



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Lahorka Malnar



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet



Smjer: tehničko-tehnološki smjer

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ VLAKANACA KONOPLJE NA KEMIJSKU STABILNOST
OTISAKA

Mentorica: Izv. prof. dr. sc. Željka Barbarić-Mikočević
Studentica: Lahorka Malnar

Zagreb, 2016.





SAŽETAK

Industrijski uzgojena konoplja (*Cannabis sativa* L.) jednogodišnja je biljka iz porodice dudova (*Moraceae*) od koje se dobiva veliki broj korisnih proizvoda, kako u tekstilnoj i prehrambenoj tako i u papirnoj industriji. Kao sirovina za proizvodnju papira konoplja se koristi od samog nastanka papira. Za eksploataciju konoplja je spremna u kratkom vremenskom intervalu uzgoja tj. nakon približno 120 dana, za razliku od drveta čiji se period uzgoja do eksploatacije broji u godinama. Zbog sve većeg iskorištavanja šuma i njihovog izumiranja povećava se korištenje vlaknaca iz jednogodišnjih biljaka kao i potreba za obnovljivim i održivim izvorima, pogotovo u slabo pošumljenim zemljama.

Cilj ovog istraživanja je analiza kemijske stabilnosti otisaka na vodu, alkohol i lužinu u ovisnosti o udjelu vlaknaca konoplje u tiskovnoj podlozi. Ispitivanja su provedena s tri vrste papira različitih udjela vlaknaca konoplje. Kvaliteta otisaka nakon ispitivanja kemijske stabilnosti definirana je Euklidovom razlikom obojenja (ΔE^*), odnosno promjenama spektrofotometrijskih vrijednosti, $L^*a^*b^*$.

KLJUČNE RIJEČI: vlakna, konoplja, celuloza, papir, kemijska stabilnost.

ABSTRACT

Industrial grown hemp (*Cannabis sativa* L.) is an annual plant of the family of mulberry trees (*Moraceae*) from which we can produce a large number of products, both in the textile and food as well as in the paper industry. As a raw material for the production of paper, hemp has been used since the beginning of the paper. For exploitation hemp is ready in a short time of cultivation. i.e., after about 120 days, in contrast to wood whose period from cultivation to exploitation is counting in years. Increasing exploitation of forests and their extinction are increasing the using of fibers from annual plants, as well as the need for renewable and sustainable sources, especially in the countries poor with forests.



The aim of this study is to analyze the chemical stability of prints to water, alcohol and lye in relation to the percentage of hemp fibers in the printing substrate. Tests were made on the three types of paper with different percentages of hemp fiber. After testing chemical stability, the quality of the prints are defined by the Euclidean coloring differences (ΔE^*) and changes in spectrophotometric values, L^* a^* b^* .

KEY WORDS: fibers, hemp, cellulose, paper, chemical stability.



SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
1.1 Izbor teme završnog rada.....	1
1.2. Cilj i zadaci završnog rada.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Konoplja – izvor prirodnih vlakana.....	2
2.2. Povijest konoplje.....	3
2.3. Općenito o industrijskoj konoplji.....	4
2.4. Prednosti konopljinih vlakana.....	5
2.5. Stabljika konoplje i vlakna.....	6
2.6. Lika vlakna.....	9
2.7. Papir od konoplje.....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	10
3.1. Materijali.....	10
3.1.1. Ručno rađeni papir od konopljinih vlakana, prirodne boje (100% konoplje, uzorak A)	10
3.1.2. Ručno rađeni održivi papir od konopljinih vlakana, bijele boje (100% konoplje, uzorakB).....	11
3.1.3. Strojno rađeni papir od konoplje (25% konoplje, uzorak C).....	12
3.1.4. Kemijska sredstva korištena za ispitivanje kemijske stabilnosti otisaka.....	12
3.2. Metode ispitivanja.....	13
3.2.1. Otiskivanje uzoraka.....	13
3.2.2. Obrada otisaka u različitim kemijskim sredstvima.....	13
3.2.3. Kemijske analize uzoraka papira.....	14
3.2.4. Mjerenje hrapavosti površine neotisnutih, otisnutih i kemijski obrađenih uzoraka .	16
3.2.5. Mjerenje spektrofotometrijskih vrijednosti neotisnutih, otisnutih i kemijski obrađenih uzoraka.....	17
4. REZULTATI.....	21
4.1. Neotisnuti uzorci.....	21
4.1.1. Kemijska svojstva.....	21
4.1.2. Optička svojstva i hrapavost.....	21
4.2. Otisnuti uzorci.....	22
4.2.1. Optička svojstva i hrapavost prije obrade otiska u kemijskim sredstvima.....	22
4.2.2. Optička svojstva nakon obrade otiska u kemijskim sredstvima.....	22
4.2.3. Hrapavost nakon obrade otiska u kemijskim sredstvima.....	22
4.3. Kemijska stabilnost otisaka.....	23
4.3.1. L*a*b* vrijednosti.....	23
4.3.2. Hrapavost.....	23
4.3.3. Mikroskopske slike.....	24
5. RASPRAVA.....	25
6. ZAKLJUČAK.....	27
7. LITERATURA.....	28



1. UVOD

1.1 Izbor teme završnog rada

Konoplja se od davnina koristila za proizvodnju papira, užadi, odjeće i mnogih drugih predmeta, sve do prve polovice 20-og stoljeća, kada su je počeli zabranjivati zbog opojnih svojstva koja su u odnosu na ostala svojstva konoplje zapravo zanemariva, ali se mogu zloupotrijebiti. Za dobivanje vlakana za izradu papira danas se kao izvor najviše koristi drvo. Velika upotreba drveta u papirnoj i mnogim drugim industrijama, postala je veoma riskirajuća za našu, ali i budućnost slijedećih generacija, zbog izumiranja šuma. Trend korištenja jednogodišnjih biljaka (konoplja, juta, kenaf, lan i dr.) kao alternativnih izvora vlakana, zbog toga se sve više širi. Taj trend najviše je popularan u zemljama koje su siromašne šumama, kao što su na primjer Indija i Kina. Jednogodišnje biljke, kao alternativni izvori energije i vlakana, mogu zamijeniti drvo u većini industrija od tekstilne, prehrambene, papirne, automobilske, građevinske, do farmaceutskih i kozmetičkih industrija. Mnoge od tih biljaka imaju bolja svojstva od drveta, a uvjeti njihovog korištenja su ekološki povoljniji (rastu jednom godišnje, njihovi proizvodi su reciklirajući i biološki održivi), što utječe na porast i kontinuitet njihovog korištenja.

Dobra svojstva konoplje omogućuju njeno iskorištavanje u širokom spektru industrija. Bogata povijest korištenja i sve veća upotreba konoplje u industriji danas, kao i sve veća potreba za očuvanjem prirodnih resursa, potakla me na razmišljanje o upotrebi konoplje u papirnoj industriji, mogućnostima i karakteristikama papira napravljenog od konoplje, te o utjecaju konopljinih vlakana na stabilnost otisaka.

1.2. Cilj i zadaci završnog rada

Cilj ovog rada je: ispitati utjecaj vlakana konoplje na kemijsku stabilnost otiska tretiranih (vodom, natrijevom lužinom, $w=1\%$, etanolom, $w=96\%$) i ne tretiranih; usporediti kvalitetu otiska na tri vrste papira sa određenim udjelom konopljinih vlakana (papiru prirodne boje sa 100%-tinim udjelom konopljinih



vlakana, bijelom papiru također sa 100%-tinim udjelom konopljinih vlakana i na prirodno bijelom papiru sa udjelom konopljinih vlakana od 25%); vidjeti razlike prouzrokovane različitim udjelom konopljinih vlakana, utvrditi prednosti i mane papira sa udjelom konopljinih vlakana, te kolika je mogućnost korištenja konoplje kao alternativni izbor vlakana u proizvodnji papira.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Konoplja – izvor prirodnih vlakana

Od kada postoji, ljudska civilizacija iskorištavala je drvo za razne namjene: za grijanje, za stanovanje, za gorivo, ukras i namještaje, razne alate i uređaje. Drvo je široko rasprostranjeno, nalazi se po cijelom svijetu i lako dostupno, zbog čega na tržištu ima nisku cijenu, lako se i skladišti, te je obnovljivo. Ove karakteristike drveta omogućile su njegovu široku upotrebu, što je dovelo do velike eksploatacije šuma, a odvija se dugoročno i konstantno. Drvo jest obnovljiv izvor vlakana, ali je za njegov rast potrebno nekoliko godina. Sve veće izumiranje šuma, primoralo nas je na potragu za alternativnim izvorima prirodnih vlakana.

Jednogodišnje biljke kao što su konoplja, juta, kenaf, lan, pamuk, (i dr.) imaju svojstva slična drvetu, te ga lako zamjenjuju u raznim industrijama.

“Prije nego što se odlučimo za upotrebu jednogodišnjih biljaka kao alternativnog izvora vlakana, moramo provjeriti njihova svojstva, mane i prednosti zbog kojih ih želimo koristiti. U proizvodnji papira bitna svojstva vlakana su dužina, promjer, kemijski sastav, gustoća i morfologija vlakna, a na tržištu će prednost imati ona biljka koja ima bolju dostupnost, cijenu i izvedbu (krajnji rezultat).

Da bi se jednogodišnje biljke mogle koristiti kao alternativni izvori drvenih vlakana, potrebno je unaprijediti tehnologiju, uvesti nove tehnike žetve, skladištenja, razdvajanja, prijevoza i rukovođenja vlaknima.“ [1]



2.2. Povijest konoplje

“Konoplja, lat. *Cannabis sativa* jednogodišnja je biljka iz porodice dudova (Moraceae).“ [2] Konoplja je dvodomna biljka, postoje muške i ženske jedinke biljke. Muška jedinka biljke (*Cannabis sativa* L.), poznata je pod nazivom industrijska konoplja, zbog njene velike primjene u industriji, dok je ženska jedinka biljke (*Cannabis indica*), poznata pod nazivom indijska konoplja, te se koristi za uživanje ili kao lijek zbog opojnog djelovanja. U različitim kulturama konoplja je poznata pod različitim imenima, neka od njih su: kanabis (latinski), gandža (indijski), marihuana (španjolski naziv iz Meksika), trava (žargonski). “Konoplja je samonikla biljka, ali postoje mnoge varijacije vrste, zbog stoljetnog uzgoja širom svijeta. Biljka je široke primjene, jedan od izvora najjačih, najdužih, najelastičnijih i najdugotrajnijih prirodnih antimikrobnih (odbijaju mikrobe) vlaknaca, otpornih na plijesan i truljenje.” [3] Konopljina vlakna predstavljaju tipična duga vlakna, te su najstarija i najpoznatija vlakna korištena širom svijeta. Još od prapovijesti koristi se za prehranu, izradu papira, izradu tekstila i obuće, kao gorivo i građevinski materijal, u duhovnim ritualima, te najviše kao lijek. Već tisućama godina čovječanstvu služi za razne svrhe, a o njoj su pisali i mnogi povjesničari i liječnici, npr. grčki povjesničar Herodot pisao je o upotrebi konoplje kod proizvodnje platna u Scythiji, gdje je oko 8000 do 7000 godina prije Krista od konopljinih vlaknaca satkana prva poznata tkanina. “Kineski car i liječnik Shen Nung je oko 2300 godina prije Krista preporučivao liječnicima da koristite konopljin vrhunski eliksir besmrtnosti za liječenje bolesnika od svih bolesti, krenuvši od zatvora i menstrualnih grčeva do depresijskog gihta. Arheološki nalazi dokazuju da se konoplja uzgaja još od prapovijesti. Najstariji nalazi su pronađeni u Yuan-shanu u Tajvanu, stari su 12.000 godina, potiču iz doba neolitika. Konoplja se spominje i u budističkim doktrinama koje datiraju od 500. godine prije nove ere. U 16. stoljeću prije Krista u Egipatskom Ebers Papyrusu zabilježena je primjena konoplje u medicinske svrhe. U Perziji se, u šestom stoljeću, pripremalo Sahdanag (kraljevsko žito) korišteno u duhovnim ritualima za plemiće, a radilo se od konopljinog sjemena.“ [4] U vremenu kada je bila jedna od najvećih poljoprivrednih kultura uzgajanih u svijetu, od oko 2000. godina prije nove ere, pa sve do 1889. godine, globalno je

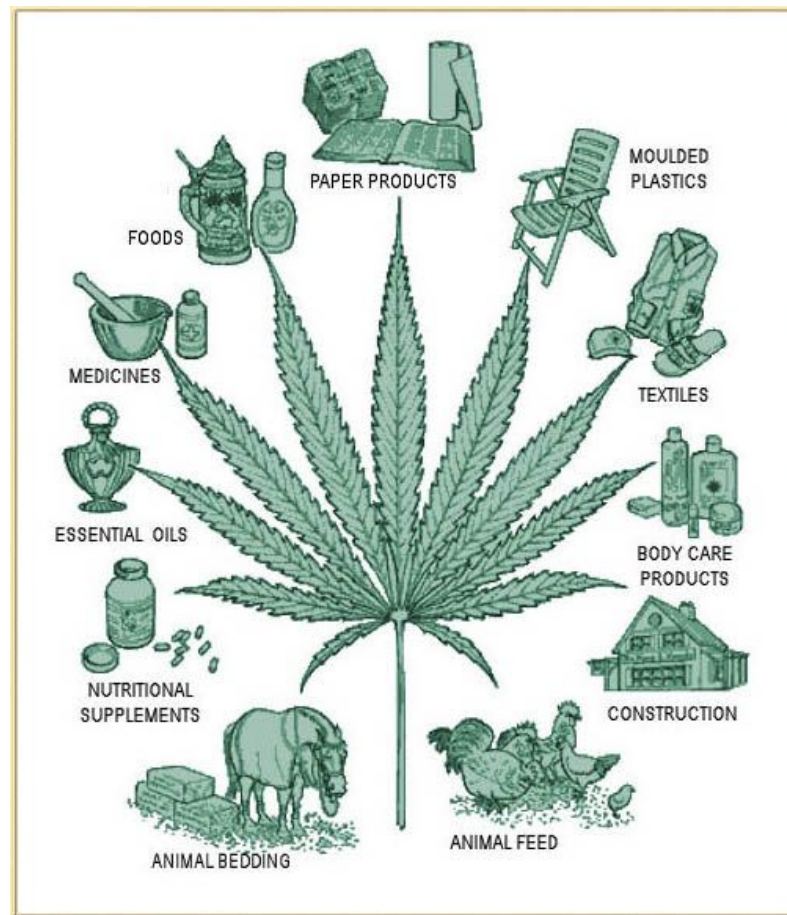


rasprostranjena i visoko rangirana kao medicinski lijek.“U prošlosti konoplja je toliko dominirala tržištem da su se na njoj slikali portreti i tiskale knjige. Gutembergovu bibliju prva tiskana knjiga tiskana je na papiru napravljenom od konopljinih vlakana, kao i jedan od najstarijih nacrti dekalracije neovisnosti.”[5] Sve do prve polovice 20. stoljeća u Sjedinjenim Američkim Državama konopljom je bilo čak poželjno plaćati porez, a tijekom drugog svjetskog rata vodila se i kampanja „hemp for victory“ koja je imala zadaću poticati poljoprivrednike na sadnju konoplje za potrebe ratovanja (užad u mornarici). Međutim, nakon što je 1948. godine konoplja deklarirana kao narkotik, njen uzgoj postaje ograničen i u znatnom je padu.

2.3. Općenito o industrijskoj konoplji

“Industrijska konoplja, biljka koja sadrži manje od 0,3% THC-a (psihoaktivnog sastojka) i nema psihoaktivno djelovanje kada se konzumira, osim ako bi se simultano inhaliralo nekoliko tona.”[6] Vrlo je raznolika biljka, njena vlakna i sjemenke mogu se upotrijebiti u raznim industrijama od prehrambene i kozmetičke, do građevinske, automobilske industrije, te se primjenjuju i u 3D printanju. Nijedna druga biljka nema toliko široku primjenu kao konoplja. Ulje industrijske konoplje radi se od njenog sjemenja, a koristi se za prehranu, kozmetiku, gorivo, boje, plastiku, lubrikante i odstranjivače. Papir načinjen od konopljinih vlakana jak je i fleksibilan, odjeća je iznimno dugotrajna i nepoderiva (prve Levi's traperice napravljene su od konopljinih vlakana, bile su jako izdržljive i dugotrajne zbog čega su i stekle popularnost prvo kod poljoprivrednika i farmera) dok se plastika od konoplje koristi u automobilskoj (Mercedes, BMW, Bugatti) i građevinskoj industriji.

“Konoplja se uzgaja zbog svojih vlakana i sjemenja u više od trideset zemalja diljem svijeta, uključujući Nizozemsku, Francusku, Rusiju, Čile, Kinu, i Sjevernu Koreju, dok neke od njih (Kina, Južna Koreja i Rusija) kao jeftini proizvođači dominiraju svjetskim tržištem konopljinih vlakana, a zajedno proizvode oko 70% svjetskih zaliha.” [7]



Slika 1. Primjena konoplje
<http://www.treehugger.com/economics/will-2015-bring-legalization-hemp.html>

2.4. Prednosti konopljinih vlakana

Od konopljinih vlakana dobivamo ekološki povoljne proizvode koji lako zamjenjuju fosilne ugljikovodične materijale štetne za okoliš. Na istraživanju alternativnih izvora prirodnih vlakana, koja bi se koristila u proizvodnji celuloze umjesto sintetski i kemijski proizvedene celuloze, radi se još od 1970-ih godina. Prednosti prirodnih konopljinih vlakana nad sintetskim su ekološke karakteristike poput razgradivosti, nisu otrovna, ne sadrže ugljikove dioksidi, zbog čega se drvenasti nerazvlaknjeni konopljini snopići široko koriste u tekstilnoj, papirnoj, pa čak i građevinskoj industriji.



Slika 2. Stabljika i vlakna konoplje
<http://www.cannafundr.com/blog/wp-content/uploads/2015/05/hemp-728x410.jpg>

2.5. Stabljika konoplje i vlakna

“Konopljina vlakna su stablična vlakna, koja nastaju prirodnom sintezom u kori stabljika. Stabljika se naziva još i liko, pa se za stablična vlakna koristi i naziv likova vlakna. Likova ili stablična vlakna sastoje se od celuloze i nevlaknatih tvari (lignina, voskova, pigmenta idr.) U kori stabiljke vlakanca su slijepljena u snopiće pektinom ili biljnim ljepilom, snopići su drugačije spojeni u različitim biljkama, kod konoplje su snopići raspoređeni u više prstena, slabo su povezani, vlakanca imaju tanje stijenke, te su više odrvnjela. Vegetacijsko razdoblje (od sjetve do žetve) ovosi o vrsti biljke, klimatskim uvjetima, sastavu tla i sl., te iznosi od 90 do 180 dana. Stabljika pojedinih vrsta konoplje može narasti do visine čak 3,5 m premda je prosječno manja. Od 100 kg sirove stabiljke dobiva se 8 do 15 kg vlakna.”[8]

Stabljika konoplje je najviše iskoristiva, i kao takva je najpoznatiji dio konoplje. Primarna i sekundarna vlakna konopljine stabiljke koriste se u proizvodnji teksitla, papira, plastike, te građevinskih materijala.

Stabljika konoplje sastoji se od različitih slojeva. “Izvana je prekrivena korom (epidermis), a unutar stabiljke nalaze se lika vlakna i drvenasta jezgra sastavljena od nerazdvojenih snopića vlakana (nerazvlaknjeni snopići).”[9] Drvenasta jezgra stabiljke sastoji se od nerazvlaknjenih snopića celuloznih kratkih vlakanca. Primarna vlakna konopljine stabiljke duža su od primarnih vlakana bilo koje druge biljke. “Unutrašnjost stabiljke, odnosno liko konoplje sadrži 80% celuloze što biljku čini savršenom sirovinom za proizvodnju papira.”[5]



„Lika vlakna vezana su lamelom i raspodijeljena u snopiće koji se protežu od vrha do dna stabljike. Kada su uvjeti za uzgajanje povoljni stabljika konoplje može dosegnuti visinu veću od četiri metra.“[9]



Slika 3. Stabljika konoplje-presijek
<http://www.ladybud.com/2013/11/27/hemp-bill-approved-in-new-jersey/>

Biljna vlakna sastoje se uglavnom od celuloze, hemiceluloze i lignina, dok ostali sastav čine vosak i minerali. U konoplji je distribucija između komponenata različita u vlaknima i nerazvlaknjenim snopićima. Vlakna sadrže više od 50% celuloze, dok nerazvlaknjeni snopići sadrže više lignina i manje celuloze.

Konopljina vlakna sastoje se od dugih vlakana kore i kratkih vlakana jezgre. Duga vlakna kore sastoje se od većeg udjela celuloze, manjeg udjela lignina i varirajućeg udjela sekundarnog likovog vlakna. Kratka vlakna konopljine jezgre sadrže veći udio lignina i manji udio celuloze, zbog čega je kora mnogo vrijednija kao sirovi materijal za izradu papira nego jezgra (sadrži više celuloze). „Sadržaj kore u stabljici smanjuje se tijekom uzgoja od 30% do 35%, a udio manje vrijednog sekundarnog likovog vlakna se povećava s matičnom težinom od 10% do 45%. Kvaliteta konopljine kore za proizvodnju papira raste tijekom vegetacije, jer sadržaj celuloze u kori raste, dok se sadržaj lignina i ekstraktiva smanjuje.“[10]



Slika 4. Vlakna
<http://www.hempsense.net/>

Svaki snop vlakna sadrži pojedinačna vlakna. Kod konoplje razlikujemo dvije vrste vlakana, duga primarna vlakna duljine od 5 do 55 mm i kratka sekundarna vlakna duljine oko 2 mm. Lika vlakna su od 10 do 100 puta duža od drvenastih nerazvlaknjenih snopića. Promjeri su im otprilike isti, ali stanične stijenke likovih vlakana su 5 do 10 puta deblje od drvastih vlakana.

“Sadržaj vlakana je u relativnom odnosu sa ukupnom težinom stabljike. Udio vlakana u stabljici konoplje je 20-35%. Duljina likovog vlakna je 5000 - 55 000 μm , promjer mu je 20 - 40 μm , a debljina stijenke 5 -10 μm . Duljina drvenastih vlakana u nerazvlaknjenim snopićima je 200 - 600 μm , promjer je 10 - 30 μm , debljina stijenke 1- 2 μm .”[10]

Glavni problem općenito kod konopljinih vlakna u usporedbi sa sintetičkim vlaknima je taj što prirodna konopljina vlakna nemaju homogeni sastav. Zbog makroskopske strukture postoje velike razlike u morfološkoj strukturi i kemijskom sastavu između vrha i dna biljke. Kod prirodnih konopljinih vlakana uvjeti uzgoja konoplje bitno utječu na rezultate i kvalitetu vlakana.

Na razliku u kvaliteti vlakana utječu: način uzgoja, mjesto uzgoja, klima, karakteristike tla, te fertilizacija. Proces močenja utječe na boju vlakana, odvajanje vlaknastih snopića, te sastav vlakana i snagu vlakana. Kvaliteta vlakna ovisi o vrsti i uvjetima rasta i položaju vlakana u stabljici. Sadržaj vlakana i jakost vlakna su najviši u sredini stabljike.



2.6. Lika vlakna

Liko je unutarnja vlaknasta strana kore drveta ili biljke. Likova vlakna je skupni naziv za vlakna dobivena od lika stabljika različitih biljaka. Lika vlakna pojavljuju se i rastu u obliku snopova i niti ligno-celuloznih vlakana koja okružuju korijen i ispod vanjske kore nekih dvosupnih biljaka. Lika vlakna daju biljci čvrstoću i drže je uspravnom. Izgrađena su od nakupina dugih, debelih staničnih stjenki koje se preklapaju u aksijalnom smjeru, a međusobno su slijepljene međustaničnim ne-celuloznim materijalima. Tako slijepljene stanične stjenke formiraju kontinuirane niti koje se ponekad mogu protezati po cijeloj dužini biljnog korijena. Niti lika vlakna puštaju se iz staničnog drvenastog tkiva stabljike/korijena procesom prirodnog propadanja i razgradnje (močenjem) ili kontroliranim truljenjem. Likova vlakna okružuju drvenastu stabljiku konoplje. Najsnažnija su prirodna biljna vlakna koja postoje i ona su velika prednost industrijske konoplje.

2.7. Papir od konoplje

“Od konoplje je moguće dobiti izdržljiviji i ekonomičniji papir nego od drveta. Korištenje konopljnih vlakana u industriji papira značajno utječe na smanjenje krčenja i izumiranja šuma. Konopljin papir ne zahtijeva otrovne kemikalije za bijeljenje i traje stotinama godina duže od drvnog papira.”[11] Činjenica je da površina od pola hektara konoplje daje jednaku količinu papira kao i površina od pola hektara drveća, samo sa mnogo manje štetnih posljedica, te se može obnavljati iz godine u godinu, dok je drveću da se obnovi potrebno do nekoliko desetaka godina.

Konopljin papir ekološki je povoljniji, iznimno je otporan i izdržljiv, tijekom godina se ne raspada i ne žuti, te traje duže od drvnog papira i do nekoliko stotina godina. Može se reciklirati 7 do 8 puta, dok se papir od drveta može reciklirati samo 3 puta.



3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Ispitivanja su provedena na tri vrste papira sa različitim udjelom konopljinih vlakana. Dvije vrste papira, sa stopostotnim udjelom (100%) konopljinih vlakana i prirodno bijeli papir sa 25% konopljinih vlakana. U daljnjem tekstu ovi papiri su označeni kao uzorak:

- A. Ručno rađeni papir od konopljinih vlakana, prirodne boje (100% konoplje)
- B. Ručno rađeni papir od konopljinih vlakana, bijeli (100% konoplje)
- C. Strojno rađeni papir od konopljinih vlakana (25% konoplje)

3.1.1. Ručno rađeni papir od konopljinih vlakana, prirodne boje (100% konoplje, uzorak A)

Ručno rađeni održivi papir sa 100%-tnim udjelom konopljinih vlakana, rukotvorina trgovinskih obrtnika tvrtke Distant Village. Prirodne je boje (nepremazan), s prirodno neravnim rubovima, dimenzija 20,32 x 27,94 cm, gramature 90 g/m². Riječ je o 100% reciklirajućem, ne bijeljenom (nije podvrgnut izbjeljivanju s klorom što pridonosi očuvanju okoliša jer je izbjegnuto stvaranje dioksina) papiru kompatibilnom za laserske i inkjet printere.

Distant Village, nagrađivana je tvrtka održivog dizajna i proizvodnje, koja je od 2000. godine lider na tržištu održive ambalaže. Tvrtka proizvodi svjetski poznate održive ambalaže i proizvode od prirodnih materijala, proizvedene od trgovinskih obrtnika najboljih u svojoj klasi.



Slika 5. Uzorak A - Papir od konopljinih vlakana, prirodne boje
<https://www.etsy.com/listing/114797650/25-sheets-natural-85-x-11-printable?ref=related-0>

3.1.2. Ručno rađeni održivi papir od konopljinih vlakana, bijele boje (100% konoplje, uzorak B)

Nebijeljeni papir s neravnim rubovima, dimenzija 20,32 x 27,94 cm, gramature 90 g/m², sa 100%-tnim udjelom vlakana konoplje, također je rukotvorina trgovinskih obrtnika tvrtke Distant Village. Papir je 100% prirodan, potpuno reciklirajući, biorazgradiv, te kompatibilan za laserske i inkjet printere.



Slika 6. Uzorak B - papir od konopljinih vlakana, bijeli
<https://www.etsy.com/listing/114798302/25-sheets-natural-85-x-11-printable?ref=related-3>



3.1.3. Strojno rađeni papir od konoplje (25% konoplje, uzorak C)

Prirodno bijeli papir, gramature 90 g/m², dimenzija 20,32 x 27,94 cm, sastava 25% vlakana konoplje i 75% recikliranih vlakana (vlakana koja su prošla jedan ciklus reciklacije), nebijeljen, arhivske kvalitete, kompatibilan za inkjet i laserske printere, proizveden od Green Field Paper Company® kompanije, marke Hemp Heritage®.

Green Field Paper Company utemeljena 1992. godine, nalazi se u San Diegu, proizvodi bezdrvene papire. Poznati brendovi kompanije su: Grow A Note® - ručno rađeni papir sa ugrađenim sjemenjem, Hemp Heritage® - strojno rađeni papir od konoplje i PaperEvolution® - ručno rađeni papir prožet recikliranim materijalima.



Slika 7. Uzorak C- strojno rađeni papir od konoplje

http://www.amazon.com/gp/product/B002GZAB56?redirect=true&ref_=ya_st_dp_summary

3.1.4. Kemijska sredstva korištena za ispitivanje kemijske stabilnosti otisaka

Prema internacionalnom standardu ISO 2836:2004 u području grafičke industrije definirane su supstance za analizu kemijske otpornosti, to su: voda, lužine, masti i ulja, sir, deterdženti, sapuni, voskovi, začini, otapala i lakovi te kiseline. Supstance korištene u ovom radu su destilirana voda, alkohol etanol i natrijeva lužina. Promatralo se djelovanje navedenih supstanci na otiske otisnute na papirima s konopljinim vlakancima, odnosno pratio se utjecaj konopljinih vlakana na kemijsku stabilnost otisaka.



3.2. Metode ispitivanja

3.2.1. Otiskivanje uzoraka

Svi uzorci papira otisnuti su u punom tonu crne boje na HP1300 Laser Jet printeru. Princip rada HP1300 Laser Jet printera je slijedeći:

Laserski HP1300 Laser Jet printer koristi električni naboj u ispisu slike ili teksta na papir. Osnovni dio lasera je bubanj negativno nabijene površine i laserska zraka koja stvara ispis na površini bubnja. Laserska zraka prelaskom preko površine bubnja, na onom dijelu na kojemu želimo sliku ili tekst, neutralizira njezin negativan naboj te tako stvara virtualnu negativnu sliku ispisa. Nakon toga bubanj prolazi iznad tonera (kutije sa bojom u prahu) koji je isto negativno nabijen, pa se čestice bojila primaju za one dijelove koji su neutralizirani laserskom zrakom, stvarajući pozitivnu sliku ispisa na bubnju. Čestice bojila se pri temperaturi od 200°C mijenjaju iz čvrstog u tekuće stanje te se prihvaćaju za površinu bubnja. Papir se prije dolaska bubnja pozitivno nabija žicom zvanom korona, kako bi se negativno nabijena slika na bubnju prihvaća za papir.



Slika 8. Pisač HP1300 Laser Jet

<http://www.gtprinters.com/completely-refurbished-hp-laserjet-1300-printer-q1334a.html>

3.2.2. Obrada otisaka u različitim kemijskim sredstvima

U svrhu ispitivanja utjecaja konopljinih vlakana na kemijsku stabilnost otisaka, otisnuti uzorci papira izloženi su djelovanju destilirane vode, otopine natrijeve



lužine, $w=1\%$, te alkohola, $w=96\%$. Ispitivanje je načinjeno prema internacionalnom standardu ISO 2836:2004 u području grafičke industrije.

Obrada s *destiliranom vodom* kao i *otopinom natrijeve lužine*, $w=1\%$ načinjena je na otisnutim uzorcima sve tri vrste papira dimenzije 2 x 5 cm. Ovisno o supstanci koja se koristila za obradu (destilirana voda ili natrijeva lužina), 4 filter papira prethodno su namočena u tu otopinu (destiliranu vodu ili natrijevu lužinu), te su na satno staklo prvo stavljena 2 namočena filter papira zatim otisak, pa opet 2 namočena filter papira, te satno staklo koje je u konačnici bilo otežano s utegom od 1 kg.

Uzorci su na opisani način bili izloženi djelovanju destilirane vode i otopine natrijeve lužine, $w=1\%$ u trajanju od 24 sata, nakon čega su se sušili u sušioniku 1 sat pri temperaturi od 40°C .

Obrada s *etanolom*, $w=96\%$ izvršena je na otisnutom uzorku papira površine 6 cm^2 . Otisnuti uzorci uranjani su u epruvetu napunjenu s etanolom, $w=96\%$ u vremenu od 5 minuta. Po isteku vremena namakanja uzorci su sušeni u sušioniku pri temperaturi od 40°C i vremenu d 60 minuta.

3.2.3. Kemijske analize uzoraka papira

Kemijskoj analizi podvrgnuti su neotisnuti uzorci sve tri vrste papira. Svakom papiru određen je udio vlage i udio pepela.

Udio vlage se određivao na dva načina:

- a) *Termogravimetrijska analiza vlage* u svim uzorcima papira izvršena je pomoću Sartorius MA35 infracrvenog analizatora vlažnosti. Prednost ovakvog uređaja za određivanje sadržaja vode u materiji nad ostalim deduktivnim metodama (sušenje pećnicom ili mikrovalovima) je kraće vrijeme analize, visoka ponovljivost, te jednostavno sušenje uzoraka preko IR grijača.

Analizator vlažnosti sastoji se od grijača, sustava vaganja, pokazivača i kontrolne jedinice. Kod ovakvog načina određivanja vlažnosti IR zrake prodiru u uzorak bez zapreka, odnosno ulaskom u unutrašnjost uzorka, dolazi do pretvaranja čestice uzorka u toplinsku energiju, koja stimulira isparavanje vlage tijekom sušenja. Kod klasičnog grijanja uzoraka u



sušioniku to nije slučaj, jer strujanje toplog zraka grije uzorak izvana prema unutra, pri čemu se gubi efikasnost tijekom sušenja, jer kako vlaga isparuje, hladi površinu uzoraka. Prije upotrebe uređaj je prethodno zagrijan. Nakon otvaranja poklopca vlagomjera, sustav za vaganje je nuliran, te je odvagano uzorak što bliže masi 1,0 g. Analiza vlažnosti uzorka započela je 2 sekunde nakon zatvaranja poklopca. Sušenje za organske supstance podešeno je na 105°C.

Kontinuirano promatranje gubitka uzorka tijekom sušenja omogućeno je zahvaljujući visoko integriranim elektronskim procesorima, a sam program sušenja isključuje se automatski nakon što više nema gubitka na težini. Kako je ovaj tip analizatora vlage opremljen softverom koji automatski izračunava razliku između početne težine uzorka i težine nakon sušenja, rezultat analize vlažnosti trenutno se prikazuje na digitalnom zaslonu samog uređaja i kao takav se očitava.



Slika 9. Analizator vlažnosti Sartorius MA35

<http://www.basculas.us/sartorius-ma-series-moisture-analyzer.html>

- b) Analiza udjela vlage prema *TAPPI metodi T412 om-94* određena je na 10 istovrsnih uzoraka. Svi uzorci papira odvagani su na analitičkoj vagi, izloženi su temperaturi 105°C u sušioniku tijekom 1 sat nakon čega su izvađeni u eksikator kako bi se ohladili na sobnu temperaturu te su ponovo odvagani. Udio vlage izračunat je prema formuli 1:



$$w_{vlage} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

gdje je: m_1 – masa uzorka papira prije sušenja
 m_2 – masa uzorka papira nakon sušenja

Udio pepela je određen gravimetrijskom metodom spaljivanja u peći za žarenje prema TAPPI metodi T413 om-11. Uzorak papira mase približno 1g u prethodno izarenom u eksikatoru ohlađenom i izvaganom porculanskom lončiću, žario se 4 sata na temperaturi 920°C. Nakon žarenja lončić s uzorkom smješten je u eksikator, te je vagan. Iz dobivenih rezultata izračunat je postotak pepela prema slijedećoj formuli:

$$w_{pepela} = \left(\frac{m_{pepla}}{m_{apsolutno\ suhog\ uzorka}} \right) \times 100 \quad [\%] \quad (2)$$



Slika 10. Nabertherm L9/11 B180 Muffle Furnace (mufolna peć za žarenje)
<http://phukien-vietnguyen.blogspot.hr/2014/09/lo-nung-phong-thi-nghiem.html>

3.2.4. Mjerenje hrapavosti površine neotisnutih, otisnutih i kemijski obrađenih uzoraka

Na neotisnutim, otisnutim i tretiranim uzorcima papira, pomoću Qualitest Surface Roughness Tester TR200 uređaja, određen je R_a (μm) kao najčešće korišten parametar za prikazivanje hrapavosti površine. Kemijska stabilnost



otiska praćena je i preko promjena u površini kemijski tretiranih papira. Stoga je i izraćunata razlika u hrapavosti površine prije i nakon pojedinog tretmana svakog otisnutog papira, prema slijedećoj formuli:

$$\Delta R_a = R_{a,0} - R_{a,1} \quad (3)$$

gdje je: $R_{a,0}$ – hrapavost otisnutog netretiranog uzorka

$R_{a,1}$ – hrapavost otisnutog tretiranog uzorka



Slika 11. Qualitest Surface Roughness Tester TR200
<http://www.solidchina.cn/>

3.2.5. Mjerenje spetkofotometrijskih vrijednosti neotisnutih, otisnutih i kemijski obraćdenih uzoraka

Na neotisnutim uzorcima papira odrećdena je *svjetlina* pomoću spektrofotometra Colour Touch 2. Prema TAPPI T 452 standardu, svjetlina je definirana kao vrijednost refleksije promatranog uzorka na valnoj duljini od 457 nm, pri kojoj se mjeri reflektirana svjetlost koja prolazi kroz plavi filter. Korišćteno je osvjetljenje D65 (radijacija crnog tijela pri 6500 K) pri mjerenju svjetline laboratorijskih papira.



Slika 12. Colour Touch 2
<http://www.colortouch.net/>

Na neotisnutim papirima također je određena i *spektar refleksija* koristeći X-Rite eXact spektrofotometar, u intervalu valnih duljina od 400 do 700 nm za svakih 10 nm. Spektrofotometrijski rezultati su prezentirani kao srednja vrijednost 10 mjerenja na svakom pojedinom uzorku papira.

Na neotisnutim, otisnutim i tretiranim uzorcima papira određene su kolorimetrijske $CIE L^*a^*b^*$ vrijednosti koristeći X-Rite eXact spektrofotometar.



Slika 13. X-Rite eXact
<http://www.flexodepot.com/X-Rite-eXact-P617.aspx>



U CIE $L^*a^*b^*$ prostoru boja vrijednost L^* predstavlja svjetlinu boje, $+a^*$ predstavlja udio crvene boje ili $-a^*$ predstavlja udio zelene boje, dok $+b^*$ predstavlja udio žute boje ili vrijednost $-b^*$ predstavlja udio plave boje. Iz CIE $L^*a^*b^*$ vrijednosti tretiranih otisnutih uzoraka i otisnuti netretiranih uzoraka papira izračunate su $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$ iz kojih su u konačnici izračunate i *Euklidove razlike boja* (ΔE_{00}^*) kao rezultat stabilnosti otisaka načinjenih na svim uzorcima papira ovisno o kemijskom tretmanu. Euklidove razlike boja je numerička vrijednost koja opisuje razliku između kolorimetrijskih vrijednosti kemijski tretiranih (L^*_1, a^*_1, b^*_1) i netretiranih otisnutih uzoraka papira (L^*_2, a^*_2, b^*_2) izračunatih prema Luo formuli (4):

$$\Delta E_{00}^* = \left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H} \right)^2 + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H} \quad (4)$$

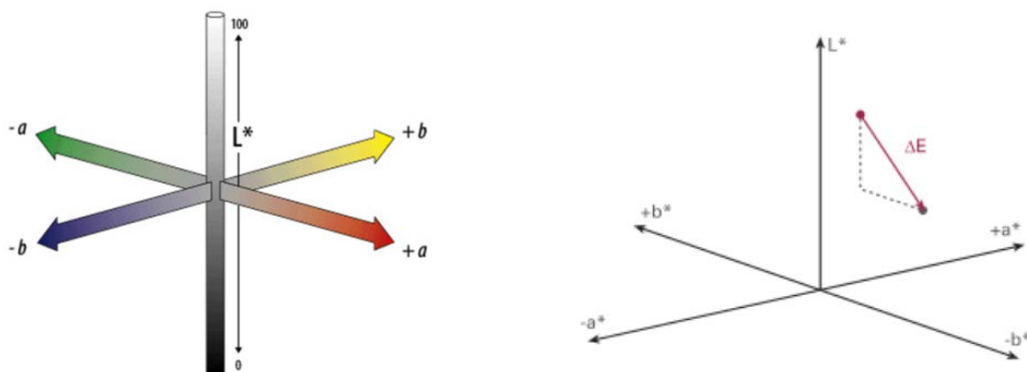
gdje je: ΔL^* - razlika u vrijednostima svjetline,

ΔC^* - razlika u vrijednostima kromatičnosti

ΔH^* - razlika u vrijednostima tona

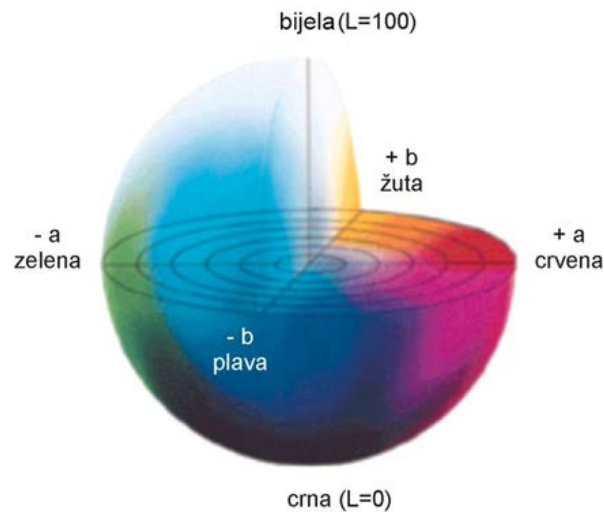
S_L, S_C i S_H - funkcije težine za svjetlinu, kromatičnost i ton

K_L, K_C i K_H - faktori koji se definiraju s obzirom na uvjete promatranja, kao što su tekstura i pozadina



Slika 14. i 15. Prikaz CIE $L^*a^*b^*$ prostora boja

http://www1.apstate.edu/~kms/classes/psy3215/ColorModels/cie_lab.html



Slike 16. Prikaz trodimenzionalnog CIE L*a*b* prostora boja
http://www1.appstate.edu/~kms/classes/psy3215/ColorModels/cie_lab.html

Nakon svih ispitivanja, površina neotisnutih, otisnutih netretiranih i otisnutih tretiranih uzoraka, promatrana je pod mikroskopom Olympus BX51 System Microscope, pri povećanju od 100x (poglavlje 4.4.3.).



Slika 17. Olympus BX51 System Microscope
http://spectraservices2.com/Merchant2/merchant.mvc?Screen=PROD&Product_Code=OLYMPUS-BX51-POL



4. REZULTATI

4.1. Neotisnuti uzorci

4.1.1. Kemijska svojstva

Tablica 1. Udio vlage i pepela u papiru

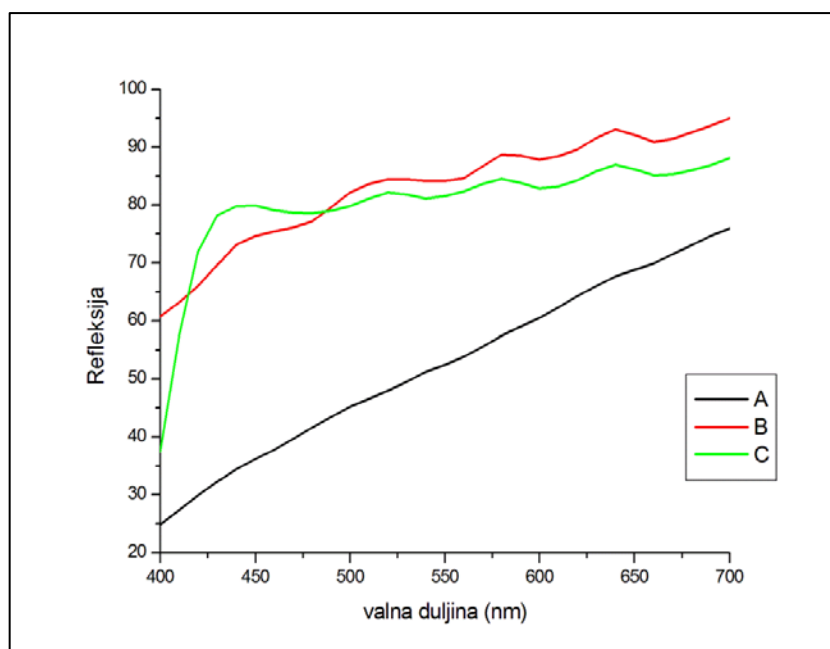
UZORAK	Udio (%)			
	Vlakanca konoplje	Vlage A*	Vlage B*	Pepela
A	100	7,940	4,980	0,735
B	100	7,300	4,731	1,151
C	25	5,430	3,092	4,078

A* - termogravimetrijska analiza vlage Satorius MA35 infracrvenim analizatorom vlažnosti
B* - analiza vlage određena TAPPI metodom T412 om – 94

4.1.2. Optička svojstva i hrapavost

Tablica 2. Vrijednosti optičkih svojstava i hrapavosti papira

UZORAK	ISO Brightness D65	L*	a*	b*	Ra (µm)
A	37,698	78,648	6,049	19,083	5,695
B	70,788	94,243	0,885	8,581	4,770
C	81,586	23,854	0,617	0,473	4,395



Slika 18. Spektar refleksija neotisnutih uzoraka papira



4.2. Otisnuti uzorci

4.2.1. Optička svojstva i hrapavost prije obrade otiska u kemijskim sredstvima

Tablica 4. L*a*b* vrijednosti i hrapavost otisnutih uzoraka

UZORAK PAPIRA	L*	a*	b*	Ra (μm)
A	23,039	1,685	2,563	6,052
B	22,978	0,761	1,084	4,376
C	23,854	0,617	0,473	5,272

4.2.2. Optička svojstva nakon obrade otiska u kemijskim sredstvima

Tablica 5. L*a*b* vrijednosti otisaka nakon obrade u vodi, etanolu i NaOH

UZORAK PAPIRA	voda			etanol			NaOH		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A	22,259	1,489	2,3	21,633	1,401	2,13	23,836	1,276	3,515
B	24,743	0,759	1,224	25,951	1,039	1,444	25,573	0,968	1,134
C	23,718	0,967	0,078	24,625	0,819	0,403	24,354	0,586	0,448

4.2.3. Hrapavost nakon obrade otiska u kemijskim sredstvima

Tablica 6. Hrapavost otisaka nakon obrade u vodi, etanolu i NaOH

UZORAK PAPIRA	Ra (μm)		
	voda	etanol	NaOH
A	6,210	5,347	7,588
B	5,278	4,548	5,160
C	6,137	5,342	6,997

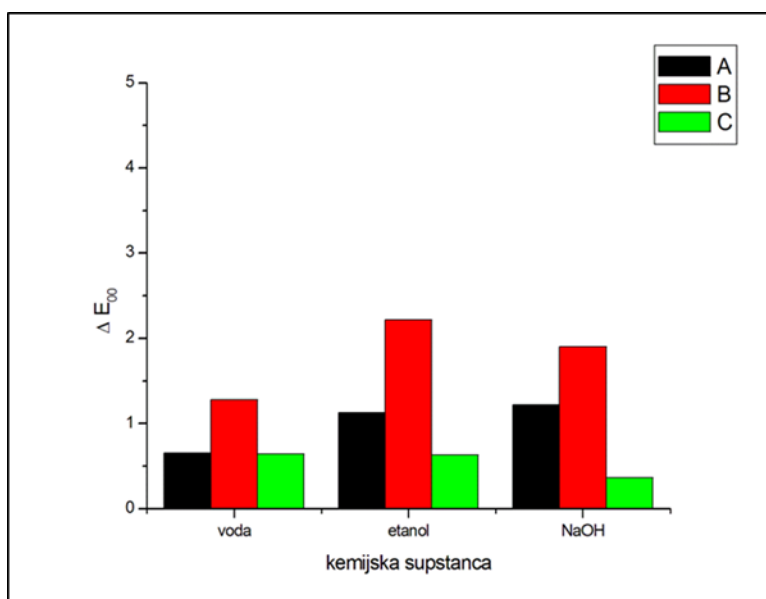


4.3. Kemijska stabilnost otisaka

4.3.1. L*a*b* vrijednosti

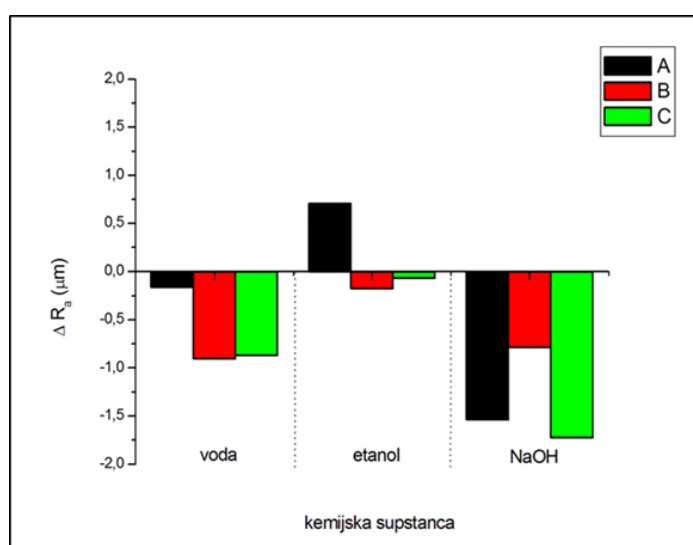
Tablica 7. ΔL^* Δa^* Δb^* vrijednosti tretiranih uzoraka

UZORAK	voda			etanol			NaOH		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
A	0,78	0,196	0,263	1,406	0,284	0,433	-0,797	0,409	-0,952
B	-1,765	0,002	-0,14	-2,973	-0,278	-0,36	-2,595	-0,207	-0,05
C	0,136	-0,35	0,395	-0,771	-0,202	-0,202	-0,5	0,031	0,025



Slika 19. Euklidova razlika obojenja nakon obrade u kemijskim sredstvima

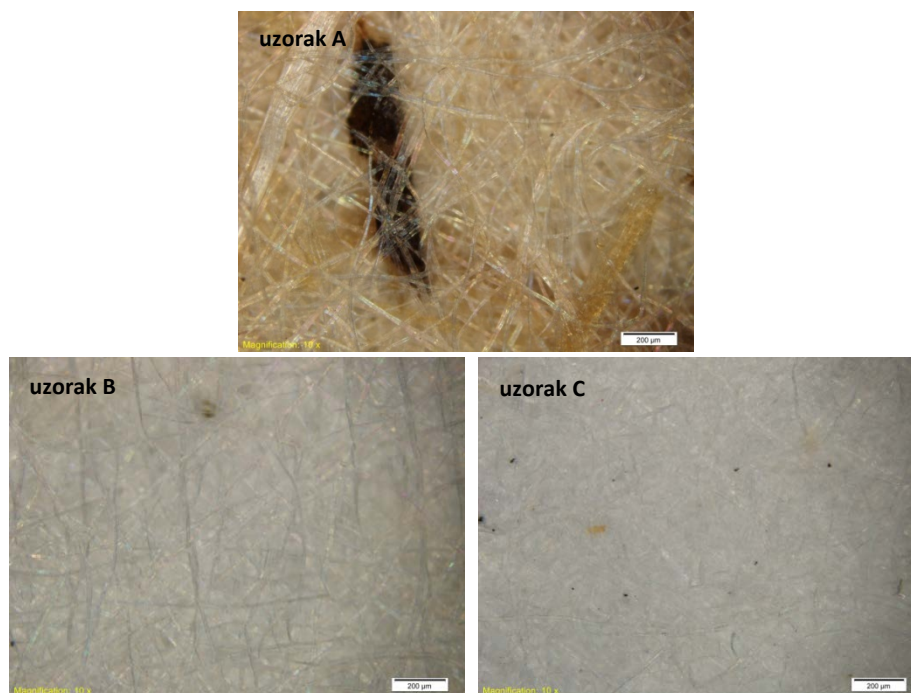
4.3.2. Hrapavost



Slika 20. Utjecaj kemijskih sredstava na hrapavost otisnutih papira



4.3.3. Mikroskopske slike



Slika 21. Mikroskopska slika neotisnutog papira

	prije obrade	poslije obrade u:		
		vodi	NaOH	etanolu
A				
B				
C				

Slika 22. Površina otisnutih uzoraka prije i poslije obrade u kemijskim sredstvima.



5. RASPRAVA

Rezultati određivanja udjela vlage i pepela u neotisnutim uzorcima tržišnog konopljinog papira, prikazani su u tablici 1. Uzorak A (ručno izrađeni nebijeljeni papir s udjelom konopljinih vlakana u iznosu od 100%) pokazuje najveći udio vlage, a najmanji udio pepela. Iz rezultata se može zaključiti kako kemijska obrada vlakana te dodatak kemijskih sredstava tijekom izrade papira, utječu na apsorpciju vlage. Naime, uzorak A zbog najmanjeg udjela pepela koji ukazuje na najmanji dodatak kemijskih sredstava, apsorbira najviše vlage iz zraka. Za razliku od njega, uzorak C (industrijski izrađeni papir s udjelom vlakana konoplje u iznosu od 25%) ima najmanji udio vlage, a najveći udio pepela. Razlog tome je prisutnost recikliranih vlakana s udjelom od 75%, te industrijski postupak izrade papira. Način izrade i kemijski sastav papira bitno utječu na udio vlage i pepela u papiru.

Rezultati koji se odnose na vlagu i pepeo uzorka B pokazuju približno jednak udio vlage, a nešto veći udio pepela u usporedbi s uzorkom A zbog dodatka kemijskog sredstva za povećanje optičkih svojstava papira.

U ovom radu udio vlage u papiru je analiziran na dva načina. U oba postupka je dobiven isti trend: najveći udio vlage ima uzorak A, a najmanji uzorak C.

Rezultati ispitivanja optičkih svojstava, ISO svjetline i $L^*a^*b^*$ vrijednosti uzoraka tržišnog konopljinog papira su prikazani u tablici 2. Najmanju svjetlinu ima uzorak A, a najveću uzorak C. Po izmjerenoj vrijednosti, svjetlina uzorka A bliža je vrijednosti uzorka C. Ovi rezultati potvrđuju pretpostavku kako su tijekom izrade tržišnog papira uzorka B dodana kemijska sredstva za povećanje svjetline, odnosno optičkih svojstava papira.

L^* vrijednost je najveća kod B uzorka, a najmanja kod C uzorka, A uzorak ima najveće a^* i b^* vrijednosti, a kod C uzorka te vrijednosti su najmanje.

Vrijednosti refleksija neotisnutih uzoraka tržišnog konopljinog papira prikazani su na slici 18. S porastom valnih duljina od 425 – 700 nm refleksija A uzorka se povećava od 30 – 75, B uzorka se mijenja od 60 – 95, a C uzorka od 70 – 88 (Slika 18.). Posljedica znatno većih refleksija B i C uzorka u odnosu na A uzorak, u vidljivom dijelu spektra, je u kemijskoj obradi vlakana, odnosno



dodatku kemijskih sredstava za povećanje optičkih svojstava koja se dodaju tijekom izrade papira.

Otiskivanjem svih uzoraka papira punim crnim tonom, L^* vrijednost se znatno smanjuje; najveća je kod uzorka C, a najmanja kod uzorka B. Vrijednosti a^* i b^* uzoraka i nakon otiskivanja su pozitivne te su načinjeni otisci i dalje u crveno-žutom dijelu spektra, ali su njihove vrijednosti u odnosu na neotisnute daleko niže. Naime, njihove vrijednosti najveće su kod otiska uzorka A, a najmanje kod otiska uzorka C. Hrapavost površine uzoraka se, u pravilu, otiskivanjem povećava. Vrijednost hrapavosti je najveća kod uzorka A, a najmanja kod uzorka B. Sva kemijska sredstva u kojima je ispitivana kemijska stabilnost utječu na $L^*a^*b^*$ vrijednosti otisaka. Najmanji utjecaj ima voda, nešto jači etanol, a najjači ima natrijeva lužina, bez obzira na udio vlaknaca konoplje u papiru na kojem je načinjen otisak. Utjecaj kemijskih sredstava na površinu otiska promatran je kroz R_a i ΔE_{00} vrijednosti, tj. hrapavost i Euklidovom razlikom boja (slika 19. i slika 20.). Promjena hrapavosti je najizraženija prilikom korištenja natrijeve lužine. Euklidova razlika boja pokazuje najveću stabilnost uzorka C u svim kemijskim sredstvima. Usporađivanjem rezultata A i B uzoraka, koji imaju isti udio konopljinih vlaknaca (100%), možemo uočiti da je uzorak B puno nestabilniji od uzorka A, odnosno, Euklidova razlika obojenja veća je kod B uzorka. Euklidova razlika obojenja kod uzorka B u odnosu na uzorak A, pokazuje nam da udio konopljinih vlaknaca nema veliki utjecaj na kemijsku stabilnost otisaka, kao kemijska sredstva za povećanje optičkih svojstava dodana tijekom izrade papira. Ovu tvrdnju potvrđuje usporedba rezultata uzorka C sa uzorcima A i B. Uzorak C koji ima 4 puta manji udio konopljinih vlaknaca od uzoraka A i B, kemijski je stabilniji na sredstva korištena u ispitivanju.



6. ZAKLJUČAK

Rezultati ispitivanja kemijske stabilnosti papira načinjenih s različitim udjelom vlakanaca konoplje, pokazuju kako na kemijsku stabilnost otisaka najznačajniji utjecaj imaju kemijska sredstva (anorganske komponente) koje se unose u postupku izrade papira, a kojima se poboljšavaju kako mehanička tako i optička i kemijska svojstva papira. Najveću kemijsku nestabilnost pokazao je prirodni, bijeli papir sa 100% - tnim udjelom konopljinih vlakanaca (uzorak B), za koji se prema ispitivanju udjela vlage i pepela ispostavilo da ima mali postotak dodanih kemijskih sredstava, odnosno anorganskih komponenata u svom sastavu. Najveću stabilnost pokazao papir s 25%-tnim udjelom konopljinih vlakanaca (uzorak C), za koji se prema ispitivanjima pokazalo da sadrži najviše dodanih kemijskih sredstava (anorganskih komponenata) i najmanje vlage.

Papir prirodne boje sa 100%- tnim udjelom konopljinih vlakanaca (uzorak A) je prema ispitivanjima pokazao najmanji udio kemijskih sredstava u svom sastavu, veću kemijsku stabilnost od prirodnog, bijelog papira s 100% - tnim udjelom konopljinih vlakanaca (uzorak B), te manju kemijsku stabilnost od papira s 25%- tnim udjelom konopljinih vlakanaca (uzorak C).

Ovim istraživanjem je dokazano kako maseni udio vlakanaca konoplje nije odlučujući faktor kemijske stabilnosti otisaka koliko sam proces izrade papira. S obzirom na ispitivanja najbolji papir za stabilne kemijske otiske se pokazao papir sa 25%- tnim udjelom konopljinih vlakanaca (uzorak C) koji se proizvodi industrijski, te u svom sastavu ima dodana kemijska sredstva za povećanje optičkih svojstava.



7. LITERATURA

1. Roger M. Rowell, Raymond A. Young, Judith K. Rowell (1997.) Paper and composites from agro-based resources , Lewis Publishers, BocaRaton
2. Franjo Mesarš (1971.) Grafička enciklopedija, Tehnička knjiga, Zagreb
3. <http://bihmap.agromap.net/LjekoviteBiljke/Prikaz/43-CANNABIS-SATIVA-Konoplja>
4. Nadendla Srinivasababu, Assessing the Mechanical Performance Cannabis Sativa Composites –Reinforced with Long Time Dried fibre
5. <http://www.cannabiscollege.com/using-cannabis/industrial/hemp-stalks>
6. <http://hashmuseum.com/en/the-plant/industrial-hemp>
7. Paridah Md. Tahir, Amel B.Ahmed, Syeed O.A. SainfulAzry and Zakiah Ahmed, Retting proces of some bast plant fibres and its effect on fibre quality: a review
8. Ružica Čunko, Maja Andrassy (2005.) Vlakna, Zrinski d.d., Zagreb
9. Anne Belinda Thomsen, Søren Rasmussen, Vibeke Bohn, Kristina Vad Nielsen and Anders Thygesen) Hemp raw materials: The effect of cultivar, growth conditions and pretreatment on the chemical composition of the fibres;
10. H.M.G. van der Werfabc, J.E. Harsveld van der Veend, A.T.M. Boumab, M. ten Catea, Quality of hemp (Cannabis sativa L.) stems as a raw material for paper
11. http://www.hemphesis.net/Paper/paper_files/hempvtree.htm
12. <https://www.etsy.com/search/handmade/paper-and-party-supplies/paper?q=hemp+paper>
13. <http://www.greenfieldpaper.com/asccustompages/products.asp?AffID=&categoryid=61&navParent=4>
14. <http://ahyco.uniri.hr/seminari2005/printeri/laserski.htm>