

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Ana GOSTENČNIK

**SINTEZA FENOLFORMALDEHIDNE SMOLE NA
OSNOVI LIGNINA**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, marec 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

SINTEZA FENOLFORMALDEHIDNE SMOLE NA OSNOVI LIGNINA

Diplomsko delo

Študentka: Ana GOSTENČNIK
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ
Somentor: izr. prof. dr. Irena PULKO

Slovenj Gradec, marec 2023

IZJAVA

Podpisana Ana Gostenčnik izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, 23.03.2023

Podpis:

ZAHVALA

Rada bi se zahvalila svojemu mentorju izr. prof. dr. Huskić Miroslavu in somentorici izr. prof. dr. Pulko Ireni za vso svetovanje, strokovno pomoč in potrpežljivost med pripravo diplomskega dela. Najlepše se zahvaljujem tudi celotni ekipi v laboratoriju na Fakulteti za tehnologijo polimerov za vso strokovno pomoč ob pripravi diplomskega dela.

Posebne zahvale gredo moji družini, mojemu življenjskemu sopotniku Maticu in prijateljem za vso spodbujanje, podporo in pomoč v času študija.

POVZETEK

Sinteza fenolformaldehidne smole na osnovi lignina

V diplomski nalogi smo preučevali možnost sinteze fenolformaldehidne (PF) smole na osnovi lignina. Želeli smo, da imajo nastale lignin-formaldehidne (LF) smole podobne termične lastnosti kot fenolformaldehidne smole. Smole smo sintetizirali z različnimi razmerji formaldehid/lignin, in sicer 1,5:1, 2:1; ter 2,5:1. Uporabili smo tudi različna katalizatorja, in sicer natrijev hidroksid in trietilamin. Ob različnih sinteznih časih smo dobili LF smole, ki smo jih 48 ur pri 40 °C sušili v vakuumski peči. Za podrobnejšo opredelitev kemijske sestave vzorcev smo uporabili infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR), kjer smo opazili tipične trakove lignina. Določeni trakovi so nakazali povezovanje fenolnih obročev s hidroksimetilnimi enotami lignina, kar je potrdilo, da smo uspešno sintetizirali LF smole. Termične lastnosti LF smol smo določili s termogravimetrično analizo (TGA), kjer smo ugotovili, da smo v smolah imeli še ostanek topila THF, kar pomeni, da ima dobro sušenje smol velik vpliv na rezultate. Na termične lastnosti imajo velik vpliv tudi vsi reakcijski pogoji, ki smo jih pri sintezah spreminjali. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) smo ugotovili temperature steklastega prehoda posameznih smol, ki so se gibale med 80 in 100 °C. Kemijsko sestavo smo določili tudi s protonsko jedrsko magnetno resonančno spektroskopijo (¹H NMR), kjer smo lahko definirali posamezne komponente, ki so ostale v sintetiziranih LF smolah.

Ključne besede:

Lignin, fenolformaldehidne smole, nadomestitev fenola, rezolne smole, sinteza.

SUMMARY

Synthesis of phenolformaldehyde resin based on lignin

In this thesis, the possibility of synthesizing lignin-based phenol formaldehyde (PF) resin was investigated. We wanted the resulting lignin-formaldehyde (LF) resins to have similar thermal properties to phenol-formaldehyde resins. The resins were synthesized with different formaldehyde/lignin ratios of 1.5:1, 2:1, and 2.5:1. Different catalysts were also used, i.e. sodium hydroxide and triethylamine. LF resins were obtained at different synthesis times and dried in a vacuum oven at 40 °C for 48 hours. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to further characterize the chemical composition of the samples where typical lignin bands were observed. Certain bands indicated the association of phenolic rings with hydroxymethyl units of lignin, which confirmed that we had successfully synthesized LF resins. The thermal properties of the LF resins were determined by thermogravimetric analysis (TGA) where it was found that the resins still had residue of THF solvent indicating that good drying of the resins has a major influence on the results. The thermal properties are also strongly influenced by all the reaction conditions that were changed during the syntheses. Differential dynamic scanning calorimetry (DSC) was used to determine the glass transition temperatures of the individual resins which ranged from 80 to 100 °C. The chemical composition was also determined by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) where it was possible to define the individual components that remained in the synthesized LF resins.

Keywords:

Lignin, phenol-formaldehyde resins, phenol substitution, resole resin, synthesis.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja in namen diplomskega dela	1
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Fenolformaldehidne smole	3
2.2	Nadomestki fenola za PF smole	6
2.2.1	PF smole na osnovi lignina	6
2.3	Lignin	8
2.4	Karakterizacija vzorcev	10
2.4.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo	10
2.4.2	Termogravimetrična analiza	10
2.4.3	Diferenčna dinamična kalorimetrija	11
2.4.4	NMR spektroskopija	11
3	EKSPERIMENTALNI DEL	12
3.1	Uporabljeni materiali	12
3.2	Topnost lignina	12
3.3	Sinteza lignin-formaldehidnih rezolnih smol	14
3.4	Enačbe za izračun izkoristka sinteze	16
3.5	Karakterizacija vzorcev	19
3.5.1	FTIR analiza	19
3.5.2	TGA analiza	19
3.5.3	DSC analiza	19
3.5.4	NMR analiza	19
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	20
4.1	Izkoristek sinteze	20
4.2	FTIR analiza	20
4.3	TGA analiza	22
4.4	DSC analiza	25
4.5	^1H in ^{13}C NMR analiza	27
5	SKLEP	30
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	32
	SEZNAM SLIK	33
	SEZNAM TABEL	34
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	35
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	36

1 UVOD

1.1 Opis področja in namen diplomskega dela

Biomasa predstavlja ogromen in obnovljiv vir za proizvodnjo biogoriv in dragocenih kemikalij. Po napovedih naj bi do leta 2030 v ZDA iz biomase proizvedli 20 % goriva za prevoz in 25 % kemikalij. Na dnevni bazi se ogromno lignocelulozne biomase, kot so gozdni in kmetijski ostanki, enostavno zavrže. Lignin, ki predstavlja velik del zavržene biomase, je mogoče izolirati z različnimi metodami, med katerimi velja metoda delignifikacije z organskim topilom, imenovana organosolvni postopek, za okolju prijaznejšo in cenovno konkurenčno. Trenutno je nafta glavni vir surovin, ki se uporabljajo pri proizvodnji fenolformaldehidnih (PF) smol. Toda vse večja onesnaženost okolja in izčrpavanje fosilnih goriv spodbujata industrijo k iskanju trajnostnih alternativ surovinam na osnovi nafte. V zadnjem desetletju so raziskovalci fenol in formaldehid nadomestili s trajnostnimi materiali, kot so lignin, tanin, kardanol, hidroksimetilfurfural in glioksal, da bi proizvedli PF smolo na biološki osnovi. Trenutno se raziskuje več modifikacij sinteze za izboljšanje lastnosti fenolne smole na biološki osnovi. Biorafinerije imajo pomembno vlogo pri pretvorbi biomase v izdelke z dodano vrednostjo pri čemer je lignoceluloza glavni primarni vir za nadaljnjo sintezo bioloških materialov. Fenolne spojine, alkoholi in spojine na osnovi furanov so nekatere od kemikalij, ki se proizvajajo iz lignoceluloze v biorafinerijah. Glavna prednost lignoceluloze je njena številčnost, obnovljivost in prosta razpoložljivost, na primer kot odpadni proizvod iz živilske industrije. Lignin je tako zelo privlačen za številne industrije, saj je potencialni vir biofenola kot nadomestek za fenol iz nafte pri proizvodnji fenolnih smol in lepil. Obsežne raziskovalne dejavnosti so bile usmerjene v nadomeščanje fenola z ligninom pri proizvodnji fenol-formaldehidnih (PF) smol zaradi njihove podobne fenolne strukture. Glavni izziv pri nadomeščanju fenola z ligninom je manjša reaktivnost lignina ali biofenolov zaradi pomanjkanja reaktivnih mest za adicijsko reakcijo s formaldehidom pri sintezi PF smol. Nizko reaktivnost lignina na formaldehid so delno odpravili z nekaterimi metodami predobdelave, kot sta fenolacija in metilolacija lignina pred vključitvijo v sintezo fenol-formaldehida. Nadomestitev fenola z ligninom in njegovimi derivati je pritegnila vse več pozornosti v raziskavah in industriji zaradi zmanjševanja zaloga fosilnih virov in nastajajočega biogospodarstva [1, 2].

Zaradi okolijskih in cenovnih problematik proizvodnje fenolformaldehidnih smol, smo se odločili, da z diplomskim delom raziščemo in dokažemo, kako lahko namesto nevarnih in visoko cenovnih snovi, kot je fenol, za izdelavo uporabimo lignin. Pri tem smo izhajali iz dveh predpostavk in sicer, da bomo uspešno sintetizirali formaldehidno smolo tipa resol na osnovi lignina in, da se bodo zaradi uvedbe lignina poslabšale termične lastnosti smole.

Na Fakulteti za tehnologijo polimerov smo, pod različnimi pogoji, sintetizirali lignin-formaldehidne (LF) smole tipa resol. Sintetizirane smole smo okarakterizirali in dobljene rezultate primerjali med seboj glede na spremenjene parametre, kot so čas reakcije, razmerje formaldehid/lignin in vrsta katalizatorja.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Fenolformaldehidne smole

Fenol-formaldehidne (PF) smole so nekatere izmed prvotnih termoreaktivnih plastičnih mas in veljajo za prve resnično sintetične komercialno dostopne plastične smole. Te smole so proizvedene s kondenzacijo fenola z aldehydom, pri čemer kot stranski produkt nastaja voda. Raznolikost razpoložljivih fenolnih smol je precej velika, saj je mogoče spreminjati razmerje med fenolom in aldehydom, reakcijsko temperaturo in izbrani katalizator [3, 4].

Delo na področju fenolov in formaldehidov sta pred 20. stoletjem začela Adolf Bayer leta 1872 in Losekam leta 1889. Prvo komercialno dostopno fenolno smolo, imenovano »Laccain«, je leta 1902 predstavil Blumerl kot nadomestek za šelak, vendar ta ni dosegla komercialnega uspeha. Uporabo fenolnih smol je leta 1907 populariziral dr. Leo H. Baekeland, zato je znan kot »oče fenolnih smol«. Danes nekatere najbolj priljubljene fenolne smole nosijo trgovsko ime »Bakelit«, kar se nanaša na podjetje (General Bake-lite Company), ki ga je ustanovil leta 1910. Ti izumi so omogočili cenovno ugodno proizvodnjo izdelkov iz PF smol. Pred Baekelandovimi izumi je bilo treba uporabljati nizkotemperaturne metode obdelave, da bi se zatrl razvoj pare in plinov. Te metode so povzročale nastajanje mehurčkov in drage ter dolge proizvodne cikle. Poleg tega se z uporabo polnil izboljšajo lastnosti in znižajo stroški strjene smole. Z leti so fenolne smole dobro konkurirale novejšim plastičnim smolam. Leta 1993 je bila poraba PF smol 1,39 milijona ton, kar je med duroplasti pomenilo drugo mesto za poliuretanom (1,57 milijona ton). Danes se fenolne smole še vedno pogosto uporabljajo na številnih področjih, kot so avtomobilska ter gradbena industrija, izolacija, električne naprave in lepila [3].

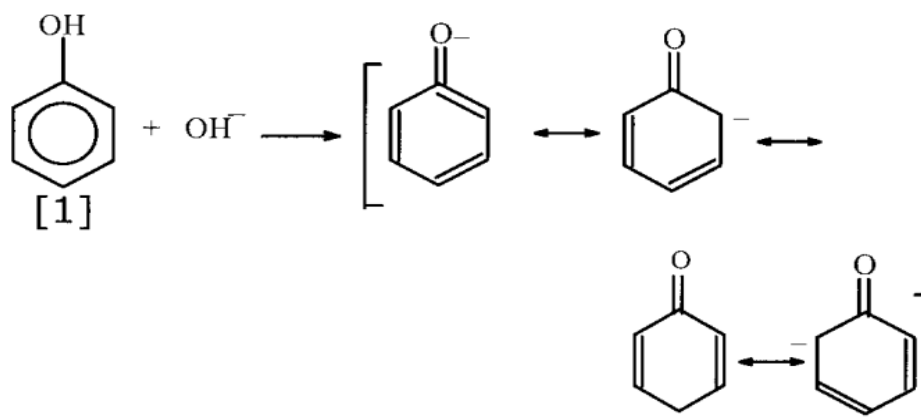
To so prvi sintetični duroplasti, ki nastajajo pri stopenjski polimerizaciji fenolov in aldehydov, od katerih sta najbolj znana in pomembna predstavnika fenol in formaldehyd. Substitucija poteka na orto in para mestu aromatskega obroča glede na fenolno hidroksilno skupino. Fenol in m-krezol sta trifunkcionalna monomera, o- in p-krezol sta dvofunkcionalna, 2,4- in 2,6-dimetilfenola pa sta monofunkcionalna monomera. V vodni raztopini je formaldehyd pretežno v hidratirani obliki – metandiol oz. metilenglikol (HO-CH₂-OH). Pri PF smolah potekajo naslednje reakcije: adicija formaldehida na fenol, kondenzacija in nastanek oligomerov ter zamreževanje. Izdelki iz PF smol so odporni proti visokim temperaturam, kemikalijam in vlagi ter imajo dobre električne lastnosti in manjšo gorljivost. Fenolne smole so krhke, zato se večinoma uporabljajo v kombinaciji s polnili ali nosilnimi plastmi, ki izboljšajo mehanske lastnosti, vendar poslabšajo odpornost proti plamenu. Izdelki, ki nastanejo, so temno obarvani [5].

Modifikacije fenolnih smol:

- Zaetrenie metilolnih (hidroksimetilnih) ali fenolnih hidroksilnih skupin z alkoholi, s čimer izboljšamo topnost v organskih topilih, upogibnost in odpornost proti kemikalijam in reaktivnost spojin se močno zmanjša.
- Zaestrenje fenolnih hidroksilnih skupin (H_3PO_4 , H_3BO_3 , siloksani), s čimer lahko izboljšamo odpornost proti toploti in plamenu.
- Zamenjava $-CH_2-$ vezi s heteroatomi, pri čemer s silicijem ali dušikom izboljšamo odpornost proti toploti in plamenu, z žveplom pa izboljšamo plastičnost in vodoodpornost [5].

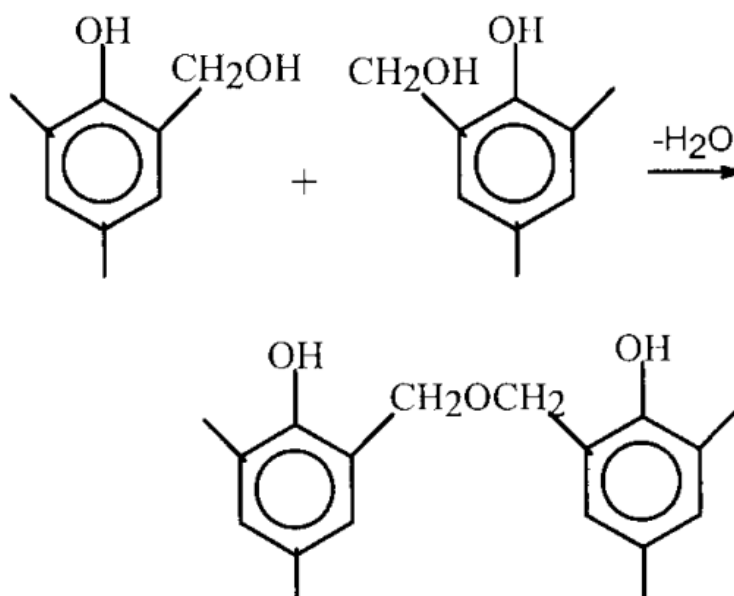
Fenolne smole so razdeljene v dve vrsti, in sicer na Rezole in Novolake. Rezolne smole so enostopenjske in se običajno proizvajajo s fenolom, molarnim presežkom formaldehida ter alkalnim katalizatorjem. Reakcija poteka tako, da nastane nezamrežena smola, ki brez dodatnih sredstev za strjevanje utrdi, oziroma zamreži, pri višjih temperaturah (130 – 200 °C). Pri tem nastane tridimenzionalen zamrežen ter netopen polimer. V nasprotju s tem so Novolačne smole dvostopenjske in se običajno proizvajajo s formaldehidom, molarnim presežkom fenola in kislim katalizatorjem. Pri reakciji nastane termoplastični polimer, ki se lahko topi, vendar ne zamreži samo s toploto. Nastalo Novolačno termoplastično smolo je mogoče zamrežiti z dodatkom utrjevalnega sredstva, ki je običajno heksametilendiamin (heksa). Obstajajo različne vrste Novolačnih smol z različnimi razmerji med orto-para metilenskimi vezmi in sicer visoko orto-novolačne smole, novolačne smole za splošne namene in visoko par-novolačne smole [4].

Fenoli najprej kondenzirajo s formaldehidom v prisotnosti kisline ali alkalije, pri čemer nastane metilol-fenol in nato dimetil-fenol. Novolačna smola nima reaktivnih metilolnih skupin, Rezolne smole pa vsebujejo reaktivne metilne skupine, ki omogočajo, da se smola pri segrevanju sama utrjuje. V alkalnih pogojih reakcijo katalizira baza (npr. NaOH), ki fenol pretvori v bolj reaktiven (nukleofilen) fenoksidni ion, kot je prikazano na sliki 1. Tri resonančne oblike fenoksidnega iona ponazarjajo trojno funkcionalnost fenola z dvema aktivnima orto položajema in enim aktivnim para položajem na hidroksilno skupino [6].



Slika 1: V alkalnih razmerah baza katalizira reakcijo tako, da fenol pretvori v reaktivnejši fenoksidni ion [6]

Polimeri PF smol tipa Rezol nastanejo v dveh reakcijskih korakih. Prvi reakcijski korak, je metilolacija, pri kateri se fenolu doda formaldehid, da nastanejo različni metilol-fenoli (pri tem gre za eksotermno reakcijo). Drugi korak vključuje kondenzacijo fenola z metilol-fenolno enoto ter proizvodnjo molekule vode, ki tvori metilenski mostiček med nenasičenima obročema. Tudi druga stopnja je eksotermna reakcija. Poleg tega lahko pri nastajanju metilol-fenolov, metilolne skupine medsebojno funkcionirajo in tvorijo dimetilen etrske vezi z izločanjem vode (Slika 2). To je prevladujoča reakcijska pot, kadar je razmerje med formaldehidom in fenolom (F/P) visoko [6].



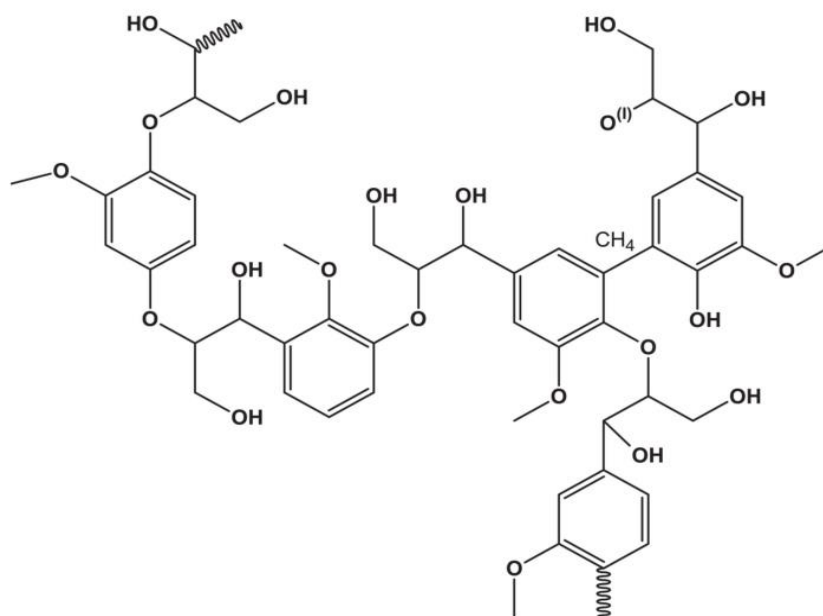
Slika 2: Metilolne skupine medsebojno reagirajo in tvorijo dimetilen etrske povezave s sproščanjem vode [6]

2.2 Nadomestki fenola za PF smole

Največja poraba fenol-formaldehidne smole je v industriji lesnih izdelkov, kjer se uporablja kot lepilo pri proizvodnji ivernih plošč, vezanih plošč, vlaknenih plošč, MDF plošč in drugih izdelkov. Proizvodnja fenol-formaldehidne smole je lahko spremenljiva zaradi nihanja cen iz nafte pridobljene fenolne surovine (cene surovin fenola, pridobljenega iz nafte). Zato obstajajo gospodarske in okolijske spodbude za razvoj obnovljivega vira fenola. Biomasa je najboljša alternativa za proizvodnjo fenola, saj je obnovljiva; pogosto je na voljo kot odpadni material in daje izdelke z manjšo porabo energije. Pridobivanje monomerov in kemikalij iz naravnega vira je včasih zahtevno zaradi spremenljivosti kemične vsebnosti in sestave biomase, visokih stroškov ekstrakcije in predelave, nizkih izkoristkov ekstrakcije ter zahteve po nedestruktivnih ekstrakcijskih tehnikah. Najbolj znani naravni viri fenolov so lignin, tanin, kardanol in katran iz kokosove lupine. Na podlagi teh naravnih nadomestkov so bile razvite številne fenolne smole [2].

2.2.1 PF smole na osnovi lignina

Lignin, pridobljen iz lignocelulozne biomase, je privlačen nadomestek za fosilne surovine. Lignoceluloza je sestavljena iz treh polimerov: lignina, celuloze in hemiceluloze. Njihova relativna sestava se razlikuje v različnih virih biomase. Lignin je sestavljen iz treh fenil-propanolov: p-kumaril alkohola (p-hidroksilfenil-propanol), koniferil alkohola (gvajacil-propanol) in sinapil alkohola (siringil-propanol). Za ločevanje fenilpropanolnih enot v ligninu se uporabljata piroliza ali neposredna obdelava z utekočinjanjem. Kemijska struktura lignina je prikazana na sliki 3 [2].



Slika 3: Kemijska struktura lignina [2]

Za ločevanje komponent lignoceluloze so bili razviti številni postopki. Ti vključujejo: ekstrakcijo lignina pri visoki temperaturi in tlaku, depolimerizacijo lignocelulozne strukture z mineralnimi kislinami pri povišanih temperaturah, raztapljanje celuloze, ki mu sledi ponovno izločanje, postopek parne eksplozije/etanola, postopek predhodne hidrolize in ekstrakcije, postopek SPORL (ang. Sulfite Pretreatment to Overcome Recalcitrance of Lignocellulose), postopek organosolv v etanolu in ultrafiltracije, encimska in katalitska pretvorba. Depolimerizacija je eden izmed najbolj znanih pristopov za pretvorbo kompleksne molekule lignina v majhne molekule ali oligomere za razširitev njegove uporabe. Depolimerizacija lignina se lahko katalizira z bazo, kislino, kovino, ionskimi tekočinami ali superkritičnimi tekočinami. Bazno katalizirane depolimerizacije lignina se običajno izvajajo pri visokih temperaturah in tlakih. Za kislinsko katalizirano depolimerizacijo lignina so prav tako potrebni zahtevni reakcijski pogoji, kar povečuje stroške reakcije. Kovinsko katalizirane depolimerizacije lignina so zelo selektivne in stroškovno učinkovite [2].

Iz lignoceluloznih materialov se lahko proizvaja lignin, ki vsebuje žveplo, in lignin brez žvepla. Kraft lignin in lignosulfonati so lignini, ki vsebujejo žveplo in se pridobivajo predvsem v industriji celuloze in proizvodnji papirja. Mehanske lastnosti smole PF, modificirane s kraft lignini in lignosulfonatom, so slabše od lastnosti smole PF zaradi nizke reaktivnosti teh vrst lignina s formaldehidom v primerjavi s fenolom. Poleg tega obdelava povzroča korozijo opreme, žveplo pa povzroča okolijske težave. Za proizvodnjo lignina brez žvepla se lahko uporabljajo obdelave s soda-antrakinon-om, organskim solzivcem, parno eksplozijo ter delignifikacijo s kisikom in hidrolizo [2].

Zaradi velikega števila aromatskih hidroksilnih skupin v strukturi lignina je ta primeren kandidat za zamenjavo fenola pri proizvodnji fenolnih smol. Toda sterična oviranost in velika vsebnost metoksi skupin v ligninu zmanjšujeta njegovo praktično uporabo. Lignin se lahko kot surovina za proizvodnjo PF smol uporablja v treh oblikah: surov lignin, prečiščen lignin in kemično modificiran lignin. Surovi lignin je material, pridobljen neposredno iz biorafinerij. Zaradi nizke reaktivnosti surovega lignina s formaldehidom pri sintezi PF smol je stopnja substitucije nizka. Zato se za sintezo z ligninom modificirane PF smole običajno uporablja prečiščeni lignin. Pri tretjem pristopu se reaktivnost lignina dodatno izboljša s kemično modifikacijo. Veliko fenolnih in alifatskih hidroksilnih skupin na ligninu olajša kemično modifikacijo. Metilolacija, fenolacija in demetilacija so tri glavne metode, ki se uporabljajo za izboljšanje reaktivnosti lignina. Pri metilolaciji se v molekulo lignina uvedejo hidroksimetilne skupine [2].

Za razliko od drugih biopolimerov ima lignin nepravilno strukturo, ki je močno odvisna od rastlinske vrste izvora. Lastnosti z ligninom nadomeščenih smol so močno odvisne od izvora in reaktivnosti lignina. Raziskanih je bilo več vrst lignina za uporabo v PF smolah, kot so Kraft lignin, lignin iz mehkega lesa, pšenične slame in koruznih tropin. Rezolne smole z nadomestki lignina in z njimi povezane lastnosti so povzete v tabeli 1 [2].

Tabela 1: Primeri PF smol, nadomeščenih z ligninom [2]

Nadomestek	Tip PF smole	% zamenjave	Vpliv na lastnosti
Kraft Lignin	Rezol	90	Povečanje adhezivne moči in skrajšanje časa geliranja
Organosolv lignin iz pšenične slame	Rezol	50-70	Smola je dosegla specifikacijo PF smole glede pH, viskoznosti in vsebnosti trdnih snovi
Organosolv borov lignin	Rezol	25-75	Zamenjava do 50 % zniža temperaturo utrjevanja smole
Lignin iz koruznih tropin	Rezol	100	Podobne mehanske lastnosti kot PF smole
Metilolirani amonijev lignosulfonat mehkega lesa	Rezol	30	Visoka toplotna stabilnost in spremenjene reološke lastnosti

2.3 Lignin

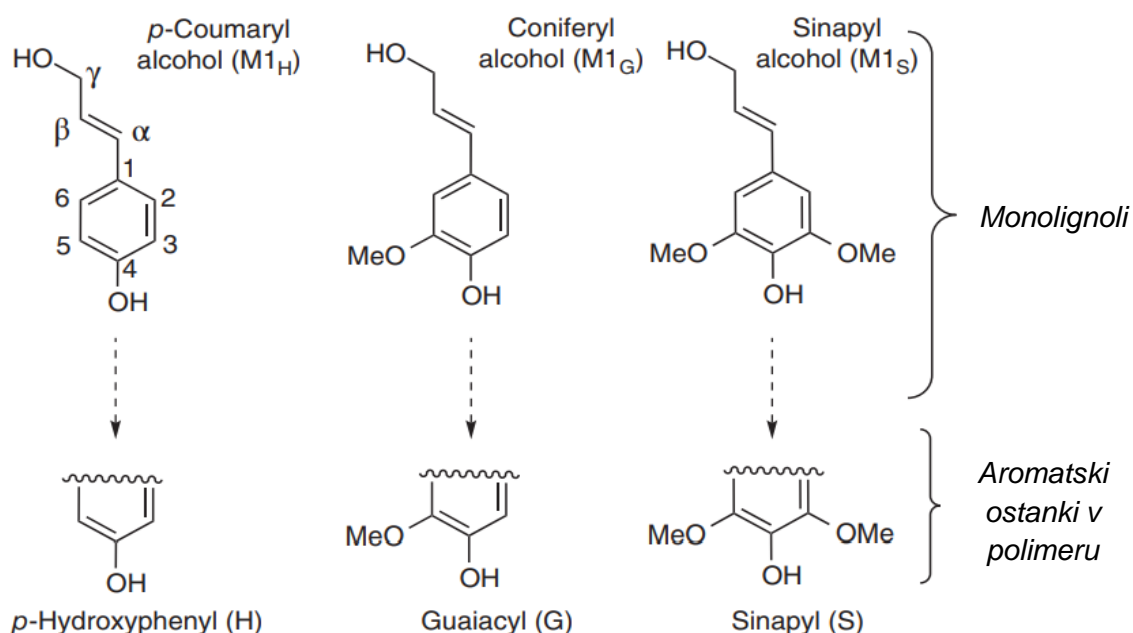
Tretjino svetovnega površja pokriva gozd, ki predstavlja $3 \times 10^{11} \text{ m}^3$ lesa; od tega se ga letno poseka približno $2,6 \times 10^9 \text{ m}^3$. Celuloza in hemiceluloza sestavljata približno polovico te količine, lignin pa je preostali del in je drugi največji naravni vir organskih snovi. Papirna industrija in v zadnjem času tudi biorafinerije proizvajajo velike količine lignina, ki se danes skorajda šteje za stranski proizvod. Ne le z gospodarskega vidika, temveč tudi z vidika trajnosti se zdi, da je napačna uporaba ali celo neuporaba lignina velika napaka. Lignin v mnogih različicah, ki so na voljo, bodisi izvorni lignin iz rastlin ali delno predelani z industrijskimi postopki ločevanja, je kompleksen material z velikim potencialom sam po sebi ali kot vir kemikalij. V svetu, kjer je povpraševanje po surovinah stalno, je treba obnovljiv vir, kot je lignin, obravnavati kot darilo narave tehnologiji. Danes se veliko običajnih dobrin proizvaja iz neobnovljivih virov, kot sta nafta ali ogljik. Nasprotno pa je lignin srednjeročna alternativa za proizvodnjo kemikalij, polimerov, ogljikovih vlaken ali novih materialov. Poleg tega ima lignin mnogo tehničnih aplikacij na številnih področjih; njegova velika prednost so biološka razgradljivost, nizka toksičnost, antioksidativne lastnosti in nizka cena. Kljub vsem tem lastnostim je lignin v različnih oblikah trenutno premalo izkoriščen [7].

Lignin je biopolimer rastlinskega izvora, osnovna strukturna sestavina lesa in rastlin, ki ga tvorijo predvsem tri fenolne enote, znane kot monolignoli, in nekaj ogljikovih hidratov. Ta lignin je tako imenovani naravni lignin. Ime lignin se uporablja tudi za stranski proizvod pri ločevanju različnih sestavin rastlinske biomase v papirni industriji in biorafinerijah. V tem primeru se velikost in struktura te vrste lignina bistveno razlikujeta od naravnega lignina. Ne glede na njegov pomen v naravi in kljub številnim študijam o njegovi vlogi kot eni glavnih sestavin v rastlinah, enotna opredelitev lignina ni bila določena, ne le zaradi njegove notranje molekularne kompleksnosti temveč tudi

zaradi njegove raznolike strukturne sestave. Zaradi teh dveh dejavnikov, molekularne kompleksnosti in strukturne raznolikosti, je pri obravnavi tega posebnega materiala pogosto natančneje uporabljati izraz lignin [7].

Lignin ni konstitucijsko opredeljena spojina, temveč fizikalno in kemično heterogena snov. Njegova strukturna raznolikost izhaja predvsem iz kombinacije treh fenilpropanskih derivatov, ki so glavni gradniki njegove kompleksne zgradbe. Te fenolne spojine so hidroksi-cinamilni alkoholi (slika 4) ali monolignoli, ki si delijo najbolj razširjeno fenilpropansko enoto (M1) in se razlikujejo po funkcionalizaciji fenila. Ti alkoholi so splošno znani kot p-kumaril (M1_H), koniferil (M1_G), in sinapil (M1_S), pri čemer indeksi H, G in S označujejo poseben monolignol znotraj te vrste tipa M1. Kadar so ti trije alkoholni deli v polimeru, je vsak monolignol sestavljen iz p-hidroksifenilnih (H), gvajacilnih (G) oziroma siringilnih (S) ostankov. Kljub tem trem najbolj razširjenim tipom so poročali tudi o drugih manj razširjenih monomerih lignina, kot so M1_{SH} ali nekateri drugi z različnimi fenilpropanskimi enotami. Vsi ti se v procesu biosinteze lignina »različno konjugirajo« in tvorijo 3D polimer, ki nima urejene in pravilne makromolekularne strukture kot nekateri drugi naravni polimeri. Te procese nastajanja fenilpropanoidnih makromolekul, imenovanih lignin, imenujemo lignifikacija, ki vključuje biosintezo monolignolov, njihov prenos v celično steno in polimerizacijo v končno makromolekulo [7].

Zato se lignin ne obravnava kot konstitucijsko določena spojina, temveč kot kompozit fizikalno in kemično heterogenih materialov, katerih strukturo je mogoče predstaviti z modeli [7].



Slika 4: Kemijska formula in številčenje atomov za monomere hidroksi-cinamilnih alkoholov (M1) in ostanke lignina [7]

2.4 Karakterizacija vzorcev

2.4.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) je merilna tehnika, ki omogoča snemanje infrardečih spektrov. Infrardeče območje zavzema le majhen del spektra elektromagnetnega sevanja, saj leži med energijsko močnejšim ultravijoličnim območjem in nizkoenergijskim radiofrekvenčnim območjem. IR spektroskopija temelji na Beer-Lambertovem zakonu, zato debelina in gostota vzorca nista potrebni. Absorpcije vrhov so sorazmerne s koncentracijo vzorca. Molekulska gibanja, kot so vibracije, rotacije, vrtenje ali kombinacija teh, povzročijo spremembo dipolnega momenta molekule, če molekula absorbira sevanje v IR področju elektromagnetnega spektra. Infrardeča svetloba deluje na vzorec polimera, pri čemer posamezne molekule absorbirajo energijo. Molekule nato vibrirajo v vzbujenih energijskih stanjih. Tako nastanejo absorpcijski spektri, ki odražajo značilne vibracijske vezi funkcionalnih skupin v molekulah vzorca; nekaj infrardečega sevanja prehaja skozi analiziran vzorec. Nastali spekter predstavlja molekularno absorpcijo in transmisijo, kar ustvari molekularni odtis vzorca. Infrardeči spektri organskih spojin so običajno sestavljeni iz absorpcijskih pasov, ki imajo različne intenzitete in oblike ter se pojavljajo pri valovnih dolžinah običajno med 625 in 4000 cm^{-1} . Metoda FTIR torej omogoča kvantitativno ali kvalitativno določanje strukture in sestave vzorcev z določanjem vrste kemijskih vezi in funkcionalnih skupin [8 -10].

2.4.2 Termogravimetrična analiza

Termogravimetrična analiza (TGA) je tehnika, ki meri maso vzorca med segrevanjem, ohlajanjem ali vzdrževanjem konstantne temperature v določeni atmosferi. Omogoča preučevanje celotnega obnašanja polimerne snovi pri termičnem razpadu, je preprosta ter neposredno podaja razmerje med maso in temperaturo. Uporablja se predvsem za kvantitativno analizo in analizo sestave vzorcev. Izguba mase polimera zaradi termične razgradnje je nepovraten proces. Ta termična degradacija je v veliki meri povezana z oksidacijo, pri kateri molekule kisika napadajo molekularne vezi polimera. TGA pomaga določiti celoten profil razgradnje polimera z ugotavljanjem izgube mase različnih molekulskih fragmentov, ki se izločijo s segrevanjem majhnega vzorca pri sobni temperaturi s stalno hitrostjo segrevanja, dokler popolnoma ne zgori v pepel. TGA omogoča zaznavanje sprememb v masi vzorca (pridobivanje ali izguba), ovrednotenje postopnih sprememb mase (običajno kot odstotek začetne mase vzorca) in določanje temperatur, ki na krivulji izgube ali pridobivanja mase povzročijo korak [9, 11].

2.4.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je kvantitativna analiza, ki meri razliko v hitrosti absorpcije toplote v vzorcu glede na inertno referenčno snov, ko se temperatura konstantno povečuje. Uporablja se za karakterizacijo termičnega obnašanja polimerov in za karakterizacijo termičnega obnašanja polkristalnih linij in modificiranih polimerov, tako da pokaže prisotnost specifičnih kristalnih komponent. DSC se lahko izvede v načinu segrevanja, da se pridobijo vrhovi taljenja, povezani z endotermnimi reakcijami, ali v načinu hlajenja, da se pridobijo vrhovi kristalizacije, povezani z eksotermnimi reakcijami. Pri segrevanju na dovolj visoke temperature se vsi materiali fizikalno ali kemično spremenijo, ne glede na to, ali gre za materiale v razsutem stanju ali tanke plasti. Te spremembe spremenijo entalpijo in/ali toplotno kapaciteto materiala, kar povzroči sproščanje ali absorpcijo toplote. Z določanjem trenutne hitrosti toplotnega toka (tj. moči) DSC zagotavlja kvantitativne termodinamične in kinetične informacije o fizikalnih in kemijskih spremembah, ki se dogajajo v materialu. DSC daje termogram hitrosti absorpcije toplote, kot funkcijo temperature. Ta tehnika zagotavlja vrednosti temperature ($^{\circ}\text{C}$) in entalpije (J/g), ki ustrezajo naslednjim prehodom: steklastemu prehodu, reakcijskim temperaturam (utrjevanje) in kristaliničnosti. Prav tako nam analiza DSC meri tudi toplotne kapacitete vzorca (C_p) [9, 11].

Zelo težko je zanesljivo določiti temperature steklastega prehoda (T_g) ligninov, saj nanje vplivajo molekulska masa, termična zgodovina, zamreženje, tlak in prisotnost kontaminantov z nizko molekulsko maso, kot sta na primer voda in topila. Klasični DSC nam zato ni dal uporabnih rezultatov. Zato smo uporabili tehniko TOPEM, ki se uporablja predvsem v primerih, kjer se reverzibilni toplotni efekti (steklasti prehod, taljenje) prekrivajo z ireverzibilnimi efekti (izhlapevanje npr. vlage, sproščanje notranjih napetosti kot posledica predelave) [12].

2.4.4 NMR spektroskopija

Spektroskopija z jedrsko magnetno resonanco (NMR) je študija molekularne strukture z merjenjem interakcije nihajočega radiofrekvenčnega elektromagnetnega polja z zbirko jeder, potopljenih v močno zunanje magnetno polje. Ta jedra so deli atomov, ki so sestavljeni v molekule. Spekter NMR lahko zato zagotovi podrobne informacije o strukturi in dinamiki molekul ter informacije, ki bi jih bilo težko ali celo nemogoče pridobiti s katerokoli drugo metodo. NMR se uporablja za določanje molekularne strukture vzorca na atomski ravni. Poleg molekulske strukture lahko s spektroskopijo NMR določimo tudi fazne spremembe, konformacijske in konfiguracijske spremembe, topnost in difuzijski potencial. Temeljni koncept spektroskopije NMR je, da so vsa jedra električno nabita in imajo več spinov. V tem primeru zunanje magnetno polje ustvarja možnost prenosa energije. Na splošno se ta prenos energije zgodi z nižjih na višje energijske nivoje, običajno v enem koraku. Ta prenos ali absorpcija energije postane mogoča pri radijski frekvenci [13, 14].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Za sintezo LF rezolnih smol smo uporabili lignin iz bukove žagovine, ki so ga na Kemijskem Inštitutu v Ljubljani izolirali (delignificirali) v 300 mL reaktorju. Reakcija se je izvajala pri temperaturi 160 °C v mešanici etanola in vode v volumskem razmerju 50:50. K mešanici topil in bukove žagovine so dodali še 1 % 2 M žveplove kisline, ki je imela vlogo katalizatorja. Po enourni reakciji so odfiltrirali trdi ostanek (celulozo), ga sprali z mešanico vode in etanola v razmerju 1:3 segreli na 60 °C in k tekoči mešanici dodali hladno vodo, da se je lignin oboril. Lignin so nato s pomočjo centrifuge ločili od preostale reakcijske tekočine. Za konec so lignin posušili z liofilizacijo.

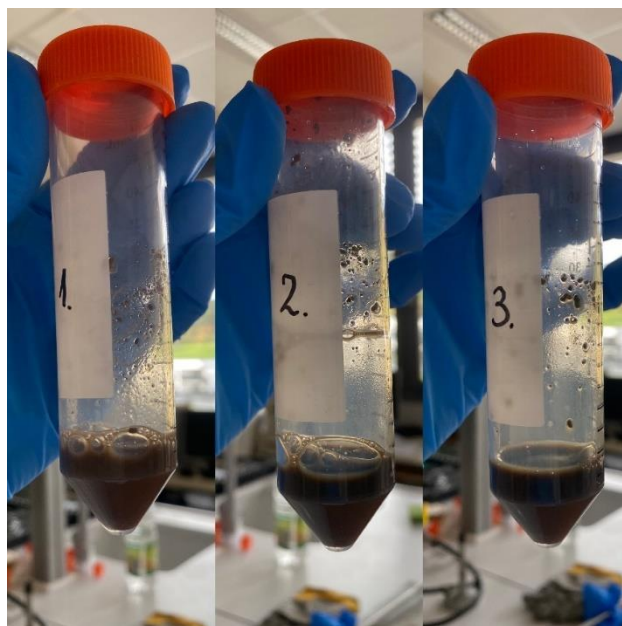
Pri sintezi smo uporabili še naslednje kemikalije:

- kot topilo smo uporabili tetrahidrofuran (99,8 %, Acros organics),
- trietilamin ($\geq 99,5$ %, Roth), ki je imel vlogo kot katalizatorja,
- 10 % raztopino NaOH, ki smo jo pripravili iz koncentriranih peletov NaOH in je prav tako imela vlogo katalizatorja, ter
- formaldehid (37 %, Carlo Erba).

3.2 Topnost lignina

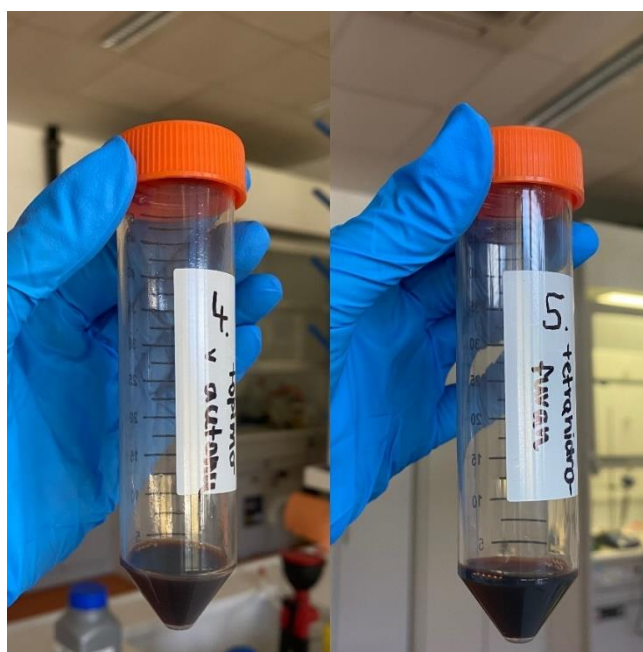
Pred začetkom sinteze smo morali določiti topnost lignina, saj ta običajno ni dobra v nobenem topilu, vendar se tudi spreminja glede na dodatek katalizatorja in formaldehida. Za določitev topnosti lignina smo uporabili tri različna topila, ki smo jih dodali v testne epruvete, ki so vsebovale 100 mg lignina.

Najprej smo topnost lignina določali v vodni raztopini NaOH. V testno epruveto smo natehtali 100 mg lignina, dodali približno 5 g destilirane vode in po kapljicah dodajali 10 % raztopino NaOH ter spremljali, koliko kapljic bi bilo dovolj, da bi se lignin popolnoma raztopil. V prvo epruveto smo dodali 1 kapljico NaOH (približno 0,0160 g), v drugo 2 kapljici in v tretjo epruveto 3 kapljice. Epruvete smo zatesnili s pokrovčkom ter jih sprva ročno premešali. Nato smo jih za 2 minuti položili v centrifugo (Hettich Univerzal 320) na 9000 obratov. V epruветah smo opazili ločeno oborino iz neraztopljenega lignina in bistro rjavo raztopino. Na sliki 5 so prikazane prve tri epruvete raztapljana lignina. Preizkus smo ponovili še s 4, 10 in 15 kapljicami NaOH. Opazili smo, da se je v epruветi, ki je vsebovala 10 in 15 kapljic NaOH, lignin čez čas lepo raztopil. Za topnost lignina v raztopini NaOH smo prišli do zaključka, da je potrebna prevelika vsebnost NaOH za popolno raztapljanje lignina.



Slika 5: Prikaz topnosti lignina z različnimi vrednostmi raztopine NaOH

Nato smo 100 mg lignina raztapljali v 2 g acetona. Ugotovili smo, da se je lignin boljše raztapljal v acetonu kot v vodi; ostalo je zelo malo neraztopljenih gelu podobnih delcev ob stenah testne epruvete. Nazadnje smo topnost lignina določili še z tetrahidrofuranom. V testni epruveti smo 100 mg lignina raztopili z 2 g THF in vzorce položili v centrifugo za 2 minuti. Lignin se je v nekaj minutah zelo lepo raztopil; nastala je temno rjava raztopina brez vidnih delcev. Slika 6 prikazuje, kako se je lignin raztapljal v acetonu (epruveta 4) in v THF (epruveta 5). Na podlagi rezultatov in opažanj ki smo jih pridobili, smo se odločili, da bomo za našo sintezo uporabili NaOH in THF.



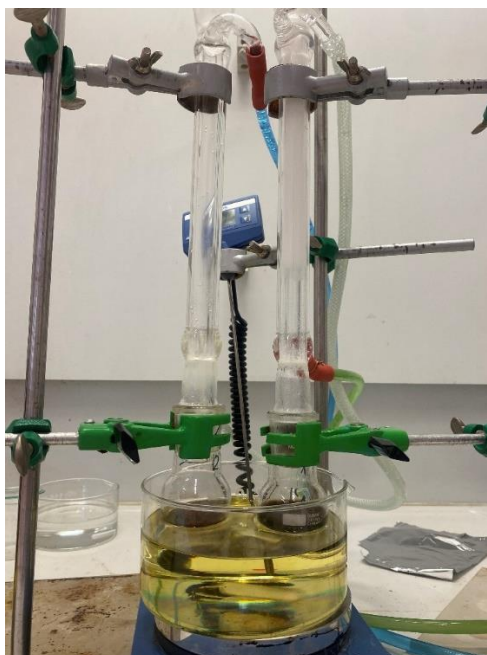
Slika 6: Prikaz topnosti lignina z acetonu (epruveta 4) in THF (epruveta 5)

3.3 Sinteza lignin-formaldehidnih rezolnih smol

Da bi dobili vpogled različnih vplivov na sinteze LF smol, smo pri sintezah spreminjali razmerje formaldehid/lignin, vrsto topila in čas reakcije. Pred pričetkom sinteze smo v testni epruveti preizkusili, koliko lignina, topila THF in formaldehida moramo dodati, da se bo lignin še vedno raztapljal. V tabeli 2 so zapisane mase komponent v različnih bučkah.

Pri prvi sintezi smo uporabili približno razmerje $F/L = 2:1$. Za to razmerje smo preračunali, da potrebujemo približno 0,9 g 37 % formaldehida. V bučko 1 smo natehtali približno 1 g lignina, dodali magnetni mešalček, ki smo ga prav tako stehali. Nato smo s pomočjo injekcije dodali 6 g THF. Bučko smo postavili na magnetno mešalo in vsebino počasi mešali, dokler se ni lignin raztopil. Zatem smo z mikro-pipeto dodali 115 μL 10 % raztopine NaOH in ponovno dobro premešali. Po dodatku NaOH je bilo potrebno veliko več mešanja, da smo dobili homogeno zmes, zato smo dodali še enkratno količino (6 g) THF. Potem smo v bučko dodali še približno 0,9 g 37 % formaldehida, ter vse skupaj še enkrat dobro premešali. V bučki smo opazili delčke, kar pomeni, da NaOH in formaldehid nista najboljša kombinacija, saj se lignin ne raztopi najboljše. V bučko 2 smo natehtali 1 g lignina, dodali magnetni mešalček ter s pomočjo injekcije dodali 6 g THF. Bučko smo postavili na magnetno mešalo in dobro premešali. Nato smo z mikro-pipeto dodali 115 μL trietilamina, ob katerem se je lignin zelo lepo raztopil. Dodali smo še 0,9 g 37 % formaldehida in ponovno dobro premešali na magnetnem mešalu. Glede na bučko 1 so se komponente v bučki 2 zelo lepo povezale in raztopile, saj ni bilo videti nobenih delcev lignina. Na podlagi tega lahko sklepamo, da je trietilamin boljše izbira kot NaOH.

Iz laboratorijske opreme smo sestavili aparaturo, ki je vsebovala magnetno mešalo s termometrom, oljno kopel, stojala, dva vodna hladilnika in cevi (Slika 7). Raztopine za sintezo smo si pripravili v 50 mL bučki z okroglim dnom. V oljni kopeli smo imeli mešalo, ki je poskrbelo za enakomerno segrevanje olja. Temperaturo plošče smo nastavili na 150 °C, temperaturo na termometru pa na 80 °C. Bučki smo s pomočjo prižem pritrdili na stojala, jima na vrhu pritrdili vodni hladilnik ter ju potopili v olje tako, da je bila gladina raztopine v bučki malo nad gladino olja. Reakcija je potekala 4 ure pod refluksom ob konstantnem mešanju. Ob koncu reakcije smo vsebini bučke prenesli v plastičen lonček s pokrovom. V bučki 1 je bilo veliko delcev, ki smo jih z žličko postrgali iz dna in jih prenesli v lonček. V bučki 2 pa je bilo vse zelo lepo raztopljenno brez delcev lignina. Lončke s smolo smo nato pustili odprte v digestoriju, da so se čez noč posušili.



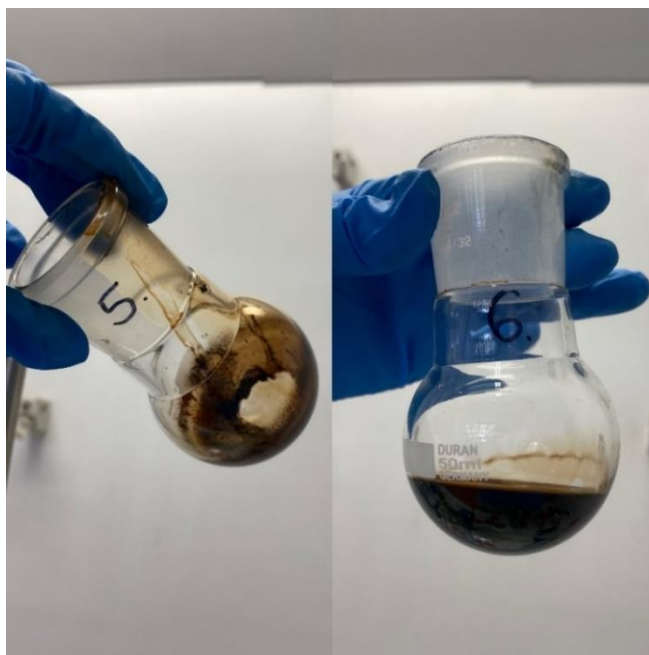
Slika 7: Aparatura za sintezo LF rezolnih smol

Druga sinteza se je razlikovala samo v razmerju $F/L = 1,5:1$. Za to razmerje smo si preračunali, da potrebujemo približno 0,675 g 37 % formaldehida. V bučko 3 smo dodali 10 % raztopino NaOH, v bučko 4 pa trietilamin. V bučki 3 so bili na dnu vidni delčki, ki pa kljub mešanju niso izginili. Pri sintezi se je bučka 3 za razliko od bučke 4 zelo penila. Vsebina v bučki 4 pa se je zelo lepo raztopila, saj ni bilo vidnih nobenih delcev. Reakcija je potekala enako kot pri prvi sintezi. Po sintezi so bili v bučki 4 na straneh vidni mali delčki, vendar je bila vsebina v njej lepo raztopljen, medtem ko je v bučki 3 na dnu ostalo veliko delcev, ki smo jih postrgali v lonček. Na sliki 8 sta prikazani bučki 3 in 4 po sintezi.



Slika 8: Primerjava ostanka vzorca v bučki 3 (levo) in bučki 4 (desno) po sintezi

V tretji sintezi smo uporabili razmerje 2,5:1, kar pomeni, da smo potrebovali približno 1,125 g 37 % formaldehida. V bučko 5 smo dodali 10 % raztopino NaOH, v bučko 6 pa trietilamin. Kot je opisano v prejšnjih primerih, so se tudi tukaj pojavili neraztopljeni delci samo pri raztopini, ki je vsebovala NaOH. Ob koncu sinteze so bili na dnu bučke 5 še vedno videti ostanki komponent, pri bučki 6 pa se je vse lepo raztopilo (Slika 9). Na podlagi teh pojavov lahko sklepamo, da je trietilamin bolj primeren katalizator za sintezo lignin-formaldehidnih smol.



Slika 9: Primerjava ostanka vzorca v bučki 5 (levo) in bučki 6 (desno) po sintezi

V bučko 7 in 8 smo v obeh primerih dodali trietilamin z razmerjem 2,5:1; edina razlika med njima je bil čas sinteze. Bučka 7 se je sintetizirala 6 ur pod refluxom ob konstantnem mešanju, bučka 8 pa 8 ur. Lignin se je v obeh bučkah lepo raztopil. Na koncu sinteze so bili opaženi zelo majhni delčki ob robu bučke, vendar sta bučkini še vedno boljše raztopljeni kot pa tiste z vsebnostjo NaOH. Ko so se smole v lončkih posušile na zraku, smo jih prekrili s papirnato brisačo in s pomočjo elastike zatesnili ter jih dali sušiti v vakuumsko sušilno peč na 40 °C za približno 2 dni. Po sušenju v vakuumski sušilni peči, smo dobili zelo krhke rezolne smole, ki so se ob rahlem dotiku kar zdrobile v prah.

3.4 Enačbe za izračun izkoristka sinteze

V tabeli 2 so zbrani podatki mas in časov reakcij vseh sintez. Pred sintezo smo stehali lončke, v katerih smo hranili pridobljeno LF smolo. Ko je bila reakcija končana in so bile smole dobro posušene, smo te smole skupaj z lončki stehali. Da smo dobili maso LF smol smo po enačbi 1 odšteli vrednost lončkov od celotne mase (lonček + LF smola).

$$m_p = m_{(smole+lončka)} - m_{(lončka)} \quad (1),$$

pri čemer je:

- m_p - masa produkta (g)

Po enačbi 2 smo najprej izračunali število molov lignina. Lignin nima točno določene kemijske strukture, zato smo za izračun razmerja reaktantov kot molsko maso lignina, uporabili srednjo vrednost njegovih treh sestavin, to je molsko maso konferil alkohola.

$$n = \frac{m}{M} \quad (2),$$

pri čemer je:

- n - množina lignina (mol)
- m - masa lignina (g)
- M - molska masa lignina (g/mol)

Glede na razmerje (R) formaldehid/lignin smo nato po enačbi 3 izračunali število molov formaldehida.

$$m_{(formaldehida)} = R (n \cdot M) \quad (3),$$

pri čemer je:

- m - masa formaldehida (g)
- n - število molov lignina (mol)
- M - molska masa formaldehida (g/mol)

Ker je formaldehid v obliki 37 % vodne raztopine (formalin), smo po enačbi 4 izračunali še, koliko formalina moramo natehtati za posamezno reakcijsko razmerje.

$$m_{(37\% \text{ formaldehida})} = m_{(formaldehida)} \cdot 0,37\% \quad (4)$$

pri čemer je:

- $m_{(37\% \text{ formaldehida})}$ - masa 37 % vodne raztopine formaldehida (g)

Teoretično maso pri 100 % izkoristku smo izračunali po enačbi 5.

$$m_t = m_{(lignina)} + m_{(formaldehida)} \quad (5),$$

pri čemer je:

- m_t - teroretična masa pri 100 % vezavi HCHO na lignin (g)
- $m_{(lignina)}$ - masa lignina, ki smo ga natehtali v bučke (g)

Na koncu smo izračunali še izkoristek sinteze po enačbi 6.

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100\% \quad (6),$$

pri čemer je:

- η - izkoristek sinteze (%)
- m_p - masa produkta (g)

Tabela 2: Mase posameznih komponent (v gramih) in čas reakcij v bučkah

	1	2	3	4	5	6	7	8
m(bučke)	62,5450	60,4018	60,3112	60,4078	60,3995	62,5426	58,5527	60,3093
m(lignina)	1,0496	1,0390	1,0222	1,0140	1,0113	1,0129	1,0113	1,0132
m(mešalčka)	3,3580	3,3408	3,3619	3,3504	3,3402	3,3621	3,3608	3,3406
m(THF)	11,9045	5,9041	11,4509	5,7612	11,4423	5,7541	5,6873	5,5986
m(NaOH)	0,1621	/	0,1656	/	0,1631	/	/	/
m(trietilamina)	/	0,1056	/	0,1065	/	0,1127	0,1110	0,1041
m(formaldehida)	0,9191	0,9164	0,6846	0,6708	1,1221	1,1106	1,1445	1,1239
Čas reakcije [ure]	4	4	4	4	4	4	6	8
Razmerje F/L	2:1	2:1	1,5:1	1,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1

Smole smo tudi poizkusili stisniti v tanek film s pomočjo laboratorijske stiskalnice (Baopin BP-8170-B), vendar je bil nastali film pretanek za kakršnekoli nadaljnje analize. Nastali tanki filmi LF smol so prikazani na sliki 10.



Slika 10: Tanki filmi, ki so nastali iz posušenih LF smol s pomočjo stiskalnice

3.5 Karakterizacija vzorcev

3.5.1 FTIR analiza

Vzorci smo analizirali na FTIR spektrometru (Perkin Elmer). Pred analizo smo vzorce v terilnici zdrobili v fin prah, kar nam je omogočilo lepše posnetke spektra. Za vsak vzorec smo posneli en spekter ter vzorce okarakterizirali v območju valovnih števil od 600 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} .

3.5.2 TGA analiza

TGA analizo smo izvedli na termogravimetričnemu analizatorju z DSC signalom (Mettler Toledo, TGA/DSC 3+). Vzorce smo pričeli segrevati od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, s hitrostjo segrevanja 10 K/min v dušikovi atmosferi s pretokom 20 mL/min . Na koncu smo za 20 minut preklopili še na kisikovo atmosfero, da je prišlo do popolnega razpada. Dobljene rezultate smo okarakterizirali in s tem določili temperature razpadov posameznega vzorca.

3.5.3 DSC analiza

Vzorci smo pred analizo dobro posušili pri $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ v vakuumu, da smo lahko dobili čim bolj realne rezultate. V aluminijaste lončke smo natehtali od $5 - 8\text{ mg}$ vzorca ter jih izmerili na diferenčnem dinamičnem kalorimetru (Mettler Toledo, DSC 2). Vzorec smo segrevali s hitrostjo 1 K/min od 25 pa do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ z amplitudo $\pm 0,500\text{ K}$ v dušikovi atmosferi. Dobljene grafe smo nato okarakterizirali in vzorcem določili reverzibilni in ireverzibilni toplotni tok, temperaturo steklastega prehoda ter specifično toploto.

3.5.4 NMR analiza

NMR analizo smo izvedli na NMR spektrometru (Avance Neo 600 MHz) pri temperaturi $298\text{ }^{\circ}\text{C}$ in z uporabili topila DMSO. Pri ^1H NMR analizi smo uporabili frekvenco $600,06\text{ MHz}$ in naredili 8 skeniranj za vsak vzorec. Pri ^{13}C analizi pa smo z uporabo $150,90\text{ MHz}$ vsak vzorec skenirali 1024 -krat.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Izkoristek sinteze

V tabeli 3 so prikazani podatki za izračun izkoristka sinteze, kakor tudi izračuni izkoristkov, izračunanih s pomočjo enačbe 6.

Iz tabele 3 je torej razvidno, da so vzorci, ki vsebujejo NaOH, imeli nekoliko nižji izkoristek. Ker so razlike v masi produkta zelo majhne, lahko to razložimo z različno količino katalizatorja, ki smo ga dodali in je ostal v produktu (0,016 g NaOH ter 0,1 g TEA). Razvidno je tudi, da višje, kot je razmerje F/L, nižji so izkoristki reakcije. To pomeni, da smo v vseh primerih uporabili več formaldehida, kot se ga lahko veže na ta lignin. Najnižjo vrednost izkoristka pa lahko opazimo pri 7. in 8. vzorcu, kar pomeni, da podaljšan čas reakcije ne pripomore k zvišanju izkoristka. To pomeni, da se je očitno ves formaldehid vezal v 4 urah, podaljšan čas pa je morda povzročil večjo stopnjo kondenzacije in s tem nižjo maso produkta, saj se pri tem sprošča voda. Višja stopnja kondenzacije pa bi lahko povzročila tudi nižjo topnost produkta in nekoliko večje izgube smole zaradi večjega ostanka v bučki.

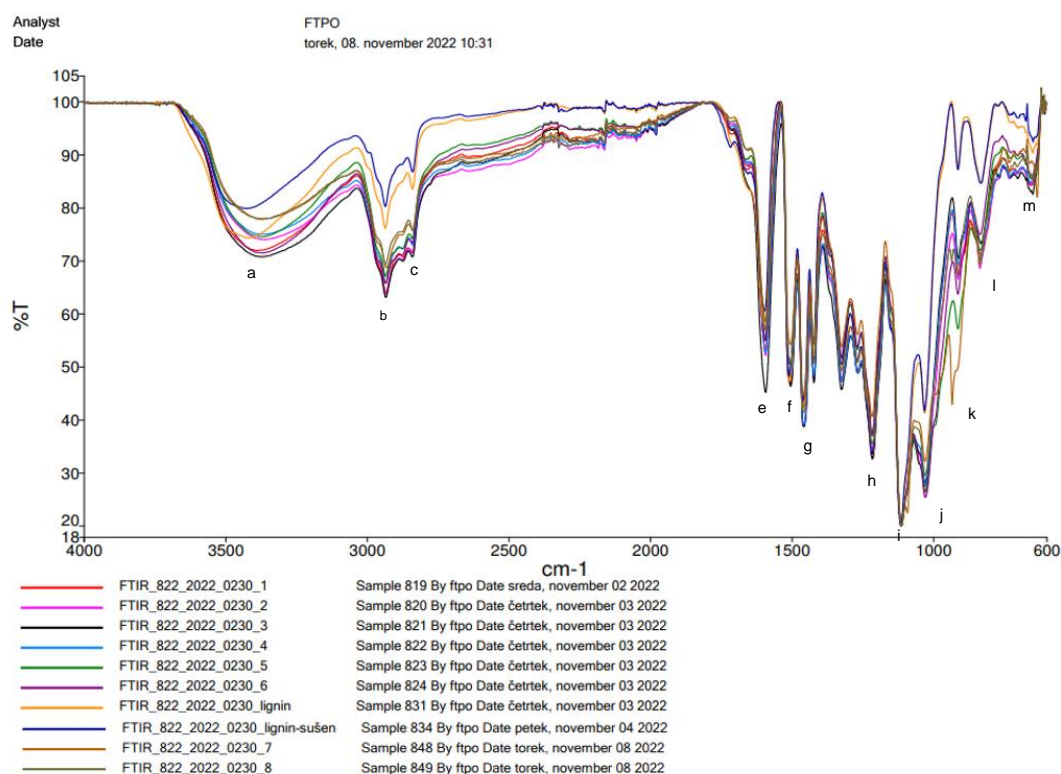
Nižji izkoristek sinteze 7. in 8. vzorca je lahko tudi posledica slabšega povezovanja med fenolnimi obroči in hidroksimetilnimi enotami lignina, ki smo jih zasledili pri FTIR analizi.

Tabela 3: Podatki za izračun izkoristka reakcije

Vzorec	Teoretičnega masa [g]	Masa produkta [g]	Izkoristek [%]
1	1,3846	1,098	79,3
2	1,374	1,151	83,7
3	1,2721	1,073	84,4
4	1,2639	1,146	90,6
5	1,4277	1,095	76,7
6	1,4293	1,147	80,3
7	1,4277	1,110	77,8
8	1,4296	1,090	76,3

4.2 FTIR analiza

Na sliki 11 so prikazani FTIR spektri vseh sintetiziranih vzorcev, tudi vzorca sušenega in ne sušenega čistega lignina. Na spektrih so pomembnejši vrhovi oz. pasovi označeni s posamezno črko, katerih razlage so podrobneje opredeljene v tabeli 4.



Slika 11: FTIR spektri vzorcev LF smol ter čistega lignina v območju valovnih števil med 600 cm⁻¹ in 4000 cm⁻¹

Trak v območju od 3600 do 3200 cm⁻¹ se nanaša na prisotnost hidroksilnih skupin (alkoholnih in fenolnih), ki so vključene v vodikove vezi. Opazili smo, da je ta pas nekoliko manj izrazit pri sušenem ligninu, saj ta ni vseboval vode. Nekaj trakov smo zaznali pri ~2940 in ~2842 cm⁻¹, ki pa so posledica razteznih vibracij C-H skupin v CH₂ in CH₃ na stranski verigi lignina. Ti trakovi so nekoliko manj izraziti pri 7. in 8. vzorcu, kar predstavlja nekoliko slabšo reaktivnost med ligninom in formaldehidom zaradi daljšega reakcijskega časa. Trakova pri 1590 cm⁻¹ in 1500 cm⁻¹ sta posledica skeletnih vibracij benzenovih obročev. Trak pri 1460 cm⁻¹ je posledica asimetrične upogibne vibracije C-H na CH₃, kar kaže na to, da je imel lignin metoksi skupine. Valovanje pri ~1325 cm⁻¹ je posledica premikanja obroča siringila (S) ali kondenziranega obroča gvajacila (G). Trakova pri ~1215 in ~1115 cm⁻¹ sta posledica razteznih vibracij C-O in C-C na siringilnih obročih. Absorpcijski pas v območju ~1030 cm⁻¹ pripada deformacijski vibraciji vezi C-H v gvajacilnem obroču; pripisan je tudi vezi C-O v siringilnem in gvajacilnem obroču. Trak pri ~915 cm⁻¹ pripada upogibni vibraciji CH. Ta trak je bolj intenziven pri 7. in 5. vzorcu, kar pa predstavlja slabo posušene smole, saj je ta trak povezan tudi z topilom THF, ki pa očitno ni povsem izhlapelo iz vzorcev. Pasova pri 830 in 750 cm⁻¹ ustrežata zunajravninskemu, para-substituiranemu oziroma orto-substituiranemu CH položaju. FTIR spektri sintetiziranih LF smol kažejo na to, da se lignin lahko uporabi kot nadomestek za fenol pri proizvodnji rezolov, saj so si spektri zelo podobni.

Trak pri 1115 cm^{-1} predstavlja raztezne vibracije C-C in povezuje fenolne obročje s hidrosimetilnimi enotami lignina. Ta trak je bil manj intenziven pri 7. in 8. vzorcu, kar pomeni, da pri povišanem reakcijskem času LF smole težje nastajajo. Pri ostalih vzorcih lahko potrdimo nastajanje $\text{CH}_2\text{-OH}$ skupin, kar pomeni, da smo uspešno sintetizirali LF smole.

Tabela 4: Seznam določenih valovnih števil spektrov in z njimi povezane kemijske skupine/vezi

Oznaka na spektru	Valovno število (cm^{-1})	Kemijska skupina/vez	Vir (primerjava)
a	3600 - 3200	raztezanje O-H	[7, 15]
b	2940	raztezanje CH	[15, 16]
c	2842	raztezanje CH	[15, 16]
d	1590	Vibracije aromatskega obroča (C=O raztezanje)	[7, 15]
e	1500	Vibracije aromatskega obroča	[7]
f	1460	C-H deformacije (metil in metilen)	[7, 15]
g	1325	Valovanje S obroča (ali G kondenziranega obroča) lignina	[16]
h	1215	Raztezne vibracije C-C ali C-O	[16]
i	1115	Raztezne vibracije C-C ali C-O	[16]
j	1030	C-H in C-O deformacije	[7, 15]
k	915	Upogibne vibracije CH	[7]
l	830	Zunaj ravninski aromatski upogib C-H	[16]
m	750	Zunaj ravninski aromatski upogib C-H	[16]

4.3 TGA analiza

Toplotno odpornost lignin-formaldehidnih rezolnih smol smo določili s termično gravimetrično analizo (TGA). V tabeli 5 so povzete glavne termične spremembe vzorcev.

Pri TGA analizi smo lahko opazili, da izguba mase poteka v več stopnjah. Med $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ lahko opazimo prvo izgubo mase, ki je verjetno povezana z izhlapevanjem topila THF in reakcijo zamreževanja. Stopnja termične razgradnje LF smole se je začela pri $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, saj smo takrat opazili največjo izgubo mase pri vseh vzorcih. Med $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ smo opazili zadnjo termično degradacijo. To je stopnja pirolize, kjer se skeletna struktura LF smole uniči. Za čisti lignin smo ugotovili, da pride do največje izgube mase pri temperaturi $368,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri vzorcih, ki so kot katalizator vsebovali NaOH, smo opazili, da je skoraj povsod prisoten ostanek, ki se nanaša na natrijev hidroksid.

Pri ostalih vzorcih smo ponekod dobili negativen rezultat ostanka, kar pa je posledica eksperimentalne napake. Ugotovili smo, da na pirolitični ostanek vpliva vrsta katalizatorja, saj imajo vzorci z dodatkom NaOH nekoliko višji ostanek kot tisti s TEA. Opazili smo, da imajo vzorci s TEA bolj primerljive vrednosti pirolitičnega ostanka s čistim ligninom.

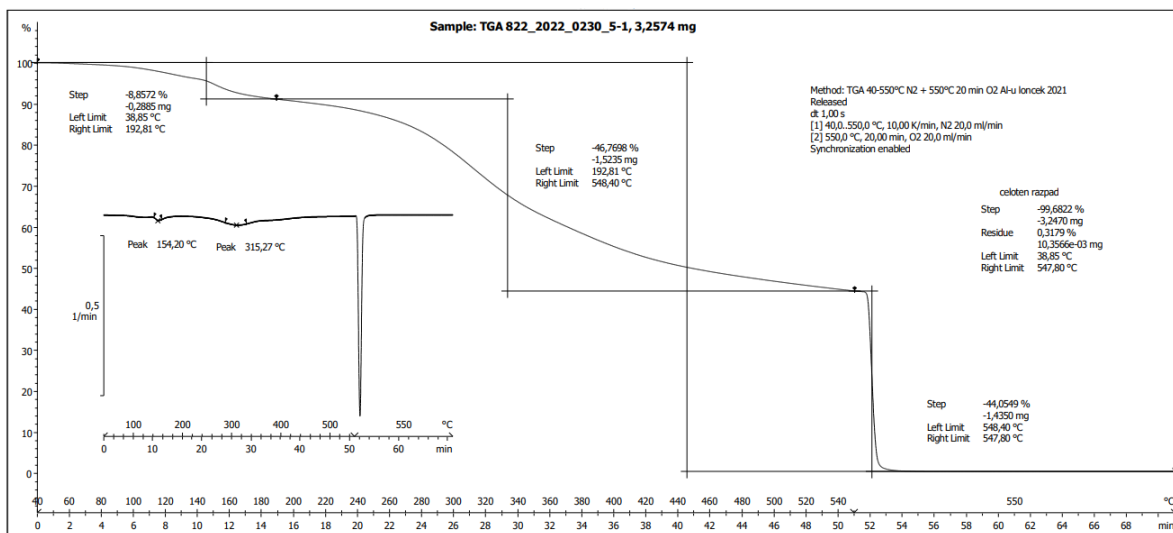
Ugotovili smo, da je T_{max} odvisna predvsem od F/L razmerja in vrste katalizatorja. Opazili smo, da večje, kot je razmerje F/L, bolj je ta temperatura podobna čistemu ligninu. Pri vzorcih, ki vsebujejo NaOH, so rezultati pokazali nekoliko nižje T_{max} kot pri tistih s TEA. Najbolj podobno temperaturo z ligninom ima vzorec 8., ki ima najdaljši reakcijski čas.

Tabela 5: Rezultati TGA analize LF smol

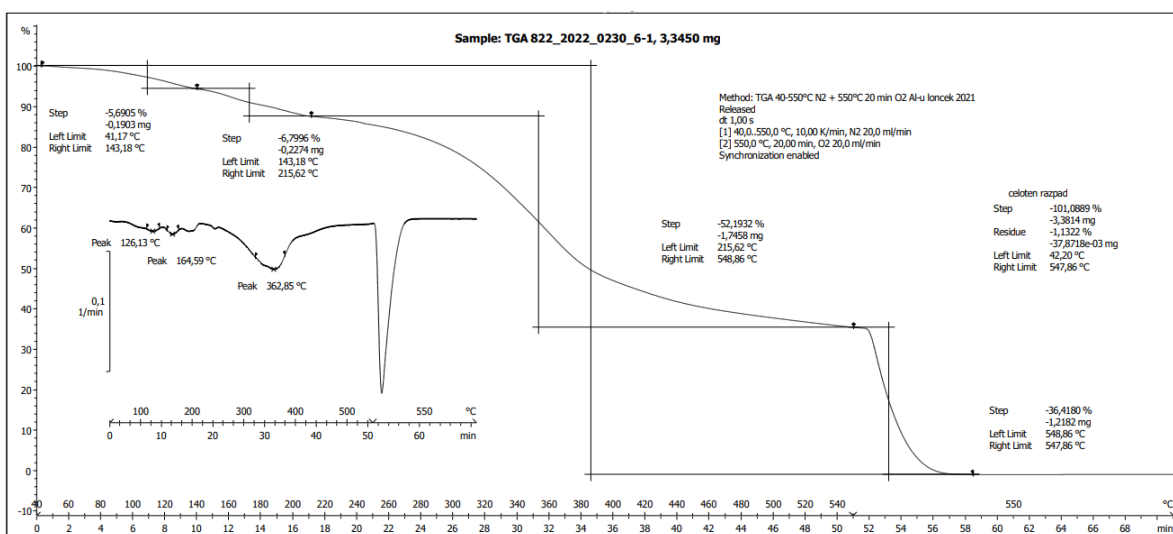
Vzorec	T_{max} [°C]	Degradacija [%]	Pirolitični ostanek (%)	Ostanek po oksidaciji [%]
1	153,4	8,3	44,0	1,7
	321,3	46,0		
2	150,0	11,7	38,9	-1,7
	338,9	50,8		
3	154,1	7,9	45,1	-0,3
	322,1	47,2		
4	138,4	7,1	37,0	-1,4
	193,3	6,2		
	365,3	51,2		
5	154,2	8,9	44,1	0,3
	315,3	46,8		
6	126,1	5,7	36,4	-1,1
	164,6	6,8		
	362,9	52,2		
7	186,8	13,0	35,9	0
	360,9	51,1		
8	126,9	3,7	37,4	-1,0
	160,0	4,8		
	209,9	1,5		
	369,2	53,4		
Lignin	368,9	58,1	38,8	-1,0

T_{max} - Temperatura maksimalne hitrosti izgube mase

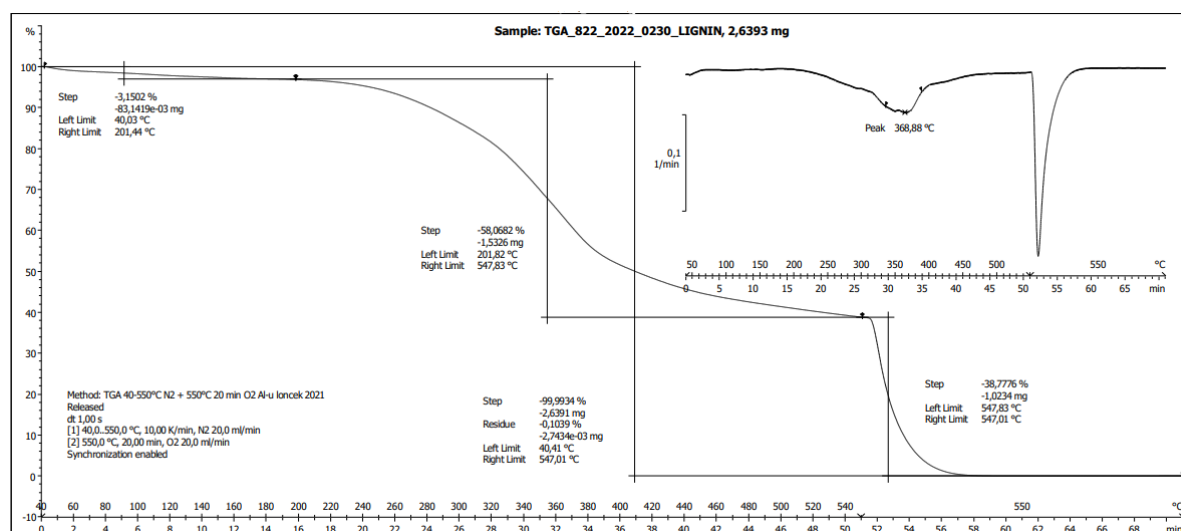
Spodaj sta za primerjavo prikazana dva različna termograma 5. in 6. vzorca. Na sliki 12 je LF smola z dodatkom NaOH, na sliki 13 pa LF smola z dodatkom trietilamina. Oba vzorca imata razmerje formaldehid/lignin 2,5:1 in sta bila sintetizirana 4 ure pod refleksom. TGA analize vzorcev so si bile precej podobne, zato smo za prikaz rezultatov izbrali dva vzorca in ju primerjali tudi z analizo lignina (Slika 14).



Slika 12: Graf TGA analize za 5. vzorec LF smole



Slika 13: Graf TGA analize za 6. vzorec LF smole



Slika 14: Graf TGA analize lignina

4.4 DSC analiza

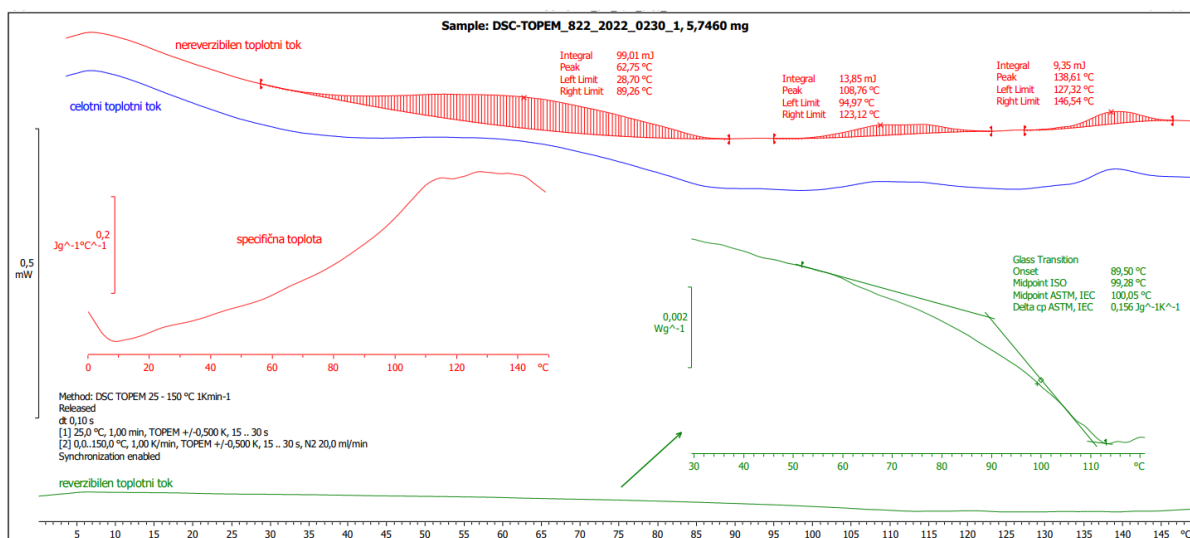
V tabeli 6 so prikazane temperature steklastih prehodov vzorcev LF smol, dobljene s pomočjo DSC analize. Iz tabele je razvidno, da ima najvišjo T_g vzorec 1 z razmerjem formaldehid/lignin 2:1, ki kot katalizator vsebuje NaOH. Opazili smo, da imajo vsi vzorci z dodatkom NaOH nekoliko višjo temperaturo steklastega prehoda. Razvidno je, da imajo vzorci z razmerjem formaldehid/lignin 2:1 najvišjo T_g . Zvišanje T_g opazimo pri 8. vzorcu, ki kot katalizator vsebuje TEA, vendar je njegova sinteza trajala 8 ur.

Tabela 6: Rezultati temperatur steklastega prehoda iz DSC analize za LF smole

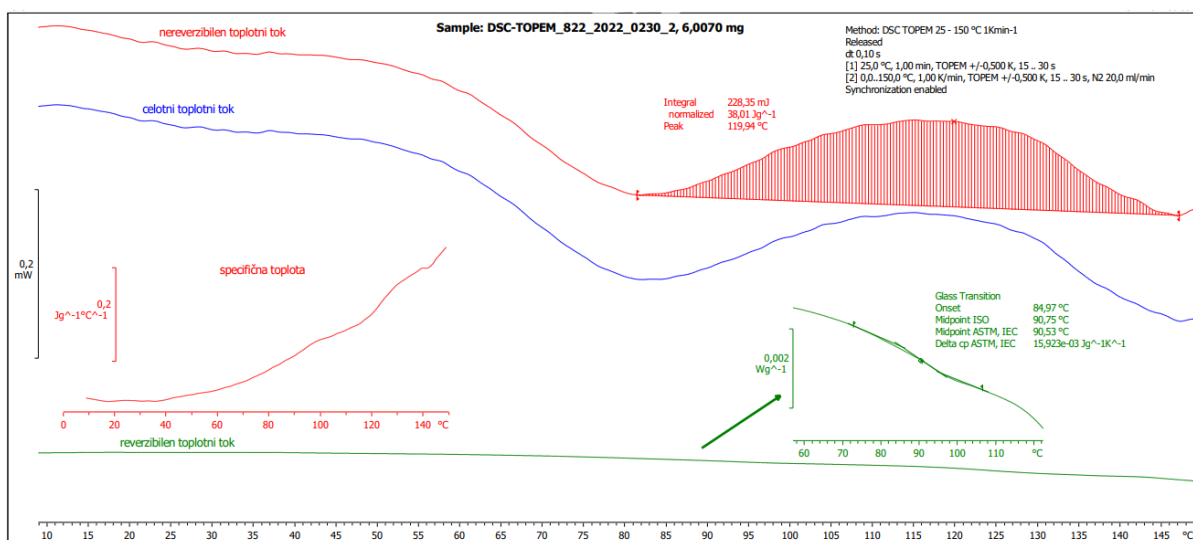
Vzorec	Temperatura steklastega prehoda [°C]
1	99,3
2	90,8
3	88,6
4	80,9
5	84,3
6	80,2
7	81,0
8	94,8

Na sliki 15 je prikazan DSC graf LF smole z dodatkom NaOH, na sliki 16 pa graf LF smole z dodatkom trietilamina. Oba vzorca imata razmerje formaldehid/lignin 2:1 in sta bila sintetizirana 4 ure pod refluksom. Tudi DSC analize so si bile precej podobne, zato smo za prikaz rezultatov izbrali samo dva vzorca.

El Mansouri in sod. so raziskali termične lastnosti različnih ligninov, in sicer Kraf lignina, lignina iz riževe slame ter pšenične slame. Po podatkih Glasserja in Jaina (1993) so ugotovili, da so vrednosti T_g običajno višje pri ligninih iz mehkega lesa in nižje pri organosolv ligninih. Rezultati njihovih temperatur steklastega prehoda so se gibali med 150 in 165 °C, pri čemer je imel Kraf lignin najvišjo vrednost T_g [17]. Te podatke lahko primerjamo z našimi dobljenimi rezultati, saj smo mi uporabili lignin, ki je bil pripravljen po organosolv postopku. Opazimo lahko, da trditev Glasserja in Jaina drži, saj smo mi dobili nižje T_g kot pa El Mansouri in sod. pri Kraf ligninu in drugih ligninih iz mehkega lesa. To raziskavo so podprli tudi Tejado A. in sod., ki so na podoben način prišli do spoznanja, da postopki priprave lignina vplivajo na T_g [18].



Slika 15: Graf DSC analize 1. vzorca



Slika 16: Graf DSC analize 2. vzorca

4.5 ^1H in ^{13}C NMR analiza

^1H in ^{13}C NMR spektre smo posneli vzorcem, ki vsebujejo trietilamin, ker so bili dobro topni. Spektre lignina (Slika 17) je zaradi kompleksne kemijske strukture, težko natančno definirati. V tabeli 7 so prikazani signali, ki smo jih zasledili pri NMR analizi in katerim komponentam pripadajo. Spektri so bili pri vseh vzorcih podobni, zato je kot primer prikazan le spekter vzorca 2 (Slika 18). Prisotnost signala na 4,6 ppm potrjuje, da smo uspešno sintetizirali ligninsko-formaldehidno smolo.

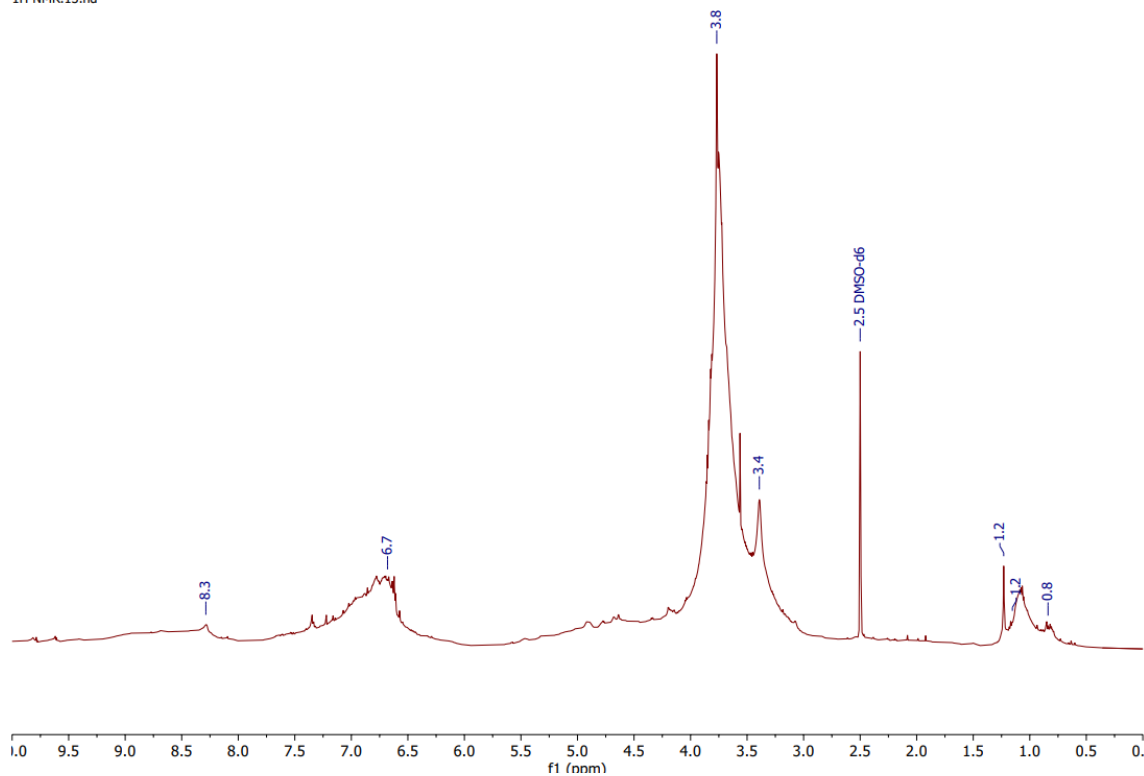
Tabela 7: Signali ^1H NMR spektra in njihova asignacija

Signal (ppm)	Pripadnost
1,05	Metilne skupine TEA in lignina
1,75	Centralne metilenske skupine tetrahidrofurana
2,50	Devteriani DMSO (DMSO_{d6})
2,77	Metilenske skupine TEA
3,6	Metilenske skupine THF ob kisiku
4,6	Signali metilenske skupine od $\text{CH}_2\text{-OH}$
4,7	Voda, OH skupine smole in morda metilenglikola
2,8-6,5	Metilenske in različne OH skupine lignina
5,5-7,5	Protoni benzenovega obroča in različnih paraformaldehidov
8,3	Formaldehid ali paraformaldehid

Posneli smo tudi ^{13}C NMR spektre lignina (Slika 19) in sintetiziranih smol (Slika 20). V spektru lignina vidimo pri 15 ppm signale metilnih skupin; pri 29 ppm metilenskih skupin, pri 55 – 66 ppm so najverjetneje različni C atomi z OH skupino; pri 71 so verjetno etrske vezi; pri 100 – 160 ppm pa so C atomi z nenasičeno dvojno vezjo.

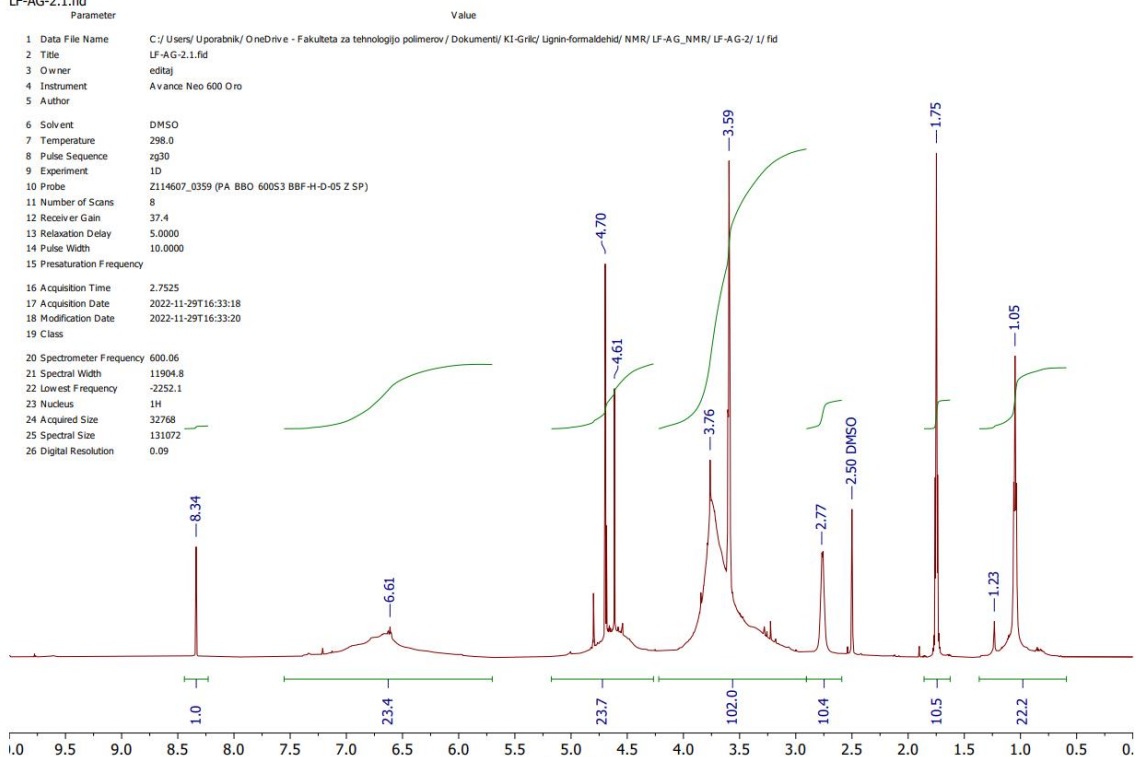
V ^{13}C NMR spektru so poleg signalov lignina še najbolj vidni signali THF (10,2 ppm in 45,9 ppm) ter TEA (25,6 ppm in 67,5 ppm). Signal C-OH je sedaj nekoliko razširjen in premaknjen na 56,3 ppm, ker se v njem skrivajo različne metilolne skupine. V območju med 80 – 90 ppm vidimo različne signale formaldehida in paraformaldehida.

1H NMR.13.fid

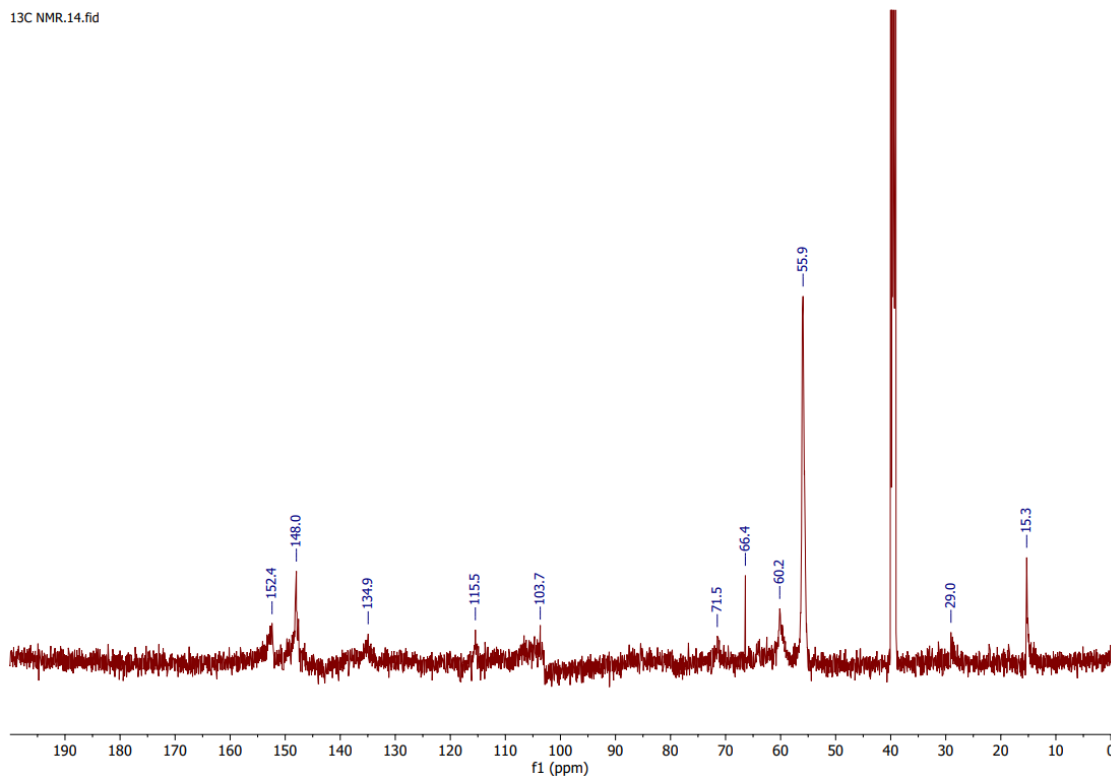
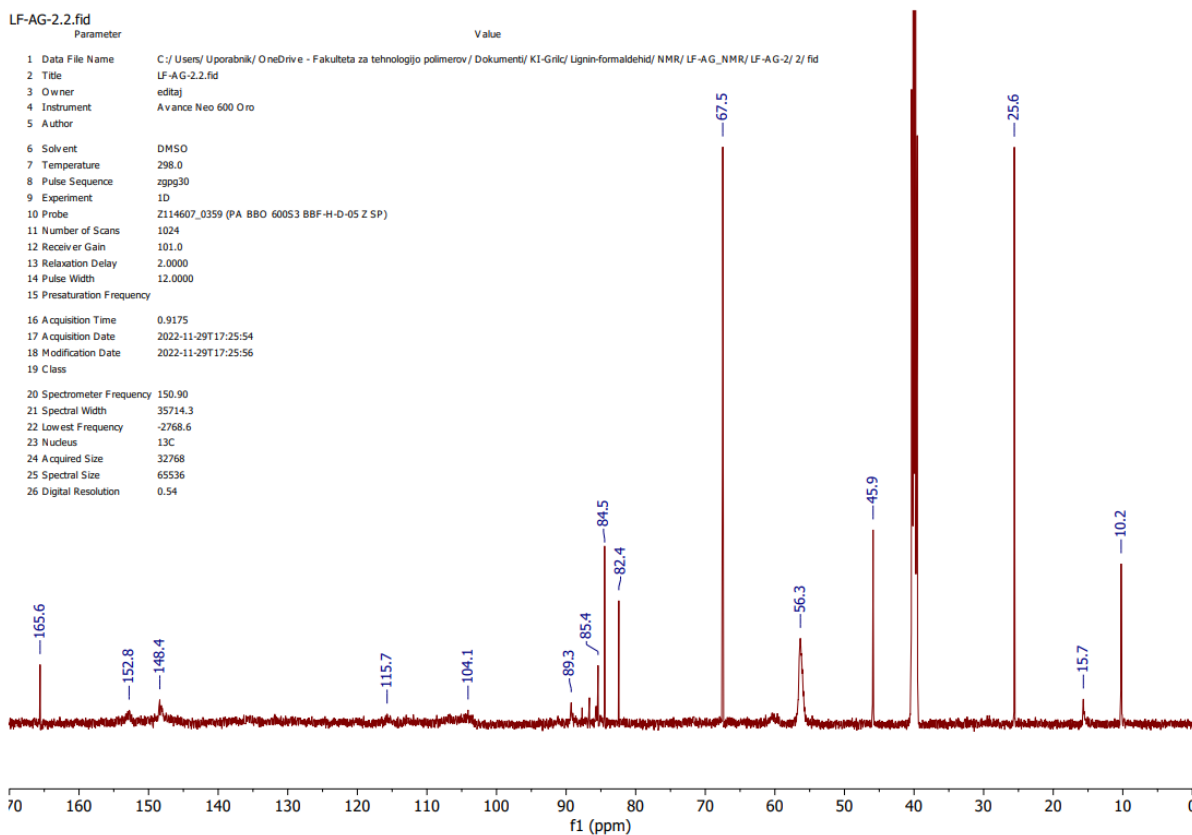


Slika 17: ¹H NMR spekter lignina

LF-AG-2.1.fid



Slika 18: ¹H NMR spekter LF smole št. 2

Slika 19: ^{13}C NMR spekter ligninaSlika 20: ^{13}C NMR spekter LF smole št. 2

5 SKLEP

Cilj diplomskega dela je bil priprava fenolformaldehidnih smol na osnovi lignina. Ugotoviti smo želeli, ali je mogoče sintetizirati LF smole, ki bi bile bolj ekološko prijazne in hkrati imele podobne lastnosti kot PF smole. Smole smo sintetizirali z različnimi razmerji formaldehida in lignina ter preučili, kako to razmerje vpliva na določene lastnosti smol. Na začetku smo imeli tudi nekaj težav z raztapljanjem lignina, vendar smo prišli do zaključka, da se je lignin najlažje raztopil v acetonu in tetrahidrofuranu. Pri sintezi je potekal proces metilolacije, kjer se v molekule lignina vnese hidroksimetilno skupino. Z reakcijo lignina in formaldehida se hidroksimetilna skupina vnese na para in/ali orto položaj na aromatskem obroču lignina. Pri naši sintezi smo uporabili tudi dva različna katalizatorja – to sta NaOH in TEA. Dobljene smole smo dobro posušili v vakuumski peči, saj lahko prisotnost različnih topil ali vode vpliva na končne lastnosti. Po sušenju smo dobili zelo krhke smole, ki so se zlahka zdrobile v prah. Tukaj smo ugotovili, da bi bilo smiselno vzorce smole sušiti še dlje in mogoče tudi pri rahlo višji temperaturi. LF smole smo poizkusili tudi stisniti s pomočjo laboratorijske stiskalnice, vendar so bili dobljeni filmi pretanki za nadaljnje analize.

Sklepamo, da so nizki izkoristki sinteze LF smol posledica prikrajšanega časa sušenja. Na izkoristek so vplivali vsi trije reakcijski pogoji, ki smo jih spreminjali. Nižji izkoristek so imeli vzorci, ki so vsebovali NaOH, imeli višje razmerje F/L ter imeli daljši reakcijski čas.

S FTIR spektroskopijo smo ugotovili, da so si naši LF spektri zelo podobni s spektri navadnih PF smol. Trakovi pri 2940 in 2842 cm^{-1} ter drugi so pokazali značilna obnašanja za prisotnost lignina. Najbolj izpostavljen je trak pri $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$, saj predstavlja raztezne vibracije C-C in s tem povezovanje fenolnih obročev s hidroksimetilnimi enotami lignina. Pri nekaterih vzorcih je bilo zaznati še prisotnost topila THF, ki je povečal intenzitete določenih trakov.

S termično analizo smo ugotovili, da so bili skoraj vsi začetni razpadi povezani z izhlapevanjem vode ali topila THF. To pomeni, da bi morale biti LF smole še dodatno posušene za bolj točne rezultate. Določili smo, da je največja hitrost razpada čistega lignina pri $\sim 368 \text{ }^\circ\text{C}$. To smo ugotovili tudi pri LF vzorcih, saj je do največje izgube mase prišlo med 200 - 500 $^\circ\text{C}$. Večje kot je F/L razmerje, bolj je bila T_{max} LF smol podobna T_{max} čistega lignina. Pri vzorcih z NaOH so bile T_{max} nekoliko nižje v primerjavi z vzorci s TEA. Najbolj podobno temperaturo maksimalne hitrosti izgube mase z ligninom je imel vzorec št. 8, ki je imel najdaljši reakcijski čas. Z DSC analizo smo ugotovili, kakšne so temperature steklastega prehoda sintetiziranih smol. Po podatkih Glasserja in Jaina je znano, da imajo lignini sintetizirani z organsolv postopku nižje T_g v primerjavi z lignini iz mehkega lesa. To je vidno tudi pri naših LF smolah, saj so se vrednosti T_g gibale od 80 do 100 $^\circ\text{C}$. Rezultati so pokazali, da imajo vzorci, ki vsebujejo NaOH, nekoliko višje T_g kot ostali. Ugotovili smo, da imajo vzorci pri razmerju F/L = 2:1 najvišje vrednosti T_g . Zvišanje T_g smo opazili tudi pri 8. vzorcu, katerega sinteza je potekala 8 ur.

S pomočjo ^1H NMR analize smo ugotovili, da je reakcija potekla in, da kljub sušenju v vakuumu nismo uspeli odstraniti celotne vsebnosti THF in TEA.

Glede na rezultate diplomskega dela lahko potrdimo hipotezo, da smo uspešno sintetizirali fenolformaldehidne smole na osnovi lignina. Ugotovili smo, da imajo na termične lastnosti velik vpliv različni pogoji, kot so F/L razmerje, reakcijski čas, vrsta katalizatorja in dobro sušenje vzorcev. Še boljše rezultate bi lahko dosegli z merjenjem lastnosti kot sta npr. TGA ali DSC v vakuumu, saj sprememba tlaka in temperature močno vplivata na rezultate.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] M. Wang, M. Leitch, C. (Charles) Xu, Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 3380–3388. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.10.003>.
- [2] P.R. Sarika, P. Nancarrow, A. Khansaheb, T. Ibrahim, Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–24. <https://doi.org/10.3390/polym12102237>.
- [3] C.C. Ibeh, Phenol-Formaldehyde Resins, *Handb. Thermoset Plast.* (1999) 23–44.
- [4] J.K. Fink, Phenol/Formaldehyde Resins, *React. Polym. Fundam. Appl.* (2013) 155–177. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3149-7.00004-8>.
- [5] Majda Žigon, Uvod v polimere (zapiski predavanj), Kem. Inštitut Ljubljana. (2009) 118–119.
- [6] B.D. Park, B. Riedl, Yoon Soo Kim, W.T. So, Effect of synthesis parameters on thermal behavior of phenol-formaldehyde resol resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 1415–1424. <https://doi.org/10.1002/app.2302>.
- [7] J.I.-G. Francisco G. Calvo-Flores, José A. Dobado, Lignin and Liganans as Renewable Raw Materials, 2015.
- [8] J. Withrow, *Infrared Spectroscopy*, Res. World. (2012) 100.
- [9] M.N. Subramanian, *Polymer Testing - new instrumental methods*, 2012.
- [10] J.M. Thompson, *Infrared Spectroscopy*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, 2018.
- [11] A. Hammer, *Thermal Analysis of Polymers - Mettler Toledo*, (2013).
- [12] S. Hatakeyama. H. Lin, C.W. Y., Dence, *Thermal Analysis, Methods Lignin Chem.* (1992) 200–214.
- [13] Roger S. Macomber, *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, (1998).
- [14] A.S. Mukesh Singh, *Characterization of Polymers and Fibres*, (2022) 321–339.
- [15] J.K. Sameni, *Physico-Chemical Characterization of Lignin Isolated from Industrial Sources for Advanced Applications*, (2015) 52–56. <http://hdl.handle.net/1807/70871>.
- [16] S. Kalami, M. Arefmanesh, E. Master, M. Nejad, Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017). <https://doi.org/10.1002/app.45124>.
- [17] N.E. El Mansouri, Q. Yuan, F. Huang, Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins, *BioResources*. 6 (2011) 2647–2662.
- [18] A. Tejado, C. Peña, J. Labidi, J.M. Echeverria, I. Mondragon, Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1655–1663. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: V alkalnih razmerah baza katalizira reakcijo tako, da fenol pretvori v reaktivnejši fenoksidni ion [6].....	5
Slika 2: Metilolne skupine medsebojno reagirajo in tvorijo dimetilen etrske povezave s sproščanjem vode [6]	5
Slika 3: Kemijska struktura lignina [2].....	6
Slika 4: Kemijska formula in številčenje atomov za monomere hidroksi-cinamilnih alkoholov (M1) in ostanke lignina [7]	9
Slika 5: Prikaz topnosti lignina z različnimi vrednostmi raztopine NaOH	13
Slika 6: Prikaz topnosti lignina z acetonom (epruveta 4) in THF (epruveta 5)	13
Slika 7: Aparatura za sintezo LF rezolnih smol.....	15
Slika 8: Primerjava ostanka vzorca v bučki 3 (levo) in bučki 4 (desno) po sintezi	15
Slika 9: : Primerjava ostanka vzorca v bučki 5 (levo) in bučki 6 (desno) po sintezi ...	16
Slika 10: Tanki filmi, ki so nastali iz posušenih LF smol s pomočjo stiskalnice	18
Slika 11: FTIR spektri vzorcev LF smol ter čistega lignina v območju valovnih števil med 600 cm^{-1} in 4000 cm^{-1}	21
Slika 12: Graf TGA analize za 5. vzorec LF smole	24
Slika 13: Graf TGA analize za 6. vzorec LF smole	24
Slika 14: Graf TGA analize lignina.....	25
Slika 15: Graf DSC analize 1. vzorca	26
Slika 16: Graf DSC analize 2. vzorca	26
Slika 17: ^1H NMR spekter lignina	28
Slika 18: ^1H NMR spekter LF smole št. 2	28
Slika 19: ^{13}C NMR spekter lignina	29
Slika 20: ^{13}C NMR spekter LF smole št. 2	29

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Primeri PF smol, nadomeščenih z ligninom [2]	8
Tabela 2: Mase posameznih komponent (v gramih) in čas reakcij v bučkah	18
Tabela 3: Podatki za izračun izkoristka reakcije	20
Tabela 4: Seznam določenih valovnih števil spektrov in z njimi povezane kemijske skupine/vezi	22
Tabela 5: Rezultati TGA analize LF smol.....	23
Tabela 6: Rezultati temperatur steklastega prehoda iz DSC analize za LF smole....	25
Tabela 7: Signali ^1H NMR spektra in njihova asignacija	27

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

m_p - masa produkta (g)

m_t - teoretičnega masa pri 100% vezavi HCHO na lignin (g)

η - izkoristek sinteze (%)

n - množina (mol)

m - masa (g)

M - molska masa (g/mol)

C_p - specifična toplotna kapaciteta (J/g·°C)

T_g - temperatura steklastega prehoda (°C)

T_{max} - temperatura maksimalne hitrosti izgube mase (°C)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

ZDA - Združene države Amerike

PF - fenol formaldehid (ang. phenol formaldehyde)

LF - lignin formaldehid (ang. lignin formaldehyde)

SPORL - sulfitna predobdelava lignoceluloze (ang. sulfite pretreatment to overcome recalcitrance of lignocellulose)

MDF - vlaknene plošče srednje gostote (ang. medium density fiberboard)

3D - tridimenzionalno

H₃PO₄ - fosforjeva (V) kislina

H₃BO₃ - borova kislina

F/L - razmerje formaldehid/lignin

THF - tetrahidrofuran (ang. tetrahydrofuran)

R - razmerje

FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (ang. Fourier transform infrared spectroscopy)

¹³C NMR - jedrska magnetna resonančna spektroskopija ogljika (C-13) (ang. nuclear magnetic resonance spectroscopy of carbon-13)

¹H NMR - protonska jedrska magnetna resonančna spektroskopija (ang. proton nuclear magnetic resonance spectroscopy)

DMSO - dimetilsulfoksid

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija (ang. differential scanning calorimetry)

TGA - termogravimetrična analiza (ang. thermogravimetric analysis)