

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Rok POGOREVC

**PRIPRAVA NIZKOMOLEKULARNEGA LIGNINA
IN NJEGOVA UPORABA V FORMULACIJAH
EPOKSIDNIH SMOL**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

PRIPRAVA NIZKOMOLEKULARNEGA LIGNINA IN NJEGOVA UPORABA V FORMULACIJAH EPOKSIDNIH SMOL

Magistrsko delo

Študent:	Rok POGOREVC
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Blaž LIKOZAR
Somentorica:	znan. sod. dr. Edita JASIUKAITYTĖ-GROJZDEK

Slovenj Gradec, september 2023

IZJAVA

Podpisani Rok Pogorevc izjavljam, da:

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

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Posebno zahvalo dajem mami in sestri, ki me podpirata pri študiju in na karierni poti. Zahvaljujem se izr. prof. dr. Blažu Likozarju za mentorstvo pri magistrskemu delu in za možnost opravljanja magistrskega in študentskega dela na Odseku za katalizo in reakcijsko inženirstvo na Kemijskem inštitutu. Zahvaljujem se tudi somentorici znan. sod. dr. Editi Jasiukaitytė-Grojzdek za somentorstvo pri magistrskem delu in pomoč pri pripravi magistrskega dela.

Hvala Tjaši Ažbe in Klari Drame za pomoč pri izvedbi določenih eksperimentov. Zahvaljujem se tudi Urški Kavčič in Kaji Kušar za pomoč pri izvedbi analiz termogravimetrične analize in jedrske magnetne resonance. Prav tako se zahvaljujem osebju laboratorija za karakterizacijo polimernih materialov na Fakulteti za tehnologijo polimerov za pomoč pri pripravi in izvedbi analiz.

POVZETEK

Priprava nizkomolekularnega lignina in njegova uporaba v formulacijah epoksidnih smol

V magistrskem delu smo proučili vpliv priprave nizkomolekularnega lignina na termične lastnosti lignin-epoksidnih smol kot tudi vpliv različnih načinov priprave nizkomolekularnega lignina na strukturne značilnosti in molekulsko maso pripravljenega nizkomolekularnega lignina. Nizkomolekularni lignin smo pripravili s pomočjo frakcioniranja in depolimerizacije lignina ter ga kasneje uporabili v formulacijah lignin-epoksidnih smol s pomočjo funkcionalizacije. Strukturne značilnosti pripravljenega nizkomolekularnega lignina smo določili s pomočjo jedrske magnetne resonance (angl. Nuclear magnetic resonance, NMR), kjer smo ugotovili, da postopek priprave nizkomolekularnega lignina vpliva na vsebnost funkcionalnih skupin, kot so hidroksilne in karboksilne skupine. Molekulske mase nizkomolekularnega lignina smo določili z velikostno izključitveno kromatografijo (angl. size exclusion chromatography, SEC) in ugotovili, da so se molekulske mase nizkomolekularnega lignina gibale okoli 1000 Da. Termične lastnosti lignin-epoksidnih smol smo določili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (angl. differential scanning calorimetry, DSC) in termogravimetrično analizo (angl. thermogravimetric analysis, TGA) ter ugotovili, da tako uporaba različnega nizkomolekularnega lignina kot tudi delež dodane osnovne epoksidne smole vplivata na temperaturo steklastega prehoda in temperaturo maksimalne hitrosti razpada oz. termične stabilnosti lignin-epoksidne smole. Pri tem smo ugotovili, da se z večanjem deleža osnovne epoksi smole temperatura steklastega prehoda znižuje in termična stabilnost lignin-epoksidnih smol zvišuje. Za opredelitev kemijske strukture tako nizkomolekularnega lignina kot tudi lignin-epoksidnih smol smo uporabili infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (angl. Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) in zaznali dodatne vrhove v funkcionaliziranem ligninu.

Ključne besede:

Nizkomolekularni lignin, epoksidne smole, termične lastnosti, depolimerizacija, frakcionacija.

SUMMARY

Preparation of low molecular weight lignin and its use in epoxy resin formulations

In this thesis, the influence of the preparation of low molecular weight lignin on the thermal properties of lignin-epoxy resins as well as the influence of different methods of preparation of low molecular weight lignin on the structural characteristics and molecular weight of the prepared lignin were investigated. Low molecular weight lignin was prepared by fractionation and depolymerisation and subsequently used in lignin-epoxy resin formulations by functionalisation. The structural characteristics of the prepared low molecular weight lignin were determined by nuclear magnetic resonance (NMR) and found that the amount of functional groups (hydroxyl groups) is affected by the preparation process of low molecular weight lignin. The molecular weights of the low molecular weight lignin were determined by size exclusion chromatography (SEC) and found that the molecular weights of low molecular weight lignin are around 1000 Da. Thermal properties of lignin-epoxy resin were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) and found that both the use of different low molecular weight lignin and the amount of base epoxy resin added affect the glass transition temperature and the temperature of maximum rate of degradation or thermal stability lignin-epoxy resins. We have found that increasing the amount of base epoxy resin lowers the glass transition temperature and increases the thermal stability of lignin-epoxy resins. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterise the chemical structure of both low molecular weight lignin and lignin-epoxy resins where additional peaks were detected in the functionalised lignin.

Keywords:

Low molecular weight lignin, epoxy resins, thermal properties, depolymerisation, fractionation.

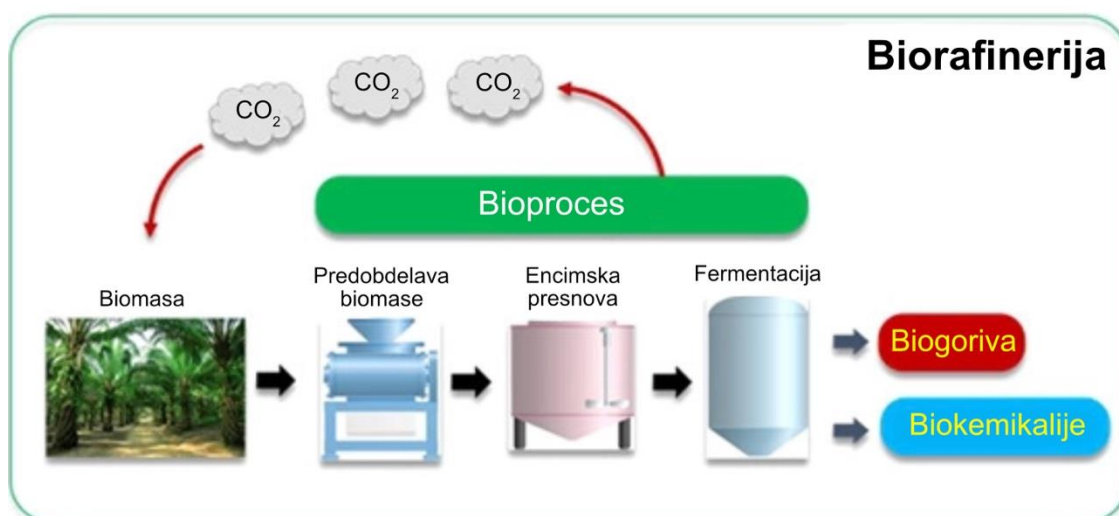
KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Cilji in teze	2
1.2	Uporabljene metode	2
2	TEORETIČNI DEL	4
2.1	Lignin	4
2.1.1	Splošno	4
2.1.2	Strukturne značilnosti	4
2.1.3	Postopki izolacije/delignifikacije biomase	5
2.2	Zmanjšanje kompleksne strukture lignina	8
2.2.1	Splošno	8
2.2.2	Topnostni parameter ligninov	9
2.2.3	Frakcioniranje lignina v organskih topilih	11
2.2.4	Depolimerizacija	14
2.3	Valorizacija lignina	16
2.3.1	Splošno	16
2.3.2	Lignin kot bioosnovani substituent ali dodatek v številnih polimernih materialih	17
2.3.3	Lignin kot vir prekurzorjev za pridobivanje kemikalij z visoko dodano vrednostjo	19
2.4	Lignin kot substituent bisfenola A ali pa ga delno zamenja v epoksidnih smolah	21
2.4.1	Splošno	21
2.4.2	Tradicionalne epoksidne smole	22
2.4.3	Lignin-epoksidne smole	22
3	EKSPERIMENTALNI DEL	26
3.1	Uporabljeni materiali in kemikalije	26
3.2	Priprava nizkomolekularnega lignina	26
3.2.1	Frakcionacija tehničnega lignina	26
3.2.2	Frakcionacija organosolv lignina	27
3.2.3	Depolimerizacija frakcij organosolv lignina	29
3.3	Sinteza lignin-epoksidnih smol	30
3.3.1	Sinteza funkcionaliziranega lignina	30
3.3.2	Zamreževanje lignin-epoksidnih smol	31
3.4	Karakterizacijske metode	34
3.4.1	Jedrska magnetna resonanca	34
3.4.2	Velikostno izključitvena kromatografija (SEC)	35
3.4.3	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo	37
3.4.4	Diferenčna dinamična kalorimetrija	37
3.4.5	Termogravimetrična analiza	38
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	40
4.1	Strukturne značilnosti nizkomolekularnega lignina	40

4.2	Molekulska masa nizkomolekularnega lignina	42
4.3	Strukturne značilnosti nizkomolekularnega lignina in funkcionaliziranega nizkomolekularnega lignina	45
4.3.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo	45
4.3.2	Jedrska magnetna resonanca	48
4.4	Termične lastnosti nizkomolekularnega lignina in lignin-epoksidnih smol	49
4.4.1	Diferenčna dinamična kalorimetrija	49
4.4.2	Termogravimetrična analiza	50
5	SKLEP	55
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	56
	SEZNAM SLIK	63
	SEZNAM TABEL	66
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	67
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	69
	PRILOGE	72
	Priloga 1: FTIR-spektri frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina	72
	Priloga 2: FTIR-spektri frakcioniranja organosolv lignina BW_180_50%EtOH	73
	Priloga 3: FTIR-spektri depolimeriziranja mešanice frakcij organosolv lignina BW_180_50%EtOH_D	74
	Priloga 4: DSC-termogrami lignin-epoksidnih smol iz frakcije UPM_F_EtAc kraft lignina	75
	Priloga 5: DSC-termogrami lignin-epoksidnih smol iz depolimerizirane mešanice frakcij organosolv lignina BW_180_50%EtOH_DFR	76
	Priloga 6: DSC-termogrami lignin-epoksidnih smol iz frakcioniranja organosolv lignina BW_180_50%EtOH_F4	78
	Priloga 7: TGA-termogrami nizkomolekularnega lignina UPM_F_EtAc in lignin-epoksidnih smol iz njega	79
	Priloga 8: TGA-termogrami nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_DFR in lignin-epoksidnih smol iz njega	81
	Priloga 9: TGA-termogrami nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_F4 in lignin-epoksidnih smol iz njega	83

1 UVOD

Dandanes se večina kemikalij in energije proizvaja iz neobnovljivih virov, ki temeljijo na fosilnih gorivih, kot so premog, nafta in zemeljski plin. Svetovna družba in komercialni trgi so odvisni od teh izčrpavajočih virov, iz katerih proizvajajo približno 80 % energije in 90 % kemikalij. Obsežna proizvodnja in uporaba teh fosilnih goriv sta prispevali k negativnemu vplivu na okolje zaradi emisij škodljivih toplogrednih plinov (npr. ogljikov dioksid (CO_2)) in strupenih snovi. Med obnovljivimi viri kot alternativami fosilnim gorivom je v zadnjem času veliko pozornost pritegnila lignocelulozna biomasa (LB), ki prihaja iz naravnih virov ali procesov, ki se nenehno dogajajo in bi jo bilo mogoče s pomočjo ekoloških in gospodarskih spodbud popolnoma valorizirati. Pretežno se uporablja za pridobivanje energije, vendar se je v zadnjih letih pojavilo veliko število študij, kjer se LB uporabi kot vir za proizvodnjo kemikalij visoke dodane vrednosti in materialov. Da bi LB valorizirali v takšnem kontekstu, je treba razviti nove strategije in tehnologije, ki omogočajo njeno učinkovito valorizacijo. Letna proizvodnja LB znaša nekje med 120 in 130 milijard ton kot tudi vse do 181,5 milijarde ton biomase (npr. lesni sekanci), ki se v naravi (npr. gozd in kmetijske površine) proizvajajo s fotosintezo. LB je sestavljena iz treh glavnih sestavin, in sicer celuloze, hemiceluloze in lignina, ki so v deležih različno zastopani glede na vir LB. Preoblikovanje biomase (npr. LB) in njenih odpadkov (črna lužnica, žagovina, listje itd.) v kemikalije z visoko dodano vrednostjo bi tako prispevalo k zmanjšanju onesnaženja okolja in pomanjkanju fosilnih goriv. V zadnjih letih so dosegli izjemen napredek na področju koncepta biorafinerije (slika 1) za pretvorbo lignocelulozne biomase v široko paleto kemikalij za široko potrošnjo in številne materiale. V konceptu biorafinerij se tako osredotočamo na trajnostne procese uporabe LB za proizvodnjo bioloških izdelkov, ki dosegajo »ničelni koncept« odpadkov s ciljem, da preidemo na učinkovitejšo rabo virov, zmanjšamo kopičenje odpadkov in recikliramo stranske produkte ter jih pretvorimo v nove produkte in s tem dosežemo krožni model gospodarstva [1–5].



Slika 1: Koncept biorafinerije [6]

1.1 Cilji in teze

Glavni cilj magistrskega dela je priprava nizkomolekularnega lignina in njegova valorizacija v formulacijah epoksidnih smol.

V skladu z glavnimi cilji bo delo vključevalo tudi sprotne cilje, kot so:

- izbira ustreznega postopka za pripravo in uporabo nizkomolekularnega lignina v epoksidnih smolah,
- določiti karakterizacijske metode, s katerimi bomo lahko karakterizirali nizkomolekularni lignin in lignin-epoksidne smole.

Predpostavljamo, da bomo z ustrezno izbranim/razvitim postopkom lahko pripravili nizkomolekularni lignin in ga kasneje uspešno implementirali v formulacijah epoksidnih smol. Ocenjujemo tudi, da bomo z uporabo nizkomolekularnega lignina v formulacijah lignin-epoksidnih smol dosegli določene posebne lastnosti pripravljenih smol.

Na podlagi tega smo si postavili sledeče hipoteze:

- Z različnimi načini priprave nizkomolekularnega lignina bomo dosegli različne strukturne značilnosti in molekulske mase.
- Zaradi funkcionalizacije lignina bomo na infrardečih spektrih zaznali dodatne vrhove.
- Opazili bomo spremembo maksimalne temperature razgradnje za lignin-epoksidne smole v primerjavi z nizkomolekularnim ligninom.
- Na termogramih DSC bomo opazili zamike temperature steklastega prehoda.

1.2 Uporabljene metode

Pri pripravi magistrskega dela smo uporabili sledeče metode:

- zbiranje, pregledovanje in študiranje literature s področja priprave in uporabe nizkomolekularnega lignina v formulacijah epoksidnih smol,
- izolacijo in pripravo nizkomolekularnega lignina,
- sintezo lignin-epoksidnih smol,
- karakterizacijo lignin-epoksidnih smol in nizkomolekularnega lignina,
- ovrednotenje dobljenih rezultatov.

Izolacijo in pripravo nizkomolekularnega lignina kot tudi sintezo lignin-epoksidnih smol bomo izvedli na Kemijskem inštitutu. Karakterizacijo nizkomolekularnega lignina in lignin-epoksidnih smol bomo izvedli na Kemijskem inštitutu in Fakulteti za tehnologijo polimerov.

Pripravljenim nizkomolekularnim ligninom in funkcionaliziranim nizkomolekularnim ligninom smo določili strukturne značilnosti s pomočjo jedrske magnetne resonance (ang. Nuclear magnetic resonance, NMR) in infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (angl. Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR). Molekulske mase

nizkomolekularnih ligninov smo ovrednotili s pomočjo velikostno izključitvene kromatografije (angl. Size-exclusion chromatography, SEC).

Termične lastnosti lignin-epoksidnih smol smo določili:

- z diferenčno dinamično kalorimetrijo (angl. differential scanning calorimetry, DSC) in
- s termogravimetrično analizo (angl. thermogravimetric analysis, TGA).

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Lignin

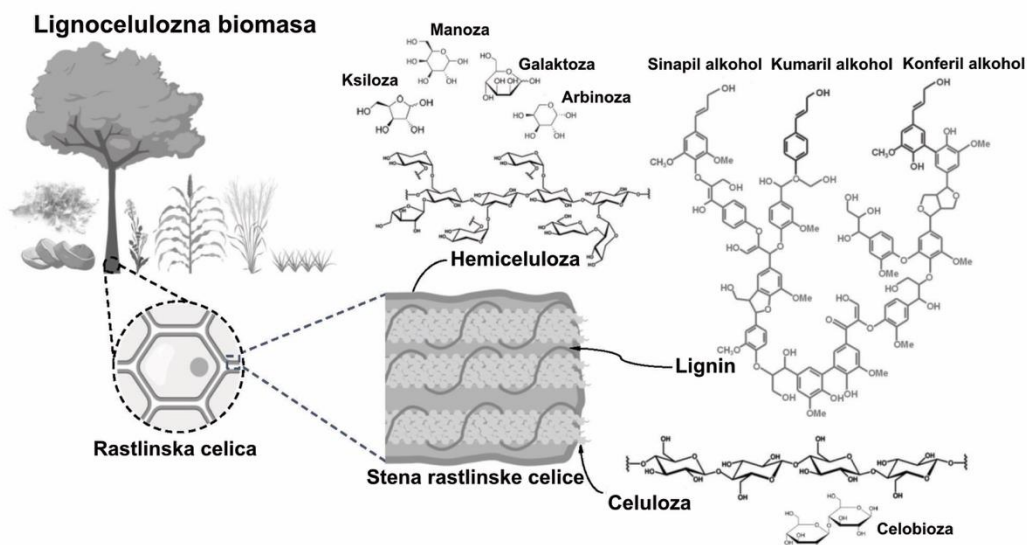
2.1.1 Splošno

Lignin kot sestavni del lignocelulozne biomase je v zadnjih letih pritegnil kar nekaj pozornosti, saj kot biopolimer prinaša velik potencial za valorizacijo v številne kemikalije z visoko dodano vrednostjo in materiale. Predstavlja največji naravni vir aromatskih spojin in se ga izolira z dobro uveljavljenimi metodami delignifikacije, kjer v večini predstavlja odpadke oz. stranski produkt. Na industrijski ravni v papirni industriji in industriji celuloze se največ proizvede kraft lignina v obliki črne lužnice, katerega skupna proizvedena količina na leto je ocenjena na 50–70 milijonov ton. Kraft lignin pa določajo značilne strukture, ki so posledica delignifikacije biomase in s tem zmanjšajo njegovo potencialno predelavo v kemikalije z visoko dodano vrednostjo, zato se ga na industrijski skali v splošnem sežiga, s čimer se pridobi toplotna in električna energija za obratovanje proizvodnje celuloze, kar pa ni niti okolju prijazno niti trajnostno naravnano. Glede na podana dejstva bi bilo smiselno poiskati učinkovito ponovno uporabo odpadnega lignina za proizvodnjo kemikalij z visoko dodano vrednostjo, in materiale, pri čemer se je med obetavnejšimi načini pokazala biorafinerija [1, 2, 5, 7–11].

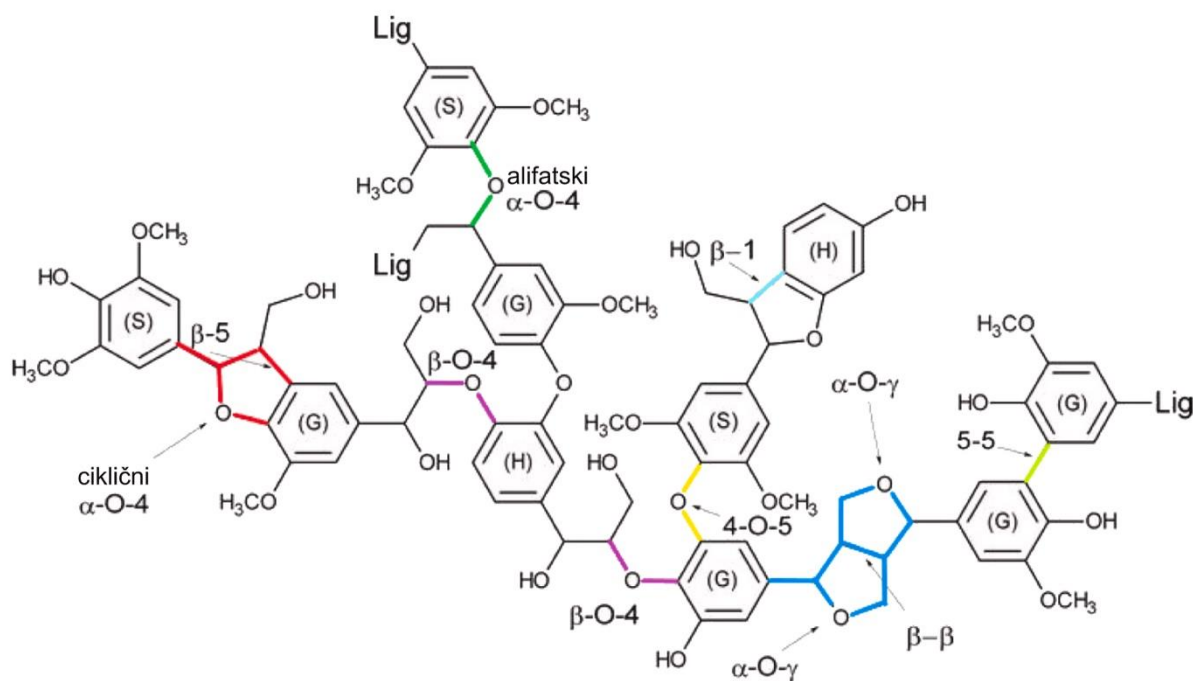
2.1.2 Strukturne značilnosti

Izraz lignin izhaja iz latinske besede »lignum« in pomeni les v dobesednem prevodu ter ga je prvič omenil švicarski botanik A. P. Candolle. Spada med najpogostejše naravne polimere skupaj s celulozo in hemicelulozo ter tako kot preostali dve komponenti predstavlja vir nefosilnega ogljika. V LB je lignin vezan s celulozo in hemicelulozo ter se nahaja v sekundarni celični steni različnih rastlin in pomaga povezovati celulozo in hemicelulozo v celoto (deluje kot vezivo), s čimer daje trdnost (oporo), vodoodpornost, omogoča transport vode in varuje rastline pred vdorom patogenov. Zaradi njegove kompleksnosti in tehničnih omejitev kemijska struktura lignina še vedno ni v celoti opredeljena. Sinteza lignina v rastlinah poteka po mehanizmu radikalske polimerizacije mnogih encimov s pomočjo treh monolignolov (slika 2), ki so *p*-kumaril, koniferil in sinapil alkohol. Prej omenjeni monolignoli v ligninski strukturi predstavljajo fenilpropanoidne enote z imeni siringil (S), gvajacil (G) in *p*-hidroksifenil (H), ki so glede na izvor surovine različno zastopani. Na tem mestu lahko rečemo, da ima trdi les (npr. bukev) prisotne enote S in G, iglavci (npr. smreka) imajo enote G in malo enot H, travnice pa so edini naravni vir, ki imajo zastopane vse tri enote. Fenilpropanoidne enote se med procesom sinteze lignina povežejo med seboj in tako tvorijo različne »medenotne« povezave (slika 3), kot so etrske (C–O) (β -O-4, α -O-4, α -O- γ in 4-O-5) in ogljik–ogljik (C–C) (β - β , β -5, β -1 in 5-5) vezi, ki nato tvorijo lignin kot kompleksno amorfno makromolekulo. Prav tako kot fenilpropanoidne enote so tudi podane medenotne povezave različno zastopane glede

na izvor biomase. Kompleksnost lignina povzroči, da se molekulska masa močno spreminja, kot posledica naključno zamreženih fenolnih delov med sintezo, kjer se povežejo različni fenolni radikali [5, 8, 9, 12].



Slika 2: Shema lignina, celuloze in hemiceluloze v lignocelulozni biomasi [3]



Slika 3: Medenotne povezave v ligninu [9]

2.1.3 Postopki izolacije/delignifikacije biomase

Glede na to, da je struktura lignina odvisna od biomase, je ta tudi močno odvisna od vrste postopka predobdelave biomase/izolacije lignina (delignifikacija). Obstaja več postopkov izolacije celuloze (delignifikacije) iz lignoceluloznih virov, vendar so vsi

osredotočeni na pridobivanje delignificirane celuloze ne glede na usodo drugih delov. Kemična obdelava raztaplja lignin in druge spojine med celuloznimi vlakni, pri čemer se pridobijo celulozna vlakna. Razgradnja biomase poteka pri visoki temperaturi, običajno v prisotnosti baznih ali kislih katalizatorjev. V procesu izolacije celuloze se lignin strukturno preuredi, pri čemer pride do reakcij cepitve vezi C–O in C–C. Med tem procesom se tvorijo fragmenti lignina kot radikali ali ioni. Za takšne vrste pa je znano, da so podvrženi naključni rekombinaciji, ki vodi do nastanka novih vezi C–C in povzroči novo kemijsko strukturo lignina. Najpogosteje uporabljena postopka proizvodnje celuloze v industriji celuloze in papirja sta kraft in soda, za katera je znano, da pomembno spremenita strukturo lignina, kjer pride zaradi uporabljenega postopka do visoke degradacije lignina in visoke vsebnosti žvepla v strukturi (kraft postopek) in ga je prav zaradi podanih omejitev težje uporabiti v nadaljnjih aplikacijah. Poleg najpogostejših pa med tradicionalne postopke uvrščamo tudi sulfit postopek. Alternativa vsem podanim postopkom pa je okolju prijaznejši postopek, kjer pride do hidrolize biomase s pomočjo organskega topila in se imenuje organosolv postopek. Poznamo pa tudi vrsto drugih postopkov, kot je npr. frakcioniranje biomase s pomočjo ionskih tekočin [2, 13–15].

Kraft postopek izolacije/delignifikacije je najpogosteje uporabljen način proizvodnje papirne celuloze in proizvodnje odpadka, imenovanega lignin. Proces vključuje dvourno obdelavo lesne biomase z raztopino natrijevega hidroksida in natrijevega sulfida pri temperaturi 150–180 °C, pri čemer se na koncu tega postopka ligninske strukture v celoti raztopijo v reakcijski mešanici, ki je znana tudi kot črna lužnica, s čimer se pridobita trda frakcija (celuloza) in tekoča frakcija (črna lužnica). Črna lužnica vsebuje veliko količino lignina z majhnim deležem hemiceluloze, z visoko energijsko vrednostjo in se zato uporablja kot gorivo za proizvodnjo. V nadaljnjih postopkih se kraft lignin pridobi s postopkom zakisanja (pH 1-2) z mineralnimi kislinami, kot sta žveplovega kislina in klorovodikova kislina, pri čemer se pri znižanju pH-ja lignin obori iz črne lužnice. Kot končni produkt dobimo lignin, ki je močno modificiran, netopen v vodi, ampak topen v močnem bazičnem mediju. Pri procesu izolacije imata ključno vlogo reagenta, ki ju uporabimo (natrijev hidroksid in natrijev sulfid), da pride do cepitve fenolnih in alifatskih etrskih povezav in nastanka različnih stabilnih povezav C–C, ki nadomeščajo povezave C–O, kar vodi do povečanja vsebnosti fenolnih hidroksilnih skupin v strukturi lignina, na katere se zaradi uporabljenega reagenta veže večja količina žvepla v obliki tiolov, in nizke vsebnosti povezav β -O-4. Žveplo v obliki tiolov pa vodi do deaktivacije večine katalizatorjev iz prehodnih kovin in reakcij deoksigenacije alkilnih stranskih verig, kar ovira nadaljnje prečiščevanje kraft lignina. V splošnem je povprečna molekulska masa tehničnega kraft lignina 1000–3000 Da (tudi do 15.000 Da) z disperznostjo med 2,5 in 3,5. Mogoče pa je doseči tudi višje molekulske mase, in sicer tudi do 25.000 Da. Najbolj komercialno uporabljena tehnologija kraft postopka izolacije/delignifikacije je LignoBoost [2, 12–16].

Po drugi strani pa je bil razvit postopek delignifikacije brez žvepla (soda postopek izolacije/delignifikacije), pri katerem se kot katalizator uporablja baza in se pogosto

uporablja za pridobivanje celuloze iz zelnatih rastlin (nedrevesna biomasa), kot so trave, konoplja, lan, sisal, kenaf, pšenična slama, sladkorni trs itd., pri čemer nastaja lignin z manj kontaminati. Kot zanimivost lahko navedemo, da je bil soda postopek razvit pred kraft postopkom, in sicer sredi 18. stoletja. Pri tem postopku se biomasa raztopi v 1 M vodni raztopini natrijevega hidroksida pri visokem tlaku pri temperaturi 140–170 °C. Natrijev hidroksid v postopku cepi α -etrške vezi, zmanjša molekulsko maso lignina in poveča njegovo topnost, kar vodi v učinkovit postopek izolacije/delignifikacije. Čeprav pa je s tem postopkom mogoče izolirati le med 10 in 15 % lignina, je postopek zanimiv, saj ne vpliva tako negativno na kemijsko strukturo lignina z vidika degradacije, s čimer se pridobi čistejši lignin brez prisotnega žvepla v strukturi. Učinkovitost tega postopka izolacije se lahko izboljša z vključitvijo antrakinona, ki spodbuja cepitev etrskih vezi in hkrati zmanjšuje odstranjevanje ogljikovih hidratov. Povprečna molekulska masa pridobljenega lignina je med 1000 in 3000 Da z disperznostjo 2,5–3,5. Opisani postopek ima eno glavno težavo, in sicer je oteženo pridobivanje soda lignina s centrifugiranjem ali filtriranjem zaradi visoke vsebnosti karboksilnih skupin [2, 13–16].

Tretji tradicionalni postopek izolacije/delignifikacije biomase je sulfit postopek, ki je še ena znana in starodavna tehnika, ki se uporablja za obdelavo lesne biomase za proizvodnjo papirne celuloze in pridobivanje lignina kot stranskega proizvoda, ki ga imenujemo lignosulfonatni lignin. Lignosulfonatni lignin se proizvaja iz lužnice iglavcev z uporabo več soli žveplove kisline (sulfatov ali bisulfatov). Postopek se izvaja pri različnih pogojih od kislega prek nevtralnega do bazičnega pH-ja (od pH 2 do 12). Proces vključuje vodno raztopino žveplovega dioksida in sulfitnih soli, kot so kalcijev sulfit, natrijev sulfit, magnezijev sulfit ali amonijev sulfit, temperaturo med 120 in 180 °C ter čas od ene do sedem ur, kjer med procesom prihaja do cepitve etrskih vezi. Lignosulfonatni lignin ima hidrofozne in hidrofilne lastnosti in je tako vodotopen in kemično modificiran s sulfonskimi skupinami, vsebuje ostanke ogljikovih hidratov in majhne količine lesnih ekstraktov in anorganskih spojin. Končni lignosulfonatni lignin ima višjo povprečno molekulsko maso od 1000 in 50.000 Da in disperznost od 4,2 do 7,0 v primerjavi s kraft ligninom, saj postopek ni tako agresiven in ima zato strukturo bolj podobno pristnemu ligninu. Končni lignosulfonatni lignin vsebuje številne nove C–C vezi zaradi kondenzacijskih reakcij, žveplo v obliki sulfonatnih skupin v različnih deležih od 3 do 8 %, zaradi česar je manj dovzeten za katalitično valorizacijo in znatne količine neligninskih snovi, kjer je prisotnih do 30 mas.% ogljikovih hidratov, pepela ali drugih nečistoč. Pomembno je poudariti tudi, da uporabljeni kationi za izolacijo vplivajo na reaktivnost lignina. Pri tem je kalcijev lignosulfonatni lignin pokazal najnižjo, magnezijev/natrijev srednjo in amonijev lignosulfonatni lignin najvišjo reaktivnost [2, 12–15].

Okolju prijaznejši način izolacije/delignifikacije in hkrati alternativna metoda vsem predhodno podanim je organosolv postopek izolacije/delignifikacije, ki bo tudi uporabljen v eksperimentalnem delu magistrskega dela. Organosolv postopek je obetaven postopek, saj uporablja organska topila, ki so okolju neškodljiva, za

raztapljanje lignina iz rastlinskih celičnih sten za učinkovito ločevanje lignina od hemiceluloze in celuloze skoraj brez kemijske spremembe lignina. Lignin je v tem konceptu ločen z namenom celovite uporabe sestavin, kar se dobro ujema s konceptom trajnostne biorafinerije. Lignin, pridobljen po tem postopku, je izjemno čist za razliko od lignina, pridobljenega s tradicionalnimi postopki izolacije, npr. s kraft in sulfit postopkom, ima nizko molekulsko maso, ne vsebuje žvepla in ima nizko vsebnost ostankov ogljikovih hidratov (<1 %). Pri procesu lahko uporabimo različna organska topila, kot so alkoholi (metanol, etanol in butanol), ketoni (aceton), etri (dioksan in tetrahidrofurfuril alkohol) in poliol (glicerol, etilen glikol). Za kataliziranje reakcije hidrolize lahko uporabimo mineralne (npr. žveplove, klorovodikove in fosforjeve kisline) ali organske kisline (ocetno, mravljično in peroksiorganske kisline), ki se dodajajo, da bi zagotovili učinkovito razgradnjo etrske vezi, pri čemer se vezi β -O-4 težje prekinejo kot vezi α -O-4 zlasti pri povišanih koncentracijah kislin, za kar običajno potrebujemo strožje pogoje. Vendar pa hkrati lahko povzročijo pojav kondenzacijskih reakcij z nastankom novih vezi C-C, kar ustvari kompleksnejšo strukturo lignina. Na tem mestu tako lahko rečemo, da v kislem mediju kondenzacijske reakcije tekmujejo z depolimerizacijskimi reakcijami, kjer zlasti kislina spodbuja nastanek benzilnih kationov, kar povzroči nastanek novih vezi C-C. Druga modifikacija strukture med procesom izolacije/delignifikacije lignina je alkoksilacija na stranskih verigah v primeru, če so uporabljeni alkoholi kot sotopilo in tako lahko delujejo kot zunanji nukleofili. Postopek organosolv izolacije lignina kot omenjeno spremeni kemijsko strukturo lignina z razgradnjo obstoječih in uvedbo novih kemijskih vezi, s čimer se spremenijo fizikalne lastnosti lignina, kot je topnost. Organosolv postopek pri blagih reakcijskih pogojih ohranja izvorno strukturo lignina, ki je bogata z β -O-4 etrskimi vezmi. Postopek se v splošnem izvaja pri temperaturah 100–180 °C in času med 30 in 90 minut z razmerjem med tekočim in trdnim delom od 4 : 1 do 10 : 1. Na učinkovitost delignifikacije biomase vplivajo lignocelulozni vir, Hildebrandov parameter in ostopost pogojev izolacije. Molekulska masa organosolv lignina znaša 500–5000 Da in ima disperznost 1,5. Tako kot vsak postopek ima tudi ta določene slabosti. Kljub temu da ima postopek številne prednosti, se na industrijski skali še vedno ne uporablja pogosto zaradi visokih zahtev glede opreme, povečanih stroškov zaradi uporabe in rekuperacije topil. Organosolv postopek ima večji učinek pri nedrevesnih virih, kot so npr. koruzna stebela, pšenična slama, riževa slama, bambus itd., kot pa za lesne surovine. Glavni razlog uporabe teh virov je ta, da te surovine predstavljajo majhen delež svetovnega trga, vendar lahko predstavljajo pomembno surovino za postopke biološkega rafiniranja [2, 12–16].

2.2 Zmanjšanje kompleksne strukture lignina

2.2.1 Splošno

Lignin je kompleksen aromatski biopolimer. Njegova struktura je izjemno heterogena, ki je posledica razlik v virih biomase in postopkov izolacije/delignifikacije. V veliki večini to predstavlja veliko oviro, zato je še vedno bolj privlačno, če je le mogoče neposredno

uporabiti lignin kot makromolekulo (vključno z ekonomsko izvedljivo derivatizacijo in naknadno obdelavo), kot pa ga razgraditi v monomere/oligomere, ki se nato nadalje uporabijo za ponovno sintezo določenih kemikalij ali polimerov z želenimi lastnostmi. V določenih primerih pa aplikacija določa, da je potrebno dodatno znižanje njegove strukture z namenom pridobivanja bolj homogene in definirane strukture lignina, kjer se pogosto uporabljajo postopki čiščenja in frakcioniranja, ki temeljijo na organskih topilih, vendar to zmanjšuje trajnostne in ekonomske prednosti uporabe industrijskega lignina. Na ta način bi morali običajni postopki pretvorbe lignina natančno vzdrževati funkcionalnost lignina in jo pretvoriti v izdelke visoke vrednosti. Vendar večina sodobnih metod pretvorbe lignina zahteva precej visoko reaktivnost lignina, nizko stopnjo kondenzacije, nizko molekulsko maso, veliko količino β -O-4 vezi in majhno količino ogljikovih hidratov kot nečistoč v ligninu. Te zahteve je težko izpolniti za večino tehničnih ligninov (npr. lignin, pridobljen po tradicionalnih postopkih), kjer je lignin že precej degradiran in kondenziran. Za premagovanje teh ovir (ohranjanje etrskih vezi in preprečevanje kondenzacije lignina) so bili razviti zahtevnejši postopki biorafinerij, ki pa, kot smo že omenili, pomenijo bistveno višje proizvodne stroške (npr. organosolv postopek) [14, 17–19].

2.2.2 Topnostni parameter ligninov

V splošnem imajo tehnični lignini po ekstrakciji in čiščenju npr. iz črne lužnice, kot že omenjeno, povprečno molekulsko maso 1–100 kDa in disperznost 1,8–3,6, kar je odvisno od virov lesa in pogojev postopka izolacije/delignifikacije. Frakcioniranje lignina je razdelitev heterogenega lignina na več frakcij z zmanjšano disperznostjo v primerjavi s celotnim ligninom, pri čemer imajo te frakcije drugačno porazdelitev molekulskih mas, ki pomembno vpliva na fizikalno-kemijske lastnosti lignina. Ob podani predpostavki je mogoče osnovni lignin razdeliti na podlagi molekulske mase in tako pridobiti frakcije lignina z različnimi lastnostmi. Razvite in opisane so bile različne metode frakcioniranja, ki imajo svoje prednosti in slabosti. V grobem jih lahko razvrstimo v štiri kategorije: obarjanje s kislom raztopino, ekstrakcija z več organskimi topili (zaporedno oz. sekvenčno frakcioniranje), ekstrakcija z mešanico topil in membranska filtracija. Frakcioniranje lignina ima dva namena: prvi je za boljše razumevanje kemijske strukture lignina, drugi pa je pridobivanje lignina z izboljšanimi lastnostmi za spodbujanje industrijske uporabe lignina. Za prvi namen se najpogosteje uporablja frakcioniranje s postopno/zaporedno ekstrakcijo s topili, saj ta prinaša zadovoljivo učinkovitost frakcioniranja, enostavnost in veliko uporabnost za različne vire/vrste lignina. V nadaljevanju se bomo osredotočili samo na dve metodi, ki bosta kasneje uporabljeni tudi v eksperimentalnem delu magistrskega dela, in sicer na ekstrakcijo z organskim topilom in ekstrakcijo z mešanico topil [16, 20–22].

Najprej se osredotočimo na dejstvo, da je frakcioniranje s topili mogoče zaradi topnosti lignina v različnih topilih z različno molekulsko maso. Parameter topnosti je mogoče izračunati po formuli, ki jo je prvi opisal Hildebrand in se imenuje Hildebrandov parameter topnosti (δ) (enačba (1)), ki podaja korelacijo med topnostjo substrata kot

odvisnost od lastnosti topila. Skladno s podano enačbo lahko topilo raztopi substrat z enako ali podobno vrednostjo δ . Po uvedbi tega parametra so bila raziskana različna topila za raztapljanje lignina in na podlagi teh ugotovitev izračunani njihovi Hildebrandovi parametri topnosti. V splošnem se Hildebrandov parameter topnosti lignina giblje med 12 in 28 MPa^{1/2}, kar je odvisno od vira lignina in postopka izolacije/delignifikacije. V nekaterih študijah poročajo o boljši topnosti lignina, če so uporabili vodno mešanico organskih topil. Schuerch je nato izvedel raziskavo z množico topil za sposobnost raztapljanja lignina in ugotovil, da se topnost povečuje z večjo zmogljivostjo tvorbe vodikove vezi topil. Ta teorija pojasnjuje topnost lignina v alkoholih z različno dolžino verige, in sicer se z daljšanjem alifatske ogljikovodikove verige zmanjšuje zmogljivost vodikove vezi (δ_H), zaradi česar se topnost lignina v teh alkoholih zmanjšuje. Hansen je na podlagi Schuerchovega stališča navedel, da je kohezijska energija posledica treh glavnih interakcij: disperzijskih sil, dipolnih interakcij (polarne sile) in vodikove vezi. Nova enačba je bila opredeljena kot Hansenov topnostni parameter (angl. Hansen solubility parameter, HSP, δ^2) in je povezana z disperzijskimi silami (δ_D), polarnimi interakcijami (δ_P) in vodikovo vezjo (δ_H), podanimi z enačbo (2). Pri alkoholih je tako prevladujoča vodikova vez, pri drugih topilih pa je pomemben parameter polarnosti topila. Lignin je popolnoma topen v topilih z visoko polarnostjo, kot so *N,N'*-dimetilacetamid (DMAc), *N,N'*-dimetilformamid (DMF) ali dimetil sulfoksid (DMSO) (z δ_P 11,5 MPa^{1/2}, 13,7 MPa^{1/2} in 16,4 MPa^{1/2}). Vendar pa polarnost topila ni edini dejavnik, ki vpliva na topnost lignina. Ta je povezan tudi s sinergističnim učinkom δ_D , δ_P in δ_H in je bila zato kasneje razvita druga enačba topnosti z imenom Hansenov prostor. Enačba uporablja posamezne koordinatne točke topila (δ_D , δ_P , δ_H) in prostorsko sfero topila, ki raztaplja topljenec (R_0). Dobra topila lignina obravnavamo v sferi, medtem ko so netopila zunaj nje. Razlika razdalje HSP med dvema molekulama (R_a) je še en parameter za primerjavo dveh snovi v Hansenovem prostoru, in sicer po enačbi (3). Razmerje R_a/R_0 , opredeljeno kot relativna energijska razlika (angl. relative energy density, RED), je vodilo za napovedovanje topnosti, ki jo prikazuje enačba (4). V splošnem smernice RED narekujejo, da se pri vrednosti RED < 1 topnost lignina povečuje, kar pomeni, da so molekule podobne in pride do raztapljanja [16, 20, 21].

$$\delta = \left(\frac{E}{V_m} \right)^{1/2} \quad (1),$$

pri čemer je:

- δ - Hildebrandov parameter topnosti (J^{1/2}/m^{3/2}),
- E - energija izhlapevanja topila (J),
- V_m - molarni volumen (m³) [20].

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (2),$$

pri čemer je:

- δ^2 - Hansonov parameter topnosti (MPa^{1/2}),
- δ_D^2 - prispevek disperzijskih sil (MPa^{1/2}),
- δ_P^2 - prispevek polarnih interakcij (MPa^{1/2}),
- δ_H^2 - prispevek vodikovih vezi (MPa^{1/2}) [20].

$$R_a^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (3),$$

pri čemer je:

- R_a - razdalja HSP med dvema molekulama (MPa^{1/2}),
- δ_{D1} - prispevek disperzijskih sil 1 (MPa^{1/2}),
- δ_{D2} - prispevek disperzijskih sil 2 (MPa^{1/2}),
- δ_{P1} - prispevek polarnih interakcij 1 (MPa^{1/2}),
- δ_{P2} - prispevek polarnih interakcij 2 (MPa^{1/2}),
- δ_{H1} - prispevek vodikovih vezi 1 (MPa^{1/2}),
- δ_{H2} - prispevek vodikovih vezi 2 (MPa^{1/2}) [20].

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (4),$$

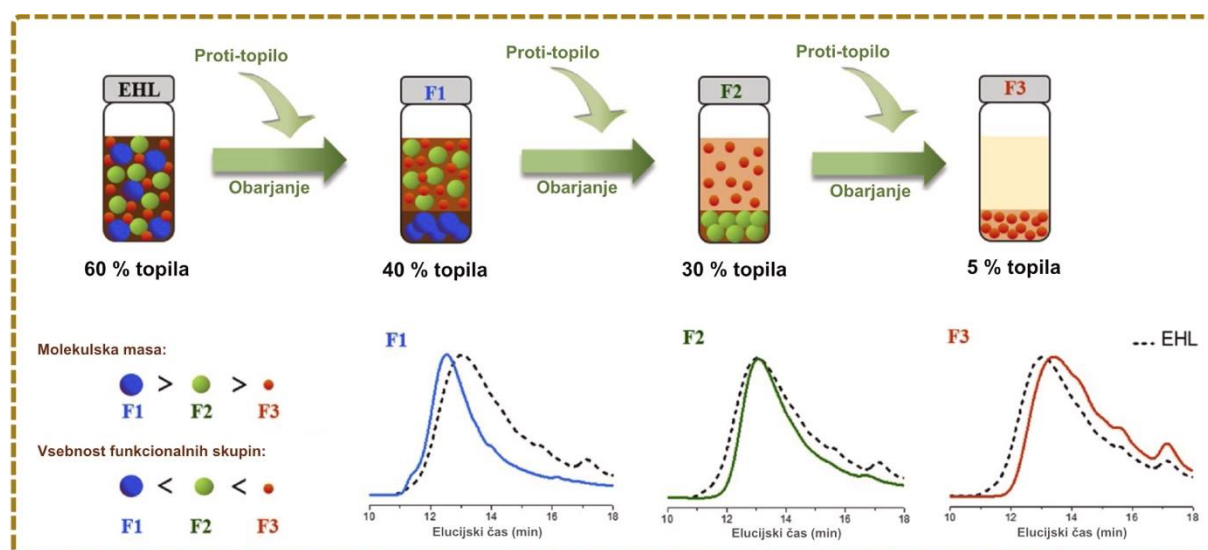
pri čemer je:

- RED - relativna energijska razlika (MPa^{1/2}),
- R_a - razdalja HSP med dvema molekulama (MPa^{1/2}),
- R_0 - prostorska sfera topila, ki raztoplja topljenec (MPa^{1/2}) [20].

2.2.3 Frakcioniranje lignina v organskih topilih

Najprej se bomo posvetili frakcionaciji lignina z uporabo mešanice organskega topila in protitopila (slika 4), specifično etanola in vode, saj bo to ena izmed metod, uporabljenih pri pripravi nizkomolekularnega lignina v eksperimentalnem delu magistrskega dela. Vseeno pa je mogoče poleg etanola pri podani metodi uporabiti tudi običajna ligninska topila, kot sta aceton in tetrahidrofuran. Voda, kot najpogostejše topilo v naravi, lahko služi kot zelo učinkovit mehčalec za povečanje topnosti lignina v organskem topilu. Kot primer lahko navedemo, da zmeren dodatek vode poveča topnost lignina v etanolu, medtem ko dodajanje presežka vode topilu razredči organsko topilo in s tem zmanjša topnost lignina. Splošni pristop za frakcioniranje lignina z mešanico topila in vode temelji na raztapljanju lignina v mešanici organskega topila in vode, ki mu sledi nadzorovano obarvanje lignina z dodatkom dodatne vode, s čimer večamo razmerje protitopila (vode). Dodajanje vode v organsko topilo spremeni polarnost mešanice, vodikove vezi in druge parametre HSP. Zamenjava enega od dveh topil z vodo v postopku frakcioniranja lignina ima številne prednosti, saj je tako postopek okolju prijaznejši in stroškovno učinkovitejši. S to metodo so frakcionirali

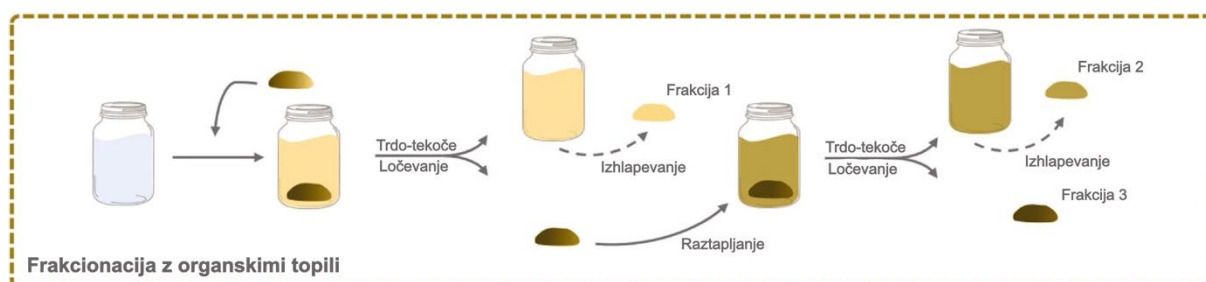
različne vrste industrijskih ligninov. Med podane tako lahko štejemo acell lignin, parno eksplodirani lignin in Indulin AT kraft lignin. Raziskane so bile različne koncentracije etanola v vodi, in sicer 10–95 %. Molekulske mase frakcij frakcioniranja s pomočjo mešanice etanola in vode so bile višje pri frakcijah, kjer je bilo uporabljeno manj organskega topila (etanola), kot pa tam, kjer ga je bilo več. Kot primer lahko navedemo frakcioniranje parno eksplodiranega lignina, kjer je bila molekulska masa frakcije z 80-odstotnim etanolom 8890 Da v primerjavi s frakcijo s 95-odstotnim etanolom, kjer je bila molekulska masa 6700 Da. Razlike opazimo tudi pri analizi strukturnih značilnosti, kjer je frakcija v 80-odstotnem etanolu imela več gvajacilnih enot in manj siringilnih enot kot frakcija v 95-odstotnem etanolu [16, 20–22].



Slika 4: Frakcionacija z mešanico organskega topila in protitopila [21]

V nadaljevanju si bomo ogledali še frakcionacijo s pomočjo organskih topil. Frakcioniranje lignina v organskih topilih je bilo v preteklih letih predmet številnih študij in za katero je mogoče uporabiti številna organska topila, kot so etil acetat, aceton, metanol, heksan itd. Izbira topil za uspešno ločevanje in frakcioniranje ligninov običajno temelji na solvatacijski moči topil (HSP in zmožnost tvorbe vodikove vezi molekule topila). Pri postopku frakcioniranja lahko uporabimo samo eno topilo, kjer se nato pridobita topna in netopna frakcija z različno molekulkso maso, kar se šteje za enostaven in učinkovit pristop k frakcioniranju. Na splošno ima topna frakcija nižjo molekulkso maso od osnovnega lignina, medtem ko ima preostala netopna frakcija višjo molekulkso maso. Trenutno se ta enostopenjska metoda uspešno uporablja pri frakcioniranju ligninov različnih virov/vrst, kot je lignin iz iglavcev in kraft lignin iz koruznih tropin. Najprimernejša topila za ta postopek so tako aceton, etanol in metanol. Tako kot vsi postopki ima tudi ta postopek določene pomanjkljivosti, in sicer ustrezno izbrano topilo ima vpliv na molekulkso maso. Topnost močno omejujejo tudi vir lignina in njegove strukturne značilnosti, kot so molekulkso masa, vsebnost funkcionalnih skupin in monomerna sestava. Poleg tega pa je s tem preprostim enostopenjskim postopkom težko pridobiti več kot dve frakciji lignina z ožjo porazdelitvijo molekulske mase. Da bi pridobili več kot dve frakciji lignina z ožjo porazdelitvijo molekulske mase,

lahko izvedemo metodo frakcioniranja lignina z zaporedno ekstrakcijo (slika 5) z uporabo več organskih topil. Pri tej metodi se osnovni lignin najprej raztopi v enem topilu (ali mešanici topil), da se pridobi raztopljena frakcija. Netopni ostanek se nato raztopi v drugem topilu, da se dobi naslednja frakcija, medtem ko se končni ostanek, ki ni topen v izbranih topilih, razvrsti kot zadnja frakcija. V splošnem se sposobnost raztapljanja lignina v organskih topilih, uporabljenih pri podani metodi, postopoma povečuje in lahko na ta način ločimo nizkomolekularno frakcijo lignina kar se da natančno. Trenutno se najbolj pogosto uporabljajo topila, kot so metanol, etanol, etil acetat, aceton in diklorometan. V primerjavi z drugimi topili imata etil acetat in diklorometan razmeroma slabo sposobnost raztapljanja lignina in se uporabljata za pridobitev nizkomolekularnega lignina z nizkim dobitkom. Pri tem postopku se lignin meša minimalno dve uri z izbranim topilom pri sobni temperaturi, nato pa se topno frakcijo s filtracijo ali centrifugiranjem loči od netopnega ostanka. V naslednjem koraku se netopni ostanek raztopi v naslednjem organskem topilu in se ta postopek ponovi. V nadaljevanju se nato topilo odstrani s pomočjo rotovapiranja ali koncentriranja, da se pridobi ostanek lignina v suhi obliki. Metodo so uporabili s številnimi lignini, kot so lignin iz zmletega lesa (angl. milled wood lignin), organosolv lignin, Alcell lignin iz mešanega trdega lesa, encimsko hidroliziran lignin iz koruzne slame, alkalni lignin, kraft lignin iz iglavcev (norveška smreka) in kraft lignin iz trdega lesa (evkaliptus). V splošnem je bilo razmerje med suhim ligninom in topilom 1 : 20 (g/mL). Na podlagi analize pridobljenih frakcij so tako ugotovili, da imajo frakcije nižjo molekulsko maso ali višjo od celotnega lignina, ki je odvisna od uporabljenega vira in postopka izolacije/delignifikacije. Molekulska masa se je za podane vire lignina in prej omenjena topila v splošnem gibala od okoli 650 do okoli 25.900 Da z razmeroma ozko porazdelitvijo molekulskih mas pri posameznih frakcijah. Pri tem moramo omeniti, da etil acetat v teh primerih daje najnižjo molekulsko maso od okoli 720 do 2870 Da s povprečno vrednostjo okoli 1400 Da, ozko porazdelitev molekulskih mas in nizek dobiček frakcije, ki je okoli 20 %, kar je posledica slabe topnosti lignina v etil acetatu, kot omenjeno v začetku. Prav tako se pri zaporednem frakcioniranju povečuje molekulska masa od najnižje frakcije (F1) do najvišje frakcije (Fn), pri čemer se je hkrati s povečevanjem molekulske mase ligninskih frakcij vsebnost fenolnih hidroksilnih skupin in metoksi skupin zmanjševala, medtem ko se vsebnost arilnih etrskih vezi v ligninskih frakcijah povečuje. To v praksi pomeni, da nam uporaba etil acetata kot topila daje najnižjo molekulsko maso in največje število fenolnih hidroksilnih skupin v strukturi ligninske frakcije [16, 20–30].



Slika 5: Zaporedno/sekvenčno frakcioniranje z organskimi topili [21]

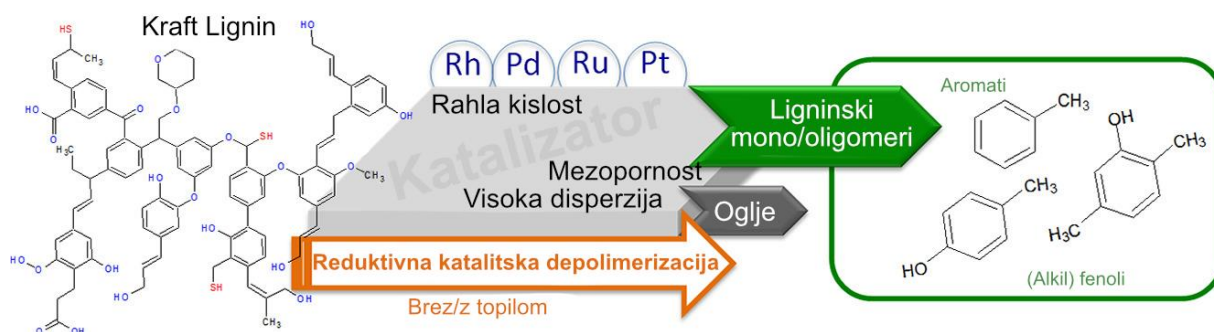
2.2.4 Depolimerizacija

Celotna depolimerizacija lignina v monoaromatske spojine je odvisna od vrste biomase, razmerja med vezmi C–O in C–C, izolacije lignina in pogojev depolimerizacije, katalizatorja in topila, uporabljenega za depolimerizacijo. Pri tehničnih ligninih je struktura lignina močno degradirana (majhna količina reaktivnih mest), vsebuje visoko vsebnost fenolov in ima visoko stopnjo kondenzacije. Prav zaradi podanih razlogov je potreba po razvoju univerzalne metodologije depolimerizacije velika, ki bi omogočila selektivno cepitev preostalih etrskih vezi (α -O-4 in β -O-4) in vezi C–C in omogočila pretvorbo lignina v monomerne substituentne. Zato je valorizacija lignina z depolimerizacijo zaenkrat precej zahtevna tako s tehničnega kot z ekonomskega vidika. Kljub omejitvam pa so bili razviti številni načini termokemične depolimerizacije, vključno s pirolizo, acidolizo in oksidacijo. Pri pirolitičnih postopkih se v parni fazi pridobijo nizkomolekularne spojine, ki ob spremembi faze preidejo v molekularne oligomere s pomočjo kondenzacijskih reakcij. Povezovanje pirolize lignina s hidrodeoksigenacijsko katalizo za nadgradnjo oligomerov v parni fazi potencialno ponuja pot do goriv in kemikalij, vendar je glavna tehnična ovira nezmožnost stalnega dovajanja lignina v reaktorje. V nadaljevanju se bomo osredotočili na dve tehnični oviri depolimerizacije lignina. Prva ovira večine postopkov depolimerizacije in kasnejše pretvorbe lignina je ta, da proces poteka v ostrih reakcijskih pogojih, kot so visoka temperatura, visok tlak ali močan medij (kisel ali alkalni). Druga pa, da so produkti razgradnje lignina kompleksna mešanica fenolov kot posledica zelo velike strukturne in kemične heterogenosti vhodnega lignina, kar v nadaljevanju predstavlja izziv za postopke ločevanja in nadgradnjo v kemikalije. Kot dodatna ovira postopkov depolimerizacije, ki še dodatno predstavlja težavo in močno zmanjšuje izkoristek proizvodov, je tvorba koksa, hlapnih spojin in repolimerizacija s tvorbo novih vezi C–C, za katere so potrebni strožji pogoji, da pride do njihove cepitve [2, 5, 14, 18, 19, 31, 32].

V zadnjih nekaj desetletjih so bili raziskani še bolj učinkoviti načini depolimerizacije in pretvorbe lignina. V ta namen bi tako lahko uporabili različna topila kot eno izmed strateških orodij za depolimerizacijo in pretvorbo lignina prav zaradi njihove sposobnosti solvolitskega cepljenja vezi in njihove zmogljivosti kot donorjev protona. Na tem mestu bi tako bilo mogoče uporabiti tetralin, izopropanol, mravljinčno kislino, metanol in etanol. Poleg že naštetega v prejšnjem odstavku bi tako bilo mogoče v kombinaciji s topili uporabiti bazno katalizo, kislinsko katalizo, biokatalizo, fermentacijske metode, oksidativno, reduktivno in fotokatalitično depolimerizacijo in pretvorbo v aromatske monomere lignina. Postopki pretvorbe lignina, kot so piroliza, kislinska ali bazična pretvorba, ustvarjajo stranske proizvode lignina z visoko vsebnostjo kisika, visoko reaktivnostjo za polimerizacijo kot tudi tvorijo stranske produkte, ki so toplotno in kemijsko nestabilni, zato so z vidika postopkov za zmanjšanje heterogenosti lignina skoraj nesmiselni. V sklopu magistrskega dela se bomo tako osredotočili na eno od najbolj priljubljenih strategij depolimerizacije lignina v ligninske monomere/oligomere, in sicer reduktivno katalitsko depolimerizacijo

(slika 6), ki bo uporabljena tudi v sklopu priprave nizkomolekularnega lignina v eksperimentalnem delu magistrskega dela. Ključnega pomena pri tem postopku je dodajanje heterogenih katalizatorjev, kjer se predvsem uporabljajo katalizatorji s prehodnimi kovinami, ki se že dolgo uporabljajo za hidrogenolizo lignina in pa nadgradnjo spojin s pomočjo vodika kot reaktanta, imenovano hidrobeoksigenacija (angl. hydroxydeoxygenation, HDO), kjer podana načina lahko potekata kot enostopenjski ali dvostopenjski proces in nam dajeta pretvorbne produkte lignina z večjo stabilnostjo in energijsko vrednostjo. Na tem mestu je treba poudariti, da je hidrogeniranje postopek, pri katerem se uporablja plinasti vodik, medtem ko se vodik, pridobljen iz topila ali lignina, označuje kot reformiranje v tekoči fazi. Prisotnost vodika in kovinskih mest lignin ne le depolimerizira (selektivno cepljenje ligninskih vezi, kot so C–O in C–C) do aromatskih spojin z nizko molekulsko maso v razmeroma blagih pogojih, ampak lahko še dodatno nadgradi te spojine do ciljnih spojin s hidrogeniranjem in HDO. Stopnja deoksigenacije pri depolimerizaciji in pretvorbi je odvisna od katalizatorja in procesnih pogojev. Pri tem pa ne smemo pozabiti tudi na obremenitev katalizatorja, ki ima lahko velik vpliv. Na tem mestu bi tako lahko rekli, da lahko majhne spremembe katalizatorja povzročijo precejšnje spremembe v porazdelitvi produktov in izkoristkov posameznih razgradnih produktov lignina. Strategije reduktivne katalitske depolimerizacije in nadgradnje do ciljnih spojin delimo na blago, ostro in dvofunkcijsko reduktivno katalitsko depolimerizacijo. Blagi pogoji reduktivne depolimerizacije potekajo pri nizkih temperaturah (večinoma ≤ 300 °C) v tekoči fazi nad katalizatorjem iz žlahtnih ali navadnih kovin, kjer večinoma potekajo reakcije dehidracije, hidrokrekinga, hidrogeniranja in HDO, pri čemer dobimo različne substituirane metoksifenole. Ostri pogoji pomenijo depolimerizacijo lignina brez uporabe topila pri temperaturi (≥ 320 °C) in tlaku vodika (≥ 35 barov). Pri teh pogojih se iz pretvorbnihih produktov lignina odcepi veliko število metoksi skupin, kar vodi v pridobivanje fenola, metiliranih fenolov in fenolov z daljšimi alkilnimi verigami. Podani proces se izvaja na katalizatorjih, razvitih za predelavo nafte, kot sta nikelj-molibden (Ni-Mo/Al₂O₃) in kobalt-molibden na aluminijevem oksidu kot nosilcu (Co-Mo/Al₂O₃), pri čemer je njihova glavna funkcija odstranjevanje žvepla in dušika. Poleg že dobro znanih pa se lahko uporabijo tudi različni katalizatorji na osnovi niklja (Ni), rutenija (Ru), rodija (Rh), platine (Pt) in paladija (Pd), ki so jih uporabili za reduktivno katalitsko depolimerizacijo organosolv lignina. Pri tem procesu je topnost lignina v različnih topilih (npr. etanol, metanol itd.) bistven korak za doseganje visokih izkoristkov monomerov lignina. V zadnjem času so se začeli razvijati tudi bifunkcijski katalizatorji, zlasti kovinsko-kislinski katalizatorji, ki so še ena vrsta primernih katalizatorjev, ki se uporabljajo pri reduktivni katalitski depolimerizaciji lignina. V skladu s tem bifunkcionalna reduktivna katalitska depolimerizacija vključuje tako depolimerizacijo in HDO lignina z uporabo različnih kombinacij katalizatorjev, kot so katalizatorji iz žlahtnih kovin (rutenij na aluminijevem oksidu kot nosilcu (Ru/Al₂O₃)), pomešani z npr. zeolitom. Kljub obsežnim raziskavam, kot smo že omenili, ostaja depolimerizacija lignina s hidrogenolizo velik tehnični izziv, predvsem zaradi različne reaktivnosti nizkomolekularnih spojin, ki so produkti depolimerizacije lignina, kar znižuje izkoristke posameznih produktov kot tudi lahko vodi do deaktivacije katalizatorja zaradi visoke

tvorbe koksa, zasičenosti katalizatorja z nečistočami, hidrotermalne nestabilnosti in sintranja katalizatorja. Ti izzivi pa nato upravičujejo razvoj robustnejših katalizatorjev, zasnovanih na različnih nosilcih in odpornih na težka okolja [1, 2, 5, 14, 18, 31].



Slika 6: Shema reduktivne katalitske depolimerizacije [33]

2.3 Valorizacija lignina

2.3.1 Splošno

Največji viri lignina so postopki izolacije/delignifikacije, opisani v predhodnih poglavjih, kjer predvsem prevladujejo postopki izolacije lignina z vrsto reakcij alkalne depolimerizacije ali sulfodiranja lignina. Čeprav je struktura lignina iz takšnih postopkov daleč od tiste, ki je potrebna za večino aplikacij materialov visoke dodane vrednosti, so ti viri našli komercialne trge. Številni derivati lignina so našli svoje mesto kot odstranjevalci prostih radikalov zaradi aromatske strukture in jih je na ta način mogoče uporabiti kot naravne antioksidante. Kraft lignin in parno eksplodirani lignin sta pokazala antioksidativno delovanje v človeških rdečih krvničkah, v vodi raztopljeni derivati lignina imajo protivirusno delovanje *in vitro*, drugi derivati lignina so pokazali antibiotično in antikarcinogeno delovanje, Alcell lignin je pokazal protibiotske učinke in številni oligomeri lignina imajo baktericidne lastnosti. Po drugi strani pa je lignin mogoče uporabiti tudi v številnih drugih aplikacijah. Na tem mestu lahko omenimo lignosulfonate, ki so nenevarni materiali in se zato lahko uporabijo v okolju prijaznih obnovljivih materialih, kot so veziva za iverne plošče, kjer je njihova implementacija možna zaradi nizke cene in dobrih povezovalnih lastnosti, saj dobro povezujejo fini prah, ostružke ali koščke med seboj. Prav tako jih je mogoče uporabiti kot dispergatorje za pesticide, emulgatorje in lovilce težkih kovin. Dodajajo se betonskim mešanici, saj zaradi svoje strukture preprečujejo grudice in sedimentacijo delcev v teh suspenzijah. Poleg že naštetih načinov uporabe lignina se ti lahko uporabijo tudi kot sredstvo za zadrževanje vlage, uporabljajo se tudi pri strojenju usnja, v keramiki in kot polnilo v proizvodnji mavčnih plošč [12, 19, 31].

2.3.2 Lignin kot bioosnovani substituent ali dodatek v številnih polimernih materialih

V zadnjem času se veliko časa in raziskav posveča mešanju in sintezi inženirske plastike in termoplastičnih elastomerov, polimernih pen in membran iz lignina s primerljivimi ali izboljšanimi lastnostmi kot pri naftnih derivatih, kot tudi sintezi kopolimerov z ligninom, s čimer bi jih naredili okolju prijaznejše. Lignin bi bilo mogoče valorizirati brez kemijske modifikacije v kompozitnih materialih, vendar slabe interakcije med polimerno matrico in želeno ojačitvijo v kompozitih tudi pri nizki vsebnosti lignina, procesne nečistoče, spremenljiva molekulska masa in slaba predelovalnost ovirajo njegovo implementacijo. Delež lignina, ki ga je mogoče dodati pri predelavi v talini, je močno odvisen od vira biomase in postopka izolacije/delignifikacije, saj to določa njegovo strukturo. Posledično pride pri polimernih kompozitih do raznolikih mehanskih lastnosti, kot je na primer krhkost, in kemijskih lastnosti, kot je visoka temperatura steklastega prehoda. Te lastnosti tudi omejujejo količino lignina, ki ga je mogoče uporabiti, kar v večini primerov zahteva uporabo plastifikatorjev in kompatibilizatorjev. Po drugi strani pa ima lignin tudi prednosti, in sicer kot dodatek v biopolimerih deluje kot antioksidant, poveča plastičnost in mehansko deformacijo. Lignin brez kemijske modifikacije lahko uporabimo tudi v duroplastih, natančneje v različnih formulacijah smol, ki jih bomo podrobneje opisali v nadaljevanju. Po drugi strani pa različne funkcionalne skupine (tako alifatske kot fenolne hidroksilne skupine) na ligninu omogočajo uporabo lignina kot makromonomera za izdelavo biopolimerov na osnovi lignina z možnimi več kemijskimi modifikacijami lignina s številnimi reakcijami, kot so alkilacija, aminacija, karboksilacija, acilacija, halogeniranje, nitracija, hidrogenoliza, metilacija, oksidacija in redukcija, sulfoniranje, sililacija, fosforilacija in nitrooksidacija. S podanimi funkcionalizacijami lahko tako pri termoplastih pred predelavo v talini znižamo temperaturo steklastega prehoda in/ali viskoznost taline. Podane strategije izboljšajo tudi interakcijo s polimernimi matricami in omogočajo vključitev lignina do 70 mas.% in izjemoma do 95 mas.%. Prav tako nam modifikacije lignina tudi omogočajo izboljšanje topnosti lignina v različnih organskih topilih kot tudi lahko te modifikacije omogočajo substitucijo tradicionalnih reaktantov v najrazličnejših formulacijah smol. Biopolimeri na osnovi lignina vključujejo termoplaste, kot so polihidroksialkanoati, poliestri in polimlečna kislina, in duroplaste, kot so polioli, epoksidne, fenol-formaldehidne smole, ter poliuretane, kjer se lahko pri obeh vrstah polimernih materialov uporabljata kot reaktant ali kot ojačevalo/polnilo [12, 14, 17, 19, 31].

Fenol-formaldehidne smole (FFS) se uporabljajo v tehničnih in industrijskih aplikacijah kot lepila/veziva za vezane plošče, iverne plošče, plošče srednje gostote in orientirane vlaknene plošče, v proizvodnji mineralne volne, abrazivov, ognjevarnih in tornih materialov ter izdelkov iz gume. Sinteza lahko poteka v kislem ali bazičnem mediju, s čimer pridobimo FFS tipa rezol in v drugem primeru FFS tipa novolak. Veliko študij je proučevalo zamenjavo fenola z ligninom v FFS, pri čemer so za sintezo uporabili hidroksilne skupine na ligninu. Acetosol, organosolv ali hidrolizirani lignin so uporabili

namesto fenola za proizvodnjo modificiranih FFS, pri čemer so prišli do zadovoljivih lastnosti z dobrim zamreževanjem. Ugotovili so, da se lahko v FFS za veziva namesto fenola doda do 50 % kraft ali lignosulfonatnega lignina, ne da bi se pri tem bistveno spremenile lastnosti končnega izdelka. V določenih primerih ima zamenjava fenola z ligninom vpliv na fizikalne in mehanske lastnosti. Kot primer lahko navedemo sintezo novolak FFS smol z dodatkom lignina, kjer se je v teh sistemih povečala togost končnega izdelka. Predhodno smo omenili, da lahko lignin uporabimo v FFS brez modifikacije. Po drugi strani pa ga je mogoče uporabiti v FFS tudi v funkcionalizirani obliki. Uporaba teh smol je večinoma omejena na veziva za vezane plošče. Pri teh materialih je fenol v FFS delno nadomeščen z ligninom, vendar ga je treba za polimerizacijo s formaldehidom aktivirati na več mestih. Da bi dosegli potrebno aktivnost, se lahko poslužimo dveh reakcij. Prva je fenolacija, ki poveča število fenolnih enot v ligninu z reakcijo lignina s fenolom. Druga pa je demetilacija, ki poveča število prostih hidroksilnih skupin na ligninu s predhodno obdelavo (npr. s staljenim piridin kloridom) [12, 14].

Drugo večje področje uporabe lignina v duroplastih je v sintezi poliuretanov. Poliuretani so eden od biopolimerov, v katerem so njihovi monomerni derivati povezani z uretanskimi vezmi, ki se ustvarijo z reakcijo med hidroksilno skupino in izocianatom. Na podlagi funkcije in narave monomernih skupin, kar vključuje različne poliole in poliizocianate, je mogoče sintetizirati različne poliuretanske polimere (duroplaste (mehke, poltrde in trde pene) in termoplastične elastomere) z različnimi mehanskimi lastnostmi. Lignin kot makromonomer s hidroksilnimi skupinami reagira z diizocianatom, s čimer sintetiziramo poliuretane na osnovi lignina z visokim modulom elastičnosti, vendar nizko žilavostjo. Če se med sintezo doda več diizocianta, pri tem nastane slabo topna polimerna zmes kot posledica prisotnosti hidroksilnih skupin na ligninu. Za pripravo poliuretanov na osnovi lignina lahko uporabimo tudi različne kemijske modifikacije lignina. Če k reakcijski mešanici dodamo še dodatni poliol, s tem izboljšamo lastnosti materiala, kot so modul elastičnosti, trdota, pretržna in natezna trdnost ter raztezek pri pretrgu. Kot primer lahko navedemo pripravo poliuretanov na osnovi lignina, kjer so za sintezo uporabili organosolv lignin, poliola, kot sta polietilen glikol (angl. polyethylene glycol, PEG) ali polipropilen glikol (angl. polypropylene glycol, PPG) in metilen difenil izocianat (angl. methylene diphenyl diisocyanate, MDI) ter plastifikator. S podano sintezo so tako pripravili trde poliuretanske plošče in pene s podobnimi ali celo izboljšanimi lastnostmi, kot pa bi jih pridobili s tradicionalnimi reakcijskimi mešanicami. V splošnem pa so poliuretani na osnovi lignina bolj prožni in se tako lahko uporabijo v številnih uporabah, kot je na primer proizvodnja izolacijskih pen [12, 14, 19].

Uporaba lignina v polimernih materialih pa ni omejena samo na duroplaste, temveč ga je mogoče uporabiti tudi v številnih mešanicah s termoplasti ali termoplastičnih kompozitih, kot omenjeno v začetku. Dandanes je večina polimernih materialov za široko potrošnjo baziranih na poliolefinih, kot sta polipropilen (angl. polypropylene, PP) in polietilen (angl. polyethylene, PE). Podana polimera imata eno slabost, in sicer nista

biorazgradljiva. Ena od rešitev podanega problema je priprava polimernih mešanic z naravnimi polimeri, kot je lignin. Dodatek 30 % suhega lignina v prahu v polietilen visoke gostote (angl. high density polyethylene, HDPE), polietilen nizke gostote (angl. low density polyethylene, LDPE) ali PP lahko spremeni mehanske in termične lastnosti polimernih kompozitov. Ugotovili so namreč, da lignin deluje kot stabilizator proti fotooksidacijski degradaciji, kateri so podvrženi številni polimeri, med drugim tudi poliolefini. Po drugi strani pa je lignin mogoče uporabiti tudi v poliestrih, ki jih sintetiziramo s stopenjsko polimerizacijo, kjer pripravimo termoplastični kopolierster na osnovi lignina. Pri tem med polimerizacijo dodamo monolignole ali njihove sorodne prekurzorje karboksilnih kislin. *Kaneko in sod.* so s polimerizacijo *p*-kumarata in 3,4-dihidroksicinnamata sintetizirali razvejan biopolimer s povečano biorazgradljivostjo. Produkt je imel visoko temperaturo steklastega prehoda (med 115 in 169 °C), visoko fotoreaktivnost in je imel sposobnost biorazgradljivosti s hidrolitskimi reakcijami [34]. Spet drugi so za sintezo uporabili kraft lignin kot makromonomer za tvorbo kopolimera z visoko molekulsko maso. Kraft lignin so polimerizirali s sebacil kloridom ob prisotnosti trietilamina v *N,N'*-dimetilacetamidu kot topilu. Končni produkt je tako okolju bolj prijazen in ima izboljšane termične lastnosti, kot je toplotna stabilnost, ki je zanašala 200 °C. Priprava polimernih mešanic je še ena izmed možnih valorizacij lignina. V tem kontekstu je lignin mogoče uporabiti v mešanicah s polimlečno kislino (angl. polylactic acid, PLA), kjer lignin zmanjša fotodegradacijo PLA ob izpostavljenosti ultravijolični in vidni svetlobi ter izboljša mehanske lastnosti v primerjavi s čistim PLA. Uvedba lignina izboljša tudi toplotno stabilnost in negorljivost kompozitov PLA, vendar je delež dodanega lignina pogosto omejen na manj kot 30 %. V primeru, ko presežemo podani delež, pride do poslabšanja mehanskih lastnosti, s čimer material postane krhek in lomljiv, ki ima za posledico zmanjšanje natezne trdnosti in termične stabilnosti v kompozitih PLA in lignina, kar pa lahko izboljšamo z dodajanjem kompatibilizatorjev ali drugih naravnih polimerov, kot je npr. celuloza [12, 14, 19].

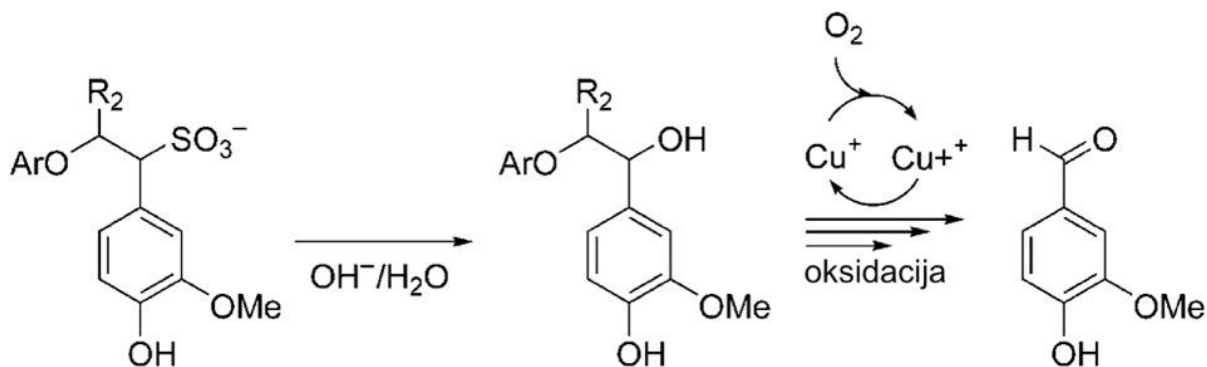
2.3.3 Lignin kot vir prekurzorjev za pridobivanje kemikalij z visoko dodano vrednostjo

Pri proizvodnji kemikalij z visoko dodano vrednostjo iz lignina sta temeljna izziva izpolnjevanje strogih specifikacij čistosti končnih produktov in moč vezi C–O in C–C v strukturi lignina. Na ta način bi moral postopek pretvorbe lignina natančno ohranjati funkcionalne skupine in jih pretvoriti v kemikalije visoke dodane vrednosti. Zato je tako bolj smiselno iz lignina pridobivati mešanico produktov (reformat), kot pa samo eno kemikalijo, saj je mešanico produktov mogoče implementirati in nadgraditi v obstoječih petrokemičnih sistemih. Glavna ovira pri celotni valorizaciji lignina v visoko kakovostna goriva in kemikalije je učinkovito odstranjevanje kisika. Pri tem pa ne smemo pozabiti na dejstvo, da pri procesih pretvorbe, kot je hidrogeniranje, porabimo velike količine vodika. Prav tako naletimo tudi na vprašanje, ali obstajajo ekonomske poti za pretvorbo lignina v goriva in kemikalije z dodano vrednostjo. Ena izmed študij, ki se je osredotočila na biološko pretvorbo glukoze iz celuloze v goriva, je pokazala, da lahko

potencialne poti za pretvorbo lignina v kemikalije privedejo do izboljšanja ekonomičnosti in trajnosti integrirane biorafinerije [14, 19, 31].

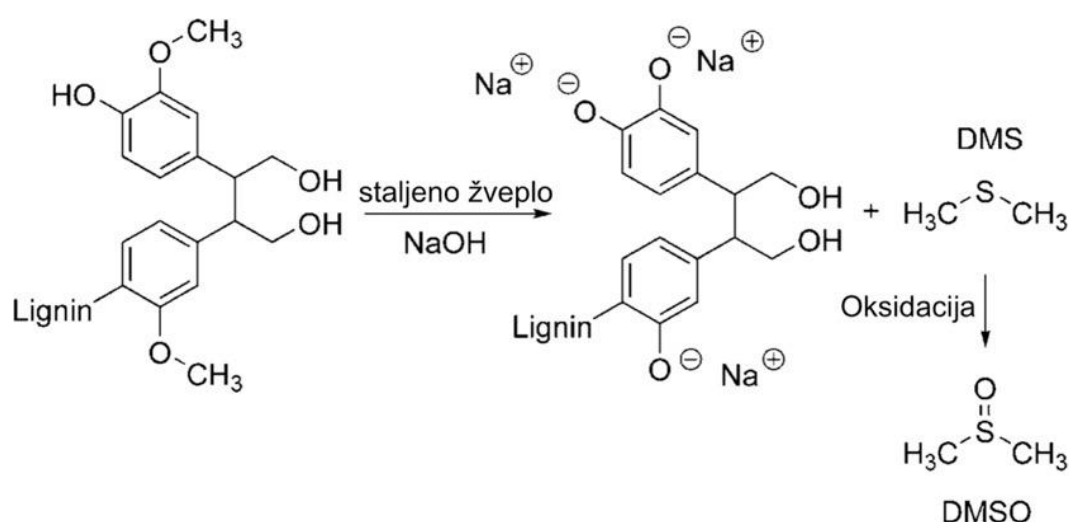
Dandanes je mogoče uporabiti številne strategije pretvorbe lignina v kemikalije z visoko dodano vrednostjo in nadgradnje le-teh, kot smo jih opisali že v poglavju o depolimerizaciji lignina. Razlog za pretvorbo lignina v monomerne produkte je uporaba monomernih produktov kot platformnih kemikalij za sintezo nekaterih polimerov (npr. termoplastov in duroplastov), kot tudi drugih vsesplošnih kemikalij. Med pomembnejšimi sta tako hidroliza in oksidacija lignina pri visokih tlakih in temperaturah, ki dajeta nizkomolekularne derivate lignina. Številni ciljni produkti oksidacije lignina, pri katerih se ohrani aromatski značaj, so aromatske kisline in aldehidi z manjšim tržnim deležem. Vendar lahko oksidacija omogoča tudi proizvodnjo alifatskih organskih kislin, ki bi jih lahko z učinkovito metodo ločevanja pridobili kot potencialno dragocene proizvode. Kot primer lahko navedemo pretvorbo lignina v 1,4-butandiol in adipinsko kislino, ki bi lahko glede na analizo izboljšala splošno ekonomiko postopka in potencialno zmanjšala emisije toplogrednih plinov na primerljivo s proizvodnjo električne energije iz lignina [12, 14, 18, 19, 31].

Dobro uveljavljena je komercialna pretvorba lignina v vanilin, ki se ga proizvaja iz lignosulfonata s hidrolizo in z oksidacijo, ki predstavlja močan primer za prihodnji inovativni napredek na tem področju. Komercialna proizvodnja na industrijski skali poteka vse do danes v norveškem podjetju Borreegaard (slika 7), ki je eden od proizvajalcev vanilina iz lignosulfonata. Borreegaardova metoda je ekonomična in se šteje za okolju prijazno industrijsko dejavnost, saj so emisije ogljikovega dioksida, povezane s pretvorbo lignina v vanilin, dokazano za 90 % nižje od emisij iz petrokemične proizvodnje vanilina. Poleg komercialne pretvorbe lignina v vanilin pa bi bilo mogoče proizvesti tudi fenole, etilbenzen, tereftalno kislino, ocatno kislino in druge aromatske monomere, iz katerih lahko potem proizvedemo benzen, toluen in ksilen, ki imajo velik tržni delež predvsem v industriji premazov. Pri tem pa naletimo na številne ovire, od tehničnih do ekonomskih vidikov. Benzen, toluen in ksilen se iz lignina pridobijo v dvostopenjskem procesu, kjer je prvi depolimerizacija lignina v kisikove aromatske monomere, ki ji v drugem koraku sledita HDO in demetoksilacija. Z opisano metodo dosežemo nizke izkoristke kot posledica heterogenosti strukture lignina, sintranja in deaktivacije katalizatorja [12, 14, 18, 19, 31].



Slika 7: Borreegaardijeva sinteza vanilina [12]

Poleg navedenih topil je mogoče iz lignina pridobiti tudi DMSO, ki raztaplja tako polarne kot nepolarne molekule, hkrati pa ga odlikuje nizka toksičnost. DMSO se proizvaja z oksidacijo dimetil sulfida (angl. dimethyl sulfide, DMS), ki je stranski produkt pri kraft postopku izolacije/delignifikacije biomase (slika 8). Z blagimi reakcijskimi pogoji in nizkimi temperaturami lahko pridobimo aromatske spojine, kot so 4-*n*-propilgvajakol, 4-*n*-propilsiringol, 4-*n*-propanolgvajakol, 4-*n*-propanolsiringol in druge spojine. Prav tako moramo omeniti tudi redukcijski pristop depolimerizacije in pretvorbe lignina, s katero lahko pridobimo številne aromatske ogljikovodike, kamor spadajo areni. Za konec moramo omeniti tudi možnost pridobivanja številnih prekurzorjev za proizvodnjo polimernih materialov, kot so ogljikova vlakna, ki tradicionalno temeljijo na poliakrilonitrilu (angl. polyacrylonitrile, PAN) in posledično zaradi visoke cene niso dosegla široke palete aplikacij [12, 14, 18, 19, 31].



Slika 8: Demetilacija/oksidacija za pretvorbo lignina v DMS in nadalje v DMSO [12]

2.4 Lignin kot substituent bisfenola A ali pa ga delno zamenja v epoksidnih smolah

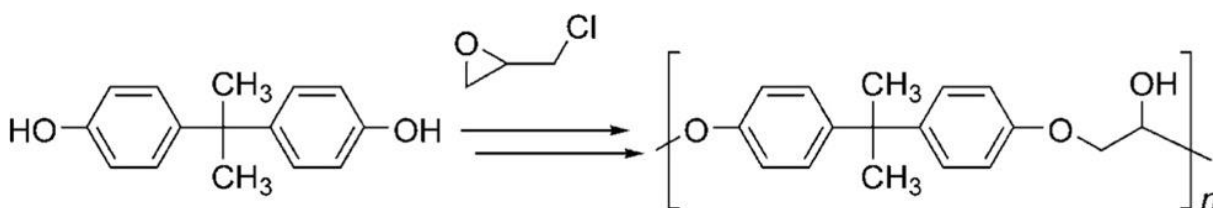
2.4.1 Splošno

Epoksidne smole so eden od najbolj razširjenih duroplastov, ki se večinoma proizvajajo iz kemikalij, pridobljenih iz nafte, in se zaradi svojih vsestranskih lastnosti uporabljajo v številnih aplikacijah (npr. v letalih in avtomobilih) za lepila, premaze, električne izolatorje in kompozite. Po ocenah je bila industrija epoksidnih smol leta 2013 vredna skoraj šest milijard ameriških dolarjev, leta 2019 pa že več kot devet milijard ameriških dolarjev in se bo v prihodnosti še povečevala. Podana industrijska panoga je ena od številnih trgov polimerov, ki še vedno v veliki meri temeljijo na neobnovljivih petrokemičnih surovinah kot vhodnih surovinah. V zadnjih letih si zaradi nihanja cen nafte, povečanih emisij toplogrednih plinov ter zdravstvenih in okoljskih vprašanj resno prizadevajo za zamenjavo kemikalij na osnovi fosilnih goriv s trajnostnimi in

obnovljivimi viri, ki bi bila koristna tako iz okoljskih kot finančnih razlogov v podanih aplikacijah [12, 35–37].

2.4.2 Tradicionalne epoksidne smole

Tradicionalna tvorba prepolimera epoksidnih smol temelji na uporabi epiklorohidrina kot glavni surovini za začetek polimerizacije. Epiklorohidrin reagira s hidroskilnimi skupinami bisfenola-A (angl. bisphenol A, BPA) v alkalnih pogojih z uporabo natrijevega hidroksida kot katalizatorja, kjer se tvori linearni prepolimer (slika 9). Produkt stopenjske polimerizacije je tako eden od najbolj široko uporabnih industrijskih prepolimerov za epoksidne smole in ga imenujemo diglicidil eter bisfenola A (angl. bisphenol A diglycidyl ether, DGEBA) in predstavlja več kot 90 % vseh epoksidnih smol, saj omogoča odlične kemijske, mehanske in toplotne lastnosti. V nadaljevanju s pomočjo prepolimera tvorimo zamreženo mrežo z dodajanjem različnih zamreževalcev, kot so poliamini, poliamidi in anhidridi, da se epoksidna smola strdi, pri čemer je to močno odvisno od temperature. Ne samo, da ta prepolimer izvira iz neobnovljivih fosilnih goriv, ampak je bilo z glavno sestavino prepolimera epoksidnih smol DGEBA-bisfenolom A, ki predstavlja več kot 67 % molekulske mase DGEBA, povezanih tudi več zdravstvenih težav, vključno z njegovim učinkom kot hormonskim motilcem estrogena. Prav zaradi omenjenih razlogov je bila uporaba BPA prepovedana za živilsko embalažo in druge materiale, ki pridejo v stik z živili. Osrednje področje raziskav je tako namenjeno iskanju nadomestka DGEBA, ki bi bil varen, obnovljiv in trajnosten, ne da bi močno poslabšal kemijske, mehanske ali toplotne lastnosti epoksidnih smol [12, 35–37].



Slika 9: Tradicionalna sinteza prepolimera epoksidnih smol [12]

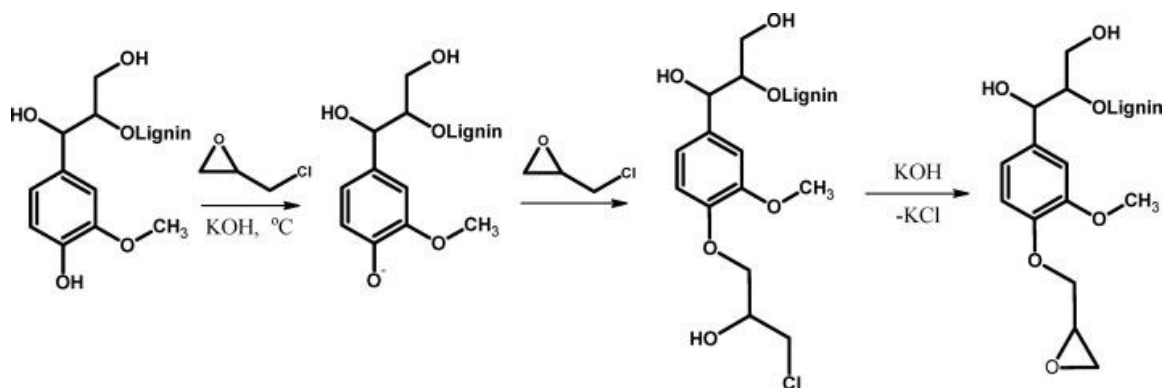
2.4.3 Lignin-epoksidne smole

Obstaja veliko načinov uvedbe trajnosti v epoksidne smole, kot so dodajanje naravnih zamreževal, sinteza naravno pridobljenih monomerov z epoksidacijo ali funkcionalizacijo, kar je postala vroča točka intenzivnih raziskav. Nadomestek na osnovi naravnih produktov se izbere glede na petrokemični monomer/prepolimer, ki ga je treba nadomestiti, njegove lastnosti in predvideno uporabo materiala. Trenutno so derivati naravnih produktov, ki so uporabni kot platformne kemikalije za sintezo epoksidnih smol, etanojska kislina, evgenol, vanilin, vanilinska kislina, galna kislina, izosorbid in derivati furana. Čeprav uporaba naravnih zamreževalcev zmanjša

vsebnost naftnih derivatov v epoksidnih smolah, v nekaterih sistemih škodljiv BPA še vedno ostaja kot glavni gradnik v sistemu. Kot rastlinski nadomestki BPA so bili kot epoksidirani naravni proizvodi, pridobljeni iz naravnih virov, uporabljena rastlinska olja, sladkorji, lignin, kolofonske kisline in številne druge spojine, kot so epoksidni monomeri/oligomeri. Obnovljive spojine, kot je lignin, ki so široko dostopne, trajnostne in neužitne, so bolj zaželeni, ker ne tekmujejo z viri, namenjenimi za hrano, kot so rastlinska olja. Lignin ima, kot že opisano, različne hidroksilne skupine, med katere štejemo alifatske, fenolne in hidroksilne skupine v karboksilni funkcionalni skupini. Fenolne hidroksilne skupine so razvrščene glede na fenilpropanoidne enote v tri sklope: siringil (S), gvajacil (G) in *p*-hidroksifenil (H). Zaradi prisotnosti fenolnih hidroksilnih skupin na podanih fenilpropanoidnih enotah je lignin dobra alternativna BPA v formulacijah epoksidnih smol. Vendar je tukaj ključnega pomena, da imajo potem materiali na osnovi obnovljivih virov želene toplotne, mehanske in druge lastnosti za specifično aplikacijo. Študije v zadnjih letih na epoksidnih smolah na osnovi lignina so se usmerile k uporabi makromolekularnega (vključno z naravnim in funkcionaliziranim ligninom), depolimeriziranega/frakcioniranega lignina in modelnih spojin lignina. Glavna ovira uporabe lignina kot nadomestka BPA v študijah je bila visoka disperznost molekulskih mas in visoka molekulska masa, različne vrste hidroksilnih skupin ter nizka topnost v organskih topilih in vodi. Zaradi podanih značilnosti ima lignin manjšo reaktivnost za vezavo epiklorohidrina kot BPA, s čimer se pridobi smolo z manjšo homogenostjo. Številne študije so za sintezo epoksidnih smol uporabile majhne molekule, pridobljene iz lignina, kot so izosorbid diferulat, bisgvajakol, in difenolna kislina. Z uporabo naštetih monomerov/dimerov iz lignina so pridobili epoksidne smole s primerljivimi lastnostmi kot z DGEBA, s čimer bi bilo lastnosti epoksidnih sistemov mogoče še izboljšati z uporabo različnih zamreževalcev. Takšen pristop pa privede do visokih dodatnih stroškov, povezanih s frakcioniranjem lignina in pretvorbo lignina do ligninskih monomerov in nadaljnjih produktov. Zato je z industrijskega vidika zelo zanimivo razviti metode sinteze, ki uporablja nemodificiran oz. minimalno modificiran lignin kot neposredni nadomestek BPA v formulaciji epoksidnih smol [12, 35, 36].

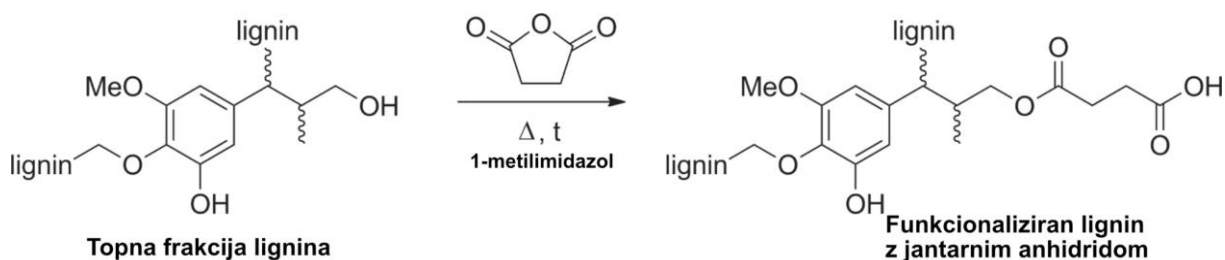
Epoksidne smole na osnovi lignina lahko sintetiziramo neposredno z uporabo lignina (slika 10), ki ga uporabimo za pripravo epoksidnih duroplastov na osnovi lignina s postopkom samozamreženja ali zamreževanja s komercialnimi epoksidnimi smolami (npr. DGEBA). Za popolno zamreževanje epoksidov na osnovi lignina se lahko uporabi več vrst zamreževal, predvsem aminov in anhidridov (npr. maleinski anhidrid ali jantarni anhidrid) ter drugih alkoholov in kislin. Med njimi se za pripravo epoksidnih duroplastov pogosto uporabljajo amini (aromatski (npr. 4,4'-diaminodifenilmetan (DDM)) in alifatski (npr. dietilenetriamin (DETA))). Uporaba različnih zamreževal vpliva na končni potek zamreževanja, kjer so ključni parametri temperatura zamreževanja, skupna entalpija zamreževanja in splošna aktivacijska energija. Lignin kot makromolekulo brez funkcionalizacije lahko uporabimo kot polnilo za zamreženje epoksidnih smol, predvsem zaradi svoje aromatske/fenolne narave, saj so fenolne hidroksilne skupine visoko reaktivne pri reakcijah odprtja epoksidnega obroča in je zato

lignin z večjo vsebnostjo fenolnih hidroksilnih skupin bolj zaželen kot polnilo za zamreževanje. Vendar je lignin z makromolekularno strukturo z epoksidno matrico še vedno težko neposredno mešati, da bi dosegli visoko združljivost in disperzijo, kar je posledica strukturne trdnosti, ki povzroči negativne učinke na fizikalno-kemijske lastnosti pripravljenih duroplastnih materialov na osnovi lignina. Za povečanje reaktivnosti lignina se tako poslužujemo funkcionalizacije lignina, kot je aminiranje lignina (vnos aminskih skupin v strukturo lignina), s čimer povečamo kemijsko interakcijo z epoksidno matrico. Druga možnost povečanja reaktivnosti in funkcionalnosti je uporaba depolimeriziranega/frakcioniranega lignina z nižjo molekulsko maso, ki ga lahko uporabimo tako pri reakcijah funkcionalizacije kot tudi pri zamreževanju, s čimer dosežemo boljše fizikalno-kemijske lastnosti epoksidnih sistemov. Med najbolj raziskanimi tehnikami funkcionalizacije je glicidacija lignina, s čimer izboljšano strukturno združljivost lignina v epoksidni matrici. Glicidacija lignina se izvaja v ali brez prisotnosti topil, pri čemer so uporabili različna topila, kot so voda, aceton in DMSO, izbrana glede na sposobnost raztapljanja lignina. Pri reakciji uporabimo epiklorohidrin, pri čemer so bila uporabljena različna razmerja med ligninom in v presežku dodanega epiklorohidrina. Glicidacija poteka v dveh stopnjah, in sicer v prvem koraku se epiklorohidrin veže na fenolne hidroksilne skupine lignina pri temperaturi med 50 in 110 °C. Nato se reakcijsko mešanico ohladi do sobne temperature in se jo nato segreje nazaj na reakcijsko temperaturo, da se doda raztopina natrijevega/kalijevega hidroksida (KOH/NaOH) po kapljicah, s čimer se ponovno vzpostavi epoksidna skupina. Kot katalizator so v večini študij, dodanega že v prvi stopnji, uporabili tetrabutilamonijev bromid. Glede na pregledano literaturo prva stopnja glicidacije poteka od tri do pet, druga pa od ene do pet ur. Popolna glicidacija vseh hidroksilnih skupin bi močno izboljšala združljivost z DGEBA in s tem izboljšala mehanske lastnosti, kot sta togost in žilavost. Potem glicidiranemu ligninu primešamo zamreževalo, kjer pride do visokega zamreženja pri določeni temperaturi. Pri tem pa velik delež dodatka lignina z bolj togo strukturo negativno vpliva na žilavost materiala, ki jo določajo prožne komponente, kot so dolgoverižne alifatske aminske verige iz zamreževala ali etrske vezi v strukturi lignina kot posledica visokega deleža togih komponent in slabše gibljivosti molekulskih verig. Termična stabilnost, predvsem začetna temperatura degradacije, se po vključitvi funkcionaliziranega lignina zniža v primerjavi z referenčno smolo. Prav tako se zniža temperatura maksimalne hitrosti razpada s povečevanjem dodatka lignina zaradi slabše gostote zamreženja. Vendar je bila končna vsebnost anorganskega ostanka sorazmerna dodatnemu ligninu, kar kaže na pomembno delovanje lignina kot spodbujevalca nastajanja anorganskega ostanka. Pri tem moramo paziti tudi na pogoje glicidacije, s čimer pridobimo ustrezno strukturo modificiranega lignina in funkcionalizacijo hidroksilnih skupin na ligninu [1, 12, 37–47].



Slika 10: Sinteza lignin-epoksidnih smol (glicidacija) [12]

Med novjšimi načini priprave trajnostnih epoksidnih smol, s čimer bi omogočili tudi njihovo recikliranje, je funkcionalizacija lignina s pomočjo cikličnih anhidridov, kot so jantarni, maleinski ali ftalni anhidrid, s čimer pridobimo nove neraziskane lastnosti materialov. Funkcionalizacija povzroči kovalentne estrske vezi na ligninu, pri čemer nam nastane prosta karboksilna skupina, na kateri je v nadaljevanju možna še dodatna funkcionalizacija. Na ta način je tako mogoče doseči esterifikacijo lignina z dikarboksilnimi anhidridi, ki ji sledi oligoesterifikacija z epoksidi, s čimer bi omogočili hidrolitsko razgradnjo epoksidnih smol. Na področju uporabe esterificiranih ligninskih prepolimerov je zelo malo študij in je zato v tem okviru esterifikacija lignina z jantarnim anhidridom ostala slabo raziskana, saj se je večina študij osredotočila na glicidacijo. To pa je tudi glavni razlog, zakaj smo se odločili, da bomo v magistrskem delu pripravili funkcionaliziran lignin z jantarnim anhidridom in na ta način pripravili prepolimer za epoksidne smole. Reakcija funkcionalizacije lignina z jantarnim anhidridom (slika 11) poteka enako kot glicidacija, le da reakcija poteka v samo eni stopnji v ustreznem topilu, izbranem na podlagi topnosti lignina [48–53].



Slika 11: Funkcionalizacija lignina z jantarnim anhidridom [48]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali in kemikalije

V eksperimentalnem delu magistrskega dela smo uporabili sledeče kemikalije:

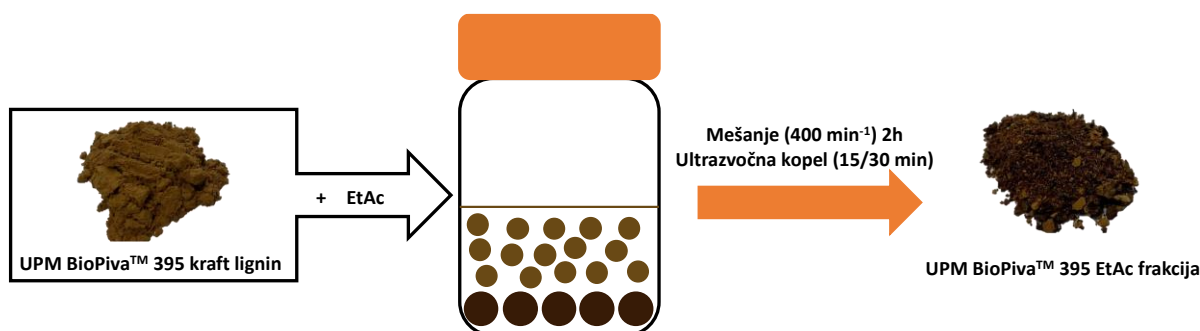
- bukova žagovina (delci manjši od 710 μm),
- kraft lignin (UPM Biochemicals, UPM BioPiva™ 395, Finska),
- etil acetat (EtAc; Sigma Aldrich, ACS reagent, čistost $\geq 99,9\%$ (GC)),
- 1,4-dioksan (Honeywell, Reagent grade, čistost $>99,0\%$),
- piridin (Honeywell, ACS Reagent, čistost $>99,0\%$),
- etanol (EtOH, Carlo Erba, absolute, anhydrous, ACS reagent),
- žveplova kislina (H_2SO_4 , Honeywell, ACS reagent, čistost $97,0\%$),
- 1-metilimidazol (1-MI, Sigma Aldrich, Reagentplus®, čistost $99,0\%$),
- kloroform-d (Sigma Aldrich, 99,96 atom. %D, deuteriran),
- 2-kloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksafosfolan (Sigma Aldrich, čistost $95,0\%$),
- kromov acetilacetonat (Sigma Aldrich, 99,99 % trace metal basis),
- N-hidroksi-5-norbornen-2,3-dikaroksamid (TCI chemicals, for peptide synthesis),
- Tetrahidrofuran (THF, Honeywell, Chromasolv™ plus, za HPLC, čistost $\geq 99,9\%$, inhibitor free),
- tetrahidrofuran (THF, Supelco, Emurse, ACS reagent, for analysis),
- klorovodikova kislina (Merck, emurse, ACS reagent, fuming, koncentracija 37%),
- anhidrid očetne kisline (Honeywell, ACS reagent, čistost $\geq 99,9\%$ (GC)),
- jantarni anhidrid (Sigma Aldrich, for synthesis),
- ARALDITE® LY 564 (Huntsman Advanced Materials, epoxy resin, low viscosity),
- gvajacilglicerol- β -guajacil eter (TCI chemicals),
- polistirenski standardi (PSS Standards, molekulske mase od 162 Da do 127 kDa),
- nikelj na ogljiku kot nosilcu (Ni/C, Riogen, 5 mas.%. niklja).

3.2 Priprava nizkomolekularnega lignina

3.2.1 Frakcionacija tehničnega lignina

Frakcionacijo tehničnega lignina smo izvedli po metodi ekstrakcije z organskimi topili, kjer smo uporabili etil acetat kot topilo z označbo vzorcev UPM_F_EtAc (slika 12) in jo bomo v nadaljevanju na kratko opisali. UPM BioPiva™ 395 kraft lignin, izoliran iz iglavcev po kraft postopku izolacije/delignifikacije, smo raztopili v etil acetatu v razmerju kraft lignin proti topilu 1 : 10 (g/mL). Raztapljanje smo izvedli na dva načina. Prvi postopek je sledil literaturi [20–30], v kateri so po dodatku EtAc intenzivno mešali (400 min^{-1}) dve uri pri sobni temperaturi (označba UPM_F_2h). Pri drugem postopku pa je raztapljanje potekalo s pomočjo ultrazvočne kopeli proizvajalca Cole-Parmer (Illinois, Združene države Amerike) v času 15 minut (označba UPM_F_EtAc_15min) in 30 minut (označba UPM_F_EtAc_30min). Netopno frakcijo smo v nadaljevanju odstranili s centrifugiranjem na napravi Sigma 2-16 KL (Misuri, Združene države

Amerike) pri obratih 9500 min^{-1} in času 10 minut, topno pa smo koncentrirali do odstranitve EtAc na napravi Rotavapor® R-100 (Buchi, Flawil, Švica) ali miVac Quattro koncentradorju (Fisher Scientific, Göteborg, Švedska), da smo pridobili viskozno frakcijo UPM BioPiva™ 395 kraft lignina. K viskozni frakciji smo nato dodali majhno količino 1,4-dioksana (v razmerju 0,250 ml na okoli 0,200 g koncentrata), da se je ves lignin raztopil, in ga nato po kapljicah obarjali v hladni vodi. Oborjeni lignin smo pridobili s centrifugiranjem na napravi Sigma 2-16 KL (Misuri, Združene države Amerike) pri obratih 9500 min^{-1} in času 10 minut in ga v nadaljevanju posušili s pomočjo liofiliziranja na Benchtop Pro with Omnitronics™ liofilizatorju (SP Scientific, Warminster, Združene države Amerike), da smo pridobili suho v EtAc topno frakcijo UPM BioPiva™ 395 kraft lignina.



Slika 12: Shema frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina

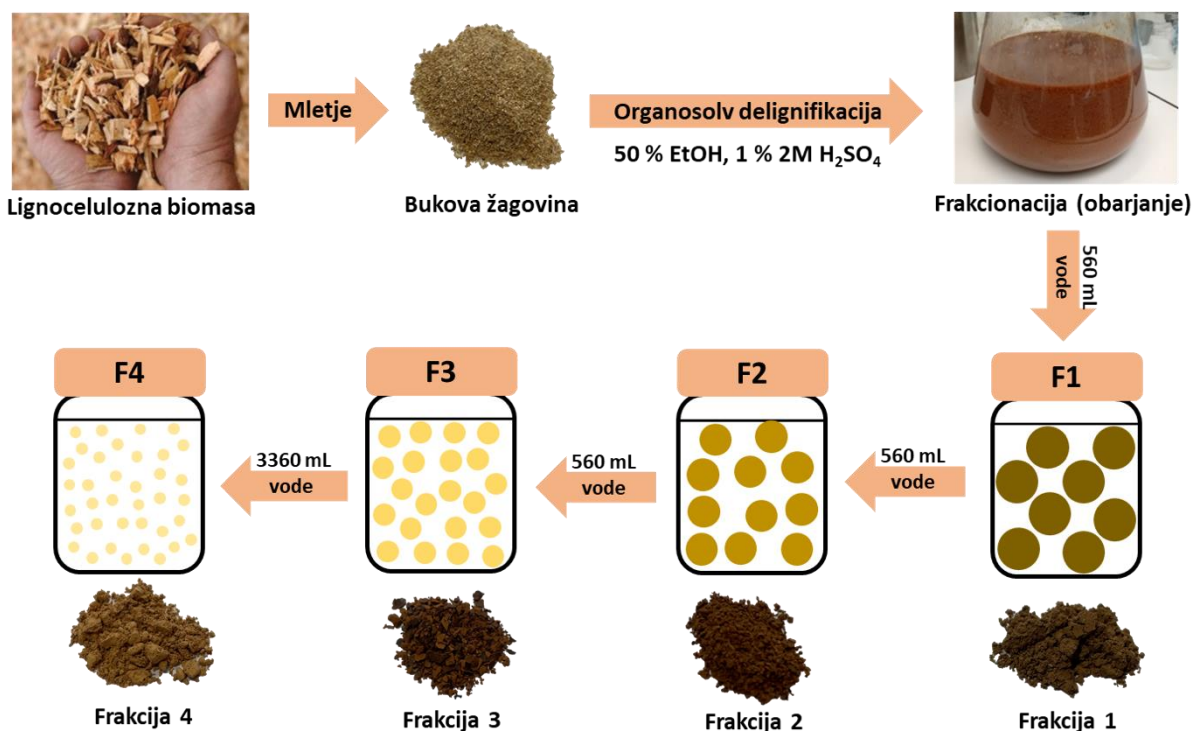
3.2.2 Frakcionacija organosolv lignina

V naslednjem koraku smo za pripravo nizkomolekularnega lignina izvedli izolacijo/delignifikacijo in frakcionacijo organosolv lignina. Po organosolv izolaciji/delignifikaciji smo frakcionacijo lignina izvedli po metodi s topilom in protitopilom, kjer smo uporabili organsko topilo (EtOH) in protitopilo (voda) na štiri različne frakcije, ki so bile označene s sledečimi oznakami:

- BW_180_50%EtOH_F1,
- BW_180_50%EtOH_F2,
- BW_180_50%EtOH_F3,
- BW_180_50%EtOH_F4.

Organosolv izolacijo/delignifikacijo (slika 13) smo izvedli iz bukove žagovine z delci žagovine, manjšimi od $710 \mu\text{m}$ na 1,5 L Parr 4843 reaktorju (Parr Instruments Company, Illinois, Združene države Amerike, slika 14). Reakcijo smo izvedli v razmerju bukova žagovina proti topilu 1 : 7 (140 g bukove žagovine) pri temperaturi 180°C v mešanici etanola in vode v volumskem razmerju 50 : 50 (980 mL mešanice topil). K mešanici topil in bukove žagovine smo dodali še 1 % 2 M žveplove kisline (9,56 mL), ki je služila kot katalizator. Reakcijsko mešanico smo nato mešali pri temperaturi 180°C 250 min^{-1} še eno uro v inertni atmosferi (2 bara dušika). Po enourni reakciji smo odfiltrirali trdi ostanek (celuloza), ga sprali z 840 mL mešanice vode in etanola v razmerju 1 : 4, segreti na 60°C . Po filtriranju smo reakcijski mešanici dolili toliko

etanola, da smo imeli skupni volumen 1680 mL, in k temu nato dolili hladno vodo (slika 13), da se je lignin oboril, ki smo ga nato s pomočjo centrifugiranja na Sigma 2-16 KL (Misuri, Združene države Amerike) pri obratih 9500 min^{-1} in času 10 minut ločili od preostale reakcijske mešanice ter ligninske frakcije za konec trikrat sprali z vodo. Za konec smo ligninske frakcije še liofilizirali na Benchtop Pro with Omnitronics™ liofilizatorju (SP Scientific, Warminster, Združene države Amerike), da smo pridobili suhe frakcije organosolv lignina.



Slika 13: Shematski prikaz organosolv izolacije/delignifikacije in frakcionacije



Slika 14: 1,5 L reaktor Parr 4843

3.2.3 Depolimerizacija frakcij organosolv lignina

Potem smo se z namenom uporabe celotnega organosolv lignina, ki smo ga pripravili, lotili depolimerizacije preostalih treh frakcij (od F1 do F3). Mešanico podanih treh frakcij smo pripravili tako, da smo frakcije od F1 do F3 zmešali skupaj in frakcijo organosolv lignina označili kot BW_180_50%EtOH_FR, kjer FR pomeni mešanica frakcij od 1 do 3. Po depolimerizaciji smo depolimerizirano mešanico frakcij označili kot BW_180_50%EtOH_DFR, kjer DFR pomeni depolimerizirana mešanica frakcij. Depolimerizacijo smo izvedli na 0,5 L Parr 4848 reaktorju (Parr Instruments Company, Illinois, Združene države Amerike, slika 15). Depolimerizacijo lignina smo izvedli s 15 g mešanice frakcije lignina v 300 mL etanola s 3 g 5 mas.% Ni/C kot katalizatorja. Reakcijsko mešanico smo segreli na 250 °C ob začetnem tlaku (10 barov) vodika kot reaktanta in jo štiri ure mešali pri obratih 700 min⁻¹. Po štirih urah smo reakcijsko mešanico ohladili in odfiltrirali ostanek (netopen ostanek mešanice frakcij in katalizator), sprali ostanek z EtOH in reakcijski tekočini dolili toliko čistega etanola, da smo dobili skupni volumen 450 mL. V nadaljevanju smo dolili 1350 mL hladne vode, da se je depolimerizirani lignin oboril, in postavili oborjeni depolimerizirani lignin v hladilnik čez noč. Naslednji dan smo ga s pomočjo centrifugiranja na Sigma 2-16 KL (Misuri, Združene države Amerike) pri obratih 9500 min⁻¹ in času 10 minut ločili od preostale reakcijske tekočine. Za konec smo depolimeriziran lignin še liofilizirali na Benchtop Pro with Omnitronics™ liofilizatorju (SP Scientific, Warminster, Združene države Amerike), da smo pridobili suho depolimerizirano mešanico frakcij organosolv lignina.



Slika 15: 0,5 L Reaktor Parr 4848

3.3 Sinteza lignin-epoksidnih smol

3.3.1 Sinteza funkcionaliziranega lignina

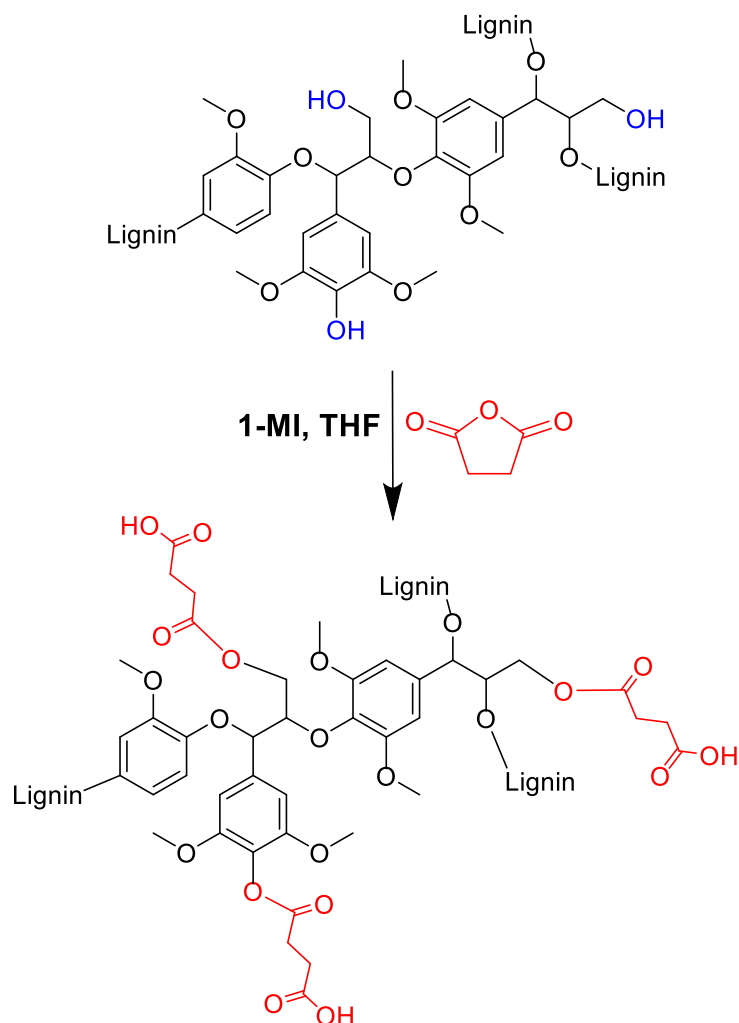
Za sintezo funkcionaliziranega lignina za lignin-epoksidne smole smo na začetku sledili protokolu, ki so ga predlagali Scarica *in sod.* [48]. V nadaljevanju pa smo sintezo funkcionaliziranja lignina prilagodili in izboljšali (slika 17). Sintezo smo izvajali v 100 mL steklenih reaktorjih Carousel 6 Plus Reaction Station (Radleys, Essex, Združeno kraljestvo, slika 16). Vsaka sinteza funkcionaliziranja lignina je bila sestavljena iz 2 g nizkomolekularnega lignina (tabela 1), h kateremu smo nato prilili 50 mL THF kot topila. Potem smo dodali 20 mas.% jantarnega anhidrida glede na maso nizkomolekularnega lignina in dodali 1-metilimidazol kot katalizator v količini 0,05 mL/g glede na maso nizkomolekularnega lignina. Potem smo reakcijsko mešanico segreli na 60 °C in jo intenzivno mešali pri 200 min⁻¹ tri ure. Reakcijsko mešanico smo nato ohladili in jo nato koncentrirali na napravi Rotavapor® R-100 (Buchi, Flawil, Švica) ali miVac Quatro koncentradorju (Fisher Scientific, Göteborg, Švedska), da smo odstranili vso topilo (THF), s čimer smo pridobili funkcionaliziran lignin v obliki suhe snovi, ki smo ga nato lahko v nadaljevanju uporabili za pripravo lignin-epoksidnih smol.

Tabela 1: Seznam pripravljenih funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninov

Vzorec	Uporabljen lignin
UPM_F_EtAc_ES	EtAc frakcija iz frakcioniranja UPM BioPivaTM 395 kraft lignin
BW_180_50%EtOH_F4_ES	Frakcija 4 iz frakcioniranja organosolv lignina
BW_180_50%EtOH_DFR_ES	Depolimerizirana mešanica frakcij iz frakcioniranja organosolv lignina



Slika 16: Carousel 6 Plus Reaction Station



Slika 17: Shematski potek funkcionalizacije lignina z jantarnim anhidridom

3.3.2 Zamreževanje lignin-epoksidnih smol

V naslednjem koraku je sledilo zamreževanje funkcionaliziranega lignina z zamreževalom, ki je bil v našem primeru komercialna osnovna epoksidna smola na osnovi bisfenola A in epiklorohidrina z imenom ARALDITE® LY 564 z imeni, podanimi v tabela 2. Formulacija je bila sestavljena iz predhodno pripravljenega funkcionaliziranega nizkomolekularnega lignina, h kateremu smo dodali 30 mas.%, 50 mas.% ali 80 mas.% komercialne epoksi smole ARALDITE® LY 564 glede na maso funkcionaliziranega nizkomolekularnega lignina. K podanima komponentama smo dodali še topilo, ki je bilo v našem primeru THF v razmerju 0,5 g funkcionaliziranega nizkomolekularnega lignina na 1 mL topila, saj je bil funkcionalizirani lignin v praškasti obliki in dodatek komercialne smole ni bil dovolj, da bi tvorili viskozno zmes, ki bi jo lahko vili. Zamreženje smo izvajali v silikonskem kalupu za pripravo epruvet, skladnih s standardom Mednarodne organizacije za standardizacijo (angl. International standard organization, ISO) ISO 527-2-1BB (slika 18).

Tabela 2: Poimenovanje zamreženih lignin-epoksidnih smol

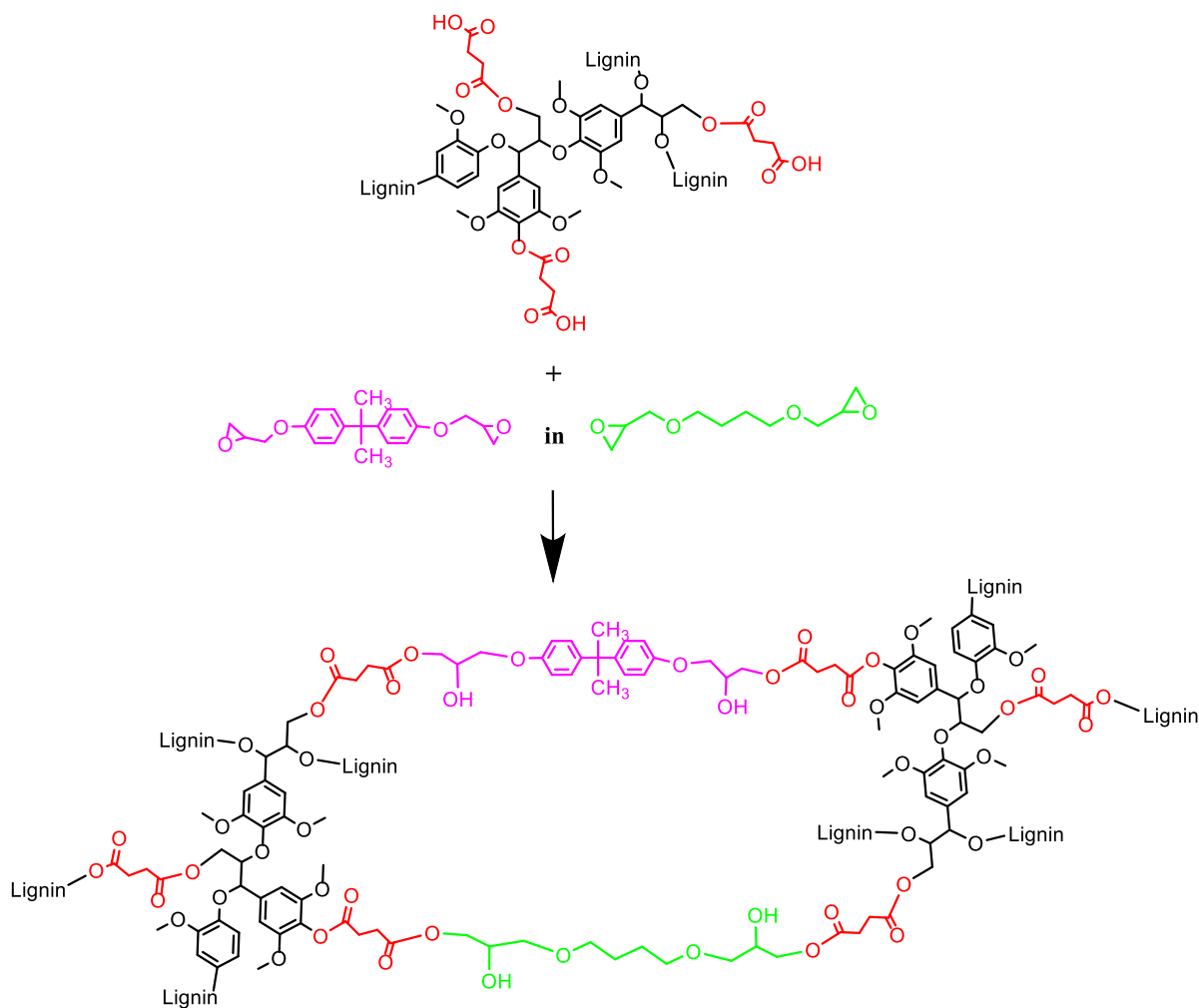
Vzorec	Nizkomolekularni lignin	Delež dodane epoksi smole ARALDITE® LY 564 (mas.%)
UPM_F_EtAc_ES_30%LY564	Kraft lignin frakcija (UPM_F_EtAc)	30
UPM_F_EtAc_ES_50%LY564	Kraft lignin frakcija (UPM_F_EtAc)	50
UPM_F_EtAc_ES_80%LY564	Kraft lignin frakcija (UPM_F_EtAc)	80
BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564	Organosolv F4 (BW_180_50%EtOH_F4)	30
BW_180_50%EtOH_F4_ES_50%LY564	Organosolv F4 (BW_180_50%EtOH_F4)	50
BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564	Organosolv F4 (BW_180_50%EtOH_F4)	80
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_30%LY564	Organosolv DFR (BW_180_50%EtOH_DFR)	30
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_50%LY564	Organosolv DFR (BW_180_50%EtOH_DFR)	50
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564	Organosolv DFR (BW_180_50%EtOH_DFR)	80



Slika 18: Silikonski kalup za pripravo epruvet, skladnih s standardom ISO 527-2-1BB

Zamreženja smo se najprej lotili s pripravo formulacije, ki je bila predhodno opisana. Nato smo napolnili brizgo s pripravljeno formulacijo in jo dali v vakuumski sušilnik, da smo odstranili mehurčke, in smo jo nato vlili v silikonski kalup. Silikonski kalup smo pustili na sobni temperaturi (22 °C) do geliranja, nato pa smo ga postavili v pečico Kambič SP-55 EASY (Kambič, Semič, Slovenija) na 120 °C, ki smo jo določili s prelimenarnimi testi s segrevanjem formulacije na grelni plošči od sobne temperature 22–150 °C in z opazovanjem, kdaj postane formulacija trda (slika 19). Končni rezultat so bile epruvete, ki so se napihnile, kot prikazuje slika 20. V naslednjih poskusih

zamreženja smo se tako poslužili še drugačnih metod. Med temi metodami so bile vakuumsko zamreževanje s segrevanjem do 120 °C, geliranje pod vakuumom, stopenjsko zamreževanje z različnimi temperaturami (40 °C za dve uri, 60 °C za dve uri, 80 °C za dve uri in 120 °C za eno uro) in stopenjsko zamreženje z različnimi temperaturami z daljšim časom pri temperaturi 80 °C (čez noč). V vseh primerih smo prišli do enakega rezultata, in sicer so bile vse epruvete napihnjene in so vsebovale mehurčke (slika 20). Zamreženje smo izvedli po sledečem postopku in bomo lignin-epoksidne smole samo termično analizirali. Najprej smo pripravili enako formulacijo, kot smo jo opisali predhodno. V naslednjem koraku smo jo postavili na magnetno mešalo, segreli na 60 °C in pri podani temperaturi mešali (600 min^{-1}) še 30 minut. Nato smo jo ohladili, s čimer smo pridobili viskozno zmes, s katero smo napolnili brizgo in jo dali v vakuumsko pečico, da smo odstranili mehurčke, ki smo jih vnesli. Potem smo formulacijo vlili v silikonski kalup in ga postavili v pečico Kambič SP-55 EASY (Kambič, Semič, Slovenija) najprej na 40 °C za eno uro, nato smo temperaturo počasi dvigovali najprej na 60 °C za dve uri, nato na 80 °C za 12 ur in za konec smo temperaturo dvignili na 120 °C za eno uro.



Slika 19: Shematski prikaz zamreženja lignin-epoksidnih smol



Slika 20: Zamrežen vzorec lignin-epoksidne smole

3.4 Karakterizacijske metode

3.4.1 Jedrska magnetna resonanca

V jedru atomov elementov se nahajajo protoni, ki pri izotopih nimajo enakega števila protonov ali nevtronov, kar povzroča liho številčnost delcev v jedru. Zaradi vrtenja naboja okoli jedra se v takšnih jedrih ustvari magnetni moment. Jedra s takšnimi lastnostmi imajo jedrsko spinsko kvantno število (I), ki lahko zavzame celoštevilčne vrednosti (npr. 1, 2 ...) ali polovične vrednosti (npr. $\frac{1}{2}$...). Izpostavljenost teh jeder zunanemu magnetnemu polju povzroči njihov preskok na $2I + 1$ energijske ravni. Jedrska magnetna resonanca je spektroskopska tehnika, ki izkorišča radiofrekvenčno območje (1–500 MHz), skupaj z zunanjim magnetnim poljem, za vzburjanje jeder iz osnovne energijske ravni na višjo energijsko raven. NMR-spektre pridobimo z merjenjem absorpcije valovanja pri različnih frekvencah in zapisovanjem kemijskih premikov v primerjavi z absorpcijo valovanja referenčne spojine. Med najpogostejše uporabljenima metodama NMR-spektroskopije sta protonski (^1H) in karbonski (^{13}C) NMR [54].

Analizo fosforne jedrske magnetne resonance (^{31}P NMR) ligninov (masa vzorcev lignina 30 mg) smo izvedli v mešanici topil deuteriranega kloroforma in piridina v razmerju 1 : 1,6 v volumnu 0,4 mL. K temu smo dodali 0,1 mL internega standarda, ki smo ga pripravili z ločenim raztapljanjem sledečih spojin: kromov acetilacetonat (5 mg/mL) in N-hidroksi-5-norbornen-2,3-dikaroksamid (18 mg/mL) v prej pripravljeni mešanici topil deuteriranega kloroforma in piridina. Vse skupaj smo mešali 1,5 ure. Nato smo na 20 minut dodajali reagent 2-kloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksafosfolan v volumnu 0,1 mL. Vzorce smo nato izmerili na NMR-spektrometru Bruker Avance NEO 600 MHz (Bruker, Massachusetts, Združene države Amerike; slika 21).



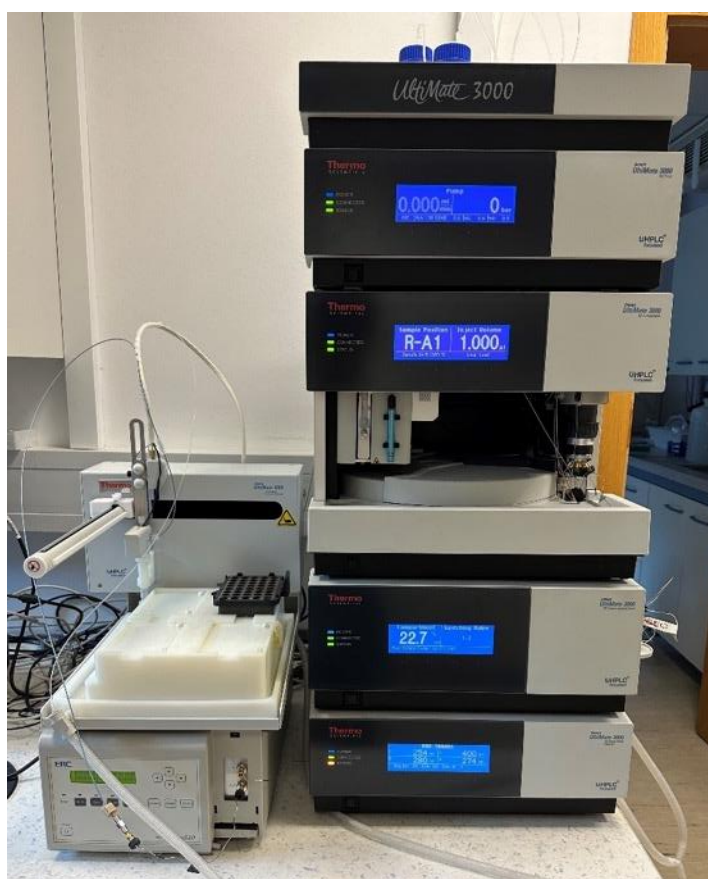
Slika 21: NMR-spektrometer Bruker Avance NEO 600 MHz

3.4.2 Velikostno izključitvena kromatografija (SEC)

Velikostno izključitvena kromatografija je metoda ločevanja molekul glede na njihovo velikost. Makromolekule se v koloni ločijo na podlagi njihovega hidrodinamskega volumna (V_h). Podani volumen predstavlja volumen, ki ga zavzame makromolekula v raztopini in je odvisna od oblike, konformacije makromolekul v raztopini ter uporabljenega topila. Kot mobilno fazo (topilo, eluent) pri ločevanju manj polarnih polimerov pogosto uporabljamo tetrahidrofuran, medtem ko je za polarne polimere bolj uporaben npr. *N,N'*-dimetilacetamid [55].

Način ločevanja makromolekul s pomočjo SEC temelji na interakcijah makromolekul (sprememba entropije makromolekul), ko te prehajajo med mobilno fazo zunaj in znotraj por. Pri ločevanju se uporabljajo polnila z določeno velikostjo por. Za detektiranje makromolekul pogosto uporabljajo koncentracijske detektorje, kot so detektorji na ultravijolično svetlobo (angl. ultraviolet detector, UVD), refraktometer (angl. refractive index detector, RI), infrardeči spektrometer in podobni. Največja slabost te metode je, da je relativna, zato je potrebno periodično umerjanje kolon z uporabo monodisperznih polimerov z znanimi molekulskimi masami, kot je npr. polistiren. Pri umerjanju kolon se uporablja umeritvena krivulja, kjer je na eni osi elucijski volumen (V_e), medtem ko je na drugi osi logaritem molekulskih mas, na podlagi česar lahko potem v nadaljevanju določimo molekulske mase naših vzorcev [55].

Za analizo molekulskih mas lignina smo lignin najprej derivatizirali (acetilacija lignina), da smo zagotovili topnost lignina v THF. Derivatizacijo lignina (acetilacija lignina) smo izvedli v piridinu kot topilu in anhidridu ocatne kisline kot reagentu pri temperaturi 50 °C v času osem ur. Temu pa je sledilo obarjanje z zakisanjem vzorcev s pomočjo 1 M klorovodikove kisline in nadaljnje 12-urno mešanje. Po 12-urnem mešanju smo vzorce centrifugirali in sprali trikrat z vodo ter jih za konec liofilizirali, da smo pridobili suhi lignin. Potem smo analizo velikostne izključitvene kromatografije izvedli na sistemu za velikostno izključitveno kromatografijo (Thermo Scientific Ultimate 3000, ThermoFisher Scientific, Massachusetts, Združene države Amerike, slika 22), opremljenem z ultravijoličnim (UV) detektorjem, nastavljenim na 280 nm, na koloni Plgel 5 µm MIXED-D 7,5 × 300 mm in Plgel 3 µm MIXED-E 7,5 × 300 mm s THF kot eluentom pri pretoku 1 mL/min in temperaturi kolone 30 °C. Kalibracijo smo izvedli s pomočjo polistirenskih standardov v molekulskih masah od 672 Da do 127 kDa (PSS Standards, Združene države Amerike). Namesto polistirenskega standarda 162 Da smo uporabili gvajacilglicerol- β -guajacil eter, ki ima molekulsko maso 320 Da. Za konec smo kromatografe obdelali s programsko opremo PSS WinGPC Unity.



Slika 22: Sistem za velikostno izključitveno kromatografijo Thermo Scientific Ultimate 3000

3.4.3 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo je spektroskopska metoda, ki nam omogoča opazovanje absorpcije ali transmittance infrardeče svetlobe skozi vzorec. Ta tehnika temelji na resonančnem vzbujanju nihanj molekul v vzorcu, kar vodi do absorpcije ali transmittance svetlobe skozi vzorec. Osnovni infrardeči spekter snovi prikazuje graf absorpcije infrardeče svetlobe (ali transmittance) na navpični osi in valovno število v enotah recipročnih centimetrov (cm^{-1}) na vodoravni osi. S pomočjo infrardečega spektra lahko določimo vrsto polimernega materiala in pridobimo informacije o njegovi kemijski strukturi [56].

Analizo vzorcev nizkomolekularnih ligninov in funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninov smo izvedli s pomočjo infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo z oslavljenim popolnim odbojem (angl. Attenuated Total Reflection Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) na FTIR-spektrometru Spectrum Two (Perkin Elmer, Massachusetts, Združene države Amerike, slika 23). Uporabili smo infrardečo svetlobo z valovno dolžino 2,5–16 μm , kjer smo zajemali spekter v območju valovnih števil 400–4000 cm^{-1} z ločljivostjo 4 cm^{-1} . Predstavljeni spektri so povprečje 16 meritev.



Slika 23: FTIR-spektrometer Spectrum Two

3.4.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Diferencialna dinamična kalorimetrija je termična analiza, ki omogoča proučevanje sprememb toplotne kapacitete materiala s temperaturo in/ali časom. Pri podani metodi senzor zaznava razliko med toplotnim tokom med vzorčnim in referenčnim lončkom. Vzorčni lonček vsebuje material, ki ga proučujemo, z znano maso, medtem ko je referenčni lonček napolnjen z zrakom. Oba lončka se segrevata ali ohlajata na enaki temperaturi v dušikovi atmosferi. Meritve razlike v toplotnem toku nam omogočajo

pridobitev termograma, iz katerega lahko določimo toplotne prehode proučevanega polimernega materiala [57].

Diferencialno dinamično kalorimetrijo smo uporabili za določanje termičnih lastnosti lignin-epoksidnih smol z uporabo naprave Mettler Toledo DSC 2 (Mettler Toledo, Greifensee, Švica, slika 24) iz epruvet tipa ISO 527-2-1BB, pripravljenih skladno s standardom ISO 527-2. Za karakterizacijo smo uporabili aluminijaste lončke s prostornino 40 μL . Testiranje vzorcev smo izvedli v dušikovi (N_2) atmosferi, pri pretoku dušika 20,0 mL/min, v temperaturnem območju 25–200 $^{\circ}\text{C}$, pri hitrosti segrevanja 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Slika 24: Mettler Toledo DSC 2

3.4.5 Termogravimetrična analiza

TGA je karakterizacijska metoda, pri kateri se masa vzorca spreminja kot funkcija temperature ali časa s segrevanjem pečice z vzorcem. Naprava za TGA vključuje posodico z vzorcem in izjemno natančno tehtnico, ki je nameščena neposredno pod posodico. Med analizo se izgubi masa vzorca, kar zazna tehtnica. Na podlagi izgube mase lahko v nadaljevanju določimo termične lastnosti, kot je npr. toplotna stabilnost polimernega materiala. Poleg tega TGA omogoča tudi določanje deležev dodatkov v polimernem materialu [58].

Termične lastnosti nizkomolekularnih ligninov in lignin-epoksidnih smol smo določili s termogravimetrično analizo na napravi Mettler Toledo TGA/DSC 3⁺ (Mettler Toledo, Greifensee, Švica, slika 25) iz epruvet tipa ISO 527-2-1BB, pripravljenih skladno s

standardom ISO 527-2. Pri karakterizaciji smo uporabili aluminijaste 40 μL lončke. Testiranje vzorcev nizkomolekularnih ligninov in lignin-epoksidne smole smo izvedli v dušikovi (N_2) atmosferi, s pretokom 20,0 mL/min, v temperaturnem intervalu 40–550 $^{\circ}\text{C}$ in s hitrostjo segrevanja 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pri 550 $^{\circ}\text{C}$ smo prekopili z dušikove na kisikovo (O_2) atmosfero, s pretokom 20 mL/min, in smo to temperaturo vzdrževali še 20 minut.

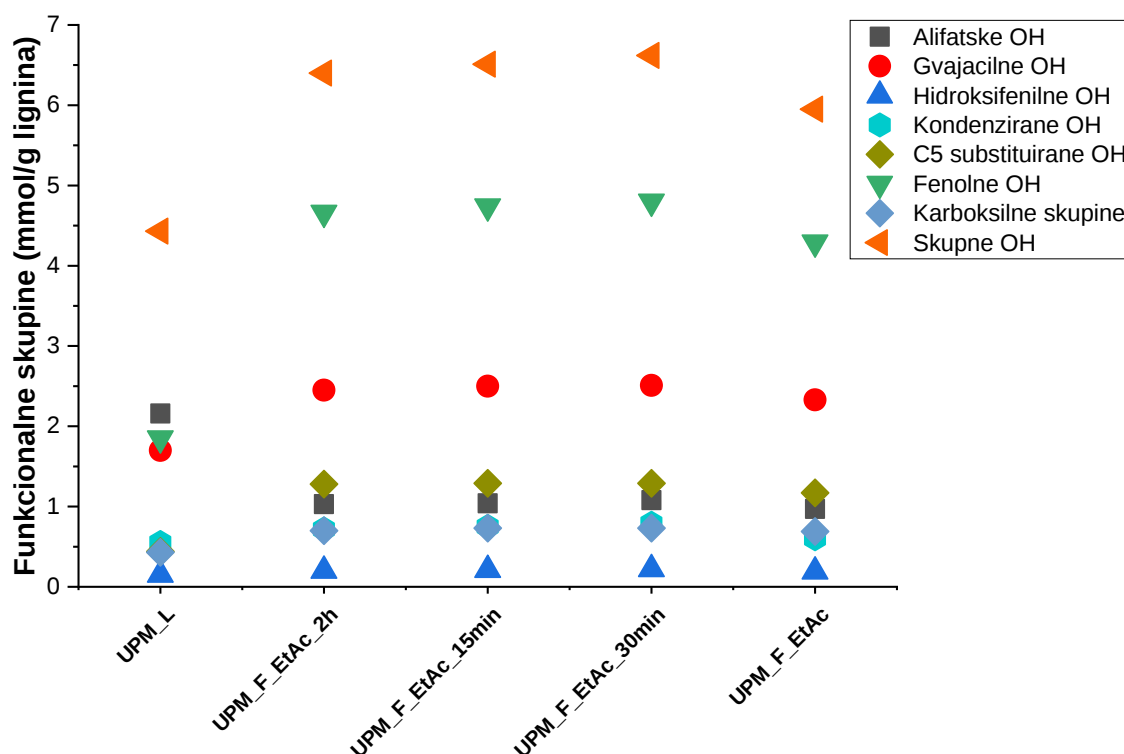


Slika 25: Mettler Toledo TGA/DSC 3+

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

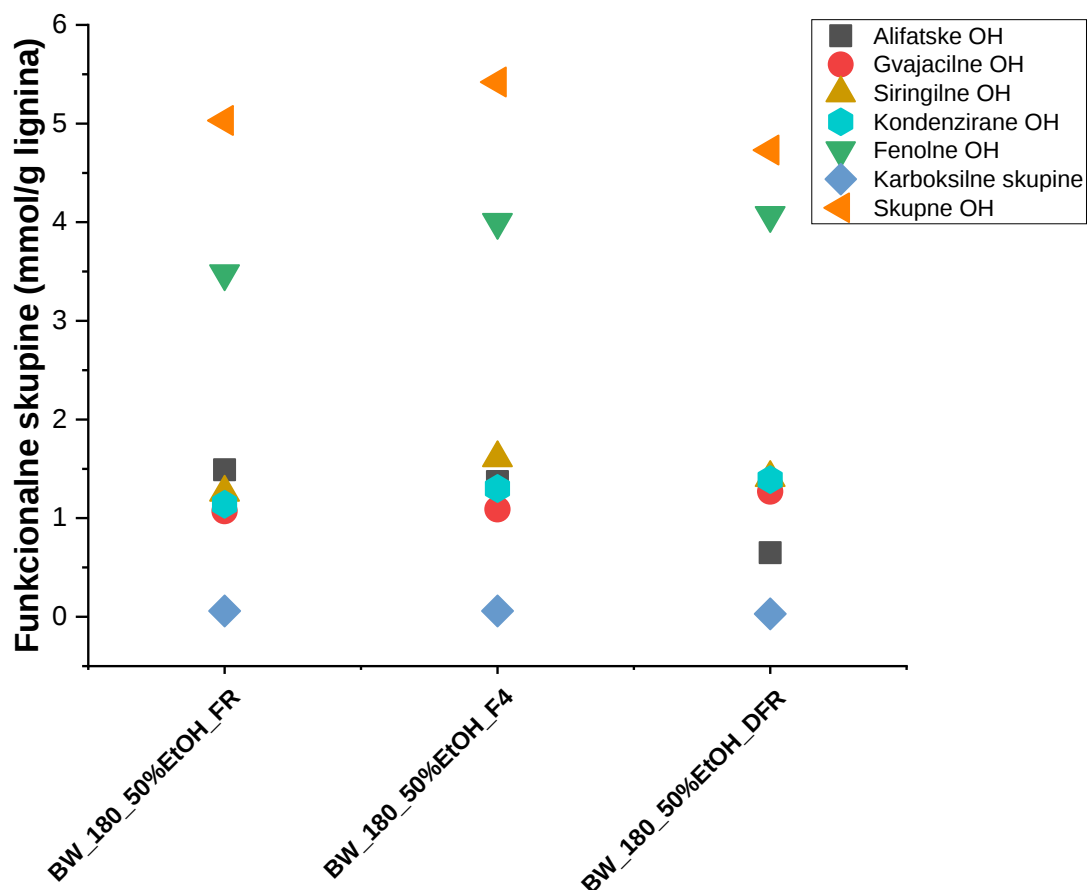
4.1 Strukturne značilnosti nizkomolekularnega lignina

Slika 26 povzema rezultate ^{31}P NMR pripravljenih vzorcev nizkomolekularnega lignina s frakcioniranjem UPM BioPivaTM 395 kraft lignina. Primerjava med pripravljenimi frakcijami (UPM_F_EtAc_2h, UPM_F_EtAc_15min, UPM_F_EtAc_30min in UPM_F_EtAc) in začetnim UPM BioPivaTM 395 kraft ligninom (UPM_L) nam pokaže, da se je s frakcioniranjem povečala skupna količina fenolnih hidroksilnih skupin (OH) in hkrati zmanjšala količina alifatskih OH. Na podlagi tega lahko rečemo, da s frakcioniranjem s pomočjo EtAc pridobimo frakcijo UPM BioPivaTM 395 kraft lignina, ki vsebuje veliko količino fenolnih OH, vendar malo alifatskih OH, kar lahko pripišemo uporabi EtAc kot topila in topnosti majhnih molekulskih mas UPM BioPivaTM 395 kraft lignina, kar je skladno z literaturo, ki smo jo podali v teoretičnem delu, kjer *Liu in sod.* opažajo podobno [24]. Prav tako smo opazili, da se je količina karboksilnih skupin povečala in hkrati se v naših vzorcih ni spremenila količina hidroksifenilnih OH, ki so bile zaznane v začetnem vzorcu UPM BioPivaTM 395 kraft lignina, označenem kot UPM_L. Opazimo lahko tudi, da s frakcionacijo z različnimi časi raztapljanja v ultrasonični kopeli ne vplivamo na količino funkcionalnih skupin (alifatskih OH kot tudi fenolnih (gvajacilnih in hidroksifenilnih OH)), saj je vrednost ostala skoraj nespremenjena. Enako zaznamo tudi pri karboksilnih skupinah. Minimalne razlike so opazne, vendar so lahko posledica nehomogenosti UPM BioPivaTM 395 kraft lignina. Ko primerjamo raztapljanje z mešanjem in v ultrasonični kopeli, na skupno količino funkcionalnih skupin ne vplivamo, saj imata vzorec UPM_F_EtAc_2h, ki se je mešal dve uri na mešalu, in vzorec UPM_F_EtAc_30min, ki je bil v ultrazvočni kopeli 30 minut, primerljive vrednosti. Zato smo se v nadaljevanju odločili, da bomo za pripravo funkcionaliziranega lignina za lignin-epoksidne smole uporabili čas 30 minut v ultrazvočni kopeli, saj so količine vseh funkcionalnih skupin (alifatske in fenolne OH ter karboksilne skupine) primerljive z ostalimi pripravljenimi frakcijami (UPM_F_EtAc_2h, UPM_F_EtAc_15min in UPM_F_EtAc_30min). Na podlagi predstavljenih rezultatov lahko rečemo, da je predstavljen način frakcioniranja ponovljiv in učinkovit, kjer za raztapljanje uporabimo ultrazvočno kopel in EtAc kot topila.



Slika 26: ^{31}P NMR vzorcev frakcioniranja UPM BioPivaTM 395 kraft lignina

Na podlagi rezultatov predhodno izvedenih preliminarne eksperimentov, ki niso predmet tega magistrskega dela, smo pripravili frakcije lignina pri temperaturi 180 °C (BW_180_50%EtOH_FR in BW_180_50%EtOH_F4), s katerimi smo nato pripravili lignin-epoksidne smole. Če primerjamo med seboj pripravljene frakcije (slika 27), opazimo, da imata različno količino fenolnih, vendar primerjalno količino alifatskih hidroksilnih skupin, kjer ima frakcija BW_180_50%EtOH_F4 več fenolnih, kar je skladno z literaturo, predstavljeno v teoretičnem delu (*Pang in sod.*), kot tudi z našimi preliminarne eksperimenti, kjer smo z večjim dodatkom protitopila opazili večjo količino funkcionalnih skupin [21]. Glede na to, da smo v teoretičnem delu opisali tudi depolimerizacijo lignina in z njo pripravljen depolimeriziran nizkomolekularni lignin, kjer se lignin še dodatno depolimerizira in prihaja do cepitve etrskih (β -O-4 in α -O-4) in C-C vezi ter s tem nastane bolj kondenziran lignin, kot je bilo opisano v literaturi (*Liu in sod.*) [1]. Na podlagi tega opazimo, da depolimerizirana mešanica frakcij BW_180_50%EtOH_DFR izkazuje primerjalno količino fenolnih OH s frakcijo BW_180_50%EtOH_F4 in najmanjšo količino alifatskih hidroksilnih skupin izmed vseh pripravljenih vzorcev nizkomolekularnega lignina. Karboksilne skupine so ostale pri vseh pripravljenih nizkomolekularnih ligninih nespremenjene. Prav tako se tudi gvajacilne in siringilne OH skupine niso spreminjale, vendar je povečanje fenolnih OH posledica večje količine kondenziranih OH.



Slika 27: ^{31}P NMR vzorcev frakcioniranja organosolv lignina

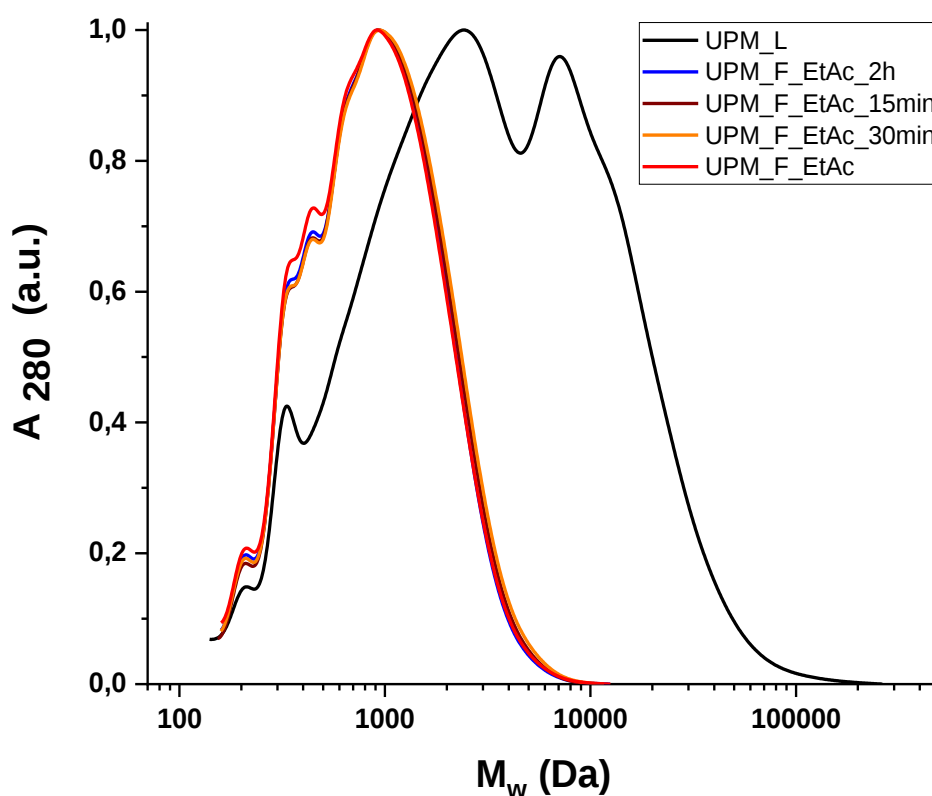
4.2 Molekulska masa nizkomolekularnega lignina

Slika 28 in tabela 3 prikazujeta utežno povprečje molekulskih mas (M_w), številčno povprečje molekulskih mas (M_n) in disperznost ($\mathcal{D}$) vseh pripravljenih nizkomolekularnih ligninov frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina. Razberemo lahko (slika 28 in tabela 3), da se je molekulska masa vzorcev UPM_F_EtAc_2h, UPM_F_EtAc_15min, UPM_F_EtAc_30min in UPM_F_EtAc znižala v primerjavi z začetnim UPM BioPiva™ 395 kraft ligninom z oznako UPM_L. Prav tako opazimo, da se je znižala disperznost vzorcev UPM_F_EtAc_2h, UPM_F_EtAc_15min, UPM_F_EtAc_30min in UPM_F_EtAc v primerjavi z začetnim UPM BioPiva™ 395 kraft ligninom z oznako UPM_L. Disperznost nizkomolekularnega lignina je bližje 1, kar pomeni, da imamo prisotne enako težke in enako dolge molekule nizkomolekularnega lignina, kar je izjemnega pomena za dobro valorizacijo pripravljenega nizkomolekularnega lignina v lignin-epoksidnih smolah. Primerjava med vzorci UPM_F_EtAc_2h, UPM_F_EtAc_15min, in UPM_F_EtAc_30min, kjer smo raziskovali različne čase raztapljanja v ultrazvočni kopeli ali mešanja, je pokazala, da so molekulske mase (M_w in M_n) kot tudi disperznost med seboj primerljive z opaznimi minimalnimi razlikami, kar je lahko tako kot pri ^{31}P NMR posledica nehomogenosti UPM BioPiva™ 395 kraft lignina. Vzorec UPM_F_EtAc, pripravljen s 30-minutnim raztapljanjem v ultrazvočni kopeli, ki je bil uporabljen za nadaljnjo pripravo

funkcionaliziranega lignina za lignin-epoksidne smole, je primerljiv s pripravljeno frakcijo UPM_F_EtAc_30min, kar nakazuje na dobro ponovljivost in učinkovitost postopka frakcioniranja s pomočjo EtAc kot topila, kar smo navedli že pri rezultatih ^{31}P NMR.

Tabela 3: Molekulske mase in disperznost frakcioniranja UPM BioPivaTM 395 kraft lignina

Vzorec	M_w (Da)	M_n (Da)	$\bar{D}$
UPM_L	7262	1477	4,92
UPM_F_EtAc_2h	1135	677	1,68
UPM_F_EtAc_15min	1164	686	1,70
UPM_F_EtAc_30min	1196	696	1,72
UPM_F_EtAc	1130	670	1,69



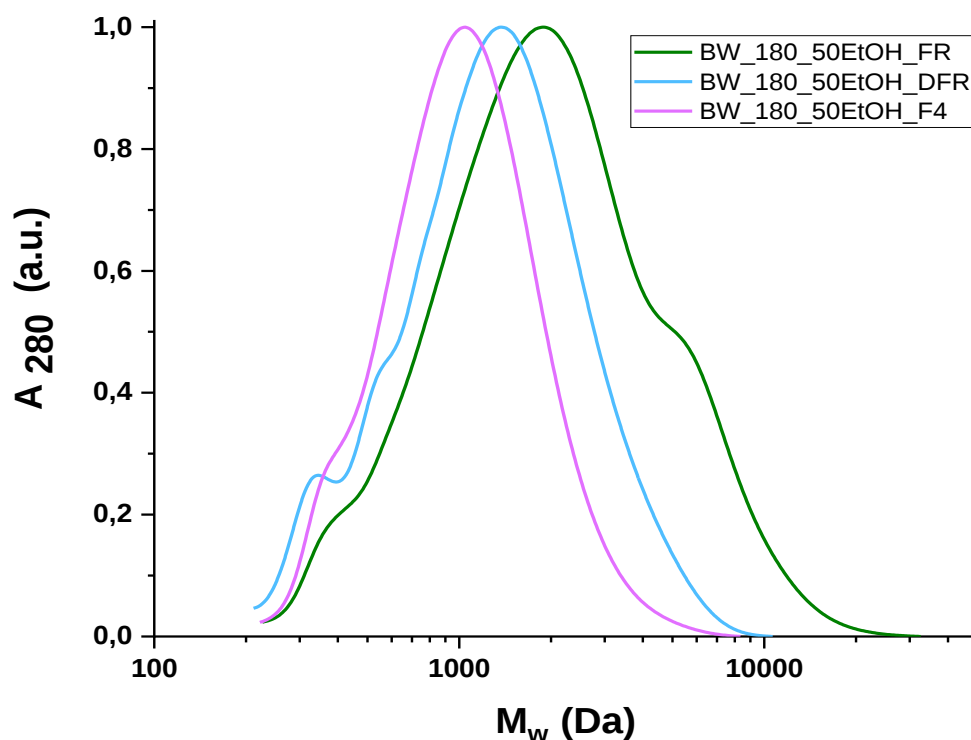
Slika 28: SEC kromatografi frakcioniranja UPM BioPivaTM 395 kraft lignina porazdelitve molekulskih mas

Slika 29 in tabela 4 prikazujeta utežno povprečje molekulskih mas (M_w), številčno povprečje molekulskih mas (M_n) in disperznost ($\bar{D}$) vseh pripravljenih nizkomolekularnih ligninov s frakcioniranjem organosolv lignina in nadaljnjo depolimerizirano mešanico frakcij od F1 do F3 (BW_180_50%EtOH_DFR). Frakcionacija organosolv lignina je pokazala, da se zmanjšuje utežno povprečje

molekulskih mas z večanjem količine protitopila (voda), saj če primerjamo vzorca BW_180_50%EtOH_FR in BW_180_50%EtOH_F4, opazimo, da ima vzorec BW_180_50%EtOH_F4 nižjo molekulsko maso in disperznost kot BW_180_50%EtOH_FR. Takšne ugotovitve pa so skladne s podano literaturo v teoretičnem delu (*Pang in sod.*) in našimi prelimenarnimi rezultati [21]. V nadaljevanju si bomo ogledali, kakšen vpliv ima depolimerizacija na molekulsko maso, kjer opazimo, da ima depolimerizirana frakcija BW_180_50%EtOH_DFR nižjo molekulsko maso in disperznost kot frakcija BW_180_50%EtOH_FR, kar je tudi skladno z literaturo v teoretičnem delu (*Liu in sod.*) [1], saj med procesom depolimerizacije pride do cepitve etrskih (β -O-4 in α -O-4) in tvorbe C-C vezi ter s tem nastane bolj kondenziran lignin. Prav tako, kot smo že navedli pri rezultatih ^{31}P NMR, lahko rečemo, da je predstavljen postopek frakcioniranja učinkovit in ponovljiv, saj so naši rezultati primerljivi s preliminarnimi rezultati, ki niso predmet raziskav tega magistrskega dela.

Tabela 4: Molekulske mase in disperznost frakcioniranega in depolimeriziranega organosolv lignina

Vzorec	M_w (Da)	M_n (Da)	$\bar{D}$
BW_180_50%EtOH_FR	2838	1356	2,09
BW_180_50%EtOH_DFR	1575	983	1,60
BW_180_50%EtOH_F4	1182	826	1,44



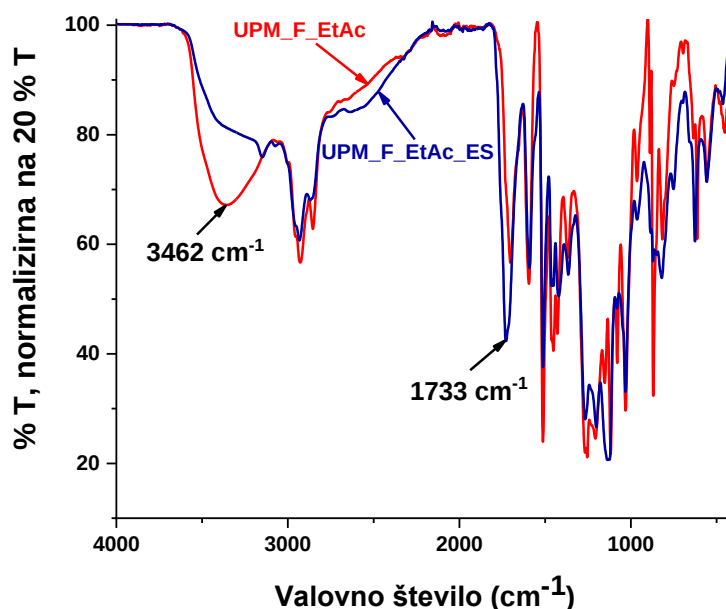
Slika 29: SEC-kromatografi frakcioniranega in depolimeriziranega organosolv lignina

4.3 Strukturne značilnosti nizkomolekularnega lignina in funkcionaliziranega nizkomolekularnega lignina

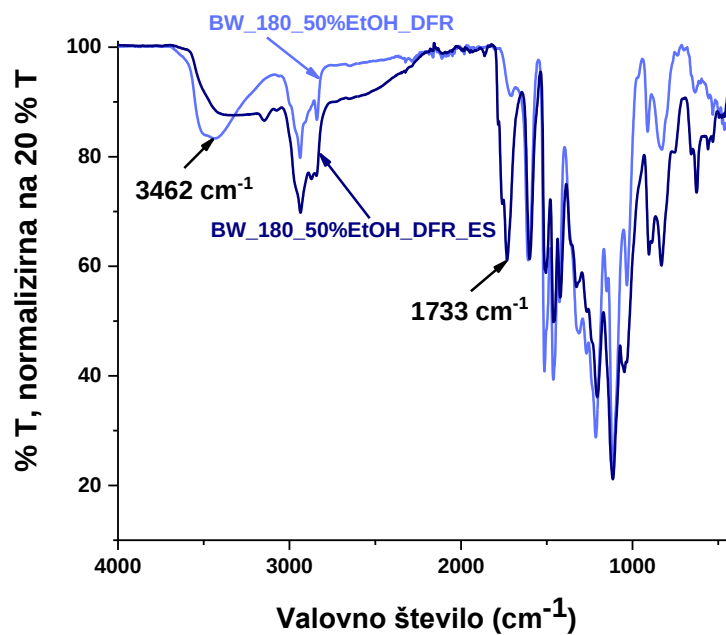
4.3.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

Slika 30, slika 31 in slika 32 ter priloge od 1 do 3 prikazujejo FTIR-spektre nizkomolekularnih ligninov in funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninov. S pomočjo literature smo opredelili kemijsko strukturo vseh nizkomolekularnih ligninov in funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninov, kjer smo se osredotočili predvsem na območje med 4000 in 1000 cm^{-1} . Trak pri okoli 3360 cm^{-1} valovnega števila smo ovrednotili kot raztezanje alifatskih in tudi aromatskih (fenolnih) hidroksilnih skupin. Podani trak smo tudi pripisali vezani vlagi na nizkomolekularni lignin in funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninov. Traka valovnega števila pri okoli 2930 in 2850 cm^{-1} pripadata raztezanju vezi ogljik–vodik (C–H) v aromatskih metoksi in metilnih stranskih skupinah nizkomolekularnega lignina in funkcionaliziranega lignina. Trak valovnega števila med 1710 in 1715 cm^{-1} pripada vezi C=O v nekonjugiranih karboksilnih skupinah (karbonilna vez). Traki valovnih števil pri okoli 1594, 1512 in 1428 cm^{-1} so povezani z vibracijo aromatskega skeleta. Trak valovnega števila pri okoli 1462 cm^{-1} pa je povezan z vibracijo aromatskega obroča (siringilni (S) in gvajacilni (G) obroč). Trak valovnega števila pri okoli 1368 cm^{-1} je povezan s fenolnimi hidroksilnimi skupinami in alifatskimi C–H v metilnih skupinah nizkomolekularnih ligninov. V nadaljevanju pa imamo dva traka valovnega števila, ki sta karakteristična za lignin, in sicer pri okoli 1326 cm^{-1} za siringilni (S) obroč, ki ga vsebujejo vzorci lignina (BW_180_50%EtOH_F4 in BW_180_50%EtOH_DFR), izolirani iz trdega lesa (bukev). Drugi karakteristični trak valovnega števila pri okoli 1254 cm^{-1} pa je značilen za gvajacilni (G) obroč, ki ga vsebujejo vzorci nizkomolekularnega lignina, izolirani iz iglavcev (UPM_F_EtAc) in iz trdega lesa (bukev) (BW_180_50%EtOH_F4 in BW_180_50%EtOH_DFR). Trak valovnega števila pri okoli 1206 cm^{-1} je povezan z raztezanjem vezi C–C in C–O in karbonilne vezi (C=O). Trak valovnega števila pri okoli 1117 cm^{-1} je povezan z deformacijo alifatske etrske vezi. Trak valovnega števila pri okoli 1080 cm^{-1} je povezan z raztezanjem vezi ogljik–ogljik–kisik (C–C–O) v fenolih. Trak valovnega števila pri okoli 1030 cm^{-1} je povezan z deformacijo etrske vezi (fenol–O–C), ki je karakteristični trak za medenotno povezavo β –O–4 v ligninu [59–62]. FTIR-spektri funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninov, podanih v prilogah od 1 do 3, nakazujejo, da se kemijska struktura nizkomolekularnega lignina med procesom funkcionalizacije z jantarnim anhidridom ni drastično spremenila. Na podlagi FTIR-spektrov funkcionaliziranih ligninov (UPM_F_EtAc_ES (slika 30), BW_180_50%EtOH_DFR_ES (slika 31) in BW_180_50%EtOH_F4_ES (slika 32)) je edino mogoče zaznati dodatni trak, ki se je pojavil pri valovnem številu okoli 1733 cm^{-1} in pripada estrski vezi kot posledici funkcionalizacije lignina z jantarnim anhidridom. Prav tako se je povečal trak pri okoli 1710 cm^{-1} , združen v en trak pri okoli 1733 cm^{-1} , ki ga je mogoče opaziti kot majhen prevoj. Trak pripada karboksilnim skupinam, ki je prav tako posledica funkcionalizacije lignina z jantarnim anhidridom, saj glede na shemo, podano v eksperimentalnem delu (slika 17), ostane ena karboksilna skupina

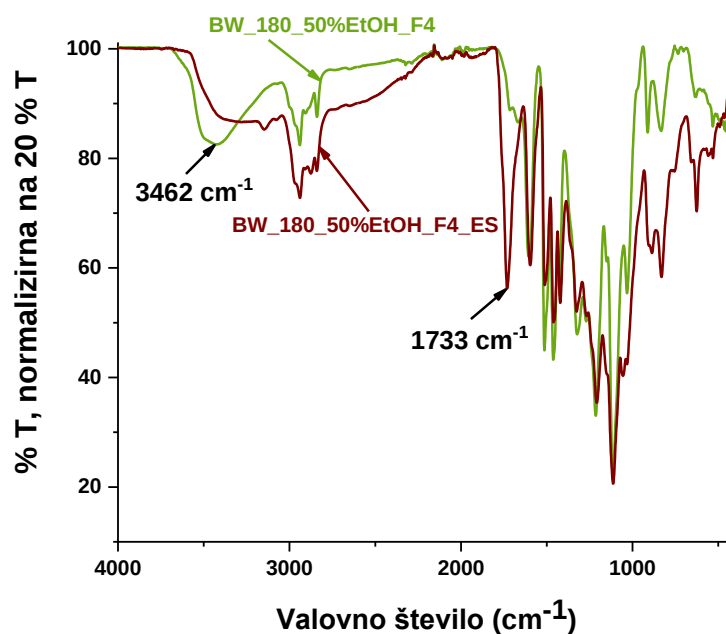
nezreagirana. Opazili samo tudi, da smo pri valovnem številu okoli 3360 cm^{-1} zaznali zmanjšanje hidroksilnih skupin, kar nam nakazuje, da smo uspešno funkcionalizirali določeno količino hidroksilnih skupin in tako zmanjšali število prostih hidroksilnih skupin. Da smo opazili samo zmanjšanje prostih OH, pa je bilo pogojeno z deležem dodanega jantarnega anhidrida, ki je bil samo 20 mas.%. Prav tako smo zaznali, da se je povečal trak pri okoli 2930 cm^{-1} in 2850 cm^{-1} , ki pripadata raztezanju vezi ogljik–vodik (C–H) v aromatskih metoksi in metilnih stranskih skupinah nizkomolekularnega lignina pri vzorcih BW_180_50%EtOH_F4_ES (slika 32) in BW_180_50%EtOH_DFR_ES (slika 31). Podano povečanje števila vezi bi lahko bilo posledica spremembe strukture med procesom frakcionacije in depolimerizacije uporabljenega nizkomolekularnega lignina ter procesa funkcionalizacije nizkomolekularnega lignina.



Slika 30: FTIR-spekter vzorca EtAc-frakcije UPM kraft BioPiva™ 395 lignina (UPM_F_EtAc) in funkcionaliziranega UPM kraft BioPiva™ 395 lignina (UPM_F_EtAc_ES)



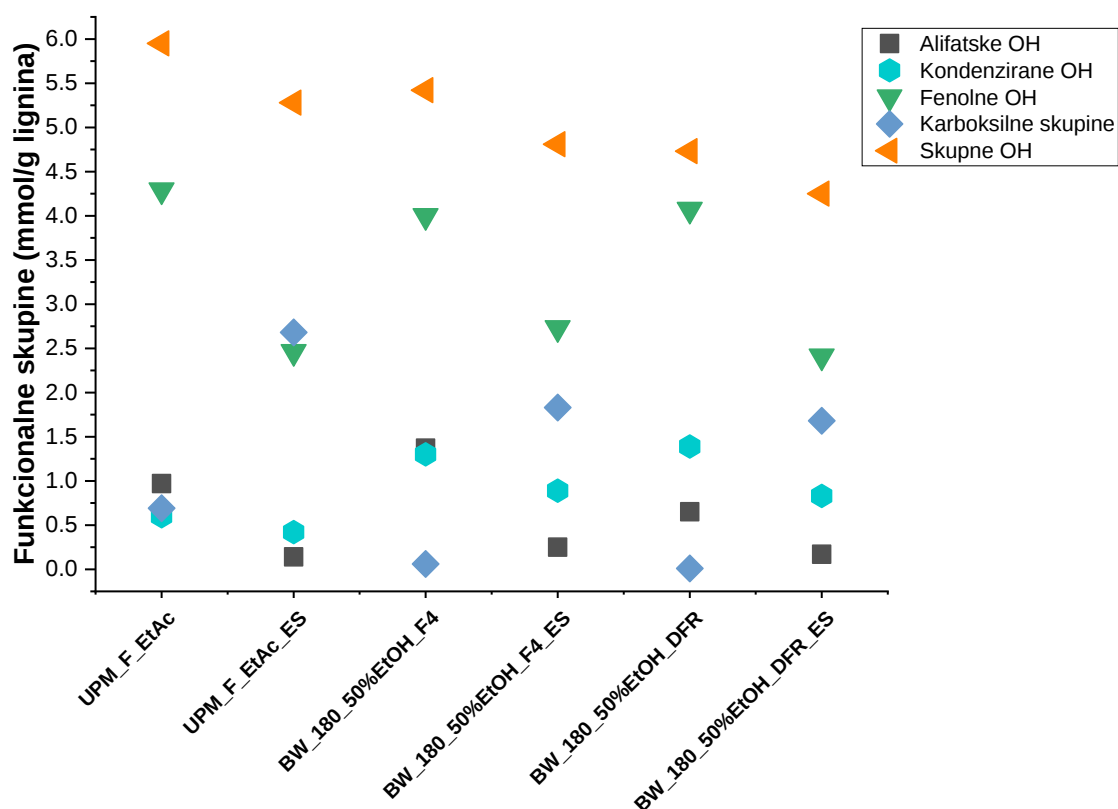
Slika 31: FTIR-spekter vzorca depolimerizirane mešanice organosolv frakcij (BW_180_50%EtOH_DFR) in funkcionalizirane depolimerizirane mešanice organosolv frakcij (BW_180_50%EtOH_DFR_ES)



Slika 32: FTIR-spekter vzorca frakcije 4 iz frakcionacije organosolv lignina (BW_180_50%EtOH_F4) in funkcionalizirane frakcije 4 iz frakcionacije organosolv lignina (BW_180_50%EtOH_F4_ES)

4.3.2 Jedrska magnetna resonanca

Slika 33 povzema rezultate ^{31}P NMR za vse pripravljene vzorce funkcionaliziranega nizkomolekularnega lignina. S pomočjo analize smo opazili, da se je količina prostih hidroksilnih skupin pri vseh vzorcih (UPM_F_EtAc_ES, BW_180_50%EtOH_F4_ES in BW_180_50%EtOH_DFR_ES) zmanjšala, kar smo opazili že pri analizi s FTIR-spektroskopijo. S tem smo lahko potrdili naše domneve o zmanjšanju količine prostih hidroksilnih skupin tudi z ^{31}P NMR kot tudi potrdili, da smo uspešno funkcionalizirali nizkomolekularni lignin z jantarnim anhidridom in hkrati povezali analizni tehniki med seboj. Pri vseh funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninih (UPM_F_EtAc_ES, BW_180_50%EtOH_F4_ES in BW_180_50%EtOH_DFR_ES) lahko tudi opazimo, da imajo še vedno prisotne tako alifatske kot tudi fenolne (siringilne, gvajacilne in hidroksifenilne) OH, kar nakazuje, da reakcija funkcionalizacije z jantarnim anhidridom poteka na alifatske in fenolne OH skupine, kar pa ni skladno z ugotovitvami, ki so jih podali Scarica *in sod.*, kjer ugotavljajo, da alifatskih OH nimajo več prisotnih [48]. Slika 33 tudi pokaže, da se je povečala količina karboksilnih skupin, kar je prav tako povezano s funkcionalizacijo nizkomolekularnega lignina, saj pri tem, tako kot smo že omenili, ostane ena karboksilna skupina nezreagirana skladno s podano shemo (slika 17).



Slika 33: ^{31}P NMR rezultati funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninov

4.4 Termične lastnosti nizkomolekularnega lignina in lignin-epoksidnih smol

4.4.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Tabela 5 prikazuje temperaturo steklastih prehodov v prvem segrevanju (T_{g1}), temperaturo steklastih prehodov v drugem segrevanju (T_{g2}), vrednosti spremembe specifične toplotne kapacitete v prvem segrevanju (ΔC_{p1}) in vrednosti spremembe specifične toplotne kapacitete v drugem segrevanju (ΔC_{p2}), določene z DSC-analizo (priloge 4–6) za vse pripravljene lignin-epoksidne smole. Če pogledamo prvo segrevanje lignin-epoksidnih smol (tabela 5), kjer smo določevali T_{g1} lignin-epoksidnih smol v njihovi termični zgodovini, jasnega trenda ne opazimo. Lahko pa opazimo, da temperature steklastega prehoda pri vzorcu UPM_F_EtAc_ES_30%LY564 nismo mogli določiti, kar pomeni, da je izjemno nizka in je pri spodnji temperaturi merilnega območja. Možni vzrok je lahko majhen delež dodane osnovne epoksi smole LY564 in proces zamreženja, kjer pride do gostote strukture zaradi višjega deleža funkcionaliziranega lignina. Na podlagi prilog 4–6 tudi opažamo, da se v prvem segrevanju pri vzorcih, razen pri vzorcih BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564 in BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564, pojavijo temperature steklastega prehoda z relaksacijo. Posledica pojava steklastega prehoda z relaksacijo bi lahko bila povezana z nizko gostoto zamreženja, ki je lahko posledica majhnih molekul ali fragmentov, ki se niso implementirali v strukturo lignin-epoksidnih smol med procesom zamreženja [63]. V prilogah 4–6 opazimo tudi endotermni vrh v temperaturnem območju 120 °C–200 °C, ki po našem mnenju pripada izhlapevanju ostankov topila (THF) med DSC-analizo, ki smo ga dodali, da smo lahko pripravili formulacijo lignin-epoksidnih smol. V drugem segrevanju (tabela 5) pa smo lahko določili T_{g2} , kjer je ta bil višji, kot smo ga določili v prvem segrevanju, kar pomeni, da lignin-epoksidna smola zamreži do konca med DSC-analizo. Pri tem smo opazili, da se pri vseh vzorcih lignin-epoksidnih smol s povečevanjem deleža osnovne epoksi smole LY564 znižuje T_{g2} , kar je lahko tako posledica majšega deleža funkcionaliziranega nizkomolekularnega lignina kot manjše gostote zamreženja zaradi prebitka smole. Pri tem najnižje T_{g2} izkazujejo vzorci, pripravljene iz nizkomolekularnega lignina UPM_F_EtAc, kar bi lahko bila posledica uporabe vira biomase kot izhodne surovine (iglavci), iz katere izoliramo določeno strukturo lignina, z določeno količino in reaktivnostjo/dostopnostjo funkcionalnih skupin (fenolnih in alifatskih OH ter karboksilnih skupin). Najvišje pa izkazujejo vzorci lignin-epoksidnih smol, pripravljenih iz nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_F4, kar bi prav tako lahko bila posledica vira biomase kot izhodne surovine (trdi les (bukev)) s specifično strukturo in količino ter reaktivnostjo/dostopnostjo funkcionalnih skupin. Takšna odvisnost pa potem v nadaljevanju vpliva na potek funkcionalizacije z jantarnim anhidridom in v nadaljevanju na pripravo lignin-epoksidnih smol po opisanem postopku [64].

Tabela 5: Rezultati DSC-analize iz prilog 4–6

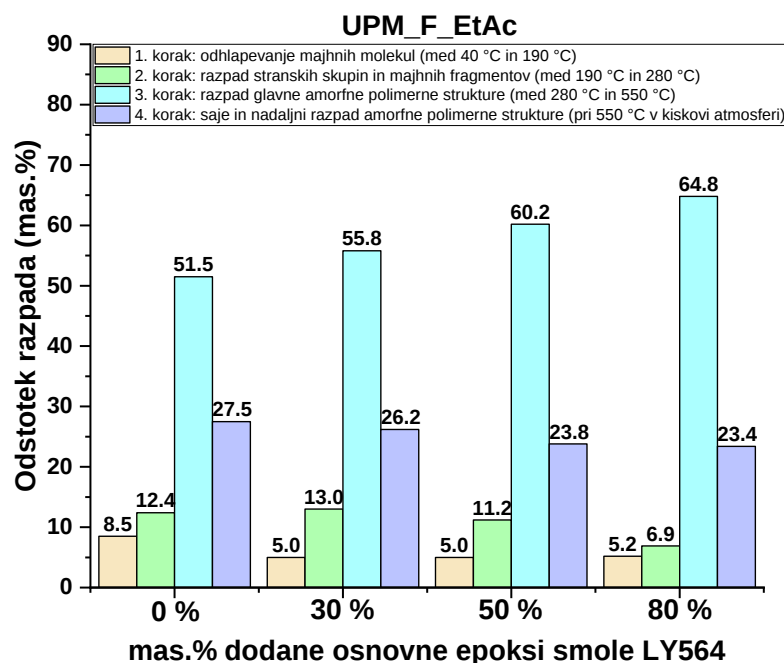
Vzorec	T_{g1} (°C)	ΔC_{p1} (J/g·°C)	T_{g2} (°C)	ΔC_{p2} (J/g·°C)
UPM_F_EtAc_ES_30%LY564	–	–	74	0,448
UPM_F_EtAc_ES_50%LY564	37	0,171	72	0,517
UPM_F_EtAc_ES_80%LY564	37	0,221	65	0,471
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_30%LY564	47	0,147	91	0,494
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_50%LY564	46	0,133	83	0,423
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564	46	0,152	67	0,317
BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564	49	0,276	100	1,090
BW_180_50%EtOH_F4_ES_50%LY564	46	0,191	85	0,411
BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564	53	0,255	77	0,575

4.4.2 Termogravimetrična analiza

Slika 34, slika 35 in slika 36 povzemajo odstotke razpada (mas.%) in temperaturo pri maksimalni hitrosti razpada oz. termično stabilnost (T_d), ki jo prikazuje slika 37 za vse pripravljene nizkomolekularne lignine in lignin-epoksidne smole. Na podlagi prilog 7–9 smo s pomočjo literature razpade razdelili na štiri korake. Prvi korak, ki je 40–190 °C, je povezan z ohlapevanjem majhnih molekul, ki so lahko posledica frakcionacije, npr. EtAc, 1,4-dioksana, funkcionalizacije, npr. 1-metilimidazol, depolimerizacije, npr. ostanki ligninskih monomerov, zamreženja z osnovno epoksi smolo LY564 ali vezane vlage na vzorce, saj glede na shemo lignin-epoksidne smole vsebujejo še vedno proste skupine OH (slika 19). V drugem koraku (150–280 °C) lahko rečemo, da pride do razpada stranskih skupin na nizkomolekularnem ligninu in tvorjenih manjših fragmentov nizkomolekularnega lignina in epoksi smole LY564, nastalih pri postopku zamreženja. V tem koraku se tvorijo predvsem ogljikov oksid, ogljikov dioksid in metan. V tretjem koraku (280–550 °C) pa pride do maksimalnega razpada glavne amorfnе polimerne strukture lignina kot tudi lignin-epoksidnih smol. V tem delu se večinoma tvorijo ogljikov oksid, ogljikov dioksid, fenoli, benzaldehidi in drugi razpadni produkti nizkomolekularnega lignina in lignin-epoksidnih smol. Pri nadaljnjem zadrževanju lignina v kisikovi atmosferi (četrti korak) pride do nadaljnje razgradnje amorfnе strukture nizkomolekularnega lignina in lignin-epoksidnih smol, kot tudi do gorenja saj, ki so se tvorile v dušikovi atmosferi [65–67]. Iz prilog 7–9 opazimo, da skupni razpad nizkomolekularnega lignina in lignin-epoksidnih smol presega 100 %, kar bi lahko bila posledica oksidacije fragmentov nizkomolekularnega lignina in lignin-epoksidnih smol pri preklopu na kisikovo atmosfero, ki niso razpadli v dušikovi atmosferi.

Najprej se osredotočimo na nizkomolekularni lignin UPM_F_EtAC in iz njega pripravljene lignin-epoksidne smole (UPM_F_EtAC_ES_30%LY564, UPM_F_EtAC_ES_50%LY564 in UPM_F_EtAC_ES_80%LY564; slika 34). Tukaj opazimo, da se je delež molekul v prvem koraku pri vseh lignin-epoksidnih smolah znižal, kar lahko nakazuje, da so se majhne molekule med procesom zamreženja in funkcionalizacije porabile in so se implementirale v strukturo lignin-epoksidnih smol. Prav tako pa opazimo, da je delež pri vseh lignin-epoksidnih smolah enak, kar lahko

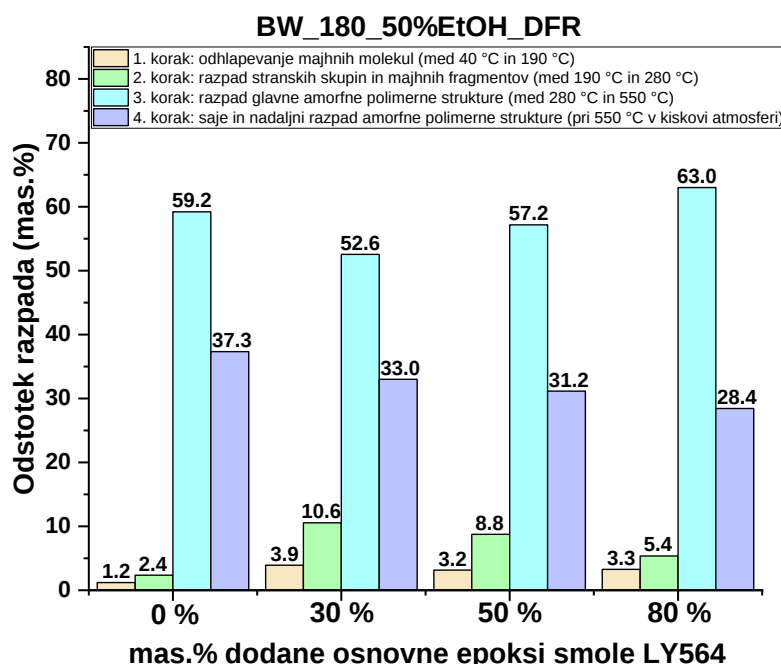
pomeni, da vzorci vsebujejo še kakšne ostanke frakcionacije, funkcionalizacije in vlage. V drugem koraku pa opazimo znižanje deleža razpada pri vzorcih lignin-epoksidnih smol, kar lahko pojasnimo z večjim dodatkom osnovne epoksi smole LY564 in tvorbo kompleksne amorfne strukture lignin-epoksidne smole. Pri tem opazimo, da ima vzorec lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_80%LY564 najnižji delež. V tretjem koraku pa opazimo zviševanje deleža skladno z zviševanjem deleža osnovne epoksi smole LY564, kar lahko pomeni, da se med procesom zamreženja tvori manj gosta struktura zamreženja zaradi višjega deleža dodane epoksi smole LY564, pri čimer se tvori kompleksna amorfna struktura lignin-epoksi smole z več prostega volumna med ligninskimi verigami. Delež saj in ligninskih fragmentov (četrti korak), ki razpadejo v kisikovi atmosferi, se z višanjem dodatka osnovne epoksi smole LY564 znižuje, kar lahko nakazuje, da večji del lignin-epoksidne smole razpade v dušikovi atmosferi kot posledica dodanega večjega deleža osnovne smole LY564, s čimer se tvori manj saj.



Slika 34: Masni odstotki razpadov (iz priloge 7) v temperaturnih korakih nizkomolekularnega lignina (UPM_F_EtAc, označen kot 0 %) in pripravljenih lignin-epoksidnih smol (UPM_F_EtAc_ES_LY564) [65–67]

Pri vzorcih nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_DFR in iz njega pripravljenih lignin-epoksidnih smol (BW_180_50%EtOH_DFR_ES_30%LY564, BW_180_50%EtOH_DFR_ES_50%LY564 in BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564; slika 35) v prvem koraku opazimo zvišanje deleža razpada v primerjavi z vzorcem BW_180_50%EtOH_DFR, kar je lahko posledica funkcionalizacije, dodatka osnovne epoksi smole LY564 in procesa zamreženja, pri katerem se tvorijo manjše molekule med nizkomolekularnim ligninom

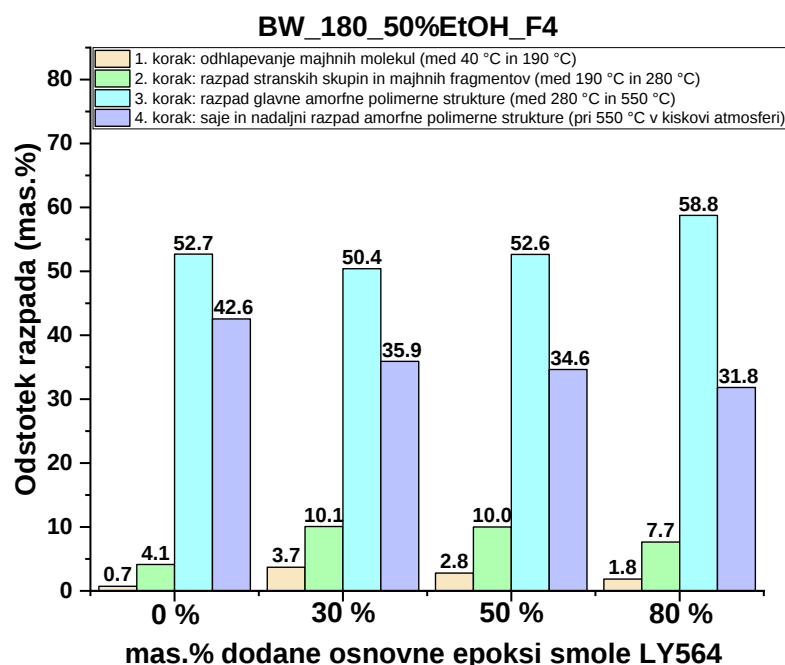
in osnovno epoksi smolo LY564. Podobno opazimo tudi v drugem koraku, pri čemer se z višanjem deleža epoksidne smole LY564 delež znižuje, kar lahko nakazuje na implementacijo teh majhnih fragmentov v kompleksno amorfno strukturo lignin-epoksidne smole. V tretjem koraku pa opazimo, da majhen delež dodane osnovne epoksi smole LY564 (30 mas.% in 50 mas.%) negativno vpliva na delež razpada v tretjem koraku, saj se je delež razpada v primerjavi z vzorcem BW_180_50%EtOH_DFR znižal in je bil višji le pri vzorcu BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564. V četrtem koraku pa opazimo zniževanje deleža razpada kot posledica večjega dodatka osnovne epoksi smole LY564, kot smo to opisali že pri lignin-epoksidnih smolah iz nizkomolekularnega lignina UPM_F_EtAc.



Slika 35: Masni odstotki razpadov (iz priloge 8) v temperaturnih korakih nizkomolekularnega lignina (BW_180_50%EtOH_DFR, označen kot 0 %) in pripravljenih lignin-epoksidnih smol (BW_180_50%EtOH_DFR_ES_LY564) [65–67]

Pri vzorcih nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_F4 in iz njega pripravljenih lignin-epoksidnih smol (BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564, BW_180_50%EtOH_F4_ES_50%LY564 in BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564; slika 36) pa v prvem koraku opazimo enak trend zvišanja deleža razpada, kot smo ga pri vzorcih iz nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_DFR. V tem koraku opazimo, da se delež razpada znižuje z višanjem deleža osnovne epoksi smole LY564, kar lahko pomeni, da se te majhne molekule implementirajo v kompleksno amorfno strukturo lignin-epoksidnih smol med procesom zamreženja. Enako lahko rečemo tudi za drugi korak, kjer opazimo zvišanje, vendar je pri deležih 30 mas.% in 50 mas.% dodane osnovne epoksi smole LY564 delež primerljiv, ki mu nato sledi znižanje pri deležu 80 mas.% dodane osnovne epoksi smole. V tretjem koraku opazimo podobno,

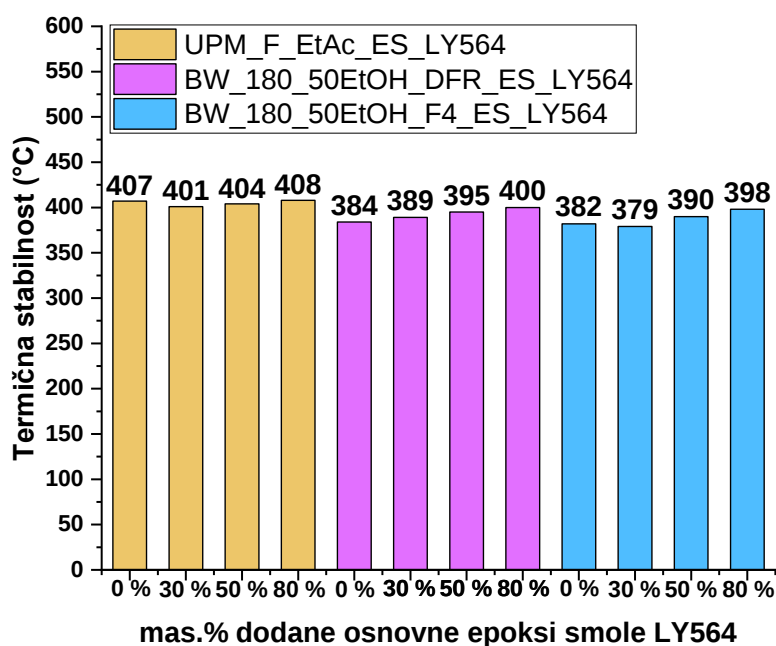
kot smo opazili pri vzorcih iz nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_DFR, kjer se je delež znižal, vendar tukaj dosežemo primerljiv delež razpada že pri deležu 50 mas.% dodane osnovne epoksi smole LY564 z višjim deležem pri 80 mas.% dodane osnovne epoksi smole LY564. Prav tako kot smo že navedli pri vzorcih lignin-epoksidnih smol, pripravljenih iz nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_DFR in UPM_F_EtAC, tudi tukaj opazimo, da se delež razpada v kisikovi atmosferi znižuje, kar bi lahko bila posledica večjega deleža dodane osnovne epoksi smole LY564, s čimer se tvori manj saj v dušikovi atmosferi. Podani vzorci (slika 36) izkazujejo najnižje deleže razpada v tretjem koraku in najvišje deleže razpada v kisikovi atmosferi izmed vseh pripravljenih vzorcev, kar bi lahko bilo povezano s strukturo lignina, ki je odvisen od uporabljenega vira biomase (iglavci in trdi lesi (bukev)) za izolacijo nizkomolekularnega lignina.



Slika 36: Masni odstotki razpadov (iz priloge 9) v temperaturnih korakih nizkomolekularnega lignina (BW_180_50%EtOH_F4, označen kot 0 %) in pripravljenih lignin-epoksidnih smol (BW_180_50%EtOH_F4_ES_LY564) [65–67]

Primerjava temperature maksimalne hitrosti razpada oz. termične stabilnosti, ki se uporablja za določitev termične stabilnosti materialov, nizkomolekularnega lignina UPM_F_EtAC in iz njega pripravljene lignin-epoksidne smole (UPM_F_EtAC_ES_30%LY564, UPM_F_EtAC_ES_50%LY564 in UPM_F_EtAC_ES_80%LY564; slika 37), pokaže, da se z manjšim deležem dodane osnovne epoksi smole LY564 zniža termična stabilnost lignin-epoksidnih smol, ki pa postane primerljiva, ko nizkomolekularnemu ligninu UPM_F_EtAc dodamo 80 mas.% osnovne epoksi smole LY564. Podani vzorci izkazujejo najvišje temperature termične stabilnosti v primerjavi z ostalimi vzorci, kar je lahko posledica uporabljenega vira

biomase (iglavci) in s tem povezana struktura nizkomolekularnega lignina [64]. Termična stabilnost lignin-epoksidnih smol (BW_180_50%EtOH_DFR_ES_30%LY564, BW_180_50%EtOH_DFR_ES_50%LY564 in BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564; slika 37) se je ob dodatku osnovne epoksi smole LY564 zvišala in se z višanjem deleža zvišuje, kar nakazuje, da večji delež pozitivno vpliva na temperaturo termične stabilnosti lignin-epoksidnih smol. Podobno kot pri vzorcih lignin-epoksidnih smol iz nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_DFR temperature termične stabilnosti lignin-epoksidnih smol BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564, BW_180_50%EtOH_F4_ES_50%LY564 in BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564 (slika 37) kažejo enak trend zviševanja. Pri podanih vzorcih pa lahko opazimo, da majhen delež dodane osnovne smole LY564 (30 mas.%) negativno vpliva na temperaturo termične stabilnosti. Pri višjih deležih dodane osnovne epoksi smole (50 mas.% in 80 mas.%) pa ta začne naraščati, kar je lahko posledica zviševanja deleža dodane osnovne epoksi smole LY564. Podani vzorci pa izmed vseh pripravljenih vzorcev izkazujejo najnižje temperature termične stabilnosti, kar bi lahko bilo povezano z virom biomase z določeno definirano specifično strukturo nizkomolekularnega lignina [64].



Slika 37: Termična stabilnost vzorcev pripravljenega nizkomolekularnega lignina (označen kot 0 %) in lignin-epoksidnih smol na podlagi prilog 7–9

5 SKLEP

V magistrskem delu smo pripravili različne nizkomolekularne lignine in jih kasneje uporabili v formulacijah lignin-epoksidnih smol ter izvedli termično in strukturno karakterizacijo le-teh. V tem sklopu smo tako uspešno dokazali koncept biorafinerije z uporabo različnih postopkov obdelave naravnih virov (frakcionacija, depolimerizacija in funkcionalizacija), saj smo na koncu prišli do potencialnega končnega polimernega materiala, pripravljenega iz pretvorbnihih produktov biomase.

S pomočjo analiznih tehnik smo z analizo strukturnih značilnosti in molekulskih mas nizkomolekularnega lignina pokazali, da lahko z različnimi tehnikami, kot so frakcionacija, postopki izolacije/delignifikacije in depolimerizacije, mogoče pripravimo nizkomolekularni lignin z različnimi funkcionalnimi skupinami (hidroksilne in karboksilne skupine) in različnimi molekulskimi masami. Na ta način se je predpostavljena prva hipoteza, ki pravi, da bodo po različnih načinih pripravljeni nizkomolekularni lignini imeli različno molekulsko maso in različne strukturne značilnosti, izkazala kot pravilna.

Potrdili smo tudi našo drugo hipotezo, v kateri smo predpostavili, da bomo na FTIR-spektrih zaznali dodatne karakteristične vrhove kot posledica funkcionalizacije. Pri tem smo opazili karakteristični vrh za estrsko vez.

Termične analize so nam potrdile našo tretjo hipotezo, ki pravi, da bomo opazili spremembo temperature maksimalne hitrosti razpad oz. termične stabilnosti v primerih, ko smo uporabili različne nizkomolekularne lignine. Potrdili smo tudi četrto hipotezo, ki pravi, da bomo na termogramih opazili zamike temperature steklastega prehoda. V splošnem smo ugotovili, da večji kot je delež dodane osnovne epoksi smole LY564, nižja je temperatura steklastega prehoda in višja je termična stabilnost lignin-epoksidnih smol. Podobno opažamo tudi pri vplivu strukture nizkomolekularnega lignina, ki je odvisen od biomase, iz katere je izoliran (iglavci in trdi les (bukev)). Nizkomolekularni lignin, izoliran iz iglavcev, izkazuje najnižje temperature steklastega prehoda in najvišjo termično stabilnost. Ravno obratno pa je pri nizkomolekularnem ligninu, izoliranem iz trdega lesa.

Ob spremljanju vpliva načina priprave nizkomolekularnega lignina na strukturne značilnosti in molekulsko maso ligninov in kasnejšo uporabo le-teh v lignin-epoksidnih smolah lahko rečemo, da imajo načini priprave nizkomolekularnega lignina vpliv na strukturne značilnosti in molekulsko maso končnih nizkomolekularnih ligninov. Na podlagi tega dejstva lahko rečemo, da imajo v nadaljevanju različno pripravljeni nizkomolekularni lignini tudi vpliv na termične lastnosti materialov v lignin-epoksidnih smolah. Če povzamemo, je koncept, predstavljen v magistrskem delu, ustrezen, ponovljiv in učinkovit, ki bi ga bilo v prihodnje mogoče še izboljšati in optimizirati.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] X. Liu, F.P. Bouxin, J. Fan, V.L. Budarin, C. Hu, J.H. Clark, Recent Advances in the Catalytic Depolymerization of Lignin towards Phenolic Chemicals: A Review, *ChemSusChem*. 13 (2020) 4296–4317. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001213>.
- [2] T. Ročnik, B. Likozar, E. Jasiukaitytė-Grojzdek, M. Grilc, Catalytic lignin valorisation by depolymerisation, hydrogenation, demethylation and hydrodeoxygenation: Mechanism, chemical reaction kinetics and transport phenomena, *Chem. Eng. J.* 448 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137309>.
- [3] M. Tišma, A. Bucic-Kojic, M. Planinic, Bio-based products from lignocellulosic waste biomass: A state of the art, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 35 (2021) 139–156. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2021.1931>.
- [4] S. Takkellapati, T. Li, M.A. Gonzalez, An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery, *Clean. Technol. Environ. Policy*. 20 (2018) 1615–1630. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>.
- [5] D. Munick de Albuquerque Fragoso, F.P. Bouxin, J.R.D. Montgomery, N.J. Westwood, S.D. Jackson, Catalytic depolymerisation of isolated lignin to fine chemicals: Depolymerisation of Kraft lignin, *Bioresour. Technol. Rep.* 9 (2020) 100400–100409. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100400>.
- [6] J. Amoah, P. Kahar, C. Ogino, A. Kondo, Bioenergy and Biorefinery: Feedstock, Biotechnological Conversion, and Products, *Biotechnol. J.* 14 (2019) 1800494–1800506. <https://doi.org/10.1002/biot.201800494>.
- [7] B. Podkościelna, M. Gargol, M. Goliszek, T. Klepka, O. Sevastyanova, Degradation and flammability of bioplastics based on PLA and lignin, *Polym. Test.* 111 (2022) 107622–107630. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107622>.
- [8] H.M. Wang, T.Q. Yuan, G.Y. Song, R.C. Sun, Advanced and versatile lignin-derived biodegradable composite film materials toward a sustainable world, *Green Chem.* 23 (2021) 3790–3817. <https://doi.org/10.1039/d1gc00790d>.
- [9] M.H. Hussin, J.N. Appaturi, N.E. Poh, N.H.A. Latif, N. Brosse, I. Ziegler-Devin, H. Vahabi, F.A. Syamani, W. Fatriasari, N.N. Solihat, A. Karimah, A.H. Iswanto, S.H. Sekeri, M.N.M. Ibrahim, A recent advancement on preparation, characterization and application of nanolignin, *Int. J. Biol. Macromol.* 200 (2022) 303–326. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.007>.
- [10] S. Zeng, S. Zhang, X. Liu, H. Zhao, D. Guo, X. Tong, J. Li, Green and Efficient Preparation of Tailed Lignin Nanoparticles and UV Shielding Composite Films, *Nanomaterials*. 12 (2022) 2561–2584. <https://doi.org/10.3390/nano12152561>.

-
- [11] K. Li, J. Prothmann, M. Sandahl, S. Blomberg, C. Turner, C. Hultberg, Investigating lignin-derived monomers and oligomers in low-molecular-weight fractions separated from depolymerized black liquor retentate by membrane filtration, *Molecules*. 26 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules26102887>.
- [12] F.G. Calvo-Flores, J.A. Dobado, Lignin as renewable raw material, *ChemSusChem*. 3 (2010) 1227–1235. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000157>.
- [13] J.J. Liao, N.H. Abd Latif, D. Trache, N. Brosse, M.H. Hussin, Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin, *Int. J. Biol. Macromol.* 162 (2020) 985–1024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.168>.
- [14] J. Rajesh Banu, S. Kavitha, R. Yukesh Kannah, T. Poornima Devi, M. Gunasekaran, S.H. Kim, G. Kumar, A review on biopolymer production via lignin valorization, *Bioresour. Technol.* 290 (2019) 121790–121806. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121790>.
- [15] M. V. Galkin, J.S.M. Samec, Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery, *ChemSusChem*. 9 (2016) 1544–1558. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600237>.
- [16] J. Xu, C. Li, L. Dai, C. Xu, Y. Zhong, F. Yu, C. Si, Biomass Fractionation and Lignin Fractionation towards Lignin Valorization, *ChemSusChem*. 13 (2020) 4284–4295. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001491>.
- [17] A. Avella, M. Ruda, C. Gioia, V. Sessini, T. Roulin, C. Carrick, J. Verendel, G. Lo Re, Lignin valorization in thermoplastic biomaterials: from reactive melt processing to recyclable and biodegradable packaging, *Chem. Eng. J.* 463 (2023) 142245–142259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142245>.
- [18] Y. Jing, L. Dong, Y. Guo, X. Liu, Y. Wang, Chemicals from Lignin: A Review of Catalytic Conversion Involving Hydrogen, *ChemSusChem*. 13 (2020) 4181–4198. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903174>.
- [19] M.Y. Balakshin, E.A. Capanema, I. Sulaeva, P. Schlee, Z. Huang, M. Feng, M. Borghei, O.J. Rojas, A. Potthast, T. Rosenau, New Opportunities in the Valorization of Technical Lignins, *ChemSusChem*. 14 (2021) 1016–1036. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002553>.
- [20] H. Sadeghifar, A. Ragauskas, Perspective on Technical Lignin Fractionation, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 8086–8101. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01348>.
- [21] T. Pang, G. Wang, H. Sun, W. Sui, C. Si, Lignin fractionation: Effective strategy to reduce molecule weight dependent heterogeneity for upgraded lignin valorization, *Ind. Crops Prod.* 165 (2021) 113442–113465. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113442>.

- [22] R.E. Majdar, C. Crestini, H. Lange, Lignin Fractionation in Segmented Continuous Flow, *ChemSusChem*. 13 (2020) 4735–4742. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001138>.
- [23] X. Wei, Y. Liu, Y. Luo, Z. Shen, S. Wang, M. Li, L. Zhang, Effect of organosolv extraction on the structure and antioxidant activity of eucalyptus kraft lignin, *Int. J. Biol. Macromol.* 187 (2021) 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.082>.
- [24] R. Liu, A. Smeds, L. Wang, A. Pranovich, J. Hemming, S. Willför, H. Zhang, C. Xu, Fractionation of Lignin with Decreased Heterogeneity: Based on a Detailed Characteristics Study of Sequentially Extracted Softwood Kraft Lignin, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 13862–13873. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04725>.
- [25] O. Gordobil, R.H. Diaz, J. Sandak, A. Sandak, One-Step Lignin Refining Process: The Influence of the Solvent Nature on the Properties and Quality of Fractions, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 2363–2383. <https://doi.org/10.3390/polym14122363>.
- [26] J.S. Rodrigues, A. de S.M. de Freitas, C.C. Maciel, S.F. Mendes, D. Diment, M. Balakshin, V.R. Botaro, Selection of kraft lignin fractions as a partial substitute for phenol in synthesis of phenolic resins: Structure-property correlation, *Ind. Crops Prod.* 191 (2023) 115948–115961. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115948>.
- [27] A. Tagami, C. Gioia, M. Lauberts, T. Budnyak, R. Moriana, M.E. Lindström, O. Sevastyanova, Solvent fractionation of softwood and hardwood kraft lignins for more efficient uses: Compositional, structural, thermal, antioxidant and adsorption properties, *Ind. Crops Prod.* 129 (2019) 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.067>.
- [28] A. Duval, F. Vilaplana, C. Crestini, M. Lawoko, Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin, *Holzforschung*. 70 (2016) 11–20. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0346>.
- [29] W. Guo, S. Sun, P. Wang, H. Chen, J. Zheng, X. Lin, Y. Qin, X. Qiu, Successive organic solvent fractionation and homogenization of technical lignin for polyurethane foam with high mechanical performance, *Int. J. Biol. Macromol.* 221 (2022) 913–922. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.074>.
- [30] O. Ajao, J. Jeaidi, M. Benali, O.Y. Abdelaziz, C.P. Hultberg, Green solvents-based fractionation process for kraft lignin with controlled dispersity and molecular weight, *Bioresour. Technol.* 291 (2019) 121799–121808. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121799>.
- [31] A.J. Ragauskas, G.T. Beckham, M.J. Biddy, R. Chandra, F. Chen, M.F. Davis, B.H. Davison, R.A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A.K. Naskar, J.N. Saddler, T.J. Tschaplinski, G.A. Tuskan, C.E. Wyman, Lignin valorization:

- Improving lignin processing in the biorefinery, *Science* (1979). 344 (2014) 1–12. <https://doi.org/10.1126/science.1246843>.
- [32] K. Van Aelst, E. Van Sinay, T. Vangeel, E. Cooreman, G. Van Den Bossche, T. Renders, J. Van Aelst, S. Van Den Bosch, B.F. Sels, Reductive catalytic fractionation of pine wood: Elucidating and quantifying the molecular structures in the lignin oil, *Chem. Sci.* 11 (2020) 11498–11508. <https://doi.org/10.1039/d0sc04182c>.
- [33] I. Hita, P.J. Deuss, G. Bonura, F. Frusteri, H.J. Heeres, Biobased chemicals from the catalytic depolymerization of Kraft lignin using supported noble metal-based catalysts, *Fuel Proc. Techn.* 179 (2018) 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.06.018>.
- [34] T. Kaneko, T.H. Thi, D.J. Shi, M. Akashi, Environmentally degradable, high-performance thermoplastics from phenolic phytomonomers, *Nat. Mater.* 5 (2006) 966–970. <https://doi.org/10.1038/nmat1778>.
- [35] S.L. Kristufek, G. Yang, L.A. Link, B.J. Rohde, M.L. Robertson, K.L. Wooley, Synthesis, characterization, and cross-linking strategy of a quercetin-based epoxidized monomer as a naturally-derived replacement for BPA in epoxy resins, *ChemSusChem.* 9 (2016) 2135–2142. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600392>.
- [36] S. Nikafshar, J. Wang, K. Dunne, P. Sangthonganotai, M. Nejad, Choosing the Right Lignin to Fully Replace Bisphenol A in Epoxy Resin Formulation, *ChemSusChem.* 14 (2021) 1184–1195. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002729>.
- [37] X. Lu, X. Gu, A review on lignin-based epoxy resins: Lignin effects on their synthesis and properties, *Int. J. Biol. Macromol.* 229 (2023) 778–790. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2022.12.322>.
- [38] F. Ferdosian, Z. Yuan, M. Anderson, C. (Charles) Xu, Synthesis and characterization of hydrolysis lignin-based epoxy resins, *Ind. Crops Prod.* 91 (2016) 295–301. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.020>.
- [39] C. Gioia, G. Lo Re, M. Lawoko, L. Berglund, Tunable Thermosetting Epoxies Based on Fractionated and Well-Characterized Lignins, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 4054–4061. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b13620>.
- [40] Y. Zhang, H. Pang, D. Wei, J. Li, S. Li, X. Lin, F. Wang, B. Liao, Preparation and characterization of chemical grouting derived from lignin epoxy resin, *Eur. Polym. J.* 118 (2019) 290–305. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.05.003>.
- [41] B. Xue, R. Tang, D. Xue, Y. Guan, Y. Sun, W. Zhao, J. Tan, X. Li, Sustainable alternative for bisphenol A epoxy resin high-performance and recyclable lignin-based epoxy vitrimers, *Ind. Crops Prod.* 168 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113583>.

- [42] J.E.Q. Quinsaat, E. Feghali, D.J. van de Pas, R. Vendamme, K.M. Torr, Preparation of Biobased Nonisocyanate Polyurethane/Epoxy Thermoset Materials Using Depolymerized Native Lignin, *Biomacromolecules*. 23 (2022) 4562–4573. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c00706>.
- [43] L. Charlotte Over, E. Grau, S. Grelier, M.A. R Meier, Synthesis and Characterization of Epoxy Thermosetting Polymers from Glycidylated Organosolv Lignin and Bisphenol A, *Hal.* 218 (2019) 1–18. <https://doi.org/10.1002/macp.201600411i>.
- [44] N.-E. El Mansouri, Q. Yuan, F. Huang, Synthesis and characterization of Kraft lignin-based epoxy resins, *Bioresources*. 6 (2011) 2492–2503.
- [45] T. Malutan, R. Nicu, V.I. Popa, Lignin modification by epoxidation, *Bioresources*. 3 (2008) 1371–1376.
- [46] C. Sasaki, M. Wanaka, H. Takagi, S. Tamura, C. Asada, Y. Nakamura, Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin, *Ind. Crops Prod.* 43 (2013) 757–761. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.018>.
- [47] C. Asada, S. Basnet, M. Otsuka, C. Sasaki, Y. Nakamura, Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials, *Int. J. Biol. Macromol.* 74 (2015) 413–419. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2014.12.039>.
- [48] C. Scarica, R. Suriano, M. Levi, S. Turri, G. Griffini, Lignin Functionalized with Succinic Anhydride as Building Block for Biobased Thermosetting Polyester Coatings, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 3392–3401. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03583>.
- [49] B. Xiao, X.F. Sun, R.C. Sun, The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems, *Polym. Degrad. Stab.* 71 (2001) 223–231. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00133-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00133-6).
- [50] G. Liu, C. Jin, S. Huo, Z. Kong, F. Chu, Preparation and properties of novel bio-based epoxy resin thermosets from lignin oligomers and cardanol, *Int. J. Biol. Macromol.* 193 (2021) 1400–1408. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.203>.
- [51] X. Zhen, H. Li, Z. Xu, Q. Wang, J. Xu, S. Zhu, Z. Wang, Z. Yuan, Demethylation, phenolation, and depolymerization of lignin for the synthesis of lignin-based epoxy resin via a one-pot strategy, *Ind. Crops Prod.* 173 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114135>.
- [52] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J.P. Pascault, Biobased thermosetting epoxy: Present and future, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1082–1115. <https://doi.org/10.1021/cr3001274>.
- [53] Y. Chen, N.M. Stark, Z. Cai, C.R. Frihart, L.F. Lorenz, R.E. Ibach, Chemical Modification of Kraft Lignin: Effect on Chemical and Thermal Properties, *Bioresources*. 9 (2014) 5488–5500.

- [54] J. Keeler, NMR and energy levels, in: J. Keeler (Ed.), *Understanding NMR Spectroscopy*, first ed., Wiley, Hoboken, 2002, pp. 1–19.
- [55] M. Sadao, B.G. Howard, Introduction, in: M. Sadao, B.G. Howard (Eds.), *Size Exclusion Chromatography*, first ed., Springer, Berlin, 1999, pp. 1–11.
- [56] V. Altstädt, M. Bauer, C. Bierögel, G. Busse, K. Friderich, H. Höninger, T. Lüpke, B. Michel, H.J. Radusch, F. Ramsteiner, A. Schönhals, J. Trempler, *Infrared Spectroscopy*, in: S. Seidler, W. Grellmann (Eds.), *Polymer Testing*, second ed., Carl Hanser Verlag, München, 2013, pp. 330–332.
- [57] V. Altstädt, M. Bauer, C. Bierögel, G. Busse, K. Friderich, H. Höninger, T. Lüpke, B. Michel, H.J. Radusch, F. Ramsteiner, A. Schönhals, J. Trempler, *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, in: S. Seidler, W. Grellmann (Eds.), *Polymer Testing*, second ed., Carl Hanser Verlag, München, 2013, pp. 291–296.
- [58] V. Altstädt, M. Bauer, C. Bierögel, G. Busse, K. Friderich, H. Höninger, T. Lüpke, B. Michel, H.J. Radusch, F. Ramsteiner, A. Schönhals, J. Trempler, *Thermogravimetric Analysis (TGA)*, in: S. Seidler, W. Grellmann (Eds.), *Polymer Testing*, second ed., Carl Hanser Verlag, München, 2013, pp. 296–298.
- [59] J. Zhao, W. Xiuwen, J. Hu, Q. Liu, D. Shen, R. Xiao, Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Polym. Degrad. Stab.* 108 (2014) 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006>.
- [60] C.G. Boeriu, D. Bravo, R.J.A. Gosselink, J.E.G. Van Dam, Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, *Ind. Crops Prod.* 20 (2004) 205–218. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>.
- [61] M. Yáñez-S, B. Matsuhira, C. Nuñez, S. Pan, C.A. Hubbell, P. Sannigrahi, A.J. Ragauskas, Physicochemical characterization of ethanol organosolv lignin (EOL) from *Eucalyptus globulus*: Effect of extraction conditions on the molecular structure, *Polym. Degrad. Stab.* 110 (2014) 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.026>.
- [62] N.M. Stark, D.J. Yelle, U.P. Agarwal, Techniques for Characterizing Lignin, in: Omar Faruk, Mohini Sain (Eds.), *Lignin in Polymer Composites*, Elsevier, Oxford, 2016, pp. 49–66.
- [63] Polymer Innovation Blog, Practical Tips for Curing Thermosets Part Four: What is the Cause of the Enthalpy Relaxation Peak on the DSC Curve and What Does it Mean?. <https://polymerinnovationblog.com/practical-tips-curing-thermosets-part-four-cause-enthalpy-relaxation-peak-dsc-curve-mean/> 2016 (accessed 1 July 2023).
- [64] M.J. Suota, T.A. da Silva, S.F. Zawadzki, G.L. Sassaki, F.A. Hansel, M. Paleologou, L.P. Ramos, Chemical and structural characterization of hardwood

- and softwood LignoForce™ lignins, *Ind. Crops Prod.* 173 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114138>.
- [65] T.A. Amit, R. Roy, D.E. Raynie, Thermal and Structural Characterization of Two Commercially Available Technical Lignins for High-value Applications, *Curr. Res. in Green and Sust. Chem.* 4 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100106>.
- [66] M.N. Mohamad Ibrahim, N. Zakaria, C.S. Sipaut, O. Sulaiman, R. Hashim, Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.018>.
- [67] Y. Zhao, N. Yan, M.W. Feng, Thermal degradation characteristics of phenol-formaldehyde resins derived from beetle infested pine barks, *Thermochim. Acta.* 555 (2013) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.12.002>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Koncept biorafinerije [6]	1
Slika 2: Shema lignina, celuloze in hemiceluloze v lignocelulozni biomasi [3]	5
Slika 3: Medenotne povezave v ligninu [9]	5
Slika 4: Frakcionacija z mešanico organskega topila in protitopila [21]	12
Slika 5: Zaporedno/sekvenčno frakcioniranje z organskimi topili [21]	13
Slika 6: Shema reduktivne katalitske depolimerizacije [33]	16
Slika 7: Borreegaardijeva sinteza vanilina [12]	20
Slika 8: Demetilacija/oksidacija za pretvorbo lignina v DMS in nadalje v DMSO [12]	21
Slika 9: Tradicionalna sinteza prepolimera epoksidnih smol [12]	22
Slika 10: Sintaza lignin-epoksidnih smol (glicidacija) [12]	25
Slika 11: Funkcionalizacija lignina z jantarnim anhidridom [48]	25
Slika 12: Shema frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina	27
Slika 13: Shematski prikaz organosolv izolacije/delignifikacije in frakcionacije	28
Slika 14: 1,5 L reaktor Parr 4843	28
Slika 15: 0,5 L Reaktor Parr 4848	29
Slika 16: Carousel 6 Plus Reaction Station	30
Slika 17: Shematski potek funkcionalizacije lignina z jantarnim anhidridom	31
Slika 18: Silikonski kalup za pripravo epruвет, skladnih s standardom ISO 527-2-1BB	32
Slika 19: Shematski prikaz zamreženja lignin-epoksidnih smol	33
Slika 20: Zamrežen vzorec lignin-epoksidne smole	34
Slika 21: NMR-spektrometer Bruker Avance NEO 600 MHz	35
Slika 22: Sistem za velikostno izključitveno kromatografijo Thermo Scientific Ultimate 3000	36
Slika 23: FTIR-spektrometer Spectrum Two	37
Slika 24: Mettler Toledo DSC 2	38
Slika 25: Mettler Toledo TGA/DSC 3+	39
Slika 26: ³¹ P NMR vzorcev frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina	41
Slika 27: ³¹ P NMR vzorcev frakcioniranja organosolv lignina	42
Slika 28: SEC kromatografi frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina porazdelitve molekulskih mas	43
Slika 29: SEC-kromatografi frakcioniranega in depolimeriziranega organosolv lignina	44
Slika 30: FTIR-spekter vzorca EtAc-frakcije UPM kraft BioPiva™ 395 lignina (UPM_F_EtAc) in funkcionaliziranega UPM kraft BioPiva™ 395 lignina (UPM_F_EtAc_ES)	46
Slika 31: FTIR-spekter vzorca depolimerizirane mešanice organosolv frakcij (BW_180_50%EtOH_DFR) in funkcionalizirane depolimerizirane mešanice organosolv frakcij (BW_180_50%EtOH_DFR_ES)	47
Slika 32: FTIR-spekter vzorca frakcije 4 iz frakcionacije organosolv lignina (BW_180_50%EtOH_F4) in funkcionalizirane frakcije 4 iz frakcionacije organosolv lignina (BW_180_50%EtOH_F4_ES)	47

Slika 33: ^{31}P NMR rezultati funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninov	48
Slika 34: Masni odstotki razpadov (iz priloge 7) v temperaturnih korakih nizkomolekularnega lignina (UPM_F_EtAc, označen kot 0 %) in pripravljenih lignin-epoksidnih smol (UPM_F_EtAc_ES_LY564) [65–67]	51
Slika 35: Masni odstotki razpadov (iz priloge 8) v temperaturnih korakih nizkomolekularnega lignina (BW_180_50%EtOH_DFR, označen kot 0 %) in pripravljenih lignin-epoksidnih smol (BW_180_50%EtOH_DFR_ES_LY564) [65–67]	52
Slika 36: Masni odstotki razpadov (iz priloge 9) v temperaturnih korakih nizkomolekularnega lignina (BW_180_50%EtOH_F4, označen kot 0 %) in pripravljenih lignin-epoksidnih smol (BW_180_50%EtOH_F4_ES_LY564) [65–67]	53
Slika 37: Termična stabilnost vzorcev pripravljenega nizkomolekularnega lignina (označen kot 0 %) in lignin-epoksidnih smol na podlagi prilog 7–9	54
Slika 38: FTIR-spekter vzorca UPM_F_EtAc	72
Slika 39: FTIR-spekter vzorca UPM_F_EtAc_ES	72
Slika 40: FTIR-spekter vzorca BW_180_50%EtOH_F4	73
Slika 41: FTIR-spekter vzorca BW_180_50%EtOH_F4_ES	73
Slika 42: FTIR-spekter vzorca BW_180_50%EtOH_DFR	74
Slika 43: FTIR-spekter vzorca BW_180_50%EtOH_DFR_ES	74
Slika 44: DSC-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_80%LY564	75
Slika 45: DSC-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_50%LY564	75
Slika 46: DSC-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_30%LY564	76
Slika 47: DSC-termogram lignin epoksidne smole BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564	76
Slika 48: DSC-termogram lignin-epoksidne smole BW_180_50%EtOH_DFR_ES_50%LY564	77
Slika 49: DSC-termogram lignin-epoksidne smole BW_180_50%EtOH_DFR_ES_30%LY564	77
Slika 50: DSC-termogram lignin-epoksidne smole BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564	78
Slika 51: DSC-termogram lignin epoksidne smole BW_180_50%EtOH_F4_ES_50%LY564	78
Slika 52: DSC-termogram lignin epoksidne smole BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564	79
Slika 53: TGA-termogram nizkomolekularnega lignina UPM_F_EtAc	79
Slika 54: TGA-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_80%LY564	80
Slika 55: TGA-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_50%LY564	80
Slika 56: TGA-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_30%LY564	81
Slika 57: TGA-termogram nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_DFR	81
Slika 58: TGA-termogram lignin-epoksidne smole BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564	82
Slika 59: TGA-termogram lignin-epoksidne smole BW_180_50%EtOH_DFR_ES_50%LY564	82

Slika 60:	TGA-termogram	lignin-epoksidne	smole
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_30%LY564			83
Slika 61:	TGA-termogram nizkomolekularnega lignina	BW_180_50%EtOH_F4	83
Slika 62:	TGA-termogram	lignin-epoksidne	smole
BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564			84
Slika 63:	TGA-termogram	lignin-epoksidne	smole
BW_180_50%EtOH_F4_ES_50%LY564			84
Slika 64:	TGA-termogram	lignin-epoksidne	smole
BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564			85

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Seznam pripravljenih funkcionaliziranih nizkomolekularnih ligninov	30
Tabela 2: Poimenovanje zamreženih lignin-epoksidnih smol.....	32
Tabela 3: Molekulske mase in disperznost frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina	43
Tabela 4: Molekulske mase in disperznost frakcioniranega in depolimeriziranega organosolv lignina	44
Tabela 5: Rezultati DSC-analize iz prilog 4–6.....	50

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

% - odstotek
 M - molarnost
 N_2 - dušik
 O_2 - kisik
 Ni - nikelj
 Ru - rutenij
 Rh - rodij
 Pt - platine
 Pd - paladij
 CO_2 - ogljikov dioksid
 KOH - kalijev hidroksid
 $NaOH$ - natrijev hidroksid
 H_2SO_4 - žveplova kislina
 $^{\circ}C$ - stopinja Celzija
 MHz - megaherc
 δ_D - prispevek disperzijskih sil ($MPa^{1/2}$)
 δ_P - prispevek polarnih interakcij ($MPa^{1/2}$)
 δ_H - prispevek vodikovih vezi ($MPa^{1/2}$)
 δ - Hildebrandov parameter topnosti ($MPa^{1/2}$)
 E - energija izhlapevanja topila (J)
 V_m - molarni volumen (m^3)
 δ^2 - Hansonov topnostni parameter ($MPa^{1/2}$)
 δ_D^2 - prispevek disperzijskih sil ($MPa^{1/2}$)
 δ_P^2 - prispevek polarnih interakcij ($MPa^{1/2}$)
 δ_H^2 - prispevek vodikovih vezi ($MPa^{1/2}$)
 R_a - razdalja HSP med dvema molekulama ($MPa^{1/2}$)
 δ_{D1} - prispevek disperzijskih sil 1 ($MPa^{1/2}$)
 δ_{D2} - prispevek disperzijskih sil 2 ($MPa^{1/2}$)
 δ_{P1} - prispevek polarnih interakcij 1 ($MPa^{1/2}$)
 δ_{P2} - prispevek polarnih interakcij 2 ($MPa^{1/2}$)
 δ_{H1} - prispevek vodikovih vezi 1 ($MPa^{1/2}$)
 δ_{H2} - prispevek vodikovih vezi 2 ($MPa^{1/2}$)
 R_a - razdalja HSP med dvema molekulama ($MPa^{1/2}$)
 R_0 - prostorska sfera topila, ki raztoplja topljenec ($MPa^{1/2}$)
 μ - mikro
 T_g - temperatura steklastega prehoda ($^{\circ}C$)
 T_{g1} - temperatura steklastega prehoda v prvem segrevanju ($^{\circ}C$)
 T_{g2} - temperatura steklastega prehoda v drugem segrevanju ($^{\circ}C$)
 T_d - temperatura pri maksimalni hitrosti razpada oz. termična stabilnost ($^{\circ}C$)
 ΔC_{p1} - sprememba specifične toplotne kapacitete v prvem segrevanju ($J/g \cdot ^{\circ}C$)
 ΔC_{p2} - sprememba specifične toplotne kapacitete v drugem segrevanju ($J/g \cdot ^{\circ}C$)

M_w - utežno povprečje molekulskih mas

M_n - številčno povprečje molekulskih mas

$\bar{D}$ - disperznost

V_h - hidrodinamski volumen

V_e - elucijski volumen

cm^{-1} - recipročni centimetri

I - spinsko kvantno število

mas.% - masni odstotek

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

LB - lignocelulozna biomasa
C–C - vez ogljik–ogljik
C–O - etrska vez
 β –O–4 - etrska vez
 α –O–4 - etrska vez
4–O–5 - etrska vez
 α –O– γ - etrska vez
fenol–O–C - etrska vez (β –O–4)
C–H - vez ogljik–vodik
C=O - karbonilna vez
C–C–O - vez ogljik–ogljik–kisik
HSP - Hansenov topnostni parameter (angl. Hansen solubility parameter)
DMAc - *N,N'*-dimetilacetamid
DMF - *N,N'*-dimetilformamid
DMSO - dimetil sulfoksid
RED - relativna energijska razlika (angl. relative energy density, MPa^{1/2})
F1 - frakcija 1
Fn - frakcija n-tega reda
HDO - hidroksideoksigenacija (angl. hydroxydeoxygenation)
Ni-Mo/Al₂O₃ - nikelj-molibden na aluminijevem oksidu kot nosilcu
Co-Mo/Al₂O₃ - kobalt-molibden na aluminijevem oksidu kot nosilcu
Ru/Al₂O₃ - rutenij na aluminijevem oksidu kot nosilcu
FFS - fenol-formaldehidne smole
PEG - polietilen glikol (angl. polyethylene glycol)
PPG - polipropilen glikol (angl. polypropylene glycol)
MDI - metilen difenil izocianat (angl. methylene diphenyl diisocyanate)
PP - polipropilen (angl. polypropylene)
PE - polietilen (angl. polyethylene)
HDPE - polietilen visoke gostote (angl. high density polyethylene)
LDPE - polietilen nizke gostote (angl. low density polyethylene)
PLA - polimlečna kislina (angl. polylactic acid)
DMS - dimetil sulfid (angl. dimethyl sulfide)
PAN - poliakrilonitril (angl. polyacrylonitrile)
DGEBA - diglicidil eter bisfenola A (angl. bisphenol A diglycidyl ether)
BPA - bisfenol A (angl. bisphenol A)
S - siringilna fenolpropanoidna enota
G - gvajacilna fenolpropanoidna enota
H - *p*-hidroksifenil fenolpropanoidna enota
DDM - 4,4'-diaminodifenilmetan
DETA - dietilenetriamin
EtAc - etil acetat
EtOH - etanol

THF - tetrahidrofuran

1-MI - 1-metilimidazol

UVD - ultravijolični detektor (angl. ultraviolet detector)

RI - refraktometer (angl. refractive index detector)

NMR - jedrska magnetna resonanca (angl. Nuclear magnetic resonance)

³¹P NMR - fosforna jedrska magnetna resonanca

¹H NMR - protonska jedrska magnetna resonanca

¹³C NMR - karbonska jedrska magnetna resonanca

Ni/C - nikelj na ogljiku kot nosilcu

SEC - velikostna izključitvena kromatografija (angl. size exclusion chromatography)

UV - ultravijolični

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

ATR-FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo z oslavljenim popolnim odbojem (angl. Attenuated Total Reflection Fourier transform infrared spectroscopy)

ISO - Mednarodna organizacija za standardizacijo (angl. International standard organization)

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

TGA - termogravimetrična analiza (angl. thermogravimetric analysis)

OH - hidroksilne skupine

UPM_L - začetni UPM BioPiva™ 395 kraft lignin

UPM_F_EtAc_2h - frakcija kraft lignina UPM BioPiva™ 395 z mešanjem dve uri

UPM_F_EtAc_15min - frakcija kraft lignina UPM BioPiva™ 395 v ultrazvočni kopeli 15 minut

UPM_F_EtAc_30min - frakcija kraft lignina UPM BioPiva™ 395 v ultrazvočni kopeli 30 minut

UPM_F_EtAc - frakcija kraft lignina UPM BioPiva™ 395, uporabljena za pripravo funkcionaliziranega nizkomolekularnega lignina

UPM_F_EtAc_ES - funkcionalizirana frakcija iz frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina

UPM_F_EtAc_ES_30%LY564 - lignin-epoksidna smola iz EtAc-frakcije iz frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina s 30 mas.% dodane osnovne epoksi smole ARALDITE® LY 564

UPM_F_EtAc_ES_50%LY564 - lignin-epoksidna smola iz EtAc-frakcije iz frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina s 50 mas.% dodane osnovne epoksi smole ARALDITE® LY 564

UPM_F_EtAc_ES_80%LY564 - lignin-epoksidna smola iz EtAc-frakcije iz frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina z 80 mas.% dodane osnovne epoksi smole ARALDITE® LY 564

BW_180_50%EtOH_F1 - frakcija 1 iz frakcioniranja organosolv lignina pri 180 °C

BW_180_50%EtOH_F2 - frakcija 2 iz frakcioniranja organosolv lignina pri 180 °C

BW_180_50%EtOH_F3 - frakcija 3 iz frakcioniranja organosolv lignina pri 180 °C

BW_180_50%EtOH_F4 - frakcija 4 iz frakcioniranja organosolv lignina pri 180 °C

BW_180_50%EtOH_FR - mešanica organosolv frakcij od 1 do 3

BW_180_50%EtOH_DFR - depolimerizirana mešanica organosolv frakcij od 1 do 3

BW_180_50%EtOH_F4_ES - funkcionalizirana frakcija 4 iz frakcioniranja organosolv lignina

BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564 - lignin-epoksidna smola iz frakcije 4 iz frakcioniranja organosolv lignina s 30 mas.% dodane osnovne epoksi smole ARALDITE® LY 564

BW_180_50%EtOH_F4_ES_50%LY564 - lignin-epoksidna smola iz frakcije 4 iz frakcioniranja organosolv lignina s 50 mas.% dodane osnovne epoksi smole ARALDITE® LY 564

BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564 - lignin-epoksidna smola iz frakcije 4 iz frakcioniranja organosolv lignina z 80 mas.% dodane osnovne epoksi smole ARALDITE® LY 564

BW_180_50%EtOH_DFR_ES - funkcionalizirana depolimerizirana mešanica frakcij od 1 do 3

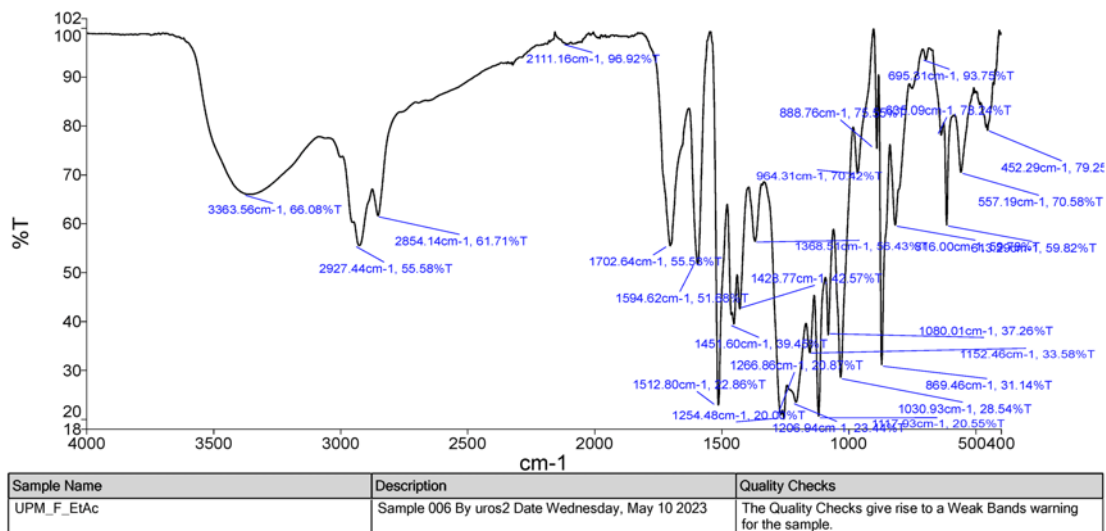
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_30%LY564 - lignin-epoksidna smola iz depolimerizirane mešanice frakcij iz frakcioniranja organosolv lignina s 30 mas.% dodane osnovne epoksi smole ARALDITE® LY 564

BW_180_50%EtOH_DFR_ES_50%LY564 - lignin-epoksidna smola iz depolimerizirane mešanice frakcij iz frakcioniranja organosolv lignina s 50 mas.% dodane osnovne epoksi smole ARALDITE® LY 564

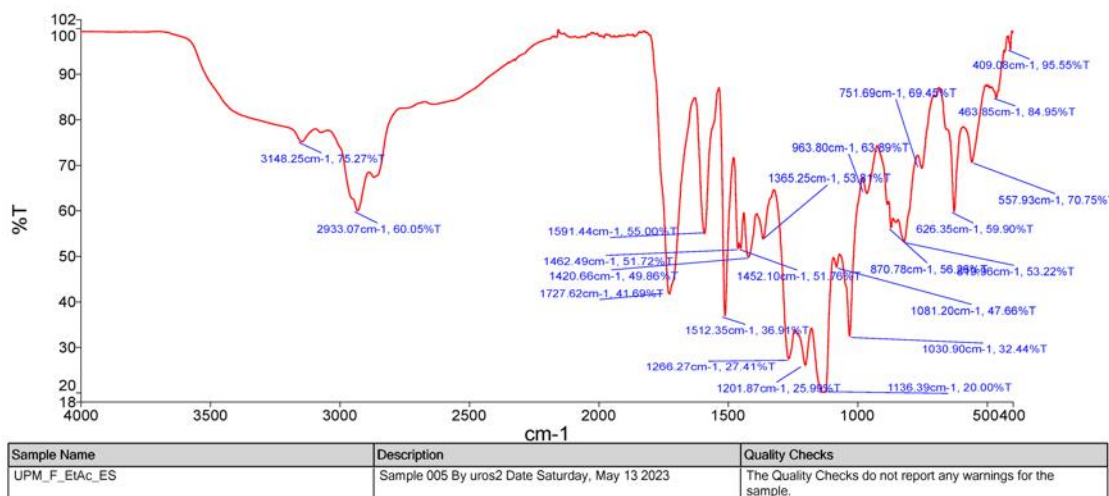
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564 - lignin-epoksidna smola iz depolimerizirane mešanice frakcij iz frakcioniranja organosolv lignina z 80 mas.% dodane osnovne epoksi smole ARALDITE® LY 564

PRILOGE

Priloga 1: FTIR-spektri frakcioniranja UPM BioPiva™ 395 kraft lignina

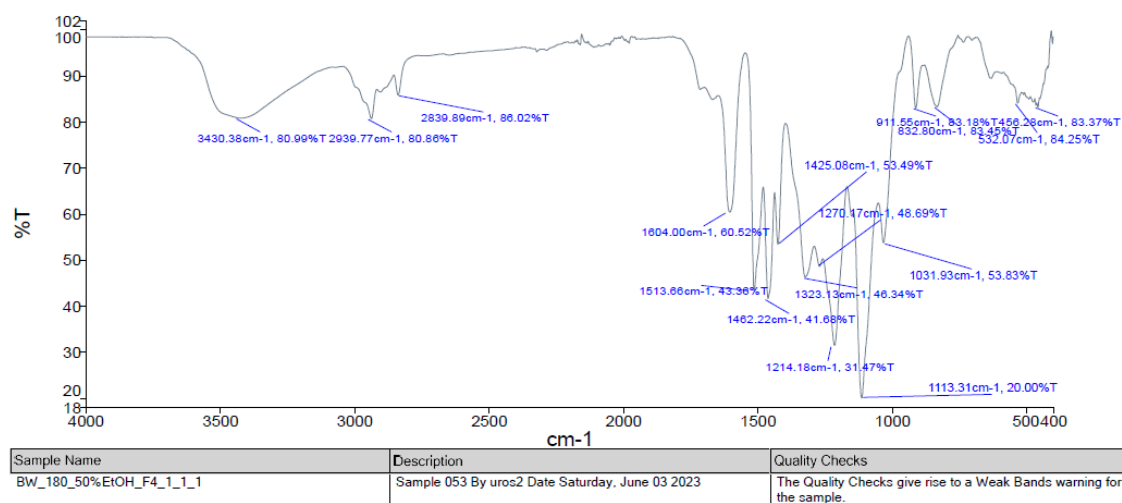


Slika 38: FTIR-spekter vzorca UPM_F_EtAc

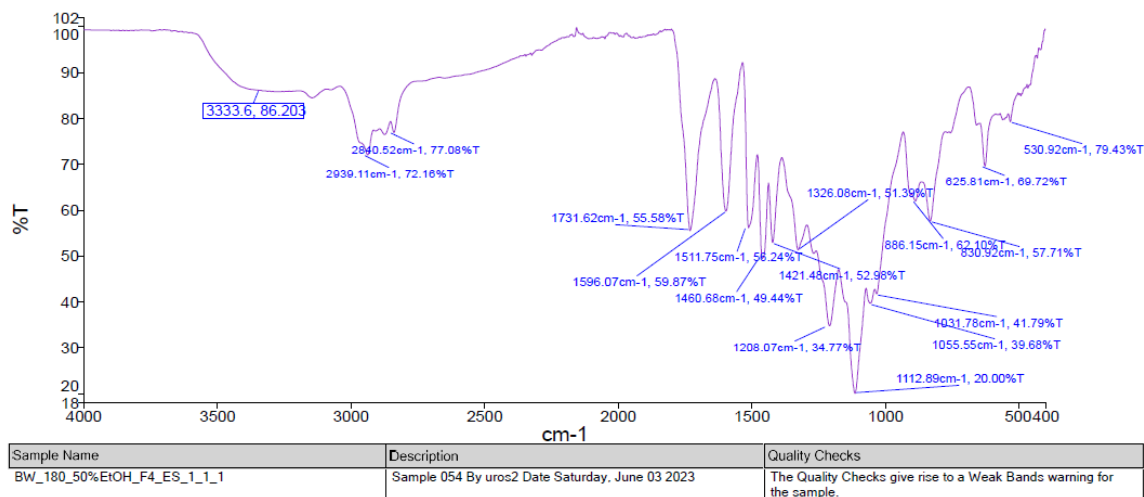


Slika 39: FTIR-spekter vzorca UPM_F_EtAc_ES

Priloga 2: FTIR-spektri frakcioniranja Organosolv lignina BW_180_50%EtOH

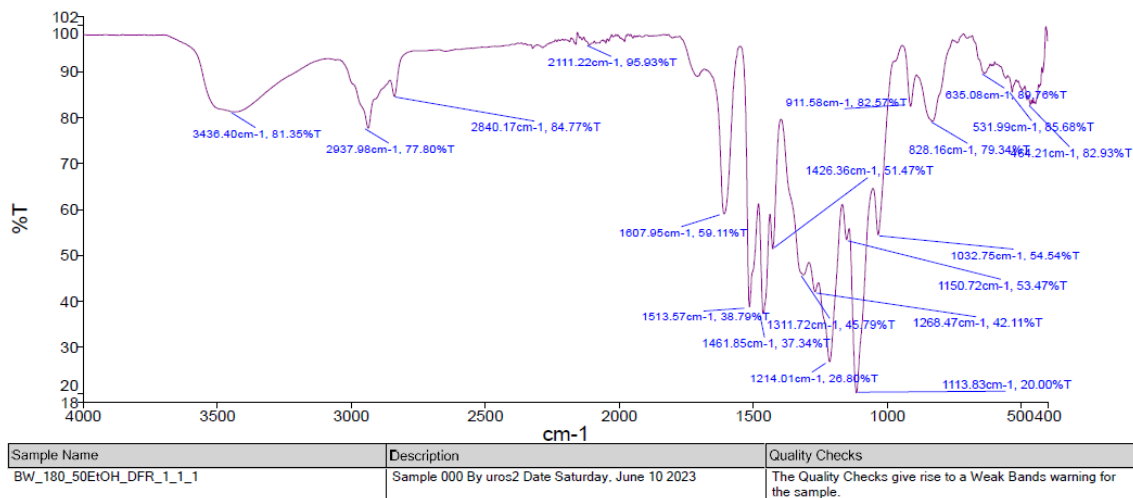


Slika 40: FTIR-spekter vzorca BW_180_50%EtOH_F4

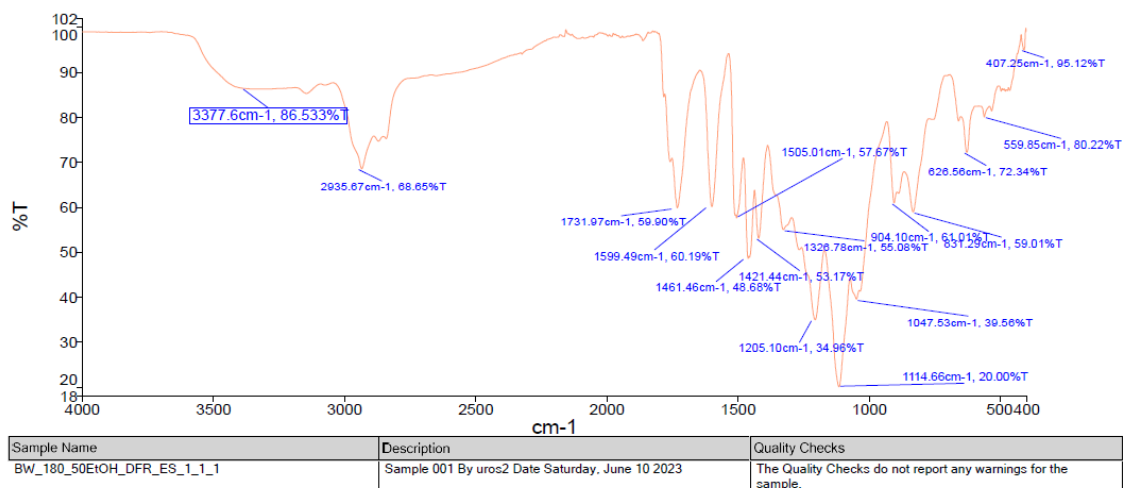


Slika 41: FTIR-spekter vzorca BW_180_50%EtOH_F4_ES

Priloga 3: FTIR-spektri depolimeriziranja mešanice frakcij Organosolv lignina BW_180_50%EtOH_D

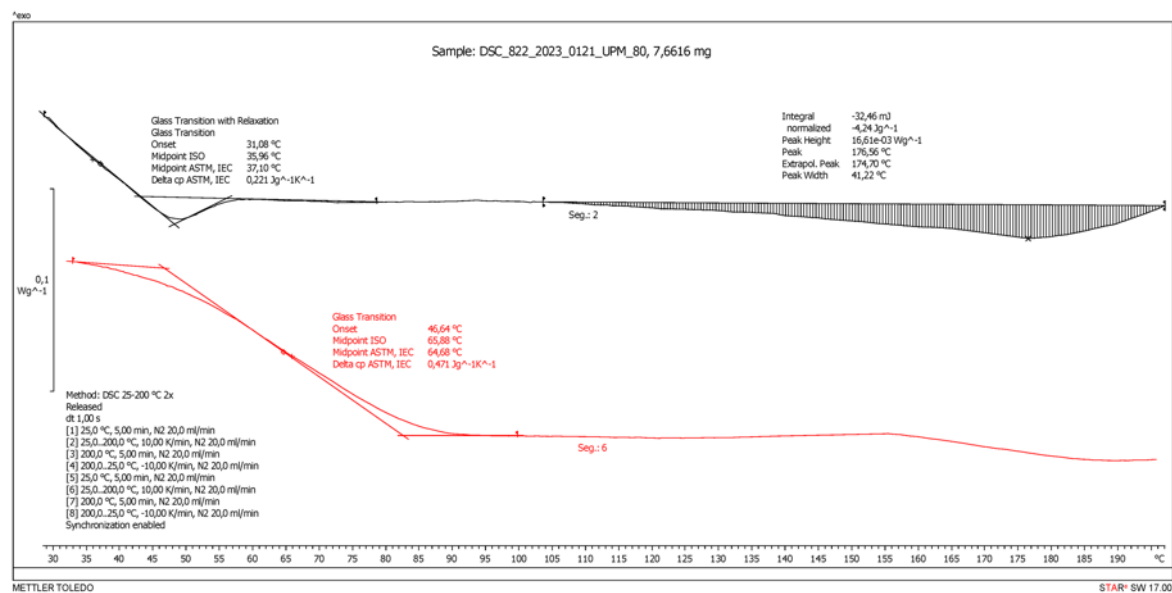


Slika 42: FTIR-spekter vzorca BW_180_50%EtOH_DFR

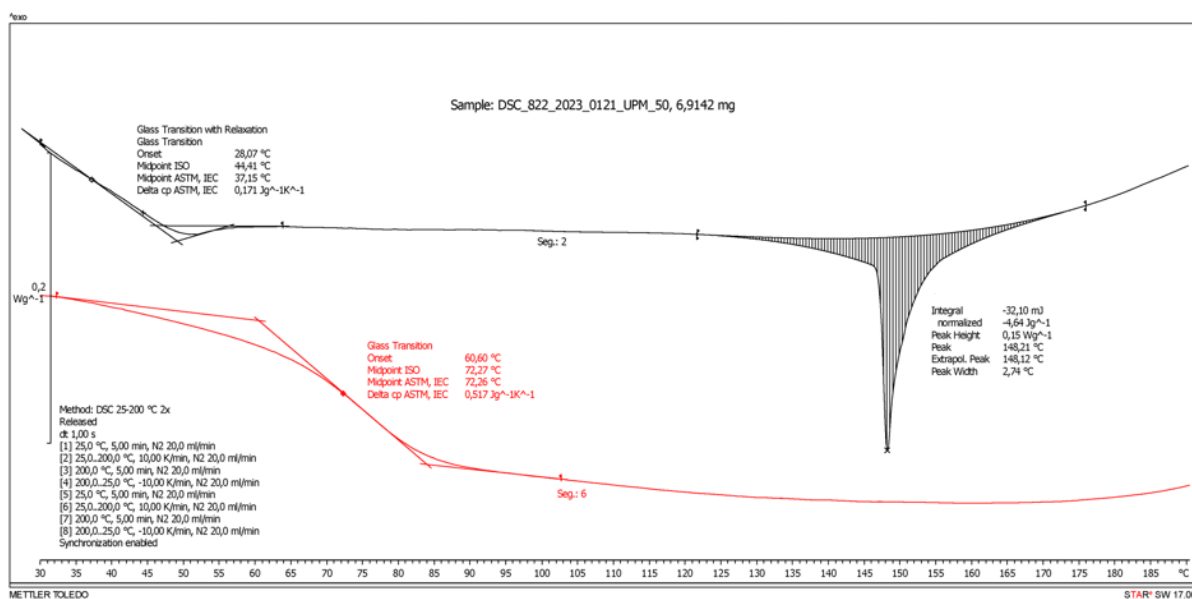


Slika 43: FTIR-spekter vzorca BW_180_50%EtOH_DFR_ES

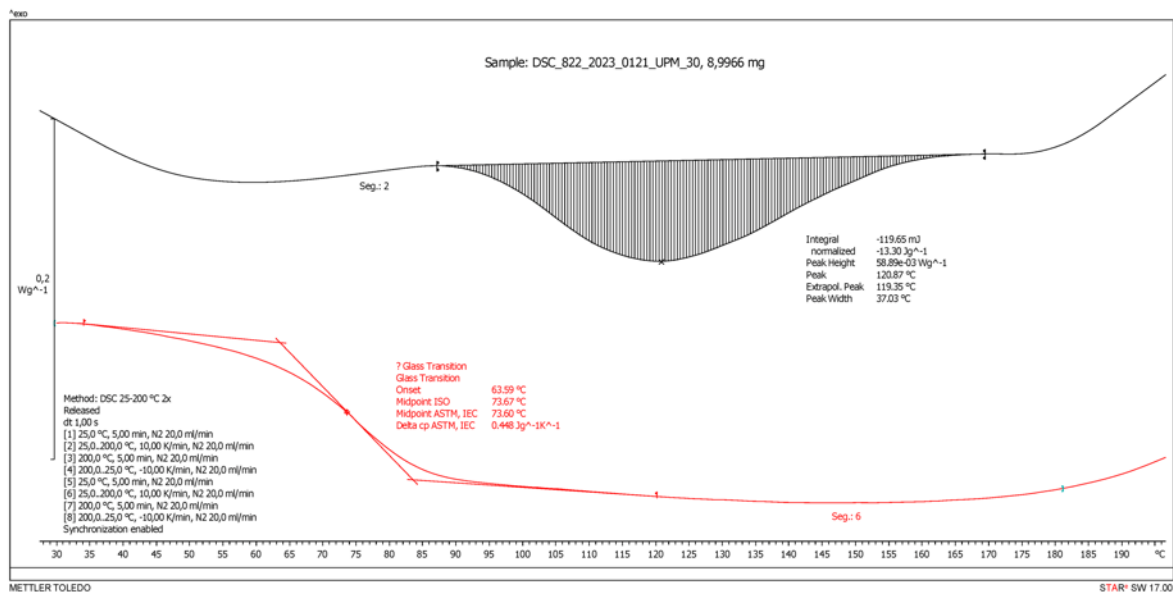
Priloga 4: DSC-termogrami lignin-epoksidnih smol iz frakcije UPM_F_EtAc kraft lignina



Slika 44: DSC-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_80%LY564

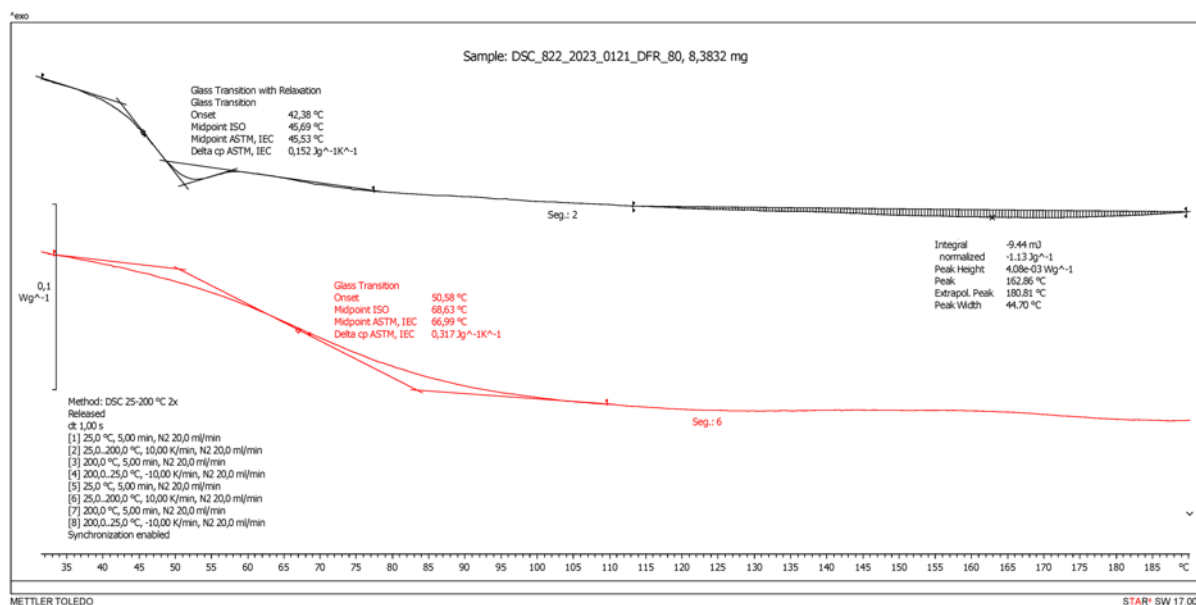


Slika 45: DSC-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_50%LY564

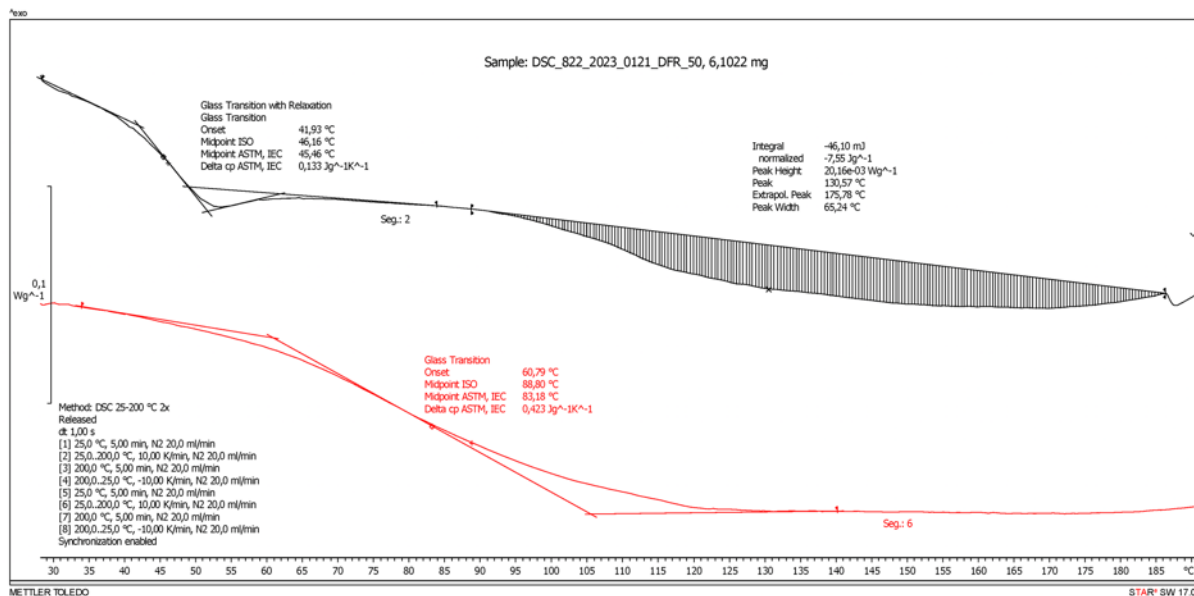


Slika 46: DSC-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_30%LY564

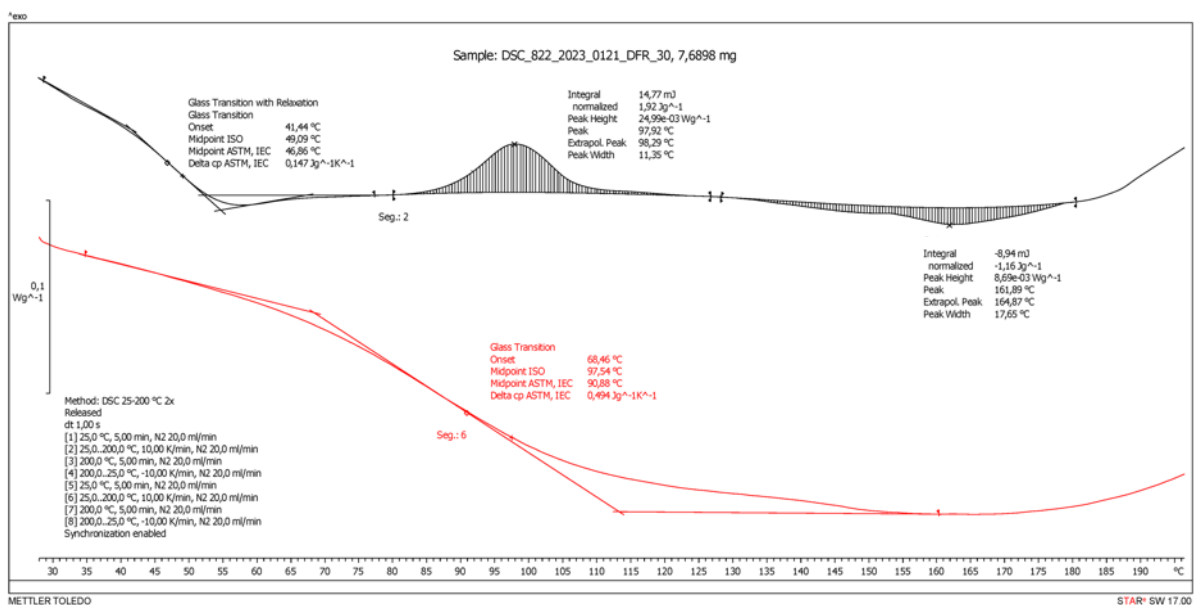
Priloga 5: DSC-termogrami lignin-epoksidnih smol iz depolimerizirane mešanice frakcij Organosolv lignina BW_180_50%EtOH_DFR



Slika 47: DSC-termogram lignin epoksidne smole BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564

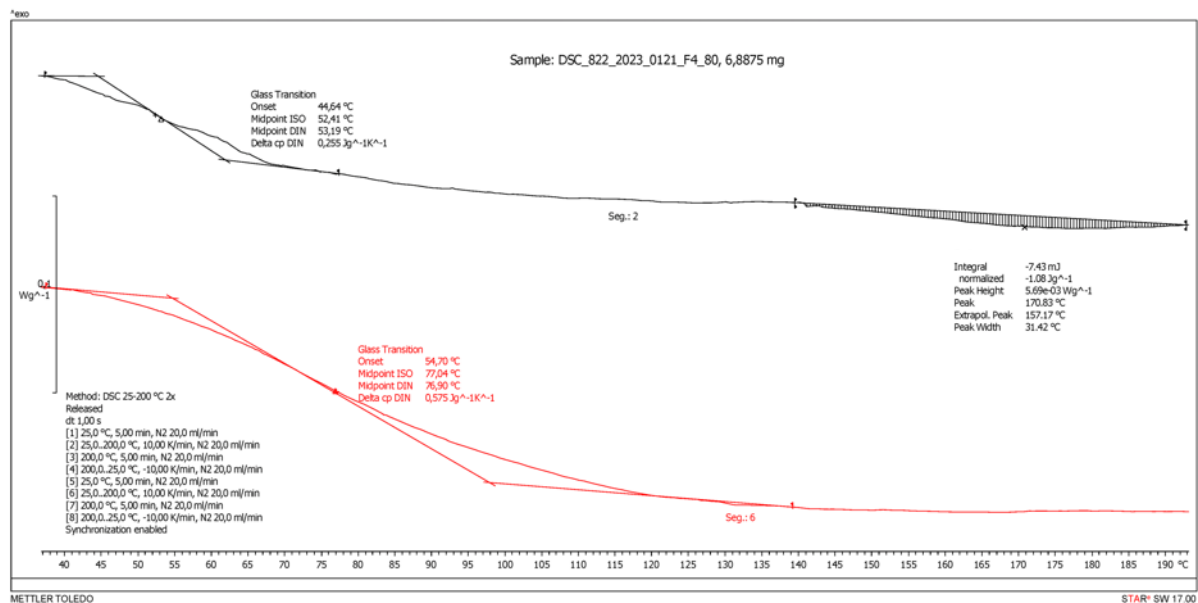


Slika 48: DSC-termogram lignin-epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_50%LY564

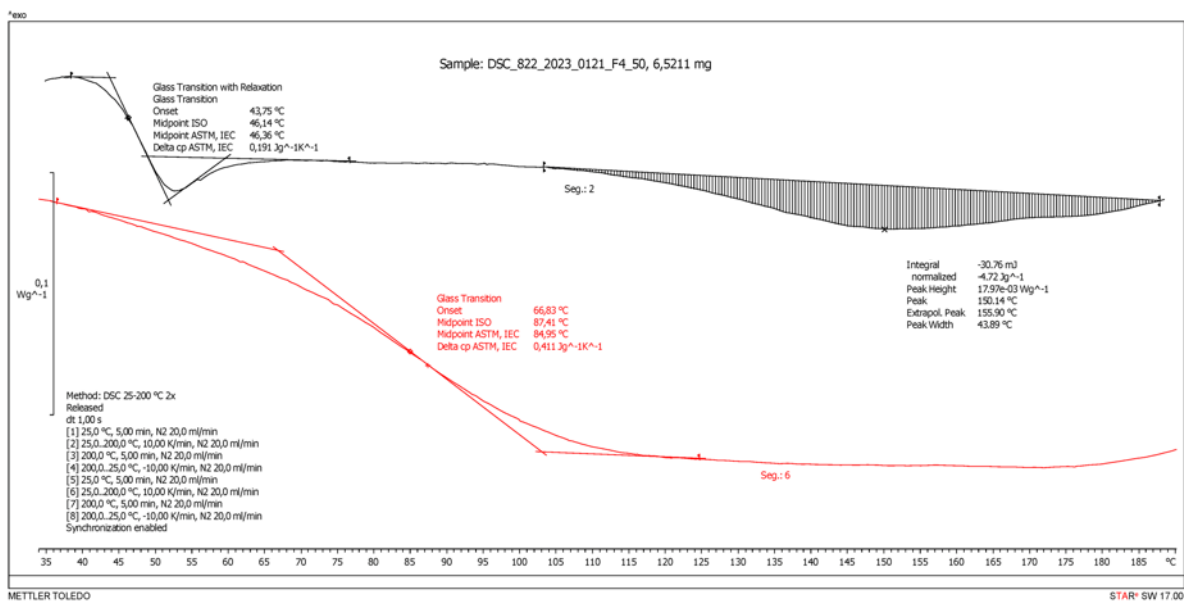


Slika 49: DSC-termogram lignin-epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_30%LY564

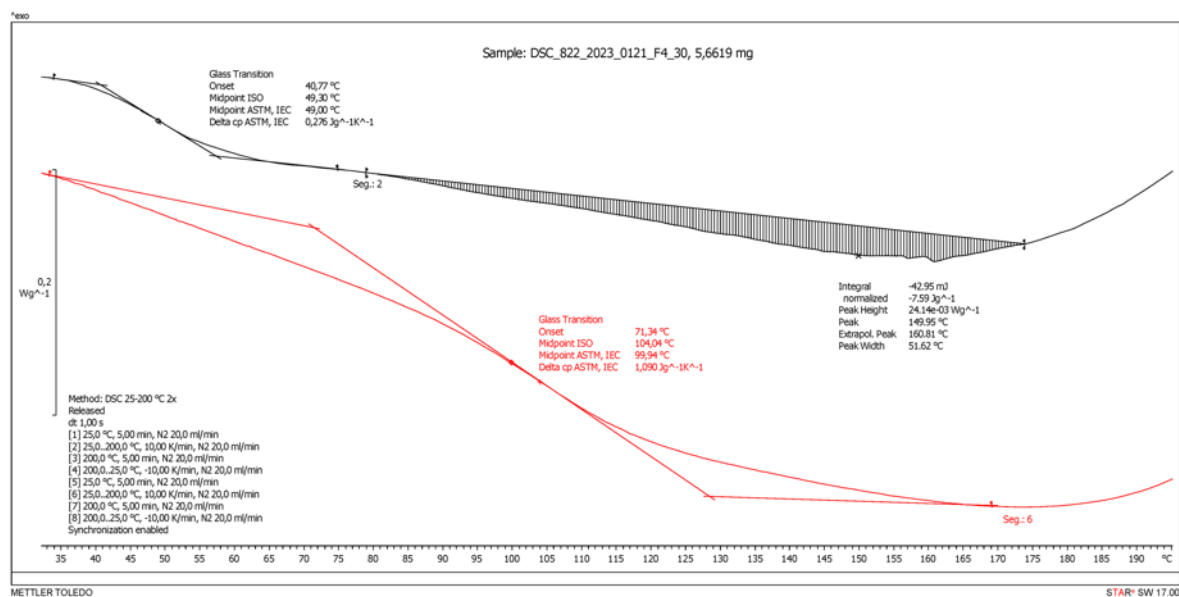
Priloga 6: DSC-termogrami lignin-epoksidnih smol iz frakcioniranja Organosolv lignina BW_180_50%EtOH_F4



Slika 50: DSC-termogram lignin-epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564

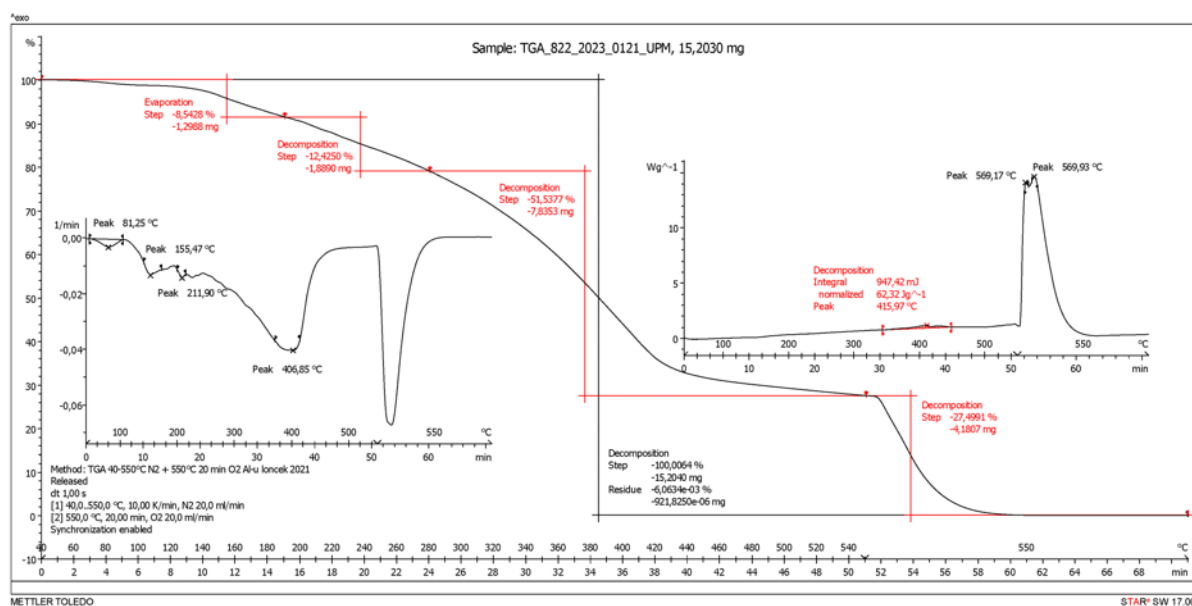


Slika 51: DSC-termogram lignin epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_F4_ES_50%LY564

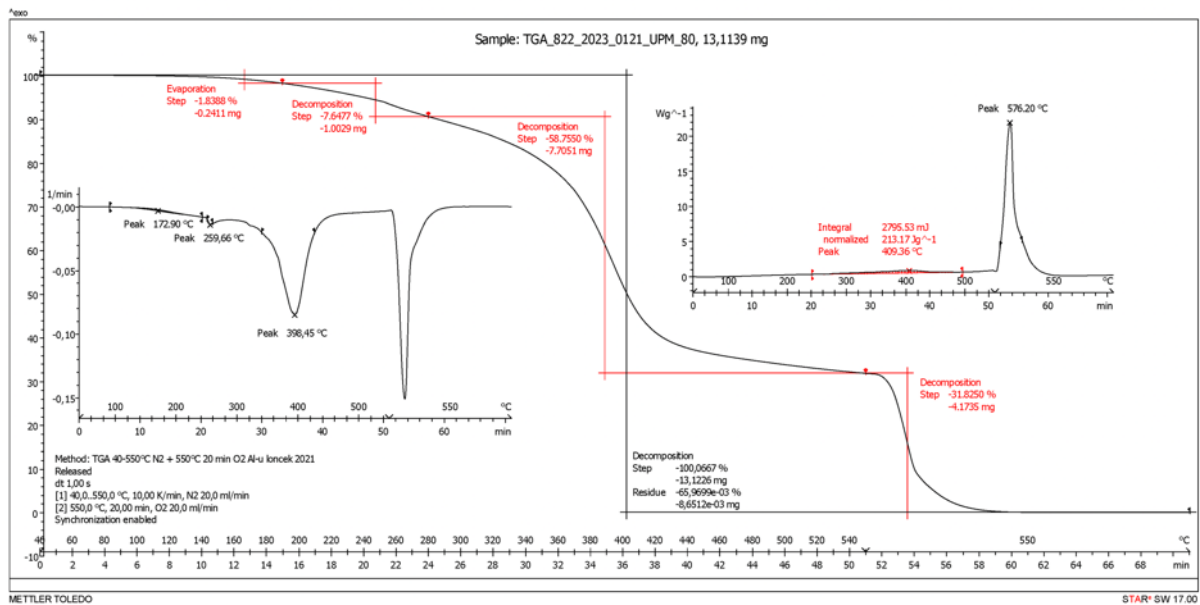


Slika 52: DSC-termogram lignin epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564

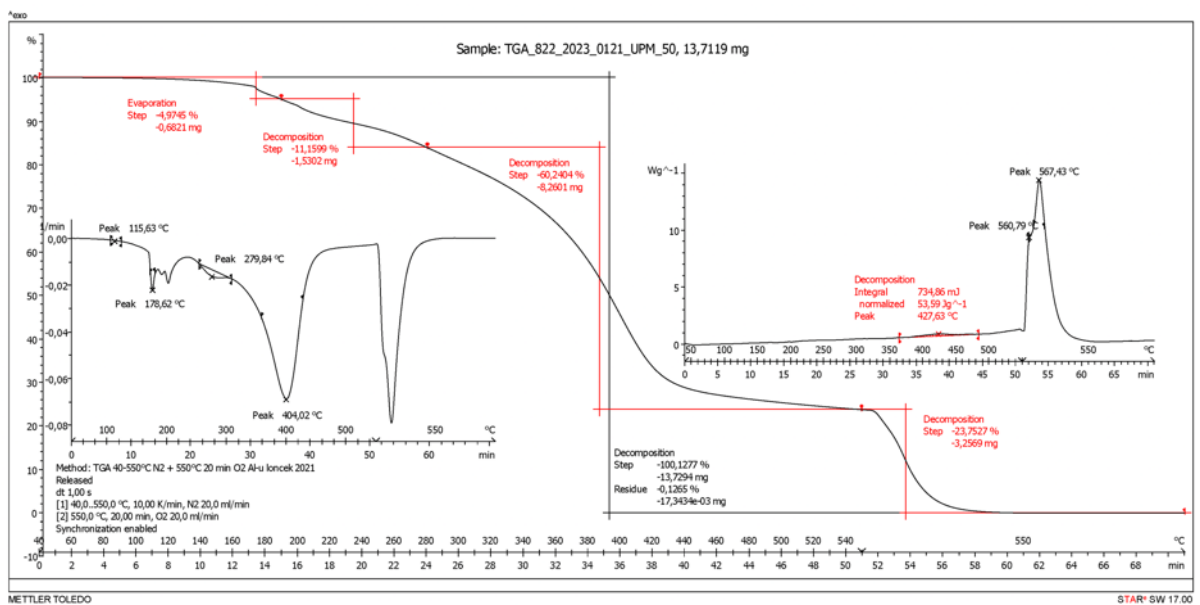
Priloga 7: TGA-termogrami nizkomolekularnega lignina UPM_F_EtAc in lignin-epoksidnih smol iz njega



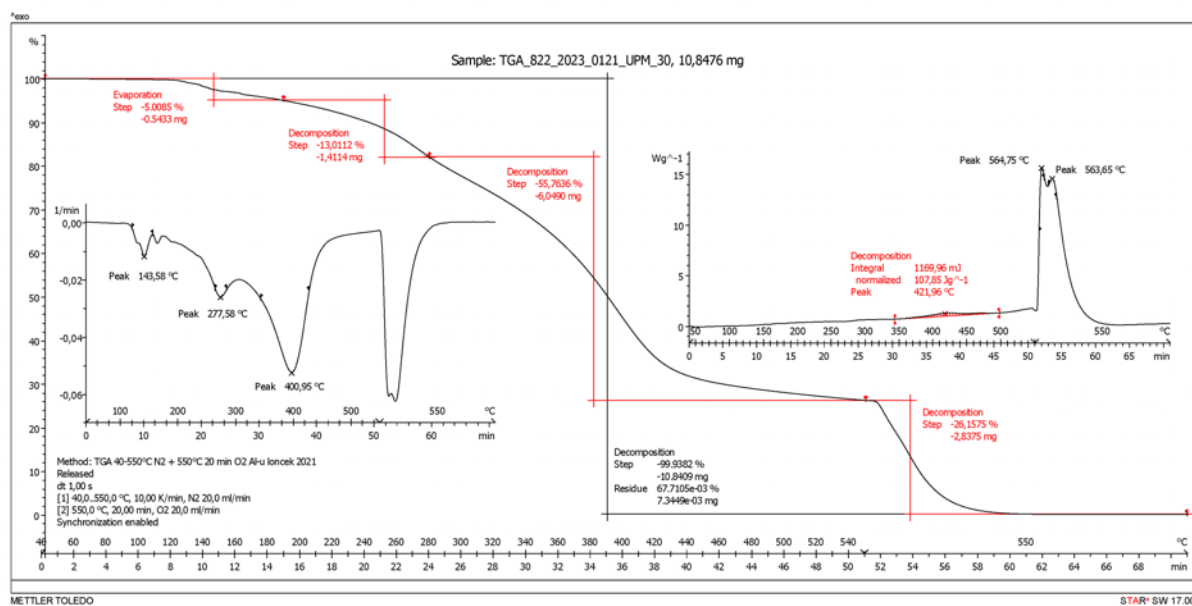
Slika 53: TGA-termogram nizkomolekularnega lignina UPM_F_EtAc



Slika 54: TGA-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_80%LY564

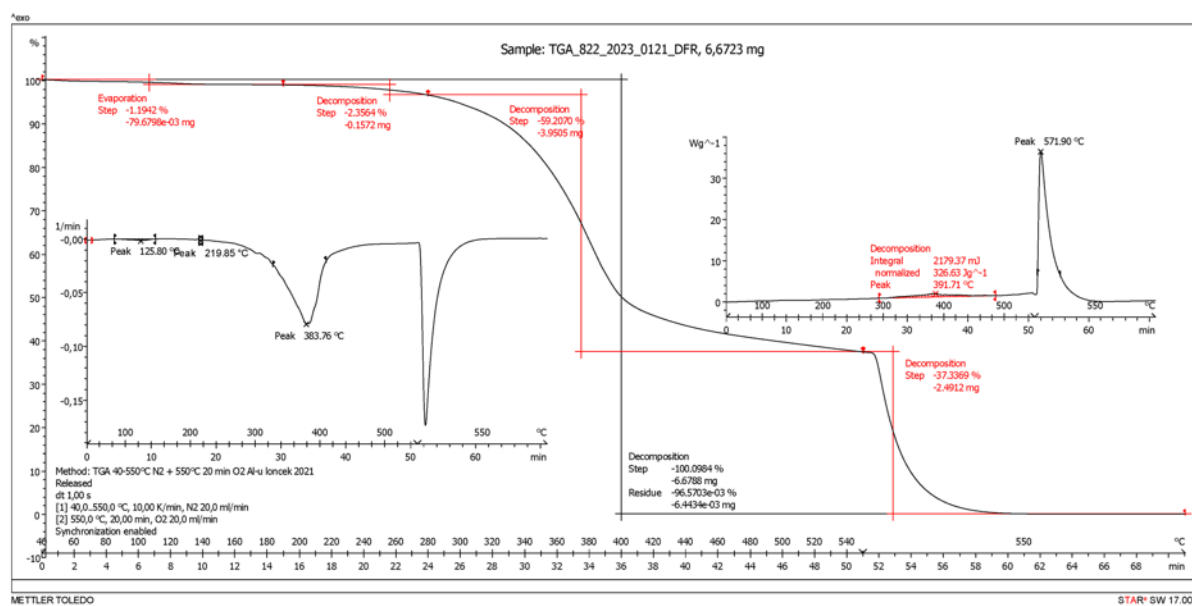


Slika 55: TGA-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_50%LY564

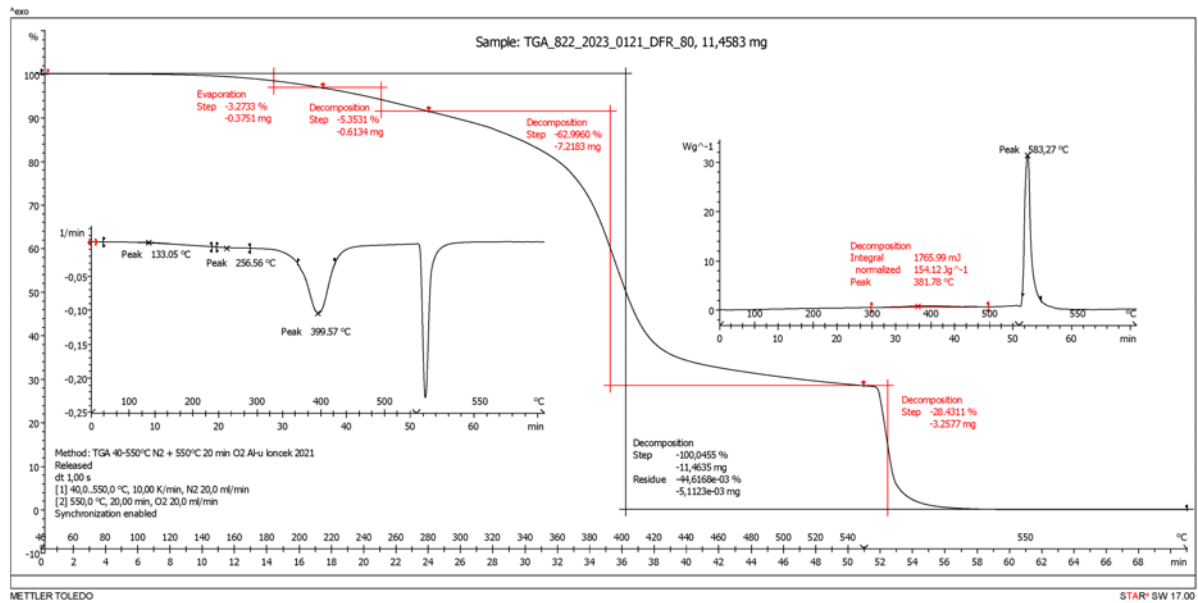


Slika 56: TGA-termogram lignin-epoksidne smole UPM_F_EtAc_ES_30%LY564

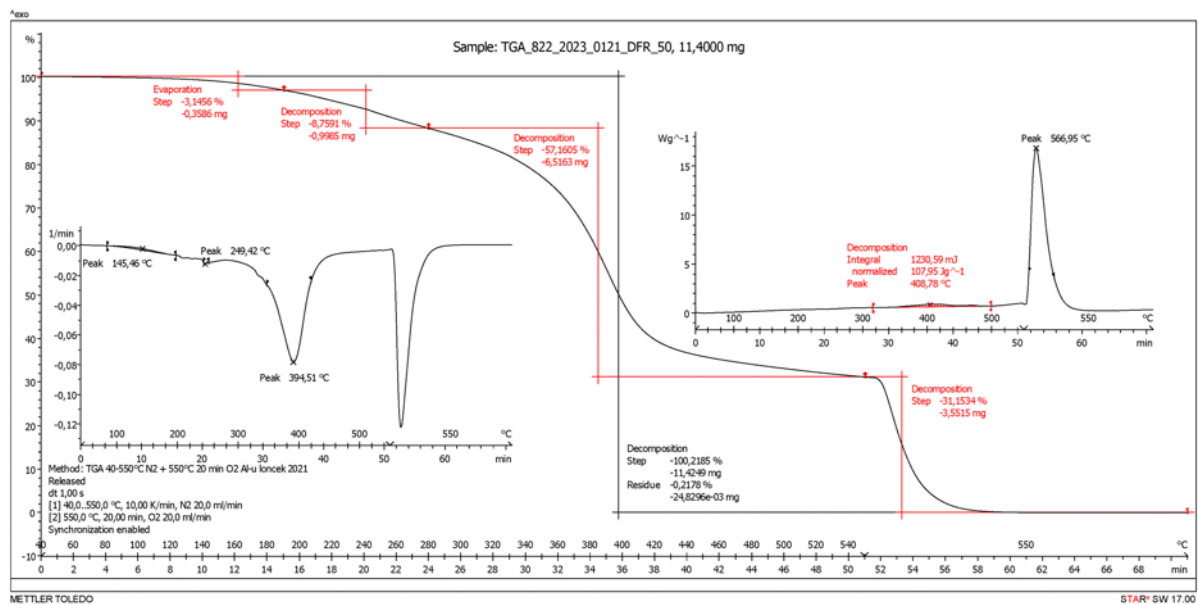
Priloga 8: TGA-termogrami nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_DFR in lignin-epoksidnih smol iz njega



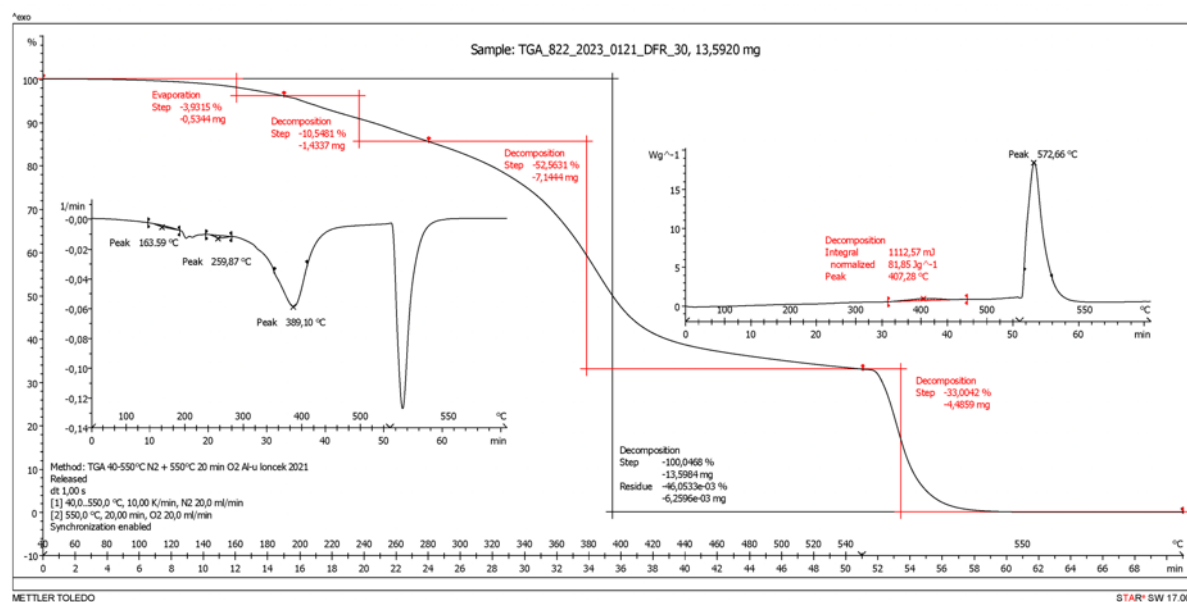
Slika 57: TGA-termogram nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_DFR



Slika 58: TGA-termogram lignin-epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_80%LY564

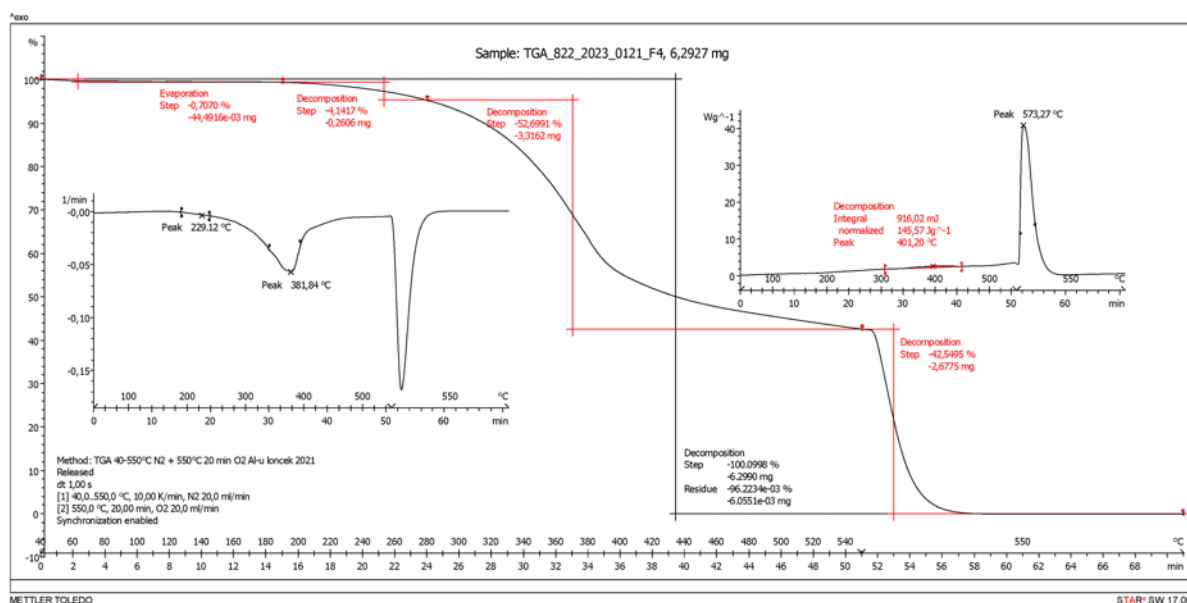


Slika 59: TGA-termogram lignin-epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_DFR_ES_50%LY564

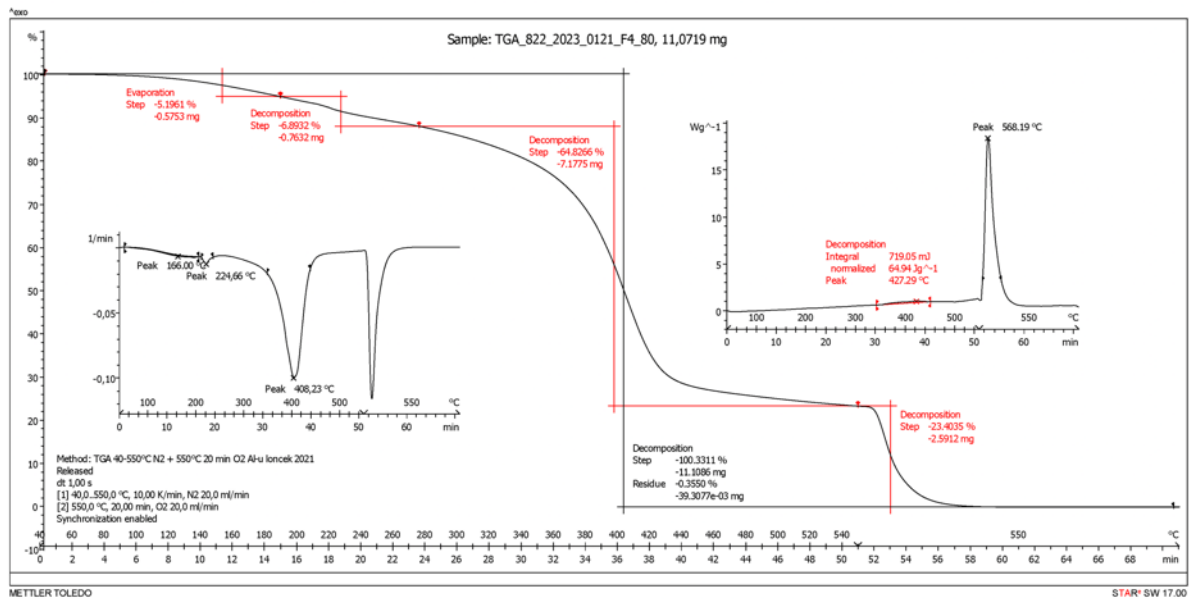


Slika 60: TGA-termogram lignin-epoksidne smole
BW 180 50%EtOH DFR ES 30%LY564

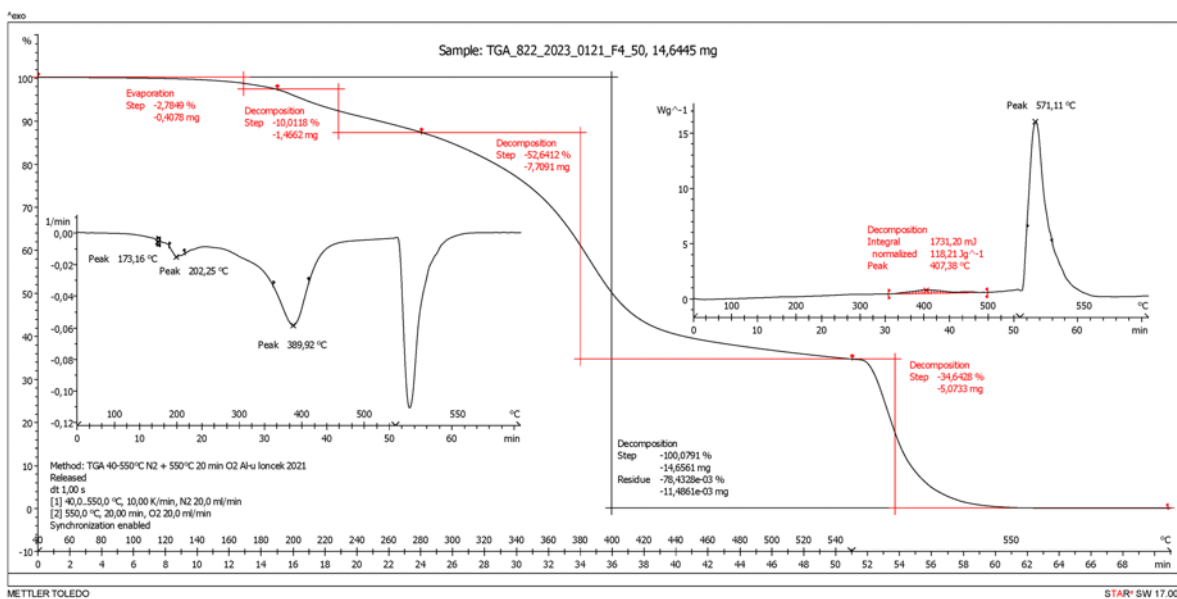
Priloga 9: TGA-termogrami nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_F4 in lignin-epoksidnih smol iz njega



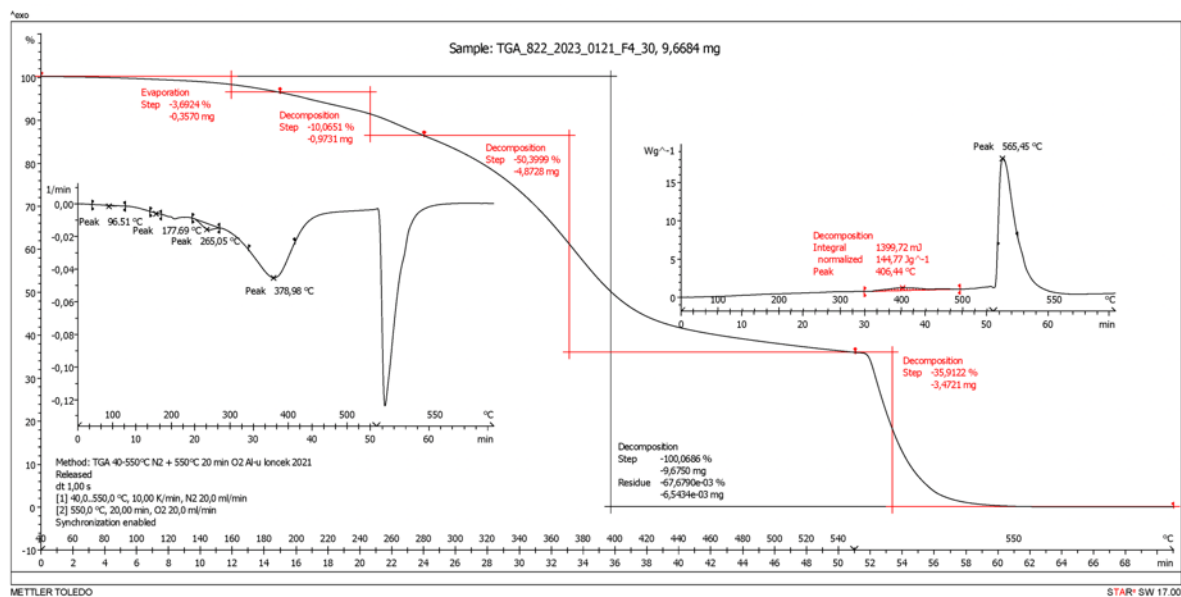
Slika 61: TGA-termogram nizkomolekularnega lignina BW_180_50%EtOH_F4



Slika 62: TGA-termogram lignin-epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_F4_ES_80%LY564



Slika 63: TGA-termogram lignin-epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_F4_ES_50%LY564



Slika 64: TGA-termogram lignin-epoksidne smole
BW_180_50%EtOH_F4_ES_30%LY564