnu ulogu u formiranju finalne strukture i finalnih svojstava tekstilnih vlakana.

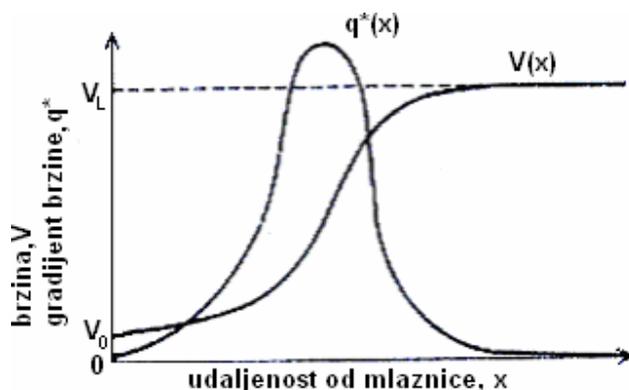
1.4. Kinematika formiranja vlakana

Raspodjela brzina i profil formirane niti (vlakna) ima važnu ulogu u formiranju strukture vlakna. Sadašnje stanje teorije formiranja iz rastopa dozvoljava formulisanje i približno rješavanje jednačina koje kvantitativno opisuju procese deformisanja strujnice i očvršćavanja.

1.4.1. Teorija stacionarnog procesa formiranja

Tri osnovne promjenljive procesa formiranja vlakana su: poluprečnik vlakna $R(x)$, srednja osna brzina $\bar{V}(x)$ i srednja temperatura vlakna $\bar{T}(x)$ u funkciji rastojanja x od mlaznice.

Razmotriće se neke najopštije jednačine za raspodjelu brzina u stacionarnom toku, posebno u slučaju kada se karakteristike materijala mijenjaju u prostoru. Za kinematiku procesa formiranja vlakana karakterističan je S-oblik raspodjele brzina $V(x)$. Gradijent brzine $q^* = dv/dx$ u početku se povećava, dostiže maksimum a zatim opada do nule (sl. 1.7.). Takvo ponašanje se obično javlja pri formiranju iz rastvora i rastopa, pri čemu se pojava prevojne tačke na krivoj $V(x)$ ne može objasniti bez uzimanja u obzir uticaja očvršćavanja.



Slika 1.7. Promjena brzine i aksijalnog gradijenta brzine duž zone formiranja vlakana [26]

Za viskoznu strujnicu čija viskoznost je funkcija gradijenta brzine V i koordinata na osi x , diferencijalna jednačina brzine je:

$$CV(x) = \eta^* [V'(x), x] V'(x) \quad (1.23)$$

a diferenciranjem po x dobija se:

$$CV' = (\partial \eta^* / \partial x) V' + [\eta^* + V'(\partial \eta^* / \partial V')] V'' \quad (1.24)$$

Uslov $V'' = 0$ može biti realizovan samo u slučaju kada se viskoznost povećava duž ose ($\partial \eta^* / \partial x > 0$) nezavisno od toga kakva je zavisnost od gradijenta brzine. Ovo vrijedi i za Maxwell-ov model, tako da postaje očigledan značaj uticaja očvršćavanja na kinematiku formiranja vlakana.

Veoma važan faktor za kinematiku stacionarne strujnice, a time i za teoriju formiranja vlakana je elastičnost tečnosti. Elastična deformacija je jedan od faktora odgovornih za kidanje tečne strujnice, ali informacija o uticaju elastičnih efekata na raspodjelu brzine je neznatna. Važnost uticaja elastičnosti u poređenju sa viskoznošću može biti okarakterisana veličinom proizvoda τq^* . Kada je ovaj proizvod mnogo manji od jedinice, uticaj elastičnosti se može zanemariti i posmatrati čisto viskozna aproksimacija.

Pri formiranju vlakana, podužni gradijent brzine q^* je u rasponu $0-50 \text{ s}^{-1}$, dok je vrijeme relaksacije 1-10 s. Zbog toga se rezultujuće vrijednosti proizvoda τq^* mijenjaju od nule do dovoljno visokih vrijednosti i pokazuju da u opštem slučaju ne treba zanemariti uticaj relaksacionih efekata. Tako reološki modeli koji opisuju nestacionarnu viskoelastičnost (Maxwell-ov i dr. modeli) imaju prednost nad čisto viskoznom modelom. Očigledno da Maxwell-ov model sa parametrima η^* i τ koji zavise od osnih koordinata po dužini strujnice x (kao rezultat očvršćavanja) daje dovoljno jednostavnu i fizički korektnu osnovu za analizu tečenja strujnice u tehnologiji polimera.

Bilans sila za stacionarnu strujnicu, može se napisati u sledećem obliku:

$$F_{ext} + F_{grav} = F_{rheo} + F_{in} + F_{surf} + F_{aero} \quad (1.25)$$

gdje je : F_{ext} – sila namotavanja
 F_{grav} – sila gravitacije
 F_{rheo} – sila reoloških otpora
 F_{in} – sila inercije
 F_{surf} – sila površinskih napona
 F_{aero} – sila aerodinamičkog otpora (površinsko trenje)

Relativan značaj pojedinih komponenti sile istezanja, jednačina (1.25), mijenja se u zavisnosti od posmatranog slučaja. U tehnologiji formiranja vlakana površinski napon u opštem slučaju može biti zanemaren. Sila inercije ima značaja pri formiranju iz rastopa ili formiranju po suvom postupku, dok je u slučaju formiranja po mokrom postupku ona prilično mala. Sila teže se može zanemariti pri formiranju po mokrom postupku, dok u drugim slučajevima ima drugostepenu ulogu. Sila otpora sredine je važna pri velikim brzinama formiranja.

Jednačina bilansa sila (1.25) za jednostavan primjer Maxwell-ovog modela, za strujnicu sa viskoznošću koja zavisi od x i ako se uzme u obzir član koji se odnosi na inerciju, pojednostavljuje se na sledeći način:

$$F_{ext} = F_{rheo} + F_{in} \quad (1.26)$$

uz uslov da su sila površinskog napona, sila teže i sila otpora sredine (trenja) jednake nuli.

U odsustvu prenosa mase jednačina kontinuiteta za stacionarni proces formiranja iz rastopa ima oblik:

$$\rho \pi R^2(x) \bar{V}(x) = W = const \quad (1.27)$$

Polazeći od jednačine (1.27), prečnik R može svuda biti zamijenjen brzinom \bar{V} i polazeći od graničnih uslova $\bar{V}(x=0) = V_0$; $\bar{V}(x=L) = V_L$; $T(x=0) = T_0$, dobija se:

$$\psi(T_0, \bar{T}) = 2(\pi / \rho W)^{1/2} \eta^*(T_0) C_p^{-1} \int_{V_0}^{\bar{V}} \frac{(1 + CV/E) \alpha^*(V) dV}{V^{3/2} (C + \rho V)} \quad (1.28)$$

$$\text{gdje je: } \psi(T_0, \bar{T}) = \int_{\bar{T}}^{T_0} \frac{dT}{(T - T_\infty) [\eta^*(T) / \eta^*(T_0)]} \quad (1.28a)$$

Konstanta integraljenja C u jednačini (1.28) može biti određena iz graničnih uslova. Primjena tog uslova omogućava da se izračuna dužina puta formiranja:

$$\int_{V_0}^{V_L} \frac{(1 + CV/E) \eta^*(V) dV}{(C + \rho V) V} = L \quad (1.28b)$$

gdje je $\eta^*(V) = \eta^*[T(V)]$, povezana sa brzinom preko jednačine (1.65).

Krajnja vrijednost temperature niti $T_L=T(x=L)$ može se dobiti iz sledeće zavisnosti u obliku jednačine:

$$\psi(T_0, T_L) = 2(\pi / \rho W)^{1/2} \eta^*(T_0) C_p^{-1} \int_{V_0}^{V_L} \frac{(1 + CV/E) \alpha^*(V) dV}{V^{3/2} (C + \rho V)} \quad (1.28c)$$

a naprezanje pri odvođenju (namotavanju) niti može se izračunati preko konstante integraljenja:

$$F_{ext} = W(C / \rho + V_L) \quad (1.28d)$$

Funkcija $\psi(\bar{T})$ brzo teži nekoj maksimalnoj vrijednosti i praktično je konstantna pri temperaturama nižim od $\bar{T} = T_g + 100^0 C$. Tačka prijema niti obično odgovara temperaturama nižim od te oblasti $\psi(T_0, T_L) \approx \psi(T_0, T_\infty)$ i konstanta integraljenja C može se naći direktno iz jednačine (1.28c) kao asimptotska vrijednost integrala $\psi(T_0, T_\infty)$.

Ziabicki [26] je dobio konačno rješenje za jednostavan slučaj raspodjele brzina i napona duž zone formiranja, kada je materijal neelastičan ($\tau \rightarrow 0$) i može se zanemariti član koji se odnosi na inerciju. Korišćenjem jednačine za prenos toplote $N_u = k_0 Re^\mu$ dobijamo rješenja u sledećem obliku:

$$\bar{V} = \left\{ V_0^{\mu/2} + (V_L^{\mu/2} - V_0^{\mu/2}) \left[\psi(T_0, \bar{T}) / \psi(T_0, T_L) \right] \right\}^{2/\mu} \quad (1.29)$$

$$F_{ext} = 2\pi k_0 \lambda^0 (2/\nu^0) (W / \pi \rho)^{\mu/2} \eta^*(T_0) (V_L^{\mu/2} - V_0^{\mu/2}) \times [\rho C_p \mu \psi(T_0, T_L)]^{-1} \quad (1.29a)$$

Za ovaj prosti slučaj, jednačina (1.29), raspodjela brzina ne zavisi od apsolutne vrijednosti viskoznosti polimera. Faktori odgovorni za ovakvu raspodjelu brzina (i odgovarajući profil vlakana) su granični uslovi (V_0, V_L, T_0), faktor μ u jednačini prenosa toplote (za prinudnu konvekciju $\mu=0,3-0,44$) i zavisnost viskoznosti rastopa od temperature (funkcija ψ). Uzevši u obzir funkciju $\psi(\bar{T})$ može se zaključiti da je kinematika formiranja iz rastopa određena visokotemperaturnom promjenom viskoznosti rastopa, dok niskotemperaturni parametri unose neznatan udio u funkciju ψ . Zbog toga, ukupna dužina zone formiranja L (osim u slučaju malih dužina) ne utiče na raspodjelu brzina. S druge strane, F_{ext} (jednačina 1.29a) je proporcionalna viskoznosti ekstrudata $\eta^*(T_0)$ i zavisi od brzine V_L, V_0 i uslova hlađenja (parametri k_0, μ i dr.). Ova razmatranja su korektna u slučaju polimera sa malom elastičnošću i za formiranje pri malim brzinama. Pri formiranju vlakana velikim brzinama treba uzeti u obzir silu inercije, kao i aerodinamički otpor.

2. OSOBENOSTI NEVISKOZNOG POSTUPKA DOBIJANJA CELULOZNIH VLAKANA

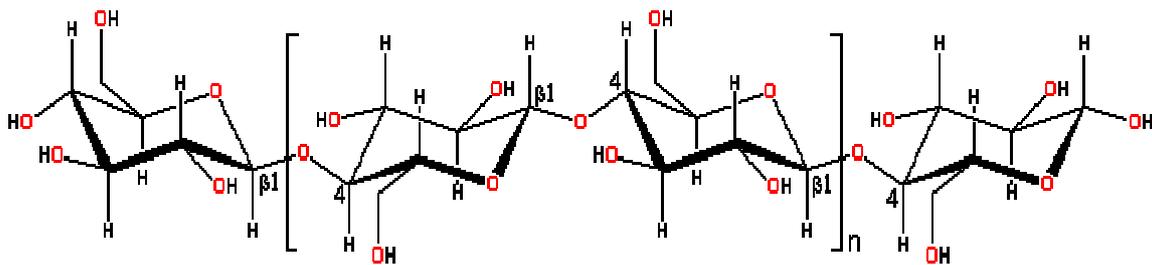
Proizvodnja regenerisanih celuloznih materijala bazirana je, uglavnom, na više od 100 godina staroj viskoznoj tehnologiji kojom se viskozna vlakna, filmovi i drugi proizvodi proizvode preko metastabilnog rastvorljivog celuloznog derivata-celuloznog ksantogenata. Veliki nedostatak ovog procesa je što u toku njegove primjene nastaju sporedni produkti, kao što su CS_2 , H_2S i teški metali, koji su veoma štetni po okolinu. Proces s bakaramonijakom je drugi klasičan način proizvodnje regenerisane celuloze (kupro svila, kuprofan) koji takođe štetno djeluje na okolinu i ima minornu ulogu u današnjoj industriji. Zbog toga su od samih početaka prisutni pokušaji uvođenja novih, jednostavnijih procesa kojim bi se izbjegli dotadašnji komplikovani procesi i stvaranje štetnih sporednih produkata. Pri tome, jedno od najsloženijih pitanja proizvodnje hemijskih celuloznih vlakana je rezistentnost celuloze kao polimera koji se koristi za dobijanje ovih proizvoda. Celuloza se ne može prevesti u rastopljeno stanje zbog toga što joj je temperatura intenzivnog termičkog razlaganja znatno niža od temperature topljenja njenih kristalita. Na osnovu toga slijedi, da je jedini način prevođenja celuloze u predivi, tečni oblik njeno rastvaranje. Međutim, problem predstavlja njena loša rastvorljivost jer celuloza spada u grupu polukrutih polimera i ima veliku energiju kristalne rešetke i vodoničnih veza. U svemu ovome ključnu ulogu ima struktura celuloze koja definiše njena svojstva, među kojima je u ovom slučaju veoma bitna rastvorljivost.

2.1. Struktura i svojstva celuloze

Celuloza je najrasprostranjeniji prirodni polimer i predstavlja osnovni sastojak svih biljaka. Nativna celuloza nastaje kao produkt fotosinteze u biljkama, kada od dvije energetski niskopotencijalne supstance CO_2 i H_2O , pod dejstvom elektromagnetnog zračenja nastaje supstanca visokog hemijskog potencijala. Još 1819. god. Braconnot je prvi utvrdio, da se hidrolizom celuloze dobija skoro teorijska količina D-glukoze, što znači da je makromolekul celuloze izgrađen od D-glukoze kao monosaharidne jedinice i njena empirijska formula može da se napiše u obliku $(C_6H_{10}O_5)_n$. Na osnovu različitih rezultata ispitivanja, kao i na osnovu rezultata perijodne oksidacije, došlo se do zaključka da u makromolekulskom sistemu celuloze ne postoji razgranavanje, tj. da se celuloza javlja kao linearni makromolekul. U linearnom makromolekulu celuloze, molekuli anhidroglukoze su međusobno okrenuti za 180° tako da dva molekula anhidroglukoze predstavljaju ponavljajući par odnosno osnovnu jedinku koja je u stvari ostatak disaharida celobioze, tj. anhidro- β -celobioza. Dužina ove ponavljajuće jedinice u celulozi iznosi 1,03nm, a osnovna hemijska veza koja se javlja u celulozi je β -1,4 glikozidna veza. Dakle, celuloza je stereoregularni prirodni polimer kod koga su 1,5-anhidroglukopiranozni prstenovi povezani β -1,4 glikozidnim vezama [2].

Na glukoznom ostatku celuloze $(C_6H_{10}O_5)_n$ nalaze se tri hidroksilne grupe, dvije sekundarne (na drugom i trećem ugljenikovom atomu) i jedna primarna (na šestom ugljenikovom atomu). Sekundarne hidroksilne grupe ispoljavaju kiseli karakter i u znatnom stepenu disosuju, naročito hidroksilne grupe na drugom ugljenikovom atomu. Pored izvjesnih razlika u karakteru sve tri hidroksilne grupe glukozidnih ostataka sposobne su za tipične reakcije OH grupa, eterifikovanje (metil-celuloza, etil-celuloza, karboksimetil-celuloza) i esterifikovanje (acetil-celuloza, nitroceluloza), a utiču i na formiranje vodoničnih veza koje mogu biti intramolekulske i intermolekulske. Krajnji glukozidni ostaci se razlikuju od ostalih po tome što jedan od njih ima aldehidnu grupu u skrivenom poliactalnom obliku, a drugi sadrži četiri hidroksilne grupe [43].

Celuloza se može predstaviti formulom prikazanom na slici 2.1.



Slika 2.1. Hemijska formula makromolekula celuloze

Ispitivanjem celuloze koja je poticala iz različitih izvora, zaključeno je da među njima ne postoji nikakva razlika, kako u pogledu sastava tako i u pogledu uspostavljenih veza, osim razlike u dužini njihovih makromolekulskih lanaca. Tokom procesa izdvajanja native celuloze dolazi do skraćivanja makromolekulskih lanaca usljed hidrolitičkog dejstva agenasa. To predstavlja problem kod određivanja molekulske mase celuloze, tako da se ona ne može precizno definisati. Eksperimentalno određena molekulska masa native celuloze iz pamuka, lana i ramije se kreće od 300.000-2.500.000 i oko 30.000-40.000 za regenerisanu celulozu u hemijskim celuloznim vlaknima.

Prosječne vrijednosti stepena polimerizovanja prema Staudinger-u iznose:

- u biljnim vlaknima (pamuk, lan, konoplja i ramija)	2000 - 3000
- u drvetu (smreka, bor, jela, bukva)	1000 - 1600
- u tehničkoj celulozi različitog porijekla	700 - 1300
- u regenerisanim celuloznim vlaknima	200 - 600

Poslednjih godina je posvećena velika pažnja dobijanju celuloze od nekonvencionalnih, jednogodišnjih i obnovljivih biljnih vrsta [9-11, 44]. Biljke od kojih se iz like stabljike dobijaju vlakna su veoma pogodne za organsku proizvodnju za neprehrambene svrhe, a izdvojena celuloza ima industrijski prihvatljivu reaktivnost. Ove biljke, među koje spadaju konoplja i lan, se obnavljaju svake godine a sadrže, kao i drvenasti materijal, dovoljne količine celuloze. Njihova upotreba za dobijanje celuloze predstavlja alternativu sve manjim zalihama podzemnih izvora organskih sirovina kao što su nafta, gas i uglj, a ima i veliki ekološki značaj jer se time štite šumska bogatstva, koja su do sada bila osnovni izvor ove sirovine.

Formiranje celuloze enzimatskom sintezom u biljkama predstavlja neiscrpan izvor nastanka prirodnih vlakana ali i sirovog materijala za hemijsku preradu i dobijanje novih vrsta materijala. Celuloza se jedino u pamučnom vlaknu javlja u skoro čistom obliku, oko 98%, ali su izvori celuloze iz pamuka veoma ograničeni [2]. Kod ostalih tekstilnih vlakana biljnog porijekla ona je vezana sa neceluloznim komponentama, što zahtijeva primjenu specijalnih postupaka za odvajanje celuloze od pratećih supstanci [45, 46].

Hemijski sastav likastih vlakana analizirali su brojni istraživači upotrebom različitih metoda, pri čemu razlike u hemijskom sastavu mogu poticati od samog materijala i upotrijebljenih metoda. Pored celuloze i lignina u vlaknima se nalaze i određene količine pektina, masti, voskova i mineralnih materija. Celuloza je najvažnija gradivna tvar u vlaknima i najviše se nalazi u sekundarnom ćelijskom zidu. Pektin je glavna vezivna tvar koje najviše ima u primarnom zidu i srednjoj lameli, sadrži pektinske kiseline i pektinske soli u formama kalcijumovih, magnezijumovih i željeznih soli. Lignin je supstanca koja oblaže i povezuje ćelije vlakna i daje krutost ćelijskom zidu. Nalazi se u srednjoj lameli i sekundarnom zidu, a njegova priroda još uvijek nije potpuno rasvijetljena. Prisustvo lignina i pektina u vlaknima konoplje ima veliki uticaj na njihova svojstva. Hemijska obrada vlakana s ciljem dobijanja visokokvalitetne celuloze treba da ukloni necelulozne supstance bez oštećenja same celuloze. Pri tome je najveći problem uklanjanje lignina, dok se ostale necelulozne primjese uspješno uklanjaju mokrim postupcima obrade na povišenim temperaturama.

Pored klasičnih postupaka obrade, 80-tih godina prošlog vijeka je počelo korištenje enzima u tretmanu uklanjanja neceluloznih primjesa iz likastih vlakana, ali još uvijek nije našlo širu industrijsku primjenu [47]. Pri tretmanu enzimima, poteškoću predstavlja uklanjanje lignina. Uvođenje postupka eksplozije pare za lan i konoplju omogućava direktnu upotrebu degumiranih vlakana na standardnim tekstilnim sistemima za pređenje pamuka i vune [48].

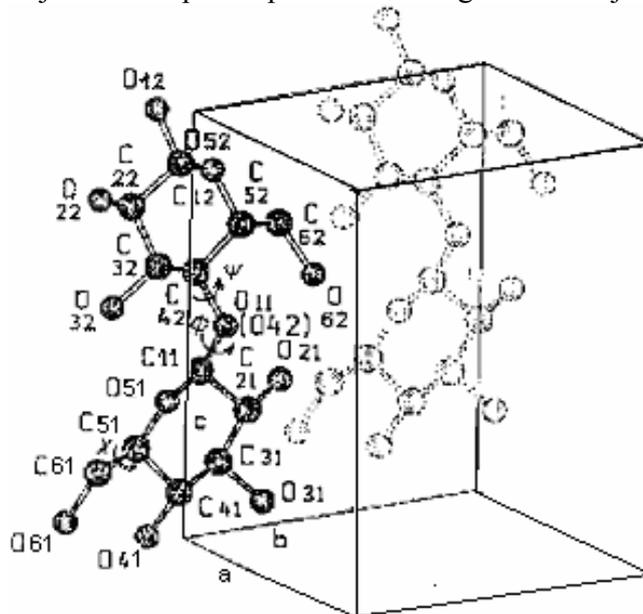
Korišćenje kratkih vlakana i vlaknastih otpadaka konoplje i drugih likastih ili tvrdih vlakana za dobijanje predivih rastvora celuloze može značajno da proširi područje njihove primjene. Tako dobijena celuloza može se uspješno koristiti za direktno rastvaranje u N-metilmorfolin-N-oksidu (NMMO) i dobijanje vlakana i filmova [49].

2.1.1. Istorijski razvoj modela nativne celuloze

Glavni ciljevi strukturnih istraživanja na mikrofibrilima celuloze i celuloznim vlaknima su bili utvrđivanje:

- veličine i rasporeda jediničnih ćelija,
- konformacije i pakovanja makromolekulskih lanaca unutar jedinične ćelije uključujući dugogodišnju polemiku oko paralelnog ili antiparalelnog pakovanja i
- prelaza paralelnog rasporeda lanaca, sada generalno prihvaćenog za nativnu celulozu I, u antiparalelni u regenerisanoj ili mercerizovanoj celulozi II. Ova vrsta promjene orijentacije je zapažena i kod hitina prelazom β hitina u α hitin.

Da bi se izbjegle zabune prilikom opisivanja strukture nativne celuloze, French i saradnici [4] su predložili da se upotrebljavaju oznake kao na slici 2.2. Monoklinična jedinična ćelija molekuskog lanca je definisana vektorima jedinične ćelije **a** i **b** ($a < b$), uglom ($>90^\circ$) između **a** i **b**, i osom vlakna **c** (ako je **b** osa vlakna, kao u starijim člancima, potrebna je međusobna zamjena **b** i **c**; ova definicija se može upotrijebiti za trikliničnu jediničnu ćeliju sa odgovarajućim zamjenama). Smjer celuloznog lanca je definisan vektorom od C4 do C1, od redukujućeg do neredukujućeg kraja. Ako je ugao između vektora C4-C1 i **c**-smjera (osa vlakna) jedinične ćelije oštar, lanac se naziva gornji, ako nije, on se naziva donji. Ovaj dogovor je usvojila većina autora, međutim, Gardner i Blackwell [50] su međusobno zamijenili **a** i **b** ($a > b$) u njihovim originalnim člancima o nativnoj celulozi, što dovodi do toga da **c** ima suprotan smjer u odnosu na prethodnu definiciju i njihovi "gornji" lanci su prema prethodnom dogovoru "donji" lanci.



Sl. 2.2. Prikaz dva gornja lanca celuloze sa prostornim rasporedom atoma [4]

Položaj n anhidroglukoznih ostataka ($n=1,2,3, \dots$), označavanje ostatka i tri moguće pozicije kiseonika O6n su opisani sledećim torzionim uglovima: Torzioni ugao Ψ označava rotaciju oko O1n-C4{n+1} (ponekad je O1n označen O4{n+1}), a Φ oko C1n-O1n(O4{n+1}) sa različitim atomskim prstenom ili vodonikom upotrijebljenim za egzaktno definisanje. Ova dva torziona ugla Φ , Ψ esencijalno opisuju relativnu poziciju sledećih ostataka i opisuju tip heliksa. Rotacija oko virtualne veze O41-O42 prikazane na sl. 2.2. predviđa glikozidni most sa uglom τ (C11-O42-C42) (napomena: drugi ostatak je simetrično vezan za prvi). Torzioni ugao χ opisuje rotaciju oko C51-C61 za položaj O61. Osim toga, upotrebljavaju se dva dogovora: χ (O51-C51-C61-O61) ili χ' (C41-C51-C61-O61). Jednostavnije označavanje pozicije O61 se generalno upotrebljava s obzirom na položaj veze O61-C61 u poređenju sa susjednim vezama. Ako je O61-C61 u *trans* položaju prema O51-C51 i *goš* prema C41-C51, tada se pozicija ovog kiseonika označava O61tg kao u prethodno prikazanoj strukturi. Druga dva raspoloživa položaja O61-C61 su gt i gg.

Konfiguracija celuloze kao stereoregularnog prirodnog polimera sa 1,5-anhidroglukopiranoznim prstenovima povezanim 1,4- β -D-glikozidnim vezama u konformacionom obliku stolice, nije bila poznata na početku strukturnih istraživanja nativnih celuloznih vlakana i izazivala je brojne kontraverze. Ova vrsta rasporeda dugih polimernih lanaca zasnovana je na rezultatima Staudinger-ovih baznih istraživanja na sintetičkim i biološkim polimerima, posebno na polioksimetilenu kao modelu za celulozu od 1920. godine. Lančastu konstituciju celuloze diskutovali su skoro u isto vrijeme, Freudenberg sa saradnicima kao i Hercog i Jancke, ali ne u tako preciznoj formi kao Staudinger [4].

Sponsler i Dore [51] su za nativnu celulozu iz ramije predložili kontinuirane lance povezane primarnim valentnim vezama sličnim glikozidnim, ali nisu mogli da objasne period u vlaknima od 10.25Å. Takođe su predložili konformaciju stolice β -glukoze u obliku prstena. Tada je počeo da se gradi i unapređuje trodimenzionalni strukturni model native celuloze i predložena je ortorombična jedinična ćelija koja sadrži četiri lanca koja prolaze kroz nju. Ortorombična jedinična ćelija je kasnije prema Meyer-Mark-v.Susich-u i Andress-u transformisana u dvolančastu monokliničnu jediničnu ćeliju. Podršku ovom prijedlogu dao je i Schiebold [52], dokazima da položaji celuloznih molekula nisu u saglasnosti sa svim elementima simetrije kod ortorombične ćelije.

Sa pogrešnom pretpostavkom primarnih veza, Sponsler i Dore su izbjegli kasniju dugotrajnu raspravu o paralelnoj ili antiparalelnoj orijentisanosti molekula, koja je uslovljena sa dva različita kraja celuloznih molekula, redukujućim i neredukujućim. Međutim, Meyer i Mark su pretpostavili postojanje 1-4 veza u celuloznom molekulu ali za to nisu imali dovoljno naučnih dokaza, kao i paralelan položaj lanaca. Prijedlog paralelne orijentacije lanaca je bio jako kritikovan četrdesetih godina prošlog vijeka iako je sa današnje tačke gledišta bio ispravan.

Bez obzira na sve nedostatke, Sponsler-Dore-ov model je bio baza za sve kasnije predložene modele. Oni su svojim modelom objasnili mnoga fizička svojstva celuloze, kao i vlakana sa celuloznim lancima smještenim duž ose vlakna, kao što su bubrenje prvenstveno okomito na osu vlakna, prevođenje u etere i estere i prekidnu jačinu.

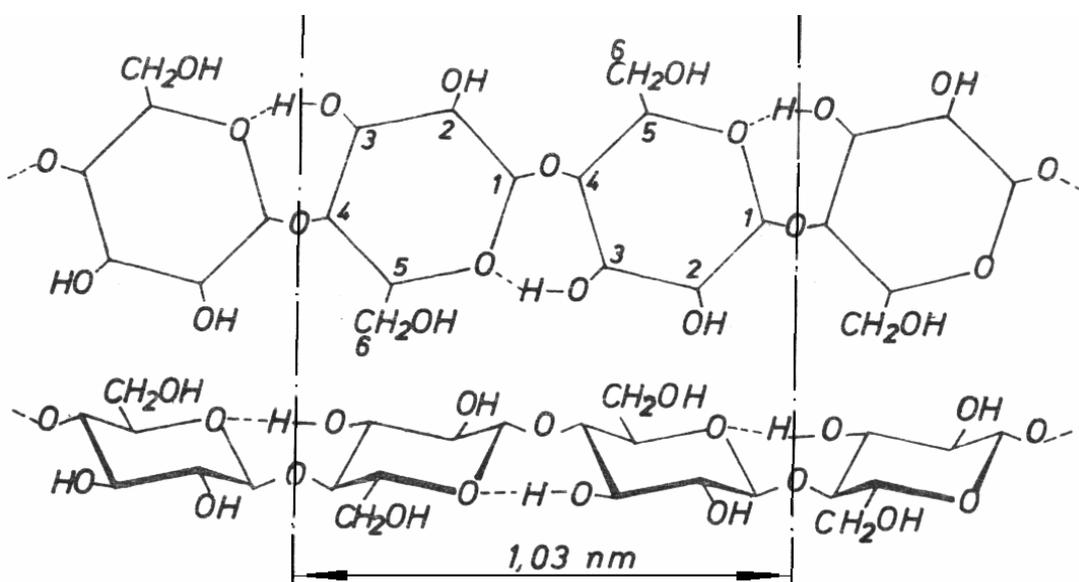
Sledeći veliki korak u strukturnim istraživanjima native celuloze bio je prijedlog modela celuloze koji su dali Meyer i Misch [53]. Jedinična ćelija je monoklinična, a prostorni raspored i generalni položaj lanaca unutar te ćelije ostaje kao kod prethodnih modela. Međutim, uveden je antiparalelni raspored lanaca kao i slobodna konformacija glukoznog prstena. Zaključak o antiparalelnoj orijentaciji molekula izveden je na osnovu činjenice da su prilikom ispređanja vlakana iz rastvora celuloznog hidrata, makromolekulski lanci oba smjera jednako mogući, što dovodi do antiparalelnog pakovanja. Budući da nativna celulozna vlakna mogu biti transformisana u celulozni hidrat uz očuvanje eksterne forme, smatralo se da je nativna celuloza uređena u antiparalelnom obliku. Zaključak za prihvatanje paralelnog ili antiparalelnog modela nije se mogao donijeti u vrijeme kada je predlagan, ali je prema današnjim saznanjima zaključak

o antiparalelnom rasporedu lanaca bio pogrešan. Pri tome, lanci mogu međusobno difundovati ali to potiče od gornjih i donjih snopića (mikrofibrila) paralelno pakovanih lanaca molekula. Osim toga, ovaj model dozvoljava postojanje vodoničnih veza između lanaca (kraj-kraj, centar-centar, kraj-centar) i formiranje mreža jakih interakcija okomito na osu vlakna. Kasnije se posumnjalo da statistička distribucija može postojati i u uređenim modifikacijama, budući da postoje slabe razlike u interakcijama u prostoru za gornje i donje lance. Ova ideja je nedavno uzeta za objašnjenje kombinovanog postojanja native celuloze u I_α i I_β formama. Međutim, statističko razmatranje je sada primijenjeno na dva različita paralelna rasporeda lanaca.

Schiebold [54] je sugerisao da Mayer-Misch-ov model predstavlja radnu aproksimaciju i da treba da bude unaprijeđen. Između ostalog, šema vodoničnih veza nije u toj mjeri razvijena, kako bi to trebalo biti kada se poredi sa kristalnim strukturama ugljenih-hidrata male molekulske mase.

Napredak stereochemije je 1943. godine omogućio Hermans-u da pomoću unaprijeđenog stereo modela započne istraživanja konformacije i pakovanja native celuloze I, koristeći se važećim saznanjima o dužini veza i veznih uglova. On je ponovo istakao postojanje meridionalnih refleksija (010) i (030) (**b** osa vlakna) i nastavio sa konformacijom stolice anhidroglukoznog prstena celuloze formirajući ravan molekulski lanac sa mogućim vodoničnim vezama duž lanca od O3 do O5 susjednog ostatka i O6 do kiseonikovog mosta. Osim toga, on je jasno pokazao da kiseonikov most ne može ležati na 2_1 osi što nije bilo u saglasnosti sa ponavljanjem osnovnog motiva u vlaknu. Pri tome bi ugao uz kiseonikov most (glikozidnu vezu) od 140° bio prihvatljiviji nego ugao tetraedarskog mosta. On je zaključio, da bi dva ostatka formirala celobioznu jedinku moraju biti uvijeni ("bent"), odnosno stvarna veza O4-O1 nije duž molekulske ose i naglasio rotaciju anhidroglukoznih ostataka oko stvarne veze da bi se fiksirao ugao uz most. Osim toga favorizovao je antiparalelano pakovanje molekulskih lanaca i utvrdio razliku u pomaku oko 3-4 Å dva antiparalelno postavljena lanca. Bez obzira na to, paralelan pomak lanca duž **a** rezultovao je u intermolekulskoj vodonikovoj vezi između dva paralelna lanca od O6 do O2.

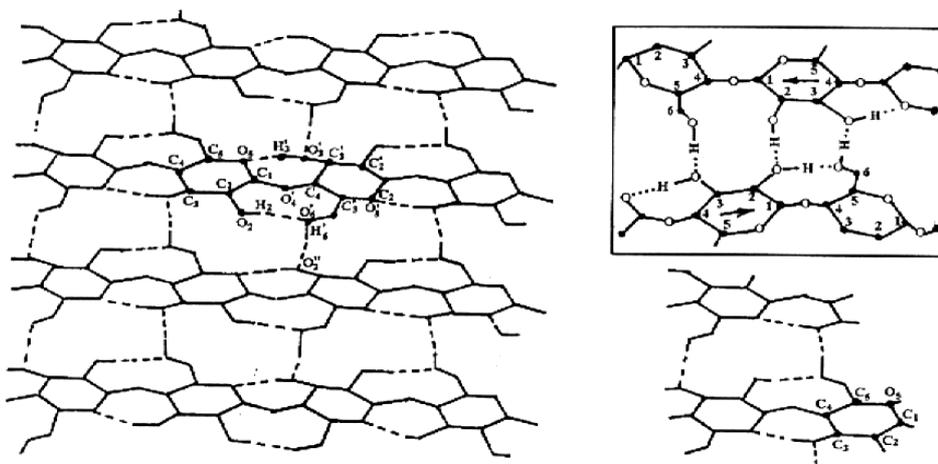
Nakon niza ispitivanja, 1949. godine je kao najprihvatljiviji predložen "uvijeni" prostorni oblik celuloze ("bent chain"), kod koga torzioni uglovi φ i ψ , uz svaku glikozidnu vezu (C1-O1 i O1-C4) iznose -25° odnosno $+146^\circ$. Kod ovako međusobno orijentisanih ostataka D-glukoze, koji se inače pojavljuju u svom normalnom konformacionom obliku C1, omogućeno je uspostavljanje intramolekulskih vodoničnih veza između O5 i H-O3' susjednog ostatka [2]. Hermans-ov prostorni oblik molekula celuloze prikazan je na slici 2.3.



Slika 2.3. Uvijeni prostorni raspored molekula celuloze po Hermans-u [2]

Prema prostornom rasporedu, konformaciji monomerne jedinice i obliku makromolekula, celuloza pripada grupi polukrutih polimera. Osnovni uzroci povećane krutosti makromolekula celuloze su ciklična struktura njenog osnovnog motiva i prisustvo jako polarnih hidroksilnih grupa. Glukopiranozni prstenovi u makromolekulu celuloze se nalaze u najstabilnijem konformacionom obliku stolice 4C_1 , tako da se CH_2OH i sve ostale OH grupe nalaze u ekvatorijalnom položaju. Pri tome, 1,4- β glikozidna veza određuje linearno prostiranje makromolekula, njihovu konformaciju i uvijanje makromolekula celuloze oko ose simetrije drugog reda, što je utvrđeno rentgeno-strukturalnom analizom i u saglasnosti je sa ovako zamišljenim uvijenim makromolekulskim nizom celuloze.

Slijedeći Hermans-a, rad na stereohemijskom modelu nastavio je pedesetih godina Jones [55]. Do tada predložene strukture su se uglavnom zasnivale na kvalitativnim podacima o intezitetu difrakcije X-zraka. Pažljivim proračunima i vrednovanjem podataka difrakcije X-zraka i infracrvene spektroskopije Jones je pretpostavio novu šemu vodoničnih veza u celulozi I (slika 2.4.), intramolekulsku $O3 \cdots O5'$, $O6tg \cdots O2'$ i intermolekulsku $O6tg \cdots O3$, što upućuje na prostiranje veza u **b-c** ravni. Pitanje o paralelnom ili antiparalelnom pakovanju molekula i dalje je ostalo otvoreno. Njegove ideje su vjerovatno uticale i na istraživanja strukture koja su kasnije izveli Sarko i Muggli [56], kao i Gardner i Blackwell [50]. Blackwell i saradnici su takođe pretpostavili još jednu intramolekulsku vodoničnu vezu i to između hidroksilnih grupa na C_6 i C_2 atomima dvije susjedne jedinice, koje uslovljavaju krutost celuloznog makromolekula, fiksirajući njegovu spiralnu strukturu. Najkraće rastojanje između atoma kiseonika susjednih slojeva makromolekula iznosi 0,31-0,32 nm, zbog čega je eventualno nastala vodonikova veza veoma slaba.



Slika 2.4. Šema inter- i intramolekulskih vodoničnih veza u nativnoj celulozi [43]

Protivrječne tvrdnje su se javljale u vezi simetrije makromolekulskih lanaca, čak i kod korištenja istih tehnika mjerenja i istih izvora celuloze. Međutim, uvidjelo se da postojeća mjerenja nisu dovoljno osjetljiva za donošenje zaključka o simetriji lanca, ali su proučavanja strukture pomoću infracrvene spektroskopije i difrakcije X-zraka nedvosmisleno ukazivala da u prirodi postoje dva tipa strukture celuloze I.

Ellis i Warwicker [57] su 1962. godine, na osnovu mnogobrojnih istraživanja sa dvolančastim jedničnim ćelijama, ustanovili da nije dostignuto realno zadovoljavajuće rješenja za strukturu nativne celuloze. Istraživanja su nastavili uz pretpostavku postojanja četvorolančaste monoklinične jedinične ćelije, koja se mogla porediti sa onom koju su predložili Sponzor i Dore, ali sa monokliničnim uglom. Sa četvorolančastom jediničnom ćelijom se povećao stepen slobode celuloznih lanaca, ali to nije mnogo promijenilo pozicije izračunatih refleksija koje se sada pojavljuju kao djelimična preklapanja različitih slojeva ravni. Oni su u njihovoj konformaciji makromolekulskog lanca prihvatili intramolekulsku vodoničnu vezu između O_6 i O_2 , koja je ranije predložena i zaključili da se struktura celuloze I najbolje može prikazati sa paralelnim

rasporedom molekula. Međutim, razlike između spektara celuloze od *Tunicata*, ramije i celuloze bakterija su ostale nejasne.

Veliki korak unaprijed u istraživanjima strukture polisaharida napravljen je pojavom i mogućnošću korištenja kompjutera. To je omogućilo izvođenje rafiniranijih metoda analize podataka intenziteta difrakcije X-zraka. Utvrđeni modeli sa standardnim ostacima su korišteni za pronalaženje mogućih konformacija, rotacijom svakog ostatka oko veza koje formiraju glikozidni most (C1-O1 i O1-C4), odnosno u celobioznoj molekuli oko Φ , Ψ torzionih uglova i crtanjem rezultata u takozvanu Φ , Ψ mapu.

Dalje unapređenje ostvareno je primjenom kompjuterskih programa, kao što su PS79 i LALS, koji predstavljaju kombinaciju rezultata ispitivanja difrakcije na vlaknima i kompjuterskih tehnika modelovanja [4, 58].

Istraživanja nativne celuloze korištenjem nuklearne magnetne rezonance visoke rezolucije [59] rezultirala su u pretpostavci da se nativna celuloza sastoji od dvije različite kristalne forme. Rješenje problema dvokristalnih struktura u celuloznim vlaknima prezentovao je Okano [60] na ACS Meeting u Bostonu, 1990. godine, kada je pomoću elektronske difrakcije pokazao da nativna celuloza I sadrži monokliničnu formu I β i trikliničnu formu I α . Finalni dokaz je dao Sugiyama [40] kada je prezentovao rezultate elektronske mikrodifrakcije koji pokazuju da uzduž mikrovlakana *Microdictyon tenuius*, postoje male oblasti dvije kristalne komponente I α i I β , raspoređene "side by side". Takođe je pretpostavio da se I β forma sastoji od monoklinične jedinične ćelije sa prostornom grupom P2₁ a I α forma je jednolančana triklinična struktura sa prostornom grupom P1.

Nova istraživanja strukture *Valonie* izveli su Finkenstadt i Millane 1998. godine [62] s poboljšanim kompjuterskim mogućnostima i monokliničnom P2₁ jediničnom ćelijom.

Na kraju, bez obzira na brojna okrića i kontinuirani rad na proučavanju, struktura celuloze još uvijek nije do kraja razjašnjenja, posebno na nivou mikrostrukture. Danas je poznato da se kod nativne celuloze sreću dvije forme, jedna je I α struktura (alge, celuloza od bakterija) a druga je I β struktura (kod životinja i viših biljka kao npr. ramija), pri čemu je I β struktura termodinamički stabilnija. Dugo vremena raspravljan paralelni raspored lanaca konačno je potvrđen savremenim analizama X-zraka, studijama modelovanja i direktnim dokazima i pretpostavlja se da samo fina struktura ostavlja nešto prostora za usavršavanje.

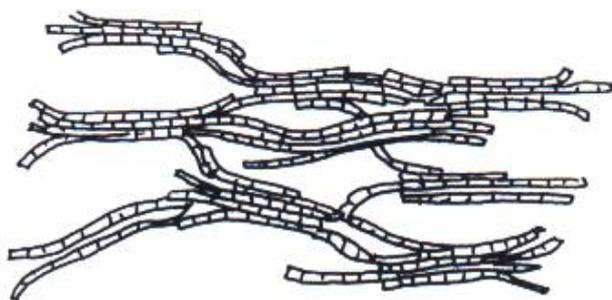
2.1.2. Modifikacije celuloze

Čista celuloza se javlja u nekoliko morfoloških formi koje imaju različite jedinične ćelije, kao što je prikazano u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Jedinične ćelije nekih morfoloških formi celuloze [4]

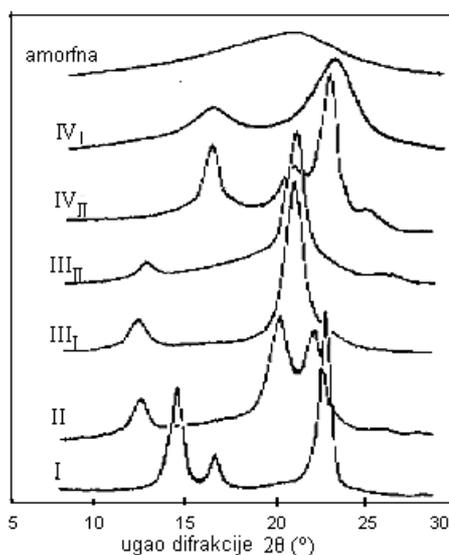
Tip	Prostorna grupa	Broj lanaca	Jedinična ćelija (Å, °)					
			a	b	c	α	β	γ
I α (triklinična)	P1	1	6.74	5.93	10.36	117	113	81
I β (monoklinična)	P2 ₁	2	7.85	8.27	10.38	90	90	96.3
II _{mercer.}	P2 ₁	2	8.10	9.05	10.31	90	90	117.1
III ₁	P2 ₁	2	10.25	7.78	10.34	90	90	122.4
IV ₁	P1	2	8.03	8.13	10.34	90	90	90
IV ₂	P1	2	7.99	8.10	10.34	90	90	90
II-hidraz.	P2 ₁	4	9.37	19.88	10.39	90	90	120.0
II-hidrat	P2 ₁	2	9.02	9.63	10.34	90	90	116
I-EDA	P2 ₁	2	12.88	9.52	10.35	90	90	118.8
Na-C I	P2 ₁	4	8.83	25.28	10.29	90	90	90.0
Na-C IV	P2 ₁	2	9.57	8.72	10.35	90	90	122.0

Po svom faznom sastavu celuloza nije jednorodna i spada u tzv. polikristalne supstance. To znači da posjeduje područja manje sredenosti (amorfna) i područja veće sredenosti (kristalna), što je uslovljeno linearnošću molekula kao i formiranjem Van der Walsovih i intra- i intermolekulskih vodoničnih veza. Danas je univerzalno prihvaćen model strukture resastih fibrila ili resaste micide (slika 2.5.), koji je krajem šezdesetih godina prošlog vijeka predložio Hearl-e, po kome jedan dugački makromolekul može da učestvuje u strukturi nekoliko kristalnih, odnosno amorfnih područja. Krajem tridesetih godina, od kada se raspolaže elektronskim mikroskopom, utvrđeno je da su makrofibrili koji su mogli da se vide pod običnim svjetlosnim mikroskopom, i sami agregati mikrofibrila, a ovi su agregati elementarnih fibrila. Prvi objavljeni elektronski snimci mikrofibrila su uočeni na celulozi koja je izdvojena iz zelenih algi *Valonia* [63].



Slika 2.5. Šematski prikaz strukture resastih fibrila (pravougaonici u fibrilima predstavljaju kristalite) [63]

Kristali u celulozi mogu da budu različitih dimenzija i oblika, pri čemu se razlikuje kristalna struktura native celuloze u višim biljkama (celuloza I) i struktura regenerisane celuloze (celuloza II, III, IV), što je dokazano difrakcijom X-zraka [1]. Takođe, difrakcijom X-zraka i IR spektrima je dokazano prisustvo celuloze III₁ i III₂, kao i celuloze IV₁ i IV₂. Sve ove modifikacije imaju period ponavljanja u vlaknu oko 10,3 Å, ukazujući na ponavljanje dva ostatka glukoze što potvrđuje i virtualna dužina veze celobiozne jedinice u istraživanjima strukture monokristala. Međutim, one se razlikuju u rasporedu (aranžmanu) pakovanja molekula i mogu se identifikovati veličinom jedinične ćelije (tabela 2.1.) i šemom vodoničnih veza iako se kod svih kroz jediničnu ćeliju prostiru dva lanca izuzev celuloze I_a. Na slici 2.6. prikazani su rezultati difrakcije X-zraka celuloze I, II, III₁, III₂, IV₁ i IV₂ i amorfne celuloze.



Slika 2.6. Snimci difrakcije X-zraka za celuloze I, II, III₁, III₂, IV₂, IV₁(IV+I) i amorfnu celulozu [1]

Rentgenogrami native celuloze različitog porijekla su međusobno slični (alge *Valonia*, pamuka, drveta, ramije), što znači da je kristalna struktura native celuloze uvijek ista, bez obzira na porijeklo. Kod algi *Valonia* se susreće veći stepen kristalnosti celuloze u odnosu na ostale native celuloze. To olakšava analizu celuloze kristalografskim metodama, zbog čega se većina objavljenih radova o strukturi native celuloze bazira na ispitivanjima ove celuloze.

U narednim poglavljima će biti detaljnije razmatrane strukture celuloze I, celuloze II i amorfne celuloze koje se sreću u nemodifikovanim prirodnim i hemijskim celuloznim vlaknima, kao i celuloze III i IV.

2.1.2.1. Celuloza I

Celulozne molekule u nativnoj celulozi viših biljaka formiraju mikrofibrile širine 2-5 nm koji se mogu uočiti elektronskom mikroskopijom. Međutim, visokokristalna celuloza I od algi kao što su *Valonia*, *Chladophora*, *Rhizoclonium* i *Microdictyon*, celuloza I koju proizvodi bakterija *Acetobacter xylinum* i visokokristalna celuloza I koja se naziva *tunikin*, koju proizvodi tunkata (*Protochordata*), vrsta morske životinje, sadrže velike mikrofibrile širine 15-30 nm za koje je utvrđeno da predstavljaju monokristale celuloze I. Pored toga, u nekoliko članaka se pretpostavlja postojanje regenerisane celuloze I [1]. Kada se u alkaliji nabubrela celuloza (Na-celuloza I) ispere vrelom vodom do uklanjanja NaOH iz nje, celuloza I se djelimično regeneriše. Nasuprot tome, ako se za ispiranje upotrijebi hladna voda ili ako nabubrela celuloza formira strukturu Na-celuloze II ili drugu preko Na-celuloze I, uklanjanjem NaOH i vode formira se samo celuloza II. Takođe, celuloza I nastaje iz celuloznih derivata kao što su celulozni acetati, uklanjanjem supstituenata bez bubrenja derivata. Međutim, generalno kristaliničnost uzoraka regenerisane celuloze I je niska i oni u određenom obimu sadrže i strukturu celuloze II. Atalla i saradnici [64] su utvrdili da se čista regenerisana celuloza I niske molekulske mase može dobiti u prinosu od nekoliko procenata pomoću sledeće dvije metode: (1) termičkim tretmanom uzorka regenerisane celuloze II niskog DP u vodi na 210 °C u toku 2 h i (2) regeneracijom celuloze izlijevanjem rastvora celuloza-85% fosforna kiselina u glicerol na oko 165 °C.

Kao što se može vidjeti na slici 2.4., celulozni lanci formiraju intramolekulsku vodonikovu vezu između C3-OH i O5 kiseonikovog atoma susjednog glukoznog prstena u čvrstom stanju. Formiranje ove veze prouzrokuje priličnu krutost celuloznih lanaca. Međutim, različite vrijednosti rotacionih uglova θ , φ i χ su moguće za svaki glukozni ostatak.

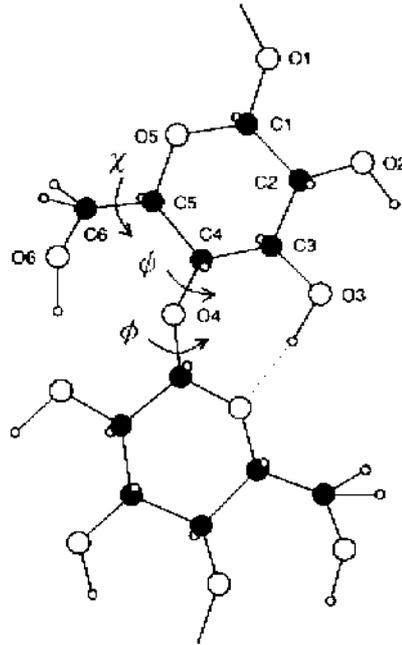
Za određivanje veličina jedinične ćelije celuloze I korišteni su dijagrami difrakcije X-zraka vlakana ramije i *Valonia* celuloza. Uglavnom su za celulozu I dovoljno prihvatljive monoklinične jedinične ćelije koje se sastoje od dva celulozna lanca sa P2₁ ili P1 prostornom grupom. Pored toga, budući da dužina u smjeru *c* ose (osa vlakna) iznosi oko 1,03 nm, celobiozna struktura prikazana na slici 2.7. je osnovna ponavljajuća jedinka celuloze I. Nakon što su određene veličine jedinične ćelije, na osnovu podataka difrakcije X-zraka i metoda kompjuterskih proračuna, mogle su se dobiti koordinate atoma celuloznih molekula uključujući način pakovanja dva celulozna lanca u jediničnim ćelijama. Moguća su tri načina pakovanja celuloze I:

- (1) paralelno pakovanje lanaca sa centrom lanca pomaknutim za +C/4 ("parallel-up"),
- (2) paralelno pakovanje lanaca sa centrom lanca pomaknutim za -C/4 ("parallel-down") i
- (3) antiparalelno pakovanje lanaca sa centrom lanca pomaknutim za C/4 (+C/4 i -C/4 su identični za antiparalelnu strukturu).

Redukujući krajevi dva celulozna lanca u jediničnoj ćeliji su u istom smjeru jedinične ćelije za paralelni način pakovanja, dok su u suprotnom smjeru za antiparalelni način pakovanja.

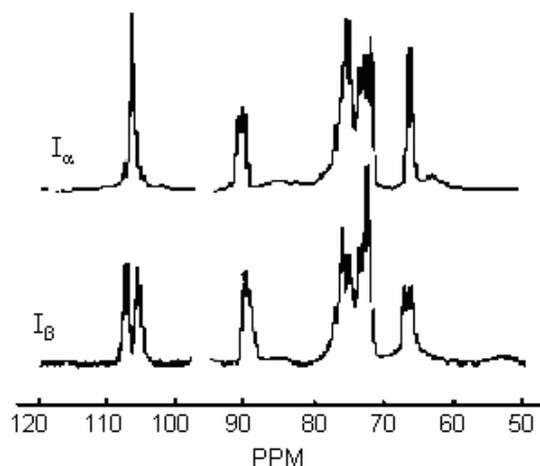
Iako se, na osnovu nekih podataka difrakcije X-zraka, antiparalelna struktura takođe ne bi mogla potpuno isključiti, dokazi na bazi rezultata drugih metoda ispitivanja kao što su transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) ukazuju da je paralelni način pakovanja najprihvatljiviji za celulozu I. Tako npr. korištenje TEM za posmatranje morfologije mikrofibrila

Valonia celuloze tretirane skoro čistom egzocelulazom pokazuje da se enzimatska degradacija događa u jednom smjeru svakog mikrofibrila na površini [1]. Takođe se navodi da TEM analize *Valonia*, bakterijskih i tunikate mikrofibrila, čije redukujuće krajnje grupe su bojene srebrnim koloidima rezultuje u obojenju samo na jednom kraju svakog mikrofibrila. Osim toga, ako je za dominantnu kristalnu strukturu *Valonia* celuloze prihvaćena triklična jedinična ćelija sa jednim celuloznim lancem, paralelni način pakovanja je neminovno za celulozu I.



Slika 2.7. Konformacija celobiozne jedinice celuloze [1]

Primjena ^{13}C -NMR čvrstog stanja za istraživanja celuloze od 1980. godine, predstavlja najveći napredak za strukturu analizu celuloze. Pomoću ove metode VanderHart i Atalla [64] su analizirajući različite uzorke celuloze utvrdili da nativna celuloza sadrži dvije različite kristalne strukture, celulozu I_α i I_β . Kao što se vidi i na slici 2.8., primarna razlika među njima pojavljuje se na poziciji C1 rezonance oko 106 ppm, jednostruka rezonanca za I_α i dvostruka za I_β . U uzorcima nativne celuloze: celuloze iz algi i od bakterija su bogate I_α strukturom, dok tunikin i nativna celuloza viših biljaka sadrže celulozu I_β strukture. U slučaju *Valonia* celuloze, oko 75% kristalita ima strukturu celuloze I_α , a ostatak I_β , mada omjer između I_α i I_β zavisi od porijekla ove celuloze.



Slika 2.8. ^{13}C -NMR spektri za celuloze I_α i I_β [1]

Atalla i Chanzy i saradnici [65] su dobili skoro čistu celulozu I_β od uzoraka bogatih I_α celulozom (celuloza iz algi) preko celuloze III_1 ili kompleksa celuloznog amina. Horii i saradnici [66] navode, da se čista celuloza I_β može dobiti od uzoraka bogatih I_α celulozom, hidrotermičkim tretmanom pod slaboalkalnim uslovima na 260°C u toku 30 min i da morfologija mikrofibrila i kristaliničnost ostaju skoro nepromijenjeni ovim tretmanom. Budući da se celuloza I_β formira ireverzibilno od celuloze I_α , struktura celuloze I_β mora biti termodinamički mnogo stabilnija nego struktura celuloze I_α .

Suštinska razlika između celuloza I_α i I_β , uključujući njihovu distribuciju u celulozi iz algi, istraživana je pomoću TEM tehnike u kombinaciji sa analizama elektronske difrakcije. Sugiyama i saradnici [67] su, zahvaljujući finoj TEM analizi, uspjeli dobiti dijagrame elektronske mikrodifrakcije čiste celuloze I_α i čiste celuloze I_β odvojeno, koji pokazuju da su celuloze I_α i I_β odvojeno raspoređene duž mikrofibrila celuloze iz algi. Zatim su određene veličine jedinične ćelije celuloza I_α i I_β upotrebom dobijenih podataka elektronske difrakcije čistih celuloza I_α i I_β . Kao zaključak, predložena je triklična jedinična ćelija koja sadrži jedan celulozni lanac sa prostornom grupom $P1$ za celulozu I_α i monoklična jedinična ćelija koja sadrži dva celulozna lanca sa prostornom grupom $P2_1$ za celulozu I_β (tabela 2.1).

Analize celuloze od *Valonia-e* i tunikina su pokazale da celuloze I_α i I_β imaju skoro identične sekundarne strukture ali da postoje razlike u uspostavljanju vodoničnih veza.

2.1.2.2. Celuloza II

Generalno, celulozni uzorci sa kristalnom strukturom celuloze II dobijaju se od celuloza sa drugim kristalnim formama ili amorfnim strukturama, regeneracijom ili mercerizacijom i oni imaju skoro identične jedinične ćelije.

Viskozna vlakna, celofanski filmovi i šuplja vlakna za dijalizu bubrega su neki od komercijalnih proizvoda regenerisane celuloze i imaju kristalnu strukturu celuloze II, sa 20-60% kristaliničnosti i djelimičnom orijentacijom celuloznih molekula duž ose vlakna.

Priprema regenerisane celuloze se sastoji od sledećih faza:

- (1) priprema celuloznog rastvora,
- (2) izlivanje rastvora u loš rastvarač celuloze kao što su voda ili alkohol,
- (3) uklanjanje rastvarača iz koagulisane celulozne gela i
- (4) sušenje gela.

Ako je sredstvo za regeneraciju voda sobne temperature, regenerisana celuloza ima kristalnu strukturu celuloze II u određenoj mjeri, bez drugih kristalnih formi. Njena kristaliničnost se povećava hidrolizom pomoću razblažene kiseline, čime se može dobiti forma finog praha.

Mercerizovana celuloza se dobija na sledeći način:

- (1) natapanje celuloznog uzorka vodenim rastvorom NaOH,
- (2) pranje vodom zbog uklanjanja NaOH i
- (3) sušenje alkalno tretirane celuloze.

Prvobitno, ovaj postupak je razvio Mercer da bi se poboljšala obojivost i sjaj pamučnih vlakana, dok se danas formiranje celuloze II pomoću NaOH takođe naziva mercerizacija. Za mercerizaciju celuloze iz viših biljaka, obično se upotrebljava 17-20%,mas. rastvor NaOH na sobnoj temperaturi. Za mercerizaciju visokokristalne celuloze I iz algi (bogata I_α strukturom) potrebni su daleko oštriji uslovi pripreme uzoraka za mercerizaciju, pri čemu se daljom hidrolizom pomoću razblažene kiseline dobija visoko kristalna celuloza II u formi finog praha uz uklanjanje nekristalnih područja.

Celulozna vlakna i filmovi dobijeni deacetilovanjem celuloznog acetata takođe imaju kristalnu strukturu celuloze II, pri čemu je vlakno Fortizan najviše korišteno za strukturne analize.

Celuloze niske molekulske mase i celulozni oligomeri dobijeni bez termičkih tretmana imaju visokokristalnu strukturu, jednaku kao celuloza II i finu praškastu formu. Dobijaju se hidrolizom celuloze sa neorganskim kiselinama kao što su koncentrovana HCl, H₂SO₄ ili H₃PO₄ ili acetolizom.

Kobayashi i saradnici su uspjeli da sintetizuju celulozu sa DP oko 22 od β-D-d-celobiozil fluorida, upotrebom celulaze kao katalizatora, koja ima kristalnu formu celuloze II, dok su However, Kuga i saradnici ustanovili mutanta bakterije *Acetobacter xylinum* koji umjesto celuloze I proizvodi celulozu II sa anomalnom trakastom morfologijom [1]. Predviđa se da će ova bakterijska celuloza dati značajne informacije o kristalnoj strukturi celuloze II.

Istražujući kristalnu strukturu celuloze II na uzorcima Fortizan-a i mercerizovanog pamuka, 1976. godine Kolpak i Blackwell [68] i Stipanovic i Sarko [69] su kompjuterskim proračunima na bazi intenziteta difrakcije X-zraka ukazali da celuloza II ima monokliničnu jediničnu ćeliju od dva celulozna lanca sa P2₁ prostornom grupom pri čemu je a=0,801nm, b=0,904nm, c=1,036nm i γ=117°.

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

Sarko i saradnici [70, 71] su pretpostavili sledeće mehanizme za formiranje antiparalelnog pakovanja makromolekula: (1) svaki mikrofibril koji sadrži paralelne celulozne lance nalazi se uzduž ose vlakna u ćelijskim zidovima viših biljaka, uz naglašen smjer redukujućih krajnjih grupa prema jednom ili drugom kraju vlakna; pojedinačni mikrofibrili se nalaze u ćelijskom zidu slično "antiparalelnom" rasporedu, (2) ovi tzv. "gornji" i "donji" mikrofibrili su bliski i sa homogenom distribucijom u ćelijskim zidovima, zbog čega (3) antiparalelno pakovanje lanaca nastaje bubrenjem celuloznih molekula i u "gornjim" i u "donjim" mikrofibrilima u prisustvu NaOH i neprekidnim ukrštanjem "gornjih" i "donjih" celuloznih lanaca, koje se vjerovatno pojavljuje u stanjima nabubrele Na-celuloze, pri čemu dolazi do kidanja svih vodonikovih veza najmanje jednom i nastanka neke vrste rastvorenog stanja celuloznih lanaca u toku mercerizovanja, sličnog stanjima u celuloznim rastvorima.

S druge strane, Hayashi i saradnici [1] su pretpostavili da celuloze I i II imaju istu polarnost lanca ali različite konformacije, celuloza I savijenu a celuloza II savijenu i uvijenu. Međutim, spektri ¹³C-NMR čvrstog stanja, koji reflektuju sekundarne strukture više nego tercijarne, pokazuju da je razlika između celuloza I i II mala, poredeći sa razlikama između celuloza I i III₁, s obzirom na hemijske promjene na C1, C4 i C6. Osim toga, uočljivo je da su razlike u sekundarnim strukturama ili konformacijama celuloznih molekula između celuloza I i II relativno male u poređenju sa velikom energetskom razlikom između njih. Činjenica da se struktura celuloze I ireverzibilno prevodi u celulozu II sugerise veliku energetsku razliku. Celuloza II je termodinamički stabilnija što se vidi i iz vrijednosti oslobođene energije od 8,4 J/g supstance, uz porast entropije. Sa ovog aspekta, objašnjenje u obliku polarnosti lanaca, paralelni za celulozu I i antiparalelni za celulozu II, je mnogo vjerovatnije.

Pitanje konformacije C6-OH grupa celuloznih lanaca u jediničnoj ćeliji celuloze II je neriješeno. Dostupne metode i rezultati još uvijek ne mogu dati precizan odgovor na ovo pitanje. Isto tako, za direktno prevođenje paralelnog rasporeda u celulozi I do visoko kristalne mercerizovane antiparalelne celuloze II, potrebno je još mnogo proučavanja i pronicljivosti pored jednostavnog objašnjenja interdifuzije celuloznih lanaca paralelno raspoređenih mikrofibrila koji prelaze u suprotan smjer.

2.1.2.3. Celuloza III

Celuloza III nastaje tretiranjem celuloze I ili celuloze II tečnim amonijakom ili organskim aminom kao što je etilendiamin, a zatim uklanjanjem reagensa. Ukoliko je polazni materijal nativna celuloza I dobija se celuloza koja se označava kao celuloza III_I a ukoliko je polazni materijal celuloza II nastaje celuloza III_{II}.

Kada se celuloza potopi u navedene reagense, formira relativno stabilne kristalne strukture, komplekse celuloznog amonijaka ili celuloznog amina. Celuloza III se može dobiti isparavanjem amonijaka ili pranjemaminskog kompleksa metanolom ili etanolom. Ako se u kompleks celuloznog amonijaka doda voda ili ako se ona upotrijebi za pranjeaminskog kompleksa koji je dobijen od uzoraka celuloze I, ponovo se formira celuloza I. To pokazuje da voda i alkohol imaju značajne uloge u formiranju celuloze III.

Jedinične ćelije kristalnih struktura celuloze III_I i celuloze III_{II} su jednake, ali su Hayashi i saradnici [72] uočili da se celuloze III_I i III_{II} razlikuju po meridionalnim refleksijama pri difrakciji X-zraka i IR spektrima i da se celuloze I i II ponovo javljaju tretiranjem celuloza III_I i III_{II} ključalom vodom ili kiselom hidrolizom. Ova opažanja su direktno povezana sa strukturnim razlikama između celuloza III_I i III_{II}. Razlike među njima mogu biti posljedica polarnosti lanaca, paralelni za celulozu I i antiparalelni za celulozu II ili drugim konformacionim razlikama između njih uz istu polarnost lanaca. Na osnovu činjenice da se celuloza III_I blagim toplotnim tretmanom lako prevodi u paralelno pakovanu celulozu I, a celuloza III_{II} istim tretmanom u celulozu II, zaključeno je da celuloza III_I ima paralelan način pakovanja celuloznih molekula, a celuloza III_{II} antiparalelan.

Sarko i saradnici [73] su analizom dijagrama difrakcije X-zraka za strukturu celuloze III_I, dobijene tretmanom celuloze I od ramije sa tečnim amonijakom na -80°C , predložili monokliničnu jediničnu ćeliju sa $a=1,025$ nm, $b=0,778$ nm, $c=1,034$ nm i $\gamma=122,4^{\circ}$, koja se sastoji od dva paralelna celulozna lanca s malim konformacionim razlikama. Ugao celuloznog lanaca ima tg konformaciju na C6-OH dok je centar slabo pomjeren od tg. Centar celuloznog lanaca je pomjeren prema -c osi sa 0,09 nm prema uglu lanca u jediničnoj ćeliji.

Generalno, uzorci celuloze III dobijeni od celuloza viših biljaka konvencionalnim metodama nemaju visoku kristaliničnost. Monokristali celuloze od algi su dovoljno veliki da se mogu uočiti transmisionom elektronskom mikroskopijom zbog čega se visokokristalna celuloza od algi od skora upotrebljava kao polazni materijal za strukturne analize celuloze III sa relativno visokom kristaliničnošću. Atalla i Chanzy [1] su utvrdili, upotrebom ^{13}C -NMR čvrstog stanja i difrakcijom X-zraka, da se celuloza I _{α} može prevesti u celulozu I _{β} preko celuloze III ili kompleksa celuloznog amina. Yatasu [1] je pronašao metod za pripremu visokokristalne celuloze III od celuloze iz pamuka (bogata celulozom I _{β}) tretmanom sa tečnim amonijakom na 140°C , što je iznad kritične tačke amonijaka (oko 133°C). Napominje se da je visokokristalna celuloza pripremljena na ovaj način stabilna pri tretmanu ključalom vodom što je vjerovatno posljedica kristaliničnosti i/ili veličine kristala dobijene celuloze III. Ispitivanja provedena na uzorcima ramije su pokazala da se prethodnim tretmanom pored celuloze I i nekristalna područja prisutna u nativnim uzorcima prevode u celulozu III.

Uzorci mercerizovane celuloze II, pripremljeni od praha mikrokristalne celuloze, ramije i pamuka sa 20% NaOH, prevedeni su u celulozu III tretmanom sa tečnim amonijakom na 140°C , ali je kristaliničnost i čistoća ovako dobijene celuloze III mala. Tretiranjem amonijakom visoko kristalne celuloze II niske molekulske mase (SP 15) na temperaturi 140°C dobija se celuloza III mnogo veće kristaliničnosti nego korištenjem mercerizovane celuloze.

Ispitivan je uticaj lignina i hemiceluloza na kristalizaciju drvene celuloze u celulozu III pri tretmanu amonijakom na 140°C [1]. Utvrđeno je da pri tome dolazi do destrukcije većine strukture celuloze I prisutne u drvnoj piljevini. Celuloza I u holocelulozi mijenja se u visokokristalnu celulozu III što ukazuje da hemiceluloza kristališe do struktura potpuno jednakih celulozi III.

2.1.2.4. Celuloza IV

Celuloza IV se priprema termičkim tretmanima celuloznih uzoraka. Metode pripreme su različite između celuloza IV_I i IV_{II}. Za pripremu celuloze IV_I, prvo se priprema celuloza III_I od celuloze I, a zatim se celuloza III_I podvrgava termičkim tretmanima u glicerolu na oko 260°C. Celuloza IV_{II} se može dobiti ili od celuloze II ili od celuloze III_{II} termičkim tretmanima u vodi ili glicerolu [74]. Celuloza IV_{II} ima veću kristaliničnost od celuloze IV_I. Visokokristalna celuloza IV_{II} u obliku praha može se pripremiti od uzoraka celuloze II male molekulske mase zagrijavanjem u vodi na 190°C u toku 2 časa. Ispitivanja ove celuloze difrakcijom X-zraka (slika 2.6.) pokazuju oštru rezonancu na oko 84 ppm na poziciji C4 koja je tipična za strukturu celuloze IV_{II} u poređenju sa celulozama I, II i III.

Ellefsen i saradnici [75] su predložili da celuloza IV ima ortorombičnu jediničnu ćeliju koja sadrži dva celulozna lanca sa $a=0,80$ nm, $b=0,81$ nm i $c=1,03$ nm. Celuloze IV_I i IV_{II} imaju skoro jednake jedinične ćelije i prostornu grupu P1 (tab. 2.1.), međutim pretpostavlja se da imaju različitu polarnost celuloznih lanaca, paralelan za celulozu IV_I i antiparalelan za celulozu IV_{II}.

Od celuloza IV_I i IV_{II}, kiselom hidrolizom se ponovo formiraju paralelno pakovana celuloza I i antiparalelno pakovana celuloza II. Kristaliničnost celuloze IV, posebno celuloze IV_I, nije dovoljno visoka za strukturne analize i ona vjerovatno predstavlja mješavinu celuloza IV i I. Formiranje mješavine celuloza I i IV od celuloze I preko niskokristalne celuloze III i formiranje celuloze I od tzv. celuloze IV_I (mješavine) putem kisele hidrolize, može se objasniti tako da termički tretmani uzoraka niskokristalne celuloze III dovode do mješavine celuloza I i IV od primarne celuloze III i amorfne celuloze, a kiselna hidroliza mješavine celuloza I i IV dovodi do pojave celuloze I kao ostatka sa uklanjanjem celuloze IV, koja je vjerovatno osjetljivija prema kiseljoj hidrolizi nego celuloza I. Međutim, još uvijek nije sigurno potvrđeno da li je tzv. celuloza IV_I realno prisutna ili je identična celulozi IV_{II}, zbog čega su neophodna dalja istraživanja. I u drugim člancima [4] se navodi pretpostavka da je celuloza IV_I mješavina celuloza I i IV_{II}.

2.1.2.5. Amorfna celuloza

Manje sređena, amorfna područja se nalaze unutar i između fibrila, što je posljedica dislokacija u kristalnoj rešetki, postojanja savijenih dijelova i krajeva makromolekula. Amorfna mjesta predstavljaju tzv. slaba mjesta, kako u hemijskom, tako i u mehaničkom pogledu, jer ona najlakše bubre i hemijski reagensi u njih najlakše prodiru. Gipkost, jačina i elastičnost vlakana, kao i otpornost vlakana prema hemikalijama takođe zavise od procentualnog učešća amornih i kristalnih područja. Iz toga slijedi, da nekristalna područja u celulozi imaju isto tako veliki uticaj na skoro sva fizička i hemijska svojstva celuloznih materijala kao i kristalna. Interakcije između čvrstih celuloznih materijala i vode, enzima ili drugih reaktivnih ili adsorptivnih supstanci pojavljuju se prvo u nekristalnim područjima i/ili površini celuloznih kristalita.

Iako neki istraživači vjeruju da nekristalna područja u nativnoj celulozi mogu imati samo malo različite strukture od onih za kristalna područja, na spektrima ¹³C-NMR čvrstog stanja jasno je vidljiva razlika između spektara za amorfnu celulozu i celuloze I, II i III, što znači da nekristalna područja u celulozi moraju imati jasno različitu strukturu od kristalnih, u vidu konformacionih i/ili struktura vodoničnih veza [1].

2.2. Rastvorljivost celuloze

Celuloza je najrašireniji obnovljivi organski materijal koji ima dobro poznata svojstva i raznovrsna područja primjene. Polazeći od rastvaranja pulpe, kao prečišćenog sirovog materijala, celuloza se obimnim industrijskim postupcima prevodi u celulozne derivate (etere i estere) i regenerisane materijale (vlakna, filmove, membrane, spužve, itd.). Međutim, hemijski procesi na celulozi su u suštini veoma problematični zbog toga što ovaj prirodni polimer nije topiv i nije

rastvorljiv u uobičajenim rastvaračima i vodi, čak i na povišenim temperaturama. Nerastvorljivost celuloze i drugih polimera u vodi je, uopšteno, posljedica velikih konformacionih smetnji i snažnog dipolnog sadejstva između bočnih grupa. Pored toga, rastvorljivost zavisi od polarnosti i sposobnosti polarizovanja i solvatovanja bočnih grupa u molekulama polimera [76].

Složena struktura celuloznih vlakana, njihova morfologija, raspored makromolekula u fibrilarnoj strukturi, kristalnost, konformacija monomernih jedinica, način na koji djeluju unutrašnje i međumolekulske sile, kao i njihova jačina, utiču na reakcione sposobnosti celuloze. Regularnost izgradnje makromolekula celuloze, zahvaljujući prisustvu β -1,4-glikozidne veze, uslovljava visok stepen kristalnosti koja za pamuk iznosi 73%, a za celulozu iz drveta oko 60%, što je razlog da je i pored velikog broja hidrofilnih OH grupa celuloza nerastvorljiva u vodi i uobičajenim rastvaračima. Alkoholne OH grupe ostataka glukoze, uspostavljanjem intermolekulskih vodoničnih veza učestvuju u izgradnji kristalne strukture vlakana celuloze, tako da vodonične veze sa molekulima vode mogu da uspostave samo one OH grupe koje se nalaze u amorfnim dijelovima makromolekula i na površini vlakna, što nije dovoljno da bi se makromolekule native celuloze mogle rastvarati u vodi. Degradirana celuloza, sa stepenom polimerizovanja 15-80 ostataka glukoze, rastvara se u natrijum hidroksidu koncentracije 15-17%, dok su samo oni oblici degradirane celuloze koji sadrže manje od 15 ostataka glukoze rastvorljivi i u neutralnoj vodi [2].

Procjena kvaliteta celuloze za hemijsku preradu, s obzirom na njeno ponašanje u alkalnim rastvorima, vrši se određivanjem sadržaja pojedinih frakcija celuloze koje se nazivaju α -, β - i γ -celuloza. Pod α -celulozom se podrazumijeva frakcija celuloze koja je najmanje degradirana i ne rastvara se u 17,5%-tnom rastvoru natrijum-hidroksida na 20°C. Ona predstavlja najkvalitetniji dio celuloze. To je smjesa makromolekula u kojoj najkraći molekuli sadrže više od 200 anhidroglukoznih ostataka, β -celuloza (sadrži do 200 molekulskih ostataka glukoze) se rastvara u navedenom rastvoru ali se može istaložiti zakiseljavanjem, dok se γ -celuloza (sadrži do 10 ostataka molekula glukoze) rastvara i u alkalijama i u razblaženim kiselinama.

Visoka energija kristalne rešetke celuloze I posljedica je, pored prethodno pomenutih intermolekulskih vodoničnih veza, i intramolekulskih vodoničnih veza. Da bi došlo do rastvaranja celuloze potrebno je da energija interakcije rastvarača sa funkcionalnim grupama osnovnog prstena celuloznih makromolekula bude veća od energije interakcije makromolekula među sobom [76].

Prema prethodno iznesenom, nerastvorljivost celuloze u vodi i uobičajenim rastvaračima može se objasniti njenom velikom molekulskom masom, pravilnošću strukture makromolekulskog niza zbog prisustva β -1,4-glikozidne veze, određenom konformacijom na glikozidnim C-O-C vezama i uspostavljanjem intermolekulskih vodoničnih veza između različitih makromolekulskih nizova što ima za posledicu blokiranje OH grupa i istovremeno čvrsto međusobno povezivanje makromolekula celuloze.

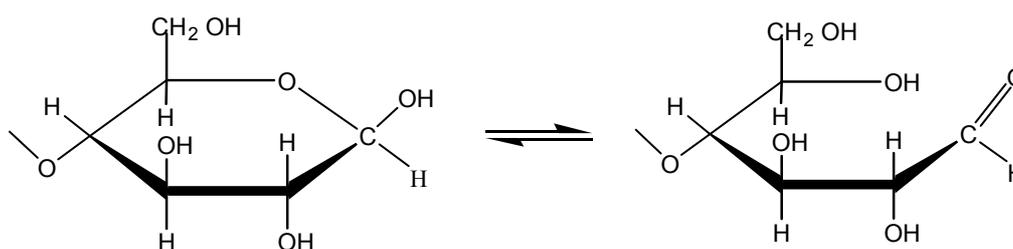
Dok voda prodire samo u amorfnu područja što se ispoljava kao intermicelarno bubrenje celuloze, postoje rastvarači koji su u stanju da prodru u kristalna područje celuloze. Da bi se makromolekule celuloze izdvojile kao potpuno slobodne neophodno je da se raskinu intermolekulske vodonične veze koje međusobno povezuju paralelno orijentisane makromolekule, a da bi slobodne makromolekule zauzele nepravilan prostorni raspored neophodno je da se raskinu i intramolekulske vodonične veze, čime bi se omogućila promjena torzionih uglova ϕ i ψ na glikozidnoj C-O-C vezi i na taj način omogućila promjena konformacije makromolekule u cjelini. Međutim, pri stvaranju uslova da se raskinu oba tipa vodoničnih veza (inter- i intramolekulskih) mora se voditi računa da istovremeno ne dođe do degradacije makromolekula, tj. da stepen polimerizovanja celuloze ne opadne ispod 300 ostataka glukoze.

Fizičko-hemijski procesi koji se odigravaju prilikom dejstva alkalija na celulozu su posljedica intenzivnog bubrenja i djelimičnog rastvaranja niskomolekulskih frakcija celuloze. Stepen bubrenja celuloze je određen temperaturom i koncentracijom alkalija. Prilikom bubrenja

celuloze, ne narušava se njena kristalna rešetka, već samo dolazi do njene transformacije. To znači da dolazi samo do promjene načina pakovanja celuloznih lanaca u kristalnoj rešetki, odnosno mijenjaju se konstante rešetke kristalne strukture celuloze. Prodor jonskih rastvora agenasa bubrenja celuloze dovodi do razmicanja kristalnih ravni i promjena konformacije makromolekula, pri čemu nastaje niz tzv. *alkaliceluloza* koje daju sasvim različite rentgenogramme od celuloze I (dimenzije jediničnih ćelija kristalne rešetke nastalih polimorfa celuloze su bitno uvećane u odnosu na jedinične ćelije kristalne rešetke celuloze I). Pri tome treba istaći da su svojstva same kristalne rešetke celuloze I, kao što je izostajanje vodoničnog vezivanja između susjednih slojeva, koji sadrže vodonično vezane paralelne lance celuloze, od suštinskog značaja za mogućnost ostvarivanja ovakvih transformacija.

Alkaliceluloza je veoma nepostojano jedinjenje i pri obradi sa vodom lako hidrolizuje. Potpunim uklanjanjem jona natrijuma iz kristalne rešetke dobija se tzv. regenerisana celuloza, čija se kristalna rešetka definiše jediničnom ćelijom celuloze II, koja se po fizičko-hemijskim svojstvima i strukturi razlikuje od polazne celuloze. Važno je napomenuti da se u svim procesima u kojim se celuloza regeneriše iz rastvora, što znači da se iz rastvorenog oblika istaloži odgovarajućim hemijskim agensom, ona nepromjenljivo uvijek kristališe obrazujući kristalnu rešetku celuloze II. Dejstvom alkalija molekuli prvo prodiru u amorfna područja celuloze pri čemu dolazi do intermicelnog bubrenja, a nakon toga slijedi prodiranje molekula u kristalna područja i intramicelnog bubrenja. Postoji veliki broj metoda za registrovanje ovog strukturnog preobražaja, a sve pokazuju da se značajne strukturne promjene u celulozi počinju odvijati u oblasti koncentracija alkalija od 10-12% [43].

Celulozna vlakna su nepostojana prema vodenim rastvorima kiselina i kiselih soli, jer oni uzrokuju hidrolizu glikozidne veze, što ograničava upotrebu ovih rastvarača. Brzina hidrolize raste sa povišenjem temperature, povećanjem koncentracije kiseline i vremena obrade i proporcionalna je koncentraciji H^+ (tačnije H_3O^+), koji se adira na glikozidni kiseonik. Međutim, glikozidne veze u kristalima su manje pristupačne jonima H_3O^+ , te se nakon hidrolize nesređenih područja, brzina hidrolize naglo smanji. Pri raskidanju svake glikozidne veze nastaju dva makromolekula, a redukujuća sposobnost celuloze se udvostručava, jer se na kraju svakog molekula nalazi hemiacetalna grupa koja lako prelazi u aldehidnu grupu tj. u redukujući oblik, kao što je prikazano na šemi 2.1.:



Šema 2.1.

Ova grupa je sposobna da iz Felingovog rastvora redukuje Cu^{2+} u Cu^+ , što se koristi za određivanje stepena oštećenosti celuloze. To se izražava tzv. *bakarnim brojem* koji predstavlja broj miligrama bakra, koji se redukuje sa 100 g suve celuloze.

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

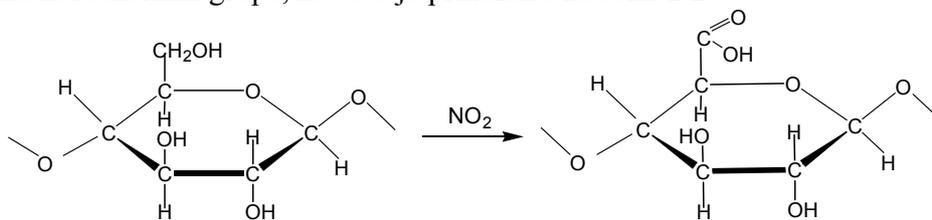
Mehanizam djelovanja oksidacionih sredstava je sličan hidrolizi celuloze pod uticajem kiselina. Djelovanjem oksidacionih sredstava na celulozu dolazi do njenog oštećenja i razgradnje, a nastali produkt se naziva *oksiceluloza*. Oksiceluloza predstavlja heterogenu kompleksnu smjesu makromolekula oksidisanih do različitog stepena, pri čemu su u najvećem stepenu oksidisana

područja na površini vlakna. Podložnost celuloze oksidaciji, koja potiče od osjetljivosti njenih hidroksilnih grupa prema oksidacionim sredstvima, može predstavljati ozbiljan problem u procesima bijeljenja ukoliko se pravilno ne definišu uslovi procesa.

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

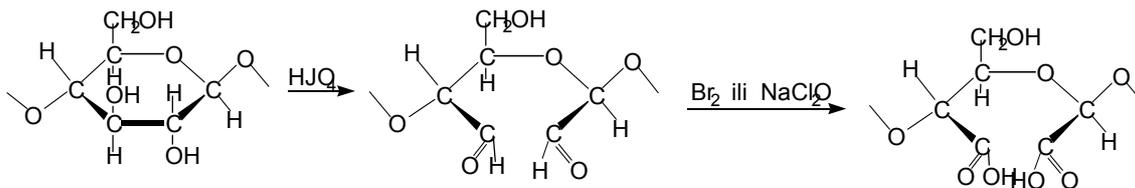
Pored navedenog tipa oksidacije celuloze postoje sredstva koja oksidišu hidroksilne grupe na određenim ugljenikovim atomima uz obrazovanje produkata oksidacije koji sadrže samo jedan tip funkcionalnih grupa. U tom slučaju se govori o selektivnoj oksidaciji celuloze. Ona se može obaviti po dva osnovna mehanizma koji su prikazani sledećim šemama [43]:

- a) Pri dejstvu azotdioksida na celulozu dolazi do oksidacije primarnih hidroksilnih grupa i nastanka karboksilnih grupa, kao što je prikazano na šemi 2.2.:



Šema 2.2.

- b) Pri dejstvu vodenih rastvora jodne kiseline i njenih soli ili rastvora olovotetraacetata i sličnih rastvora dolazi do istovremene oksidacije obe sekundarne hidroksilne grupe do aldehidnih, što je praćeno otvaranjem piranoznog prstena oksidisanog dijela makromolekula celuloze. Naknadnom obradom produkata oksidacije natrijum-hloritom ili bromom aldehidne grupe se oksidišu do karboksilnih, kao što je prikazano na šemi 2.3.:



Šema 2.3.

Prevođenje sekundarnih hidroksilnih grupa do aldehidnih, metaperjodatnom oksidacijom (NaIO_4) se dosta koristi u istraživačkoj praksi i uobičajeni je metod kojim se celuloza aktivira za provođenje daljih reakcija.

Oksiceluloza u poređenju sa neoštećenom celulozom ima manju jačinu, manja je viskoznost njenih rastvora, a povećana je redukciona sposobnost i rastvorljivost u alkalnim rastvorima. Razlika između oksiceluloze i hidroceluloze je u tome što oksiceluloza sadrži karboksilne grupe.

U proizvodnji tekstilnih materijala oksidativna destrukcija celuloze se sreće pri njihovom bijeljenju. Pri tome se obično koriste sredstva za bijeljenje na bazi vodonik-peroksida ili hlora, koji ne izazivaju selektivnu oksidaciju celuloze. Osim ovim sredstvima, bijeliti se može sa perkiselinama ($\text{CH}_3\text{-COOOH}$), hlornim krečom $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ i kalijum-permanganatom.

Rastvaranje celuloze se kontinuirano proučava od 1857. god. kada je Schweizer razvio tzv. bakaramonijačni postupak. Veliki napredak je ostvaren kada su Graenacher i saradnici [77]

1939. god. objavili da tercijarni amin-oksidi rastvaraju celulozu u koncentraciji do 10%. Tek 20-tak godina kasnije, Johnson [78] je patentirao rastvarački sistem na bazi cikličnih amin-oksida, naročito N-metilmorfolin-N-oksida (NMMO). Oni su bolji rastvarači od trimetilamin-oksida, budući da pored celuloze mogu rastvarati i druge polimere. McCorsley i Varga [79] su 1979. god. razvili metodu za proizvodnju visokokcentrovanih celuloznih rastvora do 23%, tretiranjem celuloze sa NMMO i vodom i kasnije uklanjanjem vode primjenom vakuuma do rastvaranja celuloze.

Nakon sedamdesetih godina prošlog vijeka izvedena su bazna istraživanja na rastvaranju celuloze u N-metilmorfolin-N-oksidu (NMMO) i mogućnostima taloženja i oblikovanja [80]. Chanzy i saradnici [81] su utvrdili da se celulozni kristaliti mogu jednostavno dobiti iz rastvora celuloza-NMMO nakon hlađenja i sublimacije, na osnovu čega se mogu izvući korisni zaključci za razvoj nove tehnologije za regenerisanu celulozu. Nakon taloženja i regeneracije celuloze iz NMMO i drugih rastvora utvrđen je kristalni tip celuloze II, a pod određenim uslovima primijećeno je i formiranje celuloze IV.

Rastvaranje celuloze je veoma značajno za proizvodnju celuloznih vlakana i njihovih mješavina, što je uzrokovalo veliki interes za pronalaženje različitih načina direktnog rastvaranja celuloze o čemu će biti riječi u narednom poglavlju.

2.2.1. Rastvaranje celuloze u tercijarnim amin-N-oksidima (N-metilmorfolin-N-oksid)

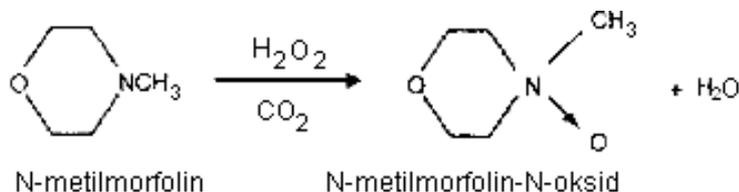
Polovinom dvadesetog vijeka značajno je porastao interes prema direktnim, bezvodnim sistemima za rastvaranje celuloze. Najbolje rezultate su pokazali sledeći sistemi: 1) ciklični amin-N-oksidi, posebno N-metilmorfolin-N-oksid (NMMO) sa tačno određenim sadržajem vode, 2) N_2O_4 -dimetilformamid, 3) dimetilsulfoksid-formaldehid, 4) trimetilhlorsilan-dimetilacetamid, 5) karbamid-natrijum-hidroksid. Praktičnu primjenu imaju: amin-N-oksidi (uglavnom N-metilmorfolin-N-oksid), N_2O_4 -dimetilformamid, dimetilsulfoksid-formaldehid i karbamid-natrijum-hidroksid, dok se ostali sistemi izučavaju u laboratorijskim uslovima. Kod upotrebe ovih sistema posebno je važna mogućnost regeneracije rastvarača kao i ekološki aspekt, odnosno uticaj na okolinu. Najširu primjenu u proizvodnji hemijskih celuloznih vlakana je našao postupak rastvaranja celuloze u N-metilmorfolin-N-oksidu, NMMO postupak. Značaj NMMO postupka počiva na činjenici da je zbog polarnog karaktera i jakih N-O dipola, N-metilmorfolin-N-oksid u vodenom rastvoru sposoban da fizički rastvara celulozu bez stvaranja derivata, kompleksa ili specijalne aktivacije [14].

Amin-oksidi u nizu baznih rastvarača zauzimaju posebno mjesto. Oni ne posjeduju maksimalnu polarnost i baznost, ali je u njihovim molekulama povezana visoka polarnost sa dovoljno visokom baznošću što, vjerovatno, omogućava amin-oksidima neobično veliku aktivnost pri interakcijama sa jedinjenjima koja imaju hidroksilne grupe, posebno sa celulozom. Visoka polarnost amin-oksida uslovljena je postojanjem koordinacione semipolarne veze $N \rightarrow O$. Različita elektronegativnost atoma azota i kiseonika, tj. sposobnost privlačenja elektrona (elektronegativnost za N je 3, a za O je 3,5) omogućava visok dipolni momenat veze $N \rightarrow O$ čija vrijednost iznosi 4,3 D. Međutim, ta vrijednost može poslužiti samo kao približna mjera polarnosti molekula amin-oksida. Polarnost svakog konkretnog amin-oksida određena je njegovom strukturom. Tako, dipolni momenti dobijeni na osnovu kvantno-hemijskih proračuna iznose 4,3 D za bezvodni NMMO i 5,9 D za NMMO monohidrat [76].

Konstanta disocijacije (pKa), koja karakteriše baznost molekula, za amin-oksidge različite prirode ima bliske vrijednosti, tako da je za trimetilamin-oksid pKa=4,65, a za piridin-oksid pKa=4,7.

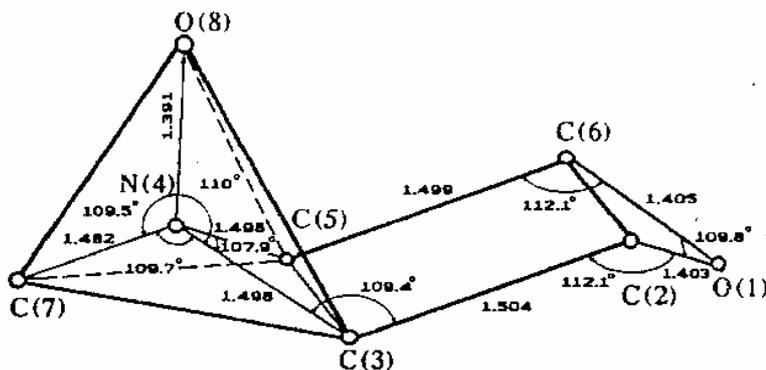
Bez obzira na visoku donornost amin-oksida, nisu sva jedinjenja ovog tipa dobri rastvarači celuloze. Za efikasnu interakciju sa celulozom organski rastvarači moraju posjedovati povoljan odnos polarnih, baznih i sternih svojstava. Neodgovarajući sterni faktor može dovesti do

potpunog gubitka rastvaračke sposobnosti, bez obzira na postojanje visoke polarnosti i baznosti. Od individualnih organskih jedinjenja samo N-oksidi tercijarnih amina posjeduju neophodnu povezanost polarnih, baznih i sternih svojstava koja obezbjeđuje efikasnu interakciju sa celulozom. Među njima je najvažniji NMMO, koji nastaje kao proizvod oksidacije tercijarnog amina N-metilmorfolina sa vodonik peroksidom, kao što je prikazano na slici 2.9.



Slika 2.9. Formiranje N-metilmorfolin-N-oksida (NMMO) [82]

Prostorni model molekule N-metilmorfolin-N-oksida, izgrađen prema poznatim strukturnim parametrima (dužina veza, valentni i torzioni uglovi) predstavljen je na slici 2.10.

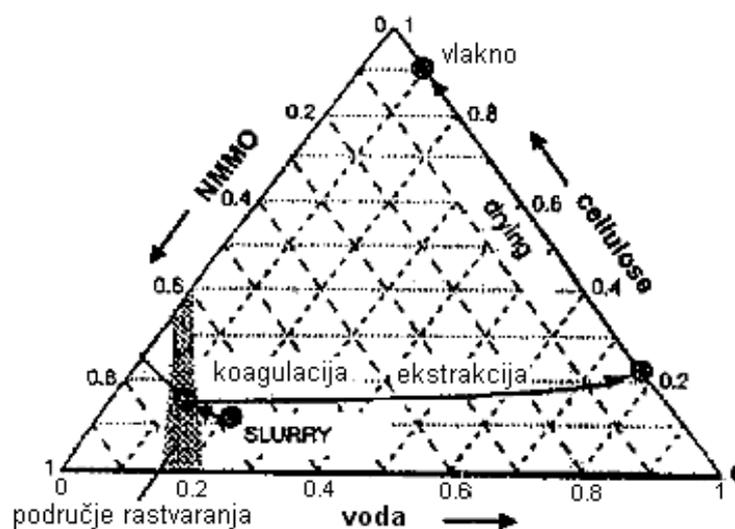


Slika 2.10. Prostorni model molekule NMMO [15]

Morfolinski prsten ima konformaciju stolice sa aksijalnom N → O vezom i ekvatorijalnom metil grupom. Veza N(4) – O(8) u molekulu NMMO, zbog svoje semipolarne prirode, kraća je od proste veze i iznosi 0,1392 nm tako da je stepen približavanja atoma kiseonika i protona hidrosilne grupe celuloze limitiran prostornim dimenzijama supstituenata. Kiseonik i tri liganda zauzimaju tetraedarske pozicije u odnosu na atom azota. Mala zapremina metil grupe obezbjeđuje odsustvo prostornog blokiranja atoma kiseonika, što omogućava visoku aktivnost pri interakcijama NMMO sa hidrosilnim grupama [76].

Tačka topljenja čistog NMMO je oko 170°C, i nalazi se blizu temperature termičke destrukcije zbog čega je nepogodan za širu primjenu. Hidratacijom sa jednom molekulom vode po jednoj molekuli NMMO nastaje NMMO monohidrat (sadržaj vode 13,3%,mas.) sa tačkom topljenja oko 74°C i poboljšanom jačinom rastvaranja celuloze, ali zbog velike viskoznosti rastopa monohidrata i koncentrovanih rastvora celuloze u njemu, rastvaranje celuloze u NMMO monohidratu i formiranje vlakana iz dobijenih rastvora mora se vršiti na višim temperaturama. Pored monohidrata, postoji i kristalni NMMO hidrat sa pet molekula vode na dvije molekule NMMO i sadržajem vode 28%,mas. koji nije dobar rastvarač, jer su dva slobodna elektronska para atoma kiseonika u vezi N → O povezana sa vodom.

Na osnovu preliminarnih istraživanja rastvaranja celuloze nastao je ternarni fazni dijagram sistema celuloza-NMMO-voda [82, 83]. Rastvorljivost celuloze u binarnoj mješavini NMMO-voda prikazana je na slici 2.11.



Slika 2.11. Fazni dijagram celuloza-NMMO-voda [82]

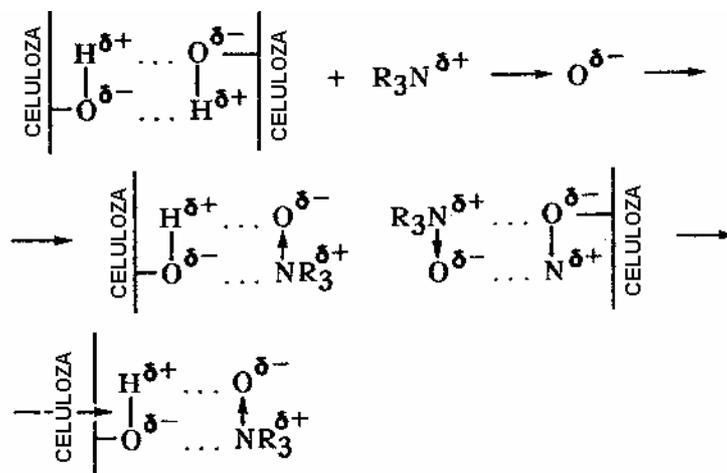
Prema ovom faznom dijagramu, postoji relativno malo područje gdje se celuloza kompletno rastvara u visoko koncentrovanom NMMO. Na početku, nastaje zamućeni rastvor celuloze u mješavini NMMO-voda. Sastav ovog rastvora može biti odabran bilo gdje na pravcu između sastava finalnog rastvora celuloze i tačke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

Iako je danas NMMO postupak dobro utemeljen, sa proizvodnjom preko 100 kt Lyocell vlakana godišnje, još uvijek nije potpuno razjašnjen mehanizam rastvaranja i struktura rastvora celuloza-NMMO. Pomoću NMR je dokazano da ne dolazi do pojave stvaranja ni derivata ni kompleksa celuloze sa NMMO. Međutim, za očekivati je formiranje vodoničnih veza između kiseonika iz jakog N-O dipola u NMMO i drugih supstanci koje sadrže hidroksilne grupe kao što su voda, alkohol ali i sama celuloza [83]. Ako se rastvaranje celuloze izvodi u prisustvu vode, pojavljuje se paralelna (konkurentna) reakcija između vode i celuloze sa NMMO molekulama, koje preferiraju vodu. Zbog toga se homogeni celulozni rastvori mogu dobiti samo uz prisustvo relativno malih količina vode.

U radu [15] je razmatran mehanizam rastvaranja celuloze i termička svojstva rastvora (5-25%) u NMMOm, pri čemu je predložen i matematički model reološkog ponašanja rastvora.

Mehanizam rastvaranja. Podaci termohemijskih, spektralnih i rentgenografskih ispitivanja ukazuju na jaku interakciju N→O grupe NMMO sa hidroksilnim (prvenstveno primarnim) grupama celuloze [84]. Najrasprostranjenija koncepcija koja omogućava da se objasni karakter interakcije različitih polarnih organskih rastvaračkih sistema sa celulozom predložena je od strane Philipp-a i saradnika [85, 86]. Ideja te koncepcije predviđa postojanje, u rastvaračkom sistemu ili rastvoru, donorskih i akceptorskih centara koji su sposobni da reaguju sa atomima O i H hidroksilnih grupa celuloznih makromolekula. Intenzitet interakcije određen je donornošću i akceptornošću odgovarajućih centara. U molekulima amin-oksida donorski i

akceptorski centri se nalaze u jednom molekulu, a sama interakcija može se, u opštem obliku, predstaviti šemom 2.4.:



Šema 2.4.

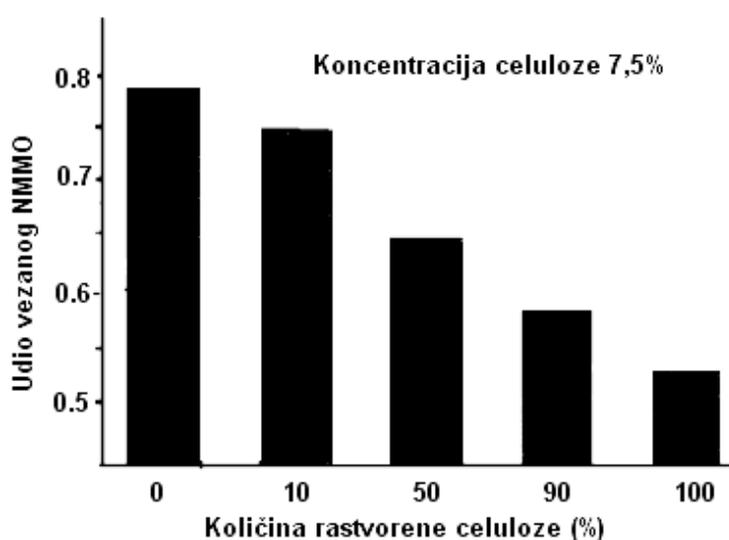
Prvi stadijum interakcije NMMO sa celulozom je prodiranje molekula NMMO između kristalografskih ravni (101), pri čemu kiseonik iz molekula NMMO dolazi naspram hidroksilnih grupa celuloze, posebno primarne C(6)-OH, na rastojanju manjem od 0,3 nm, tj. na rastojanju potrebnom za obrazovanje vodonične veze. Za razliku od amina i NMMO sa visokim sadržajem vode, u molekulu monohidrata NMMO semipolarna veza N→O ima visoku elektrodonornost, što i dovodi do raskidanja intermolekulske vodonične veze u celulozi O(6)H - O(3')H i obrazovanja veza između O(6)H...O(8) i O(3')H...O(8) u sistemu celuloza-NMMO. Razaranjem intermolekulskih vodoničnih veza povećava se vjerovatnoća interakcije molekula NMMO sa hidroksilnim grupama vezanim intramolekulskim vodoničnim vezama O(2')H-O(6)H i O(5)-O(3')H. Visok stepen solvatacije inter- i intramolekulskih vodoničnih veza celuloze dovodi do prevođenja makromolekula celuloze u rastvor [87]. To potvrđuje činjenica da molekuli celuloze u rastvoru NMMO imaju veliku kinetičku gipkost i nanosekundno vrijeme relaksacije [88, 89]. Takođe, kao mera interakcije i termodinamičke srodnosti celuloze i NMMO može poslužiti napon pare nad sistemom celuloza-NMMO-voda [90, 91].

Drugi organski rastvarači kao DMSO ili DMF-N₂O₄ transformišu celulozu u nestabilne derivate a zatim se na kraju celulozoloza lako regeneriše taloženjem u vodi ili alkoholu. Na drugoj strani, kod NMMO, slično drugim nederivatizujućim O-alkalnim celuloznim rastvaračima, kidanje sistema vodoničnih veza celuloze je, vjerovatno, prouzrokovano formiranjem kompleksa vodoničnih veza između rastvarača i hidroksilnih grupa celuloze [77]. Uspješan pronalazak stabilizatora (antioksidanata kao npr. propil galat) za sprečavanje radikalne degradacije NMMO i kidanja celuloznih lanaca na nužno visokim temperaturama na kojima se izvodi reakcija doveo je do daljeg proboja ovog rastvaračkog sistema [78, 79].

Pored ovog sistema, sa procesnim temperaturama 80-130°C, istraživani su sistemi kao što su alifatski amini, koji imaju prednost zbog nižih temperatura rastvaranja i procesiranja [92, 93]. Na osnovu istraživanja drugih rastvaračkih sistema, dobro je poznato da se uobičajeno rastvaranje celuloze ne može izvesti u jednom koraku, jer visoko uređena područja nativne celuloze I sprečavaju pristup molekulama rastvarača. Zbog toga je uvedena faza aktivacije upotrebom visoko polarnih jedinjenja ili termo-mehaničkih tretmana s ciljem dezintegracije sistema vodoničnih veza celuloze. Takve strukturne promjene poboljšavaju pristupačnost nativnih celuloznih fibrila i lanaca za molekule rastvarača. Prema tome, faza aktivacije trebala bi poboljšati kvalitet koncentrovanih rastvora i u slučaju upotrebe NMMO kao rastvarača.

Za postizanje modifikacija strukture i svojstava novih celuloznih materijala dobijenih od koncentrovanih rastvora sistema celuloza-NMMO-voda, neophodno je detaljno poznavanje sila interakcije prisutnih u rastvoru, fazno ponašanje celuloznih rastvora i konačno samo stanje

rastvorene celuloze s mogućim uticajima rastvaračkog sistema. Količina rastvarača (NMMO) u direktnoj interakciji sa celuloznim molekulama, može se utvrditi određivanjem količine nevezanog i prema tome sposobnog da kristališe NMMO, pomoću DSC mjerenja [83]. Na ovaj način, količina vezanog NMMO može biti određena na dva načina: kao funkcija prisutne količine vode i kao poboljšanje u rastvaranju celuloze. Kao primjer, na slici 2.12., je prikazano smanjenje količine vezanog NMMO u postupku rastvaranja celuloze. Različite pulpe izazivaju različita interakciona stanja u rastvoru. Pokazano je da sa porastom SP količina vezanog NMMO opada [94]. Ako se posmatra molarni odnos između NMMO i glukoze jedinice celuloze kao funkcija koncentracije celuloze, količina vezanog NMMO lagano opada s povećanjem koncentracije celuloze. U prosjeku, svaka jedinica glukoze reaguje s devet molekula NMMO. Aditivi uzrokuju modifikaciju rastvorenog stanja. Dodavanje dugolančastih površinski aktivnih sredstava (npr. Hyamin MM 448 sa kvarternarnim azotom) povećava količinu vezanog NMMO i tako poboljšava interakciju između celuloznih molekula i NMMO.



Slika 2.12. Molska frakcija vezanog NMMO kao funkcija procesa rastvaranja (koncentracija celuloze 7,5%) [82]

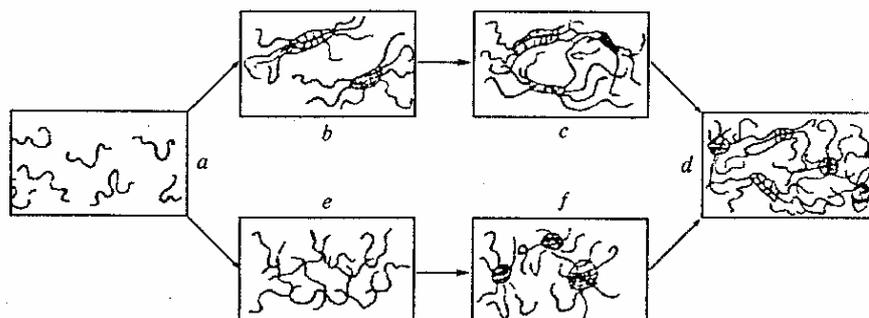
2.2.2. Struktura rastvora celuloza-NMMO

Generalno, celuloza kao čvrsta materija može biti rastvorena u rastvaraču samo ako su međumolekulske privlačne sile između različitih tvari, u ovom slučaju celuloze, NMMO i vode, jače nego privlačne sile unutar svake pojedinačne tvari. Osim toga, smatra se da sa porastom temperature sve interakcije slabe što je uzrokovano povećanom pokretljivošću molekula. Što su interakcije više zavisne od uzajamne orijentacije molekula ovaj efekat je jači. To je posebno slučaj kod sila proizvedenih molekulskim dipolima, kao i kod interakcija vodoničnih veza koje su u velikoj mjeri smanjene sa povećanjem temperature [82].

Za NMMO i NMMO monohidrat u čvrstom stanju, kristalne strukture su određene u radovima Maia-a i saradnika [95] otkrićem konformacije stolice pojedinačne NMMO molekule i molekulskog pakovanja. U slučaju NMMO monohidrata, molekule vode vežu NMMO molekule u obliku sličnom polimeru, orijentišući se duž z-ose. Kast i saradnici [96] su izračunali, upotrebom Hartree-Fock-ove metode, dipolni momenat za NMMO i NMMO monohidrat 4.4D.

U pravilu, polisaharidi i sintetički polimeri rastvaraju se više ili manje spontano u odgovarajućim rastvaračima, pri čemu se nadmolekulske strukture ireverzibilno razaraju. Samo u malom broju slučajeva može se dobiti pravi molekulski rastvor u kome su pojedinačne rastvorene molekule odvojene jedna od druge. U koncentrovanim rastvorima, polimerne molekule su pretežno prisutne u nakupinama (asocijatima) [97, 98]. Međutim, esencijalno za ponašanje

rastvora je da li su rastvorene molekule odvojene ili su grupisane sa jakim interakcijama, odnosno da li se radi o rastvoru sa individualnim molekulama ili umreženom rastvoru. Osim toga, mogu biti prisutni i nadmolekulski gelovi u obe vrste rastvora, koji mogu imati značajan uticaj na svojstva rastvaranja [97]. Složenost reološkog ponašanja rastvora celuloze, kako u vodenim tako i u nevodnim rastvorima, može se objasniti prema Schurz-u [15, 26, 98]. U rastvoru celuloza može, u zavisnosti od koncentracije, postojati u obliku: individualnih molekula (u vrlo razblaženim rastvorima), izolovanih asocijata, asocijata sa prepletenim krajevima molekula, mreže prepletenih asocijata, idealne beskrajne mreže prepletenih molekula i beskrajne mreže prepletenih krajeva molekula zgusnutih područja, kao što je prikazano na slici 2.13.



Slika 2.13. Šema mogućih molekulskih tvorevina u rastvorima celuloze po Šurcu [15]

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

U osnovnom članku o eksperimentima provedenim na rastvorima polisaharida uz korištenje metode rasipanja svjetlosti, Burchard [99] naglašava da nakon rastvaranja polisaharida, u najvećem broju slučajeva, još uvijek u rastvoru opstaje nadmolekulska struktura resastih micela. Nakon sniženja temperature ili povećanja koncentracije, ove micelle formiraju reverzibilni gel iznad kritične koncentracije. Novija istraživanja na koncentrovanim celuloznim rastvorima statičkim i dinamičkim rasipanjem svjetlosti generalno potkrepljuju pojavu agregacije lanaca. To je potvrđeno i prvim publikovanim [100, 101] ispitivanjima pomoću metode rasipanja svjetlosti na rastvorima celuloza-NMMO monohidrat pri koncentracijama celuloze 0,2-3,2 %,mas. na 80°C. Zaključeno je da se, čak i kod ovih relativno malih koncentracija, mogu pojaviti manji ili veći agregati makromolekula, dostižući veličinu i do 1000 celuloznih molekula. Ovo je kvalitativno potvrđeno dinamičkim rasipanjem svjetlosti [100]. Eksperimentalno određena statička funkcija rasipanja je bimodala i može biti podijeljena na dvije komponente. Morgenstern i saradnici [100, 101] pretpostavljaju da se čestice sastoje od celuloznih kristalita koji nisu kompletno dezintegrirani procesom rastvaranja. Takođe interesantan rezultat ovog istraživanja je da se prethodnom aktivacijom pulpe broj velikih agregata može smanjiti, dok je broj i veličina manjih agregata potpuno nezavisan o prethodnoj aktivaciji pulpe. Aktivacija pulpe je obuhvatala: bubrenje u dejonizovanoj vodi na sobnoj temperaturi, u 20% rastvoru NaOH na 4°C u toku 20 časova ili u tečnom amonijaku nekoliko minuta. Objasnjava se da agregati lanaca potiču od originalnih resastih micela celuloze. Aktivacija pulpe uzrokuje povećano bubrenje celuloznih čestica i na taj način pobuđivanje lanaca. Ovaj efekat je više izražen ako se upotrijebi interkristalni medij za bubrenje (NaOH ili amonijak). Međutim, forma i veličina agregata, posebno malih, nije bitno promijenjena. Za spomenutu aktivaciju druge vrste (NaOH ili amonijak) mora se uzeti u obzir da pored jakog interkristalnog bubrenja i intrakristalno lateralno

bubrenje u središnjim regionima dovodi do promjena u kristalnoj rešetki celuloze I. U rastvorima celuloza-NMMO pojavljuje se i velika redukcija SP celuloze i to na početku uglavnom u nesredišnjim područjima i resama, a kasnije i u unutrašnjosti micela.

Ispitivanjima strukture resaste micelle pulpe pomoću X-zraka i elektronske mikroskopije utvrđene su lateralne (poprečne) dimenzije mikrofibrila od 10-20 nm i lateralne dimenzije kristalita oko 5 nm. Ako se za srednju površinu poprečnog presjeka za jedan celulozni lanac uzme $0,32 \text{ nm}^2$ u kristalnom pakovanju celuloze I, izračunat je broj lanaca u mikrofibrilima koji se kreće od 250-1000, kao i broj lanaca u blokovima kristalnih tvorevina (kristalita) micela koji iznosi oko 50-100. Pretpostavlja se da veće čestice nađene u celuloznim rastvorima koje mogu nastati pod uticajem prethodne aktivacije potiču od mikrofibrila (ili agregata mikrofibrilarnih traka), dok se manje čestice koje nisu modifikovane u fazi aktivacije dovode u vezu sa kristalinitima.

Od posebnog interesa za rastvaranje celuloze u NMMO-voda su ispitivanja ternarnih mješavina rastvarača sa dodatnom komponentom rastvarača za olakšavanje rastvaranja na sobnoj temperaturi ili ispod temperature za čisti NMMO-voda i karakterisanje takvih rastvora. Eksperimenti rastvaranja su provedeni na temperaturama između 25 i 60°C sa sistemom NMMO, H₂O i 40% dietilamin, koji se pokazao vrlo efikasan. Nakon optimizacije uslova rastvaranja, metodom statičkog rasipanja svjetlosti određene su srednje molekulske mase, radijusi čestica i drugi koeficijenti razrijeđenih rastvora pulpi (0,5 %,mas.) različitog SP [102]. Ovim putem može se dobiti molekulski dispergovana celuloza i eliminisati uticaj postupka rastvaranja, međutim degradacija celuloze se ne može sasvim izbjeći. Zbog toga je molekulsko stanje rastvora bez degradacije lanaca (smanjenja SP) predmet daljih istraživanja, posebno o uticaju tipova pulpe i metodološkim aspektima određivanja SP.

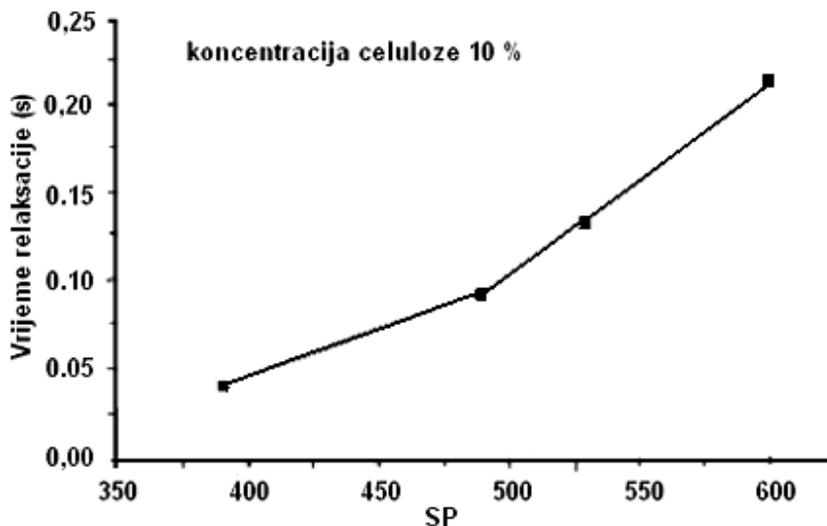
U člancima o strukturama u razrijeđenim i semirazrijeđenim celuloznim rastvorima, na osnovu ispitivanja metodom rasipanja svjetlosti Burchard i saradnici [103] su došli do rezultata da se agregacioni brojevi za proučavane koloidne čestice obično kreću u intervalu 10-800. Za sistem celuloza-NMMO-voda utvrđene su veće vrijednosti i to 700-1300. Za prethodno aktivirane celulozne uzorke agregacioni brojevi padaju i nalaze se u intervalu 70-130. Agregacioni brojevi za celulozni ksantogenat u 1M NaOH (viskoza) pokazuju vrlo malu vrijednost 10. Relativna sličnost nadmolekulskih struktura u agregacionim brojevima i dimenzijama vjerovatno je posljedica semikristalne strukture primarnih nativnih celuloznih vlakana. Uočljiva je činjenica da se radijus ne povećava značajno sa povećanjem SP agregata. Radijusi celuloze u NMMO su neznatno veći u odnosu na celulozne etere. Pri tome, treba imati na umu da su prethodni agregacioni brojevi dobijeni za razrijeđene i semirazrijeđene rastvore. Kod većih koncentracija koje se koriste u praksi (10-20%,mas.) mogu se očekivati i značajno različite strukture rastvora.

Direktna istraživanja strukture u koncentrovanim rastvorima polisaharida, generalno, predstavljaju poteškoću. Jedna od mogućnosti molekulske karakterizacije je upotreba metode širokouglove difrakcije X-zraka razvijene za nekristalne (amorfne) sisteme. U ovoj, tzv. RDF-analizi funkcija distribucije atomskih parova je dobijena Fourier-ovim transformacijama odgovarajućih krivi rasipanja. Ova tehnika je ranije uspješno primijenjena za amorfnu celulozu. Uputstva vezano za opremu i metodu mogu se naći u literaturi [104].

2.3. Reološko ponašanje rastvora celuloze u NMMO

Dobro je poznato da reološka svojstva celuloznih rastvora imaju veliki uticaj na proces oblikovanja, formiranje strukture i svojstva vlakana proizvedenih NMMO metodom. Rastvori celuloze u NMMO, slično rastopima polimera, pokazuju veoma izraženo elastično ponašanje koje se može karakterisati reološkim mjerenjima [94] i reflektuje se npr. velikim povećanjem smicajnih modula pod opterećenjem. Na slici 2.14. prikazana su relaksaciona vremena celuloznih rastvora kao funkcija SP. Porast koncentracije celuloze isto tako rezultuje u povećanju vremena

relaksacije. Generalno, može se tvrditi da se porastom viskoznosti, uzrokovanim ili promjenama SP ili koncentracije, povećava i elastičnost rastvora. U isto vrijeme, interakcije između celuloze i rastvarača se smanjuju sa povećanjem ovih parametara.



Slika 2.14. Zavisnost relaksacionih vremena celuloznih rastvora od SP [82].

Ovi eksperimentalni rezultati sugerišu da se povećanjem SP ili povećanjem koncentracije celuloze pojavljuje porast agregacije celuloznih lanaca u rastvoru. Ovakvo reološko ponašanje rastvora omogućava oblikovanje rastvora u vazдушnom sloju između mlaznice za ispredanje i taložne kupke u procesu ispredanja vlakana. To je, također, neophodan uslov za oblikovanje dvodimenzionalnih tijela (filomova i sl.) iz rastvora celuloza-NMMO.

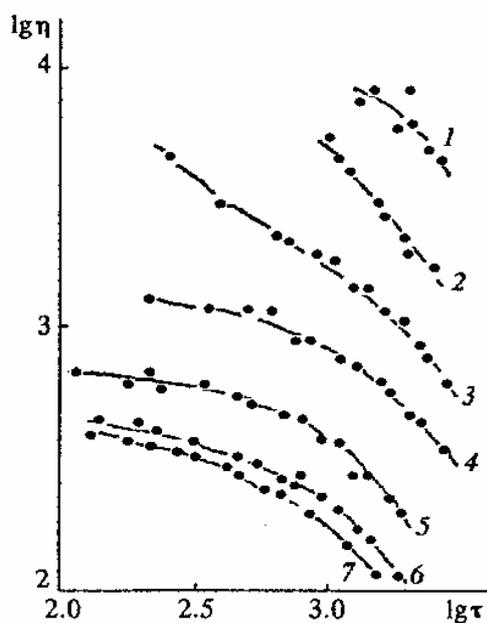
Kao što je već rečeno, u radu [15, 76] je razmatrano reološko ponašanje i predložen matematički model reološkog ponašanja rastvora celuloze u NMMO.

Radi potpunijeg razumijevanja kinetike formiranja i istezanja vlakana neophodno je poznavanje reološkog ponašanja rastvora ili rastopa polimera [26, 105]. Takođe, ispitivanje reoloških svojstava je neophodno za uspješno rješavanje pitanja vezanih za regulisanje filmo- i vlaknoobrazujućih svojstava rastvora celuloze u NMMO [106].

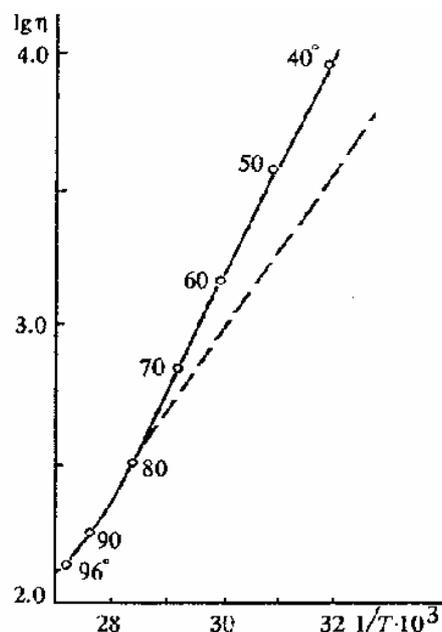
Reološka svojstva rastvora polimera koja određuju uslove njihove prerade u vlakna, bitno zavise od koncentracije polimera u rastvoru i prirode rastvarača, temperature, molekulske mase polimera, brzine i napona smicanja. Pored toga, jako je bitna i promjena viskoznih svojstava polimernih sistema sa vremenom, imajući u vidu činjenicu da se mnogi od njih nalaze u stanju termodinamičke ravnoteže ili nisu stabilni (dolazi do destrukcije polimera) [105].

Krive tečenja 10 % rastvora celuloze u NMMO monohidratu (NMMO_{mh}), u intervalu temperatura od 40-96°C, date su na slici 2.15. [15, 107]. Oblik krivih tečenja na temperaturama iznad i ispod 70°C bitno se ne razlikuje. U oblasti visokih temperatura jasno se pojavljuje dio maksimalne njutnovske i strukturne viskoznosti, dok pri nižim temperaturama viskoznost neprekidno opada sa povećanjem napona smicanja. Ovo ukazuje na činjenicu da se struktura sistema, bez obzira na očuvanje tečljivosti, menja na $T < T_m(\text{NMMO}_{mh})$ i reološki gledano ponaša se kao slabo umrežena [107].

Na slici 2.16. data je zavisnost viskoznosti 10% rastvora celuloze u NMMO od temperature. Prevoj na krivoj ukazuje na postojanje dva različita mehanizma tečenja rastopljenih i prehladenih rastvora. To potvrđuje i znatno veća vrijednost energije aktivacije tečenja u niskotemperaturnom intervalu (~72 KJ/mol) u odnosu na visokotemperaturni interval (~56 KJ/mol) [107]. Postojanje različitog mehanizma tečenja prehladenog rastvora povezano je, vjerovatno, sa promjenom brzine odvijanja relaksacionih procesa u rastvaračom sistemu i pogoršanjem njegovih svojstava kao rastvarača [108].



Slika 2.15. Krive tečenja 10%-tnog rastvora celuloze u NMMO pri različitim temperaturama
 Temperatura (°C): 1 – 40, 2 – 50, 3 – 60,
 4 – 70, 5 – 80, 6 – 90 [15]



Slika 2.16. Zavisnost viskoznosti 10%-tnog rastvora celuloze u NMMO od temperature
 $\log \tau = 3,1$ [15]

Loubinoux i Chaunis su u svojim radovima [109, 110] proučavali reološko ponašanje 10-15% rastvora celuloze u NMMO i njihovo pseudoplastično ponašanje opisali jednačinom:

$$\sigma = A \dot{\gamma}^m$$

u kojoj parametar m ima vrijednost 0,2 za 10 % i 0,3 za 15 % rastvor celuloze.

Osnovna karakteristika nevodnih i organskih rastvarača koji sadrže vodu, a koji rastvaraju celulozu, je velika viskoznost rastvora celuloze u njima [111]. Za smanjenje viskoznosti rastvora celuloze u NMMO koriste se neprotinskih rastvarači [106, 108, 112], kao npr. DMAA, DMSO, DMFA i drugi, koji sami ne rastvaraju celulozu, ne reaguju sa NMMO, ne dovode do degradacije celuloze i imaju veliku polarnost. Rezultati ispitivanja su pokazali da se NMMO monohidrat ograničeno rastvara u DMFA na temperaturama ispod 50°C, što ograničava njegovo korišćenje za dobijanje razblaženih rastvora celuloze u NMMO [113]. Ipak, s obzirom da se celuloza rastvara na znatno višim temperaturama od 50°C ovaj rastvarač se može upotrijebiti kao razblaživač.

Povećanje koncentracije polimera u rastvoru je jako bitno u tehnologiji dobijanja hemijskih vlakana, jer se na taj način smanjuje utrošak rastvarača i olakšava njegova regeneracija i povećava proizvodnost postrojenja za dobijanje vlakana. Istovremeno, povećanje koncentracije polimera može dovesti do bitnih promena viskoelastičnih karakteristika rastvora i stabilnosti obrazovanja strujnice pri formiranju [26].

Ispitivanjem reoloških svojstava koncentrovanih rastvora celuloze u NMMO, sadržaj celuloze u rastvoru variran od 10-28%,mas., ustanovljeno je da se sa povećanjem sadržaja celuloze u rastvoru mijenjaju viskoelastična svojstva rastvora što dovodi do nestabilnosti tečenja. Pri formiranju visokokcentrovanih rastvora (sadržaj celuloze veći od 20%) dolazi do naglog narušavanja stabilnosti obrazovanja strujnice. Sve ovo je povezano sa promjenama nadmolekulske strukture i elastičnih svojstava rastvora [114].

U više radova pokazano je da su koncentrovani rastvori celuloze u NMMO tečno kristalni [115-117]. Anizotropija rastvora celuloze u NMMO zavisi od četiri međusobno povezana parametra: temperature rastvora, koja u principu mora biti ispod 90°C; sadržaja vode u rastvoru;

koncentracije celuloze u rastvoru koja mora biti veća od 20% i stepena polimerizovanja celuloze [117]. Saglasno podacima reoloških ispitivanja [115], koncentrovani rastvori celuloze (24% i više) prelaze u tečno kristalno stanje u temperaturnom intervalu 87-92°C, pri čemu je taj prelaz praćen sniženjem, a zatim povećanjem viskoznosti. U radovima [88, 89] je pokazano da molekuli celuloze u amin-oksidskim rastvorima imaju visoku kinetičku gipkost, koja je uslovljena rotacijom osnovnog motiva oko glikozidne veze. Kunov segment rastvora celuloze u NMMO iznosi 7-10 nm, a na osnovu njega određena kritična koncentracija prelaza u tečno kristalno stanje iznosi 45-60%,mas. [118], što je nešto veća vrijednost od eksperimentalno određene [117].

Složenost reološkog ponašanja rastvora celuloze, kako u vodenim tako i u nevodnim rastvaračima, može se objasniti činjenicom da se prema Schurz-u [15,98, 119, 120], celuloza u rastvoru, a u zavisnosti od koncentracije, može sresti u više oblika: individualni molekuli (u vrlo razblaženim rastvorima), izolovani asocijati, asocijati sa prepletenim krajevima molekula, mreža prepletenih asocijata, idealna beskrajna mreža prepletenih molekula i beskrajna mreža prepletenih krajeva molekula zgusnutih područja, kao što je već rečeno.

Pored reoloških metoda i izračunavanja spektra relaksacionih vremena, Michels i saradnici [121] su primijenili svjetlosnu mikroskopiju i analize čestica difrakcijom laserske svjetlosti u cilju karakterizacije rastvora celuloza-NMMO. Zaključeno je da su mala relaksaciona vremena povezana s relativno uskom distribucijom molekulskih masa i prisustvom dobro rastvorenih ispreplitanih mreža. To se može potvrditi varijacijom uslova rastvaranja, kao npr. vremena rastvaranja, temperature ili smicajnog gradijenta. Velika relaksaciona vremena za slične molekulske mase, na drugoj strani, su karakteristična za nekompletno rastvaranje mreža. Kompletno rastvaranje je, prema tome, neophodno za dobijanje vjerodostojnih rezultata distribucije relativnih molekulskih masa. U spektru relaksacionih vremena, mogu se jasno odrediti razlike u pulpama, posebno ako su korišteni prethodni tretmani i različiti uslovi rastvaranja.

Budući da rastvorljivost jako opada sa porastom molekulske mase, što je povezano sa kvalitetom rastvora i njegovom ispredivosti, vrlo je važno prilikom rastvaranja znati tačnu distribuciju molekulskih masa. Čak i male količine visoko molekulske pulpe mijenjaju reološka svojstva rastvora u velikim razmjerama. Zbog toga su dinamički moduli vrlo osjetljivi prema frakcijama velikih molekulskih masa i mogu se upotrijebiti prema Schrempf-u i saradnicima [122] za karakterisanje distribucije molekulskih masa u tom području. Međutim, frakcije malih molekulskih masa imaju mali uticaj na module [123]. Reološka istraživanja rastvora sa koncentracijama celuloze iznad 20%,mas., dovode do zaključka da se formiraju anizotropne strukture [124].

Za procjenu kvaliteta rastvora tehnička celuloza-NMMO, mogu se upotrijebiti i mikroskopske i elektron-mikroskopske metode. Svjetlosna mikroskopija i analize čestica difrakcijom laserske svjetlosti omogućavaju određivanje distribucije čestica gela sa dijametrom $>0,5 \mu\text{m}$. Ove čestice gela imaju veliki uticaj na stabilnost procesa, kao i na finalna svojstva vlakana, filmova, membrana, itd. Utvrđeno je da je sadržaj ovih čestica uglavnom određen pulpom, a njihova distribucija uglavnom smicajnim gradijentom u mikseru i temperaturom rastvora. Pozitivan uticaj na sadržaj i distribuciju čestica izvršen je enzimima visoke egzoaktivnosti [125]. Pretpostavlja se da su struktura i svojstva finalnih proizvoda primarno određeni spektrom čestica u submikroskopskom području.

2.4. Formiranje vlakana iz rastvora celuloze u NMMO

U suprotnosti sa viskoznom, NMMO tehnologija omogućava proizvodnju regenerisanih celuloznih vlakana bez prevođenja celuloze u derivate, uz smanjen broj procesnih faza i bez štetnih uticaja na životnu sredinu. Danas je NMMO proces tehnički usavršen i izvršen je njegov tehnički prodor nakon prevazilaženja nekih početnih poteškoća kao što su investicioni troškovi, regeneracija skupog rastvarača itd. Optimizacija tehnologije proizvodnje sa stanovišta procesa i

svojstava samog vlakna, kao i razvoj ekonomične upotrebe, odnosno sniženje troškova rastvarača N-metilmorfolin-N-oksida, dovela je do pojave novog tipa hemijskih celuloznih vlakana, NMMO tipa vlakana sa generičkim imenom liocel ("Lyocell") [14, 96, 110, 126].

Proizvodnja vlakana po NMMO postupku može se podijeliti na sledeće faze:

- priprema homogenog koncentrovanog rastvora polazne celuloze (rastvorene pulpe) u mješavini NMMO-voda,
- ekstruzija visokoviskoznog rastvora za ispredanje na povišenim temperaturama kroz vazdušni sloj u taložnu kupku (suvo-mokri postupak ispredanja),
- koagulacija celuloznih vlakana u taložnoj kupki,
- pranje, sušenje i naknadni tretmani celuloznih vlakana,
- regeneracija NMMO iz taložne i kupke za pranje.

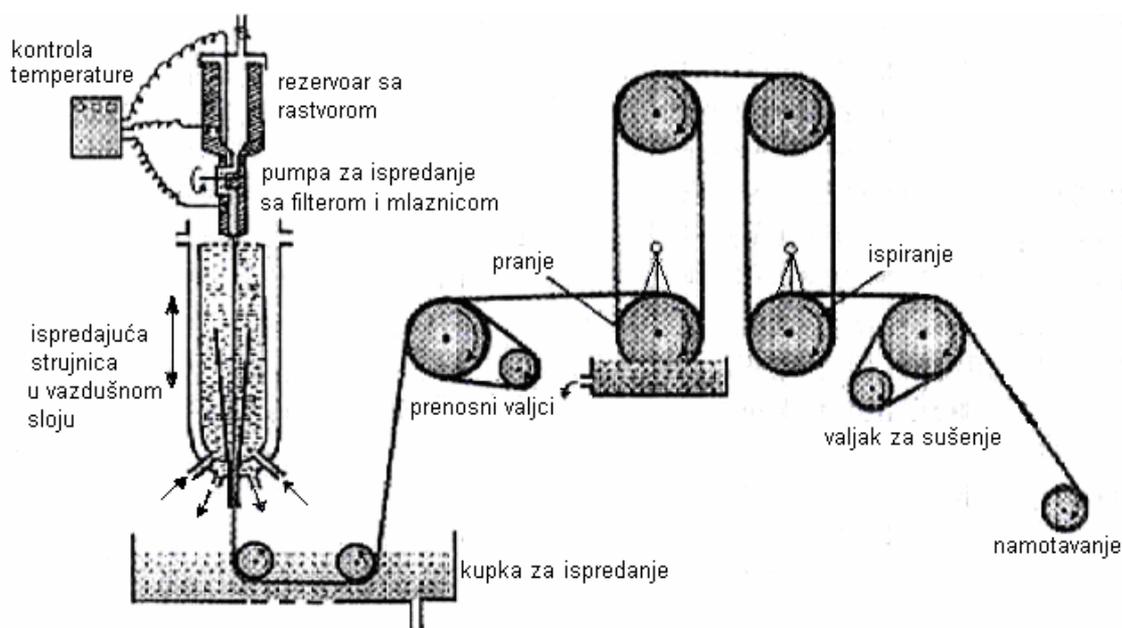
Generalno, ternarni rastvori celuloza-NMMO-voda imaju sledeći sastav: 8-20% celuloze, 75-80% NMMO i 5-12% vode i oblikuju se na povišenim temperaturama 90-120 °C. Pulpe koje se upotrebljavaju za NMMO proces obično imaju nešto manje srednje molekulske mase u odnosu na one koje se koriste za viskozni proces, u kome faza zrenja uzrokuje redukciju SP.

Formiranje strukture regenerisanih celuloznih vlakana liocel tipa razlikuje se u odnosu na vlakna dobijena po konvencionalnom viskoznom postupku. Svaki od procesnih koraka (osim regeneracije rastvarača): rastvor i njegov sastav, istezanje, hlađenje, relaksacija, koagulacija, sušenje i naknadni tretmani otvaraju mogućnosti variranja strukture vlakana i njihovih finalnih svojstava. Praktično, vrlo kratko vrijeme formiranja strukture uključuje naglo taloženje ispredajuće strujnice u vodenoj kupki, što stvara poteškoće za regulisanje svojstava vlakana u širokom rasponu.

Pored visoke jačine i stabilnosti liocel vlakana javljaju se poteškoće u varijacijama i regulisanju svojstava vezano za veliku tendenciju ka fibrilisanju u mokrom stanju. Ova svojstva mogu biti karakteristična za visok stepen kristaliničnosti i visoku orijentaciju celuloznih lanaca u nekrystalnim područjima. Međutim, tehnologija je dalje optimizirana, posebno s ciljem smanjenja fibrilisanja i proizvodnje viskozi sličnih vlakana s dobrom stabilnosti pri pranju. Ipak, sklonost ka fibrilisanju nije u potpunosti eliminisana, ali neki na tu pojavu više ne gledaju kao na nedostatak već je tretiraju kao prednost. Naime, zamrsivanjem na površini stvorenih fibrila postiže se mekaniji i udobniji opip i dodir tkanine, a potrebna čvrstoća time nije dovedena u pitanje [127].

U industriji se skoro sva količina upotrijebljenog rastvarača regeneriše iz taložne kupke.

Na slici 2.17. je prikazana šema suvo-mokrog postupka ispredanja vlakana.



Slika 2.17. Šema postupka ispredanja vlakana iz rastvora celuloza-NMMO [82]

2.4.1. Osnovni principi formiranja vlakana iz rastvora celuloze u NMMO

Osnovne principe taloženja i kristalizacije regenerisane celuloze iz NMMO rastvora razjasnio je Dubé i saradnici [128]. Poslednjih godina su u više radova razmatrani problemi formiranja strukture [129,130], karakteristike strukture i odnosi struktura-svojstva [110, 131, 132]. Struktura liocel vlakana se formira u toku deformacije rastvora celuloza-NMMO u mlaznici, u vazдушnom sloju nakon izlaska iz mlaznice, tokom koagulacije celuloze, pranja i sušenja vlakana. Prilikom oblikovanja visoko viskoznog rastvora, formiranje strukture je određeno istovremeno procesima orijentacije, koagulacije i kristalizacije. Proces kristalizacije zavisi od karakteristika rastvora, uslova taloženja, kao i uslova sušenja i naknadnih tretmana. Ovi procesni parametri nisu nezavisni jedan od drugih.

Coulsey i saradnici [133] ističu da je u rastvoru prisutna predorijentacija celuloznih molekula. Tokom deformacije smicanja u dizni i vazдушnom međusloju dolazi do orijentacije polimernih molekula, čime je zbog relativno dugih vremena relaksacije, osigurana stabilna orijentacija do početka taloženja. U vazдушnom međusloju se dešavaju velike promjene u rastvoru zbog pojave temperaturnog profila, a osim toga vlakna nisu potpuno očvrsla već su u obliku gela ili gumolikom stanju koje prethodi taloženju, što daje dobre mogućnosti uticaja na orijentaciju makromolekula.

Nakon orijentacije lanaca u mlaznici i vazдушnom međusloju, sledeći važan korak u formiranju strukture je difuzijom upravljano taloženje celuloze u koagulacionoj kupki. Zamjena rastvarača sa nerastvaračem (vodom) u ispredajućoj strujnici dovodi do taloženja celuloznih molekula i ponovnog uspostavljanja intra i intermolekulskih vodonikovih veza. Polarne tečnosti, kao što su voda, alkohol, i druge koje se miješaju sa NMMO, uzrokuju uklanjanje rastvarača. Tokom koagulacije celuloznog rastvora, NMMO molekule privlače molekule sredstva za taloženje i tako dolazi do taloženja celuloze. Finalno, ovi procesi dovode do formiranja visoko nabubrenog gela u fibrilarnoj ili dvodimenzionalnoj formi. S obzirom na prethodno, NMMO postupak se značajno razlikuje od viskoznog postupka, kod koga orijentacija i koagulacija u kupki za ispređanje teku više ili manje simultano.

Sa ulaskom orijentisanih i ohlađenih liocel vlakana u koagulacionu kupku, počinje taloženje celuloznih molekula tako što nerastvarač indukuje faznu separaciju. Prema Dubé-u i Blackwell-u [128], koncentracija celuloze u rastvoru nema primijetan efekat na kristaliničnost, dok male molekulske mase celuloze uzrokuju povećanje kristaliničnosti pod uslovima koji su uporedivi. Može se očekivati da koagulacija rastvora slijedi dobro poznate principe faznih separacija u polimernim rastvorima koji važe za slične procese [134]. Interakcijom s vodom kao medijem za taloženje, dolazi do taloženja, odnosno interakcija između NMMO i celuloze slabi, a preovladava interakcija između orijentisanih celuloznih molekula. Na ovaj način, formira se prvi nukleus za lamelarnu, a finalno se formira kristalna struktura fibrilarne celuloze II (polimerom bogata faza) koja je okružena tečnom fazom sa visokim procentom sredstva za taloženje (polimerom siromašna faza). Ovi procesi koji uzrokuju faznu separaciju su veoma brzi, brži nego relaksacija kod orijentisanja lanaca. Dubé i Blackwell [128] procjenjuju vrijeme fazne separacije na oko 150 ms, dok Coulsey i Smith [135] iznose vrijednost od 50 ms, a Mortimer i saradnici [129] vrijeme od 1-2 s za kompletnu koagulaciju 50 μ m vlakna. Istaložena, polimerom bogata područja su bočno povezana, dok okolna, celuloze oslobođena područja u vlaknu imaju uske, igličaste šupljine napunjene sa NMMO-voda. Obe faze, celulozna mreža i sistem šupljina su koherentne. Sa povećanjem sadržaja vode u celulozom bogatoj fazi bočno povezane lamele počinju da kristališu izgrađujući fibrilarnu mrežu. Može se izvesti zaključak, da su šupljine posljedica procesa taloženja, a ne nepotpunog zbijanja fibrilarnih elemenata tokom sušenja.

Mortimer i saradnici [129, 130] su upotrebom dvojnog prelamanja i ispitivanja finoće vlakana došli do važnih zaključaka o formiranju strukture u polimernoj strujnici u vazдушnom sloju i taložnoj kupki. Oni su utvrdili da je dvojno prelamanje nekoagulisanog vlakna u vazдушnom sloju proporcionalno naponu vlakna i dostiže asimptotski limit pri ulazu u taložnu

kupku. Takođe su utvrdili da se orijentacija lanaca dešava uglavnom u vazдушnom sloju, a da se ove visokoorijentisane strukture fiksiraju ulaskom u vodenu taložnu kupku. Na ovom stepenu koagulacije, orijentisani lanci međusobno reaguju i kristališu.

Mada je neosušena regenerisana celuloza već kristalna, sušenje uzrokuje dalji porast dvojnog prelamanja, ne samo zbog skupljanja (smanjenja mase zbog sušenja), već u određenom stepenu i zbog dalje kristalizacije. Istraživanja strukture takođe pokazuju, da je nadmolekulski raspored u istaloženim, neosušenim vlaknima relativno nesavršen u poređenju sa kondicioniranim regenerisanim vlaknima. Istraživanja na tako istaloženim liocel vlaknima pokazuju da u ovom prvom stepenu formiranja vlakna još ne egzistiraju trodimenzionalni kristaliti celuloze II. Tačnije, utvrđeni su dvodimenzionalni sređeni regioni sa rastojanjem d_{110} značajno većim u odnosu na celulozu II i mnogo neravnomjerniji [136].

Schurz [137] je prvi diskutovao bočno grupisanje celuloznih lanaca u vezi sa istraživanjima relacija struktura-svojstva za liocel vlakna i nagovijestio njihov značaj za svojstva fibrilisanja. Takođe su izračunate približne dimenzije ovih nakupina (grupa) molekula i utvrđene najveće poprečne dimenzije (okomito na smjer vlakna) vrijednosti oko 15 nm za neosušena i do 26 nm za osušena vlakna. Na osnovu pretpostavke da u liocel vlaknima postoje relativno dugi fibrilarni kristaliti (elementarni fibrili) sa poprečnim dimenzijama oko 4 nm, može se zaključiti da se ovi fibrilarni kristaliti pojavljuju, u velikom stepenu, u nakupinama molekula ("clustered form"). Prilikom sušenja rastu poprečne strukturne dimenzije fibrila, odnosno povećavaju se asocijati elementarnih fibrila.

Usljed nesavršenosti rasporeda neosušenih vlakana, faza sušenja u procesu formiranja vlakna dobija posebnu važnost. Veoma važan rezultat sinhrotonskih istraživanja je da se sušenjem, posebno povećava orijentacija (110) ravni. To se ne može pripisati primijenjenom naponu, budući da se i prilikom sušenja bez opterećenja (slobodno skupljanje) pojavljuje ovaj efekat. Spontano poboljšanje u orijentaciji neopterećenih vlakana, uzrokovano sušenjem, izgledalo je nevjerovatno. Jedno od objašnjenja koje se slaže sa eksperimentalnim rezultatima je, da je veliki procenat lanaca u nekristalnim regionima visoko orijentisan i nemaju mogućnosti relaksacije tokom sušenja, već oni kristališu u orijentisanom stanju tako da i orijentacija osušenih vlakana pokazuje veće vrijednosti.

Na osnovu prethodno iznesenog može se tvrditi da su način ispredanja, formiranje strukture i poboljšanje svojstava zavisni od stanja koncentrovanih rastvora, kao i stepena orijentacije nastale u polimernoj strujnici i njene promjene u toku oblikovanja, hlađenja i fiksiranja.

2.4.2. Parametri ispredanja

Na osnovu različitih procesa ispredanja dobro je poznato da polimerna strujnica i nit koja se formira nisu u ravnotežnim stanjima već podliježu kontinuiranim promjenama tokom procesa ispredanja, u fazama oblikovanja, hlađenja, relaksacije, koagulacije i sušenja, pri čemu su koagulacija i sušenje povezani sa prenosom mase.

Uticaj fizičkih parametara procesa na strukturu i svojstva liocel vlakana istraživan je u nekoliko članaka pomoću različitih metoda. Za formiranje vlakana važni su sledeći parametri: stanje čestica u rastvoru, sastav rastvora za ispredanje, odnos dužine i prečnika otvora za ispredanje (l/d omjer), dužina vazdušnog sloja, brzina ispredanja, napetost kod namotavanja, omjer istezanja, temperatura i vlažnost.

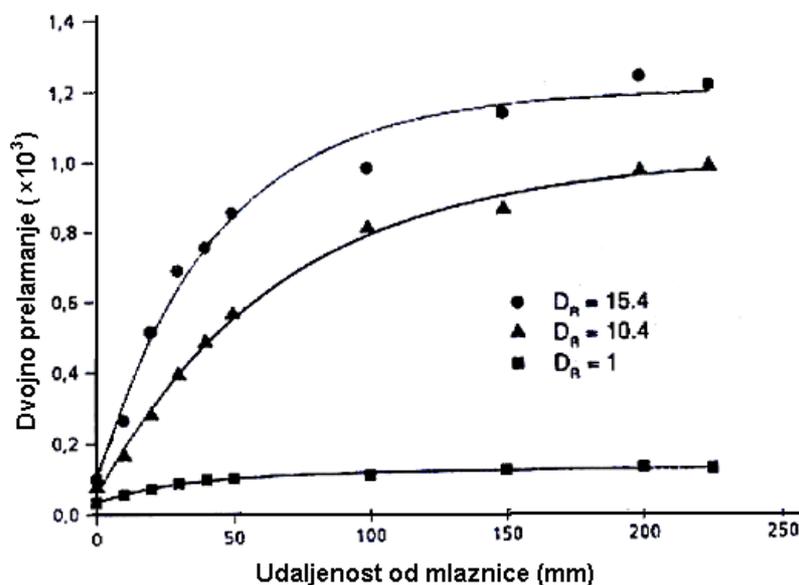
Postoji dobra korelacija između povoljnog stanja čestica u rastvoru (mala polidisperznost, homogen rastvor) i sposobnosti oblikovanja rastvora za ispredanje (istezljivost i maksimalna brzina ispredanja).

Prema Michels-u [121] rastvori celuloza-NMMO ne pokazuju znakove postojanja agregata poprečno umreženih vodonikovim vezama i imaju odličnu istezljivost koja omogućava

ispredanje finih titara velikim brzinama uz dobra mehanička svojstva ukoliko je kod istežanja primijenjen odgovarajući napon.

Loubinoux [110] i saradnici su već 1987.g. utvrdili za 15% rastvor celuloza-NMMO, da se moduli vlakna povećavaju a naprezanje pri prekidu smanjuje sa povećanjem omjera istežanja. Mortimer i saradnici [129, 130, 138, 139] su studirali uticaj: dužine vadašnog sloja, temperature, brzine ispredanja, prečnika dizne, omjera istežanja, vlažnosti i sadržaja vode rastvora za ispredanje na formiranje strukture. Utvrdili su da se oblik vlakna u vazдушnom sloju ne mijenja sa varijacijama omjera istežanja. Poprečni presjek vlakna je obrnuto proporcionalan brzini. Smanjenjem prečnika vlakna (ispredajuće niti) u vazдушnom sloju, napon raste i uzrokuje orijentaciju lanaca i porast dvojnog prelamanja. Mjerenja temperature na pojedinim mjestima na površini i prečnika ispredajuće niti pokazuju da viskoznost rastvora za ispredanje raste eksponencijalno sa rastojanjem od otvora na mlaznici. U odnosu prema brzini hlađenja ispredajuće niti utvrđeno je da je profil istežanja vlakna u vazдушnom sloju kontrolisan sa brzinom zapreminskog toka. To takođe vrijedi za variranje brzina ispredanja i prečnika otvora pri konstantnom omjeru namotavanja. Slika 2.18. prikazuje dvojno prelamanje kao mjeru orijentacije molekula u filamentu u vazдушnom sloju u zavisnosti od rastojanja od mlaznice i za različite omjere istežanja [130].

Iz nelinearne relacije između dvojnog prelamanja i brzine kod visokih omjera namotavanja, autori su izveli zaključak o klizanju celuloznih lanaca. Maksimalni moduli i vrijednosti dvojnog prelamanja su utvrđeni za omjer istežanja 6 i prečnik otvora 100 μm . Zaključeno je da relativno nizak omjer namotavanja garantuje dovoljno visoku orijentaciju lanaca u cilju dobijanja visoko orijentisanih vlakana. Slične rezultate vezano za omjer istežanja dobili su i Coulsey i Smith [135].



Slika 2.18. Promjene dvojnog prelamanja filameta u vazдушnom sloju kao funkcija udaljenosti od mlaznice pri različitim omjerima istežanja [82]

Karakteristika NMMO procesa je da kristaliničnost vlakana ne zavisi od omjera istežanja [132, 140]. Samo za vrlo male omjere istežanja (oko 1), primijećen je porast stepena kristaliničnosti, dok je opšta orijentacija niska i povećava se jedino u toku namotavanja. Dinamička ispitivanja ispredajuće niti pokazuju da profil napona dostiže maksimalne vrijednosti za mala rastojanja od otvora (6 mm) i kratka vremena. Zavisno o prečniku ispredajuće niti, vlakno se brzo hladi do temperature okoline i podužna viskoznost pokazuje strm porast nakon malog rastojanja od otvora mlaznice. Smanjenjem temperature i u prisustvu jakog podužnog toka postiže se stanje u ispredajućoj niti u kome viskoznost raste, trenje lanaca rastvarača povećava,

termička kretanja redukuju i lanci počinju da reaguju prema toku, odnosno počinju da se orijentišu.

Dužina vazdušnog sloja, kao i vlaga utiču na jačinu vlakana [129]. Smanjenjem dužine vazdušnog sloja (od 250 do 20 mm) smanjuje se i jačina. Mortimer i Peguy [138] su demonstrirali da se pod uslovima hladnog i suvog vazdušnog sloja fibrilisanje vlakana značajno povećava. Suprotno tome, fibrilisanje je nisko pri toploj i vlažnoj atmosferi i kratkom vazdušnom sloju i praktično nestaje za dug vazdušni sloj. Produženo zadržavanje ispredajuće niti u vazdušnom sloju (male brzine ispredanja), smanjuje fibrilisanje. Uzroci su vidljivi u promjeni u naponu i kasnijem fiksiranju koagulacijom. Za kratke vazdušne slojeve, visoki omjeri istezanja rezultuju u oštrom porastu fibrilisanja, dok se manjim omjerima istezanja mogu dobiti vlakna velike jačine i malog stepena fibrilisanja. Za duge vazdušne slojeve i omjere istezanja do 10, mogu se ispresti vlakna sa vrlo dobrim mehaničkim svojstvima i malim stepenom fibrilisanja.

Pokazano je, da se smanjenjem koncentracije celuloze u rastvoru za ispredanje (od 15 do 10%,mas.) slabe mehanička svojstva i smanjuje fibrilisanje. To je objašnjeno nižom elastičnošću i kraćim vremenima relaksacije razrijeđenijih rastvora, što omogućava vlaknu da se donekle relaksira prije ulaska u kupku za ispredanje [76]. Smanjenje sadržaja vode (od 12,3 do 7,8%,mas.) u rastvoru za ispredanje (15%,mas. celuloze) skupa sa kratkim vazdušnim slojem (20 mm) povećava orijentaciju, poboljšava jačinu, ali isto tako povećava fibrilisanje. To je vjerovatno izazvano povećanjem viskoznosti (dvojno prelamanje) tokom procesa ispredanja.

Mortimer i Peguy [129] su pokazali da za duge vazdušne slojeve, brzina ispredajuće niti polimera ima dovoljno vremena da se stabilizuje za praktično primijenjene veličine otvora, u suprotnosti sa rezultatima za kratke vazdušne slojeve. Kondicioniranje vazdušnog sloja vrši uticaj i na bubrenje ekstrudata. Značajno smanjenje se ostvaruje hladnim i suvim vazduhom. Za otvor prečnika 100 μm , pojavljuje se klizanje lanaca u toku namotavanja nezavisno o dužini vazdušnog sloja. Taj efekat se gubi za otvor 300 μm . Bubrenje ekstrudata je izraženije za veće prečnike otvora. Pokazano je da postoji rezonantno namotavanje za omjer istezanja 10,4 i vazdušni sloj 10 mm. Povećanje omjera istezanja dovodi do redukcije rezonantne frekvencije. Rezonancija se gubi sa povećanjem dužine vazdušnog sloja i sa promjenama u hlađenju vlakana. Kondicioniranje vazdušnog sloja (dugog ili kratkog) s hladnim i suvim vazduhom rezultuje u povećanoj orijentaciji, vjerovatno zbog visokih napona u ohlađenoj strujnici. Kondicioniranjem dugog vazdušnog sloja toplim i vlažnim vazduhom, dvojno prelamanje (orijentacija) ponovo pada nakon dostignutog maksimuma. Apsorpcijom vode, viskoznost rastvora se smanjuje uzrokujući relaksaciju i redukciju jačine.

Mortimer i Peguy [130] su došli do rezultata da na hlađenje ispredajuće niti djeluju dva istovremena procesa, isparavanje vode i razmjena toplote s okolinom. Oni su utvrdili, s obzirom na uticaj uslova vazdušnog sloja na jačinu vlakana, da se vlakna najvećih jačina mogu ispresti korištenjem ili dugog i suvog ili kratkog i vlažnog vazdušnog sloja. Uprkos velikom uticaju na svojstva, uslovi vazdušnog sloja imaju samo umjeren uticaj na strukturu (dvojno prelamanje).

Firgo i saradnici [141] su pokazali da se pomoću određenih parametara ispredanja (minimalno namotavanje, maksimalna vlažnost u vazdušnom sloju, maksimalna dužina vazdušnog sloja, maksimalna koncentracija modifikatora) mogu ispresti vlakna sa smanjenom skonošću fibrilisanju, kao i dodavanjem gasovitog metanola u vazdušni sloj.

Formiranje vlakana uz niske stepene istezanja, kod kojih preovladava orijentacija lanaca nastala u toku ispredanja (u kanalu) i smanjenje napona namotavanja omogućava, prema Michels-u i saradnicima [142] ispredanje celuloznih vlakana s dobrim mehaničkim svojstvima i pri većim brzinama ispredanja. Napon vlakana je odlučujući parametar za kontrolu formiranja vlakana. Maron i saradnici [143] su dobili dobra tekstilna svojstva vlakana (jačina u petlji, prekidno izduženje) za omjere istezanja manje od 3 i niže temperature ispredanja kod brzina namotavanja 50 m/min i veće napone smicanja u toku ispredanja. Utvrđeno je da se porastom omjera dužine otvora prema prečniku u području od 10 do 40 orijentacija početnih mokrih vlakana povećava. Uticaj dužine vazdušnog sloja na orijentaciju vlakana je mali u rasponu 6-11

mm dužine, međutim, kod većih dužina dolazi do smanjenja orijentacije izazvanog relaksacionim efektima koji se pojavljuju prije fiksiranja visokoorijentisanog rastvora u kupki. Uz nepromijenjene druge uslove ispredanja, brzina namotavanja je varirana između 10 i 60 m/min. Kako je i očekivano, orijentacija vlakana je niska za male brzine namotavanja, povećava se s povećanjem brzine i konačno se zadržava na istom nivou.

Svi ovi rezultati potvrđuju da se varijacijom odgovarajućih parametara ispredanja može značajno uticati na strukturu i svojstva vlakana proizvedenih po NMMO postupku.

2.4.3. Taloženje i naknadni tretmani

Ulaskom ohlađenih i više ili manje orijentisanih strujnica u taložni medijum celulozni lanci su desolvatovani i vrlo brzo slijedi fazna separacija putem razmjene rastvarač-nerastvarač, a zatim se koagulacijom formiraju regenerisana celulozna vlakna.

Za taloženje celuloze iz rastvora, nerastvarač mora imati dva svojstva, mora biti rastvarač za NMMO i nerastvarač za celulozu. Generalno, u NMMO postupku se upotrebljavaju voda ili vodeni NMMO rastvori. Polarne tečnosti, kao što su voda, alkoholi u alifatskoj homolognoj seriji od metanola do heksanola, DMSO i druge su veoma pogodni za zamjenu NMMO. Romanov i saradnici [144] su opisali taloženje izopropanolom u NMMO postupku za poboljšanje prekidnog izduženja.

Vlakna u obliku gela podliježu taloženju, sadržaj celuloze i vode se brzo povećava dok se nivo NMMO saglasno tome smanjuje. Temperatura kupke, koncentracija celuloze i prečnik vlakna (ili debljina filma) utiču na taloženje i kinetiku zamjene i strukturu. Dubé i Blackwell [128] su utvrdili da je za jednaka vremena taloženja, koncentracija celuloze veća za niže temperature kupke i zbog toga slabijih brzina zamjene. Za ispredajuću nit prečnika manjeg od 45 μm , koncentracija NMMO u vlaknu nakon 1 s je manja od 5%,mas.

Neka istraživanja [145, 146] su vezana za proces taloženja u vodi i alkoholima i uvođenje dvostepenog taloženja (heksanol-voda) za dobijanje struktura omotač-jezgro u cilju varijacije strukture i svojstava.

Taloženje, sušenje i naknadni tretmani imaju veliki uticaj na morfologiju i kristalnu strukturu celuloze. Dubé i Blackwell [128] su pokazali da priroda medija za taloženje utiče na kristaliničnost. Vodom se postiže veća kristaliničnost nego alkoholom, a i više temperature kupke, takođe, utiču na povećanje kristaliničnosti. Ako je kristaliničnost ispredenih vlakana niska, tretman u vreloj vodi može uzrokovati formiranje kristalne faze celuloze IV koja se pojavljuje u mješavini s celulozom II. Vrlo brzo taloženje s vodom može značajno povećati molekulsku orijentaciju i kristaliničnost. Pri taloženju metanolom, kristaliničnost se povećava za anizotropne (orijentisane) rastvore, međutim, dostižan stepen kristaliničnosti je manji nego za vodu. Vrlo niske temperature kupke i voda kao taložni medijum povećavaju jačinu vlakana i prekidne karakteristike [138].

Aditivi u taložnoj kupki, kao što su površinski aktivne materije [147], mogu mijenjati strukturu i svojstva vlakana. Dvostepeno taloženje se može primijeniti za dobijanje različitih struktura u unutrašnjosti (jezgro) i vanjskom sloju (omotač) s ciljem modifikovanja i poboljšavanja svojstva vlakana [148]. Pranje vlakana uz kontrolu pH ($\text{pH} > 8,5$) može redukovati tendenciju ka fibrilisanju. Nakon pranja i nesusena i osušena vlakna mogu biti tretirana sa sredstvima za bubrenje (NMMO, NaOH, ZnCl_2 , DMSO i drugim) ili sredstvima za poprečno povezivanje lanaca u cilju dobijanja vlakana specijalnih svojstava. Različite komponente koje sadrže mono i bifunkcionalne hidroksilne grupe [141] i reaktivna bojila [149] su upotrebljavane za poprečno povezivanje da bi se izbjeglo ili bar umanjilo fibrilisanje. Parcijalno poprečno povezivanje između celuloznih strukturnih jedinica s kovalentnim i vodonikovim vezama dovodi do bolje otpornosti na abraziju u mokrom stanju, koja je uzrokovana smanjenom kristaliničnošću i nadmolekulskim poretkom u vlaknastom materijalu.

Uslovi sušenja neosušenog celuloznog materijala mogu takođe uticati na kristaliničnost. Taloženje u metanolu i kasnije sušenje daju, za izotropne celulozne NMMO rastvore, uglavnom amorfnu celulozu. Ako je, međutim, zamjena rastvarača, voda umjesto metanola, provedena prije sušenja, dobija se celuloza s povećanom kristaliničnošću. Vazdušno sušenje nakon taloženja u vodi može indukovati kristalizaciju ako materijal još nije iskristalisao. Taloženje metanolom djeluje mnogo sličnije procesu gašenja (kalenja), proizvodeći staklasto stanje s malom kristaliničnošću. Kasnija apsorpcija vode, međutim, povećava mobilnost lanaca dozvoljavajući molekulama da se pregrupušu u kristalno stanje. Naknadni tretmani istaloženih celuloznih uzoraka sa toplom vodom i vodenim rastvorima NaOH [128] dali su značajan porast kristaliničnosti i veće fibrilarne širine.

Polazeći od činjenice da je nadmolekulska struktura istaloženih, neosušenih vlakana još uvijek nedovršena, faza sušenja predstavlja važnu dodatnu mogućnost uticaja na strukturu i svojstva finalnih vlakana. Sistematska istraživanja formiranja strukture tokom sušenja izvela je grupa istraživača [136] u HASYLAB, Hamburg korištenjem sinhrotronske radijacije o čemu će biti riječi u poglavlju 2.4.4.

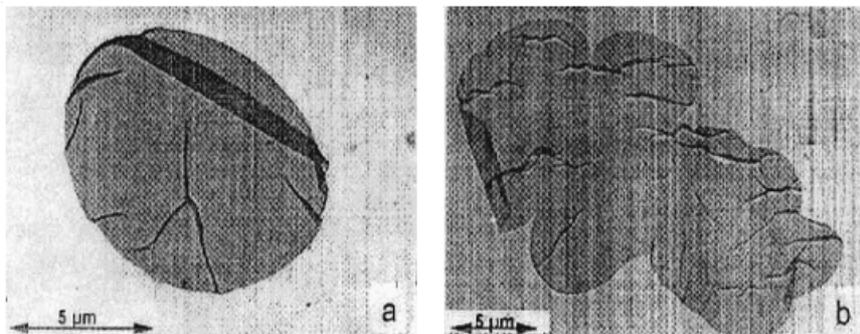
2.4.4. Struktura i svojstva liocel vlakana

Generalno, oblikovanje celuloze iz NMMO rastvora otvorilo je nove mogućnosti za proizvodnju celuloznih vlakana, filmova, membrana, spužvi i drugih proizvoda čija struktura i svojstva se razlikuju od onih koja imaju konvencionalni proizvodi. Razvoj regenerisanih celuloznih materijala sa specificiranim profilom svojstava zahtijeva poznavanje i primjenu relacija u lancu formiranje strukture-struktura-svojstva [82].

2.4.4.1. Struktura liocel vlakana

U poređenju sa viskozним vlaknima koja su još uvijek dominantna među regenerisanim celuloznim vlaknima, prva generacija vlakana liocel tipa pokazuje značajne razlike u strukturi i svojstvima, što je prikazano u nekoliko članaka [132, 133, 137, 145]. Termin prva generacija liocel tipa vlakana se koristi za vlakna istaložena u vodi bez specijalnih tretmana, kao npr. protiv fibrilisanja pored ostalih. Strukturna istraživanja su provedena uglavnom metodama difrakcije X-zraka, mjerenjima dvojnog prelamanja i elektronskom mikroskopijom [150].

Liocel vlakna imaju kružni poprečni presjek koji se značajno razlikuje od oblika poprečnog presjeka tekstilnih viskoznih vlakana, slika 2.19. Elektronskom mikroskopijom je utvrđeno, da se morfologija ova dva tipa vlakana značajno razlikuje. Liocel vlakna pokazuju zbijenu strukturu, uporedo s kojom egzistiraju male fino distribuirane šupljine dimenzija od 5 do 100 nm. Struktura je uniformna po cijelom poprečnom presjeku, izuzev malog graničnog sloja velike gustine. Suprotno tome, tekstilna viskozna vlakna imaju strukturu omotač-jezgro sa većim šupljinama (oko 25-150 nm) u jezgri i zbijenim slojem omotača debljine oko 1,5-2,5 μm sa porama 5-25 nm.



Slika 2.19. Morfologija poprečnog presjeka: a) liocel vlakana, b) viskoznih vlakana [82]

Difrakcijom X-zraka je utvrđeno, da je stepen kristaliničnosti za liocel vlakna istaložena u vodi veći a kristaliti su tanji i duži u odnosu na viskozna vlakna, tabela 2.2. [151].

Tabela 2.2. Nadmolekulska struktura viskoznih i liocel vlakana [151]

Uzorak	Kristaliničnost (%)	Parametar nesređenosti (10^{-2}nm^2)	Dimenzije kristalita (nm)	
			$D_{(110)}$	$D_{(004)}$
Enka viskoza	27	1,58	5,4	11,4
Liocel istaložen u vodi	42	1,75	4,2	14,3

Ovi rezultati su potvrđeni elektronskom mikroskopijom. Kristaliti liocel vlakana su duži i tanji (širina: 3,5-5,5 nm; dužina: 15-45 nm) u odnosu na viskozna vlakna (širina: 5-11 nm; dužina: 11-25 nm) [150].

Istraživanja sa sinhrotronskom radijacijom na morfološkom nivou su pokazala poprečne (okomito na smjer vlakna) strukturne dimenzije 15 nm za mokra i 26 nm za suva vlakna [136]. Uzimajući u obzir poprečne dimenzije kristalita u celuloznim vlaknima koje iznose 3-6 nm, slijedi da su elementarni fibrili u ovim vlaknima u velikoj mjeri grupisani (zbijeni). Proces sušenja uzrokuje kolaps vlakana, tako da se poprečne strukturne dimenzije povećavaju, odnosno dodatno se elementarni fibrili sjedinjuju sa već postojećim snopovima. U suvom stanju, nakupine mogu sadržavati maksimalno 30 elementarnih fibrila, pretpostavljajući srednji poprečni presjek kristalita od oko 17 nm^2 kako je dobijeno analizom širine WAXS pikova. U suprotnosti sa viskozom, poprečni presjek kristalita liocel vlakana je manje asimetričan, odnosno više kružni. To je očigledno povezano sa činjenicom da kod ispitivanja X-zracima, liocel vlakna ne pokazuju tzv. efekat lista kod orijentacije kristala, koji je tipičan za viskozna vlakana.

Dok su orijentacija kristalnih područja f_c liocel vlakana i različitih tipova vlakana na komparativno visokom nivou, utvrđene su značajne razlike za ukupnu orijentaciju f_i i orijentaciju amorfnihih segmenata lanaca f_a . Očigledno, tekstilna svojstva viskoze je moguće kontrolisati u širokom rasponu promjenama orijentacije amorfnihih područja, dok je to vrlo teško kod liocel vlakana. Strukturne karakteristike viskoznih i liocel vlakana su prikazane u tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Poređenja strukture viskoznih i liocel vlakana [145]

Strukturna poređenja	Viskoza (normalna)	↔	Liocel vlakna (prve generacije)
Oblik poprečnog presjeka	lobalan		kružni/ovalan
Morfologija poprečnog presjeka	omotač/jezgro		homogen, zgusnut
Kristaliničnost	varijabilna		visoka
Dužina kristala	manja	↔	veća
Širina kristala	veća	↔	manja
Orijentacija kristalita	visoka (lamela efekat)		visoka
Orijentacija amorfnihih područja	varijabilna		visoka

Svojstva prve generacije liocel vlakana kao što su visoka kristaliničnost, dugi i tanki kristaliti i visoka orijentisanost amorfnihih područja sprečavaju bočno formiranje resa celuloznih lanaca, čime se objašnjava efekat fibrilisanja. Takođe, zbog ovakvih strukturnih svojstva ova vlakna imaju visoke module i malo izduženje pri prekidu.

2.4.4.2. Svojstva liocel vlakana

Razvoj NMMO postupka doveo je do celuloznih vlakana različitih od viskoznih i bakaramonijačnih ne samo u pogledu strukture, već i njihovih tekstilnih svojstava koja su na

značajno višem nivou. Pomoću NMMO postupka moguće je proizvesti serije različitih tipova vlakana za različita područja upotrebe. Danas se liocel vlakna proizvode i kao kratka štapel vlakna i kao filamentne pređe. Vrijedna svojstva ovih vlakana su njihov specifičan opip i sjaj, a takođe i istaknuta svojstva za dalje procesuiranje.

Krive naprezanje-istežanje liocel tipa vlakana, generalno, leže iznad onih za konvencionalnu tekstilnu viskozu i dostužu ih samo neki tehnički tipovi viskoznih vlakana. Zahvaljujući vrlo visokoj jačini liocel vlakana, moguće je ispusti vrlo fine pojedinačne filamente, finoće <1 dtex, čija je jačina sasvim zadovoljavajuća za dalje procesuiranje i finalnu upotrebu. Na ovaj način se mogu proizvesti vrlo lagani tekstilni proizvodi. Potrebno je istaći sljedeća važna svojstva prve generacije liocel tipa vlakana u poređenju sa konvencionalnim celuloznim vlaknima:

- značajno veća jačina u suvom i mokrom,
- manje istežanje pri prekidu u mokrom i suvom,
- viši moduli u mokrom i suvom,
- veća jačina u čvoru i petlji,
- sasvim nov opip,
- visoka fibrilacija (posebno u mokrom stanju).

U tabeli 2.4. dat je pregled važnijih svojstava osnovnih tipova regenerisanih celuloznih vlakana, uključujući pamuk kao najvažnije prirodno celulozno vlakno.

Tabela 2.4. Poređenje svojstava celuloznih vlakana [152]

Generičko ime	Pamuk	Lyocell	Polinozna	HWM	Viskoza	Kupro
Skraćenica prema BISFA		CLY	CMD	CMD	CV	CUP
Stepen fibrilacije (0=min, 6=max)	2	4-6	3	1	1	2-3
Prekidna jačina (cN/tex)						
Suvo	22	42	38	35	22	20
Mokro	28	36	30	20	12	10
Omjer jačine (mokro/suvo)	~1,25	~0,85	~0,70	~0,60	0,55	0,50
Zadržavanje vode (%)	50	65	55-70	75	90-100	100-120
Srednji stepen polimerizacije (SP)	1600-2000 bijeljen	~600	~500	~400	~300	~500

Povećana krutost i lomljivost, a otuda i sklonost fibrilisanju predstavljaju nedostatak za liocel vlakna. Urađeni su mnogobrojni pokušaji za prevazilaženje ovog problema. Iako su još uvijek prisutne određene poteškoće kod završnih obrada i daljeg procesuiranja izazvane fibrilacijom, ovo svojstvo otvara potpuno nove mogućnosti varijacije opipa i površinskih obrada, kao što su tretmani enzimima ili valjanjem, s ciljem dobijanja super mekih, voluminoznih vlakana i efekata opipa breskvine kore [152, 109].

Poseban značaj za finalna mehanička svojstva ima orijentacija nekristalnih područja [153]. U viskoznom postupku, ona se može varirati u širokom rasponu, dok je za vlakna liocel tipa orijentacija nekristalnih segmenata još uvijek visoka. Visina aksijalnih smicajnih modula, kao mjera za svojstvo fibrilisanja, je povezana sa smanjenjem aksijalne orijentacije (povećanjem poprečne orijentacije) nekristalnih segmenata lanca, kao što su pokazali i proračuni. Važnost bočnog grupisanja kristalita/fibrila u vezi sa prethodnim pretpostavio je već Schurz [137]. SAXS istraživanja na liocel vlaknima pokazala su poprečne dimenzije mikrofibrila od oko 25 nm u poređenju sa SEM istraživanjima površina prekida vlakana [150] koja su dala dimenzije mikrofibrila od 25-50 nm.

Varijacijama uslova NMMO postupka pokušalo se uticati i optimizirati parametre tekstilnih i tehničkih vlakana proizvedenih pod standardnim uslovima. Razmatrani su uticaj koncentracije celuloze u rastvoru za ispredanje, geometrija dizne za ispredanje, skupljanje prilikom sušenja, kao i uticaj aditiva [94]. Povećanjem koncentracije celuloze od 7,5 do 10%, mas. povećava se i jačina vlakna. Slično tome, jačina i tvrdoća vlakana se povećavaju sa povećanjem smicanja u kanalu. Skupljanje u toku sušenja dovodi do povećanja istezanja kod prekida i redukcije modula. Aditivi, kao napr. DMSO, vrlo malo smanjuju jačinu, ali značajno redukuju module, tako da se mogu proizvesti mnogo fleksibilnija vlakna. Međutim, Chanzy i saradnici [131] su utvrdili da dodavanje NH_4Cl udvostručuje jačinu i module što je vjerovatno posljedica povećanog udruživanja molekula rastvarača. Na fibrilisanje može uticati: tip pulpe [141], koncentracija pulpe [129], dodavanje modifikatora u rastvor za ispredanje [129, 131, 141], kao i način pripreme rastvora za ispredanje.

2.4.4.3. Efekti sušenja i naknadnih tretmana na strukturu

Sušenje, kao finalna faza u formiranju vlakana i naknadni tretmani predstavljaju dodatnu mogućnost za modifikovanje strukture i svojstva liocel vlakana. WAXS mjerenja na pojedinim mjestima na pokretnom vlaknu nakon taloženja pokazuju loše ekvatorijalne krive rasipanja sa samo jednom širokom refleksijom (110)/(020) rešetke ravni oko 20° u 2θ [82]. Tipičan pik za celulozu II na približno 12° je vrlo slab. Iz toga se može zaključiti da proces uređenja nadmolekulske strukture u neosušenim vlaknima nije završen, odnosno (110) rešetke ravni su formirane ali se ne mogu registrovati u trećoj dimenziji u ovakvom, mokrom stanju. I pored trodimenzionalne nesređenosti neosušenih vlakana uočeno je povećanje orijentacije sa povećanjem brzine namotavanja. Provedena su ispitivanja variranjem uslova sušenja uz primjenu napona, kao i sa naknadnim alkalnim tretmanom. I mokra i suva vlakna pokazuju povećanje orijentacije sa povećanjem opterećenja pri čemu je to povećanje izrazitije za suva vlakna. Orijetacija je značajno niža kod uzoraka kod kojih je proveden naknadni tretman sa alkoholno-vodenim rastvorom NaOH. Rezultati pokazuju da je dio segmenata lanca visoko orijentisan, ali nije potpuno kristalisao u mokrom stanju. U toku regularnog procesa nema mogućnosti za relaksaciju lanaca. Tako, kristalisanje visoko-orijentisanih molekula dovodi do povećanja izmjerene orijentacije X-zracima. Očigledno je da su procesi relaksacije indukovani alkalnim naknadnim tretmanima koji rezultuju u smanjenju orijentacije i kristaliničnosti i konačno u promjeni profila svojstava liocel vlakana.

Utvrđeno je da na početku sušenja pri nultom opterećenju grupe fibrila u početnom uzorku imaju prečnik 17 nm, koji se povećava u toku sušenja i dostiže vrijednost 25 nm za potpuno suva vlakna. Uzorci sušeni pri 30% opterećenja dali su vrlo slične rezultate (15 nm u mokrom stanju, 26 nm nakon sušenja). Uzimajući u obzir poprečne dimenzije kristalita od oko 4 nm (tabela 2.2.) slijedi da su elementarne fibrilarne jedinice (kristaliti) u velikoj mjeri zbijene i formiraju snopove prečnika 15-17 nm. Proces sušenja uzrokuje kolaps vlakana što je povezano sa povećanjem prečnika snopova zbog dodatno pripojenih kristalita. Na osnovu prečnika kristalita i prečnika snopova fibrila može se procijeniti broj oko 30 grupisanih kristalita za suva vlakna.

2.4.4.4. Efekat taloženja alkoholom na strukturu i svojstva

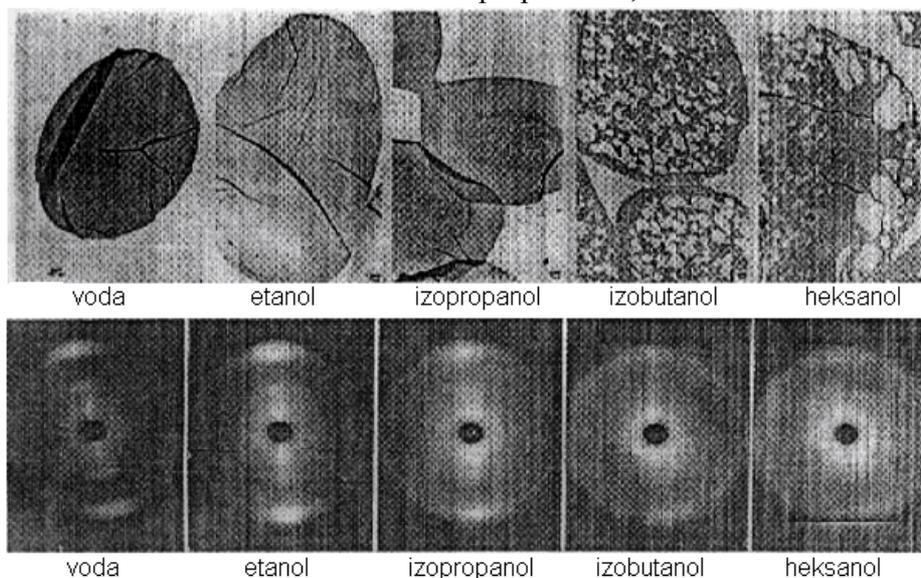
Za razvoj liocel vlakana sa poboljšanim tekstilnim svojstvima, manje kristaliničnosti i ukupne orijentacije lanaca uloženi su veliki naponi. Nastojalo se postići laganije, mekše taloženje upotrebom alkohola različitih molekulskih masa [145, 148]. Kao preduslov za koagulaciju, alkohol treba da se miješa sa rastvaračem NMMO-voda. Pokušaji ispredanja sa alkoholom kao taložnim medijem su bili uspješni do molekulske mase heksanola. U slučaju koagulacije heptanolom i heksanolom, neophodan je dvostepeni proces pranja uz korištenje izopropanola i vode.

Jednostepeno taloženje

Na slici 2.20. prikazani su TEM snimci poprečnog presjeka i dijagrami difrakcije X-zraka liocel vlakana istaloženih u različitim alkoholima i vodi.

Vlakna istaložena u vodi pokazuju strukturu gustih celuloznih mreža komplementarno s kojim egzistiraju male, fino distribuirane šupljine dimenzija od 10 do 100 nm. Struktura je uniformna po cijeloj površini poprečnog presjeka, izuzev malog graničnog sloja velike gustine.

Vlakna istaložena u etanolu ne razlikuju se značajno od vlakana istaloženih u vodi. Poprečni presjek im je ovalan i jednake gustine. Kao mala morfološka razlika, može se uočiti slabo smanjenje gustine mreža idući ka centru vlakana istaloženih u etanolu. Međutim, vidljive su značajne razlike kod vlakana istaloženih sa izopropanolom, izobutanolom i heksanolom.



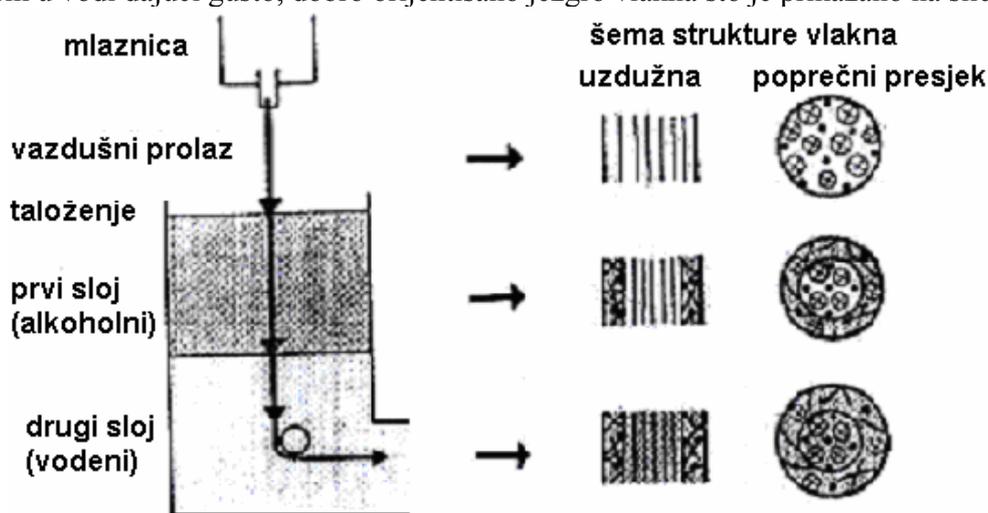
Slika 2.20. TEM snimci poprečnog presjeka i dijagrami difrakcije X-zraka Lyocell vlakna istaloženih u različitim medijima [82]

U poređenju sa vodom i etanolom kao taložnim medijem, izopropanol dovodi do uočljive strukture omotač-jezgro. U ovom slučaju struktura jezgra je manje kompaktna i sadrži pore do reda veličine mikrona. Mnogo gušće strukturirana spoljna zona sadrži manje pore oko 15-60 nm i obavijena je tankim slojem još veće gustine. U slučaju izobutanol, unutrašnjost vlakna je okarakterisana sa široko rastavljenim strukturama kompaktnih mreža i velikim porama prečnika do 300 nm. U odnosu na izopropanol, širina omotača je smanjena. Kod vlakana istaloženih u heksanolu, struktura je vrlo neuređena i nejednolika. Postoje šupljine sa prečnikom do veličine mikrona i mjestimično šupljine koje liče na radijalne kapilare, koje se mogu uočiti i kod drugih vlakana dobijenih taloženjem (viskoza, PAN). U svakom slučaju, tanak kontinuirani sloj formira omotač vlakna. Poređenjem fotografskih snimaka rasipanja X-zraka jasno je vidljivo da se povećanjem molekulske mase alkohola sredenost i orijentacija vlakana smanjuju. Vlakna istaložena u heksanolu pokazala su kristaliničnost oko 25% i tako nisku orijentaciju koja se ne može kvantitativno vrednovati. Kombinovanjem ispitivanja elektronskom mikroskopijom i difrakcijom X-zraka zaključeno je da kompaktna struktura, u pravilu, ima veću orijentaciju i veću sredenost kristala nego rastresite mrežaste strukture, koje se isto tako raspadaju u ekstremnom slučaju. Otpornost prema fibrilisanju vlakana, u zavisnosti od alkoholnog medija za taloženje, se povećava sa povećanjem molekulske mase monovalentnih alkohola, posebno u slučaju pentanola i heksanola. Na drugoj strani, prekidna svojstva kao što su moduli i prekidna jačina jako se smanjuju pri taloženju alkoholom, dok se prekidno izduženje povećava sa smanjenjem modula. Prekidna jačina mokrih i osušenih vlakana u slučaju taloženja pentanolom i heksanolom smanjuje se čak i do petine prekidne jačine vlakana istaloženih u vodi.

Može se zaključiti da se upotrebom alkoholnog medija za koagulaciju liocel vlakana variraju svojstva vlakana ka smanjenju fibrilisanja i povećanju izduženja pri prekidu, kombinovano sa velikom redukcijom prekidne jačine i modula kao štetnog efekta. Strukture omotač-jezgro koje su dobijene do sada, sa kompaktnijim spoljnim regionom i manje orijentisanim jezgrom ne odgovaraju ciljanim strukturama, koje bi bile okarakterisane dobro orijentisanim gustim jezgrom koje obezbeđuje jačinu i zaštitnim površinskim slojem koji smanjuje fibrilisanje. Za postizanje tog cilja izvedeno je dvostepeno taloženje vlakana alkoholom u vodenoj kupki.

Dvostepeno taloženje

U cilju postizanja selektivnih efekata alkohola na površinski sloj vlakana provedeno je dvostepeno taloženje liocel vlakana upotrebom prve kupke sa alkoholnim medijem, a zatim druge sa vodom. Za alkohole koji se ne miješaju sa vodom (pentanol i heksanol), ova dva medija se mogu pripremiti (u najjednostavnijem slučaju) kao dva sloja, jedan iznad drugog. Vlakna ispredena u gornjoj zoni, prolaze kroz vazdušni sloj i ulaze prvo u alkoholnu kupku, slika 2.21., gdje dolazi do meke koagulacije u spoljnom dijelu vlakna uz formiranje manje sredehkih struktura tipičnih za taloženje alkoholom. Na ovaj način polimerna strujnica je stabilizovana, odnosno molekule u unutrašnjosti vlakna ostaju visoko sredehke. Ove molekule se fiksiraju kasnijim tvrdim taloženjem u vodi dajući gusto, dobro orijentisano jezgro vlakna što je prikazano na slici 2.21.



Slika 2.21. Princip formiranja vlakana omotač-jezgro dvostepenim taloženjem rastvora celuloza-NMMO [82]

Elektronskom mikroskopijom je potvrđena željena struktura omotač-jezgro, sa gustim jezgrom koje daje jačinu i manje sredehkim spoljnim slojem koji sprečava fibrilaciju. Pri tome su osnovna mehanička svojstva (moduli, jačina) redukovana manje nego za taloženje samim alkoholom. Strukture omotača i jezgra se mogu mijenjati u određenom rasponu, variranjem sastava taložnih kupki. Debljina omotača je određena vremenom prolaza polimernog mlaza kroz prvu kupku, na što utiče brzina ispredanja i dužina prolaza kroz prvu kupku.

Može se zaključiti da dvostepeno taloženje predstavlja osnovnu mogućnost za proizvodnju željenih struktura omotač-jezgro kod liocel vlakana, omogućujući pri tome kontrolu profila svojstava i posebno sklonost fibrilisanju liocel vlakana u širokom rasponu.

Pri sagledavanju budućeg razvoja liocel vlakana razmišlja se i o vlaknima specijalnih svojstava. Karakteristično je da rastvori celuloze u NMMO pokazuju specifično ponašanje. S povećanjem koncentracije viskoznost rastvora se naglo povećava do određene granice, nakon čega s daljim povećanjem koncentracije naglo opada. Iznad te granične koncentracije rastvor celuloze poprima anizotropni karakter, što je vrlo zanimljivo za područje istraživanja i dobijanja vlakana posebnih svojstava. Sadašnji tipovi liocel vlakana dobijaju se ispredanjem rastvora koncentracija 10-14 %, koje pripadaju u izotropno područje [127].

3. OSOBENOSTI POSTUPKA DOBIJANJA HITZANSKIH VLAKANA

Naziv hitin (*engl.* chitin) potiče od grčke riječi hiton (*chiton*) koja znači ogrtač, oklop jer hitin služi kao zaštitni oklop za beskičmenjake. Hitin je 1811. godine otkrio francuski kemičar i farmaceut Henri Braconnot prilikom izučavanja gljiva. Nastavljajući njegova istraživanja, Rouget je 1859. godine pronašao hitozan, prisutan u prirodi kao komponenta ćelijskog zida nekih gljiva, kao što je *Mucor Rouxii* i *Zygomycetas*. Hitozan se u prirodi javlja u vrlo malim količinama i danas se uglavnom dobija industrijski alkalnim deacetilovanjem hitina.

Hitin je najrašireniji prirodni aminopolisaharid i drugi po raširenosti među polisaharidima, odmah poslije celuloze. Najviše ga ima u egzoskeletu ljuskara i insekata a u manjoj mjeri se sreće kod nižih biljaka. Nastaje biosintezom pri čemu se monomeri N-acetil-D-glukozamina međusobno povezuju u enzimatski katalisanoj reakciji. Njegova proizvodnja u prirodi je ogromna i procjenjuje se na oko 10^{11} tona godišnje. Iako je dugo vremena bio zanemaren, uglavnom zbog njegove ograničene reaktivnosti i preradivosti, procjenjuje se da će njegova upotreba uskoro dostići celulozu.

Hitin i njegov N-deacetilovani derivat hitozan su veoma interesantni ne samo zbog ogromnih neiskorištenih izvora već i kao novi funkcionalni materijali potencijalno velikih mogućnosti primjene u različitim područjima (medicina, prehrambena industrija, poljoprivreda, kozmetika, tekstilna industrija), zbog čega su obimna naučna istraživanja o hitinu i hitozanu sasvim opravdana. Prisustvo amino grupa u hitinu i hitozanu predstavlja veliku prednost jer omogućava karakteristične biološke funkcije i provođenje reakcija modifikovanja [5, 16, 154].

Hitin se uglavnom upotrebljava kao sirovina za proizvodnju hitin-deriviranih proizvoda kao što su hitozan, hitinski/hitozanski derivati, oligosaharidi i glukozamin. Povećanje broja korisnih proizvoda deriviranih od hitina utiče na stalno komercijalno proširenje i potvrđuje velika očekivanja vezana za ove proizvode. Procjena je da se oko 75% proizvedenog hitina upotrebljava za proizvode za dijetetsko-farmaceutske svrhe, gdje se bilježi stalni porast prodaje. Oko 65% proizvedenog hitina se prevodi u glukozamin, ~25% se prevodi u hitozan, ~9% se upotrebljava za proizvodnju oligosaharida a oko 1% se koristi za proizvodnju N-acetilglukozamina. Tabela 3.1. prikazuje procjenu svjetske proizvodnje hitin-deriviranih proizvoda i njihove tržišne cijene [155]. Na velike razlike u cijenama ne utiče samo kvalitet već i količina proizvoda na tržištu.

Tabela 3.1. Procjena globalne proizvodnje i tržišnih cijena hitin-deriviranih proizvoda zajedno sa potrošnjom hitina za njihovu proizvodnju [155]

Proizvod	Godišnja proizvodnja (t)	Potrošnja hitina (t)	Tržišna cijena (USD/kg)
Glukozamin	4500	9000	7-35
Hitozan	3000	4000	10-100 ^a
Oligosaharidi	500	1000	50-100 ^b
N-glukozamin	100	200	20-140 ^c

^aUltra čist/GMP (Good Manufacturing Practice - Quality System) proizvodi mogu imati cijene veće od 50.000 USD/kg.

^bUltra čisti i dobro okarakterisani proizvodi mogu imati cijene veće od 10.000 USD/kg.

^cHemijski proizvedeni 20 USD/kg, enzimatski proizvedeni 100-140 USD/kg.

U odnosu na sintetičke polimere koji se danas koriste u ogromnim količinama prirodni polimeri kao što su hitin, hitozan i njihovi derivati imaju izvrsna svojstva kao što su biokompatibilnost, biodegradabilnost, bioaktivnost, netoksičnost i dobra adsorpciona svojstva što ih svrstava među materijale budućnosti.

3.1. Struktura hitina i hitozana

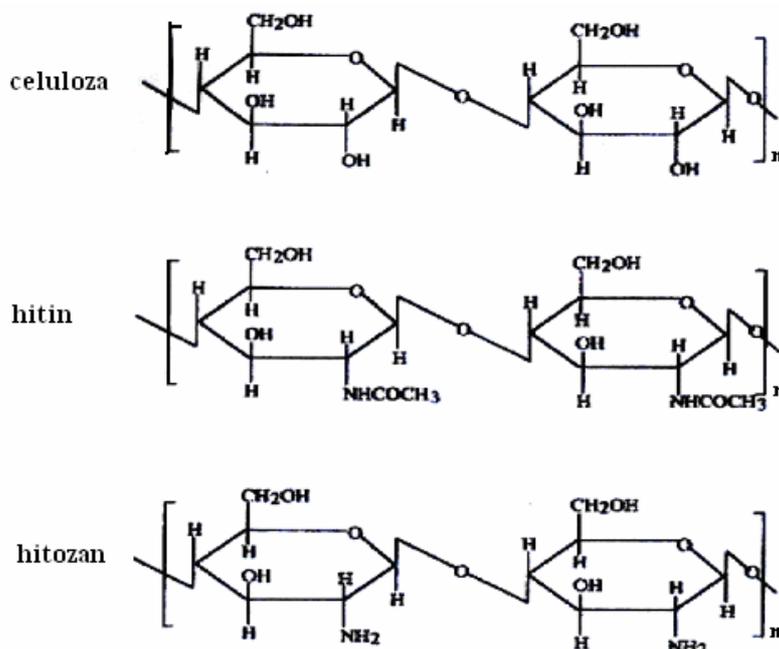
Hitin se u najvećem obimu pojavljuje u životinjskim organizmima kao sastavni dio oklopa morskih ljuskara i insekata. Manje ga ima u biljkama, gljivama i algama, dok u višim biljkama i višim životinjama nije prisutan. Danas se smatra da je pored njegove gradivne uloge i zaštite i davanja čvrstine organizmu, veoma bitna funkcija hitina da služi kao skladište ugljenih hidrata i azota. Uglavnom se pojavljuje u obliku asocijata sa proteinima, tako da ljuskari imaju dvoslojnu strukturu kutikule u obliku asocijata hitin-proteini sa čvrstom egzokutikulom nastalom polimerizacijom proteina sa polifenolima i miješanjem sa solima kalcijuma, karbonatima i fosfatima. Generalno, u oklopima rakova i školjki odakle se najviše dobija nalazi se 30-40% proteina, 30-50% kalcijum karbonata i kalcijum fosfata i 20-30% hitina, pri čemu ovi procenti variraju zavisno od biološkog izvora i sezone [154].

Hitin je linearni, visokomolekulski, kristalni polisaharid čije su osnovne jedinice 2-acetamido-2-deoksi-D-glukopiranoze međusobno povezane β -(1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama koje omogućavaju izduženu strukturu makromolekula sa jakim međumolekulskim vodoničnim vezama. Hitin je strukturno sličan celulozi i može se posmatrati kao celuloza kod koje je hidroksilna grupa na poziciji C-2 zamijenjena acetamidnom grupom. Iako je većina C-2 amino grupa u hitinu acetilovana, slobodne amino grupe su prisutne u određenoj mjeri i u nativnoj formi. Deacetilovanje se javlja i tokom izdvajanja hitina, korištenjem alkalnog tretmana za uklanjanje proteina. Uzorci hitina imaju različite stepene deacetilovanja, 0,05-0,15, zavisno od njihovog porijekla i načina izdvajanja. Za dobijanje hitina sa uniformnom strukturom ili potpuno N-acetilovanog hitina neophodno je selektivno N-acetilovanje slobodnih amino grupa.

Hitozan je N-deacetilovani derivat hitina, koji se dobija prevođenjem acetamidnih grupa u primarne amino grupe. Međutim, deacetilovanje hitina skoro nikad nije kompletno, tako da hitozan sadrži u određenoj mjeri i acetamidne grupe. Osnovna gradivna jedinica hitozana je 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoza, a među njima je uspostavljena β -(1 \rightarrow 4) glikozidna veza.

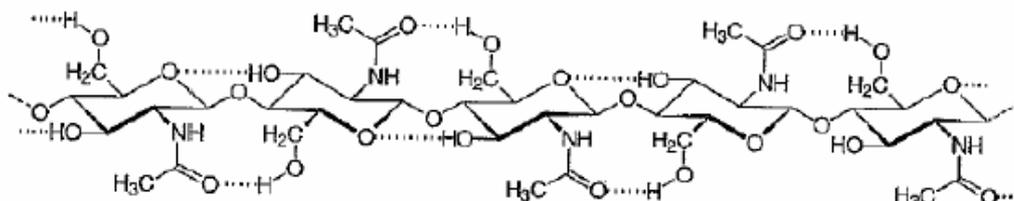
Hitin i hitozan nisu stehiometrijski jasno definisana jedinjenja. Pod imenom hitin podrazumijeva se poli-N-acetilglukozamin koji je vrlo malo deacetilovan, dok je hitozan isti proizvod deacetilovan u mnogo većem stepenu i rastvorljiv u razblaženoj sirćetnoj kiselini. Stepene deacetilovanja hitozana može mnogo da varira ali je generalno veći od 0,7.

Strukturne formule celuloze, hitina i hitozana su prikazane na slici 3.1.



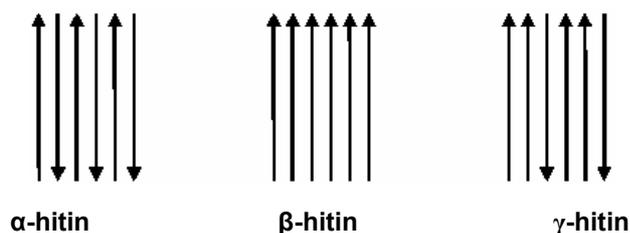
Slika 3.1. Strukturne formule celuloze, hitina i hitozana [16]

U kristalnoj strukturi hitina, molekularni lanci formiraju vodoničnim vezama ojačane slojeve vezane sa C=O i H-N grupama. Dodatno, svaka molekula ima intramolekulske vodonične veze između susjednih prstenova, tako što se karbonilna grupa veže za hidroksilnu grupu na poziciji C-6. Osim toga, javlja se i druga vodonična veza između OH grupe na poziciji C-3 i kiseonikovog atoma u susjednom prstenu, slično kao kod celuloze [155]. Ovakav sistem vodoničnih veza, prikazan na slici 3.2., povećava krutost makromolekula u hitinu.



Slika 3.2. Hemijska struktura hitina sa intramolekulskim vodoničnim vezama (isprekidana linija) između susjednih prstenova u hitinu [155]

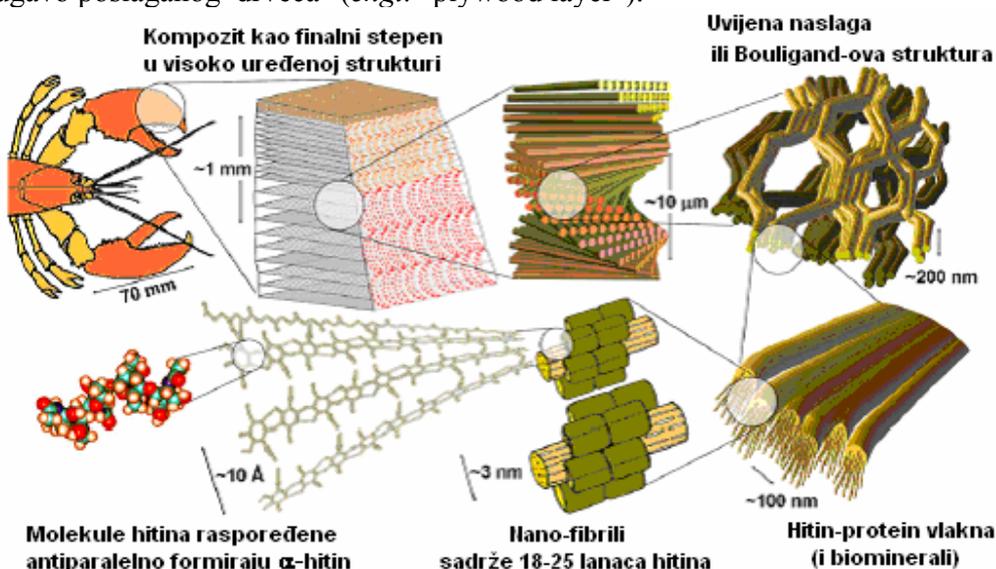
Nadmolekulska struktura hitina i hitozana je vrlo slična nadmolekulskej strukturi celuloze. Način pakovanja makromolekula u kristalnu rešetku je sličan kao kod celuloze, pa se i kod hitina, zavisno od rasporeda makromolekula unutar kristalnih područja javljaju tri kristalne forme: α -, β - i γ -hitin, kao što je prikazano na slici 3.3. Dok se celuloza javlja u prirodi samo kao celuloza I, hitin se u prirodi javlja u sva tri oblika, ponekad čak i u jednom te istom organizmu [16, 154, 155].



Slika 3.3. Raspored polimernih molekula u tri kristalne forme hitina [155]

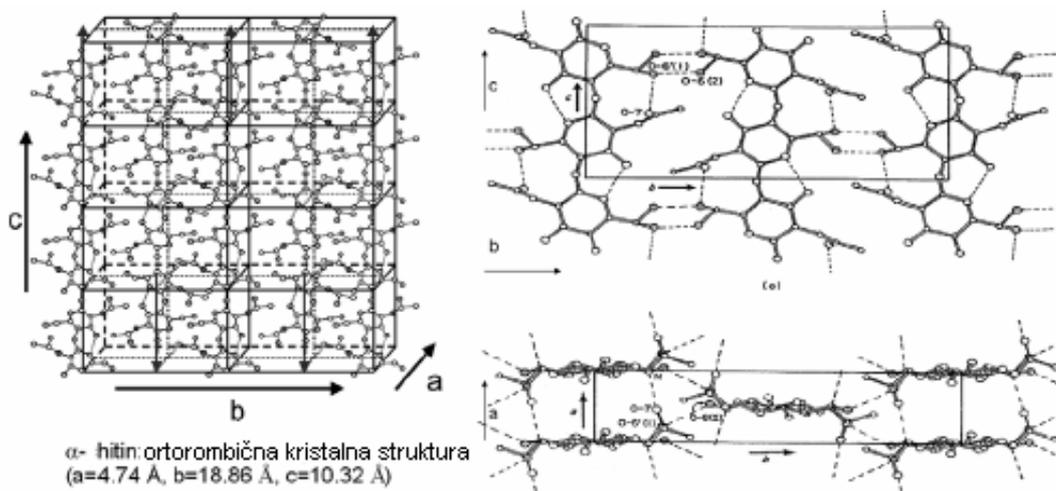
Kod α -hitina makromolekule su raspoređene u antiparalelnom obliku, dok β -hitin sadrži paralelno raspoređene molekule. Složeniji raspored ima γ -hitin, gdje su parovi paralelnih molekula odvojeni pojedinačnim antiparalelnim. Antiparalelan raspored molekula povoljno utiče na formiranje jakih intermolekulskih vodoničnih veza tako da je α -hitin najkristalnija, najkompaktnija i najstabilnija forma od tri varijacije kristalne strukture hitina. On je ujedno i najraširenija i najdostupnija polimorfna forma hitina, koja se dobija iz ljuštura morskih rakova i kraba. U β -hitinu, koji se uglavnom dobija iz hrskavice lignji, molekule su pakovane u paralelnom rasporedu, što dovodi do slabijih intermolekulskih veza i veće rastvorljivosti i bubrenja u odnosu na α -hitin [156-158]. Pored toga, β -hitin je i manje stabilan u odnosu na α -hitin. Kod rastvaranja i velikog bubrenja u jakim kiselinama kao što je HCl, β -hitin prelazi u α -hitin, ali reakcija nije reverzibilna što sugeriše da je β -hitin metastabilna tvorevina biosintetizovana specifičnim mehanizmom različitim od uobičajenog mehanizma koji dovodi do α -hitina. U poređenju sa α - i β -hitinom, γ -hitin je najmanje raširen. Smatra se da je γ -hitin mješavina (ili intermedijarna forma) α i β formi zbog čega ima oba tj. paralelan i antiparalelan raspored molekula. Loša rastvorljivost hitina je rezultat blizine makromolekula i njihovih jakih inter- i intramolekulskih veza između hidroksilnih i acetamidnih grupa, pri čemu treba naglasiti da hitozan deriviran iz β -hitina pokazuje veću reaktivnost nego hitozan deriviran iz α -hitina. Vodeni rastvor hlorovodonične kiseline uzrokuje transformaciju čvrstog stanja β -hitina u α -hitin, a morfološkim i kristalografskim ispitivanjima utvrđeno je da interkristalne transformacije zavise od koncentracije upotrijebljene kiseline [1, 3].

Kristalografska tekstura α -hitina je istraživana korištenjem egzoskeleta morskog raka (jastoga) *Homarus americanus* kao modela [159]. Kristalni α -hitin dominira u egzoskeletu velikih ljuskara. Mineralizovani α -hitin-proteinski nano-kompoziti kao u egzoskeletu jastoga pojavljuju se u mnogim modifikacijama kao kutikularni materijali artopoda. Najmanje subjedinice u strukturalnoj hijerarhiji kutikula artopoda su molekule hitina. Pri formiranju α -hitina molekulski lanci su raspoređeni u antiparalelnom smjeru. Snop 18-25 molekula zajedno formiraju nanofibrile prečnika ~ 2 -5nm i dužine ~ 300 nm. Ovi nanofibrili se grupišu i formiraju duga hitin-proteinska vlakna sa prečnikom između 50 i 350nm. Vlakna grade planarne sačasto oblikovane rešetke. One su poslagane duž njihove normale formirajući uvijenu strukturu tipa vijugavo poslaganog drveća, kao na slici 3.4. Naslaga koja je zarotirana od jedne ravni do druge za 180° oko njihove normale nazvana je kao jedan Bouligand-ov sloj (po naučniku koji je ovo utvrdio) ili "sloj vijugavo poslaganog drveća" (*engl.* "plywood layer").



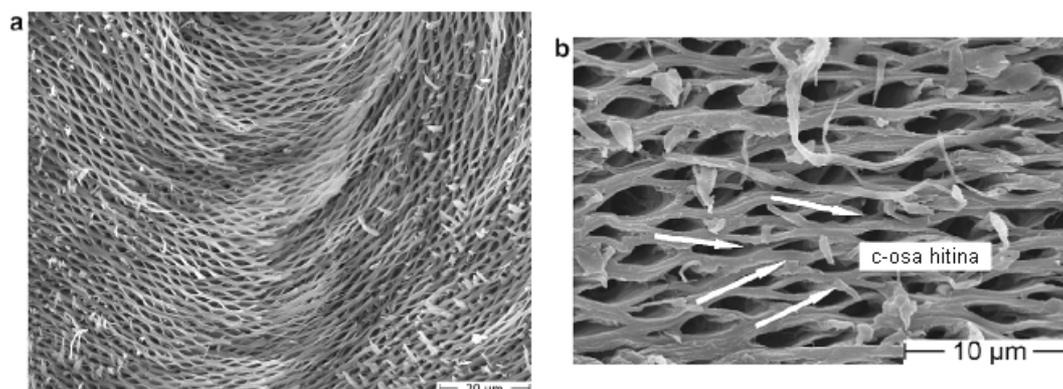
Slika 3.4. Šematski prikaz hijerarhijske mikrostrukture kutikule jastoga *Homarus americanus* [159]

Kristalni α -hitin ima gustinu $1,41 \text{ gcm}^{-3}$, linearni koeficijent apsorpcije X-zraka $3700\mu\text{m}^{-1}$ kod 14 keV ($\sim 1\text{\AA}$), ortorombičnu kristalnu strukturu ($a=4,74 \text{ \AA}$, $b=18,86 \text{ \AA}$, $c=10,32 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$) i prostorni raspored $P2_12_12_1$, kao što je prikazano na slici 3.5. [159].



Slika 3.5. Struktura rešetke α -hitina koju su utvrdili Minke i Blackwell; ortorombična simetrija ($a=4,74 \text{ \AA}$, $b=18,86 \text{ \AA}$, $c=10,32 \text{ \AA}$), prostorni raspored $P2_12_12_1$ [159]

Karakteristika kutikule jastoga je prisustvo dobro razvijenog sistema šupljih kanala sa mnogim kanalima koji ulaze u "plywood" strukturu. Šuplji kanali sadrže u sebi duge meke cjevčice. Vlakna svake ravni hitin-protein su raspoređena oko šupljina kanala, gradeći strukturu koja podsjeća na uvijeno saće, slika 3.6. U tvrdim dijelovima jastoga, egzo- i endo-kutikule su mineralizovane sa kalcijum karbonatom u obliku malih kristalita prečnika nekoliko nanometara. Pored toga, kutikula sadrži i značajnu količinu amornog kalcijum-karbonata. Kutikula *H. americanus* pokazuje izvanredna mehanička svojstva, što čini ovaj materijal idealnim kandidatom za studije u oblasti nauke o materijalima na relaciji mikrostruktura- svojstva.



Slika 3.6. Približno ravan presjek mineralizovane saćaste strukture hitina [159]

Tri kristalne forme hitina razlikuju se po stepenu hidratacije, veličini jedinične ćelije i broju makromolekula u jediničnoj ćeliji. Prema literaturi [1], Blackwell je predložio sledeće jedinične ćelije za hitin: ortorombičnu jediničnu ćeliju koja sadrži dva antiparalelna lanca sa $P2_12_12_1$ prostornim rasporedom za α -hitin i monoklinalnu jediničnu ćeliju koja sadrži jedan lanac (paralelno pakovanje) sa $P2_1$ prostornim rasporedom za β -hitin, tabela 3.2. Relacije između α - i β -hitina su iste kao između celuloza I i II, s obzirom na polarnost lanca i termodinamičku stabilnost. Utvrđeno je da α -hitin ima dva tipa konformacije na C6-OH, gg i gt, dok β -hitin ima samo gg. Yamamoto je pretpostavio na osnovu spektara ^{13}C -NMR čvrstog stanja alomorfa hitina, da i α - i β -hitin mogu imati gg konformaciju na C6-OH [1]. Takođe, spektri ^{13}C -NMR čvrstog stanja α - i β -hitina i njihovih istaloženih produkata iz rastvora dimetilacetamid-LiCl otkrivaju da svi ovi uzorci daju skoro iste NMR dijagrame (utvrđene su neznatne razlike), što pokazuje da su njihove sekundarne strukture istovjetne. Međutim, konformacije kao i oblici pakovanja su predmet daljih istraživanja.

Tabela 3.2. Jedinične ćelije α - i β -hitina [1]

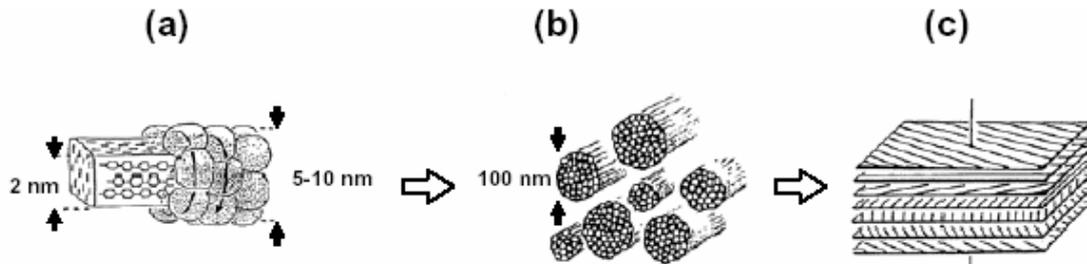
	Prostorni raspored	Broj makromolek. lanaca ^a	Veličina jedinične ćelije (nm, °)			
			a	b	c	γ
α -hitin	$P2_12_12_1$	2	0,474	1,886	1,032	90
β -hitin	$P2_1$	1	0,485	0,926	1,038	97,5

^aBroj lanaca u jednoj jediničnoj ćeliji

Makromolekule hitina, raspoređene u jednoj od kristalnih formi prikazanih na slici 3.3., udružuju se i formiraju mikrofibrile u živim sistemima. Sa samo jednim poznatim izuzetkom, diatomi hitina, hitin se nalazi u prirodi poprečno povezan sa drugim strukturnim komponentama. Mikrofibrili hitina u kombinaciji sa drugim polisaharidima, proteinima, glukoproteinima i proteoglukanima nalaze se u gljivama ali isto tako i u oklopima ljuskara i insekata. Kod životinja, hitin je povezan sa proteinima, dok je u ćelijskim zidovima gljiva povezan sa glukanimi, mananima ili drugim polisaharidima. U zidovima gljiva, on je kovalentno vezan sa

glukanima, direktno ili preko peptidnih mostova. U insektima i drugim beskičmenjacima, hitin je uvijek povezan sa specifičnim proteinima, kovalentnim i nekovalentnim vezama, proizvodeći uređene strukture. Pri tome često variraju stepeni mineralizacije, posebno kalcifikacije, i sklerotizacije uključujući interakciju sa fenolnim i lipidnim molekulama.

Egzoskelet ljuskara je necelularni omotač, kutikula obavijena epidermisom. Organski matriks kutikule čini hitin povezan sa proteinima kao što se vidi na slici 3.7. [155].



Slika 3.7. Hijerarhijski nivoi u hitin-proteinskom matriksu kutikule ljuskara
(a) kristali hitina okruženi proteinima, **(b)** fibrile hitin-protein, **(c)** šematski prikaz fibrila koji leže horizontalno i paralelno u uzastopnim ravnima [155]

U kutikuli, makromolekulski lanci hitina su udruženi u uske i dugačke kristalne jedinice. Spiralno uvijeni globularni (loptasti) proteini su vezani za krajeve ovih paralelnih kristala hitina **(a)**. Jedinice hitin-protein su grupisane u fibrile različitih prečnika gdje se kristali hitina pojavljuju kao šipke koje su cementirane (slijepljene) proteinima **(b)**. Fibrile hitin-protein izgrađuju listove uzastopnih ravni horizontalnih i paralelnih fibrila sa smjerovima koji se mijenjaju od jedne do druge ravni sa kontinuiranom rotacijom **(c)**. Posljedica ovakve strukture su horizontalne laminarne tvorevine čija debljina varira od desetine mikrona do nekoliko mikrometara. Nakon svakog izlučivanja nova kutikula kalcifikuje nukleacijom i rastom kalcijum karbonata u obliku kristala kalcita. Ovi kristali se pojavljuju i rastu unutar fibrilarne organske mreže i konačno formiraju u kruti necelularni kompozitni materijal koji formira egzoskelet.

Iako su detaljna istraživanja kristalne strukture hitozana u toku, poznato je da molekule hitozana u čvrstom stanju formiraju dvostruko uvijenu spiralu oko ose, na isti način kao i drugi β -1,4-vezama povezani polisaharidi kao što su celuloza i hitin.

3.2. Dobijanje hitina i hitozana

Izvori hitina i hitozana. Kao komercijalni izvori hitina danas se najviše koriste ljuskari (rakovi, škampi, krabe, jastog i kril), čiji se godišnji ulov procjenjuje na 29,9 miliona tona, zatim školjke i sipe (lignje) sa godišnjim ulovom od 1,4 i 0,7 miliona tona. Ostatak hitina se taloži na dnu vodenih ekosistema u obliku sedimenta koji potiče od uginulih životinjskih organizama. Ova "sedimentna kiša", zahvaljujući helatnim svojstvima hitina, prilikom laganog tonjenja vjerovatno apsorbira određene elemente iz vode, prvenstveno teške metale, vršeći funkciju njenog prečišćavanja. Veliki potencijalni izvor hitina je i zooplankton, naročito antarktički kril. Zooplankton čine sićušne životinjske vrste koje se hrane fitoplanktonom, a antarktički kril je naziv koji se odnosi na sitne ljuskare oko 4 cm dužine. Njega ima u ogromnim količinama zbog prekomjernog ubijanja kitova, kojima služi kao osnovni izvor hrane. Smatra se da u Antarktiku ima 5000 miliona tona krila i da se godišnje može koristiti oko 100 miliona tona [160]. I pojedine gljive mogu u bliskoj budućnosti postati izvor hitina, a budući razvoj genetičkog inženjeringa označava enzimске procese kao potencijalni izvor za biosintezu hitina na bazi glukoze [6, 7].

Hrskavica u lignjama sadrži β -hitin ali je ova vrsta hitina manje raširena i još uvijek se ne proizvodi komercijalno [157].

Pored hitina, ljuštura sadrže proteine i neorganske materije-minerale (karbonate i fosfate kalcijuma) kao punioce. Pigmenti su takođe prisutni u malim količionama. Funkcija hitina je da, kao neka vrsta adheziva, zadržava CaCO_3 u čvrstoj kompozitnoj strukturi. Pretpostavlja se da je hitin orijentisan poprečno u odnosu na makromolekule proteina tako da ukrštena struktura makromolekula doprinosi jačini kompozita. Iako postoje izvjesni pokazatelji da serin i glicin učestvuju u njenoj izgradnji, tako što su bočni polipeptidni lanci kovalentno vezani sa pojedinim C-2 amino grupama preko amidnih veza, priroda veze između hitina i proteina još uvijek nije razjašnjena. Egzokutikula u ljušturi ljuskara najčešće ne sadrži hitin, ali je endokutikula sastavljena od više slojeva hitina.

Dobijanje hitina. Idealizovana hemijska struktura hitina kao homopolimera se rijetko nalazi u prirodi, što je ograničeno de-N-acetilovanjem, koje može biti posljedica djelovanja deacetilaza u samim organizmima ili može biti uzrokovano de-N-acetilovanjem u toku procesa ekstrakcije. Udio acetilovanih jedinica u polimeru (F_A) je između 0,9 i 1,0.

Iako se u literaturi mogu naći brojne metode za izdvajanje hitina iz oklopa ljuskara uobičajeni postupak uključuje demineralizaciju, deproteinizaciju i dekolorizaciju. Minerali se rastvaraju upotrebom kiseline, dok se proteini hidrolizuju alkalijom. Za uklanjanje pigmenata se koriste rastvarači i/ili oksidansi, gdje se najčešće vrši ekstrakcija sa acetonom nakon čega slijedi bijeljenja sa natrijumhipohloritom.

U postupku dobijanja α -hitina ljuštura se prvo čiste i tretiraju kiselinama kao što su HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH i HCOOH da bi se uklonio kalcijum-karbonat. Pri tome se preferira upotreba 0,2-2 M HCl tokom 1-48 časova pri temperaturi 0-100°C. Dekalcifikovane ljuštura se zatim melju u sitne komade ili prah i zagrijavaju u 1-2 M NaOH pri temperaturi 65-100°C u toku 1-72 časa, radi uklanjanja proteina i pigmenata. Pored navedenog može se koristiti i enzimatska degradacija proteina upotrebom npr. proteaze. Količina preostalog proteina u dobijenom hitinu je često relativno visoka [161] a tretman traje duže u odnosu na hemijsku deproteinizaciju, pa je enzimatski metod nepodesan u industrijskim razmjerama. Dobijeni komercijalni hitin je skoro bezbojni do bjelkasti materijal u obliku praha ili ljuspica [5].

Na sličan način se može iz hrskavičavog dijela lignji izdvojiti β -hitin. Budući da hrskavica lignji sadrži skoro isključivo hitin i proteine sa tragovima metalnih soli i ima manju gustinu molekulskog pakovanja uslovi su mnogo blaži. Kada se izolovani hitin samelje u ultracentrifugalnom mlinu dobije se bijeli pahuljasti materijal slično pamuku.

Dobijanje koloidnog hitina. Budući da hitin nije rastvorljiv, često se upotrebljava hitin u obliku finog praha kao polazni materijal za hemijske reakcije, kao supstrat za analizu enzima koji degradiraju hitin i kao izvor ugljenika i azota za mikroorganizme koji probavljaju hitin. On se priprema rastvaranjem hitina u vreloj koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini nakon čega slijedi izlivanje rastvora u vodu. Hitin se taloži u obliku praha, a kao takav se može dispergovati u vodi. Međutim, u tom slučaju se smanjuje molekulska masa kao rezultat degradacije glavnog lanca hlorovodoničnom kiselinom.

Dobijanje hitina rastvorljivog u vodi. Hitin se može rastvoriti u vodenom rastvoru natrijum-hidroksida kao alkoksidna forma, tzv. alkalni hitin. Kada se hitin stavi u koncentrovani vodeni rastvor natrijum-hidroksida i tretira sa usitnjenim ledom dobije se rastvor alkalnog hitina. Pod ovim uslovima, u rastvoru brzo dolazi do N-deacetilovanja. Rastvor alkalnog hitina u 10% natrijum-hidroksidu se ostavlja na sobnoj temperaturi u toku 70 časova pri čemu se dobija oko 50% deacetilovani proizvod koji je rastvorljiv u neutralnoj vodi [5]. Za dobru rastvorljivost u vodi potreban je stepen deacetilovanja između 0,45-0,55.

Hitin se uglavnom upotrebljava kao sirovina za proizvodnju hitin-deriviranih proizvoda kao što su hitozan, hitinski/hitozanski derivati, oligosaharidi i glukozamin.

Dobijanje hitozana. Iako se hitozan pojavljuje u nekim gljivama i može se izdvojiti iz zida njihovih ćelija, uglavnom se dobija industrijski alkalnim deacetilovanjem hitina [162, 163]. Deacetilovanje α -hitina se provodi upotrebom 40-50% vodenog rastvora NaOH na temperaturi 100-160°C u toku nekoliko časova [16]. Dobijeni hitozan ili deacetilovani hitin još uvijek u određenoj mjeri sadrži acetamidne grupe i zavisno od toga ima stepen deacetilovanja 75-95%. Hitozan dobijen jednofaznim deacetilovanjem hitina ima slučajnu distribuciju osnovnih jedinica. Za kompletno deacetilovanje alkalni tretman se treba ponoviti i takav idealni hitozan sa stepenom deacetilovanja skoro 100%, sadrži samo glukozaminske ostatke povezane β -1,4 glikozidnom vezom. Danas su komercijalno dostupni hitozani sa različitim stepenima deacetilovanja. Deacetilovanje β -hitina izdvojenog iz lignji [157] provodi se mnogo brže pod sličnim uslovima, ali rezultuje u formiranju obojenog hitozana. Budući da β -hitin može biti deacetilovan na mnogo nižoj temperaturi, oko 80°C, time se izbjegava obojenje hitozana i dobija skoro bezbojni hitozan.

Hitozan u obliku praha se može dobiti metodom termokatalitičke destrukcije [164].

Niska viskoznost i bolja rastvorljivost hitooligosaharida pri neutralnom pH privukli su interes mnogih istraživača za upotrebu hitozana u njegovoj oligosaharidnoj formi [23].

Hito-oligosaharidi se mogu dobiti enzimatskom ili hemijskom depolimerizacijom hitina i hitozana, pri čemu nastaje mješavina oligomera N-acetil-D-glukozamina i D-glukozamina. Iz dobijenih hidrolizata se hromatografski razdvajaju oligomeri.

Biološke aktivnosti hitooligosaharida kao što su antimikrobni, antifungalni, antioksidativni i imunostimulativni efekti zavise od dužine lanca, udjela acetilovanih jedinica, distribucije naboja i prirode hemijske modifikacije. Za razliku od hitozana hitooligosaharidi su lako rastvorivi u vodi zbog smanjene dužine molekula i slobodnih amino grupa u glukozaminskim jedinicama.

Sve veći značaj ima i glukozamin, koji se komercijalno dobija od hitina u procesu koji se provodi u koncentrovanj kiselini. Glukozaminski proizvodi se puno koriste za uklanjanje simptoma osteoporoze, najčešćeg oblika artritisa.

3.3. Svojstva hitina i hitozana

Najveći broj polisaharida koji se pojavljuju u prirodi, kao što su celuloza, dekstran, pektin, alginska kiselina, agar i drugi su neutralnog ili kiselog karaktera, dok su hitin i hitozan primjeri visokobaznih polisaharida. Dakle, iako je strukturno sličan celulozi, hitin se od celuloze razlikuje po svojstvima.

Sadržaj azota u hitinu varira od 5 do 8%. Budući da je azot u hitozanu većinom u formi primarnih alifatskih amino grupa, hitozan podliježe reakcijama tipičnih amina, od kojih su najvažnije N-acilovanje i Šifova reakcija. N-acilovanje sa anhidridima kiselina uvodi amido grupe na azot u hitozanu. Anhidrid sirćetne kiseline omogućava potpuno acetilovanje hitina.

Hitozanski derivati se lako dobijaju pod blagim uslovima i mogu biti razmatrani kao supstituisani glukani. Pored ostalih, sintetizovani su mnogi derivati hitozana, uključujući supstituciju na C-2 i C-6, N-acil, N-karboksialkil, N-karboksiacil, O-karboksialkil i u vodi rastvorljivi hitozan acetat [165, 166]. Pretpostavlja se da koncentracije hitozana veće od 40% formiraju liotropnu tečnu kristalnu fazu. Kod sobne temperature, hitozan formira aldimine i ketimine sa aldehidima i ketonima. Prisustvo više ili manje voluminoznih supstituenata slabi vodonikove veze hitozana. Tako, N-alkil hitozani bubre u vodi u suprotnosti sa hidrofobnosti alkil lanaca, ali oni zadržavaju svojstvo formiranja filma.

Hitin i hitozan podliježu degradaciji u vazduhu i na visokoj temperaturi. Termička analiza je pokazala da su ovi polimeri vrlo osjetljivi na temperature preko 120°C iako je termička razgradnja posebno izražena tek iznad 200°C.

Stepen N-acetilovanja. Veoma važan parametar za proučavanje je stepen N-acetilovanja u hitinu, odnosno omjer 2-acetamido-2-deoksi-D-glukopiranoznih prema 2-amino-2-deoksi-D-

glukopiranoznim strukturnim jedinicama. Ovaj omjer ima izrazit efekat na rastvorljivost hitina i svojstva rastvora. U hitinu preovlađuju acetilovane jedinice (tipičan stepen acetilovanja je 0,90), dok je hitozan potpuno ili djelimično N-deacetilovani derivat hitina sa stepenom acetilovanja manjim od 0,35. Priprema hitina sa jednorodnom strukturom ili potpuno N-acetilovanog hitina odnosno, poli(N-acetil-D-glukozamina) zahtijeva N-acetilovanje slobodnih amino grupa. Idealan hitozan bi se sastojao samo od ostataka glukozamina vezanih β -1,4-glikozidnim vezama [5].

Svojstva hitina i hitozana u velikoj mjeri zavise od stepenu deacetilovanja i jedan je od najvažnijih faktora za podjelu hitina i hitozana. Za određivanje ovog omjera, korištene su mnogobrojne analitičke metode [167, 168], koje uključuju IR spektroskopiju, gasnu hromatografiju, gel hromatografiju i UV spektrofotometriju, prvu derivaciju UV spektrofotometrije, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopiju, $^{13}\text{C-NMR}$ čvrstog stanja, termičku analizu, različite titracione šeme, kiselu hidrolizu i HPLC, separatne spektrometrijske metode i od nedavno bliska IR spektroskopija.

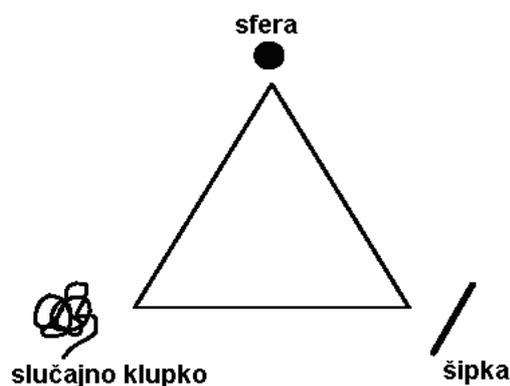
Molekulska masa. Molekulske mase hitina i hitozana su važni parametri za njihovu karakterizaciju, ali loša rastvorljivost i strukturne razlike u vezi sa sadržajem i distribucijom acetil grupa su velika smetnja za kvantitativno određivanje vrijednosti molekulske mase. Ograničen izbor rastvarača i stabilnost dobijenih rastvora su glavni problem kod određivanja molekulske mase hitina, pri čemu proces pripreme sam po sebi sigurno uzrokuje izvjesno smanjenje molekulske mase. Određivanje je naročito problematično kod nativnog hitina zbog postojanja asocijata sa proteinima i drugim supstancama pri čemu u toku njegove izolacije pomoću kiselina i alkalija može doći do depolimerizovanja glavnog lanca. Za određivanje molekulske mase hitina i hitozana upotrebljava se nekoliko metoda. Molekulska masa izolovanog hitina može se odrediti viskozimetrijski, rasipanjem svjetlosti ili gel hromatografijom (GPC) u DMAc/LiCl [169, 170]. GPC podaci pokazuju da hitin izolovan iz ljuštura rakova, školjki i hrskavice lignji ima stepen polimerizovanja između 2000 i 4000. Za distribuciju molekulskih masa hitozana upotrebljava se HPLC. Pored GPC, viskozimetrija takođe predstavlja jednostavan i brz metod za određivanje molekulske mase hitozana [171], koja kao i stepen polimerizovanja varira u zavisnosti od porijekla sirovine.

Molekulska masa (M) polimera je povezana sa intrinzičkom viskoznošću $[\eta]$ preko Mark-Houwink-Sakurada jednačine (MHS):

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

gdje su K i eksponent a konstante koje zavise od sistema polimer-rastvarač i temperature.

Eksponent a je parametar konformacije (oblika) polimera koji se smanjuje sa povećanjem sklopčanosti molekule. Za razliku od globularnih proteina, polisaharidi mogu imati konformaciju u rastvoru koju je teško definisati ili odrediti sa preciznošću. Linearni polisaharidi u rastvoru mogu egzistirati u jednoj od tri idealizovane konformacije predstavljene Haug-ovim trouglom na slici 3.8.



Slika 3.8. Prikaz Haug-ovog trougla [155]

Za molekule ispružene u obliku šipke, vrijednost a je veća od 1. Za nasumično sklupčane molekule, $a=0,5$ u lošem rastvaraču i $0,8$ u dobrom rastvaraču. Za sklupčane, sferne molekule $a=0$. Vrijednosti između $0,5$ i 1 su najčešće za polisaharide, što predstavlja prelaz između oblika slučajnog klupka i krute šipke [5]. Polisaharidi su polidisperzni i veoma nesavršeni u termodinamičkom smislu (polielektrolitsko ponašanje). Za polidisperzni sistem, MHS jednačina daje srednju viskozimetrijsku molekulsku masu M_v , koja je generalno bliža srednjoj masenoj molekulskoj masi M_w nego srednjoj brojačnoj molekulskoj masi M_n . Zbog toga bi metode koje daju M_w (rasipanje svjetlosti i mjerenja sedimentacije) mogle imati prednost prema onima koje daju M_n (mjerenja osmotskog pritiska i određivanje krajnjih grupa) pri kalibraciji $[\eta]$ - M zavisnosti. Kada se utvrde K i a za dati sistem polimer-rastvarač kod određene temperature, može se odrediti odgovarajuća M_w uzorka sa poznatom $[\eta]$. Polisaharidi u rastvoru mogu formirati agregate, posebno kod viših koncentracija uzrokujući precjenjivanje srednje molekulske mase polimera.

Srednja masena molekulsku masa hitina se kreće od $1,03 \times 10^6$ do $2,5 \times 10^6$ ali se reakcijom N-deacetilovanja, odnosno prevođenjem hitina u hitozan ona dodatno redukuje [16].

3.3.1. Rastvorljivost hitina i hitozana

Prije topljenja hitina i hitozana dolazi do njihove degradacije, što je tipično za polisaharide sa jakim vodoničnim vezama. Zbog toga je za njihovo prevođenje u tečno stanje neophodno rastvaranje u odgovarajućim rastvaračima. Za svaki sistem rastvarača mora se poznavati koncentracija polimera, pH i efekti temperature na viskoznost rastvora. U pravilu, maksimalna količina polimera koja se može rastvoriti u određenom rastvaraču određuje se prema homogenosti rastvora.

Zbog prisustva intra- i intermolekulskih vodoničnih veza, hitin je kao i celuloza visoko kristaliničan, teško preradiv materijal koji se rastvara u ograničenom broju rastvarača. Rastvorljiv je samo u određenom broju rastvarača kao što su alkalije, neorganske kiseline, visokokontovana mravlja kiselina i u specijalnim rastvaračima kao što su N,N-dimetilacetamid (DMAc) koji sadrži 5-10% LiCl, heksafluoroacetone i heksafluoro-2-propanol pri čemu stepen rastvorljivosti zavisi od porijekla hitina. Nedavno je objavljeno da metanol zasićen kalcijum-hloridom dihidratom takođe može da rastvara hitin. Pretpostavlja se da je solubilizacija hitina u DMAc koji sadrži 5% LiCl nedegradativna, dok je kiselina solubilizacija povezana sa istovremenom ekstenzivnom depolimerizacijom [155]. U suprotnosti sa slabom rastvorljivošću α -hitina, β -hitin ima veći afinitet prema vodi i organskim rastvaračima zbog slabijih intermolekulskih vodoničnih veza. β -hitin značajno bubri u vodi a rastvorljiv je i u mravljoj kiselini.

Hitozan se rastvara kada odgovarajuće elektrostatičko odbijanje katjonskih grupa postane dominantno u odnosu na privlačne sile niskoenergetskih interakcija, kao što su vodonične veze ili hidrofobne interakcije. Rastvorljivost je takođe favorizovana hidratacijom različitih, uglavnom naelektrisanih, aktivnih mjesta. Kao posljedica navedenog, odnos $-\text{NH}_3^+ / -\text{NH}_2$ je veoma važan i direktno je povezan sa gustinom naelektrisanja. Hitozan je nerastvorljiv u vodi i organskim rastvaračima, ali se kao poliamin rastvara u razblaženim organskim kiselinama kao što su mravlja, sirćetna, oksalna i mliječna kiselina, pri $\text{pH} < 6,5$ i u rastvoru pokazuje tzv. efekat polielektrolita. Dobro se rastvara u vodenim rastvorima sirćetne kiseline ($\text{pH} 4,5-6,5$) zbog protonovanja amino grupa: $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{NH}_3^+$ [165]. Pošto se voda koristi kao uobičajeni medijum iz koga se primjenjuje hitozan, veoma važan parametar je gustina naelektrisanja. Gustina naelektrisanja je direktno povezana sa stepenom acetilovanja i ona pored elektrostatičkih interakcija utiče i na rastvorljivost hitozana u vodenim rastvorima. Ova dva parametra utiču na molekulsku pokretljivost koja je veoma važna za interakcije u čvrstom stanju. Zbog jake međusobne povezanosti ova tri parametra imaju zajednički uticaj na većinu interakcija [160].

U odsustvu soli javlja se abnormalni porast viskoznosti kod vrlo razblaženih rastvora kao posljedica porasta efektivne zapremine zbog međusobnog odbijanja naelektrisanih

makromolekula i njihovog “opružanja”. Dodavanjem dovoljne količine soli, ovaj efekt se neutrališe, a viskoznost pokazuje očekivano ponašanje tj. raste sa povećanjem koncentracije polimera. Ova pojava se objašnjava činjenicom da se pri višim koncentracijama molekuli hitozana nalaze na kraćem međusobnom rastojanju, tako da suprotno naelektrisani joni ne mogu da napuste neposrednu okolinu molekula hitozana. Pri nižim koncentracijama, suprotno naelektrisani joni se lako udaljavaju od molekula polimera, tako da efektivno naelektrisanje raste što dovodi do sve većeg opružanja sklopčanih molekula polimera.

Potpuno deacetilovani hitozan je nerastvorljiv pri $\text{pH} > 6$, tj. kada katjonsko naelektrisanje postaje nedovoljno za neutralisanje interakcija privlačenja. Ovo se može objasniti ili vodoničnim vezama ili hidrofobnim interakcijama uključujući slobodne amino grupe. Kada stepen acetilovanja raste, obim rastvorljivosti se povećava zbog povećanja sternih smetnji (povećan broj acetil-grupa). Kao posljedica toga, hitozan sa sadržajem acetil-grupa oko 50% je rastvoran u vodi za bilo koji pH [160].

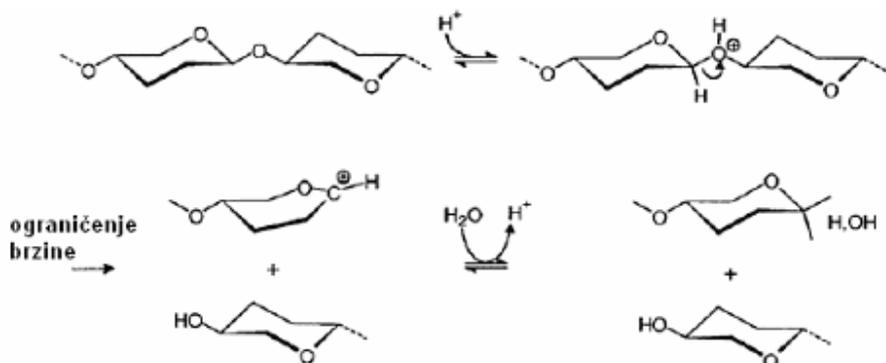
Rastvorljivost se smanjuje sa porastom koncentracije kiseline, a vodeni rastvori nekih kiselina kao što su fosforna, sumporna, limunska i sebacinska nisu dobri rastvarači. Viskoznost u sirćetnoj kiselini teži da poraste sa povećanjem koncentracije kiseline, tj. smanjenjem pH . Viskoznost rastvora hitozana se smanjuje sa povećanjem temperature, s tim da se prilikom ponovnog hlađenja viskoznost vraća na početnu vrijednost. Dodavanjem oksidacionih sredstava, kao što su vodonik-peroksid, hlor, hipohlorit itd., viskoznost rastvora hitozana se smanjuje.

3.4. Kisela hidroliza hitina

U pogledu degradacije, hitin spada među najotpornije biomakromolekule. U prirodnom okruženju, jačina asocijacije sa proteinima i mineralima određuje brzinu i put degradacije. Slično drugim polisaharidima, on može biti degradiran po različitim mehanizmima, uključujući oksidativno-reduktivnu depolimerizaciju slobodnim radikalima (ORD), alkalno, enzimatski i kiselo katalisanu hidrolizu. Elektromagnetna radijacija i mehanička energija se isto tako mogu koristiti za depolimerizaciju hitozana.

Holme i saradnici su 2001.godine objavili da je kisela hidroliza primarni mehanizam uključen u termalnu depolimerizaciju hitozan-hlorida u čvrstom stanju i utvrdili da brzina depolimerizacije raste sa porastom stepena acetilovanja hitozana [155].

Kisela hidroliza glikozidne veze. Degradacija polisaharida se odvija putem kidanja glikozidnih veza, čija brzina je određena veličinom prstena monomera, konfiguracijom, konformacijom i polarnošću polisaharida. Kisela hidroliza glikozidne veze uključuje protoniranje glikozidnog kiseonika i dodavanje vode za dobijanje reduktivnih krajnjih grupa. Pretpostavlja se da se kidanje glikozidne veze odvija po $\text{S}_{\text{N}}1$ reakciji gdje je brzina ograničena formiranjem aktivnog kompleksa koji predstavlja ciklični ugljenik-oksonijum jon nakon protonovanja. Slika 3.9. ilustruje najprihvaćeniji mehanizam reakcije za kiselo katalisanu hidrolizu glikozidne veze.



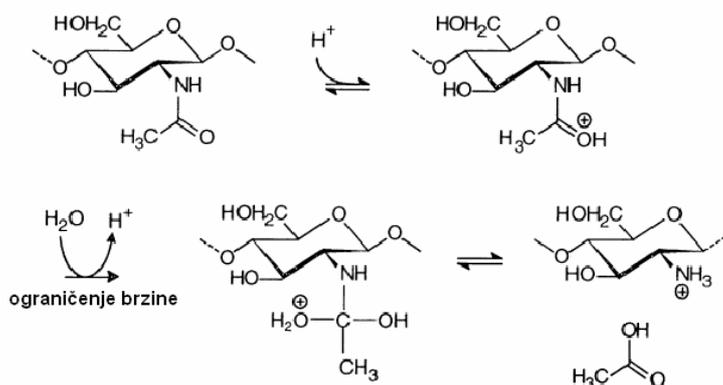
Slika 3.9. Šematski prikaz pretpostavljenog mehanizma reakcije kiselo katalisane hidrolize glikozidne veze u hitozanu ($\text{S}_{\text{N}}1$ reakcija) [155]

Početni korak je protonovanje glikozidnog kiseonikovog atoma za formiranje kiselog konjugata. Zatim slijedi heteroliza O atoma koji je van prstena na C-1 vezi što daje ciklični ugljenik-oksonijum jon koji najvjerojatnije egzistira u konformaciji polustolice i ima C-2, C-1, O i C-5 u ravni. Reakcija sa vodom zatim daje protonovani redukujući polisaharid iz koga nastaje redukujući polisaharid.

Pretpostavlja se da kiselo katalisana hidroliza skroba, celuloze i hitozana nije nasumična reakcija depolimerizovanja. Kada se izračunaju količine D-glukoze i oligosaharida dobijene hidrolizom određene mase skroba ili celuloze i uporede sa dobijenom količinom, može se utvrditi da ima više proizvoda niskog stepena polimerizacije i manje međuproizvoda nego što bi se očekivalo od potpuno nasumične hidrolize, za bilo koji stepen ili vrijeme hidrolize. To pokazuje da se kisela hidroliza ne odvija slučajnim cijepanjem veza. Selektivna kisela hidroliza polisaharida može se objasniti reakcionim mehanizmom na slici 3.9., kada glikozidna veza na neredukujućem kraju hidrolizuje brže nego druge glikozidne veze u hitinu. Zaključak je donesen na osnovu činjenice da bi hidroliza unutrašnje veze mogla uključiti, u formiranju ugljenik-oksonijum jona, reorijentaciju cijele molekule, to jest hidroliza bi bila umanjena uvođenjem velike voluminozne grupe na sličan način kao što je utvrđeno za uvođenje grupa različitih veličina na C-5.

Istraživana je kisela hidroliza hitina u HCl u širokom rasponu koncentracija i temperatura pri čemu je primijećena velika zavisnost stepena depolimerizovanja hitina o koncentraciji kiseline [164]. Rupley je sugerisao da brzinom kisele hidrolize upravljaju strukture hitina a utvrđena velika podložnost koncentraciji kiseline predstavlja efekt rastvarača na konformaciju makromolekula, više nego odraz hemijskog mehanizma hidrolize [155]. Depolimerizacija hitina bi trebala slijediti kinetiku prvog reda, ako su sve glikozidne veze ekvivalentno reaktivne. U procesu je zapažena kinetika prvog reda kada između 10 i 90% svih glikozidnih veza hidrolizuje. Početni stepen protiče pri sporijoj brzini. Rupley je pretpostavio da bi taj rezultat mogao biti objašnjen povećanom reaktivnošću krajnjih veza hitina u poređenju sa unutrašnjim vezama. Dodatno, specifičnost kiselo katalisanog kidanja različitih glikozidnih spojeva hitozana u koncentrovanoj HCl je ta da se spojevi između dvije acetilovane jedinice (**A-A**) i između acetilovane i deacetilovane jedinice (**A-D**) pokidaju pri otprilike jednakoj brzini i tri reda veličine brže nego druga dva spoja (**D-A** i **D-D**). Ove razlike su objašnjene prisustvom pozitivnog naboja na **D**-jedinici pod kiselim uslovima, što manje pogoduje protonovanju glikozidnog kiseonika i uvođenju drugog pozitivnog naboja.

Kisela hidroliza N-acetil veze. Iako amidi mogu u principu hidrolizovati i pod kiselim i pod baznim uslovima, upotreba kisele hidrolize u komercijalnoj proizvodnji hitozana prevladuje zbog podložnosti glikozidnih veza u hitinu prema kiseloid hidrolizi. Nadalje, *trans* raspored C-2 i C-3 supstituenata u hitinu povećava rezistentnost C-2 acetamido grupe prema hidrolizi, tako da su neophodni oštri tretmani za postizanje odgovarajućeg deacetilovanja. Pretpostavljeno je da kiselo katalisano kidanje N-acetil veze predstavlja S_N2 reakciju gdje je brzina ograničena dodavanjem vode ugljenikovom jonu. Slika 3.10. ilustruje mehanizam reakcije.



Slika 3.10. Pretpostavljeni mehanizam kiselo katalisane hidrolize N-acetil veze (S_N2 reakcija) [155]

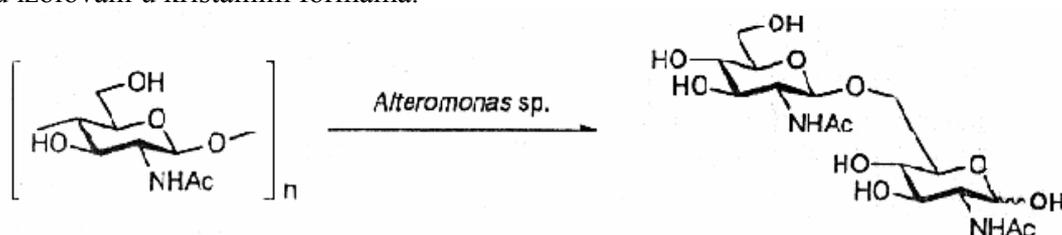
U radu [155] se navodi da je Falk uočio da je formiranje sirćetne kiseline tokom hidrolize hitina u koncentrovanoj HCl proporcionalno vremenu reakcije. Najmanje je u toku početnog stepena reakcije, nezavisno od stepena polimerizacije uzorka. Takvi rezultati mogli bi ukazivati da je brzina deacetilovanja nezavisna o dužini molekule. Holan i saradnici su utvrdili da je brzina reakcije hidrolize N-acetil veze 10 puta veća za N-acetilglukozamin nego za kristalni hitin. To je objašnjeno lakšom pristupačnošću veza za agense deacetilovanja u rastvoru. Rezultati hidrolize čvrste faze upućuju da je N-acetil veza više podložna redukovanju na krajevima zbog bolje pristupačnosti u reakciji. Istraživana je i hidroliza glikozidnih veza (depolimerizovanje) i N-acetil veze (de-N-acetilovanje) djelimično N-acetilovanih hitozana u razrijeđenoj i koncentrovanoj HCl. Dok je brzina depolimerizovanja više od deset puta veća od brzine de-N-acetilovanja u koncentrovanoj kiselini, one su jednake u razrijeđenoj kiselini. To se objašnjava razlikom u koncentraciji vode, budući da je brzina hidroliza N-acetil veze (S_N2 reakcija) ograničena dodavanjem vode ugljenikovom jonu.

3.5. Enzimatska hidroliza

Tretman hitina sa hidrolazama je drugi način degradiranja glavnog lanca a kontinuirana proizvodnja N-acetil-D-glukozamina od hitina je moguća sa imobilizacijom hitinolitičkog enzima. Istraživan je uticaj N-acetil grupa na hidrolizu sa lizozimom korištenjem N-acetilovanog hitozana, pri čemu se pokazalo da je stepen acetilovanja 0,7 optimalan za dobijanje malih oligomera do veličine tetramera [5].

Enzimatske metode su korisne i za dobijanje oligomera sa specifičnim stepenima polimerizovanja, posebno dimera i onih sa stepenima polimerizovanja iznad 5. Bakterija *Vibrio anguillarum* i *Bacillus licheniformis* daju dimer, $(GlcNAc)_2$, od koloidalnog hitina uz visoku selektivnost i prinos do 40-50%. Za proizvodnju dimera u velikim razmjerama pogodna je komercijalno dostupna hitinaza od *Streptomyces griseus*. Enzim dobijen od *Alteromonas sp.* uspješno degradira hitin i daje neuobičajeni disaharid, β -(1-6)-(GlcNAc) $_2$, slika 3.11., pored male količine normalnog β -(1-4) dimera, a takođe formira isti β -(1-6) dimer od viših oligomera. Enzim je važan i što daje β -(1-6) dimer selektivno od β -(1-4) saharida.

Degradacija hitozana sa hitozanazom od *Bacillus sp.* daje odgovarajući dimer do pentamer bez stvaranja monomera. Ove tvari se naknadno N-acetiluju i daju N-acetil-hitoooligosaharide. Celulaza od *T. viride* uspješno hidrolizuje hitozan i daje heksamer do oktamer, koji su izolovani u kristalnim formama.



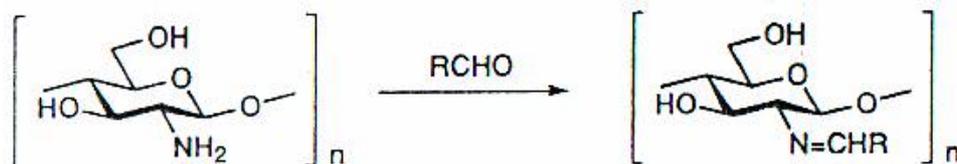
Slika 3.11. Enzimatsko dobijanje disaharida, β -(1-6)-(GlcNAc) $_2$ [5]

3.6. Formiranje Šifove baze

Slobodna amino grupa hitozana reaguje sa aldehidom i daje odgovarajuću Šifovu bazu. Takve reakcije se izvode u mješavini vodenog rastvora sirćetne kiseline i metanola pri čemu se bez većih poteškoća dobijaju visoki stepeni supstitucije blizu 1,0, slika 3.12 [5].

Tokom reakcije, originalni homogeni rastvori u obliku gela dovode do loše rastvorljivosti dobijenih derivata, Šifove baze. Tretmanom sa alifatskim aldehidima, duge alkilidne grupe se uspješno uvode u hitozan ili vodi rastvorivi hitin. Derivati koji imaju C_8 , C_{10} i C_{12} u bočnim

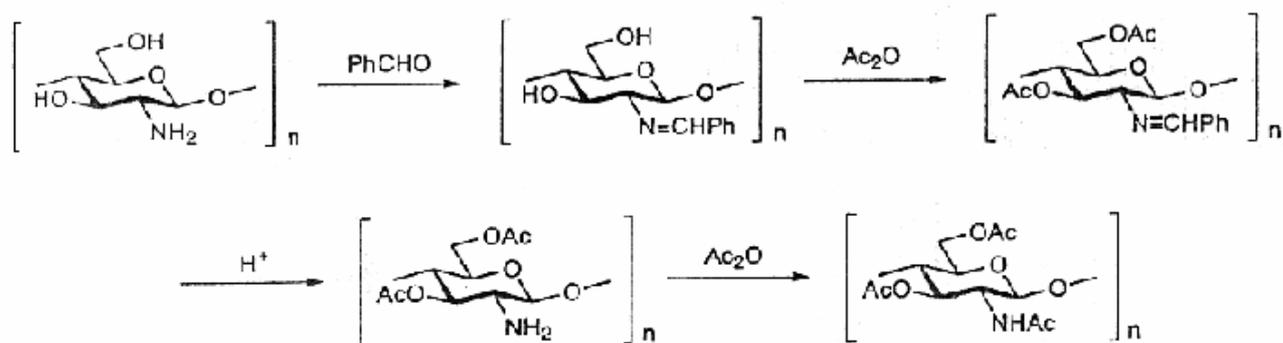
lancima pokazuju visok afinitet prema organskim rastvaračima i rastvorljivi su u nekim rastvaračima. Fenomen staklastog prelaza je uočen pri 126°C za proizvod od hitozana i dekanala. Reološka mjerenja hidrofobno modificovanih hitozana sa dodekanalom upućuju na stvaranje intermolekulskih asocijata i hidrofobnih interakcija u vodenom rastvoru sirćetne kiseline za nizak stepen supstitucije.



Slika 3.12. Formiranje Schiff-ove baze [5]

N-ariliden-hitozan fenilkarbammat derivati dobijeni tretiranjem hitozana sa aromatskim aldehidima a zatim sa fenil izocijanatom se koriste kao stacionarne faze za optičke rezolucije kod HPLC. Derivati sa naftiliden grupama pokazuju posebno dobre performanse za rezoluciju. N-acilvinil derivat sa stepenom supstitucije 1,0 ima jaka helatna svojstva prema Cu(II) i Co(II), a adsorpcioni kompleksi sadrže metalne i glukozaminske ostatke u omjeru 1:2.

Drugi reagens za stvaranje pogodnih helatnih mjesta na hitozanu je 2-formilpiridin a dobijeni proizvod uspješno adsorbuje katione metala. Formirana imino veza je veoma stabilna u neutralnim i alkalnim rastvorima, ali u kiselim uslovima brzo dolazi do hidrolize i regeneracije slobodne amino grupe. Zbog toga, aldehidi se mogu koristiti za zaštitu amino grupa hitozana, da bi se omogućila modifikacija hidroksilnih grupa. Na bazi ovog pristupa, postignuta je potpuna acilacija, što bi bilo vrlo teško direktnom reakcijom. Na primjer, potpuno acetilovani hitin je dobijen serijom reakcija uključujući zaštitu amino grupa sa aldehidom, O-acetilaciju sa anhidridom sirćetne kiseline, uklanjanjem zaštite i N-acetilacijom. slika 3.13.



Slika 3.13. Dobijanje potpuno acetilovanog hitina [5]

Glutaraldehyd, dialdehyd, se često upotrebljava za umrežavanje hitozana i imobilizaciju enzima. Umreženi hitozan i vodorastvorljivi hitin sa glutaraldehydom imaju značajno djelovanje na adsorpciju kationa metala. Adsorpcioni kapacitet je značajno povećan pri niskim stepenima supstitucije a zatim opada sa povećanjem supstitucije. Ovaj fenomen je objašnjen sa povećanom hidrofilitnosti usljed destrukcije kristalne strukture pri niskim obimima umrežavanja. Umrežavanje takođe utiče na separatne karakteristike hitozanskih membrana. Izlijevanjem rastvora hitozana u sirćetnoj kiseline koji sadrži glutaraldehyd dobijaju se umrežene membrane. Membrane sa određenom količinom glutaraldehyda pokazuju poboljšanu separaciju vode od etanola. U nekoliko radova se opisuje mogućnost dobijanja novih proizvoda zahvaljujući formiranju Šifove baze između amino grupa hitozana i aldehidnih grupa korištenih supstanci, kao

što je dobijanje dezodorirajućih vlakana i pređa baziranih na hitozanu [172]. Liu i saradnici [22] sugerišu potencijalnu upotrebu pamučnih vlakna na koja je nakalemjen hitozan putem formiranja Šifove baze, kao nosača za kontrolisano otpuštanje ljekovitih supstanci.

3.7. Primjena hitina i hitozana

Veliki porast u istraživanjima hitina, hitozana i njihovih derivata je izazvan njihovom biokompatibilnošću, biodegradabilnošću, netoksičnošću i drugim jedinstvenim svojstvima kao što su sposobnost formiranja filmova, helatna i adsorpciona svojstva i antimikrobna aktivnost. Oni imaju raznovrsne primjene, upotrebljavaju se kao dijetetski dodaci, u tretmanu voda, konzerviranju hrane, agrokulturi, kozmetici, industriji celuloze i papira i za medicinske svrhe. U tekstilnoj industriji, hitozan može da se koristi za proizvodnju vlakana, kod modifikovanja površine tekstilnih vlakana, prilikom oplemenjivanja i bojenja tekstila i kao tekstilno pomoćno sredstvo. Pri tome je naročito važno da se njegovom upotrebom izbjegavaju sintetski materijali što je u sklopu sa opštim trendom povratka prirodi i prirodnim materijalima [16, 160].

Kao sirovi materijali koriste se za dobijanje specijalnih vlakana, čisti ili u smjesi sa drugim polimerima [20, 173-177], a njihova upotreba u industriji odjeće u većim razmjerama predstavlja dugoročnu mogućnost.

Hitozan se koristi kao zgušnjivač kod paste za štampanje [178], za poboljšanje iscrpljenja boje kod bojenja pamuka [179] i vune [180, 181], za obradu vune s ciljem smanjenja skupljanja usljed filcanja [182], itd.

Mnogobrojna korisna svojstva ovog materijala kao što su biokompatibilnost, baktericidnost, biorazgradivost, fungicidnost i netoksičnost iskorištena su i za primjenu u medicini. Hitin i hitozan poboljšavaju zarastanje rana i potpomažu rast tkiva [17, 183, 184], koriste se kao implantati za kontrolisano otpuštanje lijekova [185], u oftalmologiji se hitozan koristi za izradu kontaktnih sočiva. Vlakna proizvedena od hitina i hitozana su korisna kao apsorptivni hiruški konac i materijal za previjanje [186]. Hitozanski hiruški konac otporan je na urin i izlučevine žuči i pankreasa, što predstavlja problem kod drugih apsorptivnih konaca.

Shin je ispitivao efekat molekulske mase različitih hitozana sličnog stepena deacetilovanja na antibakterijsku aktivnost [187]. Nekoliko drugih studija potvrđuje efekat hitozana kao antibakterijskog sredstva [18, 188-190].

U kiselim rastvaračima, NH_2 grupa u hitozanu postaje kvaternarna amino grupa i omogućava hitozanu da inhibira rast mnogih bakterija, uključujući gram-negativne i gram-pozitivne jone. Koncentracija, odnosno molekulska masa i stepen deacetilovanja i otpornost bakterije su glavni faktori koji utiču na antibakterijsko ponašanje hitozana. Sa porastom molekulske mase i stepena deacetilovanja brzina redukcije bakterija se povećava [24]. Lee je takođe utvrdio da pamučne tkanine tretirane sa hitozanom pokazuju dugotrajnu antimikrobnu aktivnost [191]. Pretpostavlja se, da se kationske amino grupe hitozana vežu za anionske grupe mikroorganizama, što rezultuje u inhibiciji rasta.

Hitin i hitozan se upotrebljavaju u tretmanu otpadnih voda i za uklanjanje jona teških metala što je naročito aktuelno zbog sve većih ekoloških zahtjeva [192-194]. Ovo svojstvo je naročito izraženo kod hitozana zbog prisustva velikog broja primarnih amino grupa jer azot može da uspostavi donorske veze sa jonima metala i tako gradi komplekse, odnosno hitozan se može upotrijebiti kao biodegradabilni kationski polimer u vodenim sistemima.

Hitozan se koristi i kao emulgator za pripremu emulzija u prehrambenoj industriji, farmaciji i kozmetici [195].

3.8. Hitin i njegovi derivati u formiranju vlakana

Poznato je da hitin formira mikrofibrilarne tvorevine u živim organizmima. Ovi fibrili su obično učvršćeni u proteinsku matricu i imaju prečnik od 2,5 do 2,8 nm. U kutikuli ljuštura nalaze se mikrofibrili čiji prečnik iznosi čak 25 nm. Prisustvo mikrofibrila sugerira da hitin ima karakteristike koje ga čine pogodnim za ispređanje vlakana [16]. Za ispređanje vlakana od hitina ili hitozana, sirovi polimer se mora na odgovarajući način rastvoriti nakon uklanjanja drugih primjesa kao što su kalcijum-karbonat i proteini, koji okružuju mikrofibrile.

Od 1926. godine kada je Von Weimarn izvijestio o prvim rastvorima hitina koji bi se mogli formirati u rastegljivo-plastično ("ropy-plastic") stanje do danas isprobane su brojne metode za ispređanje vlakana od hitina. On je pripremio rastvor upotrebom anorganskih soli sposobnosti jake hidratacije [196], kao što su LiCNS, Ca(CNS)₂, CaI₂, CaBr₂, CaCl₂, itd. Nakon ovoga, mnogi sistemi rastvarača uključujući organske rastvarače i mješavine neorganskih soli i organskih rastvarača postali su aktuelni.

Da bi se olakšalo rastvaranje hitina, on je deacetilovan u 5% kaustičnoj sodi pri 60°C u toku 14 dana. Drugi postupak deacetilovanja sastoji se u obradi hitina u autoklavu u toku 3 sata na 180°C i pritisku 10 atm. Istaknuto je da se za rastvaranje u kiselini može uzeti 6 do 10% čvrstog N-deacetilisanog hitina pri sobnoj temperaturi. Vodeni rastvor sirćetne kiseline se pokazao odgovarajući za ovu svrhu.

Nakon prolaska polimernog rastvora kroz filtere za uklanjanje nečistoća, ispređana su vlakna. Kao koagulant su predložene hemikalije koje nisu kompatibilne sa hitinom. Dobijena vlakna se peru i suše pod naponom i imaju kružni do sroliki oblik poprečnog presjeka. Vlakna posjeduju blagi sjaj slično prirodnoj svili, što navodi na zaključak da bi ova vlakna mogla poslužiti za dobijanje vještačke kose.

Klark i Smit su predložili postupak za proizvodnju vlakana rastvaranjem hitina na 95°C u prezasićenim rastvorima litijum-tiocijanata (zasićenje na 60°C) [197]. Iako nema podataka o prekidnim svojstvima, analiza X-zracima pokazuje visok stepen orijentacije. Međutim, uklanjanje rastvarača nije bilo uspješno čak kod 200°C. U istim uslovima slično se ponaša i litijum-jodid. Rastvorljivost celuloze i uloga kompleksa rastvarač/so takođe je detaljno prikazana [198]. Rathke i Hudson su objavili članak u kome ističu dobru sposobnost hitina i hitozana da formiraju vlakna i filmove [199].

Austin je 1975. godine predlagao organske rastvarače koji sadrže kiseline za direktno rastvaranje hitina. Takav sistem je hloroetanol i sumporna kiselina, a spomenuto je i taloženje hitina u fibrilarnoj formi u vodi, metanolu ili vodenom rastvoru amonijum-hidroksida [200].

Iste godine Brine i Austin su upotrijebili trihlorsirćetnu kiselinu (TCA) za rastvaranje hitina, pri čemu su koristili mješavinu rastvarača koja je sadržavala 40% TCA, 40% hlor-hidrata, i 20% metilen-hlorida. Kao koagulant korišten je aceton.

Kifune i saradnici predložili su rastvaranje hitina u TCA i hloriranim ugljovodonicima kao što su hlormetan, dihlormetan i 1,1,2-trihloretan. Koncentracija TCA u mješavini rastvarača se kretala 25 do 75%, a koncentracija hitina u rastvoru 1 do 10%. Vlakna su ekstrudirana kroz mlaznicu, a za koagulaciju je korišten aceton nakon čega slijedi alkoholno kupatilo sa metanolom. Jačina i izduženje vlakana su poboljšani obradom u kaustičnoj sodi [201]. Autori su naveli da se ovako dobijeni filamentu mogu koristiti kao apsorptivni hiruški konac. Međutim, TCA je veoma korozivna i smanjuje molekulska masa polimera.

Fuji Spinning Company je koristila mješavinu vode i dihlorsirćetne kiseline (DCA) za rastvaranje hitozana. Rastvor je ekstrudiran kroz platinsku mlaznicu u bazni rastvor za formiranje vlakana [202].

Tokura i saradnici su upotrebljavali kombinaciju mravlje kiseline, DCA i diizopropanola kao sistema za rastvaranje.

Unitika Co. koristila je sistem TCA/dihlormetan za ispredanje vlakana. Polimerni mlaz je ekstrudiran u acetonsko kupatilo, neutralizacija je vršena sa KOH, a zatim su vlakana prana vodom i sušena [203]. Unitika Co. je takođe upotrebljavala i TCA/hlor-hidrat/dihloretnan rastvarački sistem za hitin [204], kao i mješavinu TCA/trihloretilen 60:40 [205, 206].

Kod svih spomenutih sistema nedostatak je predstavljala niska jačina u mokrom stanju, iako je kod nekih halogenovanih rastvaračkih sistema postignuta zadovoljavajuća jačina u suvom. Zbog brze degradacije hitina u ovim rastvaračima teško su se dobijali rastvori odgovarajućih svojstava. Iako su upotrebljavana bezvodna koagulaciona kupatila, vlakna su neutralisana u vodenom mediju. Istraživanja u kompletno bezvodnom sistemu su vrlo interesantna jer se tako mogu formirati vlakna mnogo veće gustine. Primjena navedenih sistema za ispredanje predstavlja problem zbog prirode rastvarača. TCA i DCA su korozivne i degradiraju polimer uprkos njihovog kratkotrajnog djelovanja. Hlorougljovodonici su sve više ekološki neprihvatljivi rastvarači, a heksafluoro-2-propanol i heksafluoro-aceton su toksični.

Rutherford i Austin su 1978. godine sumirali probleme koji su se pojavljivali u pronalaženju rastvaračkog sistema za hitin. Austin je predožio N,N-dimetilacetamid (DMAc)-5% LiCl ili N-metil-2-pirolidon (NMP)-5% LiCl kao rastvarače za hitin. Dobijeni 5% rastvor je ekstrudovan u acetonsko kupatilo za koagulaciju. Zatim slijedi pranje i istezanje u acetonu, a na kraju se gotova vlakna peru u dejonizovanoj vodi.

Ruski istraživači su ispreli vlakna koristeći rastvore DMAc/NMP sa 5% hitina i 5% LiCl (na bazi sadržaja hitina). Dobijena vlakna kružnog poprečnog presjeka su zatim istezana u kupatilu koje sadrži 50:50 etanol/etilenglikol. Dalja istraživanja su pokazala smanjenje modula elastičnosti i relativnog izduženja sa porastom stepena N-acetilovanja (12-30%). Analizom rasipanja X-zraka utvrđen je porast amorfnih regiona sa porastom stepena acetilovanja [207]. Sistemi amid-litijum su pokazali najbolju jačinu u suvom, ali još uvijek nedovoljnu jačinu u mokrom, vjerovatno zbog niske kristaliničnosti i lošeg očvršćavanja vlakana. Problem kod ovog rastvora za ispredanje predstavlja uklanjanje i regeneracija litijuma iz vlakna. Litijum djeluje kao Lewis-ova kiselina sa solvatacijom amidne grupe hitina.

Postupak proizvodnje hitozanskih vlakana direktnim rastvaranjem ostvaren je upotrebom novog sistema rastvarača, N-metilmorfolin-N-oksid/voda (NMMO/H₂O), međutim problem predstavljaju loša prekidna svojstva [16, 208].

Za sada se vlakna dobijena od hitina i hitozana još uvijek ne proizvode u masovnim razmjerama jer su, zbog spontane kristalizacije krutih ili djelimično krutih polimernih lanaca, veoma krta i lako se drobe [20, 177].

U Japanu su odskora komercijalno dostupna dva kompozitna vlakna na bazi hitozana i celuloze odnosno hitina i celuloze. To su vlakna pod imenom Chitopoly[®] (Fuji Spinning Co., Tokyo, Japan) i Crabyon[®] (Ohmikenshi Co., Osaka, Japan) [209].

4. ANALIZA SPOSOBNOSTI MIJEŠANJA RASTVORA CELULOZE SA RASTVORIMA HITINA I HITOZANA

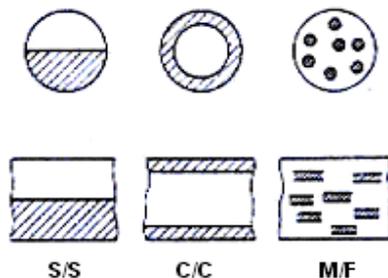
4.1. Sposobnost miješanja

Od sredine šezdesetih godina trend u industriji polimera je primjena polimernih mješavina u cilju modifikovanja svojstava materijala. U industriji hemijskih vlakana je počela proizvodnja vlakana koja se sastoje od dvije ili više polimernih komponenti. Razlikuju se tri glavna tipa ovih vlakana, što je prikazano i na slici 4.1. [26]:

- S/S (*side-by-side*) tip sadrži dvije različite komponente spojene duž ose vlakna. Ova vlakna imaju asimetričan poprečni presjek i izraženo svojstvo samonabiranja nakon orijentisanja i toplotnih tretmana. Proizvode postupcima formiranja iz rastopa i rastvora [210].

- C/C (*cover-core* ili *skin-core*) tip se mnogo teže dobija. Različiti materijali u spoljnom i unutrašnjem sloju stvaraju mogućnost optimalne kombinacije fizičkih svojstava obe komponente, kao što su fleksibilnost, obojivost, itd.

- M/F (*matrix-fibril* ili *biconstituent*) tip je disperzni sistem koji sadrži fibrile ili izdužene elipsoide jedne komponente dispergovane u matrici druge komponente. Komercijalno dostupna su dvokonstitucionna vlakna poliamida (matrica) i PET-a (fibrili) koja imaju dobra mehanička svojstva i pokazuju specijalne optičke efekte a upotrebljavaju se u industriji podnih prostirača. Jedna vrsta dvokonstitucionih vlakna, koja se dobija iz rastopa, sadrži antistatike visoke molekulske mase kao što je polietilen oksid.



Slika 4.1. Glavni tipovi dvokomponentnih i dvokonstitucionih vlakna
S/S (*side-by-side*), C/C (*cover-core*), M/F (*matrix-fibril*) [26]

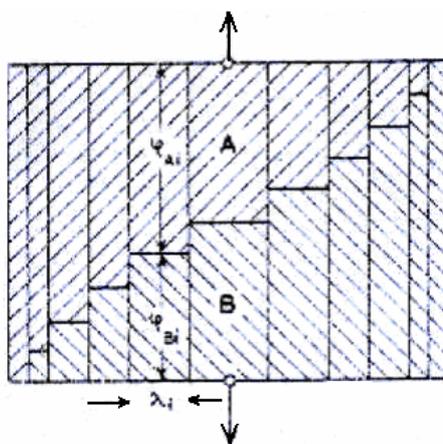
Praktičan problem direktno vezan za formiranje dvokomponentnih vlakana je racionalan izbor obe polimerne komponente za vlakna sa efektom samonabiranja. U ovom slučaju trebaju biti zadovoljena dva uslova: kompatibilnost i dobra adhezija kao preventiva rascjepljenju vlakana i različita kontraktlnost u orijentisanom stanju. Krapotkin, Kremer i Eisensteinsu [211], ispitivali su adheziju različitih parova komponenti korištenih za formiranje iz rastopa S/S vlakana, mjerenjem napona potrebnog za razdvajanje jedne komponente od druge. U sistemima za formiranje iz rastvora, dvokomponentna vlakana se mogu formirati od različitih viskoznih rastvora, homopolimera i kopolimera akrilonitrila, itd. Prema analogiji sa klasičnim pravilom mješljivosti, prvi zahtjev je često ispunjen primjenom hemijski sličnih materijala, npr. poliamid 6 i poliamid 6,6, homo i kopoliamidi i homopolimeri sa identičnom hemijskom strukturom ali različitih molekulskih masa [212]. U slučaju hemijski različitih polimera, veoma je važno da komponente hemijski ne utiču jedna na drugu. Na primjer, u sistemima poliamid-poliester slobodne amino grupe na krajevima poliamidnih lanaca mogu katalizovati hidrolizu poliesteru i zbog toga bi koncentracija takvih grupa trebala biti minimizirana [213].

Frekvencija samonabiranja u asimetričnim dvokomponentnim vlaknima zavisi od geometrije poprečnog presjeka i fizičkih svojstava dviju komponenti, pri čemu je razlika u kontraktlnosti neophodan uslov za samonabiranje. Alternativno, nabiranje može biti povezano sa razlikom u naponu skupljanja više nego razlikom stepena skupljanja.

Razlike u kontraktilnosti mogu se postići variranjem hemijske strukture komponenti i njihovim orijentisanjem i kristalisanjem u toku formiranja i istezanja. Budući da je međupovršina između komponenti tvrda, ne pojavljuje se klizanje. Različita viskoznost (i vrijeme orijentisanja) su neophodan uslov za različitu orijentaciju i kontraktilnost dvokomponentnih vlakana. Što je veća viskoznost polimerne komponente, veća će biti prekidna jačina i stepen orijentacije u toku formiranja i istezanja i veća kontraktilnost. Međutim, povećana kristaliničnost će očigledno redukovati efektivne kontrakcije. Veći efekti nabiranja će se prema tome pojaviti u vlaknima koja sadrže amorfnu, viskoviskoznu komponentu (visoke kontraktilnosti) i drugu kristalnu i/ili niskoviskoznu komponentu sa niskom kontraktilnosti. Kontraktilnost kopolimera akrilonitrila sa vinil acetatom i akrilnom kiselinom, izučavali su Burd, Tsiperman i Pakshver [214], a PET kopolimerizovan sa izoftalnom kiselinom Repina, Vorobeva i Eisenstein [215].

4.2. Reološko ponašanje dvokomponentnih mješavina

Nekoliko fundamentalnih problema je vezano za formiranje dvokomponentnih i dvokonstitucionih vlakana. Prvi problem se odnosi na reologiju dvofaznih sistema polimera. Sve veći interes za takve sisteme je povezan sa formiranjem vlakana ali i primjenom disperznih polimernih sistema za punjenje plastica i kompozita. Glavni cilj istraživanja u ovoj oblasti je utvrđivanje (teoretski ili empirijski) konstitutivnih jednačina višefaznih sistema na osnovu sastava i poznatih svojstava komponenti. Među prvima, pokušaj da riješe ovaj problem učinili su Fujino, Ogawa i Kawai [216], koji su predložili fenomenološki model za heterofazne polimerne mješavine, baziran na paralelnim ili seriji povezanih "blokova" linearnih, stepenasto poredanih elemenata, slika 4.2.



Slika 4.2. Šema blok sistema prema Fujino, Ogawa i Kawai koja predstavlja viskoelastična svojstva polimerne mješavine komponenti A i B [216]

Relaksacioni modul $G_b(t)$ binarne mješavine koja sadrži komponente A i B, sa modulima $G_A(t)$ i $G_B(t)$ u čistom stanju je dan jednačinom (4.1.):

$$G_b(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\lambda_i G_A G_B}{\phi_{Ai} G_B + (1 - \phi_{Ai}) G_A} \quad (4.1)$$

$$\sum_i \lambda_i = 1$$

$$\sum_i \lambda_i \phi_{Ai} = v_A$$

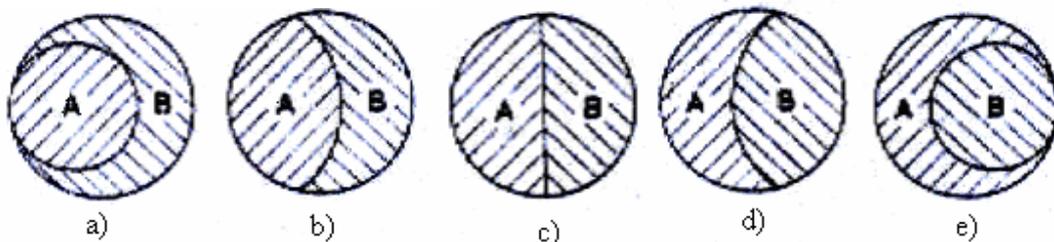
$$\sum_i \lambda_i \phi_{Bi} = v_B$$

gdje su v_A i v_B volumne frakcije komponenti A i B a koeficijent $\lambda_i = \lambda_i(\phi_{Ai})$ određuje „funkciju distribucije” veličine bloka, slika 4.2.

Bilo je i drugih pristupa [217, 218], gdje je izvedena teorija kontinuiteta ovih sistema polimernih tečnosti i razmatrano nekoliko tipova toka. Od sredine šezdesetih u ovom području su urađeni mnogobrojni eksperimenti. Dvofazni sistemi pokazuju, kao u pravilu, nelinearnu viskoelastičnost čak i ako polimerni matriks ima njutnovsko ponašanje. Međutim empirijska pravila obuhvataju samo ograničeno područje varijabli, dok generalne relacije nisu utvrđene.

Drugi problem važan za formiranje dvokomponentnih i dvokonstitucionih vlakana je hidrodinamika dvofaznog toka nenjutnovskih fluida. Kvantitativno rješenje kratkotrajnog toka kroz cijev (mlaznicu) koji uključuje dva različita nelinearna, viskoelastična fluida predstavlja mogućnost za predviđanje i planiranje željene strukture vlakna. Dostupna teoretska rješenja uključuju slojeviti ili prstenasti tok Njutnovskih fluida [219], tokove emulzija koje se sastoje od Njutnovskih tečnosti suspendovanih u drugom Njutnovskom mediju [220] i dvofazne tokove viskoelastičnih fluida [221]. Nekoliko članaka odnosi se na stabilnost toka dvofaznog polimera, morfologiju ekstrudata dobijenog od polimerne mješavine u uslovima dvofaznog toka i fenomene vezane za to, dok je više primjera citirano u članku koji su napisali White, Ufford, Dharod i Price koji teoretski, takođe, analizira ravnotežno stanje i dvofazne tokove viskoelastičnih fluida drugog stepena [221].

Problem blisko vezan za hidrodinamiku dvofaznog toka je formiranje strukture dvokomponentnih vlakana. Oblik poprečnog presjeka i distribucija dvije polimerne komponente igra odlučujuću ulogu kod samonabiranja. Eksperimentalna istraživanja pokazuju da se zavisno od prirode komponenti i uslova ekstruzije može dobiti veliki broj raznolikih unutrašnjih oblika površine presjeka [222]. Kod istog volumnog omjera komponenti mogu se dobiti simetrični poprečni presjeci sa ravnom površinom ili površine sa različitim stepenom konkavnosti kao što su strukture omotač-jezgro 'A u B' ili 'B u A', slika 4.3.



Slika 4.3. Poprečni presjeci dvokomponentnih S/S vlakana ispredeni od materijala različitih viskoznosti. Omjer viskoznosti (η_B/η_A) raste od a) do e):
a) i b) $\eta_B < \eta_A$, c) $\eta_B = \eta_A$, d) i e) $\eta_B > \eta_A$ [26]

U principu, tri različita faktora mogu biti odgovorna za posmatrane strukture dvokomponentnog ekstrudata: površinski napon, viskoznost i elastični normalni naponi. Različiti površinski napon dviju komponenti α_A , α_B i međupovršinski napon α_{AB} , mogu donekle uticati na dvofazni tok. Međutim, uloga površinskog napona kod formiranja dvokomponentnih vlakana, za razliku od nekih drugih postupaka, je zanemarljiva. Pokretačka sila za varijacije poprečnog presjeka je proporcionalna razlici između površinskog napona $\alpha_A - \alpha_B$ (i međupovršinskog napona α_{AB}) više nego apsolutnim vrijednostima α_A ili α_B . U slučaju hemijski sličnih polimera ove karakteristike nisu velike, one su u svakom slučaju jednog reda veličine manje od površinskog napona koji se javlja kod formiranja vlakna iz otvora koji nisu kružni. Kao posljedica toga "relaksaciona vremena" takođe vezana za varijacije strukture poprečnog presjeka će biti reda 1 sekunde, odnosno mnogo duža nego vrijeme zadržavanja u kanalu mlaznice.

Važan faktor je viskoznost, koja je različita za obe komponente rastopa ili rastvora. Različita viskoznost je isto tako jedan od važnih uslova za nejednoliku molekulsku orijentaciju i kontraktinost dvaju slojeva. U potpuno viskoznom, neelastičnim sistemima može se očekivati ravnotežno stanje toka sa konformacijom sa minimumom energije. Teoretska razmatranja dvofaznog toka Njutnovskih tečnosti [223], sugerišu migraciju komponente male viskoznosti u

zonu većeg gradijenta brzine. Kod ispredanja dvokomponentnih S/S vlakana može se očekivati tendencija da se komponenta visoke viskoznosti koncentriše blizu ose vlakna, a komponenta niske viskoznosti blizu periferije, odnosno promjene strukture poprečnog presjeka od a) preko b), c), d) do e) sa povećanjem omjera viskoznosti η_B/η_A , slika 4.3. Praktično formiranje dvokomponentnih vlakana iz rastopa i laboratorijski eksperimenti potvrđuju ovu tendenciju: viskoviskozna komponenta, u pravilu, zauzima manje dijelove periferije filameta prema niskoviskoznoj komponenti a kod velike razlike u viskoznosti poprečni presjek filameta dobija strukturu omotač-jezgro [224-226]. Veoma interesante eksperimente su proveli Southern i Ballman [224], koji su izučavali formiranje dvokomponentnih polistirena različitih srednjih molekulskih masa i distribucije molekulskih masa. Oni su utvrdili da su struktura poprečnog presjeka kao i izlazni ugao povezani sa omjerom prividne viskoznosti, η_B/η_A , dok je proširenje strujnice pojedinačnih komponenti (indikacija normalnih napona u smicajnom toku) bilo konstantno u ispitivanom rasponu smicajnih brzina i nema neki značajan uticaj na strukturu poprečnog presjeka.

Studije o stvaranju međupovršine između dva različita polimerna rastopa duž kapilare indikuju ulogu viskoznosti u određivanju strukture poprečnog presjeka. Efekti različitih elastičnih svojstava komponenti A i B koji dovode do različitih radialnih napona su teoretski mogući ali postojeći eksperimentalni podaci [221, 226], ne daju odgovarajući odgovor o ulozi ovog efekta. Međutim, vidljivo je da u najvećem broju slučajeva razlika u viskoznosti kontroliše strukturu dvokomponentnih ekstrudata.

4.3. Formiranje kompozita na bazi celuloze i hitozana

Povećan interes za hitin i hitozan pokrenuo je veliki broj istraživanja vezan za proizvodnju i ispitivanje mješavina ovih polisaharida sa drugim prirodnim i sintetičkim polimerima. Polisaharidni kompoziti se obično proizvode u obliku filmova, iz rastvora u zajedničkim rastvaračima, ali i u obliku vlakana.

U radu [194] je prikazan postupak dobijanja i sorpciona aktivnost čvrstih kuglica, sfernog oblika, veličine od 2 do 3 mm koje predstavljaju mješavinu celuloze i hitozana. Kao rastvarač je korišten NMMO. Rastvorljivost hitozana u NMMO je bila značajno manja nego celuloze u ispitivanim uslovima. Da bi se postiglo homogeno rastvaranje hitozana bilo je neophodno prevesti hitozan u oblik mikrosfera koje imaju bolju rastvorljivost u odnosu na originalni hitozan. Veličina čestica kod kupljenog hitozana u obliku praha kretala se između 50 i 100 μm , dok je nakon prevođenja hitozana u oblik mikrosfera njihova veličina bila ispod 3 μm .

Koncentracija polimera u rastvoru je iznosila 10%, pri čemu se udio hitozana kretao od 0 do 0,5%, a celuloze od 9,5 do 10%. Na snimcima dobijenim na elektronskom mikroskopu može se uočiti hrapava i naborana morfolgija površine dobijenih kuglica, koja je jače izražena sa povećanjem udjela hitozana u mješavini, kao i struktura pora u unutrašnjosti. Mješavina ovih polimera u ovakvom obliku ima dobra sorpciona svojstva i može se koristiti za tretman štetnih gasova (trimetilamin), kao i za adsorpciju jona metala, kao što su Cu(II), Fe(III) i Ni(II).

Modifikacija hitozana miješanjem sa drugim polimerima može biti pogodan i uspješan metod za poboljšanje njegovih fizičkih svojstava za praktičnu primjenu. Membrane bazirane na mješavini polisaharida celuloze i hitozana dobijene su upotrebom trifluorosirćetne kiseline kao korastvarača (kosolventa) [227]. Ispitivanja morfolgije i mehaničkih svojstva pripremljenih membrana su pokazala da je uticaj celuloze dominantan, sugerišući time da u dobijenim mješavinama nije postignuta zadovoljavajuća mješljivost. Pretpostavlja se, da se međumolekulske vodonične veze u celulozi kidaju i formiraju vodonične veze između celuloze i hitozana, međutim očigledno je da kod celuloze veliki uticaj imaju intramolekulske vodonične veze, koje vjerovatno ostaju očuvane. Iako se u nekim člancima navodi da prisustvo hitozana ograničava kristalisanje celuloze, interesantno je da je u ovom radu jačina kod istežanja približna jačini originalne celuloze. Smanjeno isparavanje vodene pare kroz membrane celuloza/hitozan,

dovodi do zaključka da se one mogu koristiti kao materijal za previjanje koji sprečava pretjerano isušivanje rana. Membrane od mješavine celuloze i hitozana pokazuju efikasnu antimikrobnu sposobnost protiv *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*.

Da bi mu se poboljšala mehanička svojstva, hitozan je miješan sa različitim polimerima, kao što su: poliamidi, poliakril, želatin, fibroin iz svile i celuloza. Sličnost primarnih struktura celuloze i hitozana sugeriraju, da bi oni mogli da formiraju homogene kompozite. Takođe je poznato da je nedostatak hitozana njegova loša prekidna jačina nakon natapanja vodom. Dakle, miješanje celuloze sa hitozanom mogao bi biti uspješan metod za poboljšanje mehaničkih svojstava hitozana. U nekoliko članaka, na osnovu Raman i ^{13}C NMR spektroskopije i difrakcije X-zraka, se navodi da su među molekulama celuloze i hitozana prisutne specifične interakcije [227, 228].

U radu [227] su dati rezultati ispitivanja dinamičko mehaničkih svojstava mješavine celuloza/hitozan, pomoću dinamičko mehaničke termoanalize (DMTA), u intervalu $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ na uzorcima filmova u obliku traka. Krive zavisnosti modula sačuvane (E') i izgubljene energije (E'') od temperature prikazuju glavne relaksacione karakteristike celuloze, hitozana i mješavine celuloza/hitozan. Vrijednost E' pokazuje da hitozan ima niži modul sačuvane energije u poređenju sa celulozom i mješavinom celuloza/hitozan. Miješanje sa celulozom poboljšava mehanička svojstva hitozana a vrijednosti E' za mješavine celuloza/hitozan (omjeri mješavine celuloza/hitozan iznosili su 3/1, 1/1 i 1/3) približne su vrijednosti E' za samu celulozu. Postojanje jednog oštrog pika staklastog prelaza u polimernoj mješavini može se smatrati kao glavni kriterijum za mješljivost, koji označava interakciju između dva "čista" polimera na molekulskom nivou. Međutim, oštar pik za celulozu se gubi i postaje širi sa dodavanjem različitih količina hitozana. Proširenje područja staklastog prelaza označava heterogenost, koja je vjerovatno posljedica prisustva područja u kojim provladava celuloza i područja u kojim provladava hitozan.

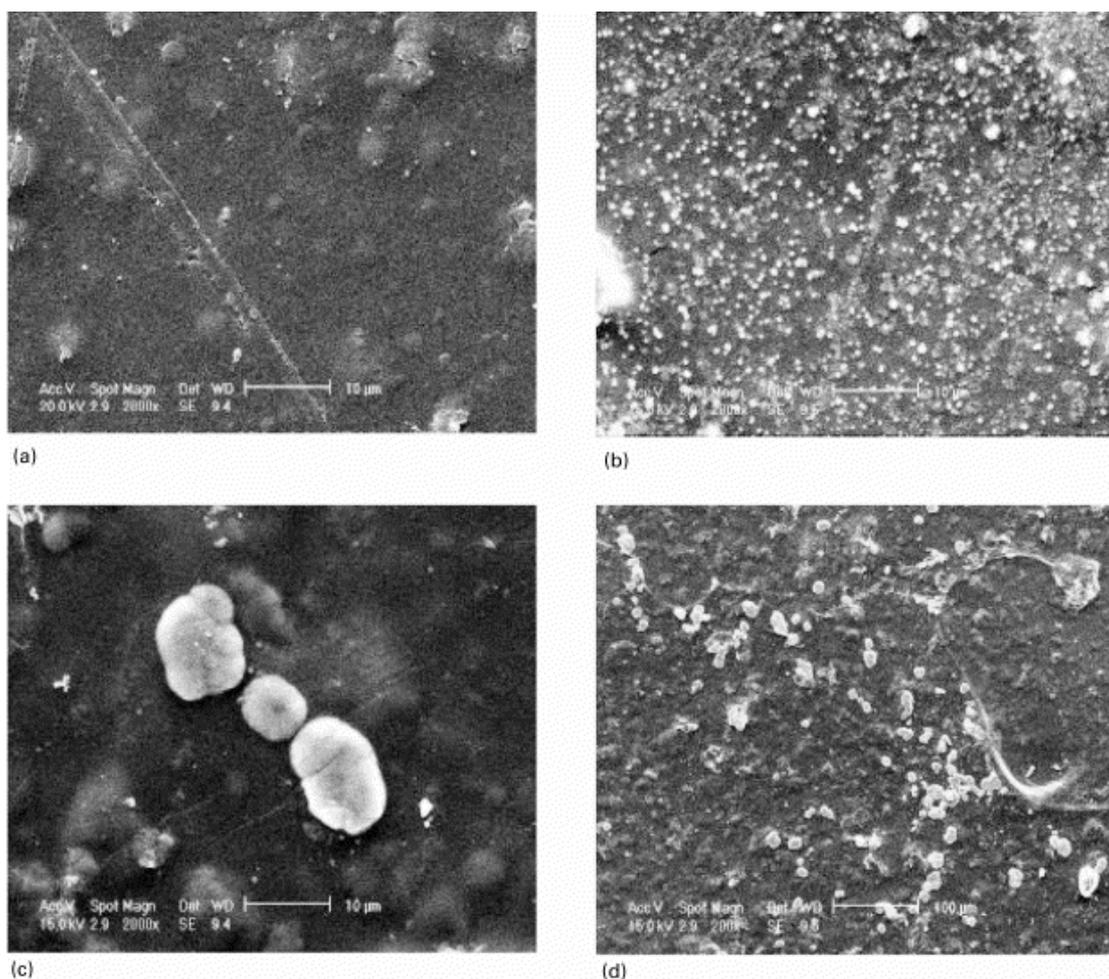
Dakle, rezultati dovode do zaključka da mješavine celuloza/hitozan pokazuju značajnu nemješljivost. Mehanička i dinamičko mehanička svojstva pri promjenama temperature pokazuju dominantan uticaj celuloze, što i nije iznenađujuće imajući u vidu kristalne forme celuloze. Pretpostavka je, da se međumolekulske vodonične veze u celulozi kidaju i formiraju nove između celuloze i hitozana, međutim intramolekulske i intrabočne vodonične veze u celulozi ostaju očuvane i održavaju ravninu mreže, zbog čega ona zadržava svoja mehanička svojstva i ima dominantan uticaj u mješavini.

Poznato je da hitozan, pored velikog broja korisnih bioloških svojstava, posjeduje i antibakterijska svojstva. Međutim, hitozan ($\text{p}K_a=6,8$) pokazuje antibakterijsku aktivnost samo u kiselom mediju zbog njegove loše rastvorljivosti iznad pH 6,5. Zbog toga, u vodi rastvorivi derivati hitozana, koji se rastvaraju i u kiselim i u baznim fiziološkim uslovima mogu predstavljati potencijalne supstance za polikationske biocide. Prevođenjem hitozana u *O*-karboksimetil hitozan (*O*-CMCh) uvođenjem $-\text{CH}_2\text{COOH}$ na $-\text{OH}$ grupe duž molekulskog lanca hitozana, njegova antibakterijska aktivnost postaje mnogo jača. Osim toga, kako je *O*-CMCh rastvorljiv u širokom rasponu pH vrijednosti od 3 do 11, on ima daleko širu primjenu kao antibakterijsko sredstvo nego hitozan.

Zbog antibakterijske aktivnosti i odsustva iritacije kože, što je potvrđeno biomedicinskim istraživanjima [16, 17], hitozan i njegovi derivati se upotrebljavaju za antibakterijske proizvode koji se apliciraju direktno na kožu, odnosno ranu ili drugu vrstu povrede. Celulozna vlakna su dominantna u materijalima koji se koriste za rublje, prije svega radi udobnosti zbog velike sposobnosti zadržavanja vode. Molekulske strukture celuloze, hitozana i *O*-CMCh su veoma slične, što bi trebalo obezbijediti dobru kompatibilnost među njima a priprema njihovih mješavina koristan metod za postizanje antibakterijske aktivnosti celuloznih vlakana.

Dva tipa filmova (I i II) su dobijena od mješavine *O*-karboksimetiliranog hitozana (*O*-CMCh) i celuloze, miješanjem rastvora celuloze u LiCl/N,N-dimetilacetamidu (DMAc) sa vodenim rastvorom *O*-CMCh (I) odnosno emulzijom *O*-CMCh u DMAc (II) i regenerisanjem filmova u vodi [229]. Za ispitivanja su korišteni filmovi I i II koji sadrže 6%, mas. *O*-CMCh.

SEM fotografski snimci površine celuloznog filma prikazuju relativno glatku površinu (slika 4.4.a), međutim površina filmova mješavine je vrlo heterogena. Na njihovoj površini se mogu vidjeti mikrofazne separacije, odnosno mikro oblasti *O*-CMCh dispergovanog u celuloznoj matrici. Za film mješavine I veličina mikro oblasti je manja od 1 μm (sl. 4.4.b), dok za film mješavine II iznosi 6-10 μm (sl. 4.4.c i d). Film mješavine I ima veći stepen disperzije nego film mješavine II, zbog toga što je u vodenom rastvoru *O*-CMCh dispergovan na molekulskom nivou, dok je u DMAc emulziji *O*-CMCh u obliku mikroagregata.



Slika 4.4. SEM fotografski snimci: (a) celuloznog filma, (b) filma mješavine I i (c,d) filma mješavine II [229]

Prema SEM analizi, vodeni rastvor *O*-CMCh je u odnosu na DMAc emulziju bolji način pripreme mješavine, međutim to vrijedi samo za niske koncentracije *O*-CMCh (20 \pm 5 ml vodenog rastvora *O*-CMCh u 1 l celuloznog rastvora). Budući da je voda koagulaciono sredstvo za rastvor celuloze u LiCl/ DMAc, dodavanje velike količine vode može uticati na reološka svojstva celuloznog rastvora a takođe dovesti i do koagulacije. Zbog toga bi emulzija *O*-CMCh u DMAc mogla biti odgovarajući izbor kada su potrebne visoke koncentracije *O*-CMCh.

IR spektri filmova mješavine I i II su skoro identični i vrlo slični celuloznim filmovima. Oni pokazuju da tokom formiranja mješavine nije došlo do promjene amino grupa u *O*-CMCh što je veoma bitno budući da njihovo postojanje osigurava filmovima antibakterijsku aktivnost. Oba filma mješavine I i II pokazuju zadovoljavajuću antibakterijsku aktivnost prema *E. coli*, već pri koncentraciji *O*-CMCh u filmu od samo 2%.

DSC spektri filmova celuloze i mješavina I i II su gotovo isti, indikujući da nema značajnih promjena u termičkim svojstvima uzrokovanih dodavanjem *O*-CMCh u celulozu.

Difraktogrami filmova I i II gotovo i ne pokazuju razlike u odnosu na samu celulozu, što znači da male količine *O*-CMCh koje se nalaze u mješavini ne utiču na kristaliničnost celuloze.

Hitin je, slično celulozi, polimer sa krutim molekulskim lancima koji se ne rastapa, pri čemu ovi polimeri imaju vrlo malo zajedničkih rastvarača. Osnovni problem pri formiranju mješavina ovih polimera je odabir rastvarača koji može da rastvara oba polisaharida i sekundarne komponente bez njihovog razaranja. Hitozan, koji je rastvorljiv u kiselom vodenom mediju, najlakše se miješa sa polimerima rastvorljivim u vodi kao što su polivinil alkohol, polietilen oksid, polivinilpirolidon i neki derivati polisaharida. Sličnost hemijske strukture celuloze, hitina i hitozana je primarni razlog njihove kompatibilnosti i mogućnosti dobijanja homogenih mješavina. Uvođenje amino grupa, koje su reaktivnije od hidrosilnih grupa, u celulozu je relativno težak zadatak, tako da su mješavine celuloza-hitozan sistemi koji su alternativa amino-derivatima celuloze. Pronalaženje zajedničkog rastvarača je jako komplikovano u formiranju filmova od polisaharidnih mješavina, a kada se ipak pronađe koncentracija polimera u rastvoru mješavine je niska i iznosi 2-5 %,mas. u zavisnosti od molekulske mase polisaharida. Zbog toga je dobijanje polisaharidnih kompozita bez korištenja rastvarača važan naučni i praktični problem. Ispitivanjem termodinamičke kompatibilnosti biopolimera celuloze i hitina je utvrđeno da mješavine koje sadrže male količine (ispod 2,5%) hitina pokazuju najbolju kompatibilnost [230]. Tehnologije čvrste faze su interesantne i za okolinu čiste metode dobijanja mješavina i različitih polimernih derivata. Modifikacija polimera u čvrstoj fazi je provedena istovremenim djelovanjem visokog pritiska (do 50 GPa) i smicajne deformacije na čvrstim komponentama [231]. U ovim uslovima se javlja izuzetno efikasno miješanje kao i disperznost reakcionih supstanci, što je dovoljno za hemijske reakcije u čvrstom agregatnom stanju.

Ispitivani su procesi koji se javljaju u celulozi, hitozanu i njihovim kompozitima omjera 1:3, 1:1 i 3:1 u uslovima deformacije u čvrstoj fazi djelovanjem pritiskom [25]. Analize pokazuju da u pojedinačnim polimerima i njihovim kompozitima dolazi do disperzije čestica i "amorfizacije" strukture sa porastom mikro područja sa visokim adsorpcionim potencijalom.

Mješavina prirodnih polisaharida, celuloze i hitozana, dobijena je miješanjem čvrstih faza (bez rastvaranja), kombinovanim djelovanjem visokog pritiska i smicajne deformacije uz upotrebu različite opreme [232]. Utvrđeno je da sistem vodoničnih veza koji se formira između hidrosilnih i amino grupa podliježe kvantitativnim promjenama, što ukazuje da se miješanje polisaharida dešava na molekulskom nivou. Ispitivan je i mehanizam formiranja mješavine celuloza-hitozan u prisustvu diepoksida kao sredstva za umrežavanje. Utvrđeno je da on prvenstveno reaguje sa amino grupama hitozana uz formiranje trodimenzionalne mreže, pri čemu su celulozne makromolekule locirane u unutrašnjosti i djelimično povezane sa ovom mrežom poprečnim vezama. Dokazano je da formiranje pomenutih struktura rezultuje u skoro potpunoj nerastvorljivosti mješavina celuloza-hitozan u kiselim i baznim vodenim medijima. Dakle, između hitozana i celuloze može doći do hemijskih interakcija miješanjem čvrstih faza pod oštrim uslovima (povišena temperatura, visok pritisak, dugo vrijeme tretiranja) ili uz prisustvo treće komponente koja snižava energiju aktivacije njihove interakcije, pri čemu prisustvo umreživača dovodi do skoro potpunog gubitka rastvorljivosti produkata reakcije u kiselim i baznim vodenim medijima. Nerastvorljive mješavine hitozan-celuloza su interesantne kao adsorbensi koji imaju svojstva kompleksacije i izmjene anjona i pogodni su za sorpciju kiselih reagenata, metala, amino kiselina, proteina i drugih supstanci.

Publikovani podaci pokazuju da dodavanje određenih polimera hitozanu poboljšava njegove mehaničke karakteristike. Kao aditivi za modifikaciju upotrebljavani su oligomeri, polivinil alkohol (PVA), polioksietilen (POE), polietilenglikol, poligalakturonska kiselina, polivinilpirolidon i disperzija celuloze. Mukhina i saradnici [233], su utvrdili poboljšanje mehaničkih karakteristika filmova dobijenih od mješavina hitozan-PVA, dok kod drugih istraživanja nije utvrđeno povećanje jačine hitozanskih filmova dodavanjem PVA.

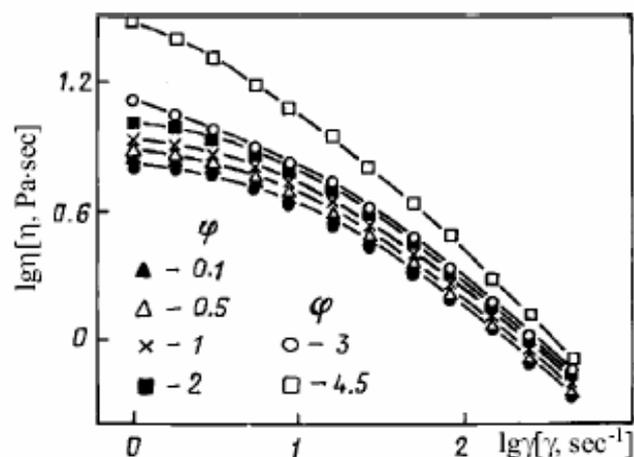
Vršena su ispitivanja mješavina rastvora hitozana i polimera različite krutosti molekula (polivinil alkohol i metil celuloza) u 2 % sirćetnoj kiselini, pri čemu su 1,5 % rastvori

komponenti miješani u različitim volumnim omjerima [234]. Utvrđeno je da u sistemima hitozan-metil celuloza i hitozan-polivinil alkohol nije došlo do pojave jakih specifičnih intermolekulskih interakcija koje mogu dovesti do formiranja interpolimernih kompleksa. Takođe je utvrđeno, da su hitozan i metil celuloza djelimično kompatibilni, dok su hitozan i polivinil alkohol kompatibilni u svim ispitivanim omjerima. Jačina filmova od mješavina hitozana i metil celuloze kod bilo kog omjera nije veća od jačine filmova pojedinačnih komponenti. Kod stehiometrijskog omjera komponenti u sistemu hitozan-polivinil alkohol, jačina raste, ali Young-ov modul i izduženje kod prekida su bliski vrijednostima za filmove dobijene od samog polivinil alkohola.

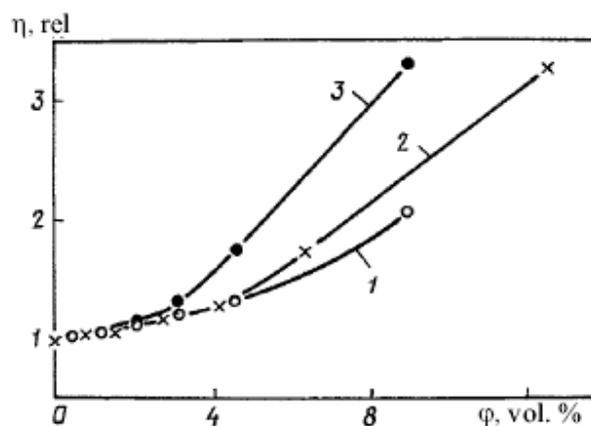
Potvrđena je mogućnost dobijanja kompozita celuloza-hitozan djelovanjem smicajnog napona u prisustvu oligoetilen oksida-diglicidnog etera (DEO), koji može da reaguje sa funkcionalnim grupama celuloze i hitozana [235]. Hemijske reakcije između ovih polisaharida, u prisustvu sredstava za umrežavanje, rezultuju u formiranju trodimenzionalnih struktura sa velikim brojem inter- i intramolekulskih poprečnih veza i vodoničnih veza između funkcionalnih grupa polisaharida, što povećava stabilnost dobijenih sorbenata u različitim medijima. Mješavina celuloza-hitozan-DEO je, zbog umrežavanja, sasvim nerastvorljiva u kiselom mediju a djelimično rastvorljiva u bakaramonijačnom kompleksu, pri čemu je bitno naglasiti da DEO primarno reaguje sa amino grupama hitozana. Nerastvorivi kompoziti hitozana i celuloze su interesantni kao sorbenti sa svojstvima obrazovanja kompleksa i izmjene anjona.

Istraživana je i mogućnost formiranja celulozno-hitozanskih filmova i reološka svojstva suspenzije celuloze (u obliku praha) u vodeno-kiselim rastvorima hitozana [235]. Polisaharidni filmovi sa visokim stepenom bubrenja su dobijeni iz disperzija celuloze u hitozanskom rastvoru. Udio čestica celuloze veličine 50-100 μm iznosio je oko 70%. Suspenzija celuloze (punilac, disperzna faza) u rastvoru hitozana u sirćetnoj kiselini (disperzioni medijum) pripremljena je pažljivim miješanjem odvaganih porcija celuloze i 1,5 % rastvora hitozana u 1-2 % sirćetnoj kiselini. U sistemu, tokom kasnijeg rada, nije primijećeno značajnije raslojavanje. Na mikroskopskim snimcima se mogu uočiti pojedinačne anizometrične (nesimetrične) velike čestice celuloze u cjelokupno relativno homogenom sistemu. Pretpostavlja se da, celuloza koja je hidrofilna, bubri u vodeno-kiselom rastvoru hitozana i tako povećava svoju volumnu frakciju (ϕ).

Na osnovu reoloških istraživanja dobijene su krive za disperzni sistem celuloza-rastvor hitozana u sirćetnoj kiselini. One opisuju viskoznost disperzije kao funkciju smicajnog napona pri različitim stepenima punjenja (ϕ , vol. %) i relativnu viskoznost disperzije kao funkciju stepena punjenja (ϕ , vol. %), što je prikazano na slikama 4.5. i 4.6.



Slika 4.5. Viskoznost hitozanskog rastvora (●) i disperzije celuloze u hitozanskom rastvoru kao funkcija smicajne brzine za različite vrijednosti (ϕ , vol. %) [235]



Slika 4.6. η_{rel} celulozne disperzije u hitozanskom rastvoru kao funkcija φ :
1) prema Mooney-u; 2,3) eksperimentalna (2, uzimajući u obzir bubrenje celuloze) [235]

Kao što se može vidjeti, disperzije svih sastava su višestrukturani sistemi čija viskoznost i energija aktivacije viskoznog toka (E_a) raste sa povećanjem sadržaja punioca u odnosu na rastvor hitozana. E_a disperzije sa jednakim masenim omjerom hitozana i celuloze ($\varphi=1\%$) je jednaka 38,5 kJ/mol prema 35,0 kJ/mol za hitozanski rastvor. Kriva $\eta_{rel}=f(\varphi)$ jednaka u području niskih vrijednosti φ (2-4%), značajno se razlikuje u odnosu na predložene teoretske krive [236] za opisivanje reološkog ponašanja sistema sa puniocima koji ne bubre u disperzionom mediju (krive 1 i 3). Ravnotežni stepen bubrenja celuloze (u obliku praha) u mediju koji je uzet kao model (1% rastvor sirćetne kiseline), određen u odvojenom eksperimentu je iznosio 40 vol. %. Eksperimentalna kriva viskoznosti disperzija kao funkcija stepena punjenja, uz korekciju koja uzima u obzir indikovani stepen bubrenja celuloze (sl. 4.6., kriva 2), je bliža teoretskoj krivi dobijenoj prema Mooney-evoj jednačini (kriva 1). Dodatna korekcija eksperimentalnih podataka koja uzima u obzir anizometriju celuloznih čestica može se prikazati pomoću Brodnyan-ove jednačine:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp\left(\frac{2,5\varphi + 0,399\varphi(P-1)^{1,48}}{1 - \varphi/\varphi_{max}}\right) \quad (4.2)$$

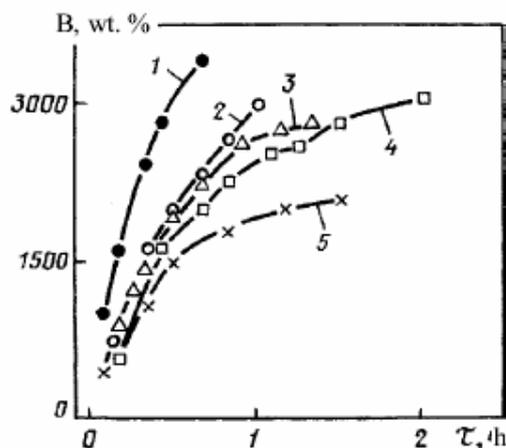
gdje je P faktor anizometrije čestica punioca.

Vrijednosti P , koje odgovaraju različitim stepenima punjenja, izračunate pomoću ove jednačine iznose 3,5-4,5. Predloženi metod obrade eksperimentalnih podataka na taj način daje adekvatan opis reološkog ponašanja sistema čija disperzna faza sadrži nabubrele čestice anizometrijskog oblika.

Celulozno-hitozanski filmovi su dobijeni suvim postupkom iz disperzija različitog sastava. Na taj način dobijeni film, koji sadrži amino grupe u formi soli nazvan je "film u S-formi". Za dobijanje filmova u obliku baze (B-forma), filmovi u S-formi su tretirani 1 čas sa 4 % rastvorom NaOH, pažljivo ispirani vodom a zatim sušeni. U odvojenim eksperimentima, filmovi su tretirani plastifikatorom - 10% glicerinskim rastvorom, prije sušenja.

Vizuelno, struktura filmova dobijenih iz mješavine celuloze i hitozana bila je nehomogena, a ogleda se u njihovoj slojevitosti. Donji sloj, koji je u kontaktu sa podlogom je gladak, dok je gornji sloj bez sjaja i hrapav, sa dobrim adhezivnim svojstvima. Filmovi u S-formi, koji imaju visok (>2000%) sorpcioni kapacitet prema vodi i fiziološkom rastvoru (slika 4.7.), nisu rastvorljivi u njima, suprotno čistim hitozanskim filmovima. Sorpcioni kapacitet filmova značajno zavisi o omjeru celuloze i hitozana (slika 4.7., krive 1-4) i može se regulisati zagrijavanjem filmova. Fiziko-mehaničke karakteristike filmova iz mješavine su lošije u odnosu na filmove pojedinačnih polisaharida, međutim njihova jačina je sasvim zadovoljavajuća za

medicinske proizvode za jednokratnu upotrebu. Uprkos strukturnoj nehomogenosti filmova, njihovo maksimalno izduženje je relativno visoko ($\epsilon=15-30\%$) i može se povećati dodavanjem plastifikatora.



Slika 4.7. Krive bubrenja celulozno-hitozanskih filmova u fiziološkom rastvoru (B) za masene omjere hitozan:celuloza 1,8 (1); 1 (2-4) i 0,7 (5), koji su zagrijavani 1 (1,2,5); 2 (3) i 3 časa (4) [235]

Hidrofilni filmovi dobijeni od biopolimera hitozana i celuloze mogu biti novi materijali za medicinske primjene, posebno za tretman opekotina, transdermalnu terapiju i druge primjene. S obzirom na biokompatibilnost i visoku apsorpciju ovi filmovi bi se mogli koristiti kao baktericidne supstance i dodatni terapeuski efekat. To se može postići, između ostalog, inkorporiranjem niskomolekularnih ili enzimatskih lijekova u filmove. Pri tome je variranjem omjera polisaharida i uslova dobijanja filmova moguće postići različite brzine otpuštanja lijekova imobilisanih u filmovima. Ovi filmovi imaju i visok sorpcioni kapacitet prema Cu^{2+} jonima, koji imaju baktericidna svojstva i povećanu aktivnost stvaranja kompleksa u prisustvu hidriksilnih i amino grupa.

Hitin u obliku vlakana i poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) kao matrica su korišteni za dobijanje kompozita kao nove vrste bioapsorptivnog materijala [237]. Sintetički polimerni aditivi povećavaju stabilnost proizvoda od hitina i hitozana, posebno u kiselim vodenim medijima, i pojeftinjuju ove proizvode s obzirom na visoku cijenu hitozana. Pri tome, dodavanje hitozana u sintetičke polimere povećava njihovu biokompatibilnost i biodegradabilnost, daje im svojstva izmjene jona i stvaranja kompleksa i u mnogim slučajevima povećava hidrofилnost, obojivost i smanjuje naelektrisanje. Utvrđeno je da se prekidna jačina kompozita značajno ne povećava sa povećanjem sadržaja vlakana do 35%. Maksimalna jačina kompozita se postiže pri sadržaju vlakana 45%, dok dalje povećanje dovodi do pada jačine. Veći sadržaj vlakana rezultuje u lošem natapanju vlakana s PCL, što uzrokuje smanjenje jačine jer efekti ojačavanja vlakna u velikoj mjeri zavise od međusobnih veza vlakana i matrice. Dobro vezivanje omogućava visok prenos opterećenja vlakno-matrica što poboljšava mehanička svojstva kompozita. PCL je linearni poliester sa dobrom kompatibilnošću sa drugim polimerima, dok je hitin prirodni polisaharid sa jakim inter- i intramolekulskim vezama, tako da je njegova površina inertna i ima loš afinitet prema drugim polimerima. Dakle, uspostavljanje međusobnih veza između hitinskih vlakana i PCL matrice je loše i uzrokuje loše efekte ojačavanja hitinskih vlakana u kompozitu. Povećanje aktivnosti površine hitozanskih vlakana može predstavljati način poboljšanja mehaničkih svojstava kompozita.

Ispitivana je mogućnost dobijanja hitozan-celuloznih filmova iz mješavina rastvora ovih polisaharida u jednom od najefikasnijih i najperspektivnijih nevodnih rastvarača celuloze N-metilmorfolin N-oksidu (NMMO), koji može da formira koncentrovane rastvore celuloze i koristi se za formiranje novog tipa hidratnih celuloznih vlakana-liocel [238]. Veličina čestica polisaharida, u obliku praha, koje su korišćene za rastvaranje bila je manja od 200 μm . Utvrđeno

je da se "granica rastvorljivosti" hitozana, kod koje rastvor sadrži nerastvorene kristale hitozana, pojavljuje za sadržaj hitozana veći od 5%.

NMMO je visokopolarni, nevodeni rastvarač donorskog tipa. Prisustvo semipolarnih N→O veza sa dva neraspodijeljena elektronska para na kiseonikovom atomu u NMMO molekuli osigurava visoku efikasnost reakcije elektron donor-akceptor sa komponentama koje sadrže hidroksilne grupe, posebno sa celulozom, sa formiranjem H-kompleksa. Pošto je termodinamički dobar rastvarač, NMMO može formirati koncentrovane (do 50%) rastvore celuloze. Smanjena snaga rastvaranja NMMO prema hitozanu u poređenu sa celulozom je vjerovatno posljedica razlike u hemijskoj strukturi ovih polisaharida. Amfoterna priroda i sposobnost da ispoljava kisela ili bazna svojstva u zavisnosti od karaktera sistema za rastvaranje daje celulozi visoku reaktivnost prema rastvaračima donorskog tipa. Slično amin alkoholu, hitozan ima bazna svojstva. Inertnost hitozana prema donorskim molekulama NMMO je posljedica prisustva intra- i intermolekulskih vodonikovih veza između hidroksilnih i amino grupa.

U formiranim hitozan-celuloznim filmovima, debljine 100 μm sadržaj hitozana je iznosio 5-20%, a celuloze 95-80%. Vizuelno se na filmovima može uočiti jasna nehomogenost strukture i žuto obojenje koje je izraženije kod većeg sadržaja hitozana. U kontinuiranom prozirnom filmu-matriksu rastvorene komponente (celuloza), uočavaju se pojedinačne neprozirne čestice nerastvorene komponente (hitozan), što potvrđuje njegovo djelimično rastvaranje u NMMO.

Rezultati mehaničkih ispitivanja filmova pokazuju značajno rasipanje rezultata, što je posljedica izražene nehomogenosti strukture. Međutim, moguće je uočiti da dodavanje hitozana smanjuje modul elastičnosti i jačinu filmova i to u većoj mjeri što je sadržaj hitozana veći. Pri tome je niska jačina uzrokovana i makrodefektima u obliku lokalnih istanjenja filmova. Filmovi formirani iz filtriranih i deaeriranih hitozan-celuloznih kompozita imaju veće indekse jačine. Dobijeni rezultati pokazuju da hitozan-celulozni filmovi formirani iz čvrstih rastvora u NMMO imaju bolje indekse jačine nego celulozno-hitozanski filmovi formirani iz suspenzija praškaste celuloze u rastvoru hitozana u sirćetnoj kiselini.

Posljedica strukturne nehomogenosti kompozitnih filmova su i njihova jaka sorpciona svojstva, na primjer prema vodi. Povećanje sadržaja hitozana povećava ravnotežno bubrenje filmova. Jako bubrenje hitozan-celuloznih filmova, uzrokovano velikom strukturnom nehomogenošću, je u korelaciji sa njihovom smanjenom jačinom.

U radu [239] su opisane reološke karakteristike vodenih rastvora hitozana i polioksietilena (POE) molekulske mase u rasponu 10^5 - 10^6 , kao i njihovih mješavina. Svi rastvori hitozana, POE i njihovih mješavina su pripremljeni na isti način – u 0,5 % sirćetnoj kiselini i kod ukupne koncentracije polimera 0,9 %,mas. Utvrđeno je da razrijeđeni vodeni rastvori pojedinačnih polimera, kao i njihovih mješavina pokazuju pseudoplastično nenjutnovsko ponašanje koje je opisano sa Ostwald-de-Waele-ovim modelom. Pretpostavljeno je da krute makromolekule hitozana određuju reološko ponašanje mješavina hitozan/POE. Kao rezultat formiranja vodonikovih veza između molekula hitozana, vode i POE molekulske mase ispod date vrijednosti (ispod 10^6), meki polieterski lanci mogu biti orijentisani na određenom rastojanju duž krutih makromolekula hitozana i tako olakšavati njihov tok. Za mješavine koje sadrže POE viših molekulske mase (10^6 i više) zbog njihovog zaplitanja ova tendencija je suprotna.

Proučavane su mješavine hitozana sa visoko kristalnim poliamidima ("nylon-4" i "nylon-6") i slabo kristalnim poliamidima ("caprolactam/laurolactam" (CLL) i Zytel®) [240], s ciljem dobijanja materijala kod koga su kombinovana dobra mehanička i katalitička svojstva. Pri tome je ispitivana sposobnost hitozana da djeluje kao katalizator za destrukciju toksičnih hemikalija putem hidrolize, dok poliamid osigurava dobra mehanička svojstva. Hitozanski, poliamidni i filmovi mješavine ovih polimera su izlijevani iz rastvora u mravljoj kiselini. Filmovi bazirani na mješavinama hitozana sa najlonom-4 imaju veću katalitičku reaktivnost nego sam hitozan. Hitozan je slaba polibaza sa $pK_a = 6,5$. Uzorci dobijeni iz rastvora mravlje kiseline su u formi amino soli i mogu se neutralizovati do slobodnog amina tretmanom sa alkalijom. Pokazalo se da sona i neutralna forma hitozana imaju jednaku sposobnost u ovom pogledu. Takođe se došlo do

zaključka da su neophodne jake interakcije između hitozana i poliamida više nego odsutnost samoasocijata poliamida (slaba kristaliničnost). Amorfni poliamidi CLL i Zytel su nemješljivi sa hitozanom kao i semikristalni najlon-6. Semikristalni najlon-4 je djelimično mješljiv, što ilustruju DMA rezultati. To nije iznenađujuće s obzirom na visoku gustinu amidnih veza duž glavnog lanca najlona-4 sa pratećim visokim potencijalom za formiranje asocijata putem vodoničnih veza, što sugerije formiranje jakih vodoničnih veza između hitozana i najlona-4. Maksimalna katalitička reaktivnost je zapažena pri sastavu 80/20 (hitozan/"nylon-4").

U radu [241] je istraživana porozna mrežasta struktura od poli-L-mliječne kiseline (PLLA), ojačana hitinskim vlaknima. PLLA je netoksičan, biodegradabilan materijal koji se koristi u medicinske svrhe kod inženjeringa tkiva i predstavlja novi pristup i alternativu ranije korištenim materijalima kao što su metal, keramika i sintetički polimeri. Međutim PLLA ima i određenih nedostataka kao što su: prebrza biodegradacija, kiselni produkti degradacije i hidrofobnost. Hitin, koji je alkalni, može neutralizovati kiselost uzrokovanu PLLA degradacijom, što će smanjiti brzinu hidrolize i eliminisati zapaljenja i produžiti funkciju materijala u tkivu. S obzirom da je hitin takođe netoksičan i biokompatibilan i ima veliku primjenu u medicini, PLLA i hitin mogu stvoriti odgovarajuće uslove za regeneraciju tkiva. Poroznost je veoma važan parametar mrežastih struktura za inženjering tkiva, pri čemu je poroznost iznad 80% sasvim zadovoljavajuća. Sa povećanjem volumnog sadržaja vlakana poroznost uzoraka se smanjuje, ali je ona veća od 80% čak i kada volumni sadržaj vlakana iznosi 50%. Pored poroznosti, materijal namijenjen za navedene svrhe mora imati i odgovarajuća mehanička svojstva, a jaka hitozanska vlakna pored navedenog služe i za ojačanje porozne PLLA mreže. Vezivanjem PLLA i hitinskih vlakana pomoću uljerastvorljivog dicikloheksilkarbodimida (DCC) postiže se mnogo bolji efekat ojačanja nego kada se DCC ne koristi.

Kompozitna vlakna od hitina i celuloze su dobijena mješanjem rastvora hitina i celuloze u dimetilacetamidu koji sadrži 9% litijum hlorida (DMAA/LiCl) [20]. Celuloza i hitin su rastvarani u kompleksnom rastvaraču DMAA/LiCl do postizanja koncentracije svake komponente od 3%, čime se obezbjeđuje konstantna ukupna koncentracija polimera u rastvoru od 3%.

Ispitivan je uticaj sastava mješavine na mehaničke karakteristike formiranih vlakana, baziranih na hitinu modifikovanom celulozom i celulozi modifikovanoj hitinom. U ovom slučaju, jačina kompozitnih vlakana se povećava sa povećanjem sadržaja celuloze (polimera sa krutim makromolekulama). Kod vlakana na bazi hitina ona se povećava sa povećanjem sadržaja celuloze do 50%, nakon čega ostaje na istom nivou. Izduženje kod prekida raste skoro linearno sa povećanjem koncentracije celuloze.

Međutim, kod malog sadržaja modifikatora (do 5% u oba slučaja, celuloze u hitinu i hitina u celulozi) uočavaju se oštra odstupanja od monotone zavisnosti prekidne jačine i izduženja. Dodavanjem samo 0,5% celuloze hitinu, prekidna jačina vlakana se povećava za 23%, dok se pri sadržaju modifikatora 2,5% ona smanjuje na skoro početni nivo. Ovaj lokalni maksimum prekidne jačine je povezan sa minimalnim izduženjem. Kod modifikacije celuloze sa hitinom situacija je suprotna, dodavanje iste količine modifikatora (0,5%) rezultuje u naglom povećanju izduženja, koje iznosi 11%, odnosno povećava se za više od 50%. Ovaj porast izduženja je povezan sa lokalnim minimumom prekidne jačine. Ovakvi rezultati još uvijek nisu u potpunosti objašnjeni.

Ako se posmatra hemijska struktura celuloze i hitina, jedina razlika je što je jedna hidroksilna grupa u piranoznom prstenu u hitinu zamijenjena acetamidnom grupom. Ove grupe će ometati slaganje makromolekula u mješavini polisaharida i uticati na vodonikove veze u sistemu. Male količine celuloze u hitinu mogu formirati sloj na površini nadmolekulskih struktura hitina, pojačavajući međustrukturne interakcije zbog "dodatnih" hidroksilnih grupa. To bi moglo izazvati povećanje krutosti sistema, što se odražava u smanjenju prekidnog izduženja. Odnosno, mali dodaci celuloze u hitinu djeluju kao antiplastifikatori. Suprotno, dodavanje hitina u celulozu moglo bi smanjiti međumolekulske interakcije na međupovršini strukturnih elemenata, budući da će acetamidne grupe hitina ometati sterno pakovanje celuloznih makromolekula.

Dakle, male količine hitina će djelovati kao plastifikatori, čime se može objasniti povećanje izduženja kod prekida za celulozna vlakna koja sadrže male količine modifikatora.

Male količine modifikatora u polimeru utiču na varijacije nadmolekulskog rasporeda visoko uređenih polimernih sistema. Pretpostavlja se da je objašnjenje ovog fenomena sledeće. Raspored modifikatora na mjestu međusobnih interakcija nadmolekulskih strukturnih elemenata polimera utiče, u određenim slučajevima, na smanjenje površinske energije i na taj način potpomaže mobilnost njegovih strukturnih elemenata. U tom slučaju dolazi do plastifikacije strukture modifikovanog sistema. U drugim slučajevima, kada se energija interakcije među strukturnim elementima povećava, dolazi do antiplastifikacije strukture polimera. Međutim, neophodan uslov za ovakvo objašnjenje ovog fenomena je prisustvo međusklopa strukturnih elemenata polimera, što sugerise da sistem mora biti heterogen. Međutim, za tako srodne polimere kao što su hitin i celuloza ne može se govoriti o heterogenosti u generalno prihvaćenom značenju.

Istraživana su kompozitna vlakna koja sadrže hitin i celulozne etere (metil, hidroksietil i hidroksipropil celuloza), kao i vlakna na bazi hitina i polivinilpirolidona. Kao rastvarač, korištena je mješavina dimetilacetamida (DMMA) i N-metilpirolidina (*N*-MP) u omjeru 50:50, koja sadrži 5 % litijum hlorida [177]. Utvrđeno je da količina modifikatora, molekulska masa polivinilpirolidona, kao i stepen supstitucije i hemijska struktura supstituenata u celuloznim eterima utiče na jačinu i deformacione karakteristike kompozitnih vlakana. Najveći pozitivni efekat je uočen pri sadržaju modifikatora 1,0-2,5%. Pokazalo se da su metil celuloza i polivinilpirolidon sa $M=12000$ najbolji modifikatori.

U radu [173] je prikazana mogućnost N-aciliranja površine i unutrašnjosti hitozanskih vlakana (u čvrstom stanju) pomoću tretmana sa karboksilnim anhidridima u metanolu na sobnoj temperaturi, pri čemu su dobijena nova N-acilhitozanska vlakna. N-aciliranje je izazvalo vrlo male promjene jačine i izduženja filameta. Ovi podaci govore da se hitozan može selektivno N-modifikovati ne samo u rastvorenom već i u čvrstom stanju. U istom radu se opisuje postupak N-deacetilovanja vlakana od hitina i mješavine hitina i celuloze koja sadrže 41% hitina, sa vodenim rastvorom 40% NaOH na 95 °C u toku 4 časa. Na FTIR spektrima ovih vlakana nije uočena adsorpcija za N-acetil grupe, što znači da su prethodnim tretmanom ove grupe uklonjene. Ovaj postupak predstavlja novi metod za dobijanje hitozan-celuloznih vlakana putem N-deacetilovanja hitin-celuloznih vlakana.

Nekoliko dezodorirajućih vlakana baziranih na sintetičkim polimerima već je komercijalizovano, dok je malo poznato o dezodorirajućim biovlaknima i biopredama baziranim na hitozanu. Hitozansko vlakno je dobro poznato kao biološki aktivno vlakno, ali se može koristiti i za postizanje različitih mirisa i dezodorirajućih svojstava. Tako su dobijeni novi, dezodorirajući hitozanski derivati, vlakna i pređe [172]. Dva fibroinska filameta svile su obložena slojem hitozana, a zatim je hitozanski sloj N-modifikovan sa dezodorirajućim aldehidima sa svrhom dobijanja dezodorirajuće pređe. Izdvojeni dio dezodorirajućih aldehida se polagano otpušta sa dezodorirajućih hitozanskih derivata, vlakna i pređa u okolinu pri sobnoj temperaturi, ali je to otpuštanje neznatno u zatvorenoj suvoj staklenoj posudi. Iz toga se može zaključiti da Schiff-ove baze, prisutne u dezodorirajućim vlaknima, polagano hidrolizuju pod uticajem atmosfere vlage, pri čemu se oslobađa odgovarajući mirisni aldehyd. Dobijeni dezodorirajući derivati, vlakna i pređe se mogu koristiti kao novi dezodorirajući biomaterijali u mnogim područjima, uključujući vazdušne filtere, kozmetiku i tekstil.

U Japanu su odskora komercijalno dostupna dva kompozitna vlakna na bazi hitozana i celuloze odnosno hitina i celuloze [209]. Vlakno pod imenom Chitopoly[®] (Fuji Spinning Co.) se dobija mokrim ispredanjem celulozne viskoze koja sadrži mikročestice hitozana prosječne veličine ispod 5 μm. Vlakno Crabyon[®] (Ohmikenshi Co.) se dobija mokrim ispredanjem mješavine rastvora hitinske i rastvora celulozne viskoze. Chitopoly vlakna ispoljavaju antimikrobnu aktivnost i dezodorirajuća svojstva, a Crabyon vlakna pored ovih svojstava imaju i veliku sposobnost adsorpcije metalnih jona.

5. MATERIJAL I METODE

5.1. Materijal

Kao materijal u radu su korišćeni:

- Domaće močeno vijano kratko kudeljno vlakno, Bački Brestovac
- Tehnička domaća bukova celuloza R-3
- N-metilmorfolin-N-oksidi monohidrat (NMMOmh), ~97 % N, $T_f=71-73^\circ\text{C}$, $M_r=135,16$ g/mol, proizvođač Fluka, Švajcarska
- N,N-dimetilacetamid (DMAA), $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, >99 %, temperatura ključanja $T=164,5-166^\circ\text{C}$, $M_r=87,12$ g/mol, proizvođač Merck, Njemačka
- Propilgalat sintetizovan u laboratorijskim uslovima rada, $T_f=147-149^\circ\text{C}$.
- Liocel vlakna, finoća 1,3 dtex, dužina 38 mm, bez preparacije, Lenzing AG, Austria
- Hitozan u obliku ljuspica, viskoznost po Brookfied-u >200 cPs, Aldrich, SAD
- Hitozan u obliku ljuspica, viskoznost po Brookfied-u >800 cPs, Aldrich, SAD
- Hitozan vlakna, finoća 1,7-2,5 dtex, jačina 14-15 cN/tex, Institut za hemijska vlakna Lođ
- Glacijalna sirćetna kiselina, CH_3COOH , $M=60,05$ g/mol, "KEMIKA", Zagreb
- Natrijum-acetat-3-hidrat, $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M=136,08$ g/mol, "KEMIKA", Zagreb
- Kalijum-perjodat, KIO_4 , $M=229,99$ g/mol, FLUKA
- Kalijum-jodid, KI, $M=166,01$ g/mol, "JUGOLEK", Beograd
- Sumporna kiselina, pro analysi, H_2SO_4 , $M=98,08$ g/mol, MRK Inženjering, Beograd
- Natrijum-tiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $M=158,09$ g/mol, Fisher Scientific UK limited
- Kalijum-permanganat, pro analysi, $M=158,04$ g/mol, "KEMIKA", Zagreb
- Natrijum-hidroksid, NaOH, $M=40,00$ g/mol, "LACHEMA", Češka
- Felingovi rastvori I i II, pripremljeni u laboratoriji
- Rastvor ferisulfata, pripremljen u laboratoriji
- Skrob kao indikator
- Sve ostale hemikalije korištene u ovom radu su bile analitičkog stepena čistoće i korišćene su bez daljeg prečišćavanja.

Indikatorski mikroorganizmi

- Staphylococcus aureus ATCC 25923
- Escherichia coli ATCC 25922

Hranljive podloge

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

5.2. Metode

U toku rada korišćene su sljedeće metode:

5.2.1. Određivanje hemijskog sastava polaznih vlakana konoplje

Hemijski sastav polaznih vlakana konoplje određen je prema proceduri koja je detaljno opisana u literaturi [242], a koja se zasniva na šemi koju su dali Soutar i Bryden za određivanje hemijskog sastava vlakna iz like. Sam postupak se zasniva na stepenastom otklanjanju jedne po jedne komponente, iz vlakana konoplje. Sadržaj svake komponente određivan je kao srednja vrednost rezultata ispitivanja za tri probe.

5.2.2. Postupci tretiranja vlakana konoplje

Polazna vlakna konoplje, poznatog hemijskog sastava, tretirana su prema uslovima, koji su odabrani kao optimalni na osnovu preliminarnih istraživanja i drugih radova [24, 25], sa svrhom uklanjanja neceluloznih primjesa iz vlakana konoplje. Korišteni su sljedeći tretmani:

- 1) Alkalni tretman u 5% vodenom rastvoru NaOH na temperaturi ključanja u toku 30 minuta uz omjer kupatila 1:50.
- 2) Dvostepeni tretman:
I stepen - alkalni tretman opisan pod 1);
II stepen - obrada 3% H₂O₂ na temperaturi 80°C u toku 1 časa, pH 10,5-11 (podešen dodavanjem NaOH), stabilizator Na-silikat 10 g/l, omjer kupatila 1:30.
- 3) Dvostepeni tretman:
I stepen - alkalni tretman opisan pod 1);
II stepen - obrada 3% KMnO₄ na sobnoj temperaturi u toku 30 minuta, a zatim obezbojavanje 2% Na-bisulfitom.
- 4) Tretman 3% H₂O₂ na temperaturi 80°C u toku 2 časa pri pH 10,5-11 (podešen dodavanjem NaOH), stabilizator Na-silikat 10 g/l, omjer kupatila 1:30.

5.2.3. Određivanje sadržaja lignina

Sadržaj lignina je određivan indirektnom metodom po Östrand-u [243]. Na osnovu dobijenih rezultata analize, prvo se prema odgovarajućoj formuli izračunava permanganatni broj, a zatim se prema vrijednostima permanganatnog broja može odrediti sadržaj lignina u %. Da bi se utvrdila efikasnost uklanjanja lignina određen je njegov sadržaj u vlaknima prije i poslije navedenih tretmana.

5.2.4. Karakterisanje hitozana

Hitozan je okarakterisan sa aspekta sadržaja vlage, pepela i azota, viskoznosti, molekulske mase i stepena deactilovanja.

Sadržaj vlage. Određivanje sadržaja vlage je opisano u poglavlju 5.2.10.

Sadržaj pepela. Sadržaj pepela je određen žarenjem uzorka u peći za žarenje pri temperaturi 600°C do konstantne mase (najmanje 6 časova). Poslije hlađenja u eksikatoru lončić sa ostatkom se mjeri i sadržaj pepela izračunava prema formuli:

$$Pepeo = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad [\%]$$

gdje je: m_1 – masa pepela nakon žarenja, g,
 m – masa uzorka prije žarenja, g.

Sadržaj azota. Sadržaj azota u hitozanu je određen prema standardu SRPS-ISO 937:1992 [244], korištenjem Kjeldalove metode. Rezultat je prikazan kao procenat azota prisutnog u uzorku. Određene su i kalibracione krive za mase hitozana i zapremine rastvora HCl utrošene za titraciju.

Viskozimetrijsko određivanje molekulske mase (M_v). Karakteristična (intrinzička) viskoznost uzoraka hitozana je određena sa Ubbelohde-ovim viskozimetrom [165]. Intrinzička viskoznost je definisana kao $[\eta] = (\eta_{red})c \rightarrow 0$, a dobijena je ekstrapolacijom pravca koji predstavlja zavisnost redukovanog viskoziteta od koncentracije rastvora do nulte koncentracije. Kao rastvarač je korišten sistem koji sadrži 0,2 M natrijum-acetat i 2% sirćetnu kiselinu (1:1, vol/vol). Temperatura pri mjerenju je iznosila $21 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Viskozimetrijska srednja molekulska masa je izračunata upotrebom Mark-Houwink-ove jednačine $[\eta] = k \times M_v^\alpha$, gdje je η karakteristična viskoznost, M_v viskozimetrijska srednja molekulska masa, dok su k i α koeficijenti ($k = 1,38 \times 10^{-4}$; $\alpha = 0,85$).

Stepen deacetilovanja (DD). Step en deacetilovanja je određen titracionom metodom prema članku [245]. U 15 ml 0,1 mol/l HCl (tačno određen faktor) rastvori se 0,2 g hitozana. Nakon dodavanja 2-3 kapi indikatora rastvor se titrira sa 0,1 mol/l NaOH (tačno određen faktor). Step en deacetilovanja se izračunava na sledeći način:

$$NH_2 \% = \frac{(C_1 V_1 - C_2 V_2) \times 0.016}{W}$$

$$DD(\%) = \frac{203 \times (NH_2 \%)}{16 + 42(NH_2 \%)}$$

C_1, V_1 – koncentracija odnosno zapremina HCl, ml,
 C_2, V_2 – koncentracija odnosno zapremina NaOH, ml,
 m – masa uzorka, g.

Viskoznost. Viskoznost 1% rastvora hitozana u 1% sirćetnoj kiselini (na bazi suve mase hitozana) određena je upotrebom Höppler-ovog viskozimetra (Model B3, VEB MLW Prüfgeräte-Werk, Germany). Viskozimetar po Hepleru se bazira na primjeni Stokes-ovog zakona. Kada neko tijelo pada kroz neku tečnost, onda otpor koji mu tečnost pruža zavisi od brzine padanja i promjera tijela ali i od koeficijenta viskoznosti tečnosti. U Heplerovom viskozimetru pada kuglica određene veličine i težine u sredstvu kome mjerimo viskoznost. Štopericom se mjeri vrijeme za koje kuglica padne. Mjerno područje Heplerovog viskozimetra je vrlo široko i kreće se od 0,01 do 1000000 cP, pri čemu se koriste različite kuglice. Mjerenja su vršena pri temperaturi rastvora $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, a korištena je metalna kuglica broj 4. Viskoznost se računa prema sledećoj formuli:

$$\eta = t \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot K$$

gdje je:

η - viskoznost, mPa·s (cP),

t - vrijeme padanja kuglice, s,

ρ_1 - gustina rastvora, g/cm³,

ρ_2 - gustina kuglice, g/cm³ (podatak iz sertifikata o instrumentu),

K - konstanta kuglice, mPa·cm³/g (podatak iz sertifikata o instrumentu).

5.2.5. Rastvaranje celuloze i hitozana u NMMO

Korišćena je celuloza iz vlakna konoplje (sadržaj α -celuloze 91,12 %), koja su prethodnim tretmanom odmašćena, djelimično uklonjeni voskovi, lignin, pektinske materije i hemiceluloze i komercijalno dostupni hitozan u obliku ljuspica. Kao direktni rastvarač celuloze i

hitozana korišćen je N-metilmorfolin-N-oksidi monohidrat, 97% N, $T_f=71-73^\circ\text{C}$ a kao antioksidant propilgalat sintetizovan u laboratorijskim uslovima rada, $T_f=147-149^\circ\text{C}$.

Rastvaranje celuloze i hitozana izvedeno je na isti način i pod istim uslovima. U prethodno istopljen NMMO, na temperaturi 120°C , dodavana su razvlaknjena i samljevena celuloza odnosno usitnjeni hitozan uz intenzivno miješanje. Na ovaj način stvoreni su povoljni uslovi za dobar kontakt polimer-NMMO u fazi rastvaranja.

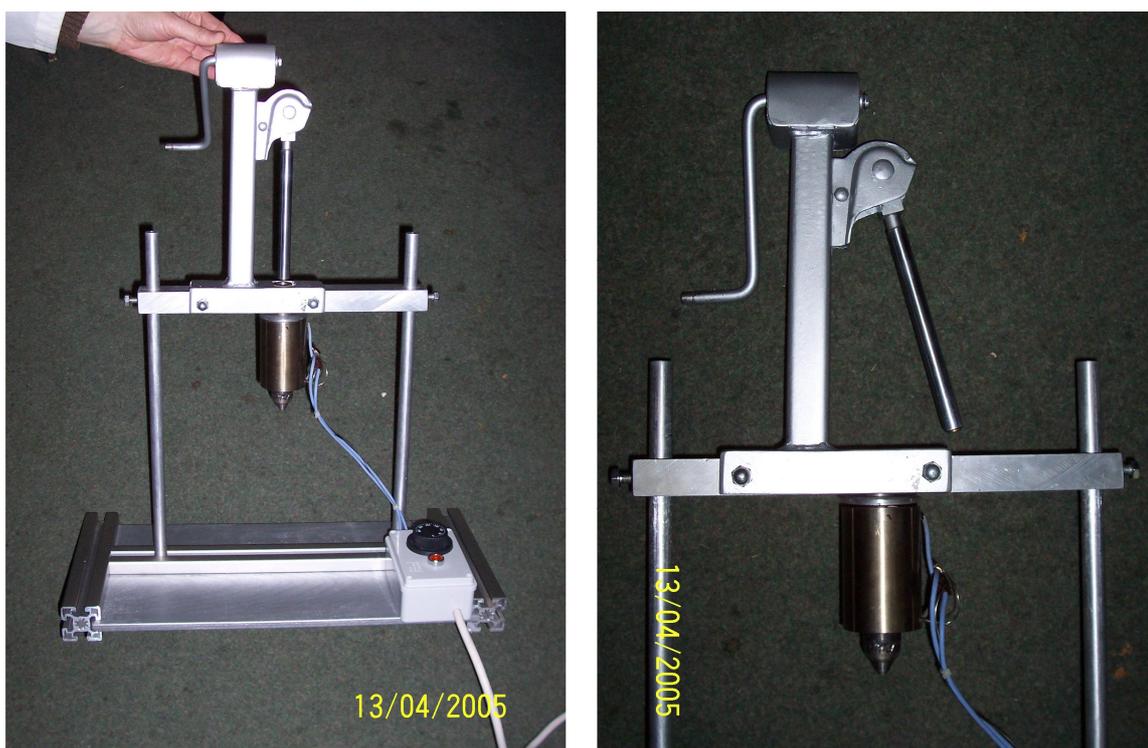
Rastvorljivost celuloze i hitozana praćena je pomoću optičkog mikroskopa, posmatranjem kapljice rastvora razlivena na predmetnom staklu.

5.2.6. Reološka ispitivanja rastvora celuloze u NMMO

Reološka ispitivanja su izvedena na mehaničkom spektrometru Rheometrics, inc. R. 2438-6, pri čemu je određivana viskoznost. Geometrija uzoraka je bila u obliku diska debljine oko 1,5 mm, temperaturni interval $70-120^\circ\text{C}$ i ugaona brzina 0,1-100 rad/s.

5.2.7. Oblikovanja rastvora celuloze i hitozana u NMMO u vlakna i filmove

Izvršena su ispitivanja mogućnosti oblikovanja rastvora celuloze i hitozana pri njihovim različitim odnosima u vlakna i filmove, na bazi prethodnog karakterisanja reoloških svojstava rastvora celuloze. Film je formiran u petri šolji, izlivanjem rastopljenog rastvora celuloze i hitozana na 120°C . Regeneracija kompozita celuloza/hitozan odnosno hitozan/celuloza izvršena je destilisanom vodom. Vlakna su formirana mehaničkim protiskivanjem rastvora celuloze i hitozana na $\sim 120^\circ\text{C}$ kroz mlaznicu sa otvorom prečnika 0,3 mm. Za ispredanje vlakana korištena je pojednostavljena aparatura radioničke izrade, koja je namjenski izrađena za ovu svrhu, slika 5.1. Formiranje vlakana je izvedeno po suvo-mokrom postupku. Strujnica je poslije prolaska kroz vazdušni sloj dužine oko 20 cm uvedena u vodenu taložnu kupku. Nakon nekoliko minuta namotana nit je izvađena iz taložne kupke, istezana i sušena na vazduhu. Kristalizacija celuloze i hitozana u rastvoru NMMO, u regenerisanom filmu pojedinačno i u obliku kompozita praćena je i snimljena na polarizacionom mikroskopu.



Slika 5.1. Aparatura korištena za ispredanje vlakana

5.2.8. Modifikovanje liocel vlakana oksidacionim sredstvom

Zbog upotrebe mlaznice sa jednim otvorom i male proizvodnosti korištene aparature nije bilo moguće u laboratorijskim uslovima proizvesti količinu vlakna potrebnu za sve planirane eksperimente. Pošto je dokazano da je u laboratorijskim uslovima moguće proizvesti hemijska celulozna vlakna direktnim rastvaranjem celuloze dobijene iz kratkih vlakana konoplje, za dalji rad su korišćena komercijalno dostupana liocel vlakna.

Modifikovanje liocel vlakana (uzorci mase 1 g), vršeno je rastvorom kalijumperjodata u 0,1 M acetatnom puferu. Korišćen je rastvor perjodata u acetatnom puferu, koncentracije 0,2% (2,0 mg/ml) i 0,4% (4,0 mg/ml) u vremenu 15, 30, 45, 60, 120, 180, 300 i 360 minuta, pri modulu kupatila 1:50 i pH 4. Modifikovanje je vršeno na sobnoj temperaturi (21°C). Poslije tretmana uzorci su ispirani ledeno hladnom destilovanom vodom nekoliko puta radi uklanjanja oksidanta. Ova oksidisana vlakna su bez sušenja korišćena za naslojavanje hitozanom.

Karakterizacija modifikovanih uzoraka vršena je nakon njihovog sušenja na sobnoj temperaturi. U toku procesa modifikovanja praćen je gubitak mase uzoraka vlakana.

Kinetika reakcije oksidacije celuloznih vlakana kalijumperjodatom praćena je preko utroška perjodata u toku reakcije. Polazne i krajnje koncentracije perjodata određivane su jodometrijskom titracijom. U 20 ml rastvora perjodata, dodaje se 10 ml 10% kalijumjodida i 10 ml 0,5 M H₂SO₄. Oslobođeni jod se titriše sa 0,01 M Na₂S₂O₃, uz škrob kao indikator. Smanjenje sadržaja perjodata u rastvoru, izraženo preko broja molekula perjodata na 100 molekula glukoze, u daljem tekstu će biti nazivano utrošak perjodata [12].

5.2.9. Naslojavanje hitozana na oksidisana liocel vlakna

Uzorci liocel vlakana (1g) su nakon oksidacije, bez prethodnog sušenja tretirani u rastvoru hitozana 2 časa, na 60°C uz miješanje. Rastvor hitozana je pripremljen tako što je 8 g hitozana rastvoreno u 100 ml 2% CH₃COOH, ostavljeno da odstoji 1 čas, a zatim je dodano još 300 ml 2% CH₃COOH, uz zagrijavanje 1 čas, na 60°C. Nakon tretiranja u rastvoru hitozana uzorci su oprani destilovanom vodom nekoliko puta i ostavljeni u 400 ml destilovane vode u toku 20 časova na sobnoj temperaturi. Zatim su vlakna sušena u sušioniku na 60°C u toku 6 časova.

5.2.10. Određivanje sadržaja vlage u vlaknima i hitozanu

Sadržaj vlage u uzorcima je određivan gravimetrijskom metodom definisanom prema standardu SRPS F.S3.101 [246].

5.2.11. Određivanje gubitka mase

Gubitak mase, kao rezultat destrukcije celuloze (skraćivanja celuloznih lanaca) i formiranja rastvorljivih fragmenata, određivan je direktnom gravimetrijskom metodom [247].

5.2.12. Određivanje bakrovog broja i sadržaja karbonilnih grupa

Bakrov broj, kao mjera sadržaja karbonilnih grupa, određen je za polazna i perjodatom oksidovana liocel vlakna prema standardnoj metodi SRPS H.N8.132 [248]. Metoda se zasniva na svojstvu celuloze da u alkalnoj sredini divovalentni bakar redukuje u jednovalentni.

Linearna relacija između sadržaja karbonilnih grupa i bakrovog broja (Cu) prikazana u radu [249], upotrijebljena je za prevođenje eksperimentalno izmjenjenog bakrovog broja oksidisanih liocel vlakana u sadržaj karbonilnih grupa prema sledećoj jednačini:

$$\text{Sadržaj karbonilnih grupa } (\mu\text{mol/g}) = (\text{Cu} - 0,07)/0,06$$

5.2.13. Sadržaj hitozana u kompozitnim vlaknima celuloza-hitozan

Sadržaj hitozana u kompozitnim vlaknima celuloza-hitozan je određen na osnovu procenta azota i kalibracione krive za mase hitozana i zapremine rastvora HCl utrošene za titraciju, na bazi tri mjerenja. Sadržaj azota u vlaknima celuloza-hitozan određen je, kao i za hitozan, prema standardu SRPS-ISO 937:1992 [244].

5.2.14. Određivanje finoće vlakana

Finoća vlakana je određena prema standardnoj metodi SRPS F.S2.212 [250], dijeljenjem mase vlakana sa njihovom dužinom.

5.2.15. Određivanje prekidnih karakteristika vlakana

Određivanje prekidne sile i prekidnog izduženja pojedinačnih liocel vlakana vršeno je metodom propisanom standardom SRPS F.S2.213 [251]. Korišćen je dinamometar marke Werkstoffprüfmaschinen, Njemačka koji omogućava određivanje prekidnog opterećenja do 98 cN. Rastojanje između štipaljki je podešeno na 20 mm, a prekidna jačina je prikazana kao srednja vrijednost 20 pojedinačnih merenja.

5.2.16. Svjetlosna mikroskopija

Za ispitivanje mikrostrukture liocel vlakana dobijenih u laboratorijskim uslovima korištenjem vlastite aparature, polaznih hemijskih celuloznih vlakana (liocel vlakna firme Lenzing) i dvokomponentnih celuloza-hitozan vlakana provedena je i mikroskopska analiza podužnog i poprečnog preseka vlakana u propuštenu svjetlosti pomoću svjetlosnog mikroskopa KRUSS, OPTRONIC, MBL 2100, Njemačka. Radi boljeg uočavanja sloja hitozana na dvokomponentnim vlaknima, vlakna su diferencijalno obojena bojom Azogoranine C.I. 18050 (sobna temperatura, 30 minuta, modul kupatila 1:100), pri čemu se celulozno jezgro ne boji ili slabo boji, dok se hitozanski omotač boji u crveno. Pored dobijenih dvokomponentnih vlakana, paralelno su bojena i polazna liocel vlakna i hitozanska vlakna, koja su takođe posmatrana i poslužila su kao referentni uzorci.

5.2.17. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti

Za ispitivanje antibakterijske aktivnosti liocel vlakana naslojenih hitozanom korišteni su indikatorski mikroorganizami: gram-negativna bakterija *Escherichia coli* ATCC 25922 i gram-pozitivna bakterija *Staphylococcus aureus* ATCC 25923. Ispitivanja antibakterijske aktivnosti su vršena metodom difuzije na agarnoj ploči i kvantitativnom metodom.

Cilj ovih ispitivanja je bio da se utvrdi antibakterijska aktivnost vlakana liocela koja su tretirana rastvorom perjodata, a zatim naslojena hitozanom. Ispitivana je antimikrobna aktivnost u zavisnosti od vremena modifikovanja vlakana i od molekulske mase naslojenog hitozana.

Metoda difuzije na agarnoj ploči. Za ispitivanja su korišćeni uzorci materijala veličine 1x1cm, u formi netkanog tekstila. Preliminarno ispitivanje inhibitorne aktivnosti, odnosno supresije rasta patogenih mikroorganizama, vršeno je metodom difuzije na agarnoj ploči. U sterilne Petri šolje razlivena je agarna podloga (TSA – tripton soja agar + 0,6% kvašćevog ekstrakta) i ostavljena 24h da se osuši u termostatu na 30°C. Nakon toga vršeno je prelijanje Petri šolja soft-agarom (TSA sa 0,6% agar-agara) koji je inokulisan odgovarajućim indikatorskim sojem (0,1ml pune kulture na 6ml soft agara) uz homogenizaciju (Vortex). Preko očvršćenog soft-agara nanošeni su test uzorci. Petri šolje su inkubirane na 37°C tokom 24h nakon čega je vršeno merenje prečnika zone inhibicije (bistre zone) rasta mikroorganizama oko uzoraka.

Kvantitativna metoda. Sterilni fiziološki rastvor (9ml), pH 7.2, pri 37°C je inokulisan u toku 24 h, posebno svakom od navedenih bakterija tako da početni broj bude reda veličine 10^5 - 10^6 log N/ml. U inokulisane epruvete su dodati uzorci modifikovanih vlakana i epruvete su inkubirane u termostatu na 37°C. Nakon 24 h, 48 h, 5 dana i 15 dana određivan je broj preživjelih ćelija mikroorganizama (log N/ml), standardnom metodom decimalnog razblaženja u sterilnom fiziološkom rastvoru i zasijavanja na odgovarajućem hranljivom medijumu (TSA). Inkubacija je vršena u toku 48 h na 37°C. Izrasle kolonije su brojane, pod pretpostavkom da je svaka ćelija dala po jednu koloniju. Ukupan broj ćelija izračunat je na sljedeći način:

Ukupan broj ćelija = $n \times a \times r$ (broj ćelija / ml uzorka)

gdje je: **n** - broj dijelova na koje je podeljena Petri šolja,
a - broj ćelija u jednom dijelu,
r – razblaženje.

Procenat redukcije bakterija može se izračunati pomoću sledeće formule:

$$R (\%) = (A-B) \times 100/A$$

gdje su *A* i *B* količina bakterija po mililitru za kontrolni (polazna liocel vlakna) odnosno ispitivane uzorke liocel vlakana naslojenih hitozanom.

Na ovaj način, direktnim poređenjem referentnog materijala sa tretiranim uzorkom, uvijek je moguće očitati direktan efekat antimikrobnog tretmana, jer spoljni faktori (npr. snabdijevanje nutrientima) mogu u velikoj mjeri biti isključeni, a zbog karakteristika uzorka i referentnog materijala može se pretpostaviti da će svaki eventualni rast mikroorganizama biti isti [252].

Difuzija hitozana iz antimikrobnog tekstilnog vlakna ka mikroorganizmima lakše se odvija u tečnoj sredini nego na hranljivoj podlozi, zbog čega je kvantitativna metoda pogodnija za određivanje broja preživjelih mikroorganizama, tj. antimikrobne aktivnosti liocela vlakana tretiranih hitozanom.

5.2.18. Instrumentalne metode korišćene za karakterisanje strukture i strukturnih promjena u vlaknima

U ovom poglavlju su dati principi i mogućnosti osnovnih instrumentalnih tehnika primijenjenih u ovom radu.

Infracrvena spektroskopija (engl. Infra-red Spectroscopy = IR spektroskopija). Atomi u molekuli nisu statični, već se nalaze u stanju neprekidnog vibriranja. U zavisnosti od njegove složenosti i geometrije, svaki molekul je okarakterisan određenim brojem vidova vibracije. Svaki vid vibracije ima svoju vibracionu frekvenciju koja zavisi od masa atoma i jačine veze između njih. Neke od molekulskih vibracija su karakteristične za molekul kao cjelinu, dok su druge odraz prisustva određenih funkcionalnih grupa u njemu. Takođe, neke funkcionalne grupe pokazuju istu ili vrlo sličnu vibracionu frekvenciju bez obzira na strukturu ostatka molekula. Ovo svojstvo čini osnov za primjenu infracrvene spektrofotometrije u analitičke svrhe [253, 254].

Vibraciona frekvencija se obično izražava kao talasni broj čije su jedinice cm^{-1} . Izražena na ovaj način, frekvencija predstavlja recipročnu vrijednost talasne dužine λ , izražene u centimetrima. Pošto se u infracrvenoj spektrofotometriji talasne dužine najčešće izražavaju u mikronima ($1\text{cm}=10^4\mu$), odnos između frekvencije i talasne dužine može se dati u obliku izraza:

$$\nu = \frac{10^4}{\lambda(\mu)}$$

Metode apsorpcione spektrofotometrije se zasnivaju na svojstvu atoma i molekula da selektivno apsorbuju elektromagnetno zračenje. Baziraju se na određivanju odnosa između

talasne dužine ili frekvencije zračenja i smanjenja njegovog intenziteta prilikom prolaska kroz određenu sredinu (ispitivani uzorak), usled selektivne apsorpcije. Položaj i oblik apsorpcionih maksimuma daje kvalitativne podatke o strukturi uzorka. Maksimum neke apsorpcione trake se javlja na frekvenciji pri kojoj dolazi do maksimalne apsorpcije elektromagnetnog zračenja, odnosno minimalne propustljivosti.

Vrijedni podaci o strukturi molekula mogu se dobiti određivanjem intenziteta apsorpcije elektromagnetnog zračenja u dijelu infracrvene oblasti spektra. Intenzitet energije zračenja u infracrvenoj oblasti je takav da izaziva vibracije unutar molekula uz pobuđivanje odgovarajućih energetskih nivoa. Ovo je usko povezano sa hemijskim vezama između atoma u molekuli i može se upotrijebiti u određivanju strukture i identifikaciji dijelova molekula koji apsorbuju u posmatranoj oblasti.

Kvalitativna analiza polimera i vlakana zasniva se na određivanju tipa polimernog jedinjenja i funkcionalnih grupa i daje informaciju o vrsti vlakana i njihovoj pripadnosti određenoj klasi makromolekulskih jedinjenja. Kvantitativnom analizom se određuje njihov sadržaj s obzirom da je molarna koncentracija nekog jedinjenja direktno proporcionalna njihovoj apsorpciji.

Infracrveni spektar se najčešće mjeri automatski pomoću infracrvenog spektrofotometra kao zavisnost transmitancije (T) od talasnog broja (ν) ili talasne dužine (λ). Umjesto talasne dužine, danas se skoro isključivo koristi talasni broj (ν), izražen u cm^{-1} . Infracrvena strukturalna analiza bazira se na činjenici da su talasne dužine ili talasni brojevi apsorpcione trake karakteristike određene hemijske veze. U oblasti talasnih brojeva od 4000 do 1500 cm^{-1} pojavljuju se karakteristični apsorpcioni maksimumi koji odgovaraju vibracijama veza među atomima većine funkcionalnih grupa. Srednji dio spektra obično se naziva „otiskom prsta“ (*engl.* finger print) datog jedinjenja, jer se upravo u ovom dijelu javlja najveći broj traka karakterističnih samo za dato jedinjenje.

Kod IR spektrofotometara, svjetlost iz svjetlosnog izvora se dijeli na dva zraka: analitički, koji prolazi kroz uzorak i usljed apsorpcije dolazi do njegovog slabljenja i referentni, koji prolazi kroz prazan prostor ili ako se snima spektar rastvora prolazi kroz ćeliju sa čistim rastvaračem. Propustljivost treba da bude 100% kada je uzorak potpuno transparentan, a 0% kada je put zraka potpuno blokiran. Za vrijeme snimanja spektara neprekidno se mjeri odnos ova dva zraka, tzv. transmitacija. Za slučaj kada su ova dva zraka u ravnoteži tj. kada su jednaki na spektru se javlja maksimum. Izvor zračenja predstavlja električno grijano Nernst-ovo vlakno, koje se sastoji od smjese oksida cirkonijuma, torijuma i cerijuma ili Globalar, šipka silicijum karbida na 1000-1800°C.

Ordinata IR spektra predstavlja mjeru apsorpcije određene talasne dužine zračenja. Ako njena skala predstavlja apsorpciju, onda gornji položaj predstavlja nulu apsorpcije, a donji 100% apsorpcije. Kada je ordinata obilježena kao propustljivost, onda je položaj nule i 100% propustljivosti obrnut.

Kod ispitivanja tekstilnih vlakana pripremaju se tzv. tablete (pelete). Postupak se sastoji u tome što se uzorak vlakana fino spraiši, a zatim pomiješa sa kalijum bromidom (KBr) i oblikuje pod pritiskom u specijalnim kalupima u uslovima vakuuma kako bi se spriječilo prodiranje vazduha unutar tablete. Koncentracija uzorka u odnosu na KBr se kreće u obimu od 0.1 do 2%. Za pripremanje uzoraka za analizu (KBr tablete) moraju se uzimati iste količine usitnjenog vlakna s obzirom da je apsorpcija upravo proporcionalna koncentraciji ispitivane supstance. Pri radu sa higroskopskim materijalima je potrebna odgovarajuća predostrožnost jer voda veoma intenzivno apsorbuje u IR oblasti. Čistoća uzorka ima važnu ulogu, jer primjese koje intenzivno apsorbuju mogu unijeti pometnju pri tumačenju spektara.

IR spektri ispitivanih uzoraka snimljeni su sa svrhom utvrđivanja strukture i strukturalnih promjena polaznih i modifikovanih vlakana. Spektri su snimani kalijum-bromidnom tehnikom na spektrofotometru BOMEM Hartmanu&Braun MB-Series u oblasti talasnih brojeva 4000-400 cm^{-1} . Uzorci su pripremljeni u obliku tablete miješanjem usitnjenih vlakana i KBr-a.

Spektroskopija fotoelektrona emitovanih X-zracima (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy = XPS). Koncept upotrebe XPS prvi su obznanili Siegbahn i saradnici 1967. godine, nakon dugotrajnog procesa razvoja koji je trajao od 1940.godine. Upotreba ovih instrumenata počela je ranih sedamdesetih [254, 255].

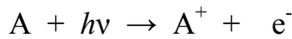
XPS je baziran na fotoelektričnom efektu: Ako se materijal ozrači vidljivom svjetlosti malih talasnih dužina, UV-svjetlosti ili X-zracima, emituje elektrone. Energija tih elektrona zavisi od talasne dužine elektromagnetnog zračenja, a kod XPS-a to se može izraziti jednačinom:

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi$$

gdje je:

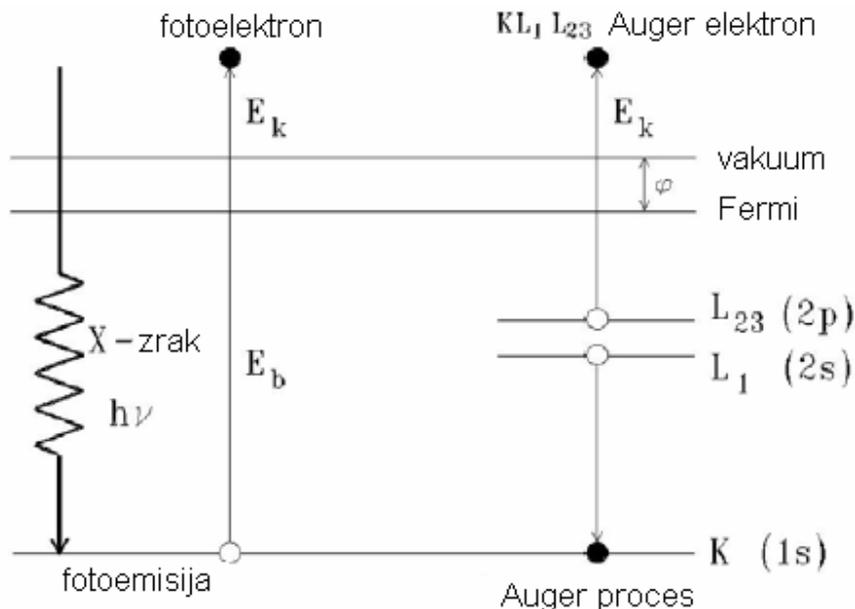
- E_k - kinetička energija elektrona,
- h - Plankova konstanta, $6,626 \cdot 10^{-34}$ (Js),
- ν - frekvencija pobuđujućeg zračenja (Hz),
- E_b - energija veze fotoelektrona,
- φ - radna funkcija spektrometra.

Glavna varijabla u prethodnoj jednačini je energija veze elektrona (E_b) koja je u direktnoj vezi sa atomom od koga elektron potiče. Budući da je energija veze specifična za svaki element i da se kinetička energija može detektovati, XPS je tehnika koja omogućava "prepoznavanje" elemenata. Da bi se analizirala neka materija neophodno je da se elektroni oslobode privlačne sile jezgra atoma tako da im se dovede dovoljna količina energije, a zatim da se utvrde "podaci" za taj elektron. Osnovni princip rada XPS-a se može objasniti pomoću slike 5.2. Atom u ozračenom uzorku apsorbira foton energije ($h\nu$), pri čemu se emituje elektron, preciznije rečeno fotoelektron sa kinetičkom energijom (E_k). U tu svrhu se materijal koji se ispituje, odnosno atomi, u XPS-u bombarduju X-zracima. Energija fotona se dijeli u dva dijela, jedan dio se upotrijebi za jonizovanje (oslobađanje elektrona), dok drugi dio odlazi sa e^- u vidu njegove kinetičke energije. Sam proces se naziva fotojonizacija i može se pojednostavljeno prikazati kao:



gdje je:

- A - atom,
- $h\nu=E$ - Ajnštajnova formula za energiju fotona,
- h - Plankova konstanta, $6,626 \cdot 10^{-34}$ (Js).
- ν - fekvencija zračenja (Hz).



Slika 5.2. Fotoelektrični efekat - osnovni princip rada XPS-a [254]

Atom koji je bombardovan fotonima X-zraka posjeduje višak energije i mora otpustiti elektron da bi se energetske stabilizovao. Prilikom fotojonizacije, dolazi do emisije (izbacivanja) elektrona iz najniže ljuske zato što on ima najmanje energije. Kada taj elektron bude emitovan u vidu fotoelektrona u unutrašnjoj ljusci će ostati praznina, tako da je takvo jonizovano stanje samo meta-stabilno. Otprilike u isto vrijeme, ali laganijim tempom pojavljuje se dodatni fenomen. Praznina u unutrašnjoj ljusci, nastala emitovanjem fotoelektrona se popunjava sa elektronom iz više ljuske, višeg energetskeg nivoa ($L_1 \rightarrow K$) čime se atom relaksira iz pobuđenog stanja. Međutim, ovaj elektron ima više energije nego što mu je potrebno i taj višak energije on mora otpustiti. Otpuštenu energiju prihvata drugi elektron, koji potom biva emitovan opet sa kinetičkom energijom specifičnom za element i koji se naziva Augerov elektron ($L_{23} \rightarrow \text{Auger}$). Augerovi elektroni imaju fiksnu kinetičku energiju i oni na spektru stvaraju tzv. Augerove pikove.

Odgovarajući uređaj u XPS-u mjeri kinetičku energiju oslobođenog elektrona i iz nje preračunava energiju veze tog elektrona sa atomom, a energija veze je specifična za svaki element i njegovo hemijsko stanje. Iako se mjeri kinetička energija, na XPS spektru se prikazuje intenzitet fotoelektrona kao funkcija energije veze tog elektrona zbog lakšeg tumačenja spektra. Svaki elektron ima svojstva koja su karakteristična samo njemu, zavisno od toga kom elementu pripada i u kakvom je stanju taj element, odnosno u okviru kog spoja se nalazi (oksidi, kiseline itd.). Tako npr. ugljenik povezan jednostrukom vezom sa kiseonikom razlikuju se u energiji veze od ugljenika povezanog dvostrukom vezom sa kiseonikom za oko 1,5 eV. Njihovi doprinosi u spektru su prikazani u istom piku ali se taj pik može razdvojiti pomoću Gauss-Lorentz-ovog modela, korištenjem odgovarajućeg kompjuterskog programa za podešavanje pikova. Na taj način se može posebno posmatrati doprinos svakog ugljenika zavisno od toga da li je sa kiseonikom povezan sa jednom, dvije ili tri veze i na osnovu toga izvesti zaključci o stanju i promjenama koje se dešavaju kod ispitivanih uzoraka.

Dakle, XPS daje kvantitativnu informaciju o elementima na površini, kvantitativnu informaciju o hemijskom stanju ovih elemenata i kvantitativnu informaciju o relativnim količinama elemenata a u određenim slučajevima i podatak o debljini filmova. XPS-om se mogu identifikovati svi hemijski elementi osim vodonika i helijuma. Fotoelektroni mogu preći vrlo ograničeno rastojanje u materijalu, što uslovljava površinsku osjetljivost XPS-a.

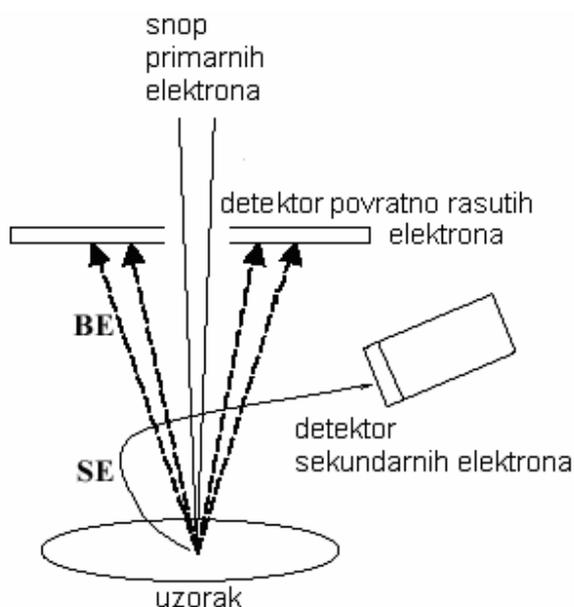
Rad sa XPS-om zahtijeva ultra visoki vakuum (UHV), a izvori energije su monohromatski, kao napr. Mg- $K\alpha$ ili Al- $K\alpha$.

XPS spektri su mjereni na uređaju tipa JEOL JPS-9010MX u dvije faze. Kao izvor X-zraka korišten je Mg- $K\alpha$. Emisiona struja je iznosila 10kV, 5mA za široke spektre (wide) a 10kV, 10mA za uske spektre (narrow). Uzorci su u vlaknastom stanju zalijepljeni na aluminijsku samoljepljivu traku (namjensku), zatim je na vlakna nanesen sloj zlatnih nanočestica nakon čega su izvršena mjerenja. Temperatura je bila sobna a pritisak u komori je vakuum i to 10^{-7} Pa. Nakon mjerenja na uzorcima prekrivenim zlatom izvršeno je skidanje sloja zlata gađanjem argonom (*engl.* argon etching - "nagrivanje" argonom). Na ovaj način je sa površine vlakana skinut sloj oko 8-16 nm a zatim ponovo izvršeno mjerenje dubljih slojeva u strukturi. Zlato je imalo ulogu da djelimično zaštiti uzorke pošto argon "nagriva" oko 10 nm. Za obradu rezultata korišten je program SpecSurf i priručnik za XPS analizu [255]. XPS ispitivanja su vršena u Laboratoriji molekularne hemije Hemijskog odsjeka Čiba univerziteta u Japanu.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (*engl.* Scanning Electron Microscopy=SEM). Godine 1926. Busch je pokazao da bi aksijalno simetrična električna i magnetna polja mogla djelovati kao sočiva za naelektrisane čestice i time postavio osnovne principe za geometrijsku elektronsku optiku.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je otkrivena, razvijana i komercijalizovana u laboratoriji C.W. Oatley u Kembridžu tokom pedesetih godina dvadesetog vijeka. SEM je bazirana na jednostavnom principu "bombardovanja" uzorka snopom elektrona, što izaziva njihovo rasipanje a oni se zatim detektuju, slika 5.3. [254]. Snop primarnih elektrona se fokusira

na uzorak. Sudar primarnih elektrona sa uzorkom rezultuje elastičnim i neelastičnim rasipanjem elektrona. Povratno rasipanje elektrona, odnosno povratno rasuti (backscattered) elektroni nastaju nakon direktnih sudara primarnih elektrona sa nukleusima u bombardovanom uzorku (elastično rasipanje). Sekundarni elektroni nastaju kada primarni elektroni prenesu energiju na atome u uzorku koji zatim otpuštaju labavo vezane elektrone. Ovo su elektroni sa niskom energijom koji se produkuju na maloj dubini uzorka zbog njihove niske kinetičke energije (0-50eV). SEM slika se dobija detekcijom povratno rasutih i sekundarnih elektrona. Iz svake tačke na uzorku na koju padaju, primarni elektroni (npr. 10 keV) izbijaju iz tog mjesta sekundarne elektrone (do 50 eV), koji nose informaciju o mjestima iz kojih su izbijeni. Oni različitim putevima dolaze do detektora. Što je više sekundarnih elektrona, signal na detektoru je jači. Broj izbijenih sekundarnih elektrona i nastali signal zavise od ugla pod kojim primarni elektroni udaraju u uzorak koji se ispituje. Ako oni udaraju u uzorak pod pravim uglom, iz te tačke se izbije malo sekundarnih elektrona i to je tamno mjesto na zaslonu. Ako primarni elektroni padaju na uzorak pod malim uglom, broj izbijenih sekundarnih elektrona je veći, jer su putanje primarnih elektrona bliže površini uzorka. Posljedica toga je svjetlije mjesto na zaslonu.



Slika 5.3. Princip rada SEM [254]

Obično se SEM provodi pri ultra visokom vakuumu, mada je nedavno došlo do otkrića SEM (ESEM) koja može da se koristi pri normalnim atmosferskim uslovima ili čak kada je uzorak u vodi. Razlika između SEM i transmisionne elektronske mikroskopije (engl. Transmission Electron Microscopy-TEM) je što SEM daje samo izgled površine uzorka dok TEM daje informacije o cijelom uzorku. Kod provodljivih uzoraka, SEM praktično ne zahtijeva pripremu uzorka, a ako uzorci nisu provodljivi, oni se moraju naslojiti tankim metalnim slojem. Mikroskopi sa visokom rezolucijom imaju rezoluciju oko 5 nm, ali se uobičajeno, kao i u ovom radu, primjenjuje SEM sa rezolucijom u μm .

Morfološke karakteristike vlakana proučavane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom pomoću skening elektronskog mikroskopa (SEM), marke FE-SEM JEOL JSM-6330 F i JSM-5300 (Japan). Emisiona struja pri mjerenju je iznosila $12\mu\text{V}$. Uzorci su pripremani tako što su lijepljeni na karbonsku samoljepljivu traku i neparavni zlatom pod visokim vakuumom. Analize uzoraka upotrebom SEM urađene su na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu i Laboratoriji molekularne hemije Hemijskog odsjeka Ćiba univerziteta u Japanu.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. Karakterisanje celuloze i hitozana za dobijanje vlakana i filmova

6.1.1. Dobijanje visokokvalitetne celuloze iz vlakana konoplje

Poslednjih godina je posvećena velika pažnja dobijanju celuloze od nekonvencionalnih, jednogodišnjih i obnovljivih biljnih vrsta među koje spadaju konoplja i lan, budući da se oni obnavljaju svake godine, a sadrže kao i drvenasti materijal dovoljne količine celuloze. Ove biljke su u svim aspektima neškodljive za čovjeka i okolinu, a u velikoj mjeri pomažu u zaštiti šuma koje su do sada bile osnovni izvor ove sirovine. Sadržaj celuloze u drvetu, odakle se uglavnom industrijski dobija, kreće se od 40-50%, dok je sadržaj celuloze u "otpadnim" vlaknima lana i konoplje, koja su niskog kvaliteta i nemaju praktičnu primjenu veći od 72% [45]. Ova vlakna mogu da posluže kao izvrstan alternativni izvor celuloze za hemijsku preradu. Neminovnost upotrebe jednogodišnjih, obnovljivih biljnih materijala je pored ostalog i posljedica stalnog smanjivanja zaliha podzemnih izvora organskih sirovina kao što su nafta, gas i uglj.

Celuloza se jedino u pamučnom vlaknu javlja u skoro čistom obliku, oko 98%, ali su izvori celuloze iz pamuka veoma ograničeni [2]. Kod ostalih tekstilnih vlakana biljnog porijekla ona je vezana sa neceluloznim komponentama, što zahtijeva primjenu specijalnih postupaka za odvajanje celuloze od pratećih supstanci [45, 46]. Da bi se utvrdila mogućnost dobijanja visokokvalitetne celuloze iz vlakana konoplje provedene su četiri vrste hemijskih tretmana, a kao pokazatelj uspješnosti provedenih tretmana određen je sadržaj lignina i α -celuloze u vlaknima prije i poslije provedenih obrada.

Hemijski sastav polaznih vlakana konoplje. Kao polazno vlakno korišteno je domaće močeno vijano kudeljno vlakno, Bački Brestovac. Sadržaj pratećih supstanci rastvorljivih u vodi, masti i voskova, pektina, α -celuloze, hemiceluloza i lignina u polaznim vlaknima konoplje prikazan je u tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Hemijski sastav polaznih vlakana konoplje

Supstance rastvorljive u vodi, %	Masti i voskovi, %	Pektin, %	α -celuloza, %	Hemiceluloze, %	Lignin, %
1,51	1,26	1,42	79,10	10,41	6,13

Uklanjanje neceluloznih primjesa iz vlakana konoplje. Polazna vlakna konoplje, poznatog hemijskog sastava, tretirana su prema četiri postupka koji su odabrani na osnovu preliminarnih istraživanja i drugih radova [45, 46], pri uslovima navedenim u poglavlju 5.2.2. Cilj provedenih postupaka je bio uklanjanje neceluloznih primjesa (pratećih supstanci celuloze) i dobijanje vlakna odnosno celuloze što većeg stepena čistoće, pri čemu se mora voditi računa da degradacija makromolekula celuloze bude minimalna.

Da bi se utvrdilo kojim postupkom se postiže najveći stepen uklanjanja neceluloznih primjesa iz vlakana konoplje, prvenstveno lignina koji se najteže uklanja, nakon provedenih tretmana ponovo je određen njegov sadržaj, kao i sadržaj α -celuloze, najkvalitetnijeg dijela celuloze velike molekulske mase, nerastvorljive u 17,5 % NaOH.

U tabeli 6.2. je prikazan sadržaj lignina i α -celuloze u polaznim (netretiranim) i tretiranim vlaknima konoplje.

Tabela 6.2. Sadržaj lignina i celuloze u netretiranim vlaknima konoplje i vlaknima tretiranim prema navedenim postupcima

Oznaka uzorka	Primijenjeni postupak	Sadržaj lignina, %	Sadržaj α -celuloze, %
1	Netretirana (sirova) vlakna konoplje	6,13	79,10
2	Jednostepeni tretman: tretman sa NaOH (5% NaOH, temperatura ključanja, 30 min)	3,04	88,20
3	Dvostepeni tretman: <i>I stepen</i> - tretman sa NaOH (5% NaOH, temperatura ključanja, 30 min) <i>II stepen</i> - tretman sa H ₂ O ₂ (3% H ₂ O ₂ , 80°C, 60 min)	1,30	91,12
4	Dvostepeni tretman: <i>I stepen</i> - tretman sa NaOH (5% NaOH, temperatura ključanja, 30 min) <i>II stepen</i> –tretman sa KMnO ₄ (3% KmnO ₄ , sobna temperatura,30 min)	<1,03	81,33
5	Jednostepeni tretman: tretman sa H ₂ O ₂ (3% H ₂ O ₂ , 80°C, 120 min)	1,74	85,52

Prateće supstance u vlaknima konoplje (voskovi, hemiceluloze, pektin i lignin) utiču na rastvorljivost celuloze u NMMO i svojstva dobijenih rastvora. Njihovo prisustvo otežava rastvaranje u toku pripreme rastvora. Ukoliko se ne postigne visok stepen rastvaranja celuloze i ako rastvor nije homogen to onemogućava ili izaziva poteškoće u fazi ispredanja vlakana, kao što su začepjenja otvora na mlaznici i prekidi strujnice.

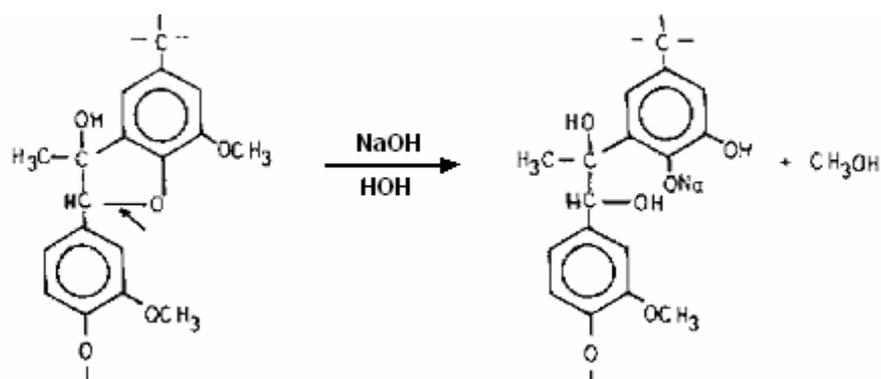
Iz tabele 6.1. se vidi, da je sadržaj pratećih supstanci rastvorljivih u vodi, masti i voskova i pektina veoma nizak u odnosu na ostale komponente vlakana konoplje. S obzirom na to, ali i na uticaj mokrih postupaka obrade na visokim temperaturama, kojim se postiže potpuno uklanjanje ovih komponenti još u toku obrade [46], kao i na komplikovanost postupka određivanja hemijskog sastava, u tretiranim vlaknima je određen sadržaj α -celuloze i lignina.

Uklanjanje pektina je mnogo lakše u odnosu na lignin s obzirom da su za uklanjanje lignina neophodni oštriji uslovi obrade pri čemu se mora izbjeći hemijsko oštećenje same celuloze. Pektin se može potpuno ukloniti mokrim procesima obrade na povišenim temperaturama kao što je to bio slučaj u prethodnim tretmanima. Za razliku od pektina, iz tabele 6.2. se vidi da ni jedan od primijenjenih tretmana nije u potpunosti uklonio lignin iako je u svim slučajevima postignut određeni stepen njegove degradacije. Sadržaj lignina se dodatno smanjuje uvođenjem dvostepenog tretmanu u odnosu na jednostepeni.

Očigledno je da su jake veze između ugljenikovih atoma u ligninu i drugih hemijskih grupa kao što su aromatske grupe veoma otporne na djelovanje hemikalija, tako da se njegovo uklanjanje postiže u ograničenom stepenu.

Visok sadržaj α -celuloze u tretiranim vlaknima potvrđuje da su vlakna celuloze ostala neoštećena. Poređenjem sadržaja α -celuloze u polaznim i tretiranim vlaknima, može se uočiti da je kod tretiranih vlakana procentualno došlo do značajnog povećanja sadržaja ove komponente u odnosu na polazna vlakna. Hemijskim tretmanima biljnih materijala, pored uklanjanja lignina, rastvaraju se i niskomolekulske frakcije celuloze i hemiceluloze i druge prateće primjese što prividno povećava sadržaj α -celuloze.

Obradom vlakana konoplje rastvorom NaOH došlo je do znatne delignifikacije i veliki dio lignina je uklonjen iz vlakana. Do uklanjanja lignina, prema šemi 6.1., dolazi reakcijom lignina sa rastvorima NaOH pri čemu nastaje alkali lignin, koji je rastvorljiv u vodi za razliku od prirodnog koji je nerastvorljiv u vodi:



Šema 6.1.

Uklanjanje lignina djelovanjem natrijum-hidroksida je posljedica kidanja eterskih veza u ligninu pod uticajem alkalije, što može biti povezano sa reakcijama kondenzovanja. Kod relativno niskih koncentracija natrijum-hidroksida u rastvaračkom sistemu se formira tzv. monomolekulska voda. Ova voda otvara put za penetraciju jonskih dipola natrijum-hidroksida, koji se povećavaju sa koncentracijom alkalije. Dubina ove penetracije je veća kod većih koncentracija natrijum-hidroksida, a visoka temperatura doprinosi stvaranju jona sa visokom energijom penetracije. Pri tome treba voditi računa da ne dođe do oštećenja makromolekula celuloze. Na ovaj način, natrijum-hidroksid može djelovati i na lignin i na pektin, pri čemu se pektin kompletno uklanja iz vlakana konoplje, dok se sadržaj preostalog lignina smanjuje sa povećanjem koncentracije hidroksida, ali se ne može u potpunosti ukloniti alkalnim iskuvavanjem. Lignin u srednjoj lameli je pristupačniji i može se degradirati a rezultat toga je separacija vlakana, međutim lignin u sekundarnim slojevima ćelije je nepristupačan zbog barijere koju stvaraju primarni ćelijski slojevi ili ograničenog bubrenja celuloze, što onemogućava njegovo kompletno uklanjanje.

U slučaju modifikovanja alkalijom, prisustvo lignina je smanjeno za 51%. Pri tome je poznato da tretmanom celuloze sa rastvorom NaOH, dolazi do prelaza kristalnih područja native celuloze I u celulozu II. U radu [44] je ispitivan uticaj alkalnog tretmana na strukturne promjene u celulozi u vlaknima lana. Utvrđeno je da prisustvo primjesa (lignin, hemiceluloze, itd.) u netretiranim vlaknima nema značajan uticaj na strukturne promjene koje se pojavljuju u celulozi pri upotrebi NaOH. Najveće promjene u strukturi celuloze izazvane djelovanjem NaOH, dešavaju se u području koncentracija 2-3 M. Iznad ovog područja koncentracija, novonastali strukturni raspored će olakšati prodiranje alkalije u kristalna područja celulozne strukture. Izgorodin i saradnici [45] su došli do istog zaključka. Oni su tretirali lanena vlakna sa koncentrovanim rastvorima (većim od 5 M) natrijum-hidroksida i utvrdili da ovim tretmanom kristalna područja celuloze u potpunosti prelaze od modifikacije I u modifikaciju II, pri čemu prisustvo primjesa (lignin, hemiceluloze, itd.) ne sprečava ovaj prelazak, mada ga malo usporava. Povećanje koncentracije baze od 0,5 do 2,5 M je povezano sa značajnim povećanjem kristalita. Dalje povećanje koncentracije NaOH do 3,75 i 5 M uzrokuje prelaz celuloze iz kristalne modifikacije I do modifikacije II.

Bez obzira na određene razlike u nekim parametrima koji karakterišu strukturne promjene u celulozi, promjene u kristalnoj strukturi celuloze koje su vezane za prelaz iz kristalne modifikacije I u modifikaciju II pod uticajem litijum- i kalijum-hidroksida su slične kao kod natrijum- hidroksida i javljaju se u približno istom području koncentracija [256].

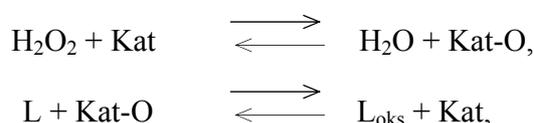
U dvostepenim postupcima, gdje nakon alkalne slijedi obrada vodonik-peroksidom odnosno permanganatom, postiže se dalje povećanje stepena delignifikacije. Kod upotrebe peroksida u drugom stepenu, stepen delignifikacije se povećava i iznosi 79%, dok je kod upotrebe permanganata u drugom stepenu postignut najveći stepen eliminacije lignina od 83%.

Obrada vodonik-peroksidom u jednostepenom postupku, takođe uspješno odstranjuje lignin i smanjuje njegov sadržaj za 72%, a osim toga utiče na povećanje stepena bjeline obrađivanih uzoraka. Uklanjanje, odnosno razgradnja lignina djelovanjem vodonik-peroksida se zasniva na procesima oksidacije ovog polifunkcionalnog jedinjenja, pri čemu nastaju aromatske kiseline.

Iako se kod svih uzoraka sadržaj α -celuloze povećava, kod dvostepenog postupka kod koga se nakon alkalne obrade sa NaOH koristi obrada sa KMnO_4 , sadržaj α -celuloze je manji u odnosu na ostale uzorke što ukazuje na destrukciju celulozних makromolekula i smanjenje SP pod uticajem ovog jakog oksidacionog sredstva. Osim toga, nakon obrade sa KMnO_4 neophodno je vršiti obezbojavanje i temeljito ispiranje uzorka, pri čemu se manganov jon vrlo teško ispiru. To može izazvati probleme u daljim postupcima rastvaranja celuloze jer bi zaostali joni mogli poslužiti kao katalizatori i dovesti do oštećenja materijala. Posmatrano sa ekonomskog aspekta, KMnO_4 je dosta skup što može pored navedenog da bude jedan od ograničavajućih faktora kod izbora ove obrade.

Rezultati prikazani u radovima [45] i [46] takođe potvrđuju, da se obradom alkalijom na temperaturi ključanja, pektin može potpuno ukloniti iz vlakana dok to nije slučaj sa ligninom kod koga se postiže samo djelimično uklanjanje. Do kog stepena će se vršiti uklanjanje necelulozних primjesa zavisi od namjene i konačne upotrebe vlakana, odnosno celuloze.

Petrova i saradnici [10] navode, da se za prečišćavanje materijala koji sadrže celulozu, kao u pravilu upotrebljavaju alkalni i alkalno-peroksidni tretmani. O uticaju alkalije je već bilo riječi, a u ovom radu se još navodi da je vodonik-peroksid efikasno oksidaciono sredstvo i modifikator hromofornih grupa lignina. Prilikom oksidativne delignifikacije, katalizatori kao što su napr. jedinjenja koja sadrže prelazne metale, reaguju sa H_2O_2 i formiraju intermedijarne perokso komplekse Kat-O, koji dalje transportuju aktivni kiseonik iz vodonik-peroksida do supstrata, što se može prikazati na sledeći način:



gdje su L i L_{oks} lignin i proizvodi njegove oksidacije.

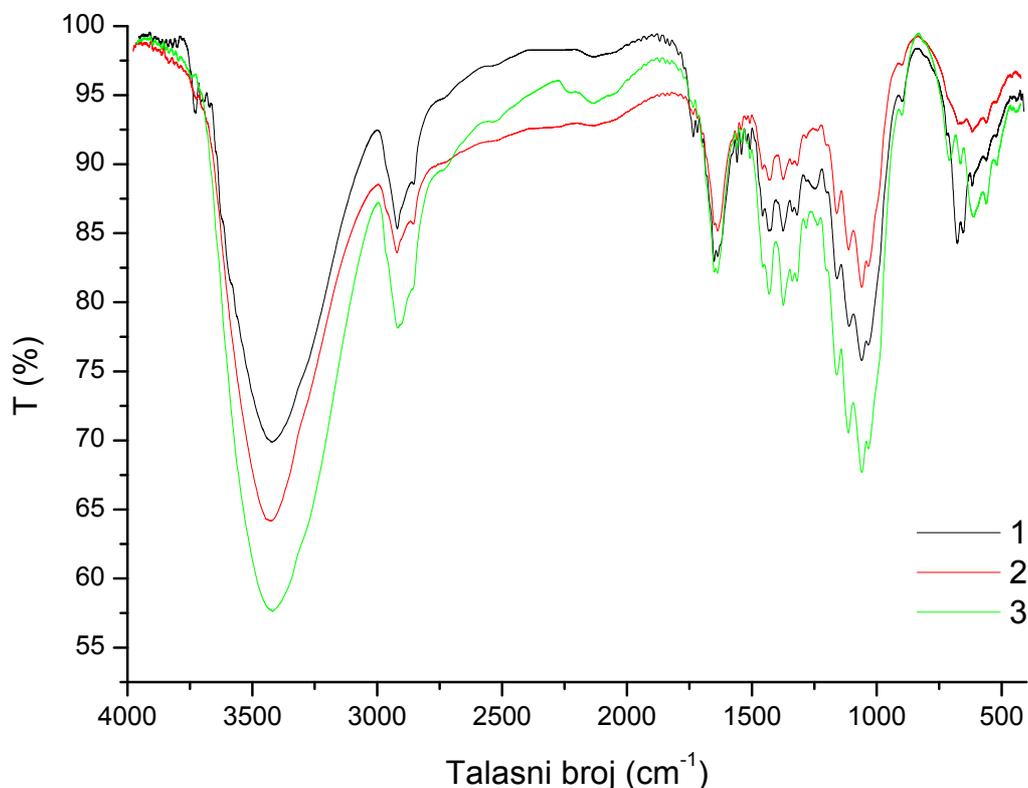
U radu [45] se takođe navodi, da se dovoljno visok stepen prečišćavanja lanenih vlakana (sadržaj celuloze ~93%) može postići u dvostepenom tretmanu koji uključuje kiselo-peroksidnu obradu na temperaturi ključanja u prvom stepenu i alkalnu obradu na temperaturi ključanja u drugom kao i sa alkalno-peroksidnom obradom na temperaturi ključanja.

Veliko povećanje kristalita kod alkalno-peroksidne obrade celuloze iz biljnih materijala je nepoželjno, budući da se prihvatljiva reaktivnost može postići ako je veličina uređenih područja minimalna. U tom slučaju je osigurana dobra pristupačnost reagensa u kasnijim hemijskim tretmanima celuloze. S obzirom da u ovom radu nije korištena visoka koncentracija alkalije vjerovatno nije došlo do velikog povećanje kristalita i stepena kristaliničnosti koji bi uticali na rastvorljivost celuloze, a što će se vidjeti u kasnijoj fazi rastvaranja.

6.1.1.1. Rezultati IR i XPS analize vlakana konoplje

Rezultati IR analize. Strukturne promjene nastale u toku procesa odstranjivanja necelulozних primjesa iz vlakana konoplje mogu se pratiti i preko rezultata IR i XPS analize. Prisustvo nečistoća u celulozi može se identifikovati putem IR spektara ali samo kvalitativno, dok XPS daje kvantitativnu informaciju o elementima, njihovom hemijskom stanju i relativnim količinama elemenata na površini ali i dubljim slojevima u strukturi (oko 10 nm).

Na slici 6.1. su prikazani uporedni spektri uzoraka odabranih za IR analizu. Oznake i vrste primijenjenog tretmana za navedene uzorke dati su u tabeli 6.2.



Slika 6.1. Uporedni IR spektri netretiranih (1) i tretiranih vlakana konoplje (2 i 3) (za oznake uzoraka pogledati tabelu 6.2.)

Sa slike 6.1. se može vidjeti da se prikazani spektri netretiranih i tretiranih uzoraka (tabela 6.2.) međusobno razlikuju po intenzitetu, što potvrđuje da je u toku postupka modifikovanja došlo do određenih promjena. Za razliku od uzorka 1, koji predstavlja netretirana (sirova) vlakna konoplje, kod koga se mogu uočiti pikovi u području iznad 3400 cm^{-1} , na spektrima tretiranih uzoraka 2 i 3 se uočava odsustvo pikova u području iznad 3000 cm^{-1} (zatezanje C-H u aromatskim prstenovima, pri čemu često široki pik oko 3280 cm^{-1} može poticati od zatezanja O-H veze kod vodonično vezanih hidroksilnih grupa) što potvrđuje da u vlaknu nema aromatskih komponenti koje su karakteristične za lignin ili je on prisutan u vrlo malim količinama. Odsustvo ili smanjenje pikova u području $700\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, koje je karakteristično za aromatske komponente, takođe pridonosi ovoj analizi, što može jasno da se uoči i za tretirane uzorke. Pik oko 1600 cm^{-1} , je vjerovatno povezan sa apsorbovanom vodom u kristalnoj celulozi više nego sa zatezanjem C=C veze u aromatskim prstenovima. Sve to govori da je iz vlakana uklonjen lignin, komponenta bogata aromatskim prstenovima, ili preciznije rečeno on nije prisutan u takvoj količini da bi mogao biti detektovan pomoću IR spektroskopije. Navedena zapažanja su u skladu sa istraživanjima modifikovanih i nemođifikovanih lanenih vlakna korištenjem IR analize [257].

Jasno smanjenje pikova kod tretiranih u odnosu na sirova vlakna konoplje, uočava se na 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} , pri čemu je smanjenje pikova izraženije za uzorak koji je tretiran u dvostepenom (uzorak 3) u odnosu na jednostepeni (uzorak 2) postupak. U literaturi [10] se može naći da smanjenje u rascjepu trake u području vibracionih istezanja CH veza metil i metilenskih grupa ($2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$) takođe ukazuje na uklanjanje ligninu sličnih struktura.

U radu [257] se navodi, da dva pika oko 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} , koja karakterišu zatezanje C-H veze mogu da se smanjuju nakon tretiranja sirovih vlakana lana, a moguće objašnjenje u tom slučaju je da primijenjeni tretman izaziva uklanjanje spoljnog sloja površine vlakna bogatog ugljovodonicima.

Prema [8] IR spektri sadrže apsorpcione trake karakteristične za lignin na 1600 ; 1500 ; $820\text{-}850\text{ cm}^{-1}$. Iako ove promjene nisu najjasnije za uzorak 2, kod uzorka 3 se uočava jasno smanjenje intenziteta na navedenim mjestima, što govori da je kod ovog uzorka postignut bolji efekat uklanjanja lignina. Takođe se navodi, da prisustvo pektina potvrđuje nekoliko traka. Traka na 1740 cm^{-1} je karakteristična za slobodne COOH grupe poligalakturne kiseline, a na 1410 i 1615 cm^{-1} su simetrične i asimetrične oscilacije jonizovanih karboksilnih grupa. Kod tretiranih uzoraka se uočava smanjenje intenziteta traka na ovim talasnim brojevima ali je to smanjenje intenzivnije za uzorak 3. I ovdje se spominje da se u području 2850 do 2950 cm^{-1} može uočiti jedna široka ili dvije uže trake na 2875 i 2925 cm^{-1} koje su karakteristične za CH_2 i CH grupe pektina, čiji intenzitet se smanjuje u slučaju tretiranih uzoraka prikazanih na slici 6.1.

U literaturi [43] se navodi, da se u toku delignifikacije intenziteti traka na 1050 cm^{-1} (vibracije OH grupa celuloze) i 1160 cm^{-1} (vibracije piranoznog prstena celuloze) povećavaju, dok se intenzitet apsorpcije u području $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, vezano za vibracije skeleta aromatskog prstena, i intenzitet trake na 1270 cm^{-1} , karakteriše odrvenjene strukturne jedinice lignina, smanjuje, što u potpunosti pokazuju i prikazani rezultati IR analiza ispitivanih uzoraka 1, 2 i 3.

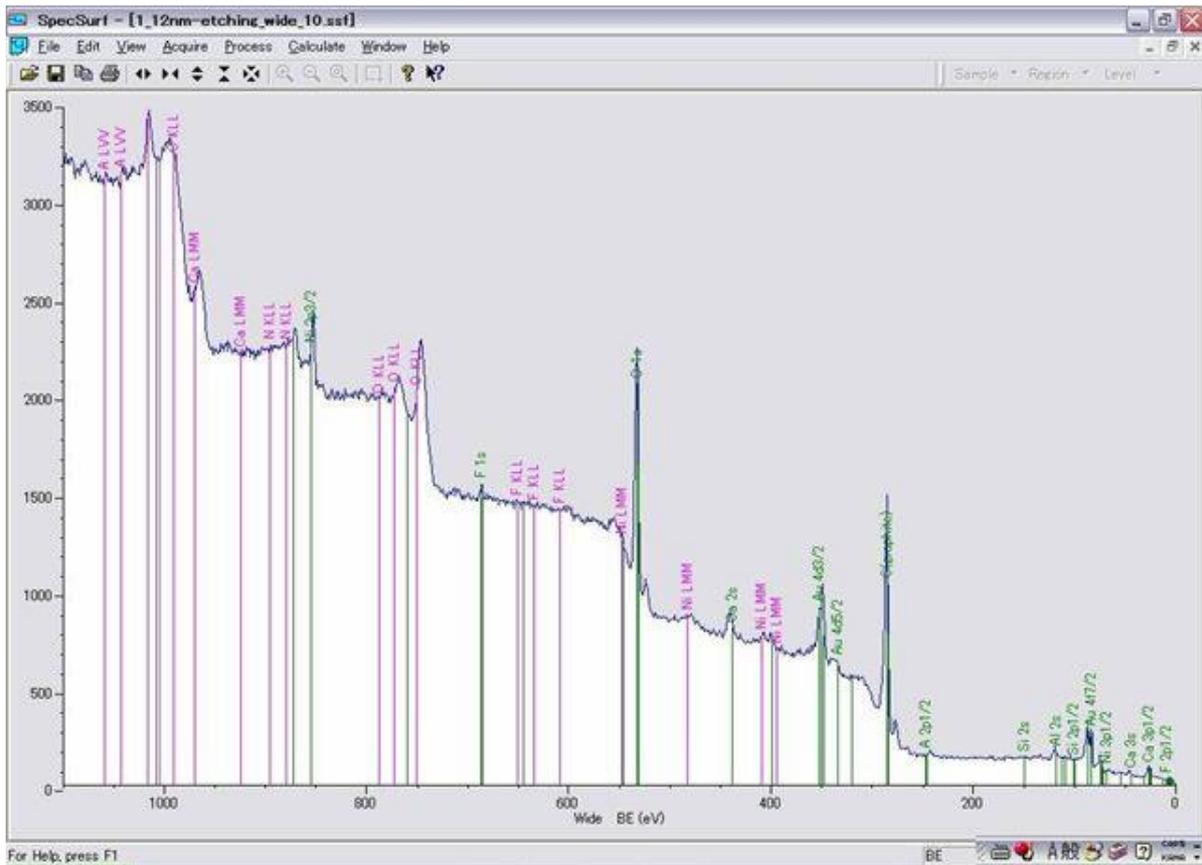
Ako se objedine prethodni komentari IR spektara, može se zaključiti da su primijenjeni hemijski tretmani uticali na uklanjanje neceluloznih primjesa, pri čemu su bolji rezultati postignuti kod uzorka 3, kod koga je primijenjen dvostepeni postupak.

Rezultati XPS analize. Korištenjem XPS analize dobijaju se još precizniji podaci u odnosu na infracrvenu spektroskopiju (IR). Za XPS analizu su odabrani uzorak netretiranih (uzorak 1) i dva uzorka tretiranih vlakana konoplje: uzorak tretiran alkalijom (uzorak 2) i uzorak kod koga je primijenjen dvostepeni tretman koji je obuhvatao obradu alkalijom a zatim vodonik-peroksidom (uzorak 3). Oznake i vrste primijenjenog tretmana za analizirane uzorke vlakana navedeni su u tabeli 6.2.

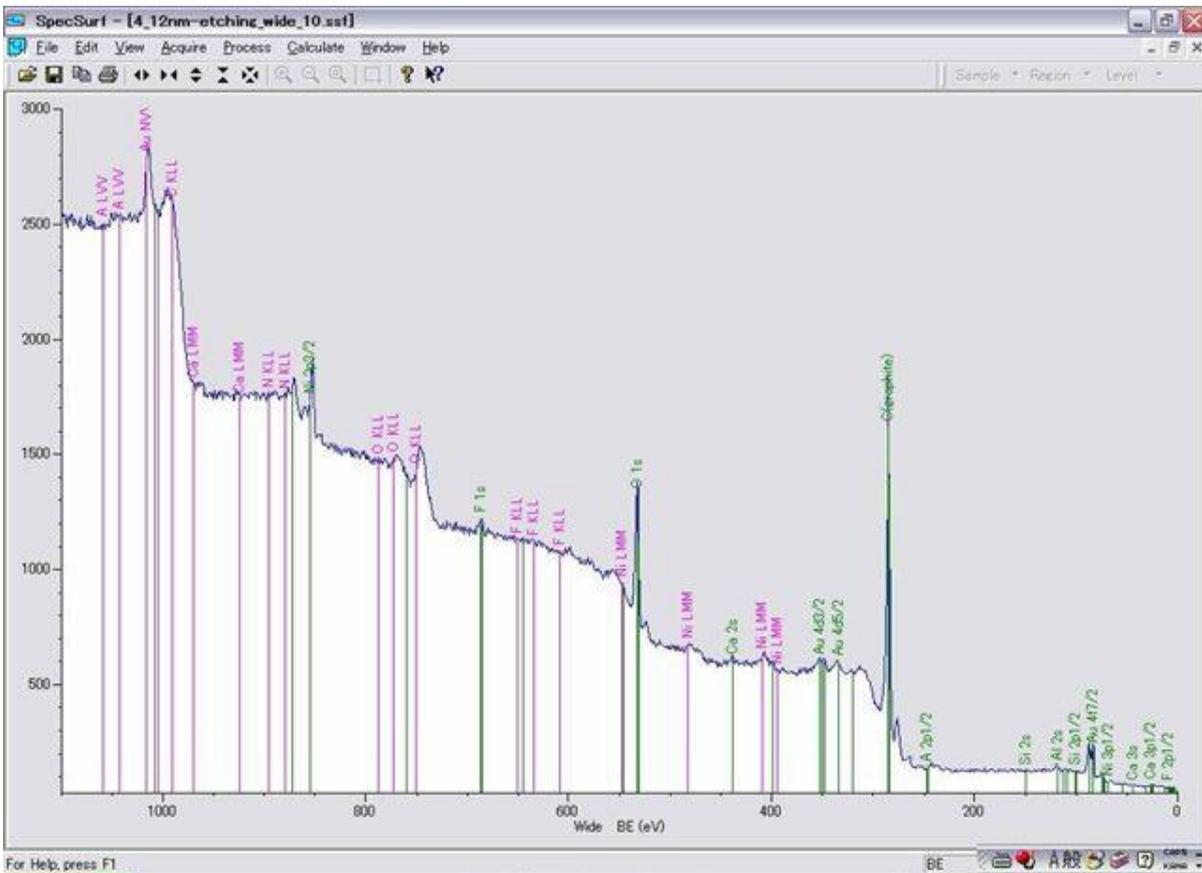
Elementarni spektri sa referentnim pikovima prepoznatih elemenata za uzorke 1 i 3, snimljeni nakon "nagrizanja" (*engl.* etching) površinskog sloja vlakna prikazani su na slici 6.2. a) i b). Pomoću ovih spektara se može utvrditi prisustvo pojedinih elemenata u površinskom sloju vlakana. Zelenom bojom su označeni pikovi za elemente koji su prisutni u značajnim količinama i bitni za interpretaciju spektra. Pikovi označeni ružičastom bojom dodatno potvrđuju prisustvo ovih elemenata. Obradeni XPS spektri uzoraka 1 i 3, prikazani su na slici 6.2.c).

Na osnovu spektara prikazanih na slici 6.2., može se uočiti da vlakna najviše sadrže ugljenik (C) i kiseonik (O). To pokazuju intenzivni pikovi na približno 285 eV koji je karakterističan pik za ugljenik (C 1s pik) i 533 eV za kiseonik (O 1s pik). Na površini se nalazi i vodonik (H), ali se ovaj element ne može detektovati sa XPS tehnikom.

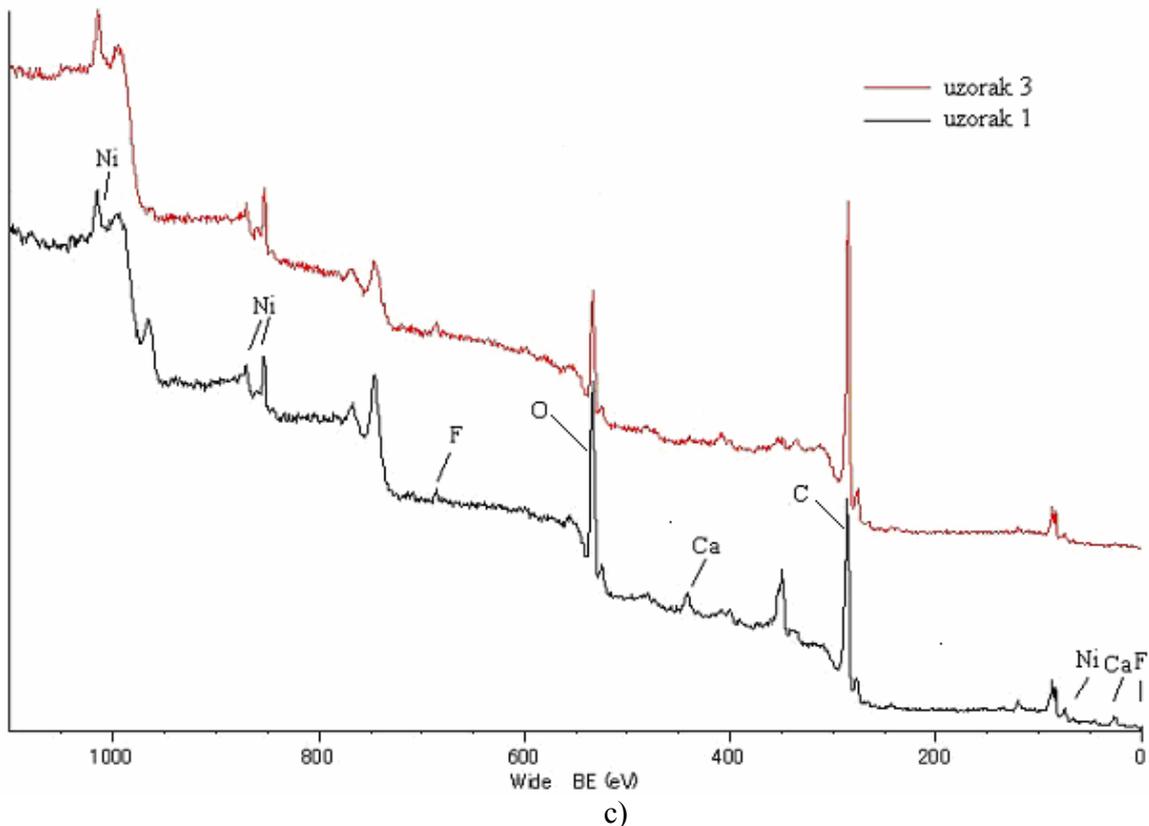
Pored ovih glavnih, pojavljuje se i nekoliko pikova koji daju podatke o karakterističnom sastavu korištenih vlakana konoplje, odnosno prisustvu nikla (Ni), kalcijuma (Ca) i fluora (F) u vlaknima. Pik karakterističan za prisustvo nikla pojavljuje se za energiju veze $852,6\text{ eV}$ (Ni 2p₃) i on je na prikazanim spektrima najizraženiji pik za ovaj hemijski element. Pored njega pojavljuju se i pik na $1008,7\text{ eV}$ (Ni 2s), pik na 870 eV (Ni 2p₁), kao i pik na $66,0\text{ eV}$ (Ni 3p₁) koji takođe govore o prisustvu nikla. Pik na $437,8\text{ eV}$ (Ca 2s) govori o prisustvu kalcijuma, kao i pikovi na $42,1\text{ eV}$ (Ca 3s) i $23,5\text{ eV}$ (Ca 3p). Pikovi na približno $685,7\text{ eV}$ (F 1s) i $9,0\text{ eV}$ (F 2p₁) ukazuju na prisustvo fluora [255]. Energije veze za navedene pikove mogu u određenom stepenu da variraju, zavisno od primijenjenog tretmana [258].



a)



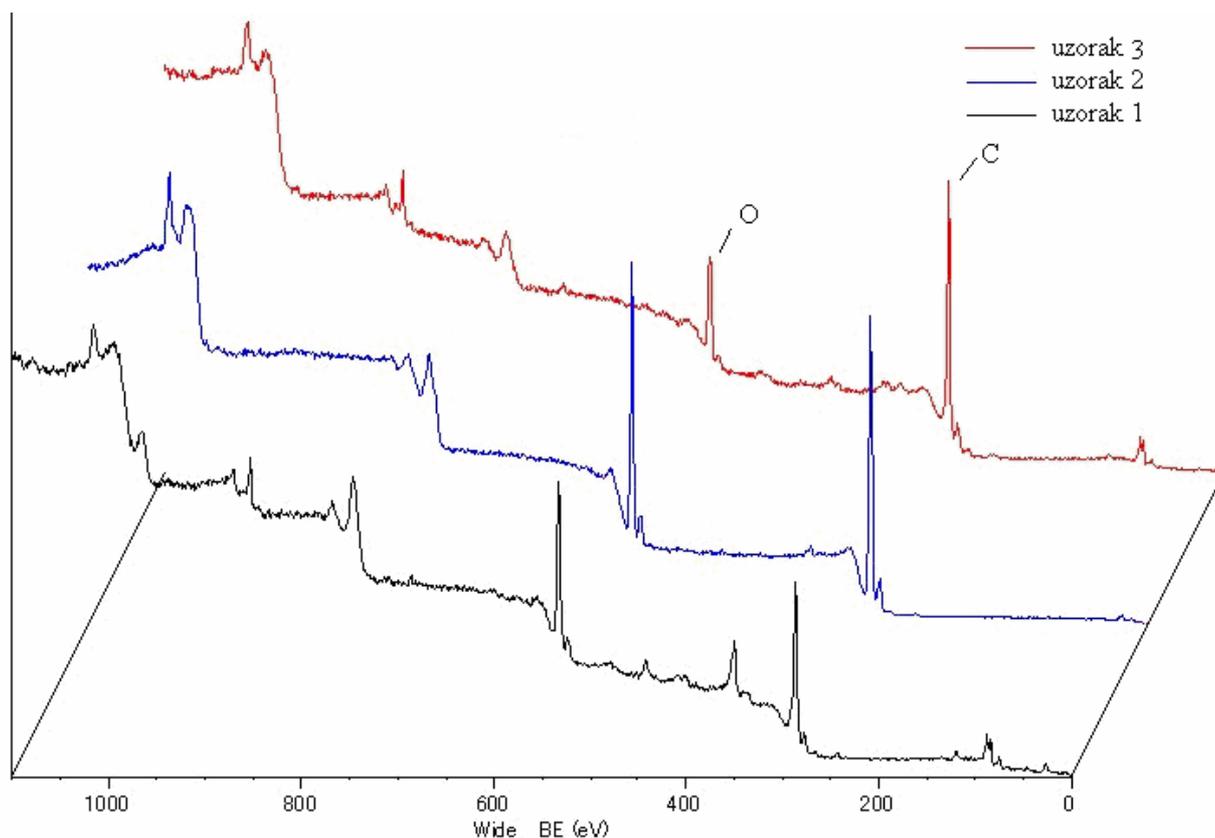
b)



Slika 6.2. XPS spektri uzoraka 1 i 3 nakon skidanja površinskog sloja vlakana
 a) snimljeni elementarni spektar uzorka 1, b) snimljeni elementarni spektar uzorka 3
 c) obrađeni spektri uzoraka 1 i 3

Prisustvo prethodno navedenih elemenata u vlaknima konoplje je potvrđeno višestrukim pikovima i to nakon skidanja površinskog sloja vlakna što govori da su oni prisutni i ispod površine, dakle u strukturi vlakna. U prilog tome govori i činjenica da su ovi elementi identifikovani, iako u manjim količinama i kod vlakana kod kojih je proveden dvostepeni tretman za uklanjanje neceluloznih supstanci iz vlakana (uzorak 3). S obzirom da se ovdje radi o prirodnom materijalu odnosno biljnim, celuloznim vlaknima prisustvo kalcijuma se moglo i očekivati, kao i prisustvo fluora [257]. Prisustvo nikla u ispitivanim vlaknima konoplje je potvrda jedne od važnih karakteristika ove biljke a to je njena sposobnost čišćenja zemljišta od teških metala što se često navodi u literaturi [9, 259]. Prisustvo pikova karakterističnih za zlato (Au), aluminijum (Al) i silicijum (Si), može se objasniti time što su za pripremu uzoraka za snimanje spektara korišteni materijali koji sadrže ove elemente (naparavanje zlatom, aluminijaska traka, ljepilo).

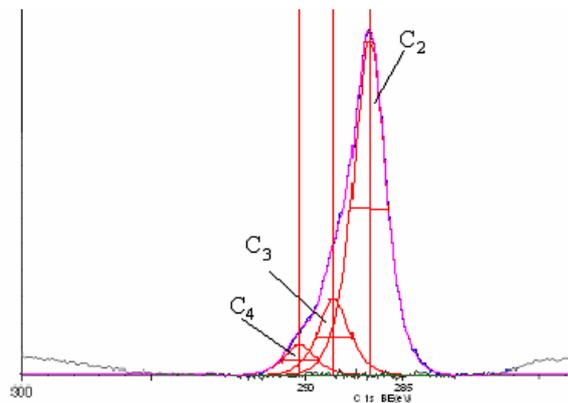
Tipični široki XPS spektri za uzorke 1, 2 i 3 su prikazani na slici 6.3. Uočljivo je da ispitivani uzorci vlakana pokazuju veoma slične spektre na kojima se kao glavni ističu pikovi na približno 285eV za ugljenik i 533eV za kiseonik. Intenzitet ovih pikova se mijenja zavisno od primijenjenog tretmana.



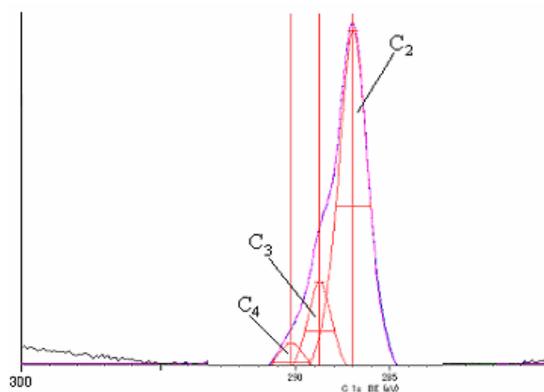
Slika 6.3. Uporedni široki XPS spektri netretiranih (1) i tretiranih vlakana konoplje (2 i 3) (za oznake uzoraka pogledati tabelu 6.2.)

Pojedi pikovi sa širokog spektra koji su važni za određeno ispitivanje mogu se dalje obrađivati. Na slici 6.4.a), b) i c) je prikazan relativni udio različitih atoma ugljenika u zajedničkom piku za ugljenik kod uzoraka 1, 2 i 3. Prilikom razdvajanja zajedničkog pika, skala za energiju veze se u području obrađivanog pika jako uveća, a zatim slijedi kompjutersko razdvajanje i podešavanje pikova i određivanje energije veze pojedinačnih atoma koja zavisi od toga s kojim atomom je taj ugljenik povezan i kava vrste veze je uspostavljena između njih. Na osnovu toga možemo zaključiti i koje funkcionalne grupe su prisutne u ispitivanom uzorku i kako se mijenja njihov udio pod uticajem primijenjenog tretmana.

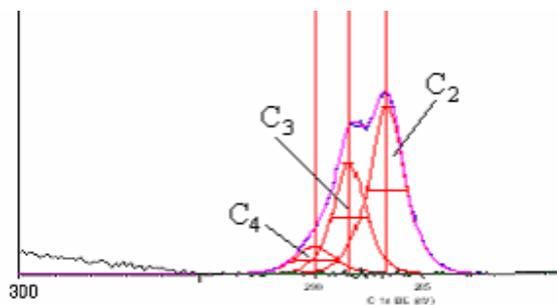
Pik koji se odnosi na ugljenik obuhvata četiri komponente (prema vrsti veze sa drugim atomima), označene sa C_1 (C-C i C- H_x), C_2 (C-O, C-O-C), C_3 (C=O, O-C-O) i C_4 (O-C=O), koje imaju zajednički doprinos u pojavi ovog pika. Veoma je bitno naglasiti da se ovdje radi o relativnim odnosima i da se na ovaj način u stvari prati trend određene pojave.



a)



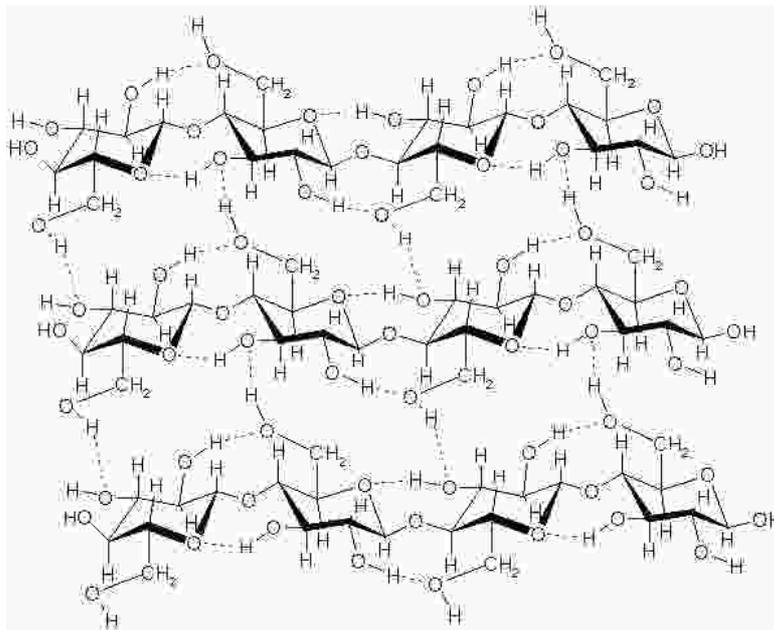
b)



c)

Slika 6.4. Razdvajanje C pika u XPS spektru ispitivanih uzoraka
a) netretirana vlakna (uzorak 1), b) alkalno tretirana vlakna (uzorak 2),
b) vlakna tretirana u dvostepenom tretmanu (uzorak 3)

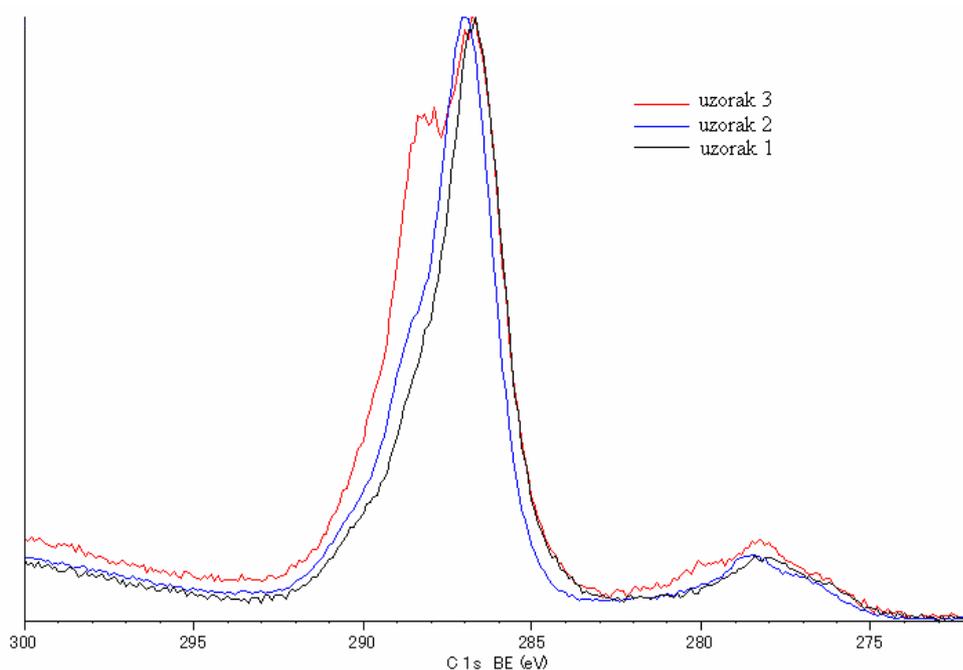
Na slici 6.4. koja prikazuje razdvojeni C pik za ispitivane uzorke, može se vidjeti da se C_2 pik pojavljuje oko 286,7 eV karakterišući prisustvo C-O i C-O-C veza što je u saglasnosti sa literaturnim podacima za XPS celuloze [257, 260]. Međutim, C_1 pik na 285eV se nije mogao jasno uočiti, iako se on u većini literature navodi kao pik karakterističan za prisustvo C-H i C-C veza. Vjerovatno je u ovom slučaju on potpuno prikriven sa pikom na 286,7 eV. Budući da je udio "čistih" C-C veza u strukturi relativno mali i da su one duboko unutar konformacije stolice, što se može vidjeti i na slici 6.5, one nisu uslovno rečeno direktno izložene površini, pa ih jonizujuć zrak manje dotiče što ima za posljedicu da je njihov udio u pikovima veoma mali i teško se detektuju. C-O grupe su više izložene ka površini celuloze nego C-C i zbog toga mnogo reaktivnije i vjerovatno mnogo osjetljivije za XPS analizu, odnosno "bombardovanje" fotonima. C-H pik nije bilo moguće detektovati na korištenom uređaju.



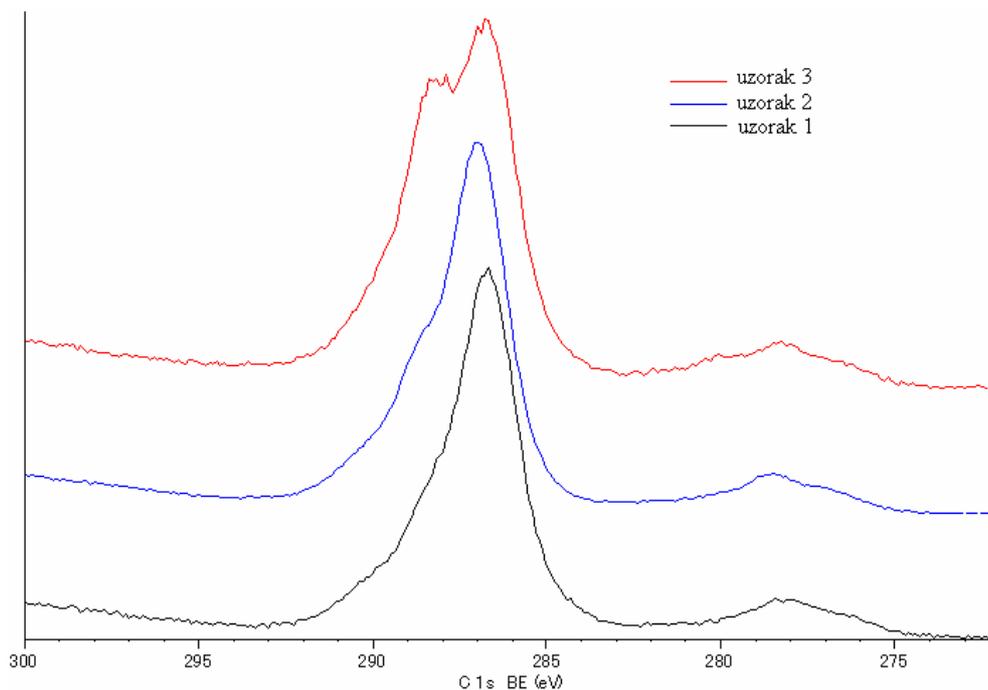
Slika 6.5. Međusobni raspored i način uspostavljanja veza među makromolekulama celuloze

U radu [261] se navodi da pik na 285 eV, koji karakteriše C-C i C-H vezu često daje niske vrijednosti i negdje se pojavljuje a negdje ne. Takođe se navodi i da doprinos koji daje C-H često nije u korelaciji sa ukupnim sadržajem ovih hemijskih grupa [254]. Ipak, pik na 286,7 eV je uvijek dominantan pik u različitim celuloznim uzorcima, bilo da se radi o neprečišćenim, prečišćenim, oksidisanim, corona-tretiranim uzorcima, itd. Pik C_3 koji se pojavljuje oko 288,5 eV i pik C_4 oko 290 eV su jasno izraženi i u literaturi se navodi da oni potiču od oksidisanog ugljika, većinom sa dvostrukom vezom sa kiseonikom (C=O oko 288eV) i trostrukom vezom (O-C=O oko 290eV).

Spektri na slici 6.6. pokazuju relativni odnos C pikova normalizovan pomoću programa SpecSurf.



a)



b)

Slika 6.6. Relativni odnos C pikova, normalizovan pomoću programa SpecSurf
a) preklapljeni pikovi, b) pregledno prikazani pikovi

Sa slike 6.6. se može uočiti kako se C pik kod tretiranih uzoraka 2 i 3, postepeno pomjera prema višim energijama vezivanja, grubo rečeno u području energije veze 288-290 eV. U ovom području se kod uzorka 2 postepeno počinje pojavljivati pik za oksidisane strukture (C=O i O-C=O), koji postaje još izraženiji kod uzorka 3. Uzorak 3 je tretiran u dvostepenom, oštrijem tretmenu koji uključuje i djelovanje peroksida dok je uzorak 2 tretiran u blažim uslovima, zbog čega je realno očekivati da je pik koji označava oksidovane strukture mnogo izraženiji za uzorak 3.

U tabeli 6.3. su objedinjeni podaci XPS analize za ispitivane uzorke. Prikazan je procentualni udio (relativne koncentracije) ugljenika i kiseonika i njihov omjer na površini ispitivanih vlakana, kao i procentualni udio pojedinih atoma ugljenika zavisno od vrste veze ugljenika sa kiseonikom (jednostruka, dvostruka ili trostruka). Omjer O/C je izračunat na osnovu površine ispod pika koji karakteriše određeni element. Procentualni podaci za razdvojene pikove odgovaraju omjerima površina ispod pikova, odnosno procentualnim udjelima odgovarajućih vrsta veza koje uspostavlja taj atoma sa susjednim.

Tabela 6.3. Omjeri O/C i doprinosi različito vezanih ugljenika u zajedničkom C piku za ispitivana vlakna konoplje dobijeni XPS analizom

Uzorak	C (%)	O (%)	O/C	C ₁ (C-C, C-H _x)		C ₂ (C-O, C-O-C)		C ₃ (C=O, O-C-O)		C ₄ (O-C=O)	
				eV	%	eV	%	eV	%	eV	%
1	48,8	51,2	1,05	-	-	286,7	76,4	288,5	16,8	290,3	6,8
2	53,6	46,4	0,87	-	-	286,9	73,8	288,7	17,9	290,3	8,3
3	69,8	30,2	0,43	-	-	286,7	57,2	288,4	32,9	290,0	9,9

Tretirani uzorci 2 i 3 imaju niži omjer O/C u odnosu na netretirani uzorak 1, što je povezano sa uklanjanjem neceluloznih supstanci iz vlakana. Kod netretiranog uzorka, ugljenik se u najvećoj količini pojavljuje u okviru alkoholnih i etarskih struktura (C₂), ali su prisutne i određene količine karbonilnih, C=O grupa (C₃) i u manjoj količini karboksilnih, O-C=O grupa (C₄). Tretiranjem polaznog uzorka 1, udio C₂ se smanjuje a istovremeno se povećava udio C₃ i u nešto manjoj mjeri C₄. Smanjenje koje se pojavljuje za C₂, može se u određenoj mjeri posmatrati i kao rezultat kidanja makromolekulskih lanaca pod uticajem primijenjenog tretmana. Pri tome se kod uzorka 2 uočava vrlo blago smanjenje udjela C₂, dok je kod uzorka 3 mnogo izraženije i kreće se od 76,4% za uzorak 1 do 57,2% za uzorak 3. Dodatna primjena peroksida na djelimično očišćenim celuloznim uzorcima izazva oksidacione reakcije prekida makromolekulskih lanaca i one preovlađuju na "ogoljenoj" površini nakon uklanjanja amorfnih primjesa, što je potvrđeno i u radu [260]. Povećanje procentualnog udjela oksidovanih ugljenika C₃ i C₄ koje karakteriše povećanje udjela C=O i O-C=O grupa mnogo je izraženije kod uzorka 3 što se takođe može pripisati primjeni peroksida kao oksidacionog sredstva koje utiče i na povećanje stepena bjeline vlakana. Pri tome je udio karbonilnih grupa povećan za ~96% (od 16,8 do 32,9%) dok je udio karboksilnih grupa povećan u manjem stepenu, od 6,8 do 9,9%. U literaturi se takođe navodi da sredstava za bijeljenje na bazi kiseonika dovode do povećanja broja karboksilnih grupa [254].

Na osnovu rezultata i analiza iz prethodnih poglavlja i ako se uzme u obzir da su najpovoljniji uslovi obrade oni kod kojih je uklanjanje neceluloznih primjesa, posebno lignina maksimalno a oštećenje celuloze minimalno, prednost bi se mogla dati dvostepenom tretmanu, kod koga se u prvom stepenu vrši alkalna obrada sa natrijum-hidroksidom, a u drugom stepenu obrada vodonik-peroksidom. Vlakna konoplje prečišćena na ovakav način korištena su kao izvor celuloze za izvođenje daljih eksperimenata u ovom radu.

Za direktno rastvaranje u NMMO i dobijanje vlakana i filmova, pored celuloze dobijene iz vlakana konoplje kao što je prethodno rečeno, korištena je i tehnička domaća bukova celuloza R-3. Rezultati dobijeni za ove dvije vrste celuloze međusobno su poređeni, da bi se utvrdila mogućnost korištenja celuloze iz vlakana konoplje kao zamjene za bukovu celulozu.

Celuloza iz vlakana konoplje, kojoj su prethodnim tretmanom djelimično uklonjene necelulozne primjese, imala je sledeće karakteristike:

Sadržaj α-celuloze,	91,12%
*SP	1100
Hemiceluloze	1,93%
Lignin	1,30%
Relativna vlaga	4,5%

Tehnička, domaća bukova celuloza R-3 imala je sledeće karakteristike:

Sadržaj α-celuloze	92,5%
*SP	950
Pentozani	4,7%
Pepeo	0,05%
Relativna vlaga	3,8 %
Nečistoće	30 mm ² /m ²

*SP predstavlja stepen polimerizovanja određen viskozimetrijski na osnovu viskoznosti celuloze rastvorene u kadoksenu.

6.1.2. Karakterisanje hitozana za dobijanje vlakana i filmova

U radu su korištena dva komercijalno dostupna uzorka hitozana čije su oznake i deklarirani podaci prikazani u tabeli 6.4.

Tabela 6.4. Deklarirani podaci o korištenim uzorcima hitozana

Oznaka uzorka	H ₁	H ₂
Vrsta uzorka	Chitosan from crab shells, practical grade (C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₉ , M _r 161)	Chitosan high molecular weight (C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₉ , M _r 161)
Proizvođač	Aldrich	Aldrich
Viskoznost, cP	>200	>800
Stepen deacetilovanja (DD)	>85%	>75%

* (Viskoznost po Brookfield-u, 1% rastvor u 1% CH₃COOH)

Neke fiziko-hemijske karakteristike (sadržaj vlage, pepela i azota, viskoznost, viskozimetrijska srednja molekulska masa-M_v i stepen deacetilovanja-DD) korištenih uzoraka hitozana su zbog potreba ovog rada precizno određene, a dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 6.5.

Tabela 6.5. Određene fiziko-hemijske karakteristike korištenih uzoraka hitozana

Uzorak	Vlaga (%)	Azot (%)	Pepeo (%)	Viskoznost (cP)	M _v (Da)	DD (%)
H ₁	10,79	7,46	0,76	343,3	252 073,77	87,2
H ₂	10,58	7,35	0,29	1 042,9	366 204,17	76,5

Sadržaj vlage i azota su nam bili neophodni zbog daljeg kvantitativnog karakterisanja dvokomponentnih vlakana celuloza-hitozan (određivanja količine naslojenog hitozana), dok su nam viskoznost i molekulska masa bile neophodne za tumačenje samih fenomena procesa naslojavanja ali i dobijenih rezultata vezanih za kinetiku vezivanja hitozana za oksidisana liocel vlakna kao i za količinu vezanog hitozana.

Uzorci hitozana H₁ i H₂, imaju relativno visok sadržaj vlage 10,79% odnosno 10,58%. Prema literaturi [262], hitozan proizveden za komercijalne svrhe sadrži manje od 10% vlage. Međutim, hitozan je po prirodi veoma higroskopan, tako da je moguće da su ovi komercijalni uzorci hitozana apsorbirali vlagu u toku skladištenja.

Utvrđeno je da uzorci hitozana H₁ i H₂ sadrže 7,46% odnosno 7,35% azota na bazi suve mase. Sadržaj azota u uzorku H₁ je neznatno veći u odnosu na uzorak H₂ i na osnovu rezultata se može zaključiti da ova dva uzorka ne pokazuju značajne razlike u sadržaju azota. No i Meyers [263] navode, da sadržaj azota u hitozanu dobijenom iz ljuštura rakova i školjki varira između 7,06% i 7,97% na bazi suve mase.

Sadržaj pepela u hitozanu je važan parametar i indikator efektivnosti faze demineralizacije (uklanjanja kalcijum-karbonata) u toku postupka proizvodnje hitozana. Preostale količine pepela, odnosno mineralne materije u hitozanu mogu uticati na njegovu rastvorljivost doprinoseći nižoj viskoznosti ili mogu uticati na mnoge važne karakteristike finalnog proizvoda. Prema [263], hitozan visokog stepena kvaliteta bi trebao sadržavati manje od 1% pepela. Korišteni uzorci hitozana, takođe, sadrže manje od 1% pepela i to H₁ ima 0,76% a H₂ 0,29% pepela. Na osnovu ovog se može reći, da su u fazi demineralizacije uspješno uklonjene mineralne materije i dobijen proizvod dobrog kvaliteta.

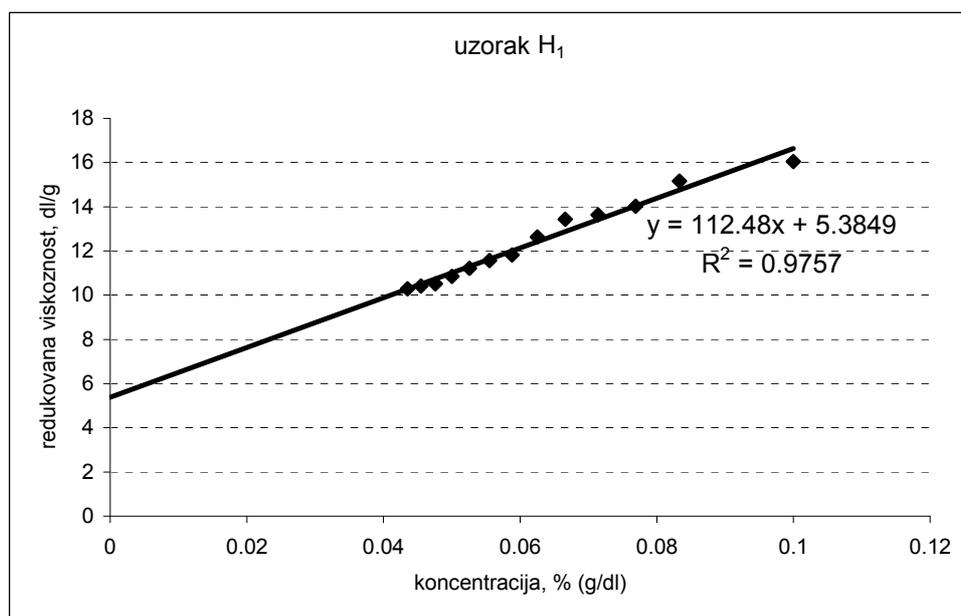
Hitozan je prirodni polimer velike molekulske mase, koja varira zavisno od izvora sirovine i metode dobijanja. Molekulska masa nativnog hitina je uglavnom veća od jednog miliona Daltona (Da=g/mol), dok je molekulska masa hitozana za komercijalne svrhe znatno niža

i kreće se između 100.000 i 1.200.000 Daltona, zavisno od primijenjenog procesa i kvaliteta proizvoda [262]. Na distribuciju molekulskih masa utiču faktori koji se primjenjuju u reakciji deacetilovanja [157]. Generalno, faktori kao što su visoka temperatura, prisustvo kiseonika i sile smicanja mogu izazvati degradaciju hitozana i uticati na sniženje molekulske mase. U radu [163] je istraživana optimizacija faze deacetilovanja u proizvodnji hitozana s obzirom na njen uticaj na molekulsku masu, pri čemu su kao varijable uzete temperatura i vrijeme reakcije. Optimalni uslovi reakcije deacetilovanja su utvrđeni za temperaturu 130°C i vrijeme 90 min, pri čemu se dobijaju niže vijednosti molekulske mase, oko 150 kDa, sa stepenom deacetilovanja 90%.

Za viskozimetrijsko određivanje molekulske mase (M_v) korištena je metoda opisana u članku [165].

Intrinzička viskoznost $[\eta]$ ili η_{int} je definisana kao $[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0}$, a dobije se ekstrapolacijom pravca koji predstavlja zavisnost redukovane viskoznosti od koncentracije rastvora, do koncentracije nula.

Na slikama 6.7. i 6.8. grafički je prikazana zavisnost redukovane viskoznosti od koncentracije rastvora za uzorke H_1 i H_2 i ekstrapolacija dobijenog pravca do koncentracije nula. Podatak za intrinzičku viskoznost se očitava na ordinati na mjestu gdje pravac siječe ordinatu. Uvrštavanjem te vrijednosti u Mark-Houwink-ovu jednačinu $[\eta] = k \times M_v^\alpha$ može se izračunati viskozimetrijska srednja molekulska masa (M_v).



$$[\eta] = K \times M_v^\alpha$$

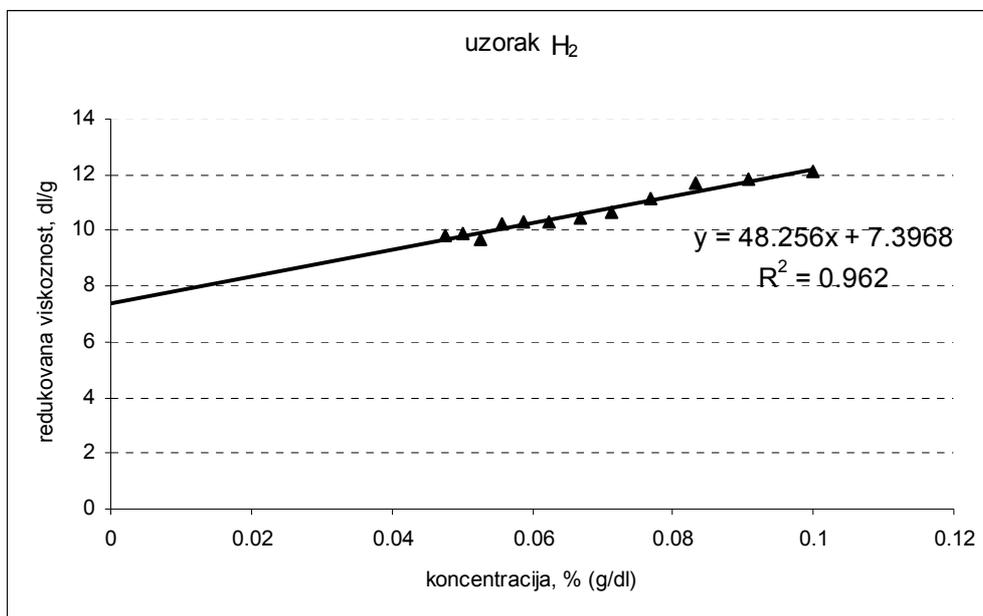
$$5,3849 = 1,38 \times 10^{-4} \times M_v^\alpha$$

$$M_v^{0,85} = 39021,01$$

$$M_v = \sqrt[0,85]{39021,01}$$

$$M_v = 252\,073,77 \text{ g/mol (Daltona)}$$

Slika 6.7. Grafička procjena vrijednosti intrinzičke viskoznosti $[\eta]$ za izračunavanje viskozimetrijske srednje molekulske mase (M_v) za uzorak hitozana H_1



$$[\eta] = K \times M_v^\alpha$$

$$7,3968 = 1,38 \times 10^{-4} \times M_v^\alpha$$

$$M_v^{0,85} = 53600$$

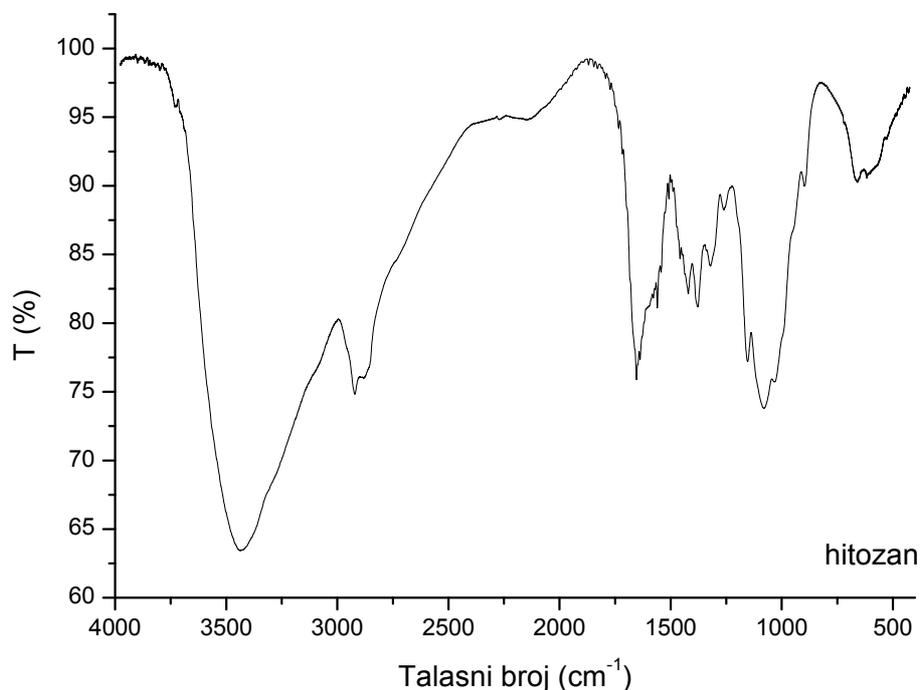
$$M_v = 366\,204,17 \text{ g/mol (Daltona)}$$

Slika 6.8. Grafička procjena vrijednosti intrinzičke viskoznosti $[\eta]$ za izračunavanje viskozimetrijske srednje molekulske mase (M_v) za uzorak hitozana H₂

Molekulska masa uzorka hitozana H₂ (366 204,17 Da) je veća od molekulske mase uzorka H₁ (252 073,77 Da), što je povezano sa većom viskoznošću uzorka H₂ (1 042,9 cP) u odnosu na viskoznost uzorka H₁ (343,3 cP). Hitozan H₁ je vjerovatno bio podvrgnut oštrijoj depolimerizaciji što je rezultovalo u nižoj molekulskoj masi. Kada se molekulska masa snižava i viskoznost se takođe smanjuje. Veće molekulske mase hitozana često daju visokoviskozne rastvore, što je nepoželjno za industrijsku upotrebu.

Stepen deacetilovanja (DD – "deacetylation degree") za uzorak H₁ (87.2%) je veći u poređenju sa uzorkom H₂ (76.5%), što se moglo i očekivati jer je molekulska masa i viskoznost uzorka hitozana H₁ niža nego H₂. Proces deacetilovanja je veoma oštar tretman sa koncentrovanim natrijum-hidroksidom (40-50%), obično na temperaturi 100°C ili iznad u toku 30 min ili duže, pri čemu dolazi do značajne degradacije strukture hitozana. Rezultati ispitivanja uticaja izvora hitina na proces deacetilovanja i depolimerizovanja [162] pokazuju da biološko porijeklo hitina ima ključni uticaj na ovaj proces i svojstva dobijenog hitozana. Prema literaturi [263], DD hitozana se kreće u rasponu od 56% do 99% uz prosječnu vrijednost oko 80%.

IR spektar uzorka hitozana H₂ prikazan je na slici 6.9.



Slika 6.9. IR spektar hitozana H₂

Prikazani IR spektar uzorka hitozana H₂, koji je korišten u ovom radu, po obliku je vrlo sličan IR spektrima hitozana prikazanih u literaturi [18, 166, 245, 264, 265].

Određena odstupanja se najčešće pojavljuju zbog stepena deacetilovanja. U radu [18] se navodi, da pik koji se pojavljuje oko 1655 cm⁻¹ govori o prisustvu amida I. Ovaj pik je jasno izražen za uzorak hitozana sa DD 83,9% koji je ispitivan u spomenutom radu i smanjuje se kako se stepen deacetilovanja povećava, da bi se skoro izgubio za uzorak koji ima DD 99,4%. Na prikazanom spektru uzorka H₂ taj pik se može jasno uočiti na 1653,7 cm⁻¹, što je i razumljivo budući da uzorak H₂ ima DD 76,5% i niži je od DD uzoraka hitozana korištenih u ovom radu.

U spektru hitozana pojavljuje se široka traka oko 3384-3422 cm⁻¹ koja odgovara vibracijama za OH i/ili NH, traka na 2930- 2939 cm⁻¹ odgovara C-H, a trake 1630-1660 i 1540-1570 označavaju C=O rastezanja (amid I) odnosno prisustvo NH (amid II) [264] i one se mogu uočiti i na spektru ispitivanog hitozana H₂.

Karakterističan pik za -NH pojavljuje se oko 1600,8 cm⁻¹, a za -CN oko 1153,4 cm⁻¹, navodi se u radu [245].

O prisustvu NH₂ govore i pikovi na 3360, 3300 i 1570 cm⁻¹ [166], dok smanjenje pika na 1661 cm⁻¹ (amid I) i pojava pika na 1595 cm⁻¹ (-NH₂) govori o uspješno provedenom deacetilovanju [265]

6.2. Rastvaranje celuloze i hitozana u NMMO i oblikovanje dobijenih rastvora u vlakna i filmove

6.2.1. Rastvorljivost celuloze iz vlakana konoplje i hitozana u NMMO

Rastvaranje celuloze i hitozana izvedeno je na isti način i pod istim uslovima. Sitno isjeckani polimer je dodavan u prethodno istopljen NMMO, na temperaturi 120°C uz intenzivno miješanje. Rastvorljivost celuloze i hitozana praćena je pomoću optičkog mikroskopa, posmatranjem kapljice rastvora razlivena na predmetnom staklu.

Rastvaranje celuloze. Rezultati istraživanja rastvorljivosti celuloze iz vlakana konoplje ukazuju, kao i u slučaju rastvaranja tehničke bukove celuloze, da je ovaj proces postepen i vremenski zavisna. Bukova celuloza i celuloza iz vlakna konoplje se rastvaraju na sličan način, kao što je opisao i Chanzy sa saradnicima [266].

Kroz preliminarne oglede je utvrđeno da se celuloza (iz vlakana konoplje) u koncentracijama do 15 % najbolje i najbrže rastvara ako se nalazi u potpuno razvlaknjenom i maksimalno isitnjenom stanju. Rastvaranje celuloze izvedeno je tako što je dobro razvlaknjen i sitno samljeven polimer dodavan u prethodno istopljen NMMO, na temperaturi 120°C, uz intenzivno miješanje. Time se ostvaruju dobar kontakt sa NMMO što omogućava uspješno rastvaranje. Rezultati ispitivanja rastvorljivosti celuloze iz vlakana konoplje su pokazali, da je ovaj proces postepen i vremenski uslovljen. U prvoj fazi dolazi do bubrenja vlaknaste mase, zatim do razdvajanja na pojedinačne kristalite i grupe makromolekula i njihovo rastvaranje do molekularne disperzije.

Michael i saradnici [267] su takođe koristili optičku mikroskopiju za proučavanje interakcija različitih vrsta celuloze sa rastvaračima na bazi amin-oksida. Uočeno je da tokom rastvaranja u NMMO čestice mikrokristalne celuloze prvo bubre u poprečnom smjeru a zatim se rastvaraju. Slično se ponašaju i celuloza iz drveta i vlakna ramije, koja se nakon bubrenja kidaju u manje dijelove na različitim mjestima uz formiranje vazdušnih mjehurića na pojedinim dijelovima vlakna.

U idealnom slučaju, rastvaranje celuloze u NMMO bi trebalo biti potpuno fizički proces, koji ne uzrokuje hemijske promjene kod celuloze ili rastvarača. Međutim, u tom sistemu se pojavljuju sporedne, neželjene reakcije i formiraju sporedni produkti što je detaljno izučavano u radu [268], izazivajući štetne efekte kao što su izražena dekompozicija NMMO, degradacija celuloze, privremena ili trajna promjena boje vlakana, umanjene performansi proizvoda, itd. Oksidativna degradacija makromolekula celuloze, koju izaziva kiseonik koji se otpušta iz NMMO na povišenim temperaturama, je svedena na minimum dodavanjem propilgalata (1% u odnosu na masu celuloze).

Prateće supstance u vlaknima konoplje (zaostale hemiceluloze, pektin, voskovi, lignin) utiču na rastvorljivost celuloze. Ove supstance smanjuju površinski napon rastvora celuloze i na taj način djeluju na uslove i brzinu rastvaranja. Njihovo uklanjanje iz vlakana prethodnim tretmanom utiče na degradaciju celuloze (SP smanjen do 1100) i pri tome treba voditi računa da se uklanjanje primjesa postigne uz minimalno oštećenje celuloze.

Trofimova i saradnici [49] su proučavali rastvorljivost celuloze različitog stepena čistoće, dobijene iz vlakana lana u trietilamin N-oksidu i poredili reološka svojstva rastvora celuloze iz lana i pamuka. Utvrdili su da nečistoće u vlaknu utiču na viskoznost i prisustvo asocijata u rastvoru, čiji broj i veličina zavise od stepena čistoće vlakana. Nisu uočene znatne razlike u viskoznosti rastvora i svojstvima filmova dobijenih od rastvora celuloze iz pamuka i lana.

Rezultati dobijeni istraživanjima u okviru ovog rada pokazuju da brzina rastvaranja celuloze u NMMO zavisi od koncentracije celuloze, temperature i intenziteta miješanja. Sa koncentracijom celuloze raste vrijeme rastvaranja zbog povećanja viskoznosti i otežanog miješanja. Vrijeme rastvaranja za 5%-tni rastvor celuloze iz vlakana konoplje iznosilo je 10-15

min, a za 10 % rastvor oko 30 min. Prateće supstance i veličina molekulske mase izazivaju kombinovani efekat na viskoznost rastvora celuloze u NMMO. U toku rastvaranja uočeno je povećanje viskoznosti rastvora povećane koncentracije do te mjere da je njegovo mehaničko miješanje bilo veoma teško izvodljivo, što potvrđuju i prethodna istraživanja [15, 269]. Da bi se dobili koncentrovani rastvori (15% i 25%) od kojih se mogu formirati niti, bilo je potrebno smanjiti viskoznost dodavanjem neprotorskog rastvarača N,N-dimetilacetamida (bez LiCl) koji ne rastvara celulozu, ne reaguje sa NMMO, ne dovodi do degradacije celuloze i ima veliku polarnost. U radu Novoselova i saradnika [270] je detaljnije istraživana uticaj dimetilsulfoksida, dimetilformamida i N,N-dimetilacetamida (DMAA) na interakcije NMMO sa celulozom, koja pokazuju da se oni u ovom sistemu ne ponašaju kao sasvim inertne komponente.

U radu u okviru ove disertacije, DMAA je dodavan u količinama 1:0,4 do 1:1 u zavisnosti od koncentracije celuloze rastvorene u NMMO. Bez dodavanja razređivača kao što je N,N-dimetilacetamid nije bilo moguće dobiti rastvora celuloze sa koncentracijom iznad 10 %, koji se mogu ispredati u vlakna.

Rastvaranje hitozana. Rastvaranje hitozana izvedeno je na isti način i pod istim uslovima. Sitno isjeckani polimer je dodavan u prethodno istopljen NMMO, na temperaturi 120°C, uz intenzivno miješanje.

Hitozan se u procesu rastvaranja u NMMO ponašao na sličan ili isti način kao i celuloza.

Međutim, kao krajnji rezultat rastvaranja hitozana u NMMO dobija se rastvor u obliku gela. Da bi se izbjeglo geliranje u rastvor je dodavana određena količina razređivača, u ovom slučaju N,N-dimetilacetamida.

Međutim, pojava geliranja nije se mogla u potpunosti izbjeći. Pored toga, "golim" okom su se mogle uočiti nerastvorene čestice hitozana što je bio očigledan dokaz da nije izvršeno potpuno rastvaranje hitozana i da dobijeni rastvori nisu homogeni.

Nešto bolji rezultati su postignuti upotrebom hitozana u obliku praha, ali ni oni nisu bili u potpunosti zadovoljavajući.

Najvjerovatnije je za dobijanje homogenih rastvora u kojima bi hitozan bio potpuno rastvoren i koji bi se mogli ispredati u vlakna, neophodan hitozan sa još manjom veličinom čestica u odnosu na onaj koji je korišten u ovom slučaju. To bi omogućilo bolje interakcije hitozana sa NMMO a time i njegovo bolje rastvaranje.

Slična ispitivanja su radili Rogovina i saradnici [238], koja donekle potvrđuju rezultate dobijene u okviru ove disertacije. Oni su ispitivali mogućnost dobijanja hitozan-celuloznih filmova iz mješavina rastvora ovih polisaharida u jednom od najefikasnijih i najperspektivnijih nevodnih rastvarača celuloze NMMO, koji može da formira koncentrovane rastvora celuloze i koristi se za formiranje novog tipa hidratnih celuloznih vlakana-liocel. Veličina čestica polisaharida, u obliku praha, koje su korišćene za rastvaranja bila je manja od 200 μm. Utvrđeno je da se "granica rastvorljivosti" hitozana, kod koje rastvor sadrži nerastvorene kristale hitozana, pojavljuje za sadržaj hitozana veći od 5%. Prema ovom radu, u formiranim hitozan-celuloznim filmovima, debljine 100 μm, sadržaj hitozana je iznosio 5-20%, a celuloze 95-80%. Međutim i u slučaju njihovih ispitivanja, na filmovima se vizuelno mogla uočiti jasna nehomogenost strukture i žuto obojenje, koje je izraženije kod većeg sadržaja hitozana. U kontinuiranom prozirnom filmu-matrici rastvorene komponente (celuloza), uočavaju se pojedinačne neprozirne čestice nerastvorene komponente (hitozan), što potvrđuje djelimično rastvaranje hitozana u NMMO.

Objašnjenje može da bude sljedeće: NMMO je visoko polarni, nevodni rastvarač donorskog tipa. Prisustvo semipolarnih N→O veza sa dva neraspodijeljena elektronska para na kiseonikovom atomu u NMMO molekuli osigurava visoku efikasnost reakcije elektron donor-akceptor sa komponentama koje sadrže hidroksilne grupe, posebno sa celulozom, sa formiranjem H-kompleksa. Budući da je termodinamički dobar rastvarač, NMMO može formirati koncentrovane (do 50%) rastvora celuloze. Smanjena snaga rastvaranja NMMO prema hitozanu u poređenu sa celulozom je vjerovatno posljedica razlike u hemijskoj strukturi ovih polisaharida.

Amfoterna priroda i sposobnost da ispoljava kiselna ili bazna svojstva u zavisnosti od karaktera sistema za rastvaranje daje celulozi visoku reaktivnost prema rastvaračima donorskog tipa. Slično amin alkoholu, hitozan ima bazna svojstva. Inertnost hitozana prema donorskim molekulama NMMO je posljedica prisustva intra- i intermolekulskih vodoničnih veza između hidroksilnih i amino grupa.

6.2.2. Kristalisanje rastvora celuloze i hitozana u NMMO

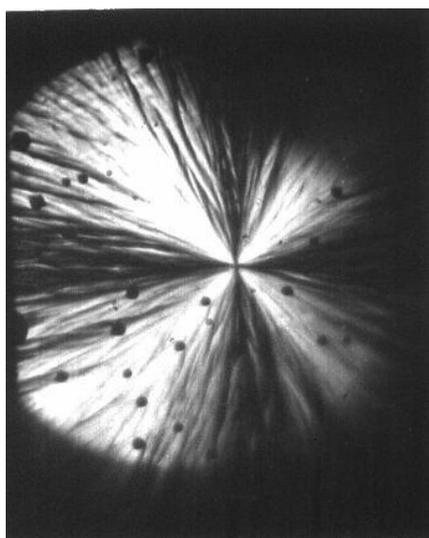
Na dobijenim rastvorima celuloze i hitozana u NMMO i njihovim mješavinama praćeni su procesi kristalisanja na polarizacionom mikroskopu.

Rastvori celuloze u NMMO, rastvori hitozana u istom rastvaraču, kao i njihove mješavine su na sobnoj temperaturi čvrsti sistemi (kao i sam rastvarač). Očvršćavanje ovih rastvora je posljedica ili kristalisanja ili ostakljivanja što je određeno kinetikom očvršćavanja. Oni prelaze u tečno stanje samo pri zagrijavanju. Na heterogenost i temperaturu topljenja rastvora utiču različiti faktori od kojih je najznačajniji temperaturno-vremenski režim pripremanja rastvora. Sistemi celuloza-NMMO, hitozan-NMMO i njihove mješavine prelaze u tečno stanje na temperaturama nižim od temperature topljenja NMMO što je posljedica jake interakcije celuloze sa NMMO odnosno hitozana sa NMMO, dimenzija kristala i defekata izazvanih u lancima polimera odnosno obrazovanja kristalnih kompleksa polisaharida i NMMO.

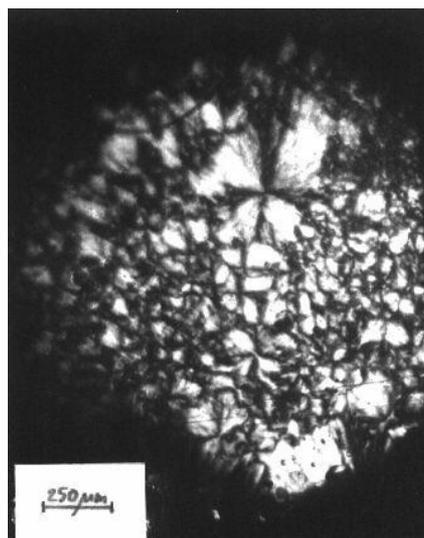
Pri očvršćavanju rastvora celuloze i hitozana u NMMO formiraju se radijalni sferoliti, koji u polarizovanoj svjetlosti pri ukrštenim nikolima, daju karakterističnu sliku malteškog krsta. Kristalisanje celuloze i hitozana u rastvoru NMMO snimljeno je na polarizacionom mikroskopu. Fotografije radijalnih sferolita iskristalisanih rastvora date su na slikama 6.10. i 6.11.

Preliminarna ispitivanja procesa kristalisanja su pokazala da indukcionni period raste sa koncentracijom rastvora, a da se dimenzije sferolita smanjuju, što je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima vezanim za ponašanje rastvora tehničke bukove celuloze R-3 u NMMO [76, 15].

Regenerisani celulozni film kao i film u obliku kompozita celuloza/hitozan zadržavaju sferolitnu strukturu koja je postojala prije regeneracije. Ovo potvrđuje činjenicu da u formiranju sferolita učestvuju i NMMO kao rastvarač i polimer koji se rastvara.



Slika 6.10. Struktura rastvora celuloze u NMMO, u polarizovanoj svjetlosti



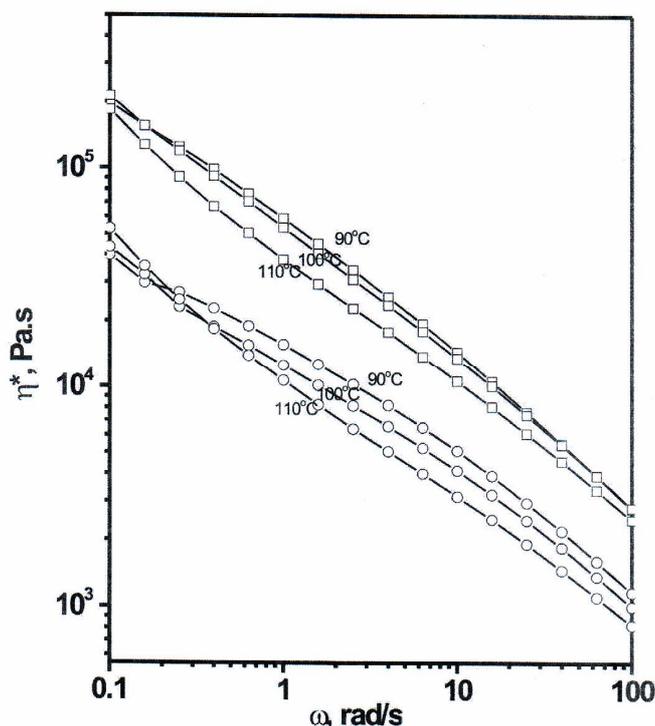
Slika 6.11. Struktura rastvora mješavine celuloza/hitozan u NMMO, u polarizovanoj svjetlosti

6.2.3. Reološka svojstva rastvora celuloze u NMMO

Dobijeni rastvori celuloze u NMMO su karakterisani sa aspekta reoloških svojstava. Reološka mjerenja nisu provedena za rastvore hitozana, zbog prethodno opisane pojave geliranja kao i okom vidljivih nerastvorenih čestica, što je bio očigledan dokaz da nije izvršeno potpuno rastvaranje hitozana i da rastvori nisu homogeni.

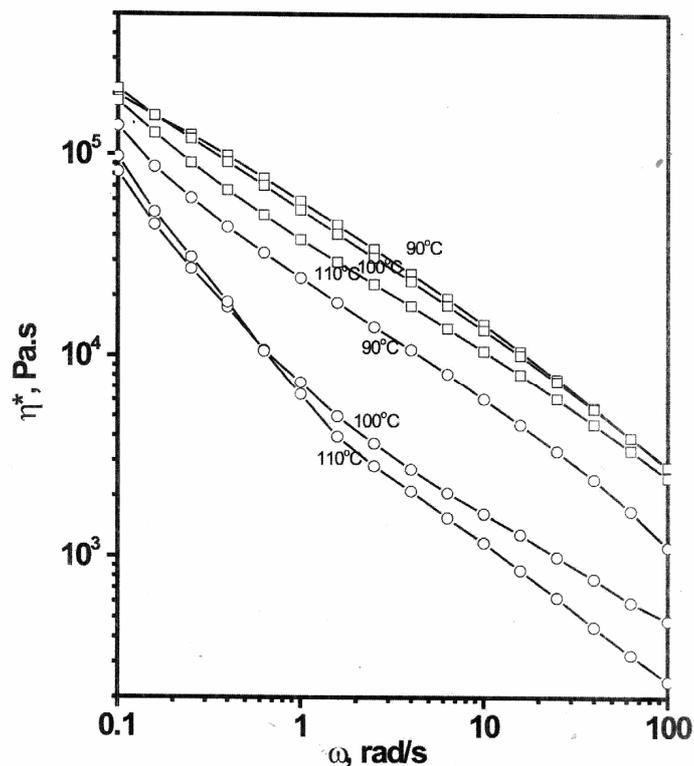
Reološka ispitivanja rastvora su veoma korisna za bolje razumijevanje kinetike formiranja vlakana. Analizirano je reološko ponašanje rastvora celuloze iz vlakana konoplje u NMMO i rastvora tehničke bukove celuloze R-3 u odnosu na temperaturu (u intervalu 70-120°C) i brzinu smicanja, kao i prisustvo stabilizatora i koncentraciju.

Krive tečenja rastvora celuloze u NMMO date su na slikama 6.12., 6.13. i 6.14.



Slika 6.12. Zavisnost viskoznosti 10 % rastvora tehničke bukove celuloze R-3 (o) i celuloze iz vlakana konoplje (□) u NMMO od temperature i brzine smicanja

Reološke karakteristike rastvora celuloze iz vlakana konoplje su proučavane na uzorcima kojima su prethodnim tretmanom uklonjeni voskovi i pektini, a takođe u značajnoj mjeri i hemiceluloze i lignin. Na ovaj način se smanjuje uticaj nečistoća koje su prisutne u vlaknima na ponašanje celuloznih rastvora. Slika 6.12. pokazuje da se rastvori bukove i celuloze iz vlakana konoplje u NMMO ponašaju kao nenjutnovske tečnosti. Viskoznost oštro opada sa brzinom smicanja. Vrijednosti viskoznosti se kreću u intervalu od 10^2 - 10^5 Pa.s što odgovara viskoznostima rastopa poliamida, poliestera, polietilena i polipropilena (nešto manjih molekulskih masa). Smanjenje viskoznosti sa povećanjem brzine smicanja je posljedica razaranja prostorne mreže vodoničnih veza pod dejstvom sila smicanja. Povišenjem temperature međumolekulske veze se razaraju usljed toplotnih kretanja, što dodatno dovodi do smanjenja viskoznosti rastvora.



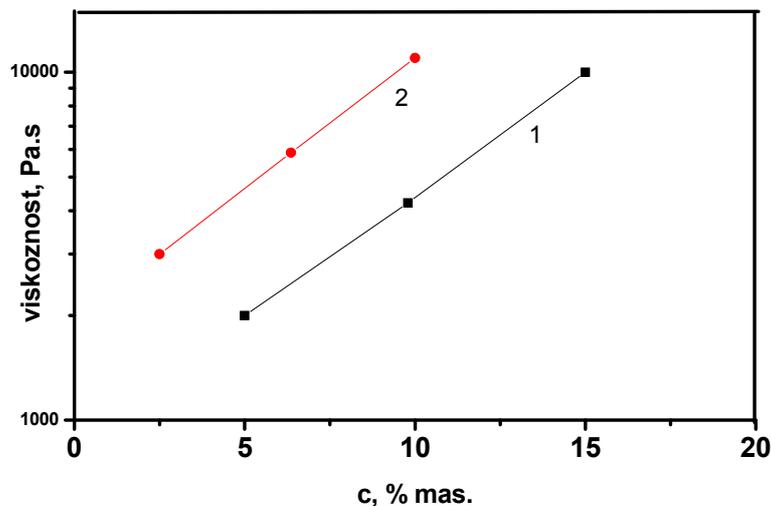
Slika 6.13. Zavisnost viskoznosti 10% rastvora celuloze iz vlakana konoplje u NMMO bez (o) i sa (□) propilgalatom od temperature i brzine smicanja

Uticaj propilgalata na krive tečenja rastvora celuloze je očigledan, slika 6.13. Veće vrijednosti viskoznosti rastvora celuloze pripremljenih uz prisustvo propilgalata su posljedica smanjenja oksidativne degradacije celuloze u procesu rastvaranja zbog njegovog uticaja kao stabilizatora.

Slike 6.12. i 6.14. pokazuju da su viskoznosti rastvora bukove i celuloze iz vlakna konoplje uporedivi. Nešto veće vrijednosti viskoznosti rastvora celuloze iz vlakana konoplje su posljedica većeg stepena polimerizovanja u odnosu na bukovu celulozu. Razlika bi bila značajnija da nema zaostalih pratećih supstanci u vlaknima konoplje, posebno hemiceluloza, čije uklanjanje iz polaznog materijala zahtijeva oštrije uslove a koje se ponašaju kao plastifikatori.

Koristeći zavisnost viskoznosti od temperature, izračunate su pomoću klasične Arrheniusove jednačine energije aktivacije viskoznog toka, koje pokazuju vrijednosti $25,2 \text{ kJmol}^{-1}$ odnosno $21,8 \text{ kJmol}^{-1}$ za 10% rastvore celuloze iz vlakana konoplje odnosno bukove celuloze. Nešto viša vrijednost energije aktivacije rastvora celuloze iz konoplje znači da su makromolekule celuloze iz konoplje jače međusobno udružene u rastvorima.

Povećanje koncentracije celuloze u NMMO dovodi do povećanja viskoznosti rastvora kao posljedice povećanja gustine međumolekulskih veza, što se može vidjeti na slici 6.14. Ova zavisnost $\log \eta$ od koncentracije je praktično linearna. Povećanje koncentracije polimera u rastvoru je veoma bitno u proizvodnji hemijskih vlakana zbog smanjenja količine upotrijebljenog rastvarača i njegove lakše regeneracije, kao i povećanja proizvodnog kapaciteta linije za proizvodnju vlakana. S druge strane, povećanje koncentracije polimera može dovesti do bitnih promjena u viskoelastičnim svojstvima rastvora i stabilnosti formiranja tečne strujnice u toku formiranja vlakana [26].



Slika 6.14. Zavisnost viskoznosti celuloznih rastvora u NMMO od koncentracije pri $t=110^{\circ}\text{C}$ i $\omega=10$ rad/s; 1 - rastvor tehničke bukove celuloze R-3
2 - rastvor celuloze iz vlakana konoplje

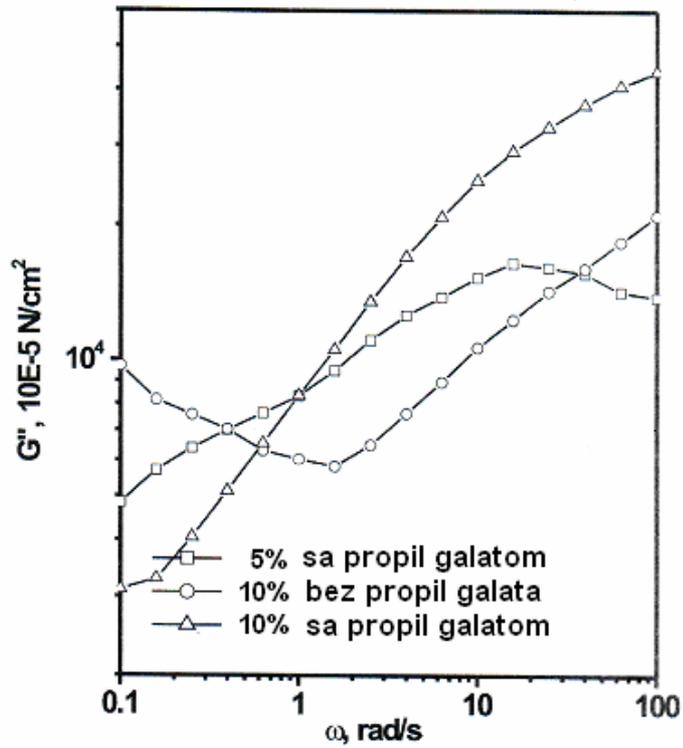
Viskoelastična svojstva rastvora se značajno mijenjaju sa povećanjem koncentracije celuloze u NMMO. Ovo ponašanje se može vidjeti iz zavisnosti modula sačuvane energije G' i modula izgubljene energije G'' od koncentracije i brzine smicanja pri $t=110^{\circ}\text{C}$ (slika 6.15).

Temperatura 110°C je odabrana zbog toga što su celulozni rastvori u NMMO termički vrlo stabilni do ove temperature i zbog toga što vlakna u ovom radu formirana iz rastvora na ovoj temperaturi. Povećanje koncentracije celuloze dovodi do povećanja obe, elastične (G') i viskozne (G'') komponente, viskoelastične karakteristike rastvora. Sa povećanjem koncentracije rastvora i brzine smicanja, G' se mijenja više nego G'' , implicirajući da se elastična svojstva rastvora povećavaju. Povećanje temperature dovodi do smanjenja oba modula, pri čemu je promjena kod G' izraženija. Sa povećanjem koncentracije rastvora i smanjenjem temperature, vrijednost brzine smicanja za koju je faktor mehaničkog gubitka, $\tan \delta$, manji od jedan (tj. $G' > G''$), se smanjuje.

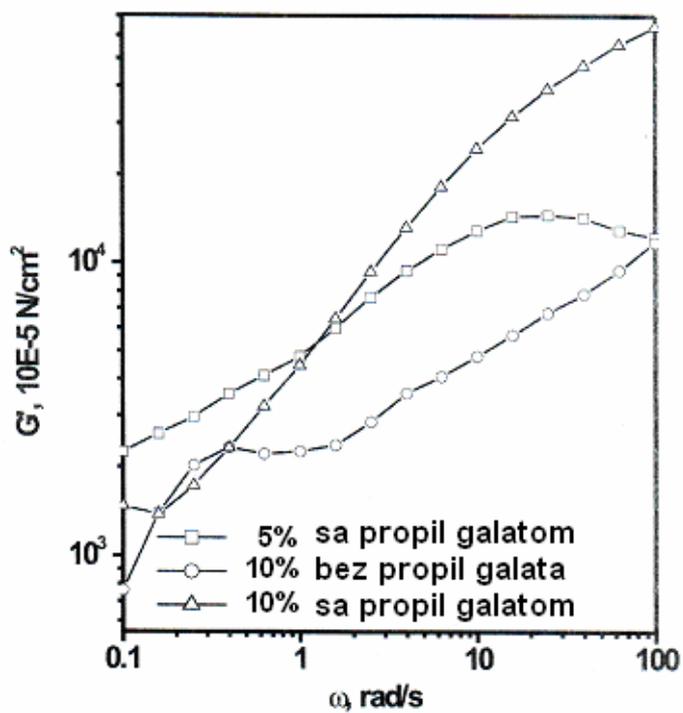
Povećanje elastičnosti rastvora pri nižim temperaturama, više koncentracije rastvora i viša brzina smicanja mogu dovesti do neregularne ekstruzije i nestabilnosti u istežanju tečne strujnice. Naponi generisani u rastvoru za ispredanje tokom smicanja u kapilari su velikim dijelom reverzibilna elastična naprežanja koja prouzrokuju pulsacije pritiska i priodična suženja tečne strujnice, udruženo sa promjenama u njenom obliku i površini. Ovaj fenomen je poznat kao elastična turbulencija ili fraktura rastopa [26]. Zbog toga se brzina ekstruzije i temperatura, koje jako utiču na vrijeme relaksacije, moraju tako odabrati da se izbjegne nestabilnost tokom isticanja ekstrudata, odnosno uslov $G' > G''$ trebao bi biti potpuno ispunjen.

U okviru reoloških istraživanja anizotropne faze u rastvoru celuloza-NMMO [124], utvrđena je temperatura faznog prelaza $95-100^{\circ}\text{C}$. Kritična koncentracija rastvora celuloze je oko 23%, mas., iznad koje prividna viskoznost naglo pada. Posmatranjem rastvora na polarizacionom mikroskopu, utvrđena je pojava anizotropije za celulozne rastvore koncentracije 20%, mas. i više koja postaje još izraženija kod smicanja.

S povećanjem koncentracije viskoznost rastvora celuloze u NMMO se povećava do određene granice, nakon čega s daljim povećanjem koncentracije naglo opada. Karakteristika da rastvor celuloze u NMMO iznad granične koncentracije poprima anizotropni karakter je vrlo zanimljiva za područje istraživanja i dobijanja vlakana posebnih svojstava. Sadašnji tipovi liocel vlakana dobijaju se ispredanjem rastvora koncentracija koje pripadaju u izotropno područje 10-14% [127].



a)



b)

Slika 6.15. Zavisnost modula elastičnosti G' (a) i modula gubitka G'' (b) od brzine smicanja i koncentracije rastvora celuloze iz vlakana konoplje u NMMO, pri $t=110^{\circ}\text{C}$

6.2.4. Oblikovanja rastvora celuloze i hitozana u NMMO u vlakna i filmove

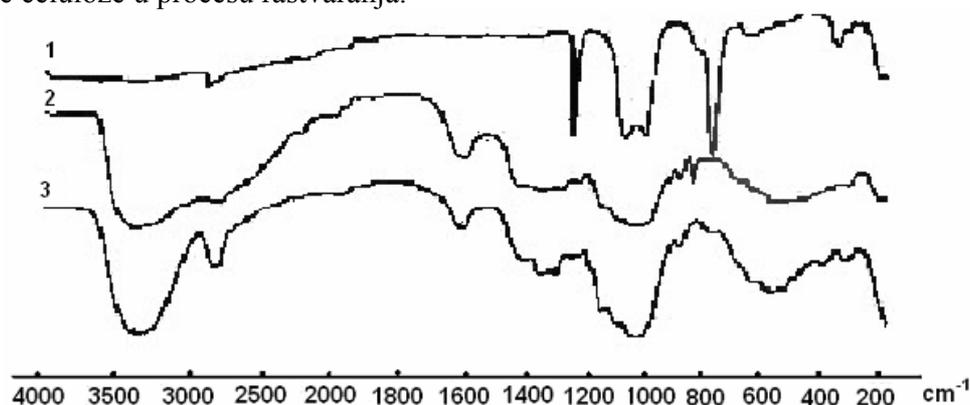
Na bazi prethodne ocjene reoloških svojstava celulozних rastvora, izvršena su ispitivanja mogućnosti oblikovanja rastvora celuloze u vlakna i filmove. Strujnice oblikovane iz rastvora celuloze u NMMO po suvo-mokrom postupku, bile su stabilne i bilo je moguće izvršiti njihovu regeneraciju u vodenom kupatilu. Formiranje vlakana i filмова iz rastvora celuloze u NMMO izvedeno je direktno nakon rastvaranja celuloze, budući da napredovanje kristalizacije rastvora za ispređanje dovodi do pogoršanja ispredivosti [271]. Na osnovu preliminarnih ispitivanja formiranja vlakana iz rastvora bukove i celuloze iz vlakana konoplje u NMMO, proizilazi da vlakna ispređena iz rastvora celuloze iz konoplje pokazuju približno ista ili bolja mehanička svojstva u poređenju sa vlaknima ispređenim iz rastvora bukove celuloze, tabela 6.6. Vlakna dobijena iz celulozних rastvora 10%-tne koncentracije pokazuju bolja mehanička svojstva u poređenju sa vlaknima dobijenim iz 5%-tних celulozних rastvora jer su zbog veće viskoznosti podložnija deformacijama i orijentaciji tokom smicanja u kapilari.

Tabela 6.6. Mehanička svojstva celulozних vlakana regenerisanih iz rastvora u NMMO

Rastvor	Prekidna jačina (F_p), cN/tex	Izduženje (ϵ), %
5% celuloza iz vlakana konoplje	25	15,4
10% celuloza iz vlakana konoplje	59	13,0
5% bukova celuloza	24	15,2
10% bukova celuloza	56	13,2

Spektralne karakteristike NMMO, celuloze, rastvora celuloze u NMMO i regenerisane celuloze daju dodatne informacije o interakciji polimera i rastvarača. One mogu da ukažu na strukturne i hemijske promjene celuloze nastale u procesu njenog rastvaranja i regeneracije.

Poređenjem IR spektara polazne celuloze i celuloze regenerisane iz rastvora u NMMO, sa i bez prisustva propilgalata, slika 6.16., vidi se da se spektar regenerisane celuloze iz rastvora bez prisustva propilgalata, značajno razlikuje od spektra polazne celuloze, što ukazuje na degradaciju celuloze u toku rastvaranja. Spektar celuloze regenerisane iz rastvora celuloze u NMMO, uz prisustvo propilgalata, identičan je sa spektrom polazne celuloze, samo nešto manjeg intenziteta, što znači da struktura nije narušena. Ovo ukazuje na činjenicu da propilgalat utiče na smanjenje destrukcije celuloze u procesu rastvaranja.



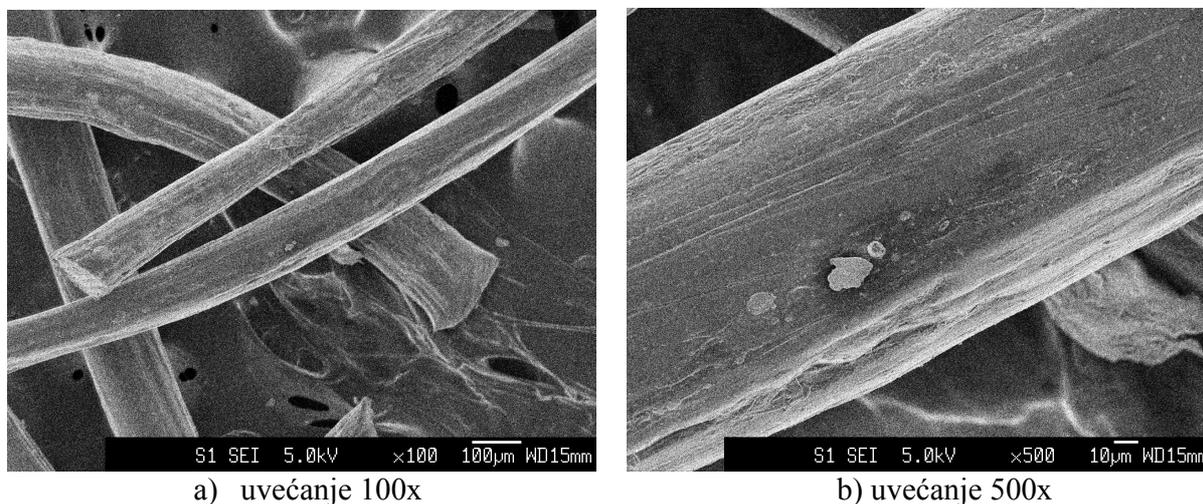
Slika 6.16. IR spektri celuloze (iz vlakana konoplje) regenerisane iz:

- 1 - 10% rastvora celuloze u NMMO bez propilgalata,
- 2 - 10% rastvora celuloze u NMMO sa propilgalatom,
- 3 – polazne celuloze

Zbog razloga navedenih u poglavlju 6.2.1. formiranje vlakana iz rastvora hitozana u NMMO u uslovima ovog eksperimenta nije dalo zadovoljavajuće rezultate.

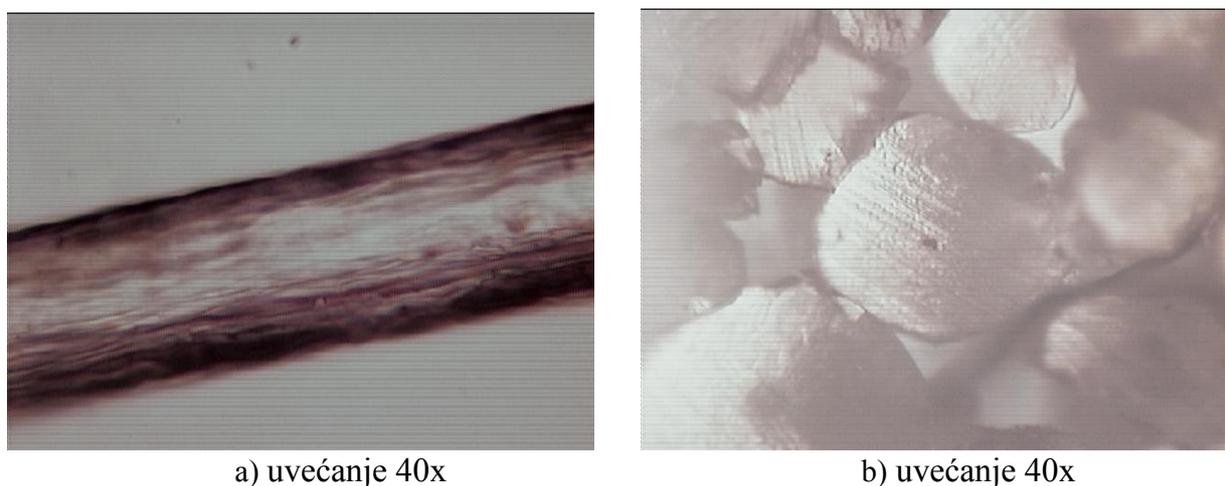
6.2.5. Mikroskopska analiza vlakana formiranih iz rastvora celuloze u NMMO

Podužni izgled i poprečni presjek vlakana formiranih iz rastvora celuloze iz vlakana konoplje u NMMO snimljeni su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) i optičkog mikroskopa, što je prikazano na slikama 6.17., 6.18., 6.19., 6.20. i 6.21.



Slika 6.17. SEM snimci površine regenerisanih celuloznih vlakana pod različitim uvećanjima

Na slikama 6.17.a) i b) i 6.18.a) prikazana je morfologija površine regenerisanih vlakna sa koje se vidi da ona imaju prilično reljefnu površinu, za razliku od površine komercijalno proizvedenih vlakana istog tipa, koja je uglavnom glatka. To je posljedica ispredanja vlakana na aparaturi radioničke izrade na kojoj se nije mogla postići optimalna kontrola svih parametara procesa ispredanja.

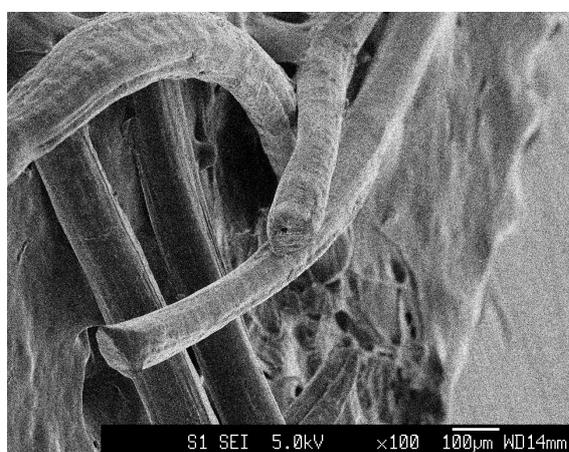


Slika 6.18. Regenerisana celulozna vlakna posmatrana pomoću optičkog mikroskopa:
a) podužni izgled,
b) poprečni presjek

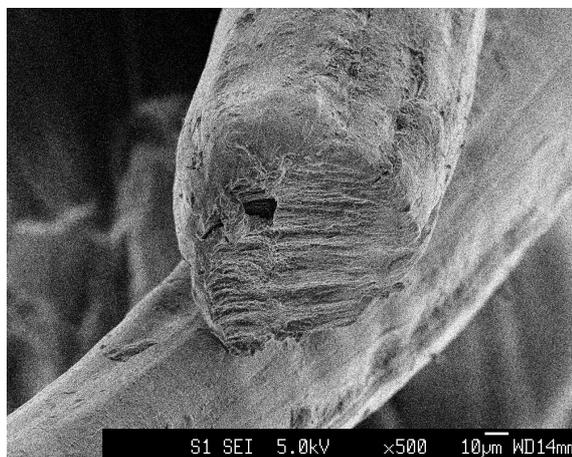
Na slikama 6.18.b) i 6.19.a-d) je prikazan presjek regenerisanih celuloznih vlakana, sa koga se vidi da vlakna imaju približno kružni poprečni presjek i homogenu, zgsnutu celuloznu strukturu, skupa s kojom se pojavljuju male, fino raspoređene šupljine.

Prikazana vlakna su istaložena u vodi, bez specijalnih tretmana, kao npr. protiv fibrilisanja i za njih se može koristiti izraz "prva generacija liocel vlakana". Osobnosti liocel vlakana prve generacije kao što su visoka kristaliničnost, dugi i tanki kristaliti i visoka orijentacija kristalnih područja sprečavaju poprečno formiranje resa celuloznih lanaca, čime se objašnjava efekat fibrilisanja [82]. Ova pojava može se uočiti i kod ispitivanih vlakana. Izražena fibrilarna struktura dobijenog liocel vlakana sa tankim fibrilima koji su skloni fibrilisanju odnosno rascjepljenju i odvajanju od "tijela" vlakna, može se naročito uočiti na SEM snimku frakture vlakna 6.19.d). Zbog ovakvih strukturnih svojstva ova vlakna imaju visoke module i malo izduženje pri prekidu.

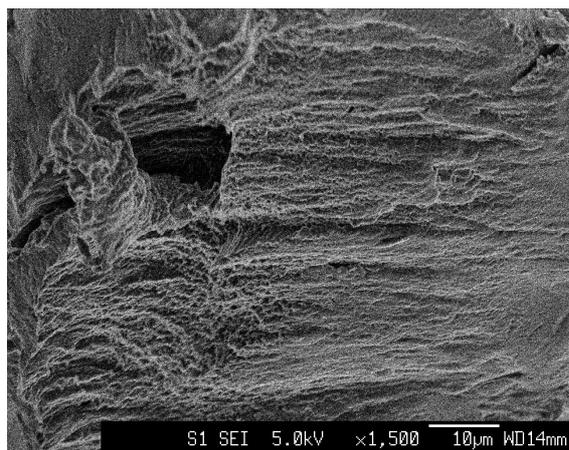
Poprečni presjek ovih vlakana se znatno razlikuje od asimetričnog, lobalnog presjeka i morfologije viskoznih vlakana, što se može vidjeti i na slici 2.19. i tabeli 2.3.



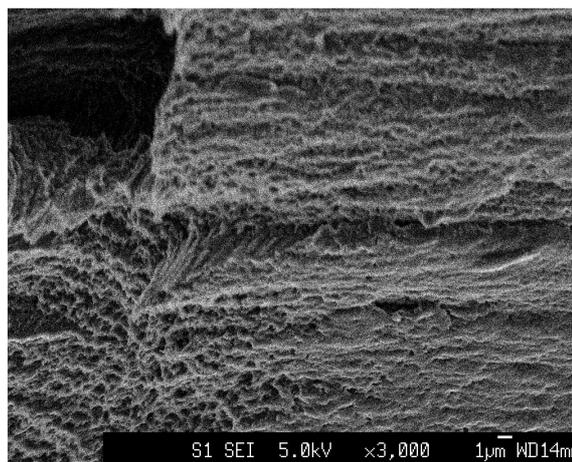
a) uvećanje 100x



b) uvećanje 500x



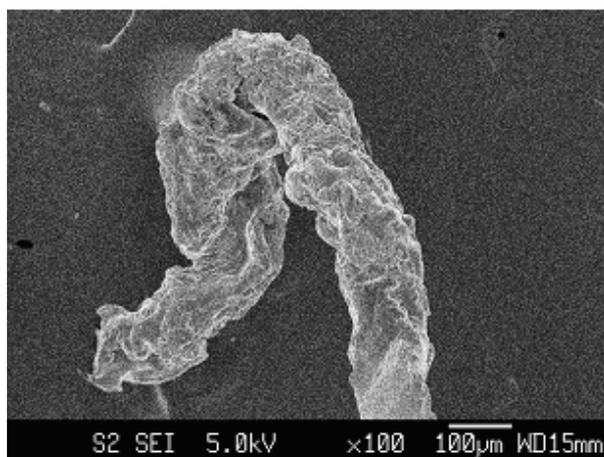
c) uvećanje 1500x



d) uvećanje 3000x

Slika 6.19. SEM snimci presjeka regenerisanih celuloznih vlakana pod različitim uvećanjima

U toku procesa formiranja vlakna dolazilo je do prekida i neregularnosti prilikom ispredanja strujnice što prikazuju slike 6.20. i 6.21. Te pojave su posljedica odstupanja u svojstvima rastvora za ispredanje i nemogućnosti konstantnog održavanja parametara procesa na odgovarajućem nivou.



Slika 6.20. SEM snimak neregularno formiranog vlakna (uvećanje 100x)



Slika 6.21. Vlakno kod koga je u toku ispredanja došlo do presavijanja (uvećanje 40x)

6.3. Dobijanje dvokomponentnih vlakana na bazi celuloze i hitozana

Vlakna hitina i hitozana, zbog spontane kristalizacije i krutih ili djelimično krutih polimernih lanaca, imaju izraženu visoku krtošću i lako se drobe. Ovo je glavni razlog zbog čega u svijetu još uvijek nema njihove masovne komercijalne proizvodnje [20, 177]. Zbog toga je veoma važno povećanje njihove elastičnosti. S druge strane, poznato je da celuloza ima dobra fizička svojstva i široku primjenu u različitim područjima. Sličnost hemijske strukture celuloze, hitina i hitozana je primarni razlog njihove dobre kompatibilnosti, što pruža mogućnost dobijanja kompozitnih vlakna na bazi celuloze i hitozana definisanih fiziko-mehaničkih karakteristika.

Pored ostalog, istraživanja u okviru ove disertacije bila su usmjerena i na mogućnost dobijanja kompozitnih vlakana celuloza-hitozan, tipa fibrili-matrica i tipa omotač-jezgro, sa hitozanom kao aktivnom komponentom i poređenje njihovih svojstava. Za dobijanje kompozitnog vlakna tipa fibrili-matrica korišteni su rastvori celuloze iz vlakana konoplje i rastvori komercijalno dostupnog hitozana u NMMO kao zajedničkom rastvaraču, koji su međusobno miješani i oblikovani u kompozitna vlakna celuloza-hitozan sa nižim učešćem hitozana. Za dobijanje vlakna tipa omotač-jezgro primijenjen je dvostepeni postupak. Prvi stepen uključuje oksidaciju liocel vlakna s kalijum-perjodatom pri čemu nastaje dialdehidna celuloza (DAC), koja je sposobna da formira Šifovu bazu sa amino grupama hitozana. U drugom stepenu su obradom oksidisanih liocel vlakana s rastvorom hitozana u sirćetnoj kiselini, dobijena liocel vlakna naslojena hitozanom odnosno vlakna tipa omotač-jezgro bez upotrebe sintetičkih sredstava za vezivanje.

Prednost vlakana tipa fibrili-matrica je bolja veza između upotrijebljenih komponenti, jer se celuloza i hitozan međusobno miješaju dok su u obliku rastvora, čime se postiže miješanje komponenti u cijeloj masi. Takva vlakna su otpornija na mokre dorade i postupke pranja, kao i na trenje kome mogu biti izloženi u toku upotrebe. Nedostatak bi moglo biti to što fibrili (hitozan) koji se nalaze u unutrašnjosti matrice (celuloza) nemaju dodira sa okruženjem pa u tom slučaju njihova svojstva teže dolaze do izražaja.

Kod vlakana tipa omotač-jezgro, hitozan se kao aktivna komponenta nalazi na površini vlakna i ima veći kontakt sa okruženjem čime do izražaja dolaze njegova pozitivna svojstva kao što su biokompatibilnost, bioaktivnost i dobra adsorpciona svojstva. Međutim, nedostatak ovih vlakna je što je veza između komponenti slabija tako da tokom njihove upotrebe prilikom trenja i pranja može da dođe do skidanja površinskog, aktivnog sloja.

6.3.1. Dobijanje vlakana tipa fibrili-matrica i filmova na bazi celuloze i hitozana

Kao što je već navedeno u poglavlju 6.2.1., formiranje vlakana iz rastvora hitozana u NMMO u uslovima ovog eksperimenta nije dalo zadovoljavajuće rezultate zbog izraženog želiranja. Dodavanjem razređivača N,N-dimetilacetamida reološka svojstva rastvora su poboljšana, što je omogućilo dobro miješanje rastvora celuloze i hitozana i relativno uspješno formiranje kompozitnih vlakana tipa fibrili-matrica i filmova celuloza-hitozan sa nižim učešćem hitozana.

Celuloza iz vlakana konoplje i hitozan su odvojeno rastvarani u NMMO. Kompozitna vlakna celuloza-hitozan su formirana iz mješavine ova dva rastvora po suvo-mokrom postupku. Kristalizacija rastvora najviše utiče na strukturu i svojstva vlakana kada je brzina kristalizacije jednaka ili veća od brzine taloženja. Vlakna manje jačine se dobijaju u slučaju brze kristalizacije zbog nerelaksiranih unutrašnjih napreznja. Sam NMMO lako kristališe i može da formira vrlo velike kristale tipa sferolita koji utiču na strukturu formiranih vlakana i filmova, a time i na svojstva dvokomponentnih vlakana celuloza-hitozan dobijenih ovim postupkom. Zbog toga su u ovom istraživanju, dvokomponentna vlakna iz mješavine rastvora celuloze i hitozana u NMMO formirana po suvo-mokrom postupku, čime se postiže određeni stepen relaksacije napreznja u strujnici prije njenog taloženja.

Dobijena dvokomponentna vlakna, bez obzira na omjer polimera, imala su prilično glatku površinu bez posebnih strukturnih detalja i približno kružni poprečni presjek. Finoća dobijenih vlakana je bila vrlo neujednačena. Prečnik vlakana dobijenih iz mješavine rastvora celuloze i hitozana u NMMO, koncentracije 1-10%, kretao se od 10 do 200 μm . Prekidna jačina i izduženje dobijenih dvokomponentnih vlakana, približne finoće 3 dtex prikazani su u tabeli 6.7.

Tabela 6.7. Prekidne karakteristike dvokomponentnih vlakana dobijenih iz mješavine rastvora celuloze i hitozana u NMMO, približna finoća vlakana 3 dtex

Omjer celuloza : hitozan u rastvoru za ispređanje	Temperatura ispređanja (°C)	Prekidna jačina (cN/tex)	Prekidno izduženje (%)
100:0	120	38	17-20
95:5	120	30	15-18
90:10	120	24	15-18
5:95	120	15	7-10
0:100	120	11	5-7

Prekidna jačina dobijenih vlakana je iznosila 38 cN/tex za celulozu i 11 cN/tex za "čista" hitozanska vlakna, koja su bila potpuno kruta i neelastična. Prekidna jačina dvokomponentnih vlakana se kretala od 15 cN/tex (omjer celuloza : hitozan = 5:95) do 30 cN/tex (omjer celuloza : hitozan = 95:5), dok je izduženje kod prekida variralo od 7 do 18% (tabela 6.7.).

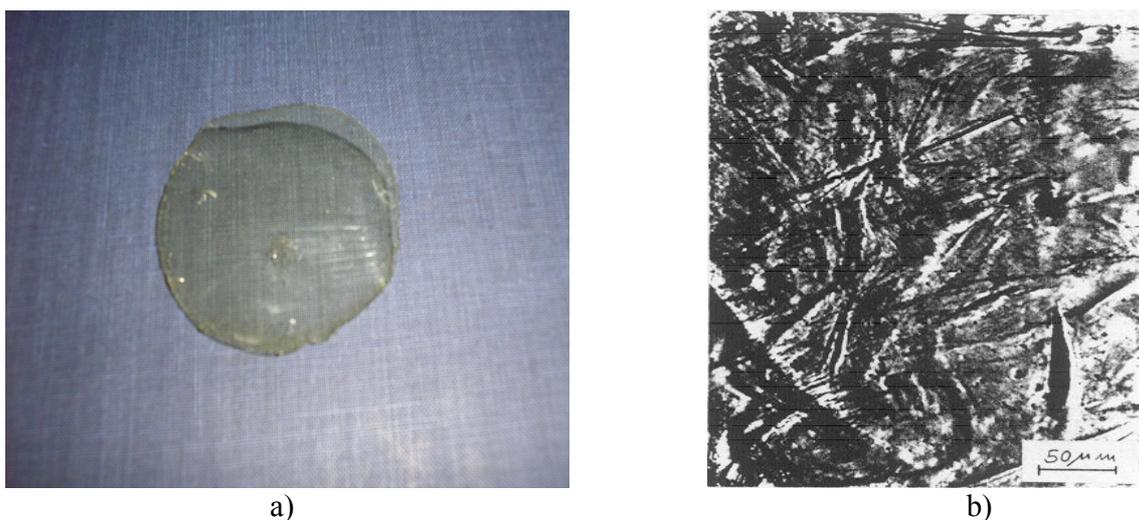
Prilikom ispređanja vlakana dolazilo je do čestih prekida strujnice, tako da nije bilo moguće u kontinuitetu ispresti veću količinu (dužinu) vlakna. Često je dolazilo do začepjenja otvora na mlaznici sa nedovoljno rastvorenim česticama hitozana. Pored toga, dobijena vlakna su imala loša i neravnomjerna fiziko-mehanička svojstva i prilikom rukovanja su se lomila, zbog čega nisu bila podobna za provođenje daljih istraživanja.

Poznato antibakterijsko vlakno Chitopoly[®] (Fuji Tex., Japan) je polinozno vlakno koje sadrži mikročestice hitozana prosječne veličine ispod 5 μm [209], koje su mehaničkim postupkom miješanja dodane u viskozu. Iz ovoga je očigledno da veličina čestica hitozana igra

važnu ulogu kod pripreme rastvora i da je to bio jedan od ograničavajućih faktora za pripremu rastvora odgovarajućih svojstava za ispređanje vlakana.

Bolji rezultati su postignuti u dobijanju filmova iz mješavine rastvora celuloze i hitozana u zajedničkom rastvaraču NMMO. Filmovi su formirani izlivanjem rastopljenih mješavina rastvora celuloze i hitozana u Petrijevu zdjelici na temperaturi 120°C, pri čemu je omjer celuloza : hitozan iznosio 95:5, 90:10 i 5:95. Regeneracija kompozita celuloza-hitozan odnosno hitozan-celuloza izvršena je destilovanim vodom.

Na slici 6.22.a) je prikazan snimak dobijenog filma celuloza-hitozan na kome se mogu uočiti pojedinačne čestice hitozana u celuloznoj matrici. Na površini dobijenih filmova, vizuelno se može uočiti jasna nehomogenost strukture i žuto obojenje, koje je izraženije kod većeg sadržaja hitozana. Na njihovoj površini se u kontinuiranom prozirnomo filmu-matrici rastvorene komponente (celuloza), uočavaju pojedinačne neprozirne čestice nerastvorene komponente (hitozan), što potvrđuje njegovo djelimično rastvaranje u NMMO. Uočeno je da regenerisani film u obliku kompozita celuloza-hitozan zadržava sferolitnu strukturu koja je postojala i prije regeneracije, slika 6.22.b). Ovo potvrđuje činjenicu da u formiranju sferolita učestvuju i NMMO kao rastvarač i polimer koji se rastvara. Neiskristalisana područja zadržavaju njihovu jednoličnu strukturu i nakon regeneracije. Dobijeni rezultati ukazuju da kristalizacija mješavina rastvora celuloze i hitozana u NMMO može poslužiti kao način za modifikovanje strukture a time i svojstava filmova i vlakana dobijenih iz ovih rastvora.



Slika 6.22. Film regenerisan iz mješavine rastvora celuloze i hitozana u NMMO, omjer 95:5
a) izgled filma, b) struktura površine posmatrana pod mikroskopom

Rogovina i saradnici [238] su takođe ispitivali mogućnost dobijanja hitozan-celuloznih filmova iz mješavina rastvora ovih polisaharida u NMMO. Rezultati mehaničkih ispitivanja filmova pokazuju značajno rasipanje rezultata, što je posljedica izražene nehomogenosti strukture. Međutim, moguće je uočiti da dodavanje hitozana smanjuje modul elastičnosti i jačinu filmova i to u većoj mjeri što je sadržaj hitozana veći. Pri tome je niska jačina uzrokovana i makrodefektima u obliku lokalnih istanjenja filmova. Filmovi formirani iz filtriranih i deaeriranih hitozan-celuloznih kompozita imaju veće indekse jačine. Dobijeni rezultati pokazuju da hitozan-celulozni filmovi formirani iz čvrstih rastvora u NMMO imaju bolje indekse jačine nego celulozo-hitozanski filmovi formirani iz suspenzija praškaste celuloze u rastvoru hitozana u sirćetnoj kiselini. Vjerovatno zbog toga što su ispitivani filmovi dobijeni iz koncentrovanih kompozita u NMMO (s obzirom na polimere), zbog čega sadrže manju količinu druge komponente.

Posljedica strukturne nehomogenosti kompozitnih filmova su i njihova jaka sorpciona svojstva, na primjer prema vodi. Jako bubrenje hitozan-celuloznih filmova, uzrokovano velikom strukturnom nehomogenošću, je u korelaciji sa njihovom smanjenom jačinom. Povećanjem sadržaja hitozana povećava se ravnotežno bubrenje filmova [238] ali i vlakana, što pokazuju rezultati ispitivanja sposobnosti bubrenja dvokomponentnih vlakana celuloza-hitozan u destilovanoj vodi, koji su prikazani u tabeli 6.8.

Tabela 6.8. Bubrenje celuloze, hitozana i dvokomponentnih vlakana celuloza-hitozan u destilovanoj vodi, približna finoća vlakana 3 dtex

Vrijeme bubrenja (min)	Bubrenje vlakana (%)				
	Celuloza	Hitozan	Omjer celuloza : hitozan u rastvoru za ispredanje		
			95:5	90:10	5:95
10	22,3	11,7	23,5	29,4	20,5
20	29,5	18,1	29,5	32,3	25,8
30	30,5	25,5	33,2	38,6	34,2
40	31,2	29,7	38,8	42,4	40,4
50	31,2	32,9	40,2	46,2	42,2
60	31,2	36,2	40,2	46,3	42,5

Sorpcione karakteristike dvokomponentnih vlakana su poboljšane u poređenju sa "čistim" celuloznim ili hitozanskim vlaknima, kao i sposobnost bubrenja. Sa produženjem vremena povećava se i stepen bubrenja za sva ispitivana vlakna. Najbolji rezultati su postignuti za omjer celuloze i hitozana 90:10 kod svih ispitivanih vremena bubrenja. Kod omjera kompozita celuloza:hitozan=95:5 uočeni su bolji rezultati bubrenja za kraća vremena (do 30 minuta) u odnosu na kompozit omjera celuloza:hitozan=5:95 koji je pokazao bolje rezultate kod dužih vremena bubrenja (iznad 30 minuta). Isto se uočava i za samu celulozu i hitozan. Ova pojava se može povezati sa lošom hidrofilnošću površine hitozana koja naročito dolazi do izražaja u početnom periodu nakon čega se njegova sorpciona svojstva i bubrenje povećavaju, dok se kod celuloze dešava suprotno. Kod vremena bubrenja 50 minuta, uspostavlja se ravnotežno stanje nakon čega nema značajnog povećanja bubrenja za ispitivane omjere celuloze i hitozana.

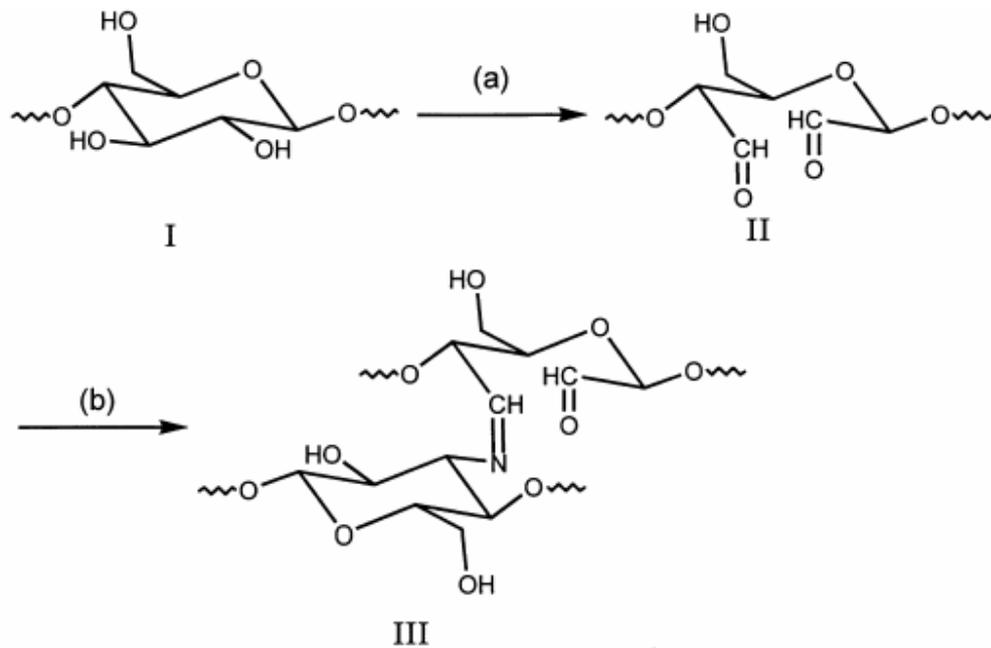
U radu [20] je ispitivan uticaj sastava mješavine celuloze i hitina na mehaničke karakteristike formiranih vlakana. U ovom radu se navodi, da bi dodavanje hitina (u manjim količinama) u celulozu moglo smanjiti međumolekulske interakcije na međupovršini strukturnih elemenata, budući da će acetamidne grupe hitina ometati sterno pakovanje celuloznih makromolekula. Ovo bi moglo da se poveže i koristi kao objašnjenje za prethodno uočeno poboljšano bubrenje dvokomponentnih vlakana na bazi celuloze i hitozana. Zbog smanjenih međumolekulskih interakcija na međupovršini strukturnih elemenata, aktivne grupe neće biti blokirane međumolekulskim vezama i ostaće slobodne i pristupačne agensima što dalje utiče na poboljšano bubrenje dvokomponentnih vlakana.

Filmovi dobijeni od biopolimera hitozana i celuloze mogu biti novi materijali za medicinske primjene, posebno za tretman opekotina, transdermalnu terapiju i druge primjene. S obzirom na biokompatibilnost i visoku apsorpciju ovi filmovi bi se mogli koristiti kao baktericidne supstance i dodatni terapeuski efekat. To se može postići, između ostalog, inkorporiranjem niskomolekulskih ili enzimatskih lijekova u filmove. Pri tome je variranjem omjera polisaharida i uslova dobijanja filmova moguće postići različite brzine otpuštanja lijekova imobilisanih u filmovima [235]. Ovi filmovi imaju i visok sorpcioni kapacitet prema Cu^{2+} jonima [25, 235], koji imaju baktericidna svojstva i povećanu aktivnost stvaranja kompleksa u prisustvu hidroksilnih i amino grupa.

6.3.2. Dobijanje vlakana tipa omotač-jezgro

Kompozitna vlakna tipa fibrili-matrica su imala loša i neravnomjerna fiziko-mehanička svojstva i prilikom rukovanja su se lako lomila. Zbog ovih nedostataka, dalji rad je usmjeren na vlakna tipa omotač-jezgro, koja su u preliminarnim istraživanjima pokazala zadovoljavajuća fiziko-mehanička svojstva.

Dvokomponentna vlakana na bazi celuloze i hitozana, tipa omotač-jezgro dobijena su korištenjem metode koja se sastoji od dvije faze. Proces dobijanja dvokomponentnih vlakana se može predstaviti šemom 6.2.:



Šema 6.2.

U prvoj fazi (a), liocel vlakna se oksidišu kalijum-perjodatom. Prilikom oksidacije, u glukoznim jedinicama celuloze (I) dolazi do kidanja veze između drugog i trećeg ugljenikovog atoma pri čemu nastaje 2,3-dialdehidna celuloza (II). Nastala aldehidna grupa na celuloznim vlaknima posjeduje sposobnost vezivanja sa amino grupom hitozana. U drugoj fazi (b), vrši se naslojavanje oksidisanih vlakana hitozanom. Tretmanom vlakana sa rastvorom hitozana u sirćetnoj kiselini, slobodna amino grupa hitozana reaguju sa aldehidnom grupom celuloze i daje odgovarajuću Šifovu bazu sa visokim stepenom supstitucije, čime se dobijaju dvokomponentna celulozna vlakna naslojena hitozanom (III).

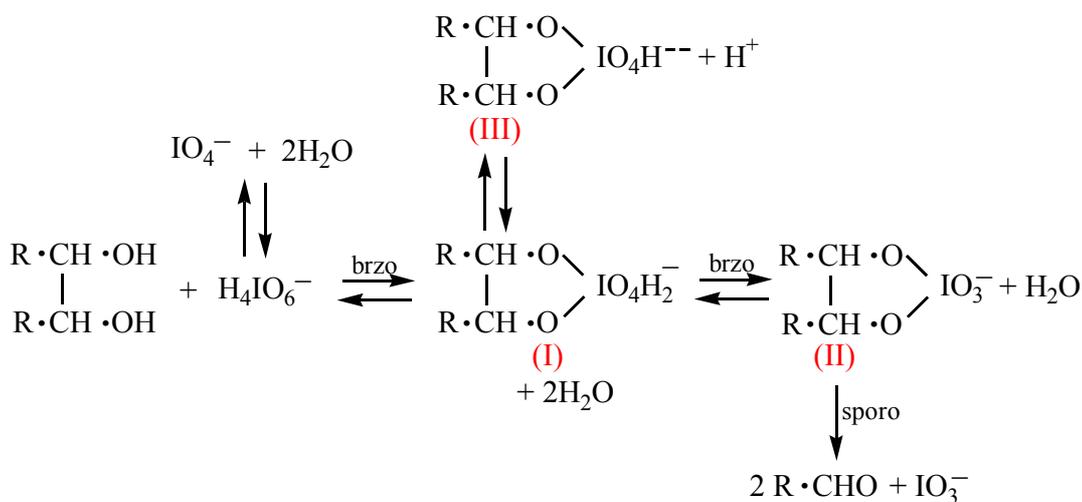
6.3.2.1. Dobijanje dialdehidnih celuloznih vlakana

Funkcionalizacija celuloznih vlakana proširuje potencijalne primjene ovog polimera. Izvanredan primjer potpune selektivne modifikacije celuloze je perjodatna oksidacija.

U prvoj fazi dobijanja dvokomponentnih vlakana na bazi celuloze i hitozana, vrši se oksidacija liocel vlakana kalijum-perjodatom (KIO_4), pri čemu se otvara piranozni prsten i uvode aldehidne grupe na obe, C-2 i C-3 pozicije. Na taj način dobijena 2,3-dialdehidna celuloza (DAC) može se upotrijebiti za imobilizaciju proteina ili boja putem reakcije sa njihovim amino grupama, kao materijal za razmjenu jona nakon dalje oksidacije aldehidnih grupa do odgovarajućih karboksilnih kiselina ili za druge svrhe.

U ovom radu je proučavan uticaj vremena oksidacije i koncentracije oksidacionog sredstva KIO_4 na stepen oksidacije liocel vlakana. Efekti perjodatne oksidacije na liocel vlakna su praćeni određivanjem potrošnje perjodata, sadržaja karbonilnih grupa preko vrijednosti bakrovog broja i gubitka mase.

Prema podacima iz literature [12], pri oksidaciji α -glikola, dolazi do stvaranja intermedijera koji su stabilniji u alkalnoj nego u kiseljoj sredini. Sa porastom pH vrijednosti dolazi do povećanja stepena formiranja kompleksa etilen-glikola i perjodata, međutim samo kompleks formiran od jednostruko naelektrisanih jona (koji čine većinu perjodata u kiselim rastvorima) mogu nepovratno da se razlažu. Za α -glikole, generalno, mehanizam oksidacije celuloze rastvorom perjodata može se šematski prikazati na sledeći način:



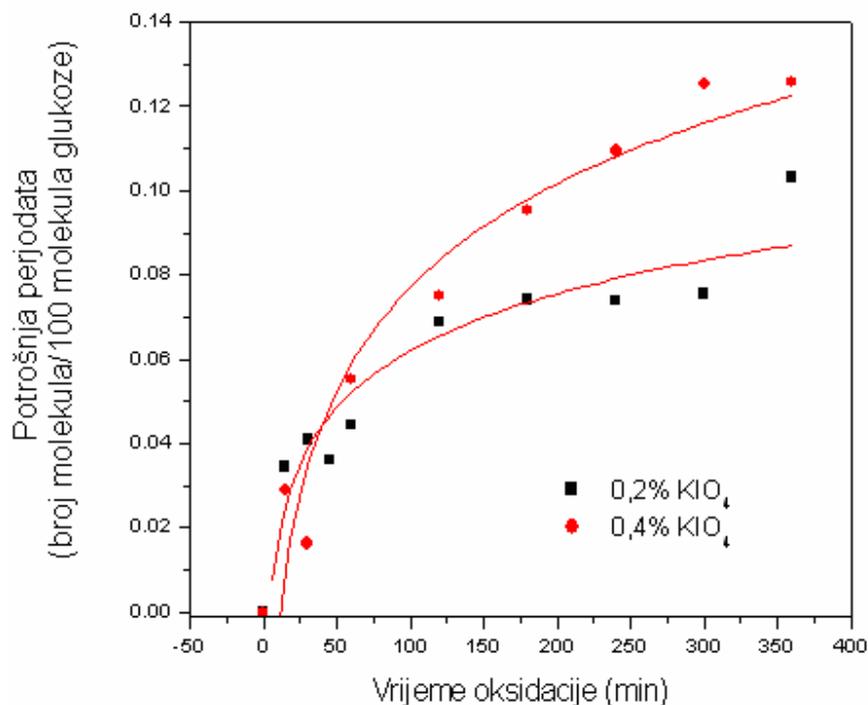
Šema 6.3.

U umjereno alkalnim rastvorima kompleks je uglavnom u obliku dvostruko naelektrisanog jona (III), koji se ne može razložiti na jodat i aldehid zbog njegove nemogućnosti dehidratacije do strukture analogne (II). Struktura (II) se može razlagati direktno preraspoređivanjem elektrona, dok strukture (I) i (III) ne mogu.

Kinetika oksidacije celuloze perjodatom se razlikuje od drugih, prije svega zbog sternog efekta, što utiče na povećanje težnje dvije hidroksilne grupe da se udalje i tako dolazi do smanjenja mogućnosti stvaranja cikličnog kompleksa (I) i (II). Iako u molekulu celuloze dvije sekundarne alkoholne grupe nisu u položaju koji bi odgovarao stvaranju kompleksa, one su dovoljno blizu da bi došlo do stvaranja kompleksa sa perjodatnim jonima. Mehanizam ove reakcije je prikazan na šemi 6.3., odakle se vidi da utroškom jednog molekula perjodata nastaju dvije aldehidne grupe. Imajući to u vidu, utrošak perjodata može poslužiti kao mjera brzine reakcije oksidacije.

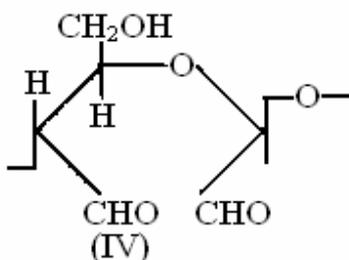
Na slici 6.23. prikazana je potrošnja perjodata u toku oksidacije liocel vlakana sa 0,2% i 0,4% KIO_4 , računata na 100 molekula glukoze. Krive koje prikazuju tok reakcije za 0,2% i 0,4% KIO_4 mogu se podijeliti na dvije odvojene faze. Za obe koncentracije rastvora, brzina potrošnja perjodata je relativno visoka na početku. Sa porastom vremena, brzina se smanjuje a zatim se približava konstantnoj vrijednosti. Salvini i saradnici [272] su istraživali mnogo duži vremenski raspon (do 264 h) i podijelili tok reakcije u tri odvojene faze: brza početna faza sa $t_{1/2}=120$ min, nakon čega slijedi sporija druga reakcija sa $t_{1/2}=20$ h a zatim treća, odnosno proces zaustavljanja reakcije koji je usmjeren na oksidaciju unutrašnjosti kristalnih područja sa $t_{1/2}=36$ dana. Prva faza reakcije odgovara brzom procesu koji uključuje lagan pristup dijelu molekula. Prema Nevell-u [12], početna brza potrošnja perjodata može se identifikovati sa formiranjem kompleksa.

Reakcija oksidacije se vjerovatno odvija preko cikličnog diestera perjodata sa susjednim hidroksilnim grupama, koje kasnije podliježu intramolekulskom redoks procesu sa kidanjem C-C veze prema povezanom mehanizmu.



Slika 6.23. Potrošnja perjodata u zavisnosti od koncentracije oksidacionog sredstva i vremena modifikovanja

Oksidacijom celuloze perjodatom dolazi do stvaranja oksidisanih jedinica glukoze tipa (IV), čija je strukturna formula prikazana na slici 6.24. Lanci celuloze koji sadrže ovakve glukozne jedinice su veoma osjetljivi u alkalnoj sredini i podložni reakcijama depolimerizovanja pri čemu nastaju nove krajnje grupe i rastvorljivi fragmenti. Na taj način nastale α -glikolne grupe su podložne daljoj oksidaciji, po prethodno prikazanom mehanizmu.



Slika 6. 24. Jedinica glukoze oksidisana rastvorom perjodata

Sadržaj karbonilnih grupa se može pratiti preko vrijednosti bakrovog broja koji predstavlja mjeru uvedenih karbonilnih grupa ali i stepena polimerizovanja i oksidativne destrukcije makromolekulskih lanaca celuloze. Dobijene vrijednosti bakrovog broja za polazni uzorak (0) i grupu uzoraka koji su tretirani 0,2% i 0,4% rastvorom kalijum-perjodata prikazani su u tabeli 6.9. Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata, može se primijetiti da sa povećanjem vremena oksidacije dolazi do povećanja vrijednosti bakrovog broja, čime se povećava i broj aktivnih grupa za vezivanje hitozana. Povećanje bakrovog broja je posljedica

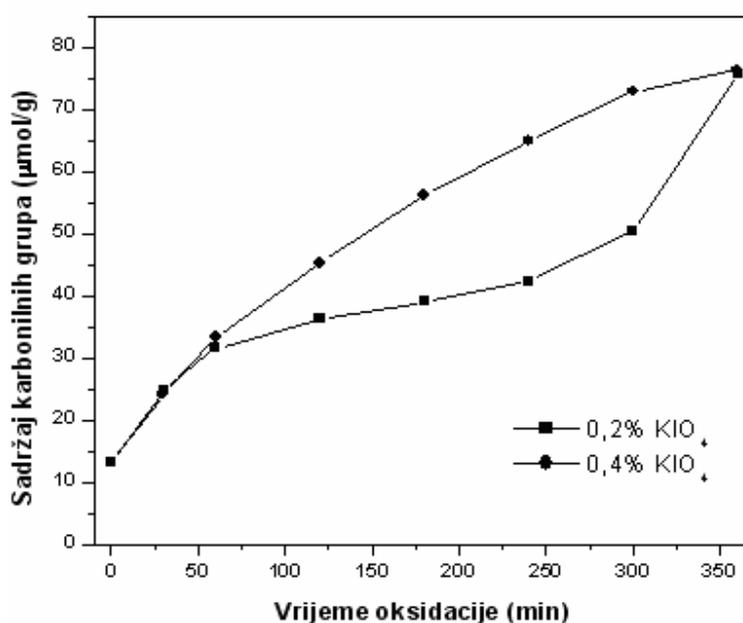
oksidativne destrukcije celuloze koja dovodi do raskidanja veza između C₃ i C₄ ugljenikovog atoma a kao posledica toga dolazi do stvaranja dvije aldehidne grupe.

Kao rezultat oksidacije perjodatom, sadržaj karbonilnih grupa u oksidisanim liocel vlaknima se povećava za 87 do 479% u zavisnosti od povećanja vremena oksidacije i koncentracije KIO₄, što se može vidjeti na slici 6.25. i tabeli 6.9. U toku prvih 60 minuta, nema značajnih razlika u sadržaju karbonilnih grupa u vlaknima oksidisanim sa KIO₄ različite koncentracije. Dobijene vrijednosti su vrlo slične. Nakon 300 min, liocel vlakna oksidisana sa 0,4% KIO₄ imaju veći sadržaj karbonilnih grupa u poređenju sa vlaknima oksidisanim sa 0,2% KIO₄. Na kraju, vlakna koja su oksidisana sa 0,2% i 0,4% KIO₄ u toku najdužeg primijenjenog vremena oksidacije od 360 min, ponovo imaju približan sadržaj karbonilnih grupa. Ova pojava se može objasniti činjenicom da su lančaste molekule celuloze koje sadrže oksidisane jedinice podložne skraćivanju, pri čemu nastaju nove krajnje grupe i rastvorljivi fragmenti.

Tabela 6.9. Bakrov broj za uzorke modifikovane sa KIO₄

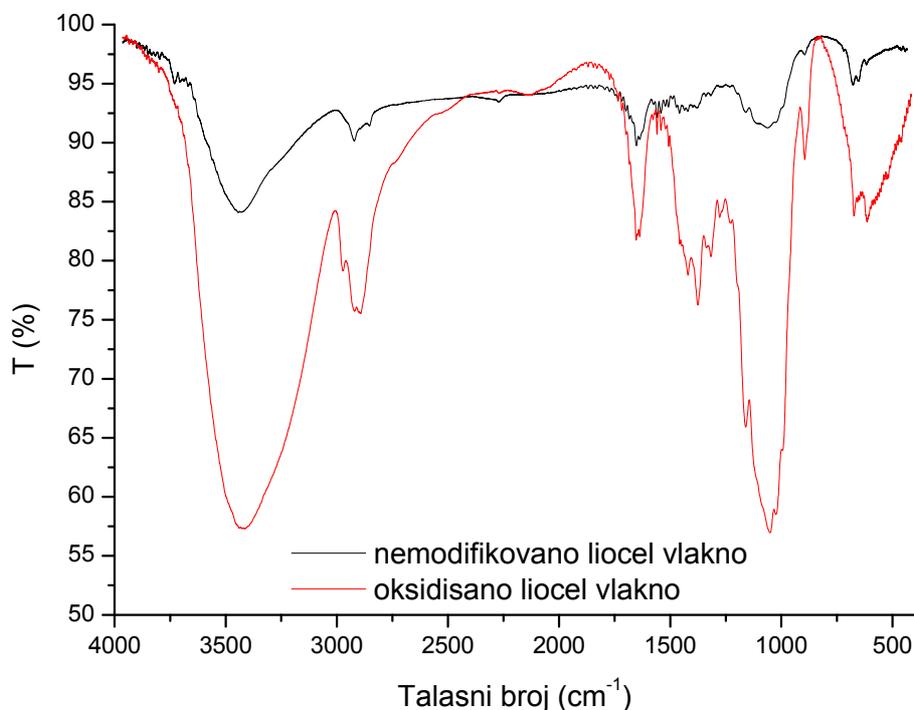
Vrijeme oksidacije (min)	0,2% KIO ₄			0,4% KIO ₄		
	V _{KMnO4} (cm ³)	Bakrov broj	CHO (μmol/g)	V _{KMnO4} (cm ³)	Bakrov broj	CHO (μmol/g)
0	1,25	0,861	13,1833	1,25	0,861	13,1833
30	2,25	1,549	24,6500	2,20	1,515	24,0833
60	2,85	1,963	31,5500	3,00	2,066	33,2667
120	3,25	2,247	36,2833	4,05	2,785	45,2500
180	3,50	2,410	39,0000	5,00	3,443	56,2167
240	3,75	2,608	42,3000	5,75	3,961	64,8500
300	4,50	3,098	50,4667	6,45	4,444	72,9000
360	6,70	4,614	75,7333	6,75	4,649	76,3167

Dokaz o formiranju novih krajnjih grupa može se dobiti poređenjem sadržaja karbonilnih grupa sa potrošnjom perjodata (slike 6.25. i 6.23.), iz kojih se može vidjeti mnogo veći porast sadržaja karbonilnih grupa u odnosu na potrošnju perjodata, posebno u slučaju veće koncentracije perjodata.



Slika 6.25. Uticaj vremena oksidacije i koncentracije KIO₄ na sadržaj karbonilnih grupa u oksidisanim liocel vlaknima

Povećanje broja aldehidnih grupa nastalih u toku procesa oksidacije odrazilo se i na izgled IR spektra oksidisanog u odnosu na nemodifikovano liocel vlakno, koji su prikazani na slici 6.26.



Slika 6.26. Infracrveni spektar nemodifikovanog celuloznog vlakna i celuloznog vlakna oksidisanog sa 0,4% KIO₄, 360 min

Pojava pika na IR spektru oksidisanog liocel vlakna oko 1740 cm⁻¹ ukazuje na povećanje sadržaja karbonilnih odnosno aldehidnih grupa u oksidisanim liocel vlaknima. U literaturi se navode slični podaci kao dokaz za pojavu karbonilnih grupa u spektrima oksidisane celuloze.

Prema radu [22] u kome je oksidisano pamučno vlakno, navedeno je da se na apsorpcionoj traci oksidisane celuloze uočava promjena na 1726 cm⁻¹ koja odgovara vibraciji C=O dvostruke veze aldehidne grupe. U radu [21] u kome je takođe vršena oksidacija pamučnog vlakna navodi se povećanje intenziteta trake na 1729 cm⁻¹ kao dokaz za povećanje sadržaja karbonilnih grupa. Takođe se spominje promjena intenziteta spektra na 1700 cm⁻¹ [23] i 1740 [264] kao dokaz za promjene sadržaja karbonilnih grupa.

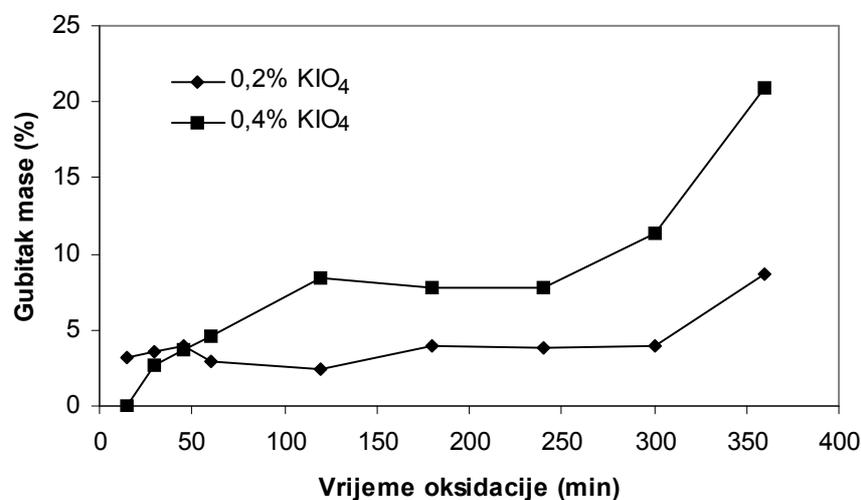
Formiranje rastvorljivih produkata (fragmenata) u toku oksidacije može se pratiti mjerenjem gubitka mase oksidisanih liocel vlakana. Prilikom oksidacije liocel vlakana sa KIO₄, pored oksidacije sekundarnih OH grupa, u određenoj mjeri dolazi i do destrukcije celuloze pri čemu se kao prirodna posljedica ovog procesa javlja gubitak mase. Dakle, jedan dio produkata oksidacije celuloze se rastvara i utiče na smanjenje mase modifikovanih uzoraka. Formiranje rastvorljivih fragmenata kao rezultat destrukcije celuloze uzrokovan je skraćivanjem celuloznih lanaca u reakciji koja slijedi nakon same oksidacije i stvaranja oksidisanih jedinica glukoze jer su molekule koje sadrže oksidisane jedinice glukoze veoma osjetljive u alkalnoj sredini i podložne reakcijama depolimerizovanja. Gubitak mase je određen na osnovu razlike u masi apsolutno suvog uzorka prije i poslije oksidacije. Prema eksperimentalnim podacima prikazanim u tabeli 6.10., može se zaključiti da se gubitak mase tretiranih uzoraka povećava sa produženjem vremena modifikovanja. Za vlakna oksidovana u vremenskom intervalu 15-360 minuta sa 0,2% rastvorom perjodata gubitak mase se kreće od 3,20% za najkraće primijenjeno vrijeme oksidacije (15 minuta) do 8,68% za najduže primijenjeno vrijeme oksidacije (360 minuta), dok se za vlakna

tretirana 0,4% rastvorom perjodata u istom vremenskom intervalu, gubitak mase kreće od 0% za najkraće primijenjeno vrijeme oksidacije (15 minuta) do 20,90% za najduže primijenjeno vrijeme oksidacije (360 minuta). U prvih 45 minuta, gubitak mase je veći kod vlakana modificovanih 0,2% KIO₄ u odnosu na vlakna modificovana 0,4% KIO₄, dok je nakon toga znatno veći kod vlakana modificovanih 0,4% rastvorom KIO₄.

Tabela 6.10. Gubitak mase liocel vlakana modificovanih KIO₄

Vrijeme oksidacije, min	Gubitak mase (%)	
	0,2% KIO ₄	0,4% KIO ₄
15	3,20	0,00
30	3,54	2,66
45	3,93	3,69
60	2,95	4,53
120	2,48	8,42
180	3,94	7,79
240	3,83	7,72
300	3,96	11,39
360	8,68	20,90

Grafički prikaz gubitka mase pri oksidaciji liocel vlakana 0,2% i 0,4% rastvorom perjodata u zavisnosti od vremena modificovanja, dat je na slici 6.27.



Slika 6.27. Uticaj vremena oksidacije i koncentracije KIO₄ na gubitak mase oksidisanih liocel vlakana

6.3.2.2. Fiziko-mehanička svojstva oksidisanih liocel vlakana

Proces oksidacije ima značajan uticaj na fiziko-mehanička svojstva oksidisanih liocel vlakana, kao što su finoća, jačina i izduženje.

Uticaj uslova oksidacije na finoću vlakana. Proces oksidacije utiče na povećanje finoće oksidisanih vlakana, što se može vidjeti u tabeli 6.11. Sa povećanjem koncentracije KIO₄ i vremena oksidacije povećava se i finoće. Najveći stepen profinjavanja postignut je kod vlakana oksidisanih sa 0,4% KIO₄ u toku 360 min, kod kojih se finoća povećala za 20,77% odnosno od 1,30 dtex za polazna (neoksidisana) vlakna do 1,03 dtex za oksidisana vlakna.

Tabela 6.11. Finoća i povećanje finoće u % za oksidisana liocel vlakana

Vrijeme oksidacije, min	0,2% KIO ₄		0,4% KIO ₄	
	Finoća (dtex)	Povećanje finoće (%)	Finoća (dtex)	Povećanje finoće (%)
0	1,30	0,00	1,30	0,00
15	1,26	3,08	1,30	0,00
30	1,25	3,85	1,27	2,31
45	1,24	4,62	1,25	3,85
60	1,26	3,08	1,24	4,62
120	1,27	2,31	1,19	8,46
180	1,25	3,85	1,20	7,69
240	1,25	3,85	1,20	7,69
300	1,25	3,85	1,15	11,54
360	1,19	8,46	1,03	20,77

Prethodni rezultati za finoću vlakana su u saglasnosti sa podacima o gubitku mase (tabela 6.10.) ali u suprotnosti sa rezultatima koje su dobili Princi i saradnici [273], koji su uočili da oksidacija perjodatom dovodi do skupljanja pamučne i lanene pređe. Međutim, oni su radili sa 10 i više puta većom koncentracijom perjodata u odnosu na ovaj rad i pri mnogo dužim vremenima oksidacije (do 120 h).

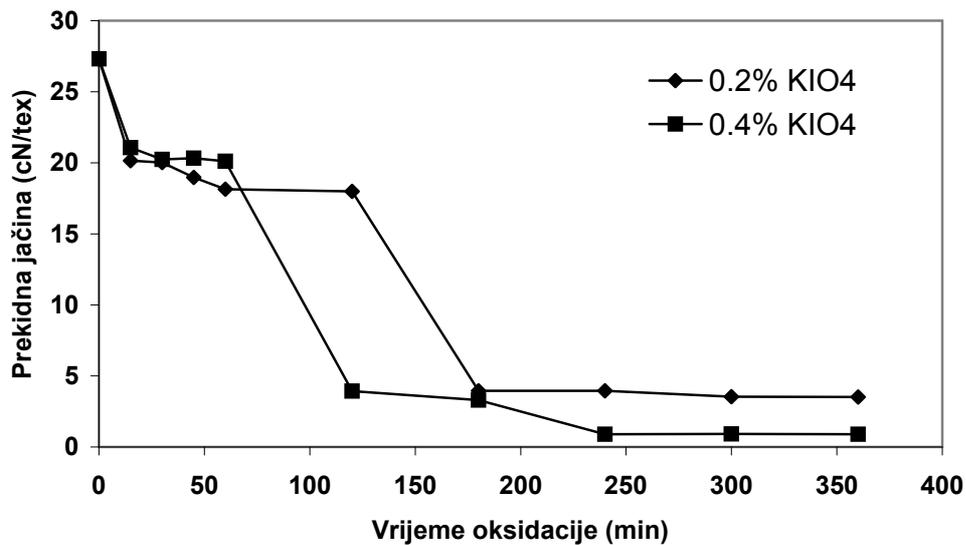
Uticaj uslova oksidacije na prekidnu jačinu. Srednje vrijednosti prekidne jačine sa pripadajućim koeficijentima varijacije (CV) za oksidisana liocel vlakna prikazane su u tabeli 6.12. i na slici 6.28. Liocel vlakna modifikovana oksidacionim sredstvima imaju manju prekidnu jačinu u odnosu na polazna, što je uzrokovano oksido-destrukcionim procesima koji dovode do smanjenja stepena polimerizovanja.

Iz prikazanih rezultata se vidi, da se prekidna jačina oksidisanih liocel vlakana smanjuje sa produženjem vremena oksidacije i koncentracije KIO₄. Pad jačine je znatno manji kod vlakana oksidisanih u vremenu 0-60 min u odnosu na vlakna kod kojih je vrijeme oksidacije veće od 60 minuta. Prekidna jačina liocel vlakana se smanjuje od 27,32 cN/tex za nepromijenjena liocel vlakna do 3,52 cN/tex za liocel vlakna koja su modifikovana sa 0,2% KIO₄ u vremenu 360 minuta, dok je najveći pad jačine utvrđen kod vlakana modifikovanih sa 0,4% KIO₄ u toku 360 minuta i njihova jačina iznosi samo 0,90 cN/tex.

Tabela 6.12. Prekidna jačina oksidisanih liocel vlakana

Vrijeme oksidacije, min	Vlakna modifikovana 0,2% KIO ₄		Vlakna modifikovana 0,4% KIO ₄	
	Prekidna jačina (cN/tex)	CV* (%)	Prekidna jačina (cN/tex)	CV* (%)
0	27,32	11,49	27,32	11,49
15	20,16	16,92	21,06	13,46
30	20,02	15,82	20,24	8,78
45	18,98	14,24	20,32	11,86
60	18,14	8,60	20,10	9,68
120	18,00	15,55	3,92	10,44
180	3,96	16,61	3,30	6,16
240	3,96	16,61	0,90	10,35
300	3,54	8,13	0,92	7,35
360	3,52	6,66	0,90	3,89

*CV – koeficijent varijacije



Slika 6.28. Uticaj vremena oksidacije i koncentracije KIO_4 na prekidnu jačinu oksidisanih liocel vlakana

Produženje vremena oksidacije utiče na razaranja kristalnih struktura celuloze što slabi jačinu i istovremeno povećava gubitak mase oksidisanih vlakana, slike 6.27 i 6.28. Iz literature [274-276] je dobro poznato da perjodat djeluje na kristalna područja u celulozi već kod niskih stepeni oksidacije, što utiče na njena hemijska i fizička svojstva.

Uticaj uslova oksidacije na prekidno izduženje. Srednje vrijednosti prekidnog izduženja sa pripadajućim koeficijentima varijacije (CV) za oksidisana liocel vlakna prikazane su u tabeli 6.13. i na slici 6.29.

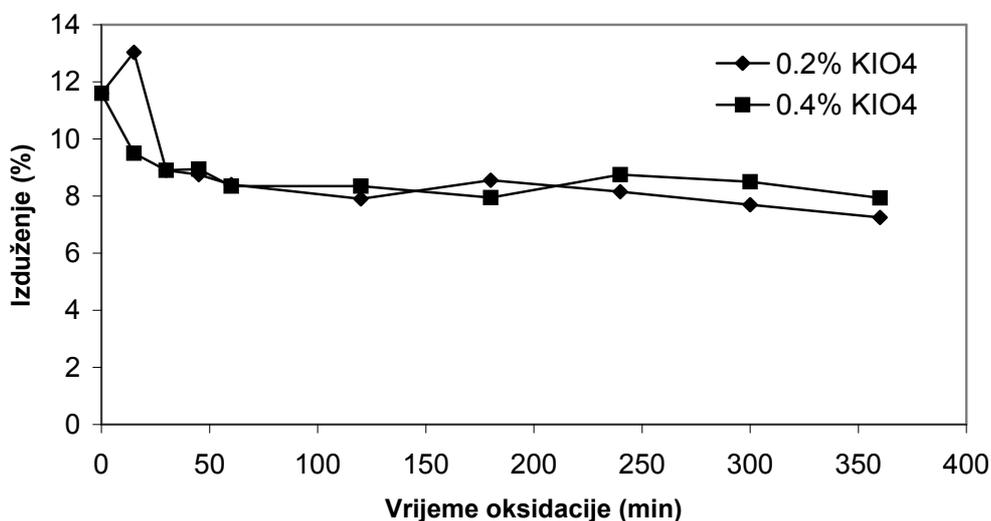
Tabela 6.13. Prekidno izduženje oksidisanih liocel vlakana

Trajanje oksidacije, min	Vlakna modifikovana 0,2% KIO_4		Vlakna modifikovana 0,4% KIO_4	
	Izduženje (%)	CV* (%)	Izduženje (%)	CV* (%)
0	11,60	6,68	11,60	6,68
15	13,03	8,93	9,50	9,92
30	8,90	13,19	8,90	5,80
45	8,75	10,86	8,95	8,51
60	8,40	7,84	8,35	6,94
120	7,90	8,33	8,35	10,20
180	8,55	14,18	7,95	6,25
240	8,15	9,17	8,75	7,74
300	7,70	6,27	8,50	6,20
360	7,25	10,90	7,93	1,52

*CV – koeficijent varijacije

Prekidno izduženje oksidisanih liocel vlakana se smanjuje u odnosu na polazna vlakna što je posljedica promjena u kristalnoj strukturi celuloze, izazvanih oksidacijom. Srednja vrijednost prekidnog izduženja nemodifikovanih liocel vlakana je 11,60%. Za vlakna oksidisana u vremenu 360 min sa 0,2% rastvorom KIO_4 ova vrijednost se smanjuje na 7,25%, dok se kod vlakana oksidisanih 0,4% rastvorom KIO_4 u toku istog vremena ova vrednost smanjuje na 7,93% (tebela 6.13).

Promjene u izduženju su relativno male i izraženije za vlakna oksidovana u vremenu 0-60 minuta. Nakon tog vremena vrijednosti izduženja se približavaju konstantnoj vrijednosti za obe koncentracije KIO_4 , odnosno osciluju između 7,25% i 8,75% (slika 6.29.).

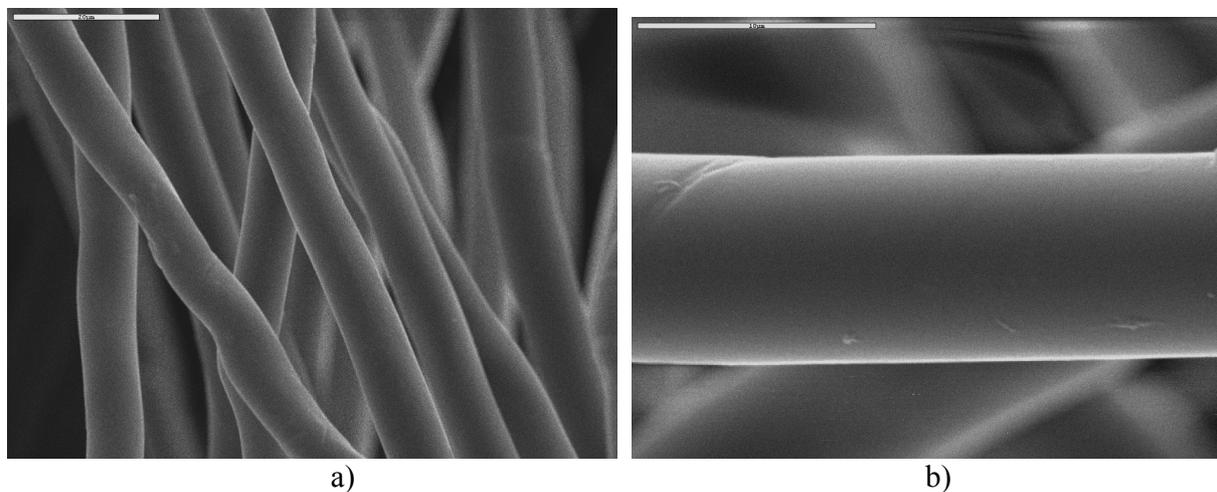


Slika 6.29. Uticaj vremena oksidacije i koncentracije KIO_4 na izduženje oksidisanih liocel vlakana

Produženje vremena oksidacije utiče na razaranja kristalnih struktura celuloze što slabi jačinu i istovremeno povećava gubitak mase oksidisanih vlakana, slike 6.27 i 6.28. Iz literature [13, 274, 275] je dobro poznato da perjodat djeluje na kristalna područja u celulozi već kod niskih stepeni oksidacije, što utiče na njena hemijska i fizička svojstva.

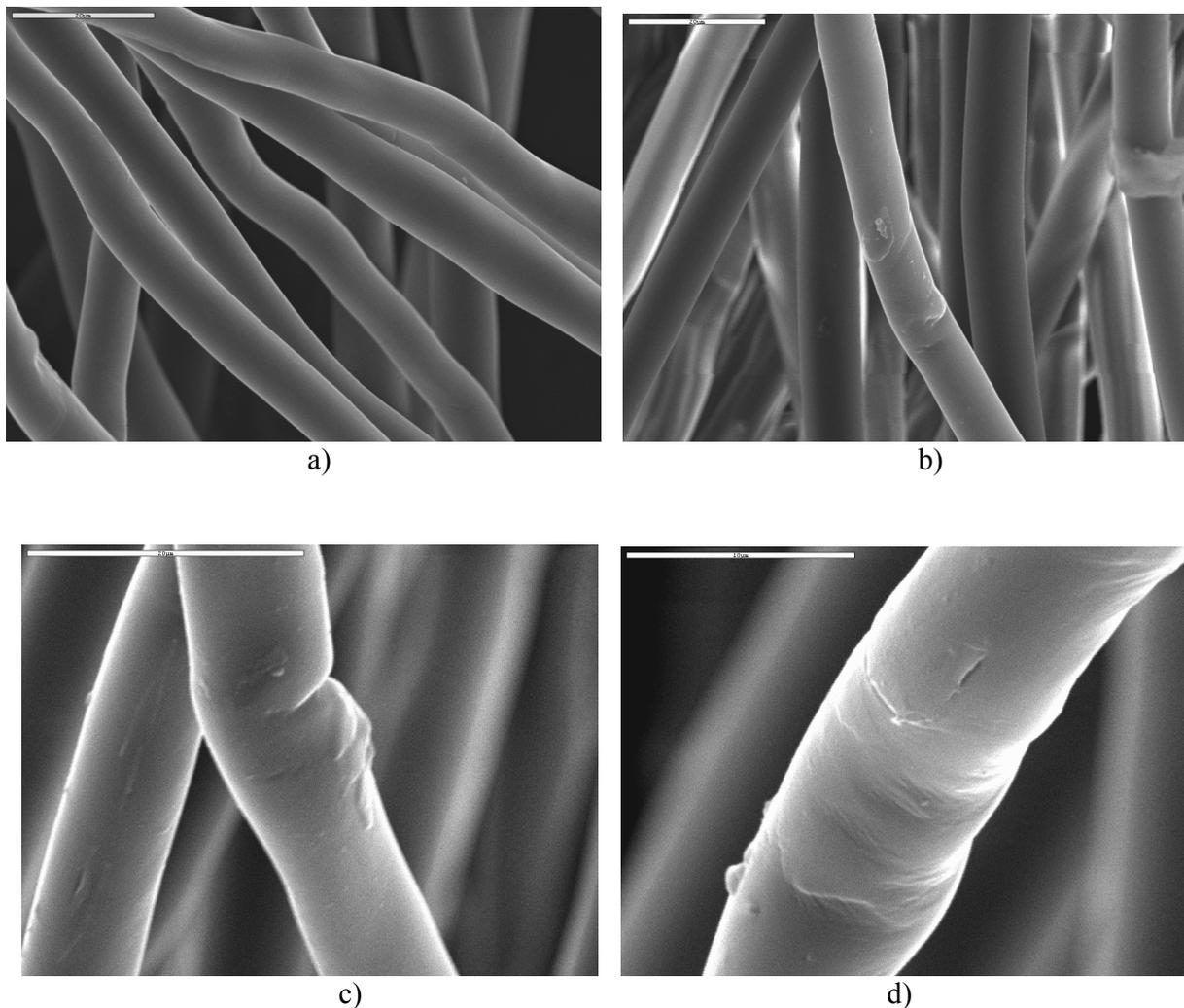
6.3.2.3. Mikroskopska analiza površine oksidisanih vlakana

Izgled površine nemodifikovanih i oksidisanih liocel vlakana je posmatran na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM). Morfološke karakteristike nemodifikovanih (polaznih) i oksidisanih liocel vlakana prikazane su na slikama 6.30. i 6.31.



Slika 6.30. Nemodifikovano liocel vlakno
a) uvećanje 1500x, b) uvećanje 5000x

Na elektron-mikroskopskim snimcima nemodifikovanih liocel vlakana, slika 6.30.a) i b), se uočava glatka površina vlakana sa slabo izraženim reljefom površine i rijetkim poprečnim brazdama i suženjima što je vjerovatno posljedica varijacija parametara proizvodnje ili mehaničkih oštećenja nastalih prije potpunog očvršćavanja vlakana.



Slika 6.31. Oksidisano liocel vlakano

- a) 0,4% KIO_4 , 120 min, uvećanje 1500x, b) 0,4% KIO_4 , 360 min, uvećanje 1500x,
c) 0,4% KIO_4 , 360 min, uvećanje 3000x, d) 0,4% KIO_4 , 360 min, uvećanje 5000x

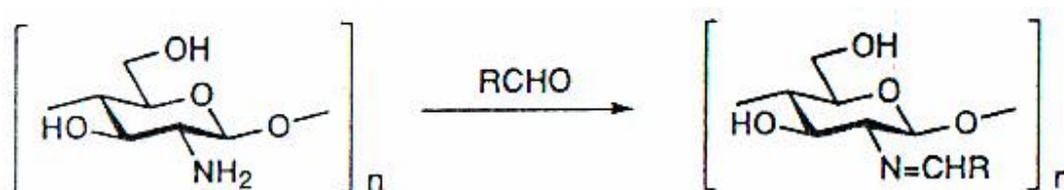
Na SEM snimcima oksidisanog liocel vlakna, slika 6.31., uočavaju se promjene površine u odnosu na nemodifikovano vlakno. Na površini se uočavaju uzdužne i poprečne pukotine i oštećenja koja su nastala kao posljedica djelovanja oksidacionog sredstva na površinu vlakna. Promjene su izraženije kod vlakna modifikovanog u dužem vremenskom intervalu (360 min), slika 6.31.b), c) i d) u odnosu na vlakno modifikovano u toku 120 min, slika 6.31.a), što se može povezati sa većom vrijednosti bakarnog broja, gubitka mase i velikim padom jačine kod vlakana koja su modifikovana u dužem vremenskom intervalu.

Sa slika 6.30. i 6.31. se može zaključiti da se morfološki izgled oksidisanog vlakna jasno razlikuje od nemodifikovanog. Oksidisano vlakno ima izraženiji reljef u odnosu na glatku površinu nemodifikovanog vlakna, što je veoma važno jer pogoduje naslojavanju hitozanom i obazovanju biološki-aktivnog kompozita.

6.3.2.4. Naslojavanje hitozana na oksidisana liocel vlakna

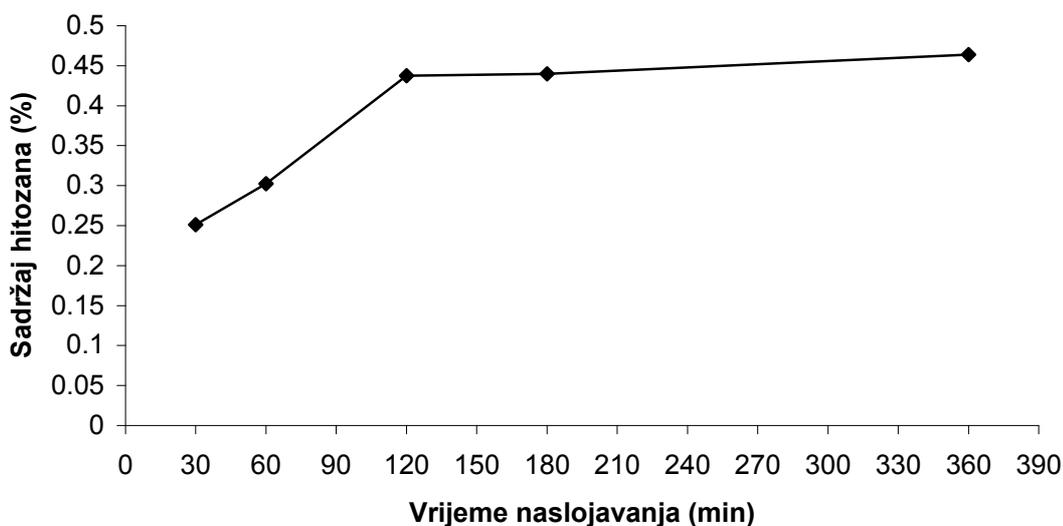
Druga faza dobijanja dvokomponentnih vlakana na bazi celuloze i hitozana, tipa omotač-jezgro, predstavlja naslojavanje hitozana na oksidisana vlakna. Tretiranjem oksidisanih vlakana rastvorom hitozana u sirćetnoj kiselini, slobodna amino grupa hitozana reaguje sa aldehidnom grupom celuloze pri čemu nastaje odgovarajuća Šifova baza. Prema literaturi [5], moguće je postići visoke stepene supstitucije, a čak i stepen supstitucije blizu 1,0 može se postići bez poteškoća.

Uspostavljanjem veze između ove dvije grupe, hitozan se hemijski veže na celulozu čime se dobijaju dvokomponentna vlakna čije jezgro čini celuloza a omotač je od hitozana. Formiranje Šifove baze, odnosno vezivanje amino grupe hitozana sa aldehidnom grupom celuloze može se prikazati šemom 6.4.:



Šema 6.4.

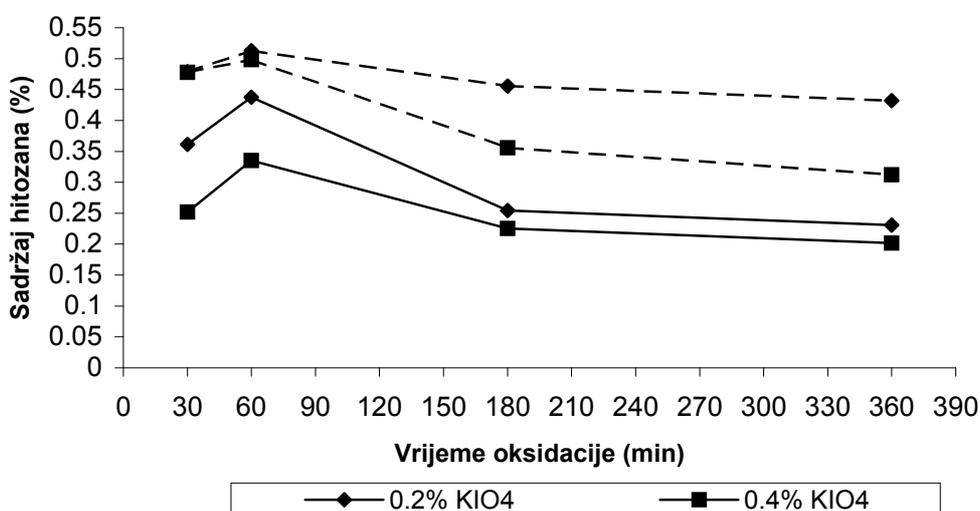
Količina hitozana uvedena u/na hemijski modifikovana (oksidisana) liocel vlakna određena je Kjeldalovom metodom. Na slici 6.32. su prikazani rezultati naslojavanja hitozana na oksidisana liocel vlakna, odnosno zavisnost između sadržaja hitozana u/na dobijenim dvokomponentnim vlaknima i vremena obrade oksidisanih vlakana u rastvoru hitozana za naslojavanje (vrijeme naslojavanja). Za naslojavanje su korištena liocel vlakna koja su prethodno oksidisana sa 0,2% KIO_4 u toku 60 min na sobnoj temperaturi i rastvor hitozana H_1 . Naslojavanje je vršeno na temperaturi 60°C i vremenu 0-360 min.



Slika 6.32. Zavisnost između sadržaja hitozana u/na dvokomponentnim vlaknima i vremena naslojavanja rastvorom hitozana H_1 na temperaturi 60°C

Kao što se može vidjeti na slici 6.32., količina uvedenog hitozana se povećava sa vremenom obrade oksidisanih vlakana u rastvoru hitozana za naslojavanje (vremenom naslojavanja) u toku početnog perioda od 0-120 min. Kada se vrijeme naslojavanja poveća iznad 120 min, sadržaj uvedenog hitozana ostaje skoro konstantan i kreće se oko 0,45% za vlakna oksidisana sa 0,2% KIO_4 u toku 60 min. Na osnovu prethodnih rezultata, za dalji rad je odabrano vrijeme naslojavanja 120 min.

Na slici 6.33. je prikazana zavisnost između sadržaja hitozana u/naslojanim dvokomponentnim vlaknima i vremena oksidacije polaznih celulozних vlakana kalijum-perjodatom. Oksidacija je vršena sa 0,2% KIO_4 i 0,4% KIO_4 na sobnoj temperaturi u vremenu 0-360 min, a naslojavanje sa rastvorima hitozana H_1 i H_2 na temperaturi $60^\circ C$ i vremenu 120 min, koje je prema prethodnim podacima odabrano kao optimalno vrijeme naslojavanja.



Slika 6.33. Zavisnost između sadržaja hitozana (— H_1 , ---- H_2) u/naslojanim dvokomponentnim vlaknima i vremena oksidacije polaznih vlakana sa KIO_4 (uslovi naslojavanja: 120 min, $60^\circ C$)

Sadržaj aldehidnih grupa u oksicelulozi je pokazatelj stepena oksidacije celulozних vlakana oksidisanih sa perjodatom, ali se odražava i na količinu uvedenog hitozana. Kao što se može vidjeti na slici 6.33., sadržaj hitozana u dvokomponentnim vlaknima je veći za vlakna oksidisana sa 0,2% KIO_4 u odnosu na vlakna oksidisana sa 0,4% KIO_4 , i za vlakna naslojavana rastvorom hitozana veće molekulske mase (H_2) u odnosu na vlakna naslojavana rastvorom hitozana manje molekulske mase (H_1). Količina uvedenog hitozana se povećava sa vremenom oksidacije kod kraćih vremena oksidacije, do 60 min. Kod vlakana oksidisanih u vremenu 60 min utvrđena je najveća količina uvedenog hitozana za sve ispitivane uzorke. Maksimalna količina vezanog hitozana iznosila je 0,51% u odnosu na masu vlakana i utvrđena je za uzorak oksidisan 0,2% KIO_4 u vremenu 60 min i naslojen hitozanom H_2 . Produženjem vremena oksidacije preko 60 min, količina uvedenog hitozana se smanjuje i nakon 180 min poprima skoro konstantnu vrijednost.

S obzirom da se sa povećanjem vremena oksidacije povećava i stepen oksidacije celulozних vlakana kao i sadržaj aldehidnih grupa, za očekivati je da se povećava i količina vezanog hitozana. Međutim, količina hitozana vezanog na oksidisana celulozna vlakna se povećava za vlakna oksidisana u vremenu 0-60 min a nakon tog vremena smanjuje, bez obzira što je utvrđeno da se stepen oksidacije, odnosno bakrov broj i sadržaj aldehidnih grupa i dalje povećava. Ovaj fenomen se može objasniti sa stanovišta razlike u načinu odvijanja reakcije oksidacije i formiranja Šifove baze u celulozi [22, 276]. U toku oksidacije mali joni perjodata su

sposobni da uđu u unutrašnjost celuloznog vlakna, tako da glukoze jedinice u unutrašnjosti kao i na površini celuloznog vlakna mogu biti oksidisane. S druge strane, velike molekule hitozana ne mogu da uđu u unutrašnjost vlakna i nemaju pristup aldehydним grupama formiranim u malim porama vlakna. Osim toga, pojedinačne molekule hitozana mogu reagovati sa više aldehydних grupa. Sve to utiče na ograničenje količine vezanog hitozana bez obzira na slobodne aldehydne grupe koje su sposobne za reakciju.

6.3.2.5. Fiziko-mehanička svojstva hitozanom naslojenih liocel vlakana

Hitozan naslojen na oksidisana liocel vlakana ima značajan uticaj na fiziko-mehanička svojstva dvokomponentnih vlakana. Sa aspekta opipa kao veoma važnog svojstva kada su u pitanju tekstilni materijali, dvokomponentna polisaharidna vlakna su na dodir čvršća od polaznih i oksidisanih vlakana i slijepljena što se može djelimično pripisati uslovima njihovog sušenja u masi. Dodatno imajući u vidu da su ova vlakna bila veoma kruta i krta bilo je veoma teško odrediti njihovu jačinu. Pri određivanju jačine, vlakna su se kidala u toku samog postavljanja u kleme dinamometra. Uprkos navedenim problemima izmjerena je prekidna jačina i prekidno izduženje za vlakna oksidisana 0,2% KIO₄ u vremenu 30 i 180 minuta, kao i za vlakna oksidisana 0,4% KIO₄ u vremenu 60 minuta. Radi lakšeg poređenja, u tabeli 6.14. su prikazani izmjereni rezultati prekidnih svojstava vlakana koja su samo oksidisana i vlakana na koja je nakon oksidacije naslojen hitozan (dvokomponentnih vlakana).

Tabela 6.14. Prekidna jačina i prekidno izduženje oksidisanih i dvokomponentnih vlakana

Koncentracija KIO ₄ (%)	Vrijeme oksidacije (min)	Naslojeni hitozan	Prekidna jačina (cN/tex)	CV* (%)	Prekidno izduženje (%)	CV* (%)
0,2% KIO ₄	30	--	20,02	15,82	8,90	13,19
		H ₂	23,24	11,94	10,15	9,01
	180	--	3,96	16,61	8,55	14,18
		H ₂	19,70	11,65	8,70	11,56
0,4% KIO ₄	60	--	20,10	9,68	8,35	6,94
		H ₂	19,86	16,31	8,70	12,47

*CV - koeficijent varijacije

U poređenju sa vlaknima koja su oksidisana 0,2% KIO₄ u toku 30 min, čija prekidna jačina iznosi 20,02 cN/tex, za ista vlakna naslojena hitozanom izmjerena je prekidna jačina 23,24 cN/tex. Isto važi i za vlakna koja su oksidisana 0,2% KIO₄ u toku 180 min, čija jačina se naslojavanjem hitozana povećava sa 3,96 na 19,70 cN/tex. Kod vlakna oksidisanih 0,4% KIO₄ u toku 60 min, uočava se neznatna promjena jačine. Prekidna jačina vlakna koja su modifikovana 0,4% KIO₄ u toku 60 min i naslojena hitozanom, vrlo je bliska prekidnoj jačini vlakana modifikovanih 0,2% KIO₄ u toku 180 min i naslojenih hitozanom. To znači da se za dobijanje vlakana ove jačine može koristiti ili blaža koncentracija oksidacionog sredstva u toku dužeg vremena ili jača koncentracija oksidacionog sredstva u toku kraćeg vremena.

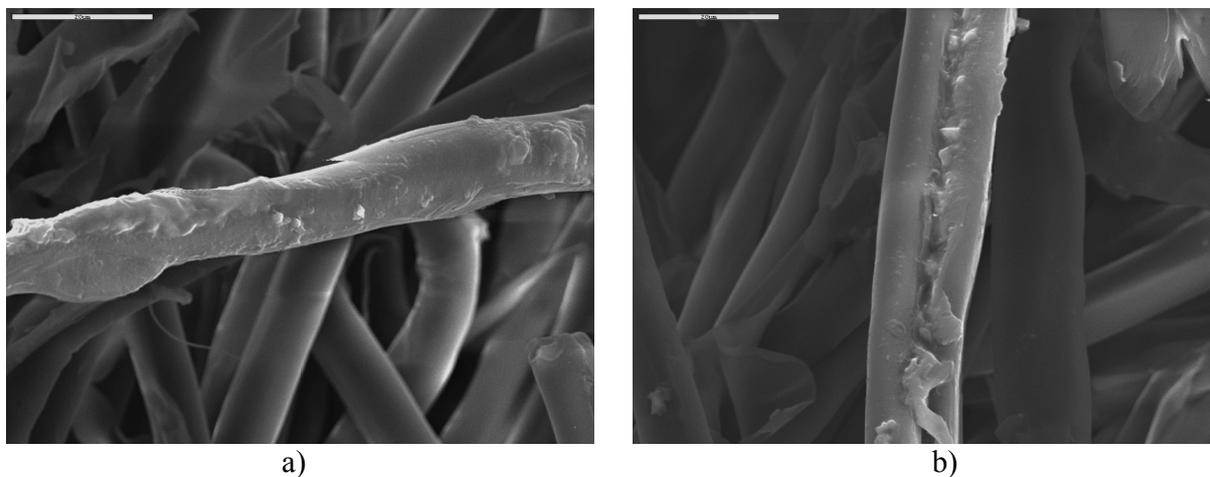
Iz rezultata prikazanih u tabeli 6.14. se vidi, da se naslojavanje hitozana odražava na blago povećanje prekidnog izduženje dvokomponentnih vlakana u odnosu na samo oksidisana vlakna. Prekidna jačina i izduženje dvokomponentnih vlakana su povećani u odnosu na liocel vlakna koja su samo oksidisana, ali su nešto lošija u odnosu na prekidnu jačinu (27,32 cN/tex) i izduženje (11,60%) polaznih liocel vlakana. Razlog za poboljšanje prekidnih svojstava dvokomponentnih vlakana u odnosu na oksidisana je što hitozan djeluje kao vezivno sredstvo koje spaja fibrile sa "tijelom" vlakna ali i popunjava pukotine na površini vlakna koje su nastale oksidacijom i time poboljšava mehanička svojstva vlakana. To se može vidjeti i na SEM snimcima površine

oksidisanih i hitozanom H_1 naslojenih vlakana, slika 6.34. Površina oksidisanog vlakna je izbrazdana i mjestimično oštećena zbog djelovanja oksidacionog sredstva (slika 6.31.), dok je površina liocel vlakna naslojenog hitozanom prilično ravnomjerna. To upućuje na zaključak da je površina dvokomponentnog vlakna prekrivena odnosno "zalivena" slojem hitozana, pri čemu se na površini mogu primijetiti sitna zrnaca, koja predstavljaju nakupine ili aglomerate hitozana (slika 6.34.).

6.3.2.6. Mikrostruktura hitozanom naslojenih liocel vlakana

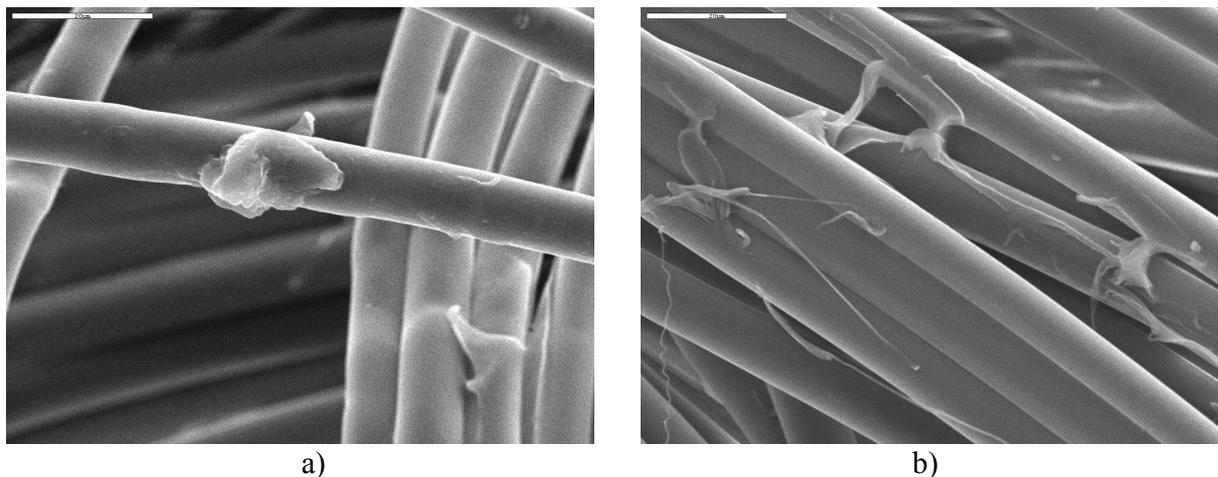
Mikrostruktura dvokomponentnih vlakana dobijenih naslojavanjem hitozana na oksidisana liocel vlakna okarakterisana je elektronskom i svjetlosnom mikroskopijom. Snimci podužnog izgleda oksidisanih i hitozanom naslojenih vlakana snimljeni na elektronskom mikroskopu prikazani su na slikama 6.34.-6.36., a snimci podužnog izgleda i poprečnog presjeka snimljeni pomoću svjetlosnog mikroskopa prikazani su na slikama 6.37.-6.42.

Na površini oksidisanog i hitozanom H_1 naslojenog vlakna uočava se sloj hitozana, što pokazuje slika 6.34.a). Na površini naslojenih vlakana se može primijetiti i mnogo sitnih zrnaca, koja predstavljaju nakupine ili aglomerate hitozana. Na slici 6.34.b) se vide dva međusobno slijepljena vlakna, što potvrđuje djelovanje hitozana kao vezivnog sredstva koje dovodi do međusobnog sljepljivanja vlakana kada se suše u masi. Pored toga, kao što je prethodno rečeno, hitozan spaja fibrile sa "tijelom" vlakna i "zaliva" pukotine i oštećenja nastala na vlaknu usljed oksidacije, čime poboljšava njihova mehanička svojstva. To su potvrdili i rezultati mjerenja prekidnih svojstava.



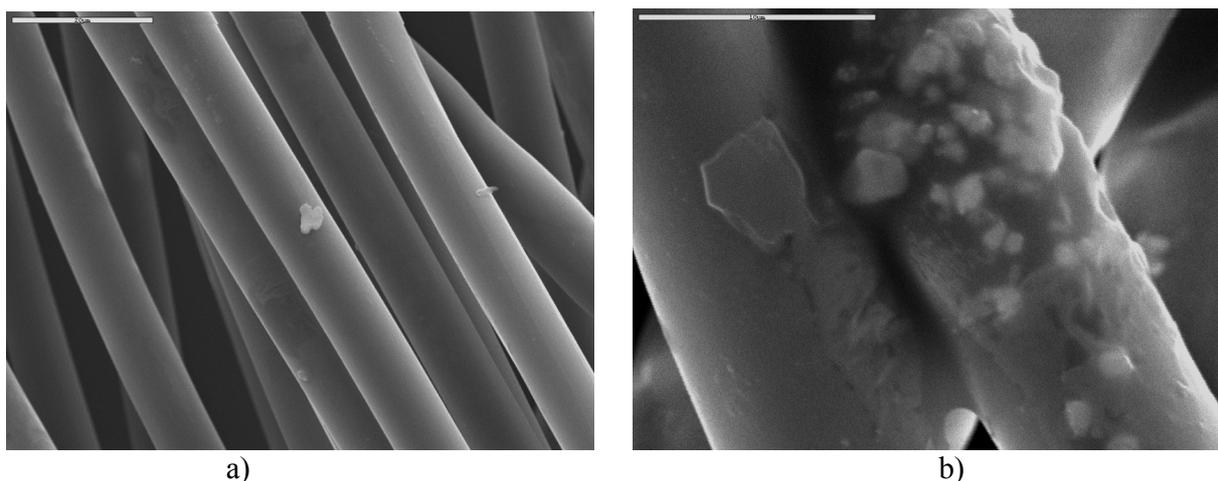
Slika 6.34. Liocel vlakno oksidisano sa 0,4% KIO_4 , 60 min i naslojeno hitozanom H_1
a) uvećanje 1500x, b) uvećanje 1500x

Na slici 6.35., koja prikazuje neoksidisano liocel vlakno naslojeno hitozanom, vide se mjestimični aglomerati hitozana koji su neravnomjerno raspoređeni. To govori o tome, da kod naslojavanja neoksidisanih vlakana ne dolazi (ili je to u vrlo malom stepenu) do hemijske veze između hitozana i vlakna, već se on mjestimično taloži na površini vlakna, što ima za posljedicu da se vrlo lako fizički (dodirom, trenjem i sl.) a posebno pranjem uklanja sa površine.



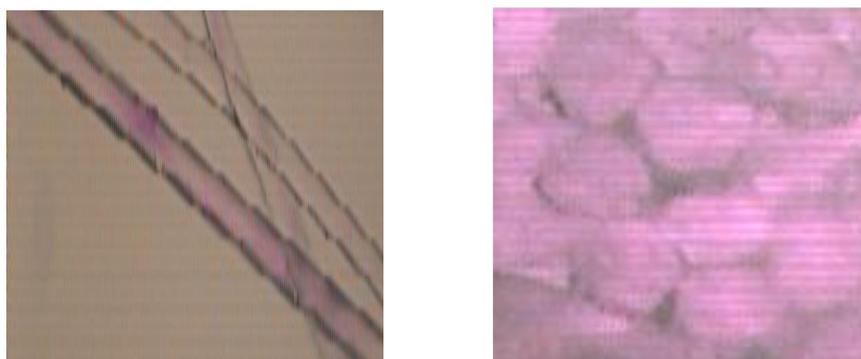
Slika 6.35. Neoksidisano liocel vlakno nasloženo hitozanom H_2
 a) uvećanje 1500x, b) uvećanje 1500x

Na slici 6.36. je prikazano liocel vlakno oksidisano sa 0,4% KIO_4 , 120 min i nasloženo hitozanom H_2 . Kada se vlakno posmatra pod uvećanjem 1500x (slika 6.36.a)), površina vlakna je relativno glatka i ravna sa ponekom krupnijom česticom hitozana, međutim pod uvećanjem 5000x (slika 6.36.b)) na površini se vide mnogobrojne sitne nakupine hitozana. Ako se uporedi površina oksidisanog liocel vlakna nasložena hitozanom (slika 6.36.a)) sa površinom neoksidisanog i hitozanom naslojenog vlakna (slika 6.35.a)) koje su snimljene pod istim uvećanjem 1500x, aglomerati hitozana su mnogo manje izraženi na površini prethodno oksidisanog vlakna. Može se pretpostaviti da je velika količina sorbovanog hitozana deponovana u unutrašnjosti, tj. u pukotinama i porama koje su nastale u toku oksidacije vlakna. Na taj načini se nastala oštećenja popunjavaju hitozanom zbog čega površina vlakna izgleda glatka, a poboljšavaju se i mehanička svojstva vlakana.

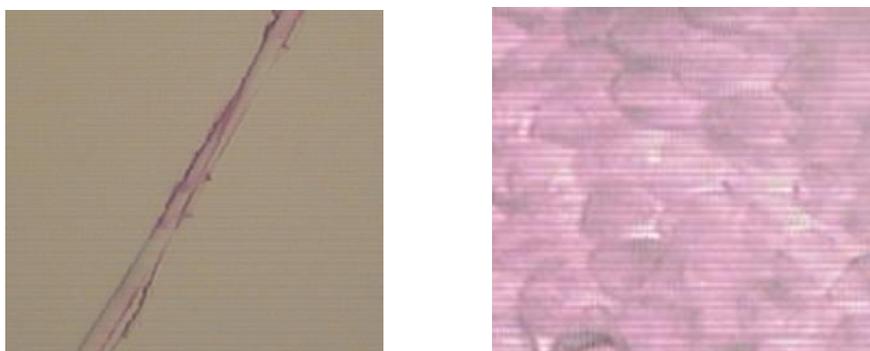


Slika 6.36. Liocel vlakno oksidisano sa 0,4% KIO_4 , 120 min i nasloženo hitozanom H_2
 a) uvećanje 1500x, b) uvećanje 5000x

Na slikama 6.37.-6.42. je prikazan podužni izgled i poprečni presjek dvokomponentnih vlakana, dobijenih naslojavanjem polaznih i oksidisanih liocel vlakana hitozanom različitih molekularskih masa (H_1 i H_2), kao i referentnih liocel i hitozanskih vlakana.



Slika 6.37. Podužni izgled i poprečni presjek neoksidisanih liocel vlakana naslojenih hitozanom manje molekulske mase - H₁



Slika 6.38. Podužni izgled i poprečni presjek neoksidisanih liocel vlakana naslojenih hitozanom veće molekulske mase - H₂

Posmatranjem podužnog izgleda liocel vlakana koja nisu prethodno modifikovana oksidacionim sredstvom i koja su naslojena hitozanom manje molekulske mase i manje viskoznosti-H₁, slika 6.37., vidi se da boja Azogeranin nije ravnomjerno raspoređena po cijeloj površini vlakna. Dijelovi vlakna na kojima se nalazi hitozan, bojili su se u crveno, a dijelovi vlakana na kojima nije bilo hitozana ostali su nebojeni. Poređenjem vlakana sa slike 6.37. sa vlaknima sa slike 6.38. koja takođe nisu prethodno modifikovana oksidacionim sredstvom i na koja je nanesen hitozan veće molekulske mase i veće viskoznosti-H₂, vidi se da su vlakna bojena hitozanom H₂ slabije obojena. Pretpostavlja se da je ovakva pojava posljedica činjenice da se hitozan veće molekulske mase i viskoznosti teže apsorbuje i više je sklon mjestimičnoj aglomeraciji.



Slika 6.39. Podužni izgled i poprečni presjek liocel vlakana modifikovanih sa 0,2% KIO₄, 30 min i naslojenih hitozanom H₁



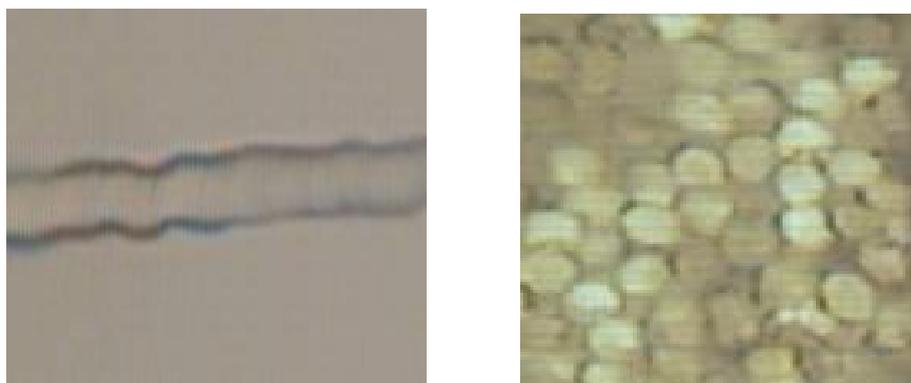
Slika 6.40. Podužni izgled i poprečni presjek liocel vlakana modificiranih sa 0,4% KIO_4 , 60 min i naslojenih hitozanom H_2

Na slikama 6.39. i 6.40. prikazani su podužni izgled i poprečni presjek oksidiranih dvokomponentnih vlakana. Kod vlakana koja su prvo modificirana sa 0,2% i 0,4% KIO_4 a zatim naslojena hitozanom, primjećujemo da je došlo do ravnomjernije obojenosti u poređenju sa vlaknima koja nisu prethodno modificirana.

Sa slika koje prikazuju podužni izgled, može se vidjeti da su vlakna ravnomerno obojena cijelom dužinom. Na poprečnom presjeku se uočava da je omotač bolje obojen u odnosu na unutrašnjost vlakana, tako da slike poprečnog presjeka podsjećaju na prsten. Pošto se radi o vlaknima tipa omotač-jezgro kod kojih unutrašnjost (jezgro) čini celuloza, a spoljašnji dio (omotač) je hitozan, dobra obojenost hitozanskog omotača posljedica je velikog afiniteta upotrijebljene boje Azogermanin prema NH_2 grupama prisutnim u hitozanu. Posljedica toga je pojava prstena na poprečnom presjeku vlakna.



Slika 6.41. Podužni izgled i poprečni presjek hitozanskih vlakana bojenih bojom Azogermanin C.I. 18050



Slika 6.42. Podužni izgled i poprečni presjek liocel vlakana bojenih bojom Azogermanin C.I. 18050

Na slikama 6.41. i 6.42. su prikazani snimci hitozanskih i liocel vlakana bojenih bojom Azogeranin sa kojih se jasno vidi razlika u intenzitetu obojenosti ove dvije vrste vlakana.

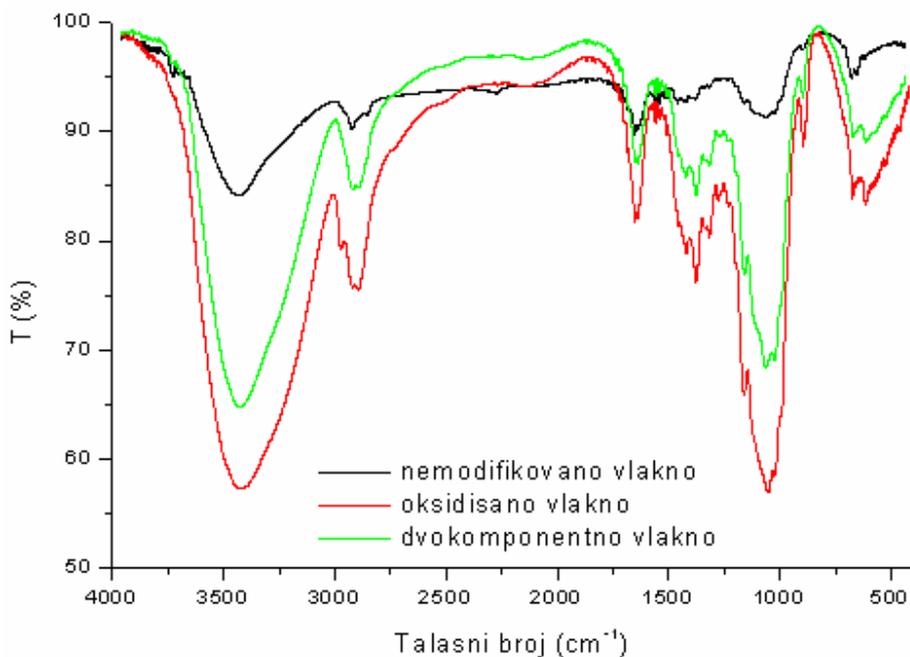
Na slici 6.41. je prikazan podužni izgled i poprečni presjek hitozanskih vlakana, na kojoj se lako uočava da su ova vlakna potpuno i intenzivno obojena upotrijebljenom bojom jer, kao što je prethodno navedeno, boja Azogeranin ima veliki afinitet prema NH_2 grupama koje su prisutne u hitozanu.

Podužni izgled i poprečni presek liocel vlakana, prikazan na slici 6.42., pokazuje da liocel vlakna koja imaju finiju strukturu od vlakana hitozana, uopšte nisu obojena bojom Azogeranin.

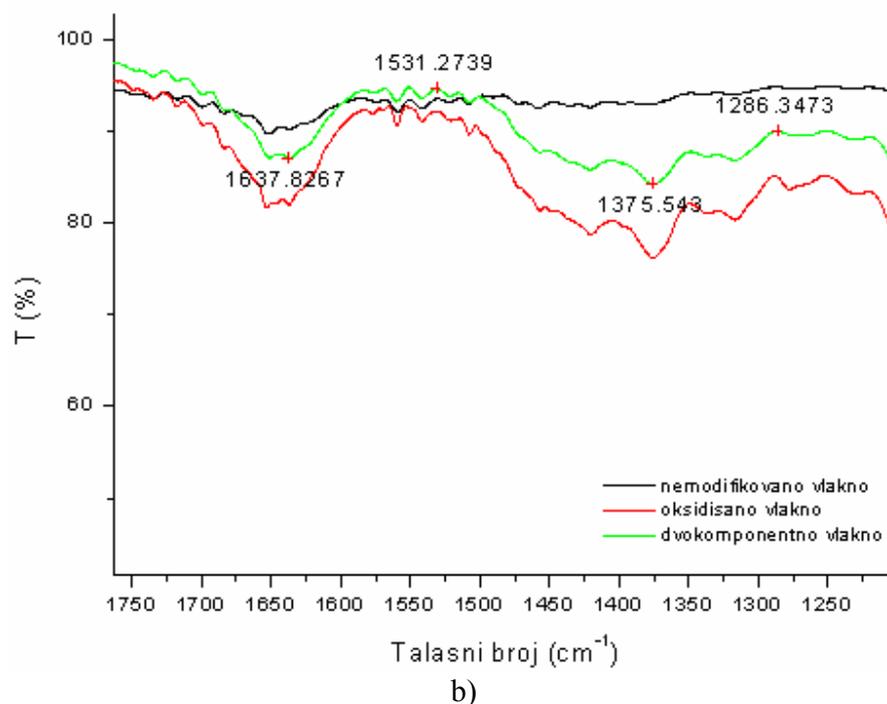
6.3.2.7. Rezultati IR i XPS analize oksidisanih i hitozanom naslojenih liocel vlakana

Rezultati IR analize. Strukturne promjene koje se javljaju u toku dobijanja dvokomponentnih vlakana mogu se kvalitativno pratiti pomoću IR spektara.

Na slici 6.43. su prikazani uporedni IR spektri nemodifikovanog (polaznog), oksidisanog i oksidisanog a zatim hitozanom H_2 naslojenog liocel vlakna (dvokomponentno vlakno). Promjene koje bi mogle da ukazuju na vezivanje hitozana na oksidisana liocel vlakna pojavljuju se u području oko $1520\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$, što može jasnije da se vidi na slici 6.43.b). Intenzitet trake oko 1637 cm^{-1} se kod dvokomponentnih vlakana smanjuje u odnosu na oksidisana vlakna što ide u prilog vezivanju hitozana na vlakna. U radu [264] se navodi da intenzitet trake u području $1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ označava $\text{C}=\text{O}$ rastezanja a intenzitet trake u području $1540\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ prisustvo NH veze.



a)

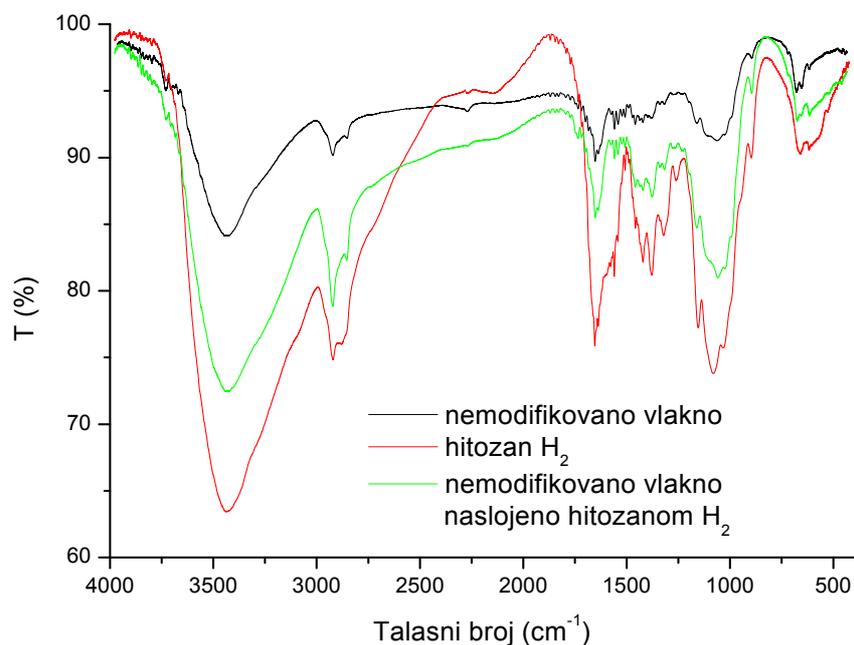


Slika 6.43. IR spektri nemodifikovanog, oksidisanog (0,4% KIO₄, 360min) i oksidisanog liocel vlakana naslojenog hitozanom H₂
 a) cjelokupni spektar, b) karakteristično područje spektra

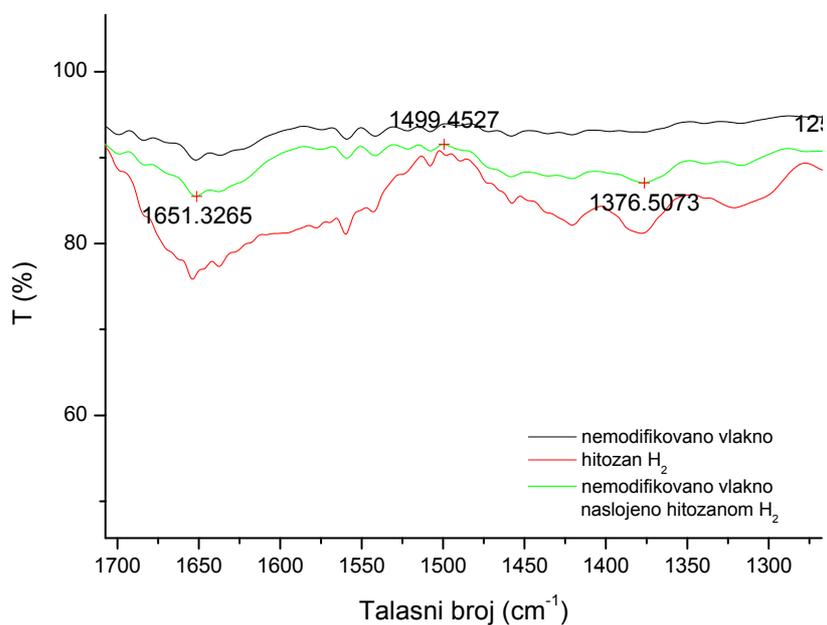
Pik oko 1640 cm⁻¹ na spektru dvokomponentnog vlakna mogao bi takođe da ukazuje na vezivanje hitozana kao što je slučaj i u radu [24], u kome se navodi da povećanje intenziteta trake na 1652,07 cm⁻¹ i 1645,12 cm⁻¹ ukazuje da se količina vezanog hitozana na pamučnu tkaninu povećava. U istom radu se navodi da se na osnovu intenziteta trake na 1682,57 cm⁻¹ takođe može pretpostaviti postojanje dvostruke C=N veze. Upravo u području navedenih talasnih brojeva se uočavaju i određene promjene na spektru uzorka dvokomponentnog vlakna prikazanog na slici 6.43.

Pored toga u literaturi [22] se navodi da se nakon tretmana oksidisanе celuloze sa hitozanom, karakterističan pik na apsorpcionoj traci pomjera prema 1716 cm⁻¹ što karakteriše C=N dvostruku vezu, a to ukazuje da je formirana Šifova baza reakcijom između aldehidne grupe oksidisanе celuloze i amino grupe hitozana. U drugom radu [21] se navodi da se nakon tretmana oksidisanе celuloze sa hitozanom na IR spektru pojavljuje apsorpciona traka oko 1628 cm⁻¹ koja je karakteristična za amino grupe.

Na slici 6.44. su uporedno prikazani IR spektri nemodifikovanog liocel vlakna, hitozana H₂ i nemodifikovanog liocel vlakna naslojenog hitozanom H₂. Sa slike se može uočiti da je spektar nemodifikovanog vlakna naslojenog hitozanom u području 1400-1700 cm⁻¹ smješten između spektara nemodifikovanog vlakna i čistog hitozana. Promjene u ovom području govore o vezivanju hitozana i u ovom slučaju bi se moglo reći da je uglavnom došlo do fizičkog vezivanja hitozana na nemodifikovano vlakno koje nema funkcionalnih grupa (ili ih ima malo) na koje bi se hitozan hemijski vezao.



a)

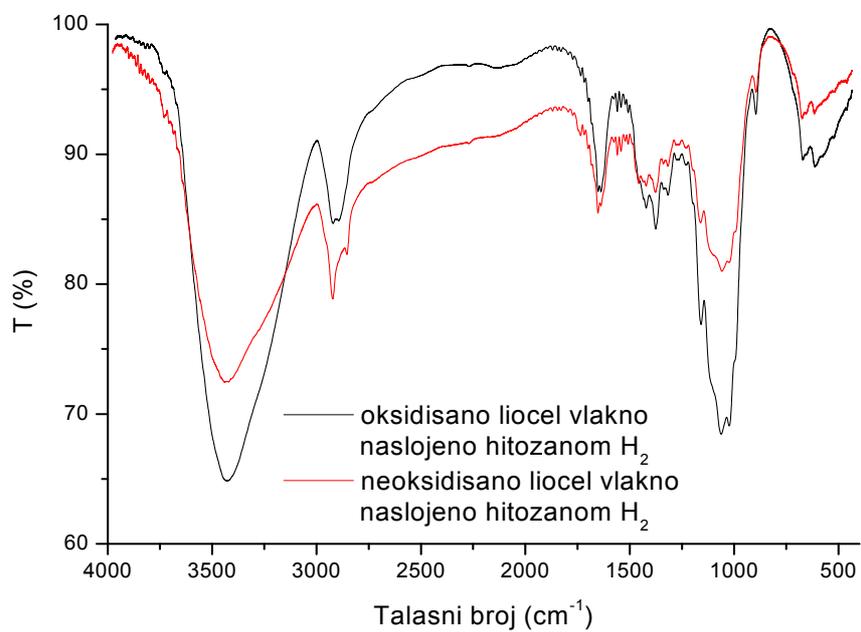


b)

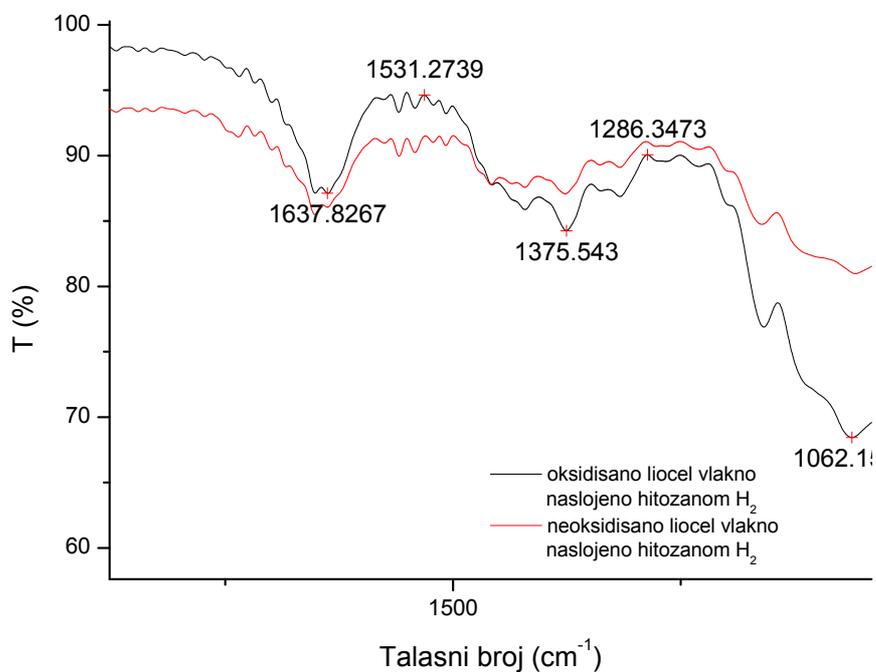
Slika 6.44. IR spektri nemodifikovanog liocel vlakna, hitozana H₂ i nemodifikovanog liocel vlakna naslojenog hitozanom H₂
 a) cjelokupni spektar, b) karakteristično područje spektra

Međusobni položaj spektara za oksidisanu i neoksidisanu vlakna, koja su naslojena hitozanom prikazan je na slici 6.45. Na osnovu dosadašnjih razmatranja može se zaključiti da kod oksidisanog vlakna dolazi do hemijskog vezivanja hitozana dok je kod neoksidisanog vlakna

došlo do fizičke veze i stvaranja aglomerata na površini. Sličan zaključak se mogao izvesti i na osnovu slika sa elektronskog mikroskopa.



a)

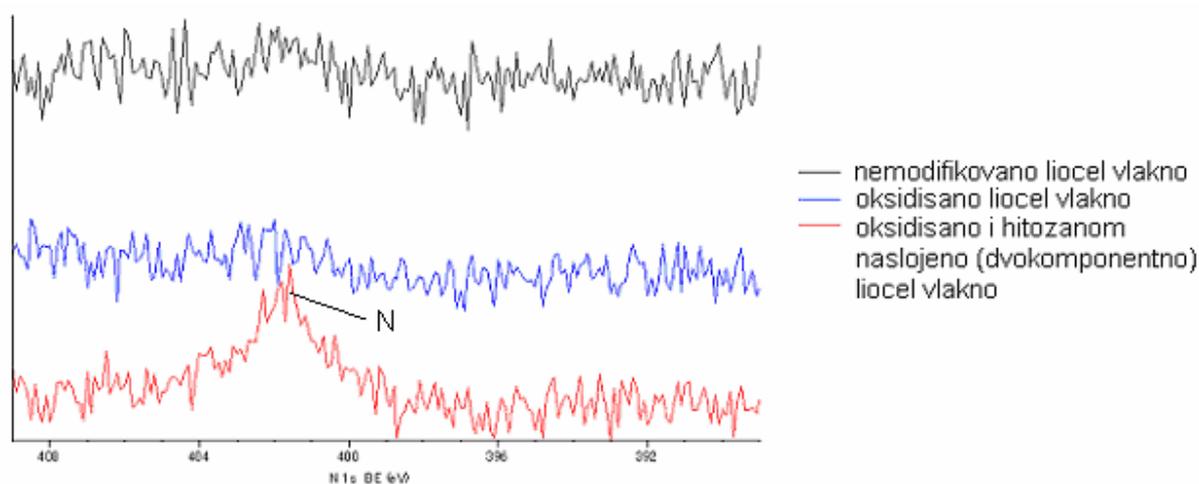


b)

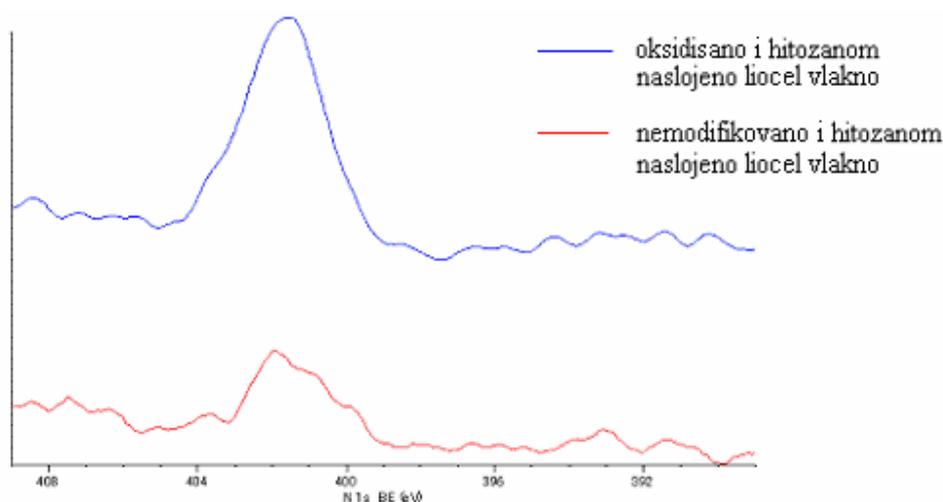
Slika 6.45. IR spektri oksidisanog i neoksidisanog liocel vlakna naslojenih hitozanom H_2
a) cjelokupni spektar, b) karakteristično područje spektra

Rezultati XPS analize. Kao što je već ranije rečeno, korištenjem XPS analize dobijaju se još precizniji podaci u odnosu na infracrvenu spektroskopiju (IR). XPS analiza je korištena za određivanje prisustva hemijskih elemenata i funkcionalnih formi atoma na površini ispitivanih uzoraka: nemodifikovanog liocel vlakna, oksidisanog liocel vlakna i dvokomponentnog odnosno oksidisanog i hitozanom naslojenog liocel vlakna. Obrada spektara je urađena na isti način kao i za vlakna konoplje (poglavlje 6.1.1.1.). Na širokim XPS spektrima se uočava da ispitivani uzorci vlakana pokazuju slične spektre na kojima se kao glavni ističu pikovi na približno 285 eV za ugljenik i 533 eV za kiseonik, što je karakteristično za celulozne uzorke. Intenzitet ovih pikova se mijenja zavisno od primijenjenog tretmana.

Slika 6.46.a) daje podatke o prisustvu azota u ispitivanim uzorcima polaznog, oksidisanog, kao i oksidisanog i hitozanom naslojenog liocela, a slika 6.46.b) prikazuje poređenje intenziteta pika koji označava prisustvo azota kod uzorka nemodifikovanog i hitozanom naslojenog liocel vlakna i uzorka oksidisanog i hitozanom naslojenog liocel vlakna.



a)



b)

Slika 6.46. XPS spektri u području karakterističnom za pojavu azota (N)

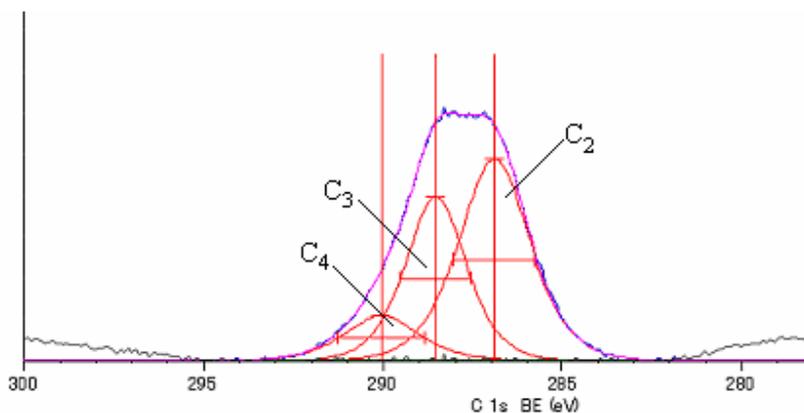
a) nemodifikovanog, oksidisanog i dvokomponentnog vlakna

b) poređenje pika za azot (N) za oksidisana i nemodifikovana vlakna naslojena hitozanom

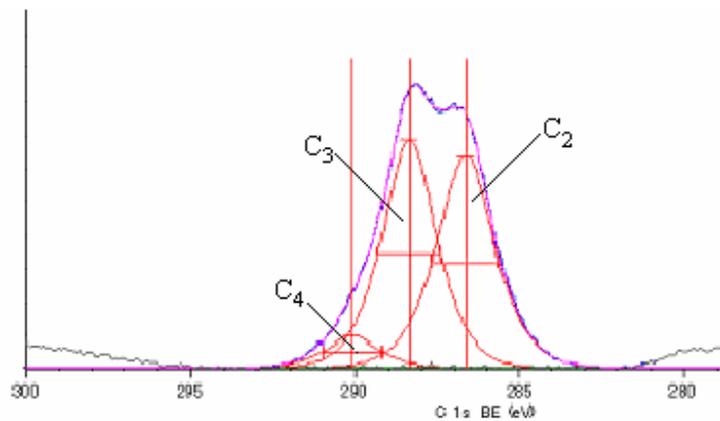
Spektri prikazani na slici 6.46.a) daju vrlo jasan podatak o prisustvu azota u ispitivanim uzorcima. Sa slike se vidi da spektar dvokomponentnog vlakna ima izražen pik oko 402,2 eV koji označava prisustvo azota (N), dok se kod nemodifikovanog i oksidisanog liocel vlakna ne uočava jasan pik za azot. Budući da je hitozan jedini značajan izvor azota u kompozitu celuloza-hitozan to je očigledan dokaz da se hitozan uspješno vezao na celulozna vlakna.

Poređenjem pikova za azot kod vlakana koja su naslojena hitozanom (slika 6.46.b)), uočava se da je pik mnogo izraženiji kod prethodno oksidisanih vlakana, što govori da ovo vlakno sadrži veću količinu azota a time i hitozana u odnosu na nemodifikovano vlakno naslojeno hitozanom. Pored toga što je pik za nemodifikovana vlakna naslojena hitozanom slabiji, on se i po obliku razlikuje u odnosu na pik za prethodno oksidisana vlakna naslojena hitozanom. To bi moglo da ukazuje na različito hemijsko vezivanje ili stanje u kome se azot nalazi. Ipak, hitozan se u određenoj mjeri vezao i na nemodifikovano vlakno što se može objasniti popriličnim sadržajem aldehidnih, odnosno karboksilnih grupa i kod nemodifikovanog vlakna (tabela 6.15.), vjerovatno kao posljedica hemijskih procesa u toku dobijanja celuloze i pripreme rastvora za ispređanje vlakana. Ove grupe očito utiču na hemisorpciju hitozana. U svakom slučaju, prethodno oksidisana vlakna sadrže veću količinu hemijski vezanog azota u odnosu na nemodifikovana.

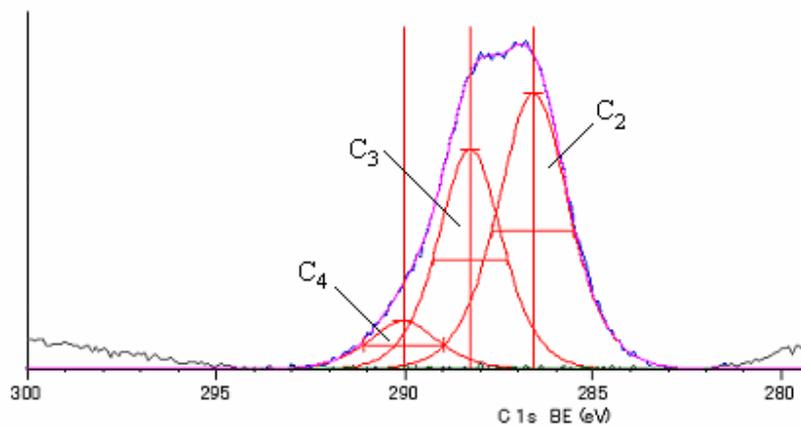
Na slici 6.47.a), b) i c) je prikazan razdvojeni C pik za ispitivane uzorke odnosno relativni udio različitih atoma ugljenika, zavisno od vrste veze sa drugim atomima, u zajedničkom piknu za ugljenik. Veoma je bitno naglasiti da se ovdje radi o relativnim odnosima. Pik koji se odnosi na ugljenik obuhvata četiri komponente (prema vrsti veze sa drugim atomima), označene sa C₁ (C-C i C-H_x), C₂ (C-O, C-O-C), C₃ (C=O, O-C-O) i C₄ (O-C=O), koje imaju zajednički doprinos u pojavi ovog pika. Pik C₁, na 285 eV, nije se mogao detektovati na korištenom uređaju, što je već objašnjeno u poglavlju 6.1.1.1. Pik C₂ se pojavljuje oko 286,7 eV karakterišući prisustvo C-O i C-O-C veza što je u saglasnosti sa literaturnim podacima za XPS celuloznih uzoraka [257, 260]. Pik na 286,7 eV je uvijek dominantan pik u različitim celuloznim uzorcima, bilo da se radi o neprečišćenim, prečišćenim, oksidisanim, corona-tretiranim uzorcima, itd. Pik C₃ koji se pojavljuje oko 288,4 eV i pik C₄ oko 290 eV su jasno izraženi i u literaturi se navodi da oni potiču od oksidisanog ugljika, većinom sa dvostrukom vezom sa kiseonikom (najčešće C=O oko 288eV) i trostrukom vezom (O-C=O oko 290eV). Kod uzorka nemodifikovanih liocel vlakana (slika 6.47.a)) najizraženiji je pik C₂, nakon oksidacije (slika 6.47.b)) izražen je pik C₃ koji označava prisustvo oksidisanog ugljika sa dvostrukom vezom sa kiseonikom a nakon naslojavanja hitozana na oksidisana vlakna (slika 6.47.c)) ponovo dolazi do izražaja pik C₂.



a)



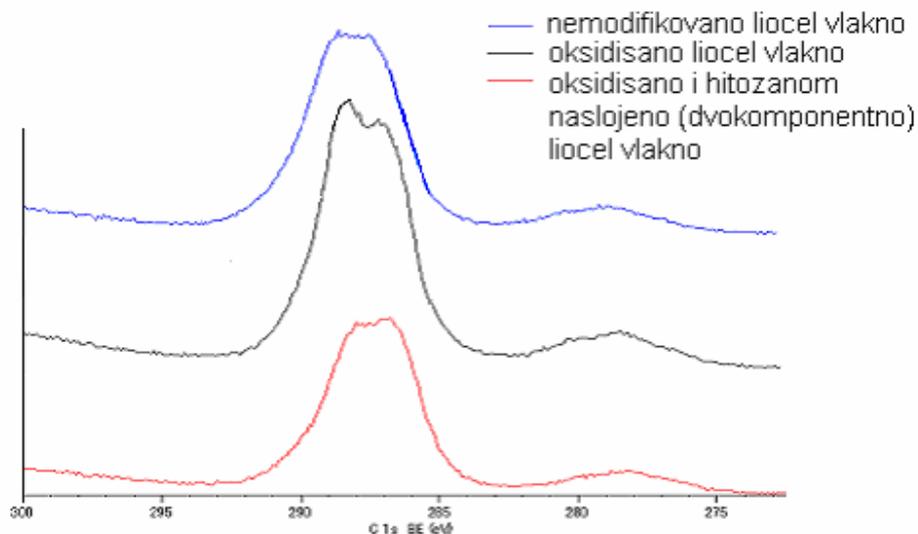
b)



c)

Slika 6.47. Razdvajanje C pika u XPS spektrima ispitivanih uzoraka
 a) nemodifikovano liocel vlakno, b) oksidovano liocel vlakno
 c) oksidovano i hitozanom naslojeno (dvokomponentno) liocel vlakno

Spektri na slici 6.48. pokazuju relativni odnos C pikova normalizovan pomoću programa SpecSurf.



Slika 6.48. Poređenje pika za ugljenik (C) u XPS spektrima ispitivanih uzoraka

Sa slike 6.48. se može uočiti kako se C pik kod oksidisanog uzorka vlakana pomjerio prema višim energijama vezivanja, grubo rečeno u područje energije veze 288-290 eV. U ovom području, kod oksidisanih liocel vlakana dolazi do izražaja pik za oksidisane strukture koji potiče prvenstveno od C=O veza u adehidnim grupama. Nakon naslojavanja oksidisanih vlakana hitozanom, intenzitet pika u ovom području se smanjuje.

U tabeli 6.15. su objedinjeni podaci XPS analize za ispitivane uzorke. Prikazan je procentualni udio (relativne koncentracije) ugljenika i kiseonika i njihov omjer na površini ispitivanih vlakana, kao i procentualni udio pojedinih atoma ugljenika zavisno od vrste veze ugljenika sa kiseonikom (jednostruka, dvostruka ili trostruka). Omjer O/C je izračunat na osnovu površine ispod pika koji karakteriše određeni element. Procentualni podaci za razdvojene pikove odgovaraju omjerima površina ispod pikova, odnosno procentualnim udjelima odgovarajućih vrsta veza koje uspostavlja taj atoma sa susjednim.

Tabela 6.15. Omjeri O/C i doprinosi različito vezanih ugljenika u zajedničkom C piku za ispitivana liocel vlakna dobijeni XPS analizom

Uzorak*	C (%)	O (%)	O/C	C ₁ (C-C, C-H _x)		C ₂ (C-O, C-O-C)		C ₃ (C=O, O-C-O)		C ₄ (O-C=O)	
				eV	%	eV	%	eV	%	eV	%
1	72,9	27,1	0,37	-	-	286,7	52,2	288,4	35,9	290,1	11,9
2	77,7	22,3	0,29	-	-	286,9	46,9	288,5	46,6	290,1	6,5
3	73,4	26,6	0,36	-	-	286,6	53,3	288,3	37,8	290,0	8,9

*Oznake uzoraka: 1-nemodifikovano liocel vlakno

2-oksidisano liocel vlakno

3-oksidisano i hitozanom naslojeno (dvokomponentno) liocel vlakno

Podaci u tabeli 6.15. pokazuju da se nakon oksidacije liocel vlakana omjer O/C smanjuje, odnosno kod uzorka 2 se sadržaj ugljenika (77,7%) povećava u odnosu na uzorak 1 (72,9%). To bi se moglo povezati sa kidanjem veze između C atoma na poziciji 2 i 3 u glukoznoj jedinici i otvaranjem prstena, čime C atomi postaju više izloženi i osjetljiviji na djelovanje fotona prilikom XPS analize. Nakon naslojavanja oksidisanih vlakana hitozanom (uzorak 3), omjer O/C se ponovo približava vrijednosti za nemodifikovana vlakna, jer se hitozan preko NH₂ grupa vezao na celulozu upravo na mjestima spomenutih C atoma a struktura ostatka makromolekule hitozana je identična strukturi celuloze.

Iz tabele se vidi da čak i nemodifikovano liocel vlakno ima veliki udio C=O veza (pik C₃) koji iznosi 35,9%. Ovaj procenat je značajno veći u poređenju sa udjelom C=O veza netretiranih vlakana konoplje kod kojih je za pik C₃ utvrđen procenat 16,8% (tabela 6.3). Dobro je poznato da nativna celuloza (celuloza I) u vlaknima konoplje ima daleko veći stepen polimerizovanja u odnosu na celulozu u hemijskim celuloznim vlaknima (celuloza II), među koja spada i liocel vlakno. Celuloza za proizvodnju hemijskih celuloznih vlakana prolazi kroz višestruke tretmane, kao što je izdvajanje celuloze iz biljaka koje služe kao njen izvor, bijeljenje, rastvaranje u toku pripreme rastvora za ispređanje vlakna, itd. U toku ovih procesa dolazi do skraćivanja celuloznih makromolekula i oksidacije, čime se povećava broj aldehidnih odnosno karbonilnih grupa (C=O veza) kao i broj karboksilnih grupa (O-C=O veza). Zbog toga je sadržaj ovih veza veći kod liocel vlakna u poređenju sa netretiranim vlaknima konoplje. Iz tabele 6.3. se vidi, da se i kod vlakana konoplje nakon tretmana alkalijom i peroksidom, procenat C=O veza povećava na 32,9%, a O-C=O veza na 9,9% i približava se vrijednostima za liocel vlakna, 37,8% za C=O veze i 11,9% za O-C=O veze (tabela 6.15.). Dakle, u liocel vlaknima je utvrđeno i 11,9% O-C=O veza iz karboksilnih grupa (pik C₄) koje nastaju prvenstveno tokom procesa bijeljenja celuloze sredstvima na bazi kiseonika, što se navodi i u literaturi [254].

Kod oksidisanog liocel vlakna dolazi do velikog povećanja sadržaja C=O veza u odnosu na polazno liocel vlakno. Procentualni udio za C₃ pik polaznog liocel vlakna iznosi 35,9%, oksidisanog liocel vlakna 46,6%. Ovo povećanje nastaje kao posljedica selektivne oksidacije celuloze kalijum-perjodatom, pri čemu dolazi do istovremene oksidacije obe sekundarne OH grupe do aldehidnih, što je praćeno otvaranjem piranoznog prstena oksidisanog dijela makromolekule celuloze [12, 43].

Nakon naslojavanja hitozana na oksidisana vlakna, pik C₃ odnosno sadržaj C=O veza se smanjuje u odnosu na oksidisana vlakna zbog uspostavljanja veza između aldehidnih grupa celuloze i amino grupa u hitozanu. To istovremeno predstavlja dokaz da se hitozan hemijski vezao na oksidisana liocel vlakna i da je formirano kompozitno vlakno celuloza- hitozan.

Paralelno sa povećanjem ili smanjenjem sadržaja oksidovanih struktura (pik C₃ i C₄) povećava se ili smanjenje sadržaj jednostrukih veza ugljenika sa kiseonikom (pik C₂). To se može jasno uočiti kod uzorka liocel vlakna oksidisanog perjodatom. Prilikom selektivne oksidacije celuloze dolazi do kidanja jednostrukih veza između atoma kiseonikom iz sekundarnih OH grupa sa ugljenicima na pozicijama 2 i 3 u glukoznom prstenu i formiranja aldehidnih grupa u kojima je uspostavljena dvostruka veza između ugljenika i kiseonika. Ova reakcija dovodi do smanjenja intenziteta C₂ pika u odnosu na polazno vlakno. Određeni udio u ovom smanjenju ima i pojava depolimerizacije odnosno kidanje glikozidne veze (C-O-C) u makromolekulama celuloze u toku reakcije oksidacije [12]. Povećanje intenziteta C₂ pika kod dvokomponentnih vlakana je posljedica naslojavanja hitozana, koji ima strukturu veoma sličnu strukturi celuloze, što doprinosi povećanju broja C-O i C-O-C veza u kompozitu celuloza- hitozan.

6.3.2.8. Antibakterijska aktivnost hitozanom naslojenih liocel vlakana

Iz literature je poznato da hitozan pokazuje antimikrobna svojstva [17, 23, 183-190], zbog čega se očekuje da i dvokomponentna vlakna dobijena naslojavanjem hitozana na oksidisana liocel vlakna pokazuju antimikrobnu aktivnost. Za ispitivanje antibakterijske aktivnosti vlakna korišćene su bakterije *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 i *Escherichia coli* ATCC 25922.

Preliminarni test na agarnoj ploči nije pokazao očekivane rezultate prilikom ispitivanja inhibitorne aktivnosti liocel vlakana naslojenih hitozanom. Zone inhibicije su izostale usljed odsustva difuzije hitozana kroz agarnu podlogu do ćelija indikatorskih patogenih mikroorganizama. To posredno pokazuje da se hitozan hemijski vezao na vlakno i da je veza između hitozana i celuloze stabilna.

Međusobni kontakt između mikroorganizama i vlakana bolje se ostvaruje u tečnoj sredini nego na hranljivoj podlozi, zbog čega je za ispitivanje antibakterijske aktivnosti odabran kvantitativni test. Ova metoda omogućava da se odredi broj preživjelih mikroorganizama, tj. antimikrobna aktivnost liocel vlakana naslojenih hitozanom. Početni broj mikroorganizama za indikatorski mikroorganizam *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 je iznosio 4,5 log N/ml, dok je za *Escherichia coli* ATCC 25922 taj broj bio nešto manji i iznosio je 4,23 log N/ml. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 6.16.

Rezultati u tabeli 6.16. pokazuju da liocel vlakna naslojena hitozanom značajno inhibiraju rast ispitivanih bakterija. Generalno, jači baktericidni efekat pokazuju prema gram-pozitivnoj bakteriji *Staphylococcus aureus* nego prema gram-negativnoj bakteriji *Escherichia coli*, što je u skladu sa nekoliko članaka [19, 277]. Najbolji efekat su pokazala vlakna sa sadržajem hitozana iznad 0,35%, mas, pri čemu su prema gram-pozitivnoj bakteriji *Staphylococcus aureus* najbolji efekat postigli uzorci označeni sa L0-2, L60-0.4-2, L30-0.2-2 i L30-0.2-1, dok je za gram-negativnu bakteriju *Escherichia coli* najbolji efekat postignut kod uzorka označenog sa L30-0.2-1.

Tabela 6.16. Redukcija bakterija (*R*, %) postignuta sa liocel vlaknima naslojenim hitozanom, L0 – kontrolni uzorak, vlakna bez naslojenog hitozana

Oznaka uzorka	Oksidacija sa KIO ₄		Vrsta hitozana ^a	<i>S. aureus</i> ^{b)}				<i>E. coli</i> ^{c)}			
	Vrijeme (min)	Konc. (%)		Vrijeme inkubacije				Vrijeme inkubacije			
				24 h	48 h	5 dana	15 dana	24 h	48 h	5 dana	15 dana
L0	0	0	--	0	0	0	0	0	0	0	0
L0-2	0	0	H ₂	100	100	100	100	30,2	100	100	100
L0-1			H ₁	42,3	59,1	100	100	25,4	49,3	100	100
L60-0.4-2	60	0.40	H ₂	100	100	100	100	24,1	61,7	67,0	100
L60-0.4-1			H ₁	5,8	18,2	14,3	0	1,3	16,6	16,6	0
L30-0.2-2	30	0.20	H ₂	100	100	100	100	22,2	43,5	100	100
L30-0.2-1			H ₁	100	100	100	100	100	100	100	100
L360-0.2-2	360	0.20	H ₂	35,9	3,6	6,7	0	1,6	7,8	0	0
L360-0.2-1			H ₁	40,7	30,4	11,0	2,3	0	0	0	0

^{a)} H₁-hitozan manje molekulske mase, H₂-hitozan veće molekulske mase

^{b)} Početni broj bakterija 4.5 log N/ml

^{c)} Početni broj bakterija 4.23 log N/ml

Vlakna naslojena hitozanom veće molekulske mase (H₂) su pokazala veći stepen aktivnosti prema ispitivanim bakterijama nego vlakna naslojena hitozanom manje molekulske mase (H₁), posebno za uzorke L0-2, L60-0.4-2 i L30-0.2-2. Ova pojava se može objasniti time što hitozan veće molekulske mase ima tendenciju da se adsorbuje na površini vlakna i zbog velikih molekula vrlo slabo prodire u vlakno. To dovodi do toga da su amino grupe hitozana uglavnom smještene na površini, pristupačnije su i sposobne da reaguju sa mikroorganizmima. Dobijeni rezultati odgovaraju rezultatima do kojih se došlo u radu [24], u kome se navodi da porast molekulske mase hitozana dovodi do povećanja brzine redukcije bakterija. Uzorci oksidisanih i hitozanom naslojenih vlakana, označeni kao L360-0.2-2 i L360-0.2-1, imaju vrlo slabu ili uopšte ne pokazuju antibakterijsku aktivnost (uzorak L360-0.2-1 prema *Escherichia coli*). U ovom slučaju se zbog dugog vremena oksidacije, vjerovatno pojavljuju neželjeni produkti oksidacije koji imaju negativan uticaj na antibakterijsku aktivnost. Pored ostalog, treba naglasiti da neoksidisana i hitozanom naslojena liocel vlakna takođe pokazuju antibakterijsku aktivnost. U ovom slučaju hitozan je samo nanesen na površinu vlakna, bez uspostavljenih hemijskih veza, zbog čega je antimikrobna aktivnost ovih vlakana nakon pranja vrlo loša.

U literaturi [18, 277] se spominje nekoliko mogućih mehanizama za antibakterijsku aktivnost hitozana:

1. Hitozan na površini ćelije može da formira polimernu membranu koja sprečava snabdijevanje ćelije hranljivim materijama,
2. Hitozan sa nižom molekulskom masom može da prodre u ćeliju, veže se za DNK i inhibira sintezu RNK i proteina,
3. Hitozan bi mogao da adsorbuje elektronegativne supstance u ćeliji a zatim ih flokuliše i poremeti fiziološku aktivnost mikroorganizma dovodeći do uništenja ćelija.

U radu [188] se navodi da antibakterijska svojstva hitozana zavise od njegove koncentracije, molekulske mase, stepena deacetilovanja ali i tipa bakterije. Pored toga, antimikrobna aktivnost hitozana zavisi od vrste kiseline upotrijebljene za pripremu rastvora hitozana [19].

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu teoretskih razmatranja i rezultata eksperimentalnih istraživanja izvedenih u okviru ove doktorske disertacije, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Kratka vlakna konoplje, koja nemaju značajnu praktičnu upotrebu i predstavljaju "otpad" kod izdvajanja vlakana iz konoplje, mogu da posluže kao alternativni izvor visokokvalitetne celuloze za konvencionalna i nova područja primjene.
- Hemijski tretmani primijenjeni sa svrhom uklanjanja neceluloznih primjesa iz vlakana konoplje u potpunosti uklanjaju supstance rastvorljive u vodi, pektine, masti i voskove, dok se lignin uklanja samo do određenog stepena. Najmanji stepen delignifikacije koji iznosi 51% postignut je u slučaju hemijske obrade alkalijom. Najveći stepen delignifikacije, u iznosu 84%, postignut je korištenjem dvostepenog tretmana uz upotrebu alkalije u prvom i kalijum-permanganata u drugom stepenu. Međutim, pri tome je sadržaj α -celuloze manji u odnosu na ostale obrade, a pojavljuju se i problemi sa obezbojavanjem i ispiranjem vlakana. Upotrebom peroksida u jednostepenom postupku takođe se postižu dobri rezultati delignifikacije i visok stepen bjeline vlakana. Među primijenjenim tretmanima prednost bi se mogla dati dvostepenom tretmanu koji obuhvata alkalnu obradu sa NaOH u prvom i obradu sa H_2O_2 u drugom stepenu, jer obezbjeđuje maksimalno uklanjanje lignina, minimalno oštećenje celuloze i visok stepen bjeline vlakana. Ovako tretirana vlakna sadrže 91,1% α -celuloze i 1,3% lignina i predstavljaju izvor visokokvalitetne celuloze koja se može uspješno koristiti za direktno rastvaranje u N-metilmorfolin N-oksidu (NMMO) i dobijanje hemijskih celuloznih vlakana.
- Poređenjem rastvorljivosti celuloze iz vlakana konoplje sa rastvorljivošću tehničke bukove celuloze u NMMO, kao i reoloških karakteristika dobijenih rastvora može se zaključiti da dobijeni rastvori imaju slična svojstva. Vlakna i filmovi dobijeni iz rastvora celuloze iz vlakana konoplje u NMMO imaju isti ili poboljšan kvalitet u odnosu na vlakna i filmove dobijene iz rastvora tehničke bukove celuloze u NMMO.
- U skladu sa ciljem ovog rada dobijena su dvokomponentna vlakna na bazi celuloze i hitozana, tipa fibrili-matrica i omotač-jezgro, sa manjim učešćem hitozana kao aktivne komponente.
- Dvokomponentna vlakna tipa fibrili-matrica su dobijena ispredanjem mješavine rastvora celuloze iz vlakana konoplje i rastvora hitozana u zajedničkom rastvaraču NMMO. Pri kristalisanju rastvora celuloze i hitozana u NMMO, kao i njihovih mješavina nastaju radijalni sferoliti. Proces kristalisanja može da posluži kao sredstvo za modifikovanje strukture, a time i svojstava vlakana dobijenih iz navedenih rastvora. Dvokomponentna vlakna tipa fibrili-matrica su pokazala loša i neravnomjerna fiziko-mehanička svojstva. Međutim, sorpciona svojstva ovih vlakana su poboljšana u odnosu na celulozna i hitozanska vlakna.

- Dvokomponentna vlakna tipa omotač-jezgro su dobijena u dvostepenom postupku. Prvi stepen uključuje oksidaciju liocel vlakna sa kalijum-perjodatom (KIO_4), pri čemu nastaje dialdehidna celuloza (DAC). Drugi stepen uključuje obradu oksidisanih liocel vlakana sa rastvorom hitozana u sirćetnoj kiselini. Reakcijom DAC sa amino grupama hitozana formira se Šifova baza, čime se hitozan veže na vlakna bez upotrebe sintetičkih sredstava za vezivanje. Za razliku od vlakna tipa fibrili-matrica vlakna tipa omotač-jezgro su pokazala dobra fiziko-mehanička svojstva zbog čega su dalja istraživanja usmjerena na ovaj tip vlakana.
- Povećanjem koncentracije i vremena djelovanja oksidacionog sredstva KIO_4 , povećava se stepen oksidacije odnosno sadržaj uvedenih aldehidnih grupa i finoća vlakana. Istovremeno dolazi do oksidativne destrukcije celuloze što uzrokuje slabija fiziko-mehaničkih svojstava oksidisanih vlakana u odnosu na polazna. Prekidna svojstva oksidisanih a zatim hitozanom naslojenih liocel vlakana su bolja u odnosu na prekidna svojstva oksidisanih liocel vlakna. U ovom slučaju, hitozan djeluje kao vezivno sredstvo koje spaja fibrile sa "tijelom" vlakna i popunjava oštećena na površini koja su nastala oksidacijom, čime ojačava njihovu strukturu.
- Povećanjem vremena oksidacije iznad 60 min, ne povećava se količina vezanog hitozana bez obzira na povećanje broja aldehidnih grupa. Ova pojava se može objasniti sa stanovišta razlike u načinu odvijanja reakcije oksidacije i formiranja Šifove baze u celulozi. U toku oksidacije mali joni perjodata su sposobni da uđu u unutrašnjost celuloznog vlakna, tako da glukozne jedinice u unutrašnjosti kao i na površini celuloznog vlakna mogu biti oksidisane. S druge strane, velike molekule hitozana ne mogu da uđu u unutrašnjost vlakna i nemaju pristup aldehidnim grupama formiranim u malim porama vlakna. Osim toga, pojedinačne molekule hitozana mogu reagovati sa više aldehidnih grupa. Sve to utiče na ograničenje količine vezanog hitozana bez obzira na slobodne aldehidne grupe koje su sposobne za reakciju. Najveća količina vezanog hitozana je iznosila 0,51 % u odnosu na masu vlakana i utvrđena je za uzorak oksidovan 0,2 % KIO_4 u vremenu 60 min i naslojen hitozanom veće molekulske mase (H_2).
- Dvokomponentna liocel vlakna naslojena hitozanom značajno inhibiraju rast ispitivanih bakterija, pri čemu jači baktericidni efekat pokazuju prema gram-pozitivnoj bakteriji *Staphylococcus aureus* nego prema gram-negativnoj bakteriji *Escherichia coli*. Hitozan veće molekulske mase (H_2) je pokazao bolji baktericidni efekat nego hitozan manje molekulske mase (H_1). Hitozan veće molekulske mase ima tendenciju da se adsorbuje na površini vlakna i zbog velikih molekula vrlo slabo prodire u vlakno. To dovodi do toga da su amino grupe hitozana uglavnom smještene na površini vlakna i pristupačnije za reakciju sa mikroorganizmima. Uočeno je da duga vremena oksidacije imaju negativan uticaj na antibakterijsku aktivnost.
- Rezultati dobijeni u ovom radu proširuju potencijalne oblasti prerade i primjene celuloze i hitozana, između ostalog i u proizvodnji dvokomponentnih vlakana i drugih antimikrobnih materijala na bazi prirodnih polimera celuloze i hitozana.

Literatura:

1. R. D. Gilbert, *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1994.
2. O. Stojanović, N. Stojanović, *Hemija ugljenih hidrata*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1971.
3. S. W. Shalaby, *Biomedical Polymers*, Hanser/Gardner Publications, Inc, Cincinnati, 1994.
4. P. Zugenmaier, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1341-1417.
5. K. Kurita, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1921-1971.
6. D. Ciechańska, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 12(4) (2004) 69-72.
7. P. Pochanavanich, W. Suntornsuk, *Letters in Applied Microbiology* 35 (2002) 17-21.
8. I. I. Shamolina, A. M. Bocek, N. M. Zabivalova, D. A. Medvedeva, S.A.Grishanov, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 11(1) (2003) 33-36.
9. M. Kostić, P. Škundrić, S. Milosavljević, *Tekstilna industrija* 51(1-2) (2003) 9-16.
10. S. N. Petrova, I. Yu. Volkova, A. G. Zakharov, *Russian Journal of Applied Chemistry* 76(8) (2003) 1344-1347.
11. R. Kozłowski, S. Manis, J. Kozłowska, Bast Fibre, *European Conference, "Crops for a Green Industry"*, Gmunden (Austria), 6-8 Oct. 1998.
12. T. P. Nevell, *Journal of the Textile Institute* 48(12) (1957) T484-T494.
13. A. Potthast, M. Kostic, S. Schiehser, P. Kosma, T. Rosenau, *Holzforchung* 61 (2007) 662-667.
14. P. Škundrić, *Журнал прикладной химии* 8 (1987) 1856-1860.
15. P. Škundrić, M. Kostić, R. Jovanović, Š. Ušćumlić, R. Aleksić, *Журнал прикладной химии* 7 (1994) 1175-1186.
16. M. N. V. Ravi Kumar, *Reactive&Functional Polymers* 46 (2000) 1-27.
17. R. A. A Muzzarelli et al., *Carbohydrate Polymers* 70 (2007) 274-284.
18. Y.-C. Chung, Y.-P. Su, C.-C. Chen, G. Jia, H.-L. Wang, J. C. G. Wu, J.-G. Lin, *Acta Pharmacologica Sinica* 25(7) (2004) 932-936.
19. H. K. No, N. Y. Park, S. H. Lee, S. P. Meyers, *International Journal of Food Microbiology* 74 (2002) 65-72.
20. G. M. Mikhailov, M. F. Lebedeva, L. A. Nud'ga, V. A. Petrova, *Russ. J. Appl. Chem.* 74(9) (2001)1573-1576.
21. S. Strnad, O. Sauper, A. Jazbec, K. Stana-Kleinschek, *Text. Res. J.* 78 (2008) 390-398.
22. X. D. Liu, N. Nishi, S. Tokura, N. Sakairi, *Carbohydr. Polym.* 44 (2001) 233-238.
23. H.-S. Seong, J.-P. Kim, S.-W. Ko, *Textile Res. J.* 69(7) (1999) 483-488.
24. Z. Zhang, L. Chen, J. Ji, Y. Huang, D. Chen, *Textile Res. J.* 73(12) (2003) 1103-1106.
25. I. N. Gorbacheva, T. V. Smotrina, A. K. Smirnov, G. A. Vikhoreva, Yu. B. Grunin, T. A. Akopova, *Fibre Chemistry* 35(1) (2003) 21-26.
26. A. Ziabicki, *Fundamentals of Fibre Formation*, John Wiley & Sons Ltd., London · New York · Sydney · Toronto, 1976.
27. K. Katayama, M. Tsuji, *Fundamentals of Spining, in: Advanced Fiber Spinning Technology*, Ed. T. Nakajima, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 1994.
28. A. Ziabicki, *Faserforschung und Textiltech.* 8 (1957) 467.
29. V. Pechoč, *Faserforschung und Textiltech.* 10 (1959) 62.
30. A. Ziabicki, *Kolloid Z.* 175 (1961) 14.
31. S. Kase, T. Matsuo, *J. Appl. Polymer Sci.* 11 (1967) 251.
32. A. Ziabicki, K. Kedzierska, *J. Appl. Polymer Sci.* 6 (1962) 361.
33. A. Ziabicki, *Appl. Polymer Symposia* 6 (1967) 1.
34. K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, *Kolloid Z.* 226 (1968) 125.
35. S. Y. Fok, R. G. Griskey, *J. Appl. Polymer Sci.* 11 (1967) 2417.
36. Y. Ohzawa, Y. Nagano, T. Matsuo, *J. Appl. Polymer Sci.* 14 (1970) 1879.

37. D. R. Paul, *J. Appl. Polymer Sci.* 13 (1969) 817.
38. J. R. Booth, *Appl. Polymer Symposia* 6 (1967) 89.
39. D. R. Paul, A. A. Armstrong, *J. Appl. Polymer Sci.* 17 (1973) 1269.
40. K. Perepelkin, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* vol. 6, No. 2 (21) (1998) 39-43.
41. A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer, *Kolloid Z.* 199 (1964) 9.
42. M. Kostić, *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 1999.
43. R. S. Jovanović, *Celulozna prirodna i hemijska vlakna*, IRO Građevinska knjiga, Beograd, 1989.
44. M. I. Voronova, S. N. Petrova, T. N. Lebedeva, O. N. Ivanova, A. N. Prusov, A. G. Zakharov, *Russian Journal of Applied Chemistry* 76(12) (2003) 1993-1997.
45. A. K. Izgorodin, Yu. V. Konoplev, A. G. Zakharov, A. N. Prusov, M. I. Voronova, I. Volkova, *Fibre Chemistry* 36(5) (2004) 343-347.
46. H. M. Wang, R. Postle, R. W. Kessler, W. Kessler, *Textile Res. J.* 73(8) (2003) 664-669.
47. D. E. Akin, R. B. Dodd, W. Perkins, G. Henriksson, K. E. Eriksson, *Textile Res. J.* 70(6) (2000) 486-494.
48. R. W. Kessler, R. Kohler, *Chemtech* 12 (1996) 34-42.
49. N. S. Trofimova, N. M. Zabivalova, A. M. Bochek, N. P. Novoselov, *Russian Journal of Applied Chemistry* 74(11) (2001) 1924-1927.
50. K. H. Gardner, J. Blackwell, *Biopolymers* 13 (1974) 1975-2001.
51. O. L. Sponsler, W. H. Dore, *Colloid Symposium Monogr.* 4 (1926) 174-265.
52. E. Schiebold, *Kolloid-Zeitschrift* 108 (1944) 248-265.
53. K. H. Meyer, L. Misch, *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 232-244.
54. E. Schiebold, *Kolloid-Zeitschrift* 108 (1944) 248-265.
55. D. W. Jones, *J. Polym. Sci.* 32 (1958) 371-394.
56. A. Sarko, R. Muggli, *Macromolecules* 7 (1974) 486-494.
57. K. C. Ellis, J. O. Warwicker, *J. Polym. Sci.* 56 (1962) 339-357.
58. P. J. C. Smith, S. LALS Arnott, *Acta Crystallogr* A34 (1978) 3-11.
59. R. H. Atalla, D. L. VanderHart, *Science* 223 (1984) 283-284.
60. J. Sugiyama, T. Okano, H. Yamamoto, F. Horii, H. Odani, *Abstract of papers of the American Chemical Society* 199, Boston: 31-Cell, Part 1, April 22, 1990.
61. J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, *Macromolecules* 24 (1991) 4168-4175.
62. V. L. Finkenstadt, R. P. Millane, *Macromolecules* 31 (1998) 3776-3778.
63. J. W. S. Hearle, R. H. Peters, *Fibre Structure*, The Textile Institute Butterworths, Manchester & London, 1963.
64. D. L. VanderHart, R. H. Atalla, *Macromolecules* 17 (1984) 1465.
65. H. Chanzy, B. Henrissat, M. Vincendon, S. F. Taner, P. S. Belton, *Carbohydr. Res.* 160 (1987) 1.
66. F. Horii, A. Yamamoto, R. Kitamaru, M. Tanahashi, T. Higuchi, *Macromolecules* 20 (1987) 2946.
67. J. Sugiyama, T. Okano, H. Yamamoto, F. Horii, H. Odani, *Abstract of papers of the American Chemical Society* 199, Boston: 31-Cell, Part 1, April 22, 1990.
68. F. J. Kolpak, J. Blackwell, *Macromolecules* 9 (1976) 273-278.
69. A. J. Stipanovic, A. Sarko, *Macromolecules* 9 (1976) 851-857.
70. T. Okano, A. Sarko, *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 325.
71. H. Nishimura, A. Sarko, *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 867-874.
72. J. Hayashi, A. Sueoka, S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 13 (1975) 23.
73. A. Sarko, J. Southwick, J. Hayashi, *Macromolecules* 9 (1976) 857.
74. A. K. Kulshreshtha, *J. Text. Inst.* 70 (1979) 13.
75. Ø. Ellefsen, J. Gjønnnes, N. Norman, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 853.
76. M. Kostić, *Magistarski rad*, TMF, Beograd, 1993.

77. Ch. Graenacher, R. Sallmann, *US Patent* 2,179,181, prenesen na Society of Chemical Industry, Basel
78. D. J. Johnson, *US patent*, 3, 447, 939, prenesen na Eastman Kodak
79. C. C. McCorsely, J. K. Varga, *US patent*, 4, 142,913, prenesen na Akzona Inc.
80. N. E. Franks, J. K. Varga, *US patent*, 4, 145, 532, prenesen na Akzona Inc.
81. H. Chanzy, M. Dubé, *J. Polym. Sci., Lett. Ed.* 17 (1979) 219-226.
82. H.-P. Fink, P. Weigel, H. J. Purz, J. Ganster, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1473-1524.
83. H. Chanzy, S. Navarot, A. Peguy, P. Smith, J. Chevalier, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 20 (1982) 1909-1924.
84. V. G. Kulichikhin, L. K. Golova, N. P. Kruchinin, V. V. Romanov, Yu. Ya. Belousov, *IV International Symposium on Man-Made Fibers*, Preprints Vol 2 (1986) 200-205.
85. B. Philipp, H. Schleicher, W. Wagenknecht, *Cellulose Chem. Technol.* 12 (1978) 529-552.
86. W. Berger, M. Keck, B. Philipp, H. Schleicher, *23. Internationale Chemiefasertagung*, Dornbirn, 26-28. Sept. 1984.
87. L. K. Golova, V. G. Kulichikhin, S. P. Papkov, *Vysokomolek. soedineniya* A28 9 (1986) 1795-1809.
88. E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, V. B. Lushchik, V. D. Pautov, G. A. Petropavlovsky, V. M. Shek, *Cellulose Chem. Technol.* 19 (1985) 471-476.
89. E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, V. B. Lushchik, V. D. Pautov, G. A. Petropavlovsky, V. M. Shek, *Vysokomolek. soedineniya* B29 7 (1987) 516-519.
90. A. N. Sokira, M. M. Iovleva, *Khim. Volokna* 5 (1985) 26-27.
91. M. M. Iovleva, A. N. Sokira, *Khim. Volokna* 2 (1987) 32-33.
92. A.F. Turbak, et. al., *ACS Symp. Ser.* 58 (1977) 12-24.
93. A. Brandner, H. Zengel, *DE-Patent* 30 34 685, prenesen na Akzo GmbH.
94. P. Weigel, J. Gensrich, H-P. Fink, *Lenzinger Berichte* 74 (1994) 31-36.
95. E. Maia, A. Peguy, S. Perez, *Acta Crystallogr.* B37 (1981) 1858-1862.
96. H-J. Koslowski, *Man-Made Fiber Year Book* 9 (1997) 4.
97. J. Schurz, *Das Papier* 33 (1979) 558-561.
98. J. Schurz, *Cell. Chem. Technol.* 11 (1977) 3-28.
99. W. Burchard, *Das Papier* 48 (1994) 755-764.
100. B. Morgenstern, T. Röder, *Das Papier* 52 (1998) 713-717.
101. T. Röder, B. Morgenstern, *Polymer* 40 (1999) 4143-4147.
102. U. Drechsler, S. Radosta, W. Vorweg, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 2023-2030.
103. L. Schulz, B. Seger, W. Burchard, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 2008-2022.
104. J. Ganster, H-P. Fink, I. Zenke, *Polymer* 32 (1991) 1566-1573.
105. S. P. Papkov, *Teoreticheskie osnovy proizvodstva khimicheskikh volokon*, Khimiya, Moskva, 1990.
106. O. V. Rozhkova, V. V. Myasoedova, G. A. Krestov, *Vysokomol. soed.* A29 8 (1987) 1599-1602.
107. E. G. Kogan, V. A. Platonov, N. V. Vasileva, O. B. Balashova, V. G. Kulichikhin, *Khim. Volokna* 4 (1984) 30-32.
108. A. M. Bochek, G. A. Petropavlovskiy, V. M. Shek, *Zhurnal Prikl. Khim.* 3 (1987) 668-670.
109. D. Loubinoux, S. Chaunis, *Lenzinger Berichte* 59 (1985) 105-110.
110. D. Loubinoux, S. Chaunis, *Text. Res. J.* 57(2) (1987) 61-65.
111. D. D. Grinshpan, F. N. Kaputsky, L. G. Luschik, N. G. Tsygankova, V. G. Voronkov, S. E. Makarevich, *IV International Symposium on Man-Made Fibers*, Preprints 2 (1986) 190-199.
112. A. M. Bochek, G. A. Petropavlovskiy, *Zhurnal Prikl. Khim.* T.60. 9 (1987) 2063-2067.

113. L. N. Gonoboblev, G. A. Petropavlovskiy, *Zhurnal Prikl. Khim.* T.53. 10 (1980) 2309-2313.
114. L. P. Braverman, V. V. Romanov, O. B. Lunina, T. P. Belasheva, G. G. Finger, *Khim. Volokna* 6 (1990) 32-34.
115. G. A. Petropavlovskiy, A. M. Bochek, V. M. Shek, *Khim. dreves.* (Riga) 2 (1987) 3-21.
116. H. Chanzy, A. Pegui, S. Chaunis, P. Monzie, *TAPPI, Conference Papers*, Wien, 1980., 105-108.
117. H. Chanzy, A. Pegui, S. Chaunis, P. Monzie, *J. Polymer Sci.* 18 (1980) 1137-1144.
118. G. E. Prozorova, M. M. Iovleva, A. K. Dibrova, Yu. Ya. Belousov, L. V. Petrova, S. P. Papkov, *Vysokomol. soed.* B28 6 (1986) 412-415.
119. H. Herlinger, P. Grynaeus, S. Rembold, P. Hirt, W. Koch, Verhalten von Cellulose in nichtkonventionellen Losungsmitteln, 23. *Internationale Chemiefasertagung*, Dornbirn, 26-28. Sept. 1984.
120. H. Herlinger, M. Hengstberger, *Lenzinger Berichte* 59 (1985) 96-104.
121. C. Michels, *Das Papier* 52 (1998) 3-8.
122. C. Schrempf, G. Schild, H. Rűf, *Das Papier* 49 (1995) 748-757.
123. A. Schausberger, R. Műslinger, *Das Papier* 53 (1999) 715-721.
124. S. O. Kim, W. J. Shin, H. Cho, B. C. Kim, I. J. Chung, *Polymer* 40 (1999) 6443-6450.
125. B. Kosen, Ch. Michels, *Partikelanalyse durch Laserbeugung-Anwendung und Grenzen im Lyocellprozeű*, 3. *Internationales Symposium Alternative Cellulose*, Rudolstadt, Germany, 1998.
126. W. Berger, *Chemiefasern/Textilindustrie* 44 (1996) 747-750.
127. R. Āunko, *Tekstil* 43 (1994) 688-691.
128. M. Dubė, R.H. Blackwell, *Proceedings of the International Dissolving and Speciality Pulps Conference*, Boston, USA, Tappi Press, (1983) 111-119.
129. S. A. Mortimer, A. A. Peguy, *Cell. Chem. Technol.* 30 (1996) 117-132.
130. S. A. Mortimer, A. A. Peguy, R. C. Ball, *Cell. Chem. Technol.* 30 (1996) 251-266.
131. H. Chanzy, M. Paillet, R. Hagege, *Polymer* 31 (1990) 400-405.
132. J. Lenz, J. Schurz, E. Wrentschur, *Colloid. Polym. Sci.* 271 (1993) 460-468.
133. H. A. Coulsey, S. B. Smith, *Lenzinger Berichte* 75 (1996) 51-61.
134. F. W. Altena, C. A. Smolders, *Macromolecules* 15 (1982) 1491-1497.
135. H. A. Coulsey, S. B. Smith, *Lenzinger Berichte* 75 (1996) 51-61.
136. P. Weigel, H-P. Fink, E. Walenta, J. Ganster, H. Remde, *Cell. Chem. Technol.* 31 (1997) 321-333.
137. J. Schurz, *Lenzinger Berichte* 74 (1994) 37-40.
138. S. A. Mortimer, A. A. Peguy, *J. Appl. Polym. Sci.* 60 (1996) 305-316.
139. S. A. Mortimer, A. A. Peguy, *J. Appl. Polym. Sci.* 60 (1996) 1747-1756.
140. P. Weigel, H.-P. Fink, *Lenzinger Berichte* 76 (1997) 115-118.
141. H. Firgo, M. Eibl, W. Kalt, G. Meister, *Lenzinger Berichte* 74 (1994) 81-89.
142. C. Michels, R. Maron, E. Taeger, *Lenzinger Berichte* 74 (1994) 57-60.
143. R. Maron, C. Michels, E. Taeger, *Lenzinger Berichte* 74 (1994) 27-29.
144. V. V. Romanov, O.B. Lunina, L.P. Milkova, V.G. Brusentova, V.G. Kulidriklim, *Khim. Volokna* 31 (1989) 33-35.
145. H.-P. Fink, H. J. Purz, P. Weigel, *Das Papier* 51 (1997) 643-652.
146. H.-P. Fink, P. Weigel, H. J. Purz, A. Bohn, *Recent Res. Dev. Polym. Sci.* 2 (1998) 387-403.
147. M. Eibl, H. Firgo, *WO Patent 95/16063*, prenesen na Lenzing AG.
148. P. Weigel, H.-P. Fink, H. J. Purz, K. Frigge, K. Wachsmann, M. Nywlt, *DE Patent 4 446 491*, prenesen na Fraunhofer Ges.
149. M. Eibl, *Lenzinger Berichte* 76 (1997) 112-114.
150. H. J. Purz, H. Graf, H.-P. Fink, *Das Papier* 49 (1995) 714-730.

151. H.-P. Fink, E. Walenta, *Das Papier* 48 (1994) 739-748.
152. R. Breier, *Lenzinger Berichte* 76 (1997) 108-111.
153. J. Lenz, J. Schurz, D. Eichinger, *Lenzinger Berichte* 74 (1994) 19-25.
154. S.-O. Fernandez-Kim, *Master of Science Thesis*, Louisiana State University, 2004.
155. A. Einbu, *Thesis for the degree of philosophiae doctor*, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2007.
156. M. Minke, J. Blackwell, *J. Mol. Biol.* 120 (1978) 167.
157. A. Tolaimate, J. Desbrières, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon, P. Vottero, *Polymer* 41 (2000) 2463-2469.
158. K. Mazeau, W. T. Winter, H. Chanzy, *Macromolecules* 27 (1994) 7606.
159. D. Raabe, A. Al-Sawalmih, S. B. Yi, H. Fabritius, *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 882-895.
160. D. Jocić, T. Topalović, *Hemijska industrija* 58(10) (2004) 457-469.
161. H. K. No, S. H. Lee, N. Y. Park, S. P. Meyers, *J. Agric. Food Chem.* 51(26) (2003) 7659-7663.
162. G. Galed, B. Miralles, I. Panos, A. Santiago, Á. Heras, *Carbohydrate Polymers* 62 (2005) 316-320.
163. R. F. Weska, J. M. Moura, L. M. Batista, J. Rizzi, L. A. A. Pinto, *Journal of Food Engineering* 80 (2007) 749-753.
164. M. Laka, S. Chernyavskaya, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 55(2) (2006) 78-84.
165. A. V. Il'ina, V. P. Varlamov, *Applied Biochemistry and Microbiology* 43(1) (2007) 73-77.
166. Y. H. Kim, H.-M. Choi, J. H. Yoon, *Textile Res. J.* 68(6) (1998) 428-434.
167. H. Sashiwa, H. Saimoto, Y. Shigemasa, S. Tokura, *Carbohydr. Res.* 242 (1993) 167.
168. L. Raymond, F. G. Morin, R. H. Marchessault, *Carbohydr. Res.* 243 (1993) 331.
169. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, *Carbohydr. Res.* 262 (1994) 161.
170. M. Terbojevich, A. Cosani, R. A. A. Muzzarelli, *Carbohydr. Polym.* 29 (1996) 63.
171. M. Shimojoh, K. Fukushima, K. Kurita, *Carbohydr. Polym.* 35 (1998) 223.
172. S. Hirano, H. Hayashi, *Carbohydr. Polym.* 54(2) (2003) 131-136.
173. S. Hirano, M. Zhang, B. G. Chung, S. K. Kim, *Carbohydr. Polym.* 41 (2000) 175-179.
174. O. C. Agdoh, Y. Qin, *Advanced Technology* 8 (1996) 355-365.
175. S. Hirano, *Macromolecular Symposia* 168 (2001) 21-30.
176. S. Hirano, K. Nagamura, M. Zhang, S. K. Kim B. G. Chung, M. Yoshikawa, T. Midorikawa, *Carbohydr. Polym.* 38 (1999) 293-298.
177. G. M. Mikhailov, M.F. Lebedeva, L.A. Nud'ga, V.A. Petrova, Yu. G. Baklagina, *Russian Journal of Applied Chemistry* 74(7) (2001) 1211-1214.
178. S. A. Bahmani, G. C. East, I. Holme, *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 94-99.
179. J. A. Rippon, *J. Soc. Dyers Colour.* 100 (1984) 298.
180. R. S. Davidson, Y. Xue, *J. Soc. Dyers Colour.* 110 (1994) 24-29.
181. D. Jocić, M. R. Julia, P. Erra, *J. Soc. Dyers Colour.* 113 (1997) 25-31.
182. P. Erra, R. Molina, D. Jocić, M. R. Julia, *Textile Res. J.* 69(11) (1999) 811-815.
183. M. Wisniewska-Wrona, A. Niekraszewicz, H. Struszczyk, K. Guzinska, *Fibres&Textiles in Eastern Europe* No 3, 38 (2002) 82-85.
184. M. Kucharska, A. Niekraszewicz, H. Struszczyk, *Fibres&Textiles in Eastern Europe* No 2, 37 (2002) 74-76.
185. P. K. Dutta, P. Viswanathan, L. Mimrot, *J. Polym. Mater.* 14 (1997) 351.
186. M. N. V. Ravi Kumar, *Bull. Mater. Sci.* 22 (1999) 905.
187. Y. Shin, D. I. Yoo, J. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.* 80(13) (2001) 2495-2501.
188. Y.-S. Chung, K.-K. Lee, J.-W. Kim, *Textile Res. J.* 68(10) (1998) 772-776.
189. N. Liu, X.-G. Chen, H.-J. Park, C.-G. Liu, C.-S. Liu, X.-H. Meng, L.-J. Yu, *Carbohydr. Polym.* 64(1) (2006) 60-65.
190. Y. Shin, D. I. Yoo, K. Min, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 2911-2916.

191. S. Lee, J.-S. Cho, G. Cho, *Textile Res. J.* 69(2) (1999) 104-113.
192. C. Peniche-Covas, L. W. Alvarez, W. Arguelles-Monal, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 (1987) 1147.
193. K. M. Peiselt da Silva, M. I. Pais da Silva, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 237 (1-3) (2004) 15-21.
194. Y.-K. Twu, H.-I Huang, S.-Y.Chang, S.-L. Wang, *Carbohydr. Polym.* 54 (2003) 425-430.
195. P. C. Schulz, M. S. Rodriguez, L. F. Del Blanco, M. Pistonesi, E. Agullo, *Colloid Polym. Sci.* 276 (1988) 1159-1165.
196. P. P. von Weimarn, *J. Text. Inst.* 17 (1926) T642.
197. G. L. Clark, A. F. Smith, *J. Phys. Chem.* 40 (1936) 863.
198. T. R. Dawsey, C. L. Mc Cormick, *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* C30 (1990) 405.
199. T. D. Rathke, S. M. Hodson, *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem.* C34 (1994) 375.
200. P. R. Austin, *US Patent* 3892731 (1975).
201. K. Kifune, K. Inome, S. Mori, *US Patent* 4932404 (1990).
202. Fuji Spinning Co., Ltd., *Japanese Patent* 59116418 (1984).
203. Unitika Co., Ltd., *Japanese Patent* 57139101 (1982).
204. Unitika Co., Ltd., *Japanese Patent* 57139102 (1982).
205. Unitika Co., Ltd., *Japanese Patent* 58214513 (1983).
206. Unitika Co., Ltd., *Japanese Patent* 58214512 (1983).
207. L. A. Nud'ga, Yu. G. Baklagina, G. A. Petropavlovskii, G. I. Goryainov, G. M. Mikhailov, L. A. Kopytchenko, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* 33 (1991) 864-869.; *Chem. Abstr.*,116(10):85662.
208. P. K. Dutaa, M. N. V. Ravi Kumar, Waste utilization: chitosan fibres by direct dissolution, in: *Indian Chemist Convention*, New Delhi, Dec. (1997) 17-20.
209. S. Izumi, Y. Shimizu, T. Higashimura, *Textile Res. J.* 72 (2002) 515-519.
210. P. A. Koch, *Z. ges. Textilind.*, 72 (1970) 253.
211. V.P. Krapotkin, E.B. Kremer, E. M. Eisenstein, *Khimicheskiye Volokna* 2 (1968) 7.
212. W. A. Sisson, F. F. Morehead, *Textile Res. J.* 23 (1953) 152.
213. Allied Chem. Co., *U.S. Patent* 3,470,686
214. E. Z. Burd, V. L. Tsiperman, E. A. Pakshver, *Khimicheskiye Volokna* 1 (1974) 37.
215. L. P. Repina, R. V. Vorobeva i E. M. Eisenstein, *Khimicheskiye Volokna* 6 (1973) 53.
216. K. Fujino, Y. Ogava, H. Kawai, *J. Appl. Polymer Sci.* 8 (1964) 2147.
217. R. E. Robertson, D. R. Paul, *J. Appl. Polymer Sci.* 17 (1973) 2579.
218. C. E. Locke, D. R. Paul, *J. Appl. Polymer Sci.* 17 (1973) 2791.
219. A. Ya. Malkin, M.L. Friedman, K.D. Vachagin, G.V. Vinogradov, *J. Appl. Polymer Sci.* 19 (1975) 375.
220. B. M. Turner, C. E. Chaffey, *Trans. Soc. Rheol.* 13 (1969) 411.
221. J. L. White, R. C. Ufford, K. C. Dharod, R. L. Price, *J. Appl. Polymer Sci.* 16 (1972) 1313.
222. A. El-Shiekh, J. F. Boydan, R. K. Gupta, *Textile Res. J.* 41 (1971) 281.
223. T. C. Yu, C. D. Han, *J. Appl. Polymer Sci.* 17 (1973) 1203.
224. J. H. Southern, R. L. Ballman, *Appl. Polymer Symposia* 20 (1973) 175.
225. V. P. Krapotkin, E. M. Eisenstein, E. B. Kremer, *Khimicheskiye Volokna* 3 (1971) 75.
226. C. D. Han, *J. Appl. Polymer Sci.* 17 (1973) 1289.
227. Y. B. Wu, S. H. Yu, F. L. Mi, C. W. Wu, S. S. Shyu, C. K. Peng, A. C. Chao, *Carbohydrate Polymers* 57 (2004) 435-440.
228. A. Isogai, R. H. Atalla, *Carbohydrate Polymers* 19 (1992) 25-28.
229. Z. Li, X. P. Zhuang, X. F. Liu, Y. L. Guan, K. D. Yao, *Polymer* 43 (2002) 1541-1547.
230. L. A. Nud'ga, V. A. Petrova, et al., *Vysokomolek. Soedin.* A41(11) (1999) 1786-1792.

231. E. V. Prut, A. N. Zelenetskii, *Usp. Khim.* 7 (2001) 72-87.
232. S.Z. Rogovina, T.A. Akopova, G. A. Vikhoreva, I. N. Gorbacheva, *Polymer Degradation and Stability* 73(3) (2001) 557-560.
233. V. R. Mukhina, N. V. Pastukhov, Yu. D. Semchikov, et. al., *Vysokomol. Soedin.* A43(10) (2001) 1797-1804.
234. N. G. Bel'nikovich, N. V. Bobrova, S. V. Bronnikov, L. M. Kalyuzhnaya, T. V. Budtova, *Russian Journal of Applied Chemistry* 77(2) (2004) 313-318.
235. G. A. Vikhoreva, N. R. Kil'deeva, I. N. Gorbacheva, E. A. Shablykova, S. Z. Rogovina, T. A. Akopova, *Fibre Chemistry* 32(6) (2000) 402-406.
236. Yu. S. Lipatov, *Physicochemical Principles of Filling of Polymers* [in Russian], Khimiya, Moscow, 1991.
237. A. Yang, R. Wu, *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) 977-979.
238. S. Z. Rogovina, L. K. Golova, O. E. Borodina, G. A. Vikhoreva, *Fibre Chemistry* 34(1) (2002) 18-20.
239. A. Nikolova, N. Manolova, I. Rashkov, *Polymer Bulletin* 41 (1998) 115-121.
240. J. A. Ratto, C. C. Chen, R. B. Blumstein, *Journal of Applied Polymer Science* 59 (1996) 1451-1461.
241. X. Li, Q. Feng, *Polymer Bulletin* 54 (2005) 47-55.
242. B. Pejić, *Magistarski rad*, TMF Beograd, 2002.
243. R. Sieber, *Die Chemisch-Technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papier- Industrie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1951, str. 444.
244. SRPS-ISO 937:1992, Određivanje sadržaja azota (Referentna metoda).
245. Y-G. Zhou, Y-D. Yang, X-M. Guo, G-R. Chen, *Journal of Applied Polymer Science* 89 (2003)1520-1523.
246. SRPS F.S3.101:1992, Opšti zahtjevi za kvantitativne hemijske analize.
247. A. Koblyakov, *Laboratory Practice in the Study of Textile Materials*, Mir Publishers, Moscow, 1989., str. 141-144., 192-200.
248. SRPS H.N8.132:1966, Celuloza - Određivanje bakrovog broja.
249. J. Röhring, A. Potthast, T. Rosenau, T. Lange, A. Borgards, H. Sixta, et al, *Biomacromolecules* 3(96) (2002) 9 –975.
250. SRPS F.S2.212:1963, Određivanje finoće tekstilnih vlakana.
251. SRPS F.S2.213:1963, Određivanje prekidne sile i prekidnog izduženja pojedinačnih vlakana.
252. D. Höfer, Antimicrobial textiles—evaluation of their effectiveness and safety, U U.-C. Hipler&P.Elsner (Eds.), *Biofunctional textiles and the skin*, Basel, Switzerland: Karger AG., 2006., str. 42 –50.
253. J. Mišović, T. Ast, *Instrumentalne metode hemijske analize*, TMF Beograd, 1994.
254. E. J. Kontturi, *Surface Chemistry of Cellulose*, Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
255. <http://www.xpsdata.com/>
256. M. I. Voronova, S. N. Petrova, T. N. Lebedeva, O. N. Ivanova, A. N. Prusov, A. G. Zakharov, *Fibre Chemistry* 36(6) (2004) 408-412.
257. N. E. Zafeiropoulos, P. E. Vickers, C. A. Baillie, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 3903-3914.
258. X. R. Zhang, P. Zhao, X. Q. Pei, Q. H. Wang, Q. Jia, *eXPRESS Polymer Letters* 1(10) (2007) 667-672.
259. S. Milosavljević i grupa autora, *KONOPLJA - sirovina budućnosti*, monografija, TMF, Beograd, 2004.
260. M. N. Belgacem, G. Czeremuszkina and S. Sapiuha, *CELLULOSE* 2 (1995) 145-157.
261. L-S. Johansson, J. M. Campbell, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1018-1022.

262. Q. Li, E. T. Dunn, E. W. Grandmaison, M. F. A. Goosen, *J. Bioactive and Compatible Polym.* 7 (1992) 370-397.
263. H. K. No, S. P. Meyers, *Journal of Aquatic Food Product Technology* 4(2) (1995) 27-52.
264. Q.-P. Zhong, W.-S. Xia, *Food Technol. Biotechnol.* 46(3) (2008) 262-269.
265. S. Phongying, S. Aiba, S. Chirachanchai, *Polymer* 48 (2007) 393-400.
266. H. Chanzy, P. Noe, M. Paillet, P. Smith, *J. Appl. Polymer Sci.* 37 (1983) 239-259.
267. M. Michael, R. N. Ibbett, O. W. Howarth, *Cellulose* 7 (2000) 21-33.
268. T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta, P. Kosma, *Progress in Polymer Science* 26 (2001) 1763-1837.
269. M. Kostic, P. Skundric, R. Jovanovic, *Hemijaska vlakna* 1-4 (1995) 10-12.
270. N. Novoselov, E. S. Sashina, E. V. Don'shina, *Russian Journal of Applied Chemistry* 75(1) (2002) 146-148.
271. Z. Lewandowski, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 8(3) (2000) 24-28.
272. P. Calvini, G. Conio, E. Princi, S. Vicini, E. Pedemonte, *Cellulose* 13 (2006) 571-579.
273. E. Princi, S. Vicini, E. Pedemonte, N. Proietti, D. Capitani, A. L. Serge, L. D. Orazio, G. Gentile, C. Polcaro, E. Martuscelli, *Macromol. Sympos.* 218 (2004) 343-352.
274. U.-J. Kim, S. Kuga, M. Wada, T. Okano, T. Kondo, *Biomacromolecules* 1 (2000) 488-492.
275. A. J. Varma, V. B. Chavan, *Polym. Degrad. Stabil.* 49 (1995) 245-250.
276. U.-J. Kim, S. Kuga, *Cellulose* 7 (2000) 287-297.
277. Q. Hou, W. Liu, Z. Liu, B. Duan, L. Bai, *Carbohydrate Polymers* 74 (2008) 235-240.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ ДОБИЈАЊА ХЕМИЈСКИХ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ВЛАКАНА
СПЕЦИЈАЛНИХ СВОЈСТАВА НА БАЗИ ПОЛИСАХАРИДА

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

Потпис

У Београду, 15.04.2014. год.



Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ ДОБИЈАЊА ХЕМИЈСКИХ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ВЛАКАНА
СПЕЦИЈАЛНИХ СВОЈСТАВА НА БАЗИ ПОЛИСАХАРИДА

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис



У Београду, 15.04.2014. год.