

ANALIZA MEHANSKIH LASTNOSTI VLAKEN, IZOLIRANIH IZ RAZLIČNIH SORT KONOPLJE

Silvo HRIBERNIK¹, Tanja KOS², Marko FLAJŠMAN³ in Barbara ČEH⁴

Izvirni znanstveni članek / original scientific paper

Prejeto / received: 22. oktober 2018

Sprejeto / accepted: 17. december 2018

Izvleček

V članku predstavljamo rezultate postopka izolacije vlaken iz različnih vrst konoplje, katerega cilj je pridobivanje elementarnih vlaken in ne vlaknatih snopov. Vlakna smo ločili iz stebela konoplje z uporabo postopka encimske goditve ter mehanske obdelave; razgradnjo pektina, tj. strukturnega polisaharida, ki se nahaja v primarni celični steni smo dosegli z encimsko obdelavo. Analizo finosti vlaken in nateznih lastnosti smo izvedli v skladu s standardnimi metodami z uporabo dinamometra, morfološko analizo površine vlaken pa z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Morfologija vlaken po encimski obdelavi izkazuje širok nabor različnih površinskih artefaktov tako znotraj posamezne sorte, kot med vlakni različnih sort; mehansko ločevanje vlaken, ki je sledilo encimski obdelavi ni v celoti rezultiralo v popolni ločitvi snopov v elementarna vlakna in odstranitvi lignina. Analogno z mikroskopsko analizo tudi rezultati preskušanja mehanskih lastnosti izkazujejo širok raztros izmerjenih vrednosti; korelacija opazanj iz obeh metod nakazuje, da neenakomerna debelina vlaken in snopov vlaken pomembno vpliva na njihovo finost ter nadalje na njihovo obnašanje pri nateznih obremenitvah.

Ključne besede: izolacija vlaken, površinska morfolologija, natezna trdnost in raztezek

¹ Dr., Laboratorij za obdelavo in preskušanje polimernih materialov, Fakulteta za strojništvo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Univerza v Mariboru, e-pošta: silvo.hribernik@um.si

² Dipl. inž., isti naslov, e-pošta: tanja.kos@um.si

³ Dr., Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: marko.flajsman@bf.uni-lj.si

⁴ Dr., Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije, Cesta Žalskega tabora 2, 3310 Žalec, e-pošta: barbara.ceph@ihps.si

ANALYSIS OF MECHANICAL PROPERTIES OF FIBRES, ISOLATED FROM DIFFERENT HEMP VARIETIES

Abstract

This study presents the results of fibre procurement from different hemp varieties, targeting the isolation of single fibres rather than fibrous agglomerates. In order to separate fibres from the whole plant, enzymatic retting and mechanical removal were employed. Pectin that connects bast fibres in hemp stalk is necessary to be removed in order to isolate single fibres; pectins are structural polysaccharides contained in the primary cell wall and their decomposition is usually achieved by enzyme action. Analysis of tensile properties and fineness of hemp fibres was conducted according to standardised methods with dynamometer, while morphological examination of hemp fibres was performed with an electron scanning microscope. Morphology of enzymatically-treated fibres showed a wide variety of structural features within one single variety, let alone when different varieties were compared; mechanical separation which followed enzyme treatment did not result in complete separation of fibres and removal of lignin. Analogous to visual investigation, mechanical analysis of enzyme-treated hemp bast fibres also shows a wide scattering of measured values of tensile properties; correlating these results with observed fibre morphology, the inhomogeneity of fibre agglomerate diameters was recognised as on one of the main factors influencing the fibre fineness and their behaviour during tensile tests.

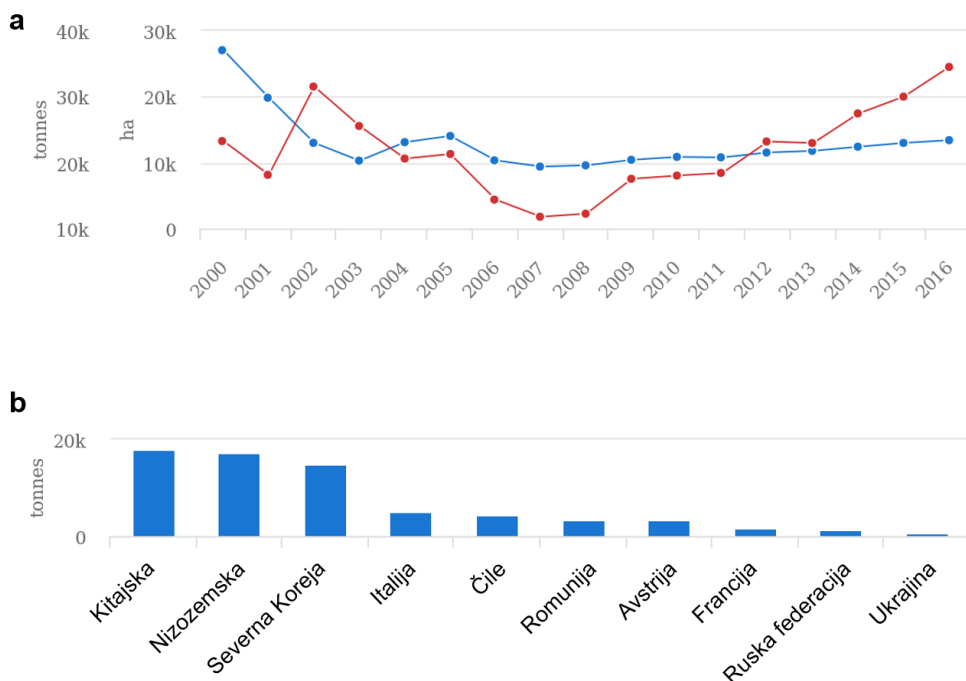
Key words: isolation of fibres, surface morphology, tensile strength and elongation

1 UVOD

Konopljina vlakna izkazujejo vrsto uporabnih lastnosti; nizka gostota, zelo dobre fizikalno-mehanske lastnosti, poleg tega pa so zaradi svoje okoljske sprejemljivosti ter velike količine vlaken, ki jih je mogoče pridelati, zelo primeren vir materialov v bio-krožnem gospodarstvu. V tem pogledu je ponovna rast proizvodnje konoplje v Evropi povezana tudi z vse večjo potrebo po zamenjavi steklenih vlaken z naravnimi, bio-razgradljivimi vlakni v avtomobilski industriji ter v sektorju kompozitnih materialov. Na sliki 1a je prikazana proizvodnja konopljinih tehničnih vlaken v Evropi med letoma 2000 in 2016 (z okrog 34.500 ton je bilo v letu 2016 proizvedenih največ vlaken po letu 2000) ter površine, ki so bile zasajene s to kulturo, na sliki 1b pa deset držav, ki so bile največje proizvajalke konopljinih vlaken v letu 2016. Nam najbližja Avstrija je bila v letu 2016 na 7. mestu globalne lestvice proizvajalcev konopljinih vlaken, z okrog 3.270 ton (Food and Agriculture Organization of the United Nations).

Prikazana statistika pridelave konopljinih vlaken vključuje le tehnična vlakna, ki so rezultat mehanske predelave konopljinih stebel, medtem ko so, odvisno od

aplikacije vlaken, potrebne še dodatne poobdelave (v primeru zagotavljanja potrebne kakovosti vlaken za tekstilne namene), predvsem pa predstavlja največji izziv sama izolacija vlaken iz stebel. V okviru projekta *Pridelava industrijske konoplje (Cannabis sativa L.) v Sloveniji* je ena od aktivnosti tudi analiza mehanskih lastnosti in morfoloških lastnosti vlaken, ki bo omogočila izbiro najprimernejših sort konoplje za nadaljnjo pridelavo vlaken. V ta namen je potrebno izvesti učinkovito izolacijo vlaken iz stebel ter zagotoviti kakovost le-teh, ki bo ustrezala namenjeni aplikaciji, tj. predelavi v tekstilne izdelke. Konopljinna vlakna se ponašajo z vrsto pozitivnih in uporabnih lastnosti, zaradi katerih so zelo primerna za tekstilne aplikacije. Njihove mehanske lastnosti močno presegajo natezne trdnosti, ki jih izkazujejo bombažna vlakna, poleg tega pa so tekstilni izdelki iz konopljinih vlaken prijetni na otip in znatno prispevajo k toplotnemu udobju uporabnika; ker so ta vlakna odporna na delovanje mikrobov in razvoja plesni, so zelo priporočljiva za uporabo v toplih in vlažnih okoljih.



Slika 1: a) rdeča črta predstavlja proizvodnjo konopljinih tehničnih vlaken (v tonah), modra črta predstavlja površine, zasajene s konopljo (v hektarjih), oboje med letoma 2000 in 2016 v Evropi; b) deset največjih proizvajalk konopljinih tehničnih vlaken na svetu v letu 2016 (v tonah) (FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nations: <http://www.fao.org/faostat/en/#home>)

V pričujočem članku bomo predstavili izvedbo izolacije vlaken iz stebel ter njihov vpliv na uporabne lastnosti; glavni cilj študije je priprava elementarnih vlaken, tj. ločitev tehničnih skupkov vlaken v posamezna vlakna in analiza njihovih mehanskih lastnosti, ki bodo indikator za njihovo primernost v tekstilnih procesih kot so predenje in tkanje. Namen predstavljene raziskave je pridobivanje vlaken iz različnih vrst konoplje, kjer je poudarek na izolaciji elementarnih vlaken oz. na ločevanju vlaknatih skupkov.

2 MATERIAL IN METODE

Stebila različnih sort konoplje smo vzorčili v poljskih poskusih na Inštitutu za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije (Žalec; IHPS) ter na Biotehniški fakulteti v Ljubljani (BF) v letu 2017.

Poskus na poskusnem posestvu IHPS je bil posejan 3. maja 2017. Posejanih je bilo 12 sort konoplje. Tri tedne pred setvijo smo tla pobranali, da so vzniknili pleveli, ki smo jih z brananjem uničili tik pred setvijo, ko smo obenem vdělali gnojilo KAN v količini 70 kg/ha dušika (N). Količina semena za setev (60 kg/ha) je bila enaka za vse sorte, kakor tudi vsa ostala agrotehnika. Parcele so bile velike 3x3 m. Po setvi smo posevek povaljali in ga pokrili pred ptiči s kopreno do vznika konoplje. Prejšnji posevek so bile oljne buče. Poskus ni bil namakan. 11. avgusta smo poželi nadzemni del zgodnejših sort (brez robnih rastlin na parcelah v širini okrog 0,5 m): Fedora 17, KC Dora, USO 31, Finola in Santhica 27, 18. avgusta pa sorte: Monica, Tiborszallasi, Tisza, Kompolti hibrid TC, Férimon, Carmagnola in Antal, in sicer ko so bile sorte v razvojni fazi začetek tvorjenja semen. Takoj smo izvedli vzorčenje stebel za namen analize vlaken.

Poskus na BF je bil zastavljen kot bločni poljski poskus v treh ponovitvah, v katerega je bilo vključenih 12 sort konoplje, od tega 7 dvodomnih (Kompolti hibrid TC, Antal, Monoica, Marina, KC Dora, Tiborszallasi in Tisza) in 5 enodomnih (Futura 75, Fedora 17, USO 31, Santhica 27 in Helena). Setev je potekala 4. maja 2017 na medvrstno razdaljo 12,5 cm in pri setveni normi 300–400 rastlin/m². Pred setvijo je bilo opravljeno gnojenje s 500 kg/ha NPK 0-14-28 in 260 kg/ha KAN-a. Velikost osnovne parcelice je bila 18 m². Posevka med rastjo nismo dognojevali, plevelov nismo zatirali. Vzorčenje stebel je potekalo ročno 17. in 18. avgusta 2017. Stebila smo za namen analize za vlakna vzorčili iz sredinskih 4 m² osnovne parcele.

Postopek goditve z encimi smo izvedli z encimi Beisol PRO (CHT Benzema) skladno z njihovo recepturo. Postopek obdelave smo izvajali v aparatu Labomat (Mathis). V raztopini 2% neionskega pralnega sredstva (na osnovi maščobnih alkoholov) Sandoclean PC (Clariant), smo pripravili 4% raztopino encima pektinaze Beisol PRO. Glede na kopelno razmerje 1:15 smo preračunali potrebno količino kopeli. Raztopini smo uravnali pH na 8-9. Iz stebel smo odstranili liste in

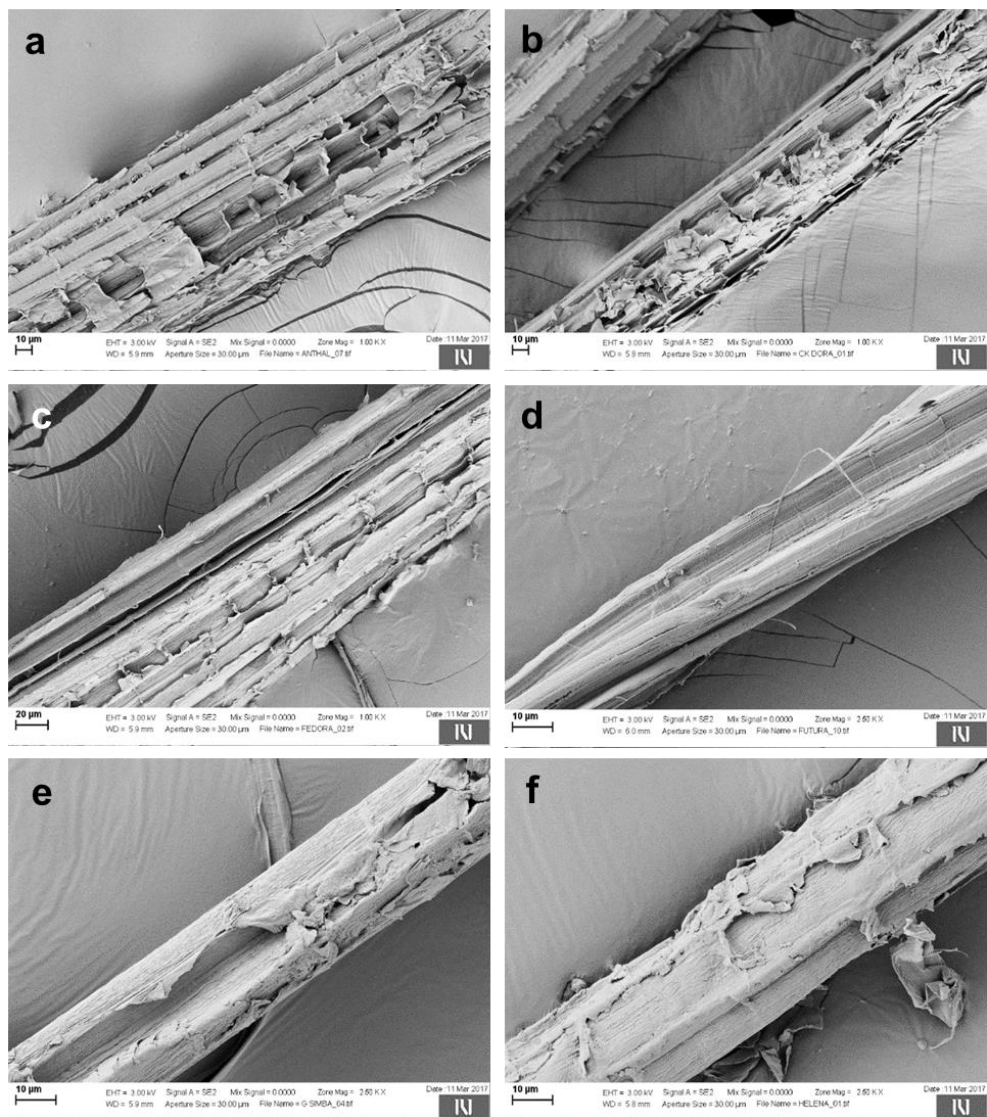
cvetove. Očiščena stebila smo narezali na krajše kose (10-15cm), jih stehali in preračunali potreben volumen kopeli. Stebla konoplje smo obdelovali 15 min v raztopini encima pri temperaturi 55°C. Po 15 minutah smo povišali temperaturo na 85°C, ter podaljšali čas na 105 min pri nespremenjenih obratih (4 rpm). Po 1 h in 45 min smo vzeli vzorce iz Labomata in jih spirali najprej z destilirano vodo (60°C) ter nato še pod navadno tekočo vodo. Z uporabo preparirnih igel smo mehansko ločili še mokra vlakna; izolirana vlakna smo posušili na zraku. Izolacijo vlaken smo izvedli na naslednjih sortah: Fedora, Santhica, Futura 75, Santhica 27, Lipko, Carmagnola, CD Dora, Ferimon, Monoica, Kompolti hibrid, Tiborszallasi, Anthal, Uso 31, Fedora, G. Simba in Helena.

Mikroskopsko analizo morfologije vlaken smo izvedli z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) Carl Zeiss FE-SEM Supra 35 VP. Izolirana vlakna konoplje smo pritrdili na aluminijaste nosilce z dvostranskim prevodnim ogljikovim trakom in jih analizirali pri pospeševalni napetosti $U = 1 \text{ kV}$.

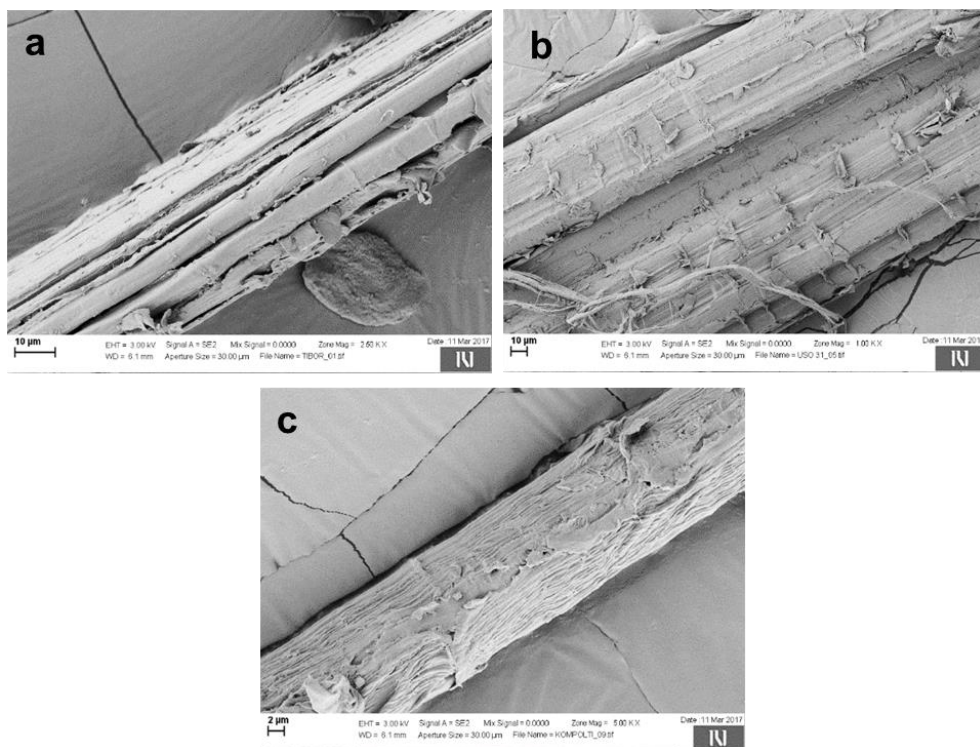
Določanje mehanskih lastnosti in finosti (titer) vlaken je potekalo skladno s standardnimi metodami (določanje mehanskih lastnosti posameznih vlaken: SIST EN ISO 5079:1999 in določanje linearne gostote: SIST EN ISO 1973:1999). Finost smo določili na osnovi določanja lastne frekvence nihanja vlakna z uporabo aparata Vibroskop (Lenzing Instruments), pretržno silo in pretržni raztezak vlaken pa na aparatu Vibrodyn istega proizvajalca (vlakna z ustrezno predobtežbo vpnemo v prižeme v raztezamo do pretrga). Programska oprema ustvari grafični in številčni rezultat pretržnega raztezka, sile in specifične pretržne napetosti. Vsi vzorci so bili predtem klimatizirani, merjenje poteka na 20°C pri 65-odstotni vlažnosti.

3 REZULTATI Z RAZPRAVO

Na sliki 2 so predstavljeni SEM posnetki encimsko izoliranih vlaken izbranih sort konoplje. Izkazana morfologija in površinska topografija vlaken je zelo heterogena; med predstavljenimi vlakni je velik razpon v dimenzijah, tj. premerom vlaken in površinskim izgledom – v nekaterih primerih izkazujejo vlakna izrazito fibrilirano površino (npr. vzorec Kompolti; slika 2i), pri nekaterih pa je razvidno, da pri mehanskem razvlaknjenju, ki je sledilo goditvi, vlakna še vedno vsebujejo ostanke drugih komponent stebila. Takšna morfologija in topografija izoliranih vlaken sta posledica uporabe relativno blagega postopka goditve z uporabo encimov, s katerim se želimo čim bolj približati postopkom, ki so najpogostejše uporabljeni v praksi, tj. biološka goditev. S postopkom goditve odstranimo pektin v parenhimni srednji lameli, ki povezuje vlakna z ličjem ter v primarni celični steni vlakna. Pektini so kompleks koloidnih kislinskih polisaharidov in njihova razgradnja skoraj vedno poteka encimsko (Bernava in sod., 2015).



Slika 2: Vzдолžni videz izoliranih vlaken iz različnih vrst konoplje: a) Anthal; b) KC Dora; c) Fedora; d) Futura 75; e) Gorička Simba in f) Helena

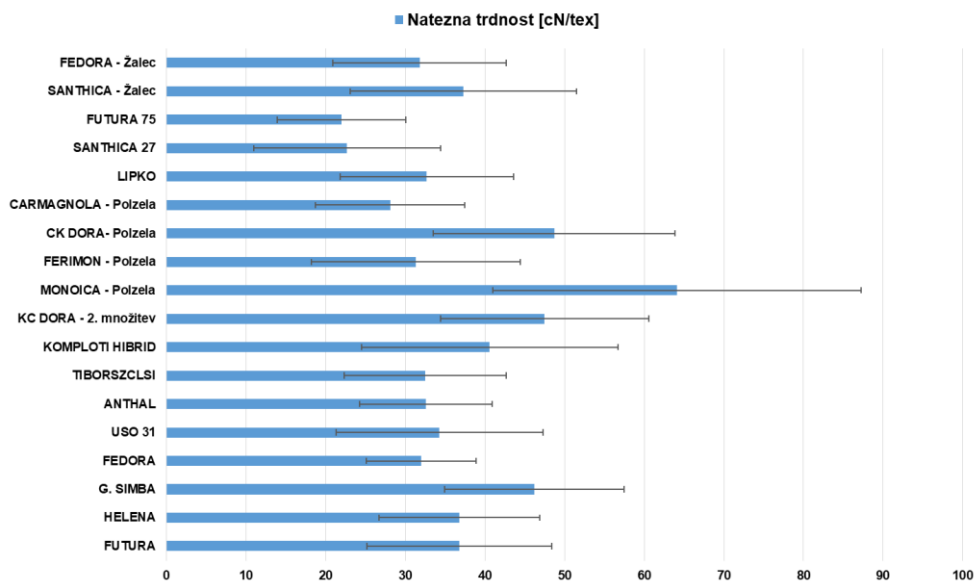


Slika 3: Vzдолžni videz izoliranih vlaken iz različnih vrst konoplje: a) Tiborszallasi; b) USO 31 in c) Kompolti

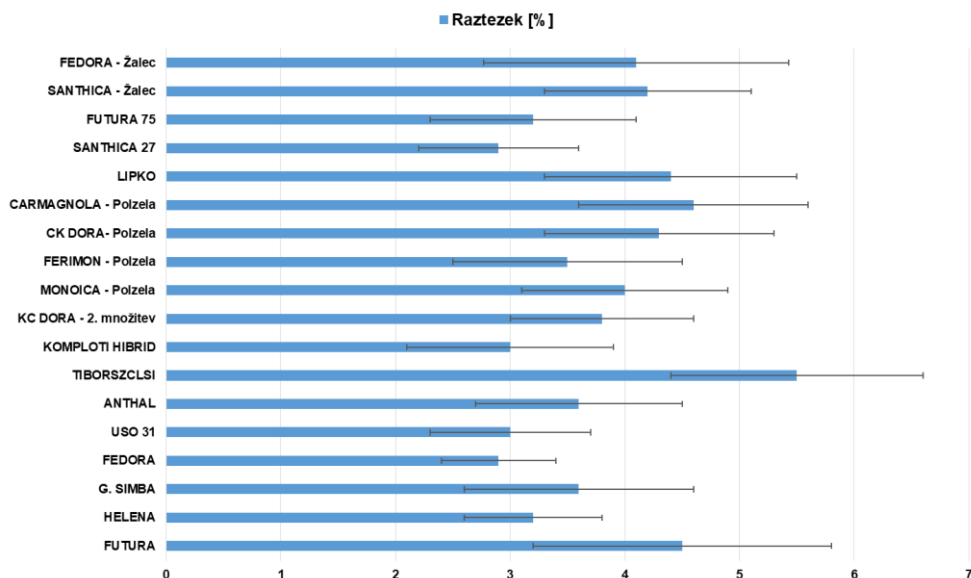
Takšen način izolacije vlaken predstavlja tudi ekološko najbolj prijazno rešitev, saj bi s kemijskimi postopki goditve bolj obremenjevali okolje (v primeru obdelave velikih količin vlaken), vendar je očitno, da način goditve, ki smo ga uporabili v prvi fazi, ne daje želenih rezultatov v smislu zagotavljanja kakovosti vlaken, ki bi bila primerna za uporabo v tekstilnem sektorju. Poleg potencialnih težav, ki bi jih tako morfološko heterogena vlakna predstavljala v mehanskih postopkih predelave v prejo, lahko predvidimo, zaradi prisotnosti neceluloznih komponent, tudi zaplete pri postopkih plemenitjenja in barvanja, tj. kemijskih postopkih poobdelave.

Pretržne (mehanske) lastnosti vlaken smo določili z nateznim obremenjevanjem; zabeležili smo vrednosti natezne trdnosti ter raztezka ob pretrgu. Vrednosti teh parametrov so za različne vrste konopljinih vlaken, podane na slikah 4 in 5. Analogno s SEM posnetki izoliranih vlaken se tudi v primeru rezultatov določanja mehanskih lastnosti kaže velik raztros izmerjenih vrednosti za natezno trdnost in raztezek. Ob korelaciji teh rezultatov posameznih vzorcev vlaken z njihovo morfologijo lahko sklepamo, da je izrazita nehomogenost v premeru vlaken razlog za visoke vrednosti standardne deviacije. V nekaterih primerih, kot je razvidno iz

mikroskopske analize, nam ni uspelo popolnoma ločiti vlaken, tj. pripraviti individualna/posamezna vlakna za določanje nateznih lastnosti, kar seveda v veliki meri vpliva najprej na določanje finosti takšnih vlaken ter posledično na njihovo obnašanje pri natezni obremenitvi (v primerjavi s posameznimi vlakni). Kljub temu lahko v tej fazi raziskave, s spremljanjem trenda nateznih lastnosti med posameznimi vzorci, sprejmemo določene zaključke: sorta Monoica izkazuje najvišje vrednosti natezne trdnosti v kombinaciji z raztezkom, ki se nahaja nekje v povprečju vseh določenih vrednosti. Izmerjene vrednosti, kljub visokem raztrosu, se nahajajo v rangi tistih, ki so navedene v literaturi (Sankari, 2000), v nekaterih primerih pa vrednosti, izmerjene v naši raziskavi, močno presegajo vrednosti, ki jih navajajo določeni avtorji (Sengloun in sod., 2008). Pri primerjavi različnih študij je seveda pomembno upoštevati velik vpliv, ki ga imata na določanje trdnosti vlaken, oblika vzorca oz. skupka vlaken ter pogoji testiranja (npr. uporabljene vpenjalne dolžine) (Rijavec in sod., 2017).



Slika 4: Rezultati določanja natezne trdnosti izoliranih vlaken konoplje



Slika 5: Rezultati določanja raztezka izoliranih vlaken konoplje ob pretrgu

Mehanske lastnosti podajajo deformacije, ki nastanejo zaradi delovanja zunanjih sil na snov. V realnih polimernih sistemih se pojavljajo elastične lastnosti trdnih snovi in lastnosti viskoznih tekočin istočasno. Če opišemo elastičnost s Hookovim zakonom in viskoznost z Newtonovim zakonom, govorimo o linearni visko-elastičnosti, saj je napetost oziroma strižna napetost v obeh slučajih sorazmerna deformaciji oziroma hitrosti deformacije:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1)$$

pri tem je: σ - natezna napetost, ε - raztezek, E – modul elastičnosti.

Najpomembnejši in najlažje izvedljiv je natezni preizkus, kjer material raztezamo s konstantno hitrostjo do pretrga. Pri avtomatskem beleženju preizkusa dobimo krivuljo odvisnosti podaljška Δl od naraščajoče sile F . Sila, ki deluje na vlakno, razvije v vlaknu ravnotežno protisilo oziroma napetost

$$\sigma = F/A \quad (2)$$

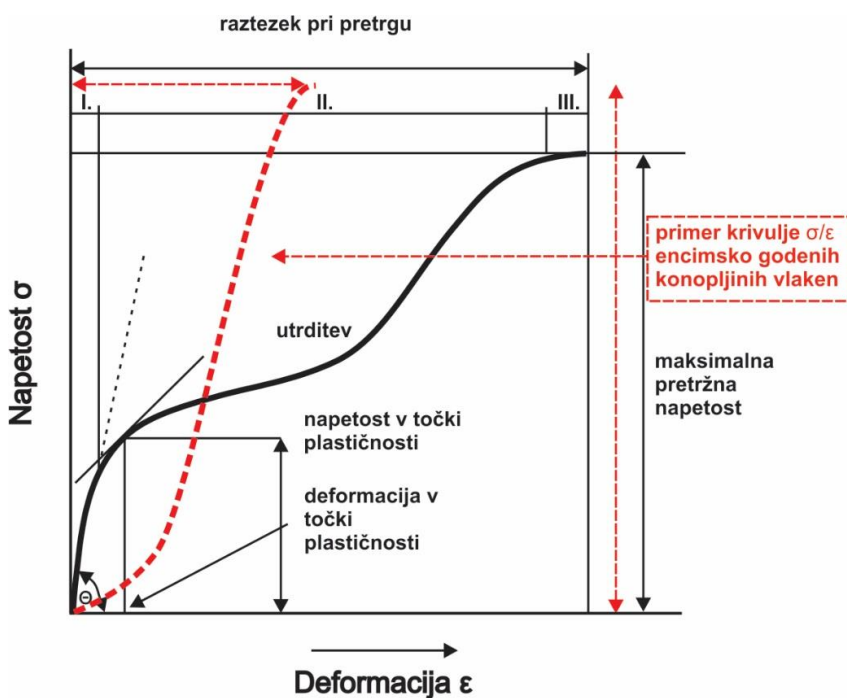
pri tem je: F - sila, A - površina

in deformacijo (raztezek)

$$\varepsilon = \Delta l/l_0 \quad (3)$$

pri tem je: Δl - sprememba dolžine vlakna, l_0 – začetna dolžina vlakna.

Konstruiramo lahko krivuljo napetost-deformacija $\sigma = f(\varepsilon)$. Iz nje lahko poleg pretržnih lastnosti določimo tudi druge pomembne visko-elastične pokazatelje. Oblika krivulje $\sigma = f(\varepsilon)$ je značilna za posamezno vrsto vlaken in je odvisna od molekulske in nadmolekulske strukture. Na potek krivulje vplivajo še vlažnost in temperatura okolja ter čas delovanja sile. σ/ε krivulje so pokazatelj določene strukturne ureditve vlaken. Potek krivulje $\sigma = f(\varepsilon)$ je opisan s tremi področji različnih naklonov I, II in III na sliki 6.



Slika 6: Krivulja odvisnosti napetosti od deformacije $\sigma = f(\varepsilon)$ za vlakna

Na sliki 6 je prikazana primerjava med modelom visko-elastičnega vlakna (črna linija) in izbranim primerom pretržne krivulje izoliranega konopljinca vlakna v naši raziskavi. Krivulja za modelna visko-elastična vlakna izkazuje v področju sorazmernosti, ki ustreza elastični deformaciji, bolj strm vzpon v primerjavi s konopljinim vlaknom, ki pri nizkih obremenitvah izkazuje skoraj linearno obnašanje, pri povišanju obremenitve, pa izkazuje krivulja za konopljna vlakna izrazit upor napram sili raztezanja.

4 ZAKLJUČEK

Laboratorijska obdelava tehničnih vlaken konoplje z encimi se je izkazala kot obetavna metoda za delno ločevanje vlaknatih skupkov, vendar bo za zagotavljanje potrebne kakovosti vlaken za tekstilno predelavo potrebna tudi kemijska obdelava vlaken. Glede na izkazane natezne lastnosti, v testiranem naboru vlaken lahko kot sorte z najbolj obetavnimi mehanskimi lastnostmi izpostavimo Monoico, Kompolti hibrid, Simbo, KC Doro, Heleno in Futuro. V nadaljevanju projekta že izvajamo kemijsko alkalno po-obdelavo encimatsko obdelanih vlaken, s čimer bomo izboljšali postopek izolacije. Na takšen način bomo pridobili bolj homogena vlakna za samo izvedbo analiz, katerih rezultati bodo bolj nedvoumno razvrstili vrste konoplje v smislu njihovih mehanskih lastnosti. Predstavljeni rezultati bodo predstavljali podlago za empirično izbiro najprimernejših vrst konoplje v različnih sektorjih; od tradicionalne uporabe v tekstilnih izdelkih do uporabe v biokompozitih ter biomedicinskih aplikacijah.

Zahvala. Avtorji se zahvaljujejo za finančno pomoč pri izvedbi projekta "Pridelava industrijske konoplje (*Cannabis sativa* L.) v Sloveniji" Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije in Ministrstvu za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano.

5 VIRI IN LITERATURA

- Bernava A., Reihmane S., Strazds G. Influence of Pectinase Enzyme Beisol PRO on Hemp Fibres Retting. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. 2015; 64(1): 77–81.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. www.faostat.org
- Rijavec T., Janjić S., Kocjan Ačko D. Revitalization of Industrial Hemp *Cannabis sativa* L. var. *sativa* in Slovenia: a Study of Green Hemp Fibres. *Tekstilec*. 2017; 60 (1): 36-48.
- Sankari H.S. Comparison of Bast Fibre Yield and Mechanical Fibre Properties of Hemp (*Cannabis sativa* L.) cultivars. *Industrial Crops and Products*. 2000; 11:73–84.
- Sengloung T., Kaveeta L., Müssig J. Physical Properties of Traditional Thai Hemp Fiber (*Cannabis sativa* L.). *Journal of Industrial Hemp*. 2008; 13(1): 20-36.
- SIST EN ISO 5079:1999. Textiles - Fibres - Determination of breaking force and elongation at break of individual fibres (ISO 5079:1995). Tekstilije - Vlakna - Ugotavljanje pretržne sile in pretržnega raztezka posameznih vlaken (ISO 5079:1995)
- SIST EN ISO 1973:1999. Textile fibres - Determination of linear density - Gravimetric method and vibroscope method (ISO 1973:1995). Tekstilna vlakna - Ugotavljanje dolžinske mase - Gravimetrična in vibroskopska metoda (ISO 1973:1995)