

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Gašper PAVLIN

**KARAKTERIZACIJA IN ŠTUDIJA TOPLOTNIH
LASTNOSTI LIGNINOV IN LIGNINSKO
OSNOVANIH SMOL**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, december 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

KARAKTERIZACIJA IN ŠTUDIJA TOPLOTNIH LASTNOSTI LIGNINOV IN LIGNINSKO OSNOVANIH SMOL

Magistrsko delo

Študent:	Gašper PAVLIN
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Blaž LIKOZAR
Delovni mentor:	dr. Giorgio TOFANI

Slovenj Gradec, december 2024

IZJAVA

Podpisani Gašper Pavlin 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 preko repozitorija DiRROS.

Po preteku časovno omejenega javnega dostopa v skladu s 1. odstavkom 21. člena in 23. členom Zakona o avtorski in sorodnih pravicah (Ur. l. RS, št. 16/2007-UPB in spremembe) dovoljujem, da se zgoraj navedeno magistrsko delo shrani v Knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov. 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 preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Neizmerno zahvalo si zasluži delovni mentor Giorgio Tofani, predvsem za odzivnost, pomoč pri izbiri literature, obdelavi podatkov in vrednotenju rezultatov. Hvaležen sem tudi svojemu mentorju Blažu Likozarju za hiter pregled tega dela, njegovo odzivnost in priložnost za sodelovanje na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Za navdih in motivacijo za vseživljenjsko učenje se zahvaljujem svoji profesorici kemije Darji Rizmal.

POVZETEK

Karakterizacija in študija toplotnih lastnosti ligninov in ligninsko osnovanih smol

Razvoj in izraba obnovljivih nefosilnih virov postaja vedno bolj pomembna. Biomasa predstavlja dostopen, obnovljiv in raznolik alternativen vir, zato se raziskave usmerjajo v raziskovanje njene izrabe. Na to temo smo pripravili epoksi kompozite z nefunkcionaliziranim in funkcionaliziranim ligninom v različnih razmerjih, z dvema različnima vrstama lignina in matricama. V izbranih pripravljenih razmerjih ni bilo vzorcev, primernih za mehansko testiranje. Opravili smo analize FTIR, TGA in DSC, ki prikažejo vpogled v kemijsko strukturo in toplotno stabilnost ligninov in njihovih kompozitov. Analiza FTIR je potrdila uspešno funkcionalizacijo ligninov UPM in Sigma, pri čemer je lignin Sigma pokazal večji delež OH-skupin v primerjavi z ligninom UPM, tako pred kot po funkcionalizaciji. Kljub temu so nekateri kompoziti na IR-spektrih pokazali prisotnost epoksi skupin, kar nakazuje na neuspešno zamreženje. To je otežilo primerjavo rezultatov iz analiz TGA in DSC. Analiza TGA je prikazala, da ima lignin Sigma verjetno višji polidisperznostni indeks (PDI) kot lignin UPM, prav tako pa vsebuje večji delež anorganskega ostanka, kar vpliva tudi na lastnosti njegovih kompozitov. Med nefunkcionaliziranimi kompoziti z ligninom UPM v matrici DER se je izkazal kot najbolj toplotno stabilen UPM50/THF/NoF/DER, med funkcionaliziranimi pa UPM30/THF/F/DER. V primeru lignina Sigma je vpliv funkcionalizacije in izbire matrice na toplotno stabilnost težje ovrednotiti. Znake hitrejšega zamreženja so pokazali funkcionalizirani kompoziti, kar je podprto z rezultati analize DSC. Slednja je potrdila tudi najboljšo toplotno stabilnost funkcionaliziranega kompozita UPM v matrici DER UPM30/THF/F/DER.

Ključne besede:

Lignin, funkcionalizacija, epoksi, zamreženje, kompozit.

SUMMARY

Characterization and study of thermal properties of lignins and lignin-based resins

The development and use of renewable, non-fossil resources are becoming increasingly important. Biomass, as a renewable and versatile alternative, offers great potential, so research is focusing more on how it can be utilized. In this context, we created epoxy composites using non-functionalized and functionalized lignin in various ratios, working with two types of lignin and matrices. Unfortunately, none of the samples in the selected ratios were suitable for mechanical testing. To better understand the chemical structure and thermal stability of the lignins and their composites, we conducted FTIR, TGA, and DSC analyses. FTIR confirmed the successful functionalization of UPM and Sigma lignins, with Sigma lignin showing a higher presence of OH groups compared to UPM, both before and after functionalization. However, some composites showed the presence of epoxy groups in their IR spectra, indicating that the crosslinking process was incomplete, making it difficult to compare the TGA and DSC results. TGA analysis suggested that Sigma lignin had a higher polydispersity index (PDI) than UPM lignin, and also contained more inorganic residue, which influenced the properties of its composites. Among the non-functionalized UPM lignin composites with the DER matrix, UPM50/THF/NoF/DER demonstrated the best thermal stability, while UPM30/THF/F/DER performed the best among the functionalized composites. For Sigma lignin, it was harder to assess how functionalization and matrix selection affected thermal stability. Signs of faster crosslinking were shown by the functionalized composites, which was supported by the DSC analysis. The latter also confirmed that the UPM composite UPM30/THF/F/DER, in the DER matrix, had the best thermal stability among the functionalized samples.

Keywords:

Lignin, functionalization, epoxy, crosslinking, composite.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	2
2.1	Struktura lignina	2
2.2	Različni viri lignina in lignocelulozne biomase	3
2.2.1	Kraft lignin	4
2.3	Valorizacija	5
2.3.1	Ligninsko osnovani polimeri	5
2.4	Modifikacija lignina	6
2.4.1	Esterifikacija	7
2.4.2	Epoksidacija	7
2.4.3	Vpliv razmerja funkcionaliziranega lignina in matrice na lastnosti kompozitov	8
3	EKSPERIMENTALNI DEL	11
3.1	Uporabljene kemikalije	11
3.2	Priprava vzorcev	12
3.3	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) s totalno oslavljenim odbojem (ATR)	12
3.4	Termogravimetrična analiza (TGA)	12
3.5	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	13
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	14
4.1	Videz analiziranih materialov	14
4.2	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) s totalno oslavljenim odbojem (ATR)	16
4.3	Termogravimetrična analiza (TGA)	24
4.3.1	Nefunkcionaliziran lignin	26
4.3.2	Kompoziti UPM/THF/NoF/DER	29
4.3.3	Kompoziti UPM/THF/F/DER	32
4.3.4	Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER	35
4.3.5	Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX	38
4.3.6	Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX	41
4.3.7	Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX	44
4.3.8	UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX	47
4.3.9	UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX	49
4.3.10	UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX	52
4.3.11	UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX	55
4.3.12	UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX	57
4.4	Dinamična diferenčna kalorimetrija (DSC)	59
5	SKLEP	63
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	64
	SEZNAM SLIK	66
	SEZNAM TABEL	70
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	71

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	72
PRILOGE	73
Priloga 1: zbrani TGA grafi vseh vzorcev z določitvami $T_{\text{začetek}}$	73
Priloga 2: Zbrani DSC grafi vseh vzorcev z določitvami T_g	80

1 UVOD

Francoski kemik Anselme Payen je bil prvi, ki je leta 1838 les obdelal z dušikovo kislino in natrijevim hidroksidom, pri čemer je dobil dve frakciji. To sta bili celuloza in lignin. Lignin je biopolimer, ki se nahaja v celičnih stenah rastlin s pretežno aromatsko strukturo, ki se spreminja odvisno od vrste njegovega izvora in ekstrakcijske metode [1]. V vseh primerih biomase je lignin sestavljen iz treh monomernih alkoholih enot, ki se med seboj povezujejo brez ponavljajočega zaporedja.

Razvoj in izraba obnovljivih nefosilnih virov postajata vedno bolj pomembna. Razvitih in implementiranih je veliko tehnologij z namenom zmanjšanja energetske odvisnosti od fosilnih goriv. Od teh jih veliko temelji na uporabi biomase [1].

Biomasa predstavlja dostopen, obnovljiv in raznolik alternativen vir, zato se raziskave usmerjajo v raziskovanje njene izrabe. Goriva, pridobljena iz biorafinerij, že zamenjujejo fosilna goriva v vsakdanjem življenju. Uporaba komponent in derivatov iz biomase kot substrat v kemijski industriji za produkte višje vrednosti, kot so izdelki za farmacevtske aplikacije in gradbene materiale, pa je za zdaj še vedno v začetni fazi [1].

Gozdna biomasa sestavlja kompleksno mešanico ogljikovih hidratov, aromатов, lipidov, proteinov in širok razpon manjših molekul, kot so vitamini, barvila in odoranti. Potrebni so novi mehanski in kemijski procesi za izolacijo substanc visokih čistosti iz tako kompleksnih mešanic. V najboljšem primeru bi te substance morale biti uporabne v že obstoječih kemijskih procesih, ki uporabljajo druge komercialno dostopne substance [1].

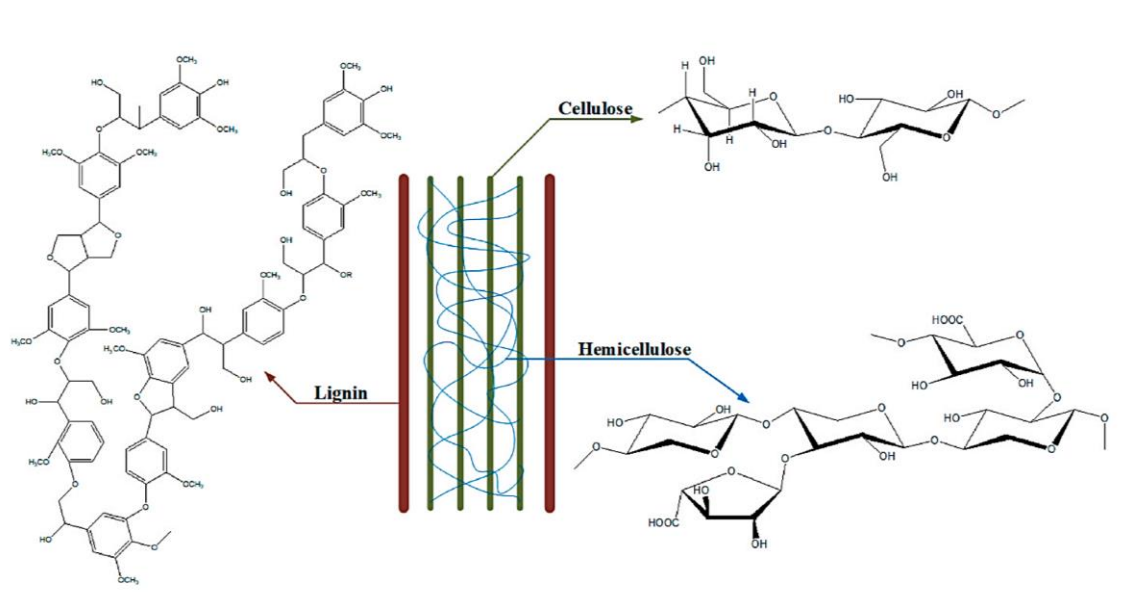
Lignocelulozni del biomase je sestavljen iz celuloze, hemiceluloze in lignina. Od teh je lignin najmanj izkoriščena komponenta in se ponavadi uporablja za energetsko izrabo. Manjši del lignina se uporabi v razpršilcih, premazih, surfaktantih in antioksidantnih dodatkih v polimerni industriji. Lignin je trenutno večinoma odpadek v proizvodnji papirja in biogoriv, čeprav je drugi najbolj razširjen obnovljiv polimer. Dosega okrog 30 % teže in 40 % energijske vrednosti lignocelulozne biomase. Posledično lignocelulozne biorafinerije prejmejo ogromne količine lignina, zaradi česar bi moral razvoj trajnostnih in učinkovitih biorafinerijskih procesov stremeti k valorizaciji lignina kot vira substanc za kemijsko industrijo in ne le kot vira energije. Visoka vsebnost hidroksilnih funkcionalnih skupin omogoča izrabo za različne vrste ligninsko osnovanih kopolimerov, vključujoč poliuretane, poliestre, fenole in epokside. Ti materiali so lahko potencialno tudi biorazgradljivi [1, 2].

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Struktura lignina

Lignin predstavlja glavni vir aromatskih spojin naravnega izvora. Lignin je substanca s hidrofilno naravo, ki je prisotna v celičnih stenah rastlin. V njih kemijsko in fizično povezuje celulozo in hemicelulozo. Ta povezava se odraži v povečani mehanski trdnosti in togosti celičnih sten, hkrati pa poveča odpornost na napade mikroorganizmov [1, 3].

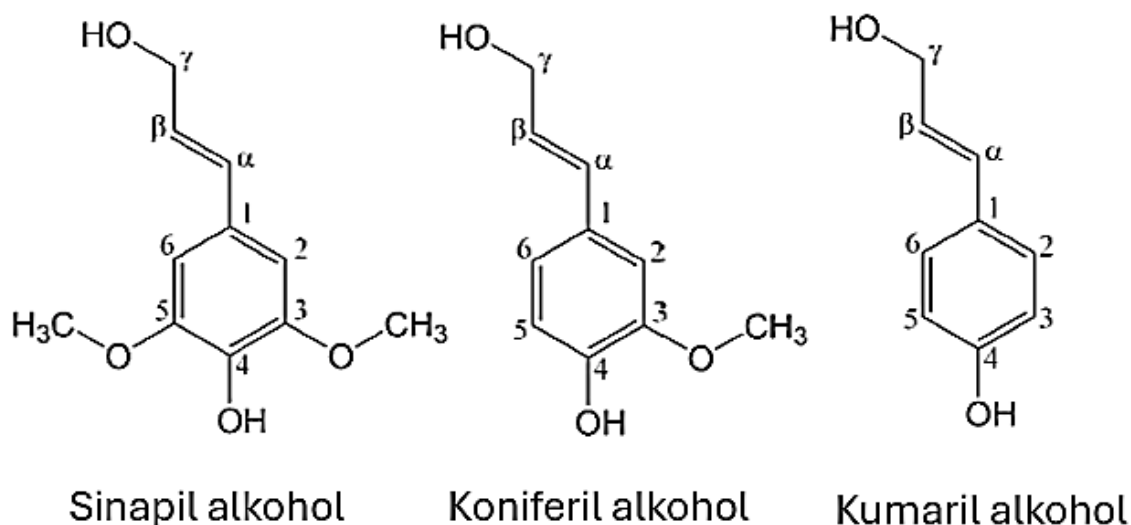
Na Slika 1: Glavne strukture v lignocelulozni biomasi [4] vidimo glavne gradnike lignocelulozne biomase na molekularni ravni in njihovo shematsko prepletanje [1, 2].



Slika 1: Glavne strukture v lignocelulozni biomasi [4]

Lignin je heterogen polifenolni material, sestavljen večinoma iz treh monomernih fenilpropanoidnih enot (siringil, gvacil in p-hidroksifenil alkoholi). To so monolignoli, poznani tudi pod imeni sinapil, koniferil in p-kumaril alkoholi. Te enote vsebujejo aromatske fenolne hidroksile, metoksile, karbonile (aldehide in ketone), primarne in sekundarne alifatske hidroksile ter karboksile. Razporeditev monolignolov je odvisna od vira lignina. Med seboj so povezani z etrskimi vezmi in vezmi C-C [4].

Na Slika 2 so prikazani trije glavni monolignoli, ki sestavljajo lignin.



Slika 2: Monolignoli v ligninu [4]

2.2 Različni viri lignina in lignocelulozne biomase

Vsebnost in struktura lignina sta odvisni od vrste biomase in se lahko znatno razlikujeta. Razmerje treh monolignolov, ki sestavljajo lignin, variira glede na različne izvore lignina (trdi les, mehki les in smrečje). Distribucija lignina znotraj celične stene ni uniformna. Večinski delež se nahaja v sekundarni celični steni. Količina lignina v rastlinah pa je odvisna predvsem od vrste rastline in dosega okrog 15 % v enokaličnicah, 20 % v trdem lesu in 28 % v smrečju. Lignin je s kemijskega vidika zelo kompleksen fenolni polimer, katerega struktura je specifična za posamezne vrste rastlin [2].

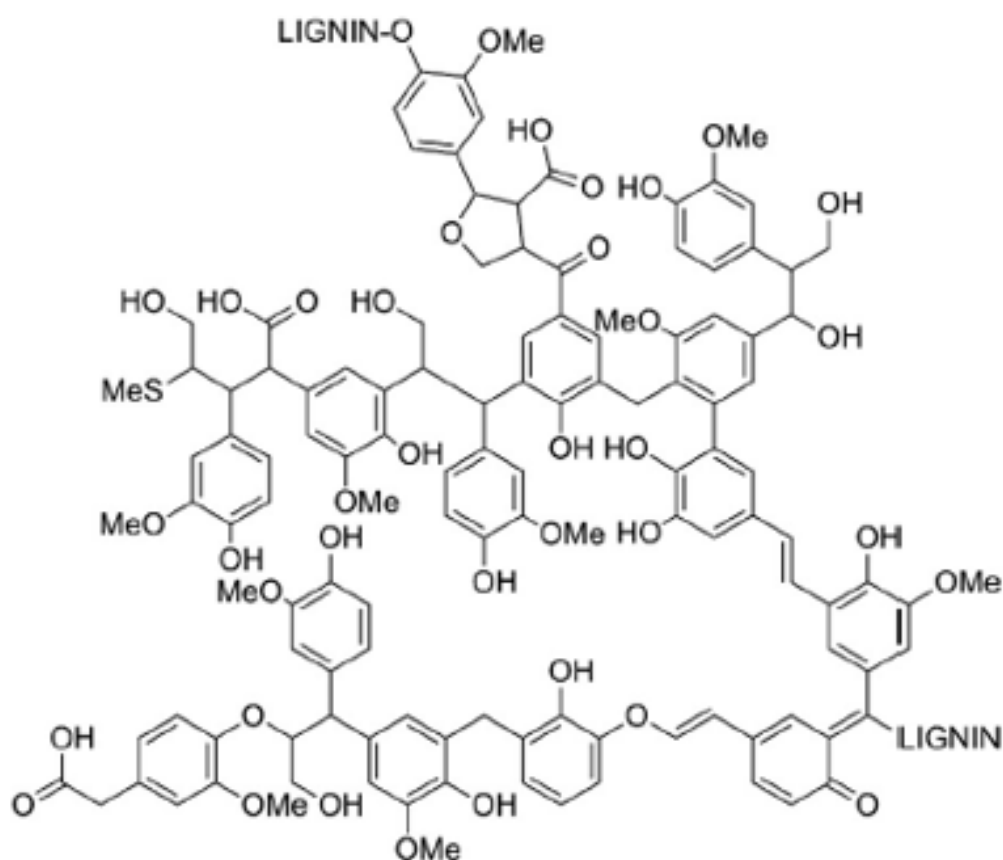
Tehnični lignin je bioproduct različnih načinov predobdelave ali ločevalnih procesov, kjer lignocelulozna biomasa nastopa kot surovina za pridelavo pulpe ali alkohola. Od uporabljene ekstrakcijske metode so odvisne kemijske lastnosti, kot so sestava, molekulska masa in kemijska struktura, ter fizikalne lastnosti, kot so topnost, hidrofobnost ali hidrofilnost. Pri izolaciji prihaja do zmanjšanja vsebnosti alifatskih hidroksilnih skupin, vezi β -O-4 in β - β . Mogoča je tudi tvorba razpadnih produktov, kot so fenolne hidroksilne skupine, karboksilne kisline in karbonilne skupine. Glede na našete lastnosti se lignin uporablja za različne aplikacije. Glavni komercialni vir lignina je papirna industrija. Proces ločevanja vlaken od lignina je ekstrakcija, ki glede na uporabljeno tehnologijo poteka v kislem, alkalnem ali organskem mediju. V vseh procesih se lignin postopoma pretvori v nižje molekularne fragmente. Glavni komercialni procesi so kraft, sulfitni, soda in organosolv [1].

V tem magistrskem delu je bilo delo osredotočeno na dva kraft lignina, zato je bil v nadaljevanju podrobneje opisan kraft proces ekstrakcije lignina.

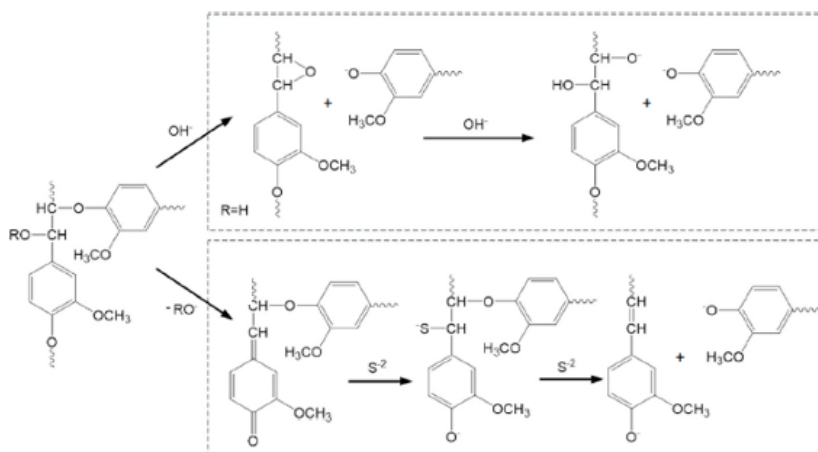
2.2.1 Kraft lignin

Kraft proces ločevanja lignina temelji na uporabi alkalne mešanice natrijevega hidroksida (NaOH) in natrijevega sulfida (Na₂S), imenovane tudi beli likvor, pri temperaturi 140–170 °C. Po delignifikaciji je rezultat procesa črni likvor, vsebujoč razpadel lignin, oksidirane anorganske spojine in druge organske materiale, ki so bili prisotni v lignocelulozni biomasi. Z nakisanjem črnega likvorja pride do izolacije lignina, ki je visoko zgoščen z močnimi etrskimi vezmi in visokim številom vezi C-C. Zaradi kemikalij, uporabljenih pri kraft postopku, lahko kraft lignin v svoji strukturi vsebuje žveplo, ki lahko prepreči aktivnost katalizatorjev. Na Slika 3 je prikazana skeletna struktura kraft lignina. Kraft lignin ima visoko število fenolnih hidroksilov zaradi cepitve arilnih vezi. Oksidativni pogoji med delignifikacijo lahko tvorijo kinonske in kateholne strukture ter povečajo vsebnost karboksilnih skupin. Kraft lignin ima majhen delež pepela in ogljikovih hidratov. Strukturno je visoko modificiran, saj med postopkom pride do sulfonacije 70–75 % hidroksilnih skupin. Prav tako ima alifatske tiolne skupine, nizko molekularno maso, visoko polidisperznost (PDI), njegova topnost pa je dobra v zelo polarnih organskih topilih, bazah in bazičnih raztopinah [1, 3].

Na Slika 4 so prikazane reakcije, ki potekajo pri kraft procesu.



Slika 3: Struktura kraft lignina [2]



Slika 4: Kraft reakcije vezi β -aril v nefenolnih fenilpropanskih (zgoraj) in fenolnih fenilpropanskih enotah (spodaj) [4]

2.3 Valorizacija

Valorizacija lignina pomeni ustvarjanje visoke dodane vrednosti surovini, ki je tipično nizke dodane vrednosti ali v našem primeru celo odpadke. Pri tem obstaja veliko izzivov. Glavni produkti z visoko dodano vrednostjo, pridobljeni iz lignina, so mešani fenoli, aromati, organske kisline, ogljikovodiki, kvinoni, benzilni aldehidi, alilni benzeni, karbonska vlakna, aromatsko pirolizno olje in aktivno oglje. Pri razvoju materialov z visoko dodano vrednostjo se lignin tipično meša s polimeri. Pri tem njegova kompleksna struktura in reaktivnost to otežujeta. Pomembno je nadzorovanje njegovega obnašanja in mešljivosti z drugimi polimeri. Kemijska modifikacija lignina je potrebna za doseganje boljših lastnosti mešanic lignin-polimer [1].

Lignin se lahko uporabi pri pridobivanju polimerov, ogljičnih materialov in monomerov. Glede na cilje tega magistrskega dela so v nadaljevanju podrobneje opisani polimeri.

2.3.1 Ligninsko osnovani polimeri

Heterogenost in visoka stopnja polimerizacije lignina sta pomembna vzroka za uporabo lignina kot vira ali prekursorja za polimerno biosintezo. Zaradi nizke cene in možnega nadomeščanja neobnovljivih surovin je zelo obetaven v industriji termoplastov. Dodatek lignina v ligninsko osnovane materiale izboljša toplotno stabilnost zaradi reaktivnosti aromatskih radikalov. Pri kopolimerizaciji materialov izboljšuje hitrost kristalizacije, stopnjo kristalizacije, odpornost na vročino, napade mikroorganizmov in fotodegradacijo [4].

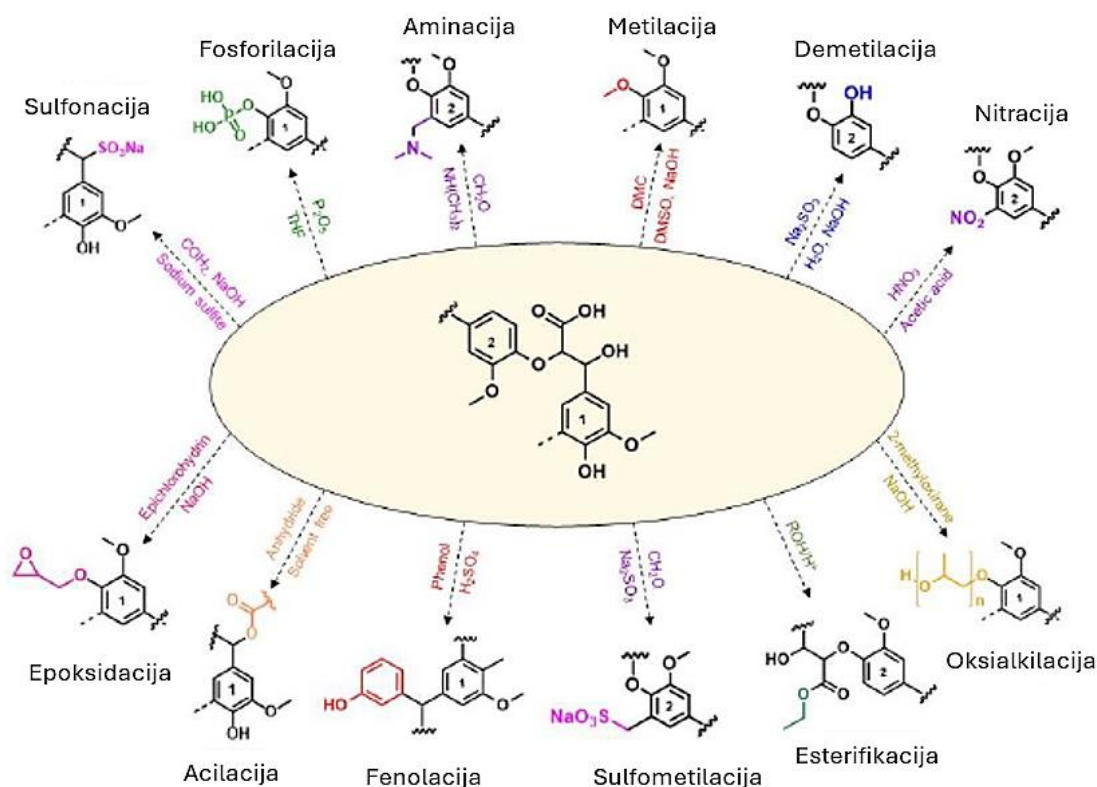
Kemijska aktivnost aromatskih in hidroksilnih funkcionalnih skupin v strukturi lignina obeta možno uporabo v termosetnih smolah in spojinah, kot so fenolformaldehid, epoksi in poliuretanske osnovane zmesi. Termoseti v primerjavi s termoplasti zagotavljajo boljšo toplotno, kemijsko in mehansko stabilnost ter nizko viskoznost [4].

Smola, najpogosteje uporabljena v lepilih za les, je fenolformaldehidna, predvsem zaradi ugodnega obnašanja v vodi, njene odpornosti na vremenske pojave in mehanske trdnosti. Fenol in formaldehid izhajata iz nafte, zato je njuna cena odvisna predvsem od te. Obe kemikaliji pa sta strupeni in kancerogeni. Alternativa formaldehidnim smolam je lignin-formaldehidna smola, ki ima lahko delno ali v celoti nadomeščen fenol z ligninom. Da je mogoče lignin uporabiti v adhezivih za lesne panele, mora imeti ustrezno homogenost. Lepilo s 40 ut. % fenola, nadomeščenega s kraft ligninom, je izkazalo boljšo vodno absorpcijo, nabrekanje in mehanske lastnosti, kot so upogibna trdnost, elastični modul in relativna udarna žilavost [1].

2.4 Modifikacija lignina

Prisotnost številnih funkcionalnih skupin predstavlja stopnjo kompleksnosti poleg svoje makromolekularne strukture. Funkcionalne skupine, kot so alkoholi, fenoli in etri, so porazdeljeni čez fenilpropanoidno strukturo lignina, zaradi česar je nagnjen h kemijski modifikaciji. Nativne funkcionalne skupine se lahko obnašajo kot kisline, nukleofili in elektrofilni ob uporabi vrste organskih spojin. Možno je doseči veliko transformacij ligninske strukture, ki povečajo ali zmanjšajo molekularno maso in reaktivnost ter lahko izboljšajo tudi kompatibilnost s sintetičnimi polimernimi matricami. Glede na vrsto novih pripetih funkcionalnih skupin se lahko izboljšata tudi topnost in toplotna stabilnost [5].

Na Slika 5 je shematski prikaz glavnih kemijskih transformacij lignina.



Slika 5: Glavne alifatske in aromatske transformacije lignina [5]

Lignin je mogoče modificirati kemijsko ali fizikalno, večina metod je kemijskih. Najpogostejša modifikacija lignina je esterifikacija. Modificiran lignin je trenutno široko uporabljano polnilo v kompozitnih materialih z bioosnovanimi in biorazgradljivimi polimeri [6]. Reakcije esterifikacije in epoksidacije lignina so poročane spodaj, saj sta to dve glavni stopnji v pripravi epoksi kompozitov, ki nas zanimajo.

2.4.1 Esterifikacija

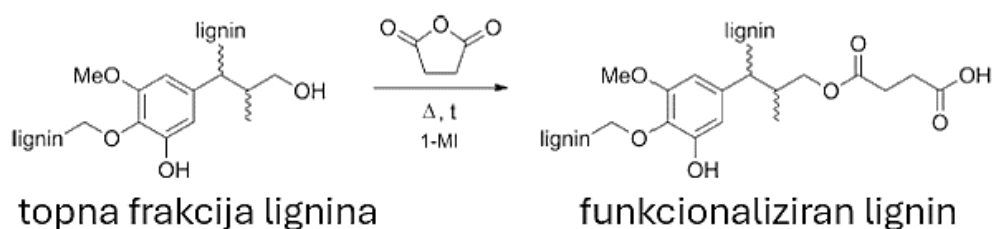
Esterifikacija lignina poteka s karboksilnimi kislinami, anhidridi in kislinskimi kloridi. Esterifikacija ponuja izboljšane lastnosti UV absorpcije, toplotne stabilnosti, združljivosti z matrico, mehanskih lastnosti, dimenzijske stabilnosti, hidrofnosti in odpornosti na napade mikroorganizmov. Reakcija poleg tega poveča reaktivnost lignina zaradi povečanega deleža karboksilnih skupin [6].

Dokaz poteka reakcije esterifikacije je prisotnost ali povečanje intenzitete vrha pri 1740 cm^{-1} v infrardečem spektru funkcionaliziranega lignina. Povečanje vrha mora sovpadati z znižanjem intenzitet vrhov med 3000 in 3650 cm^{-1} [7].

Esterifikacija je ena glavnih strategij funkcionalizacije primarnih in sekundarnih OH-skupin v ligninu. Slabost esterifikacije je uporaba strupenih organskih topil in nastanek nevarnih halogeniranih odpadkov [5].

Acetilacija je pogosta podvrsta esterifikacije zaradi uporabe anhidrida očetne kisline (ali acetil klorida s piridinom kot katalizatorjem). Acetilacija je dokaj poceni, trajnostna in široko dostopna [5].

Na Slika 6 je reakcijska shema esterifikacije lignina.



Slika 6: Reakcija funkcionalizacije frakcije lignina, topne v tetrahidrofuranu s SAn [8]

2.4.2 Epoksidacija

Na trgu je prisotno mnogo različnih epoksi materialov, najširše uporabljan pa je diglicidil eter bisfenola A, ki pa je zelo strupen. Zato je veliko študij preiskovalo zamenjavo te spojine z ligninom kot obnovljivo alternativo [5].

Trije glavni načini epoksidacije lignina so direktna epoksidacija, kemijska modifikacija pred epoksidacijo in direktna vključitev v epoksidirane polimere. Direktna epoksidacija ne daje visokih deležev epoksi zaradi slabe topnosti in nizke reaktivnosti lignina.

Metoda s kemijsko modifikacijo pred epoksidacijo se odraža s slabšimi mehanskimi lastnostmi ligninsko osnovanih polimerov v primerjavi z nefunkcionaliziranim ligninom. Pri zadnji metodi ne gre za nikakršno vrsto direktne modifikacije makromolekule lignina [5].

2.4.3 Vpliv razmerja funkcionaliziranega lignina in matrice na lastnosti kompozitov

Esterifikacija lignina z različnimi karboksilnimi dikislinami in anhidridi različnih dolžin je pokazala možnost vpliva na lastnosti, kot so znižanje temperature steklastega prehoda (T_g), izboljšanje topnosti v organskih topilih in reaktivnosti ligninske makromolekule. Tak pristop je uporabljan za izboljšanje kompatibilnosti lignina kot polnila v polimerno osnovanih (večinoma polioolefinskih) kompozitnih sistemih [8].

Nuklearna magnetna resonanca (NMR) pokaže, da esterifikacija poteka večinoma le na alifatskih OH-skupinah, medtem ko se delež aromatskih OH-skupin spremeni le malo. Iz tega je mogoče zaključiti, da v tej reakciji alifatske OH-skupine izkazujejo višjo reaktivnost [8].

Druga vrsta termosetov, vsebujočih funkcionaliziran lignin, so lignin-epoksi (Lep) kompoziti. V eni od študij so pripravljali prav te kompozite in preučevali vpliv deleža lignina ter metode priprave na mehanske lastnosti, morfologijo in termodinamske lastnosti. Pripravili so kompozite s 5, 10, 15 in 20 % funkcionaliziranega lignina [6].

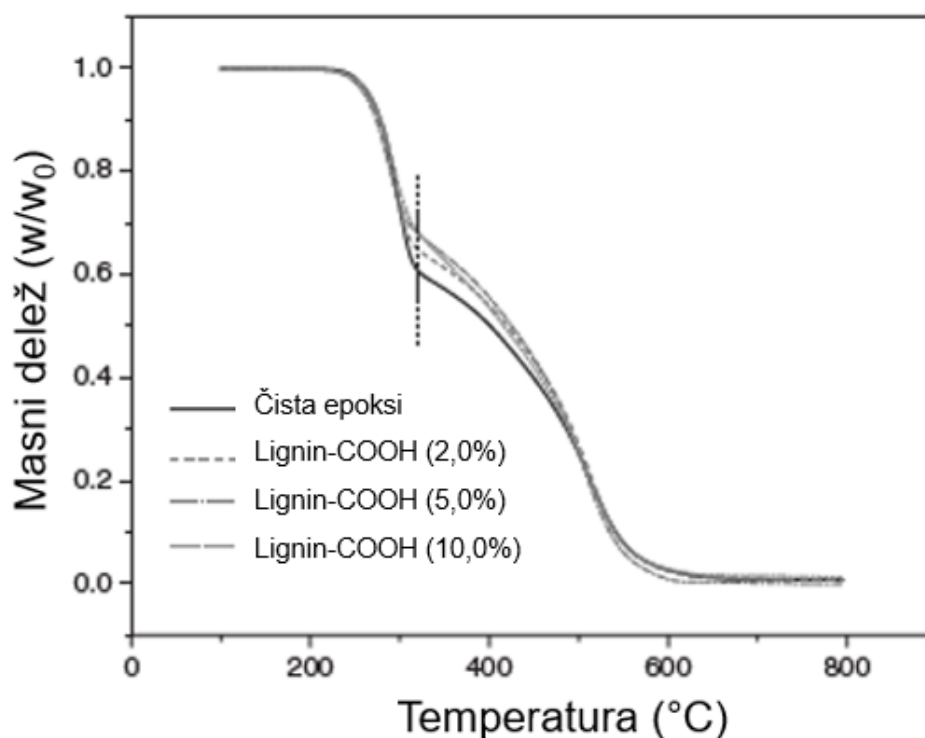
Pri merjenju natezne trdnosti je najvišjo vrednost dosegel vzorec z 10 % lignina, kar 51 % višje v primerjavi s čisto epoksi smolo. Natezna trdnost se je pri vzorcih s 15 in 20 % začela nekoliko zmanjševati. Nasprotno sta upogibna trdnost in raztezek pri pretrgu Lep kompozitov naraščala tudi pri višjih dodatkih lignina [6].

Morfologija prelomnih površin materialov iz funkcionaliziranega lignina in epoksi smole pokaže grobo površino in velik polimerni izvlek v primerjavi s kontrolnim vzorcem epoksi smole, kar nakazuje na plastično deformacijo med prelomom. Kontrolni vzorec epoksi smole ima dokaj gladek prelom z nekaj linijami, kar je normalno za materiale brez duktilnosti. Plastična deformacija pomeni znatno absorpcijo energije med prelomom in nakazuje, da dodatek lignina povzroči povečanje duktilnosti kompozita [6].

Funkcionaliziran vzorec lignina je pri analizi TGA izkazal signifikantno pomembno veliko izgubo mase pod temperaturo 120 °C, kar se pripisuje vodi. To potrjuje njegova hidrofilna narava. Vzorci čiste epoksi matrice in lignin/epoksi kompozitov kažejo dve stopnji razgradnje, in sicer pri 350 °C in 550 °C. Pri tem gre za razgradnjo alifatskih in aromatskih komponent v epoksi maticah. Temperatura, pri kateri pride do 5 % razgradnje vzorcev epoksi matric in lignin/epoksi kompozitov, ki vsebujejo manj kot 20 % lignina, je zelo podobna za vse vzorce 310–320 °C. To pomeni, da dodatek

funkcionaliziranega lignina ni pomembno vplival na toplotno stabilnost epoksi smole [6].

Na Slika 7 je prikaz toplotne degradacije ligninsko osnovanih kompozitov z različnimi deleži lignina.



Slika 7: Krivulja TGA zamreženih epoksi vzorcev pri normalni atmosferi [9]

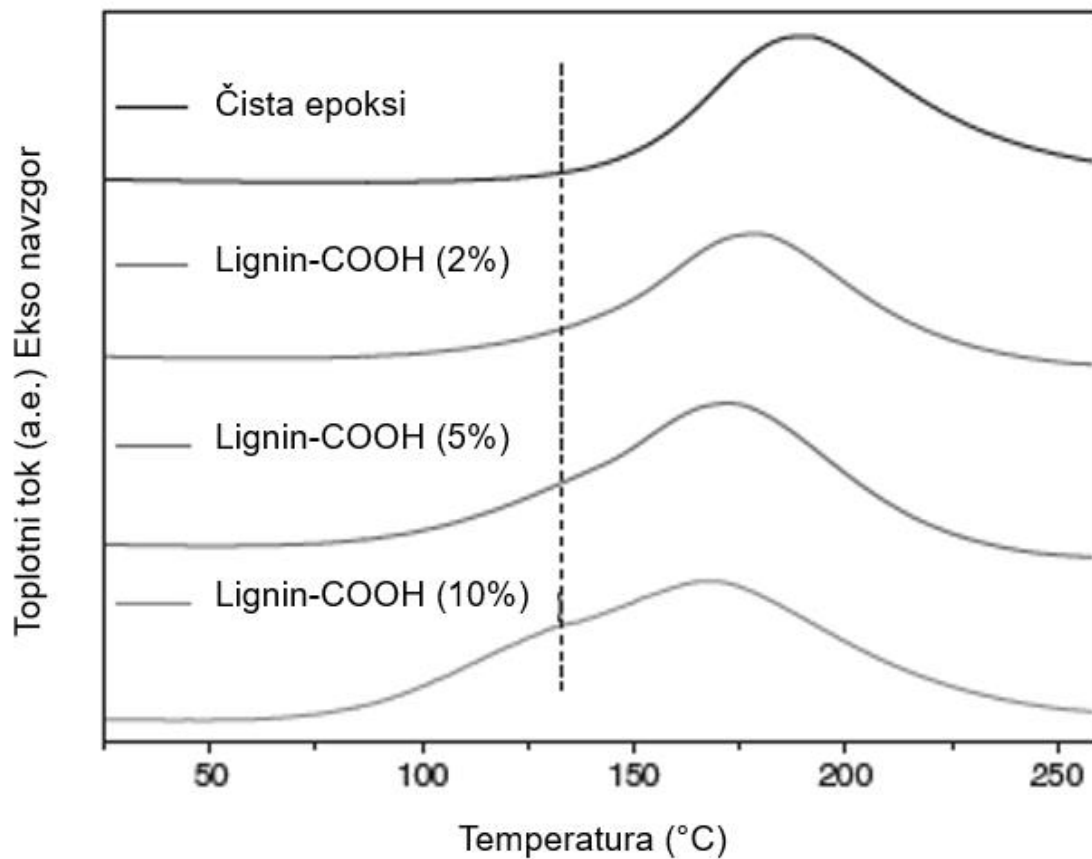
V študiji, kjer so pripravljali lignin/epoksi kompozite in zamreževali s poliamidom, so preučevali mehanske lastnosti in kakšen vpliv nanje imata delež lignina in poliamida [10].

V literaturi so opazili, da se pri analizi FTIR vrh za karbonylni skupino v estrski skupini funkcionaliziranega lignin/epoksi kompozita ojača s povečanjem deleža funkcionaliziranega lignina. To potrjuje reakcijo med karboksilno skupino v ligninu in epoksi matrico [9].

Zamreževanje epoksi matrice z različnimi deleži funkcionaliziranega lignina (lignin-COOH) so preučevali s termogrami DSC. Eksotermne krivulje pri analizi so med seboj različne, njihov temperaturni vrh se premakne s 190 na 168 °C. Obnašanje lignin-COOH kot katalizatorja za zmanjšanje aktivacijske energije zamreževanja med epoksi skupinami v DER 332 in aminskimi skupinami v DETDA lahko pojasni ta pojav. Opaziti je možno nov eksotermni vrh pri približno 130 °C na ramenih glavnega eksotermnega vrha pri vseh vzorcih, njegova intenziteta se povečuje s povečevanjem deleža lignin-COOH. To se pripisuje reakciji esterifikacije med DER 332 in lignin-COOH. Tudi v tej študiji DSC pokaže znižanje T_g s povečevanjem deleža

lignin-COOH, kar nakazuje na zmanjšanje gostote zamreženja po dodatku lignin-COOH [9].

Na Slika 8 je prikaz termogramov za ligninsko osnovane kompozite z različnimi deleži lignina.



Slika 8: Termogrami DSC kompozitov z različnimi deleži lignin-COOH [9]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

V tem delu bo zaporedje vrednotenih vzorcev za vse izvedene analize enako in naslednje:

1. UPM/THF/NoF,
2. UPM/THF/F,
3. Sigma/MeOH/NoF,
4. Sigma/MeOH/F,
5. UPM10/THF/NoF/DER,
6. UPM10/THF/F/DER,
7. UPM30/THF/NoF/DER,
8. UPM30/THF/F/DER,
9. UPM50/THF/NoF/DER,
10. UPM50/THF/F/DER,
11. UPM70/THF/NoF/DER,
12. UPM70/THF/F/DER,
13. UPM90/THF/NoF/DER,
14. UPM90/THF/F/DER,
15. UPM50/THF/NoF/MIX,
16. UPM50/THF/F/MIX,
17. Sigma50/MeOH/NoF/DER,
18. Sigma50/MeOH/F/DER,
19. Sigma50/MeOH/NoF/MIX,
20. Sigma50/MeOH/F/MIX.

Pri tem sta UPM in Sigma vrsti kraft lignina, THF in MeOH nakazujeta, v katerem topilu je bil raztopljen lignin, NoF in F pomenita, ali je bil lignin funkcionaliziran ali native oblike, DER332 in MIX pomenita, s čim je bil izbrani lignin mešan, in dvomestna številka ob vrsti lignina pomeni masni delež lignina v začetni zatehtani zmesi. Vzorci brez dvomestne številke so še nepomešani lignini.

3.1 Uporabljene kemikalije

UPM BioPiva 395 – (mehki les, trdni delež > 95 %, anorganski delež < 2 %) UPM Biochemicals, Helsinki, Finska [11].

Lignin Sigma, alkali, kraft – Sigma-Aldrich, delež žvepla < 3,6 % [12].

DER332 – Sigma-Aldrich, Bisfenol A diglicidil eter, epoksi smola, 2,2-Bis[4-(glicidiloksi)fenil]propan, 4,4'-Izopropilidendifenol diglicidil eter [13].

MIX – ARALDITE® LY 564, Huntsman Advanced Materials, mešanica: 70 % (bisfenol A-(epiklorhidrin); epoksi smola (povprečna molekulska masa < 700) in 30 % 1,4-Bis(2,3-epoksipropoksi) butan), nizka viskoznost [14].

3.2 Priprava vzorcev

Vzorci so bili pripravljeni z metodo one-pot. Vzorce smo pripravili v dveh korakih. V prvem koraku je potekala funkcionalizacija 3 h pri 60 °C v THF z 22 ut. % anhidrida sukcininske kisline glede na maso lignina. V drugem koraku smo dodali epoksi smolo DER332 ali mešanico MIX v različnih razmerjih. Zamreževanje je potekalo 2 h pri 60 °C in zatem še 3 h pri 130 °C. Uporabili smo silikonske kalupe za pripravo vzorcev [3].

3.3 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) s totalno oslabljenim odbojem (ATR)

Merjenje sem izvedel na infrardečem spektrometru Spectrum Two na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Vzorec in napravo sem predhodno očistil z etanolom. Napravo sem najprej kalibriral s posnetjem ozadja. Nato sem začel snemati predogled. Na ordinati je bila beležena transmitanca. Posnetih je bilo 20 meritev od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} , pri 16 skenih in resoluciji 4 cm^{-1} . Pri snemanju vzorcev smo nekoliko slabše stisnili vzorce zaradi okvarjene ročke na aparatu.

3.4 Termogravimetrična analiza (TGA)

Vzorci so bili testirani na napravi TGA Q5000 V3.17 Build 265. Za izvedbo analize smo uporabili naslednji profil segrevanja:

- tok dušika 50 mL/min v izotermnem za 120 min,
- tok dušika 25 mL/min, segrevanje od 10 °C/min do temperature 120 °C,
- izotermno 10 min,
- segrevanje od 50 °C/min do 800 °C,
- izotermno 20 min,
- ohlajanje od 20 °C/min do 450 °C,
- preklon na tok kisika,
- izotermno 10 min,
- segrevanje od 50 °C/min do 800 °C,
- izotermno 20 min.

Vrednotili smo:

- $T_{5\%}$ - temperatura pri 5 ut. % izgube mase,
- $T_{10\%}$ - temperatura pri 10 ut. % izgube mase,
- $T_{\text{vrh odvoda}}$ - temperaturni vrh krivulje DTG (°C),
- $T_{\text{začetek}}$ - začetek signifikantne izgube mase vzorca (prelom krivulje),
- anorganski ostanek (ut. %),
- vsebnost vlage (ut. %),
- vsebnost saj (ut. %).

Vzorci so bili nastavljeni na avtomatskem vzorčevalniku, kjer je lahko trajalo tudi več dni, da so se posneli, zaradi velikega števila vzorcev in dolgega časa snemanja

analize. V tem času so se vzorci lahko ponovno navlažili, čeprav so bili pred analizo sušeni v sušilniku. Kompozita UPM10/THF/NoF/DER nismo posneli zaradi tekočega stanja vzorca.

3.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Vsi vzorci so bili testirani na napravi kalorimeter Mettler Toledo DSC2. Za izvedbo analize smo uporabili naslednji profil segrevanja, enak za vse vzorce:

- izoterma: tok dušika 20 ml/min, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 min,
- segrevanje: tok dušika 20 ml/min, $-20\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,
- izoterma: tok dušika 20 ml/min, $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 min,
- ohlajanje: tok dušika 20 ml/min, od 140 do $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

Za vrednotenje rezultatov smo uporabili program Star E.

Pri analizi DSC smo določili skupen temperaturni interval za vse analizirane kompozite od $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. To je olajšalo izvedbo analize, saj je bila izbrana ena metoda za vse vzorce, ki je ni bilo treba spreminjati. Ker smo želeli enoten temperaturni interval, smo pregledali termograme kompozitov, predhodno analiziranih s TGA, in ugotovili, da je eden izmed vzorcev, ki je najhitreje začel razpadati po končani izotermi pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, kazal začetek signifikantne izgube mase že pri $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zato smo v izogib vključitve razpada v temperaturno območje snemanja analize DSC maksimalno temperaturo DSC določili pri $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ob snemanju analize nismo analizirali nefunkcionaliziranih, funkcionaliziranih ligninov in UPM10/THF/NoF/DER. Zadnjega nismo posneli zaradi tekočega stanja vzorca.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Ena ciljnih analiz tega magistrskega dela je bil natezni test. Namen magistrskega dela je študija termomehanskih lastnosti in kemijske strukture. Izvedene so bile analize TGA, DSC in FTIR. Žal so bili vzorci prekrhki za izvedbo mehanskih testov, zaradi česar jih tudi nismo izvedli. Posledično je bila pozornost preusmerjena na termične analize in analize kemijske strukture.

4.1 Videz analiziranih materialov

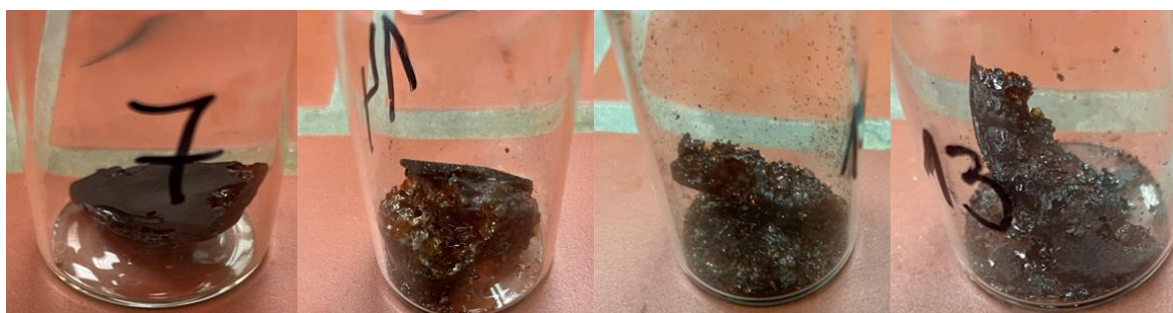
Vsi materiali, ki so bili analizirani, so temno rjave barve.

Na Slika 9 so od leve proti desni vzorci UPM/THF/NoF, Sigma/MeOH/NoF in UPM/THF/F v praškasti obliki.



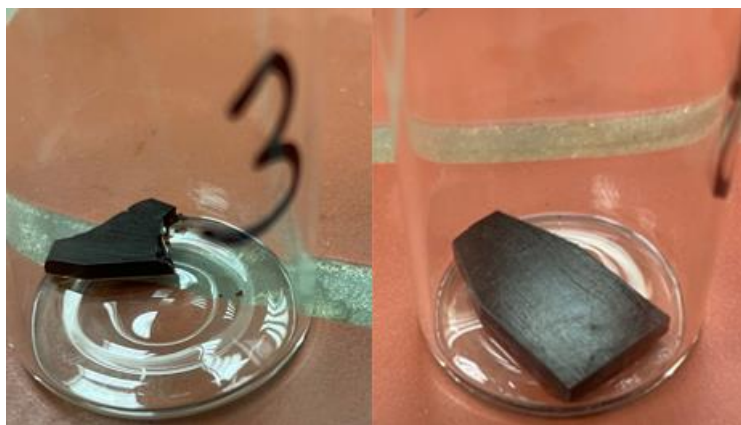
Slika 9: UPM/THF/NoF, Sigma/MeOH/NoF in UPM/THF/F

Na Slika 10 so od leve proti desni kompoziti UPM70/THF/NoF/DER, UPM70/THF/F/DER, UPM90/THF/NoF/DER in UPM90/THF/F/DER, ki so ekspanzirani, mehurčkasti, zelo drobljivi in krhki.



Slika 10: UPM70/THF/NoF/DER, UPM70/THF/F/DER, UPM90/THF/NoF/DER in UPM90/THF/F/DER

Na Slika 11 sta kompozita UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/NoF/MIX; trdna, dobro formirana testna epruveta z gladko površino.



Slika 11: UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/NoF/MIX

Na Slika 12 sta kompozita UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/F/MIX, ki imata gladko površino in izražen nezapolnjen profil vzdolž testne epruvete. Kompozita sta krhka.



Slika 12: UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/F/MIX

Na Slika 13 so od leve proti desni kompoziti UPM10/THF/F/DER, UPM30/THF/F/DER, Sigma50/MeOH/NoF/DER, Sigma50/MeOH/F/DER, Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX, ki so bili hrapavi, krhki in so tvorili slabše formirane testne epruvete.



Slika 13: UPM10/THF/F/DER, UPM30/THF/F/DER, Sigma50/MeOH/NoF/DER, Sigma50/MeOH/F/DER, Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX

Na Slika 14 sta Sigma/MeOH/F in UPM10/THF/NoF/DER, ki sta lepljiva in oljnata.



Slika 14: Sigma/MeOH/F in UPM10/THF/NoF/DER

Na Slika 15 je UPM30/THF/NoF/DER, ki je lepljiv, poltrden in gumijast.



Slika 15: UPM30/THF/NoF/DER

4.2 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) s totalno oslavljenim odbojem (ATR)

Posneli smo dve različni vrsti lignina, vsakega v nefunkcionalizirani obliki in po funkcionalizaciji z anhidridom sukcinjske kisline. Nato smo posneli še 16 vzorcev ligninsko osnovanih kompozitov.

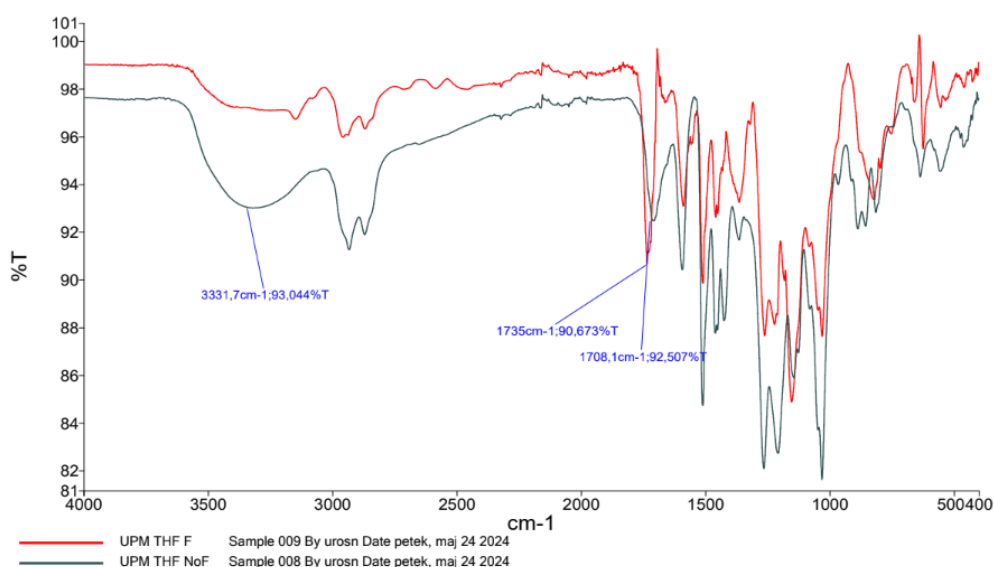
Na spektrih lignina in kompozitov je skladno z literaturo opaziti karakteristične vrhove pri 1587 cm^{-1} , 1508 cm^{-1} in 1459 cm^{-1} , ki se jih lahko pripiše vibracijam aromatskega obroča, ter 1028 cm^{-1} , ki pripada aromatskim deformacijam C-H. Vrh okoli 2935 cm^{-1} pripada metoksi skupini MeO. Karakteristični vrh pri 1100 cm^{-1} pripada etrski vezi C-O, ki je prisotna v zamreženih kompozitih z epoksi matrico [8, 11].

Nadaljnji dokaz uspešne karboksilacije z anhidridom sukcinjske kisline je povečanje intenzitete karakterističnih vrhov v območju $1250\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, kjer se nahajajo vibracije C-C, C-O in C=O, ki pripadajo estrom [8].

Odpiranje obroča epoksi skupine vodi v visoko vsebnost OH-skupin. Ta proces lahko prevlada, ko je v kompozitni mešanici prisoten dovolj visok presežek matrice. Povečanje deleža funkcionaliziranega lignina lahko vodi v boljše zamreževanje, zaradi česar se intenziteta vrha pri 3400 cm^{-1} zmanjša. Pri visokih deležih funkcionaliziranega lignina lahko pride do nezreagiranih karboksilnih in hidroksilnih skupin v zamreženem kompozitu zaradi visoke sterične oviranosti, kar vodi v visoko intenziteto vrha pri 3400 cm^{-1} [15, 16].

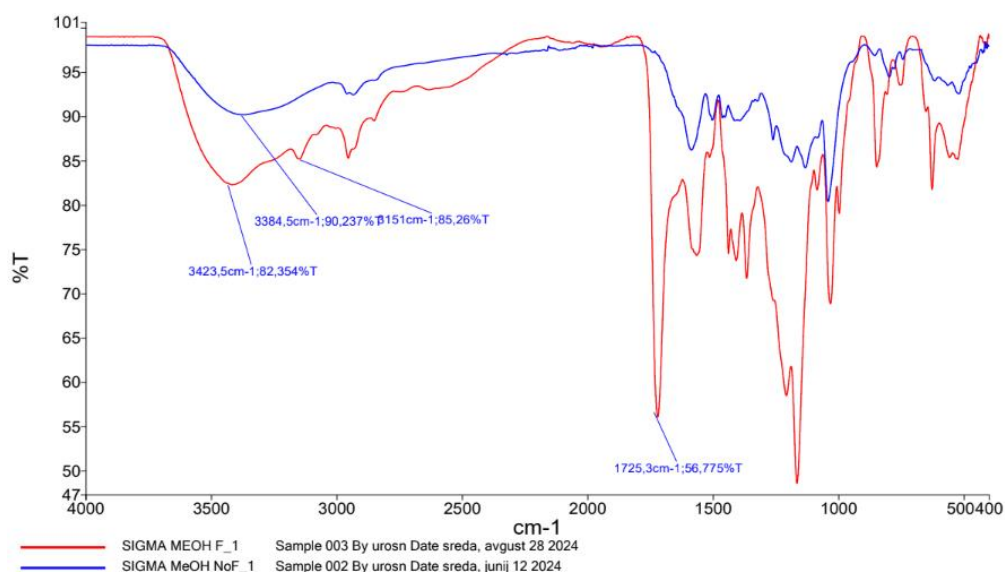
Nefunkcionalizirani vzorci lignina ali kompoziti z nefunkcionaliziranim ligninom imajo prisoten vrh v območju $3650\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, ki ga lahko pripisujemo OH-skupinam. Ta vrh se s potekom karboksilacije zmanjša, na ta račun pa pride do pojava ali povečanja karakterističnega vrha za karbonilno skupino $\text{C}=\text{O}$. To nakazuje na uspešno esterifikacijo OH-skupin. Ne glede na to je treba upoštevati, da esterifikacija ne poteče v celoti in na vseh OH-skupinah.

Na Slika 16 **Napaka! Vira sklicevanja ni bilo mogoče najti.** je primerjava IR-spektrov UPM/THF/NoF in UPM/THF/F, funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina UPM. Na sliki je prisotna legenda.



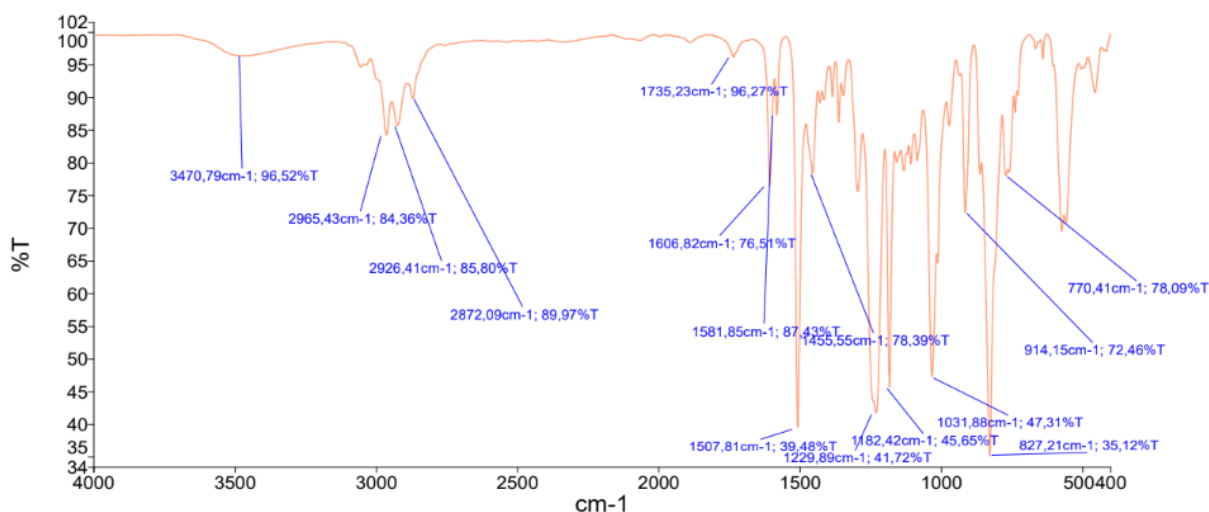
Slika 16: Primerjava IR-spektrov UPM/THF/NoF in UPM/THF/F

Na Slika 17 je primerjava IR-spektrov Sigma/MeOH/NoF in Sigma/MeOH/F, nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina Sigma. V primerjavi z ligninom UPM je vrh, pripadajoč OH-skupinam, v območju $3650\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ veliko bolj intenziven, kar nakazuje na večjo vsebnost OH-skupin. Pri funkcionaliziranem ligninu Sigma je mogoče opaziti povečanje intenzitete karakterističnega vrha, značilnega za OH-skupine. To bi zaradi kasnejše izvedbe analize (kar je vidno tudi na sliki) verjetno lahko pripisali navlaženosti vzorca.



Slika 17: Primerjava IR-spektrov Sigma/MeOH/NoF in Sigma/MeOH/F

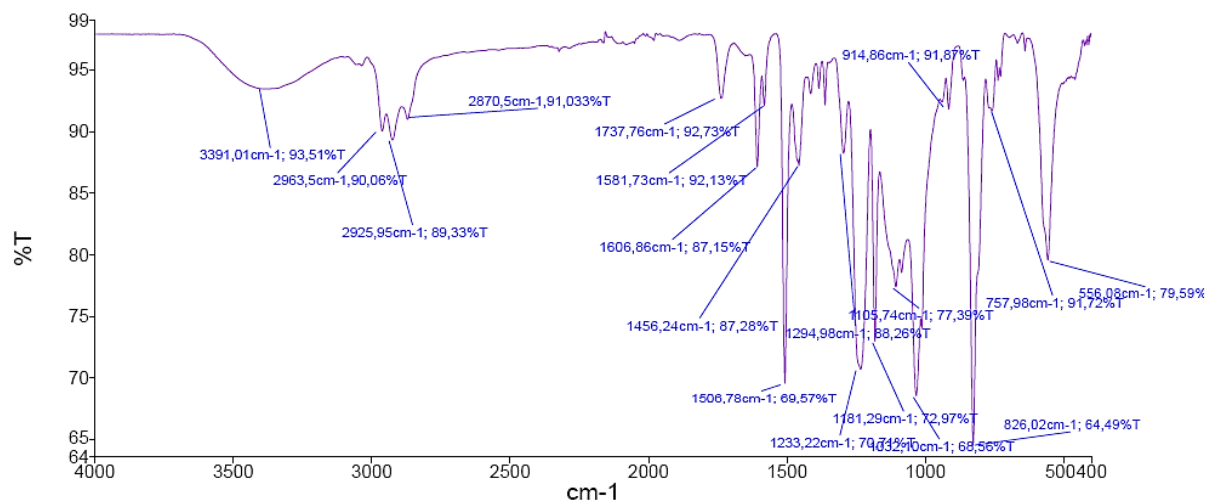
Na Slika 18 je IR-spekter UPM10/THF/NoF/DER, kompozit nefunkcionaliziranega lignina UPM, pri katerem lahko opazimo nizko intenziteto v območju 3650–3000 cm⁻¹, kar lahko pripišemo predvsem majhni vsebnosti lignina. Prisotnost vrha pri 914 cm⁻¹ nakazuje na nepopolno pretvorbo epoksi skupin med zamreževanjem, kar je verjetno posledica previsokega deleža epoksi matrice za popolno zamreženje.



Slika 18: IR-spekter UPM10/THF/NoF/DER

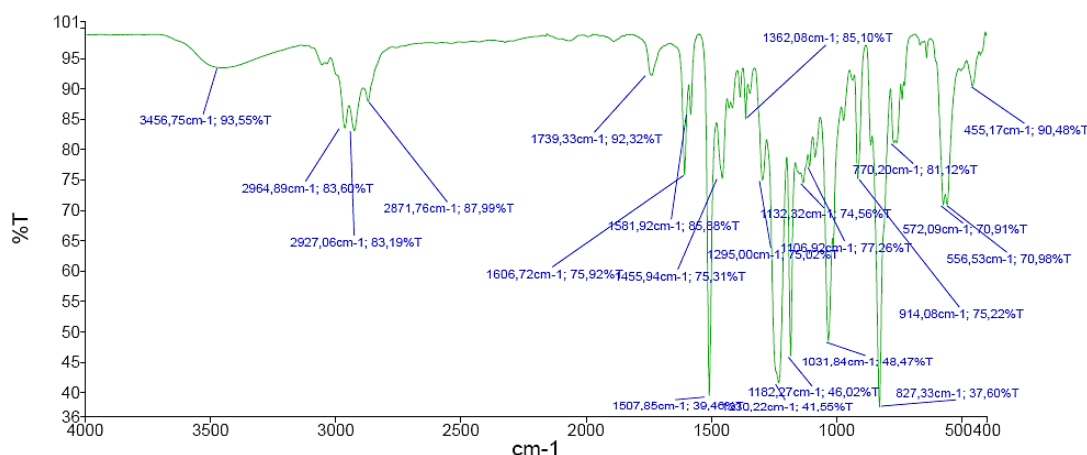
Na Slika 19 je IR-spekter UPM10/THF/F/DER, kompozit funkcionaliziranega lignina UPM, pri katerem je mogoče opaziti bolj izrazit vrh OH-skupin kot pri UPM10/THF/NoF/DER. Prisoten je vrh, pripadajoč etrski vezi C-O pri 1105 cm⁻¹. Visoka vsebnost OH-skupin bi hipotetično lahko bila posledica homopolimerizacije matrice DER, pri čemer pride do odpiranja obroča epoksi skupine. Ob majhnem deležu funkcionaliziranega lignina je lahko tak način polimerizacije prisoten ali celo prevlada nad kopolimerizacijo funkcionaliziranega lignina in epoksi matrice. Vrh karbonilne skupine je nižje intenzitete zaradi manjše vsebnosti lignina v kompozitu, podpira pa

tudi postavljeno hipotezo o odpiranju epoksi obroča. Poleg tega je prisoten tudi vrh, značilen za epoksi skupine, pri 915 cm^{-1} , ki nakazuje na nepopolno zamreževanje.



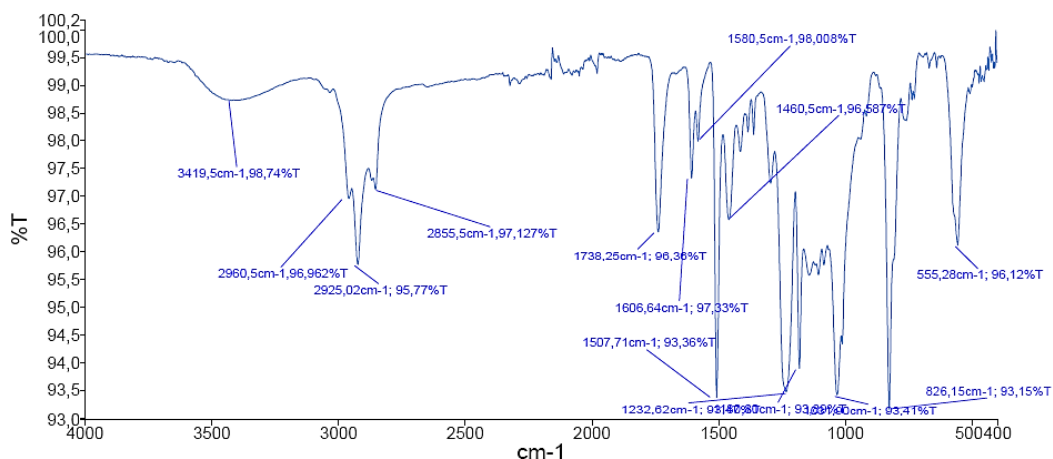
Slika 19: IR-spekter UPM10/THF/F/DER

Na Slika 20 je IR-spekter UPM30/THF/NoF/DER, kompozit nefunkcionaliziranega lignina UPM. Na spektru je prisoten vrh, značilen za epoksi skupine, pri 914 cm^{-1} , kar nakazuje na nepopolno zamreževanje in ostajanje nezamrežene matrice DER.



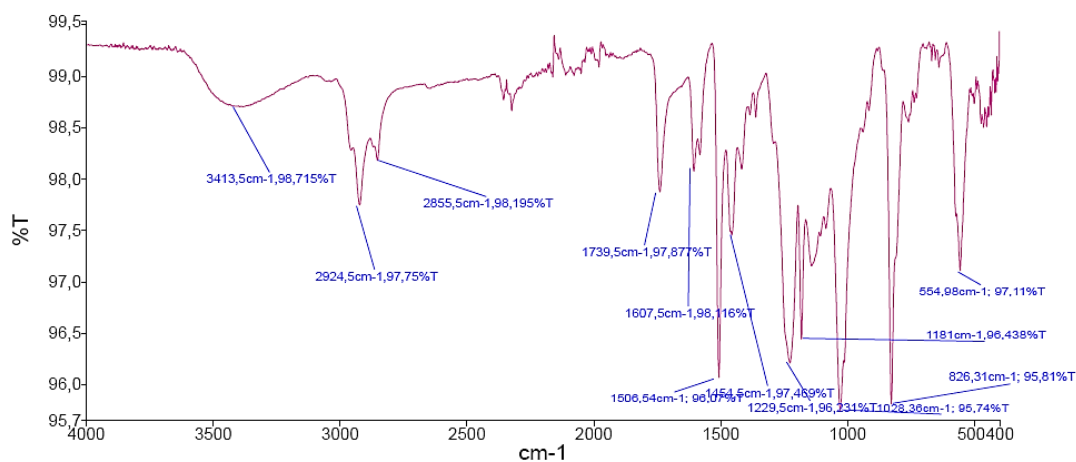
Slika 20: IR-spekter UPM30/THF/NoF/DER

Na Slika 21 je IR-spekter UPM30/THF/F/DER, kompozit funkcionaliziranega lignina UPM.



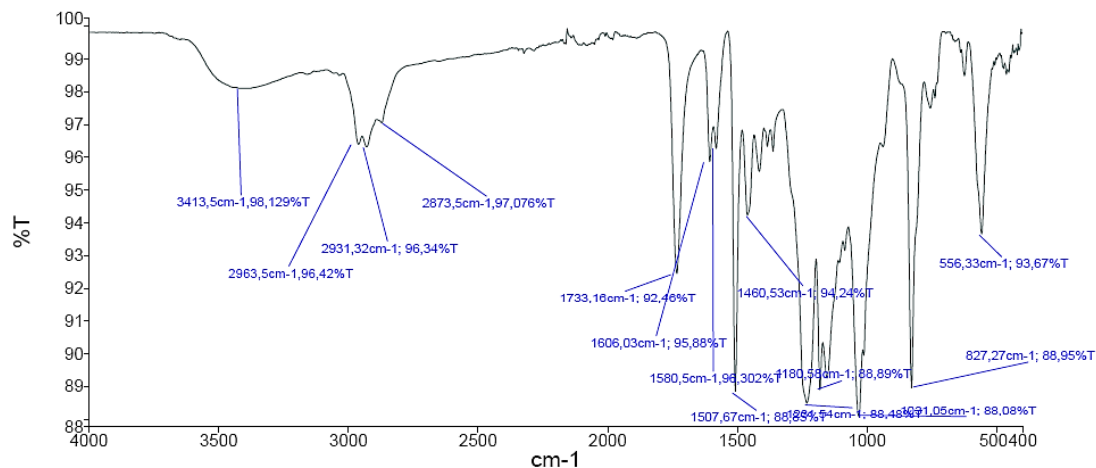
Slika 21: IR-spekter UPM30/THF/F/DER

Na Slika 22 je IR-spekter UPM50/THF/NoF/DER, kompozit nefunkcionaliziranega UPM lignina.



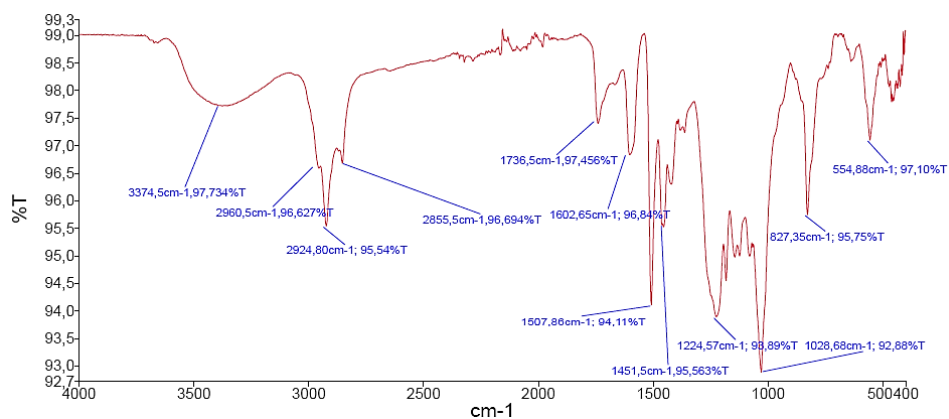
Slika 22: IR-spekter UPM50/THF/NoF/DER

Na Slika 23 je IR-spekter UPM50/THF/F/DER, kompozit funkcionaliziranega lignina UPM.



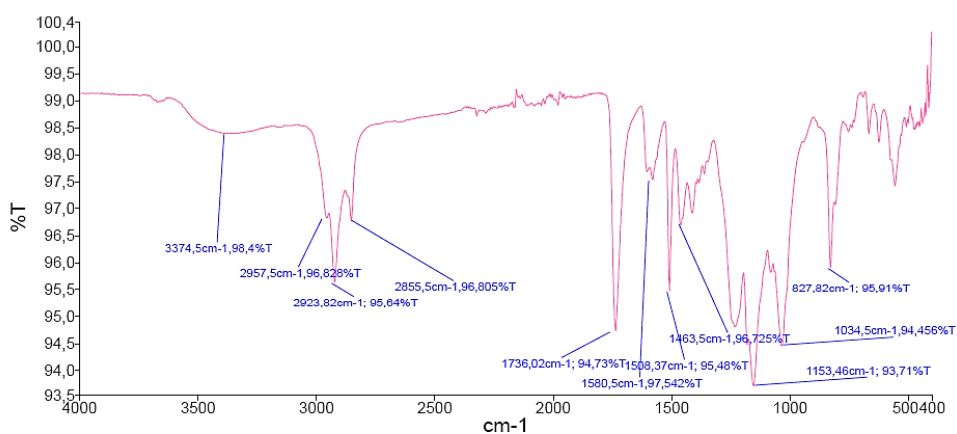
Slika 23: IR-spekter UPM50/THF/F/DER

Na Slika 24 je IR-spekter UPM70/THF/NoF/DER, kompozit nefunkcionaliziranega lignina UPM.



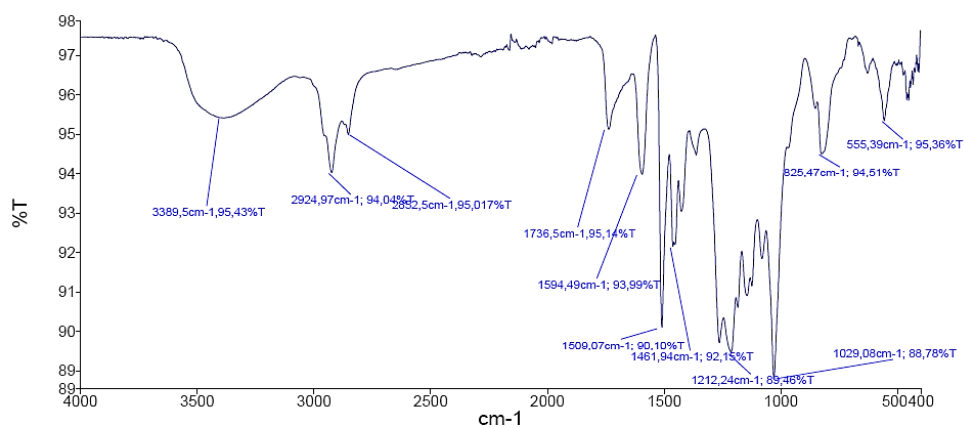
Slika 24: IR-spekter UPM70/THF/NoF/DER

Na Slika 25 je IR-spekter UPM70/THF/F/DER, kompozit funkcionaliziranega lignina UPM.



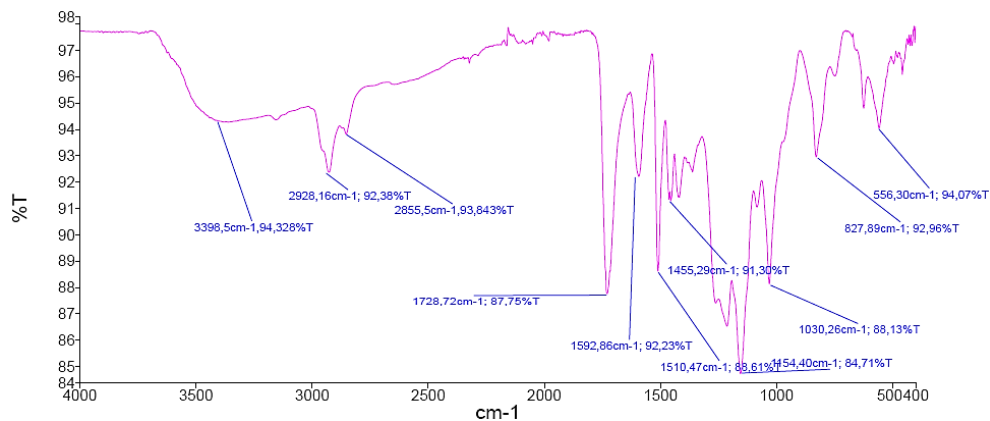
Slika 25: IR-spekter UPM70/THF/F/DER

Na Slika 26 je IR-spekter UPM90/THF/NoF/DER, kompozit nefunkcionaliziranega lignina UPM.



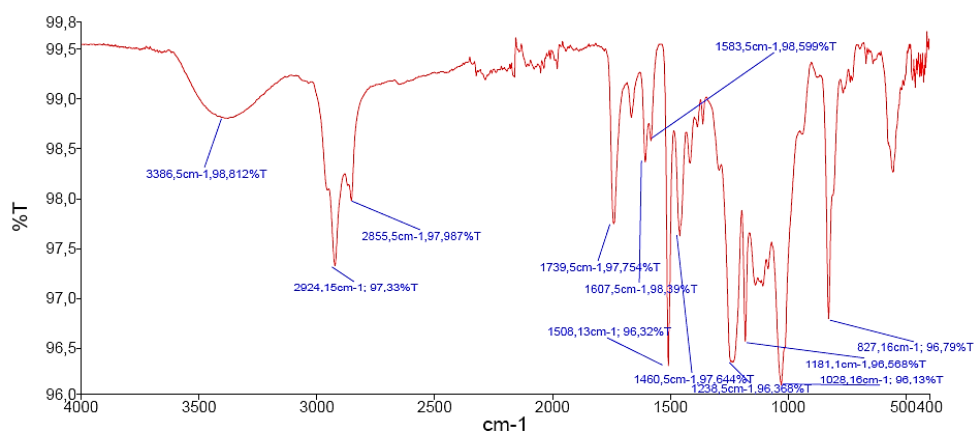
Slika 26: IR-spekter UPM90/THF/NoF/DER

Na Slika 27 je IR-spekter UPM90/THF/F/DER, kompozit funkcionaliziranega lignina UPM.



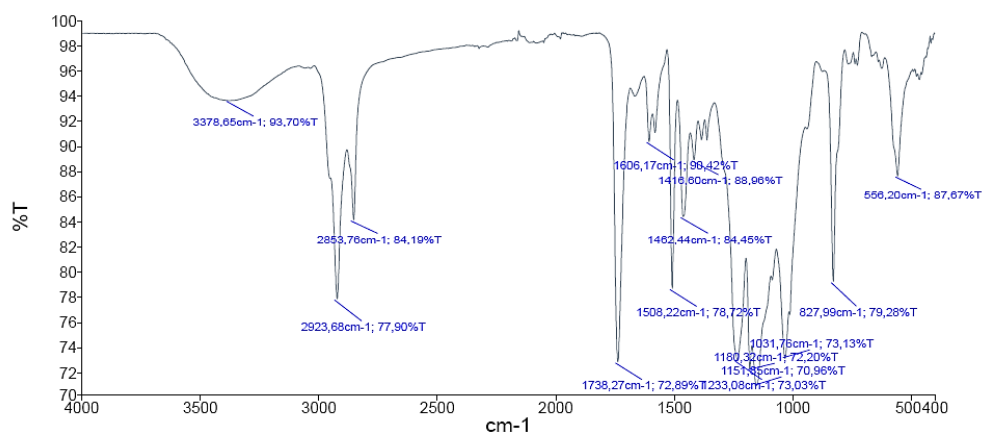
Slika 27: IR-spekter UPM90/THF/F/DER

Na Slika 28 je IR-spekter UPM50/THF/NoF/MIX, kompozit nefunkcionaliziranega lignina UPM.



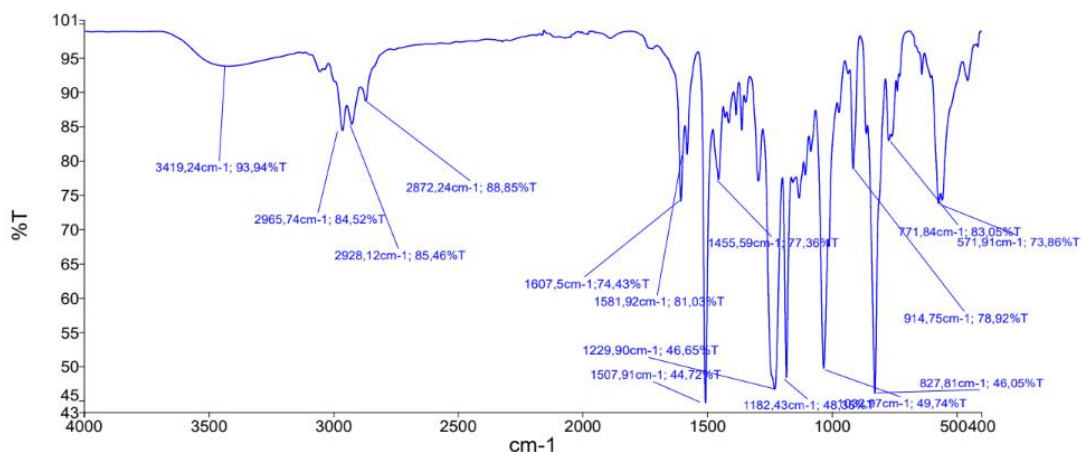
Slika 28: IR-spekter UPM50/THF/NoF/MIX

Na Slika 29 je IR-spekter UPM50/THF/F/MIX, kompozit funkcionaliziranega lignina UPM.



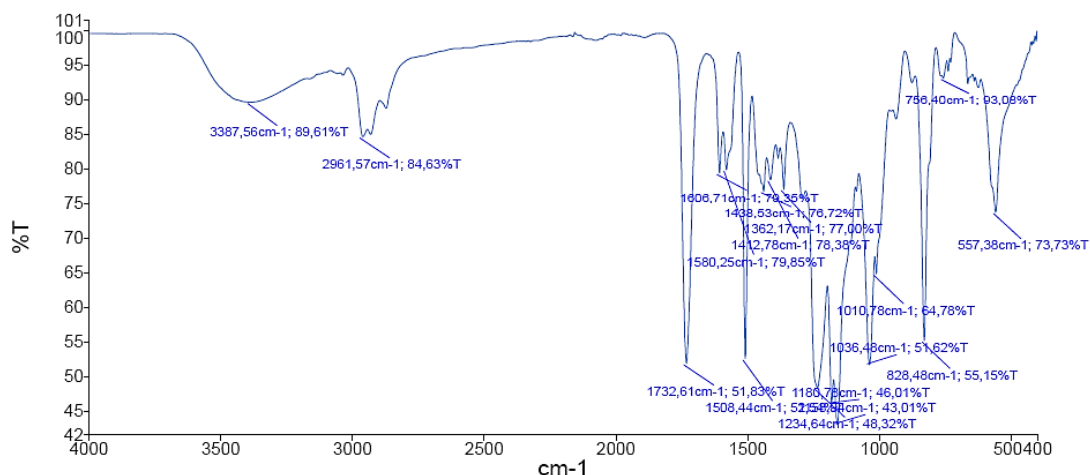
Slika 29: IR-spekter UPM50/THF/F/MIX

Na Slika 30 je IR-spekter Sigma50/MeOH/NoF/DER, kompozit nefunkcionaliziranega lignina Sigma. Na IR-spektru je mogoče opaziti karakteristični vrh pri 915 cm^{-1} , značilen za epoksi skupine, kar nakazuje na ostanek nezamrežene matrice DER in nepopolno zamreževanje.



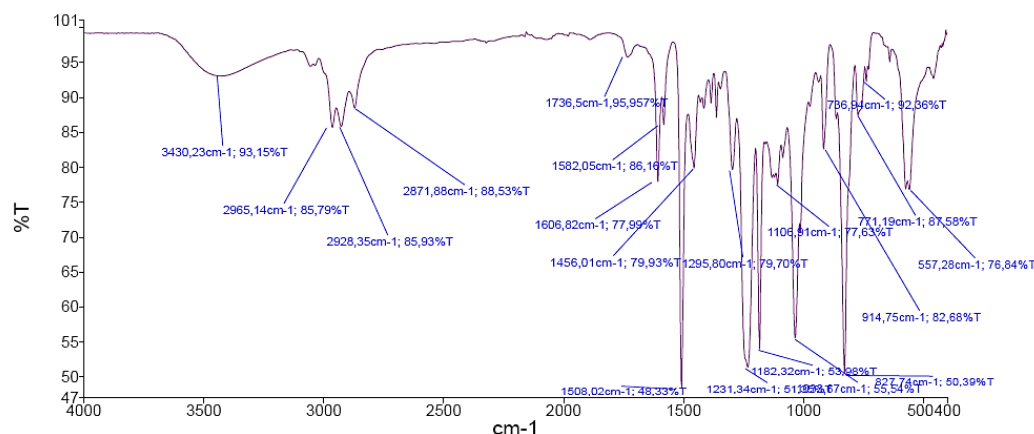
Slika 30: IR-spekter Sigma50/MeOH/NoF/DER

Na Slika 31 je IR-spekter Sigma50/MeOH/F/DER, kompozit funkcionaliziranega lignina Sigma.



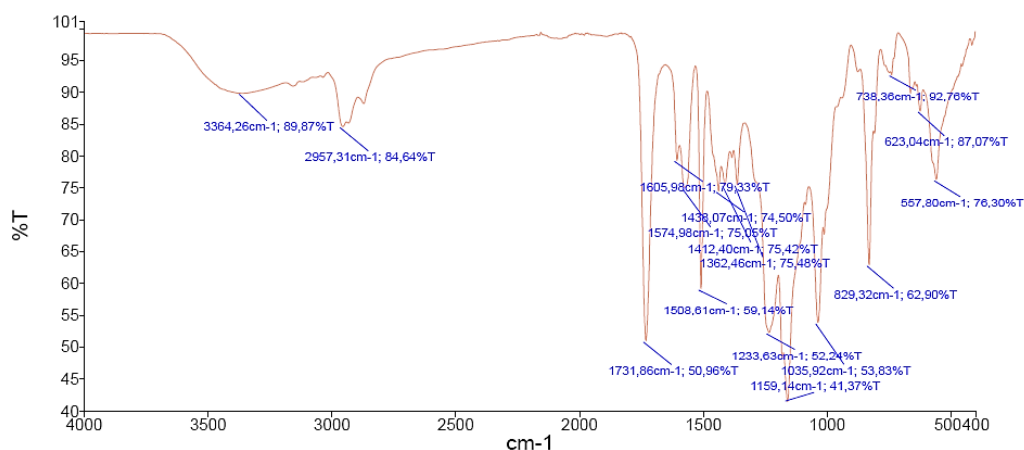
Slika 31: IR-spekter Sigma50/MeOH/F/DER

Na Slika 32 je IR-spekter Sigma50/MeOH/NoF/MIX, kompozit nefunkcionaliziranega lignina Sigma, pri katerem je mogoče opaziti prisotnost vrha pri 915 cm^{-1} , značilnega za epoksi skupine, kar nakazuje na nepopolno zamreževanje in ostajanje nezamrežene matrice DER v kompozitu.



Slika 32: IR-spekter Sigma50/MeOH/NoF/MIX

Na Slika 33 je IR-spekter Sigma50/MeOH/F/MIX, kompozit funkcionaliziranega lignina Sigma.



Slika 33: IR-spekter Sigma50/MeOH/F/MIX

4.3 Termogravimetrična analiza (TGA)

V Tabela 1 so prikazani rezultati termogravimetrične analize vzorcev vseh pripravljenih razmerij. Rezultate analize TGA sem v obliki datotek csv prenesel v Excel in tam iz njih pripravil krivulje TGA, kjer je razvidna izguba mase (ut. %) v odvisnosti od časa in temperature. Določil sem temperature, pri katerih pride do razpada 5 in 10 ut. % ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$) vzorca. To sem storil z uporabljanjem interpolacije na točki pred in po doseženem razpadu. Preko odvajane krivulje (DTG) sem določil vrhove, pri katerih je prišlo do toplotnih dogodkov. Pri teh je šlo za najvišje hitrosti izgube mase pri opravljenem vzorcu. V programu TA universal analysis sem s postavitvijo tangent na grafu $m(\text{ut. \%})/t$ pridobil presečišča in s tem čase, ob katerih je prišlo do spusta krivulje, in signifikante izgube mase vzorca. Z določitvijo časov, pri katerih sem postavil presečišča, sem določil $T_{\text{začetek}}$, ki mi je bila v pomoč pri določanju snemalnih parametrov pri dinamični diferenčni kalorimetriji. Določil sem tudi vsebnost vlage, saj ni anorganskega ostanka v vzorcih. Pri vzorcih, vsebujočih lignin Sigma, je treba poudariti nekoliko višjo vsebnost žvepla (< 3,6 %) od vzorcev, ki vsebujejo lignin UPM

(< 2 %). Višja vsebnost žvepla bi lahko vodila v večje število tvorbe tiolnih vezi S-H, ki se cepijo pri 150–250 °C. To lahko vodi do nižjih vrednosti $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ od vzorcev, vsebujočih lignin UPM.

Zaradi večje vsebnosti OH-skupin ligninov Sigma in kompozitov, vsebujočih lignin Sigma, ter višje vsebnosti vlage, določene iz termogramov, je mogoče teoretizirati, da so prav te funkcionalne skupine odgovorne za povečano higroskopnost.

Pri analizi TGA nismo opravili obdelave podatkov in karakterizacije vzorca UPM10/THF/NoF/DER, saj je bil preveč oljnat in lepljiv. Na Slika 34 je prikazan vzorec UPM10/THF/NoF/DER. Zato je bil rezultat pri analizi termograma z veliko šuma, naraščajočo maso vzorca in nemogočo obliko krivulje za določanje večine izbranih karakteristik vrednotenja termogramov v tem delu. Začetna funkcionalizirana lignina UPM/THF/F in Sigma/MeOH/F nista bila posneta zaradi svoje visoko reaktivne narave, zaradi česar bi bile ob snemanju TGA prisotne reakcije lignina s samim s seboj. Pri tem bi nastajale nove vezi, ki se ne tvorijo med pripravo epoksi kompozitov. Te vezi vplivajo na toplotno stabilnost lignina, ki jo je zelo težko korelirati s toplotno stabilnostjo epoksi kompozitov s funkcionaliziranim ligninom.

Tabela 1: Rezultati termogravimetrične analize

Vzorec	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	T_{vrh} odvoda [°C]	$T_{\text{začetek}}$ [°C]	Vsebnost vlage [ut. %]	Vsebnost saj [ut. %]	Anorganski ostanek [ut. %]
UPM/THF/NoF	120	192	420	188	5,6	27,7	≤1
Sigma/MeOH/NoF	34	112	333	249	11,8	16,2	14,4
UPM10/THF/F/DER	365	406	459	423	≤1	9,3	≤1
UPM30/THF/NoF/DER	300	324	382, 439	307, 473	≤1	11,3	≤1
UPM30/THF/F/DER	408	424	451	428	≤1	11,5	≤1
UPM50/THF/NoF/DER	314	359	423	467	≤1	21,6	≤1
UPM50/THF/F/DER	267	331	434	390	1,6	12,7	≤1
UPM70/THF/NoF/DER	269	333	418	364	1,5	24,2	≤1
UPM70/THF/F/DER	207	259	291; 408	293, 602	3,1	23,0	≤1
UPM90/THF/NoF/DER	225	292	412	331	2,2	27,4	≤1
UPM90/THF/F/DER	204	252	294; 418	283, 714	2,9	26,5	1,4
UPM50/THF/NoF/MIX	317	363	431	383	1,0	21,2	≤1
UPM50/THF/F/MIX	283	351	437	395	1,9	19,2	≤1
Sigma50/MeOH/NoF/DER	232	296	370	433	2,2	20,3	10,9
Sigma50/MeOH/F/DER	120	253	425	345	5,1	11,1	6,1
Sigma50/MeOH/NoF/MIX	120	238	358	476	6,0	17,9	12,4
Sigma50/MeOH/F/MIX	120	265	430	338	5,2	6,2	4,6



Slika 34: Vzorec UPM10/THF/NoF/DER

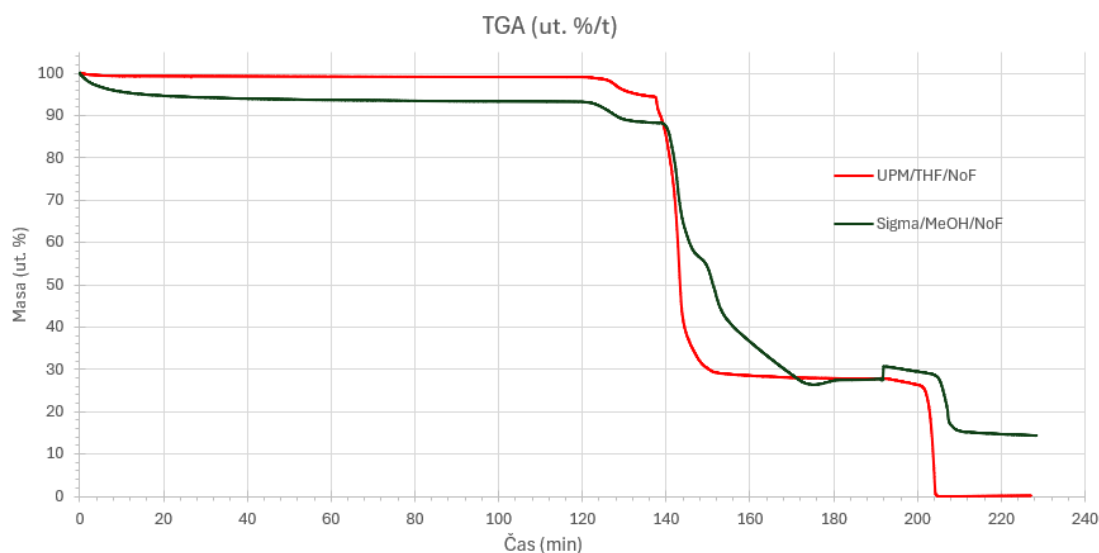
Zaradi široke porazdelitve molekularnih mas lignina Sigma in njegovih kompozitov (od oligomerov do visokomolekularnih frakcij) in s tem zapletenega obnašanja lignina Sigma pri analizi TGA smo v tem delu nekoliko poenostavili in upoštevali le glavne vrhove krivulj DTG.

Pri temperaturi 120 °C lahko pri vseh termogramih izgubo mase ali vrh na krivulji DTG pripisujemo izgubi vlage.

Krivulje TGA z določitvami $T_{\text{začetek}}$ se nahajajo v prilogi 1.

4.3.1 Nefunkcionaliziran lignin

Na Slika 35 je prikaz krivulj TGA v odvisnosti od časa nefunkcionaliziranih ligninov UPM/THF/NoF in Sigma/MeOH/NoF.

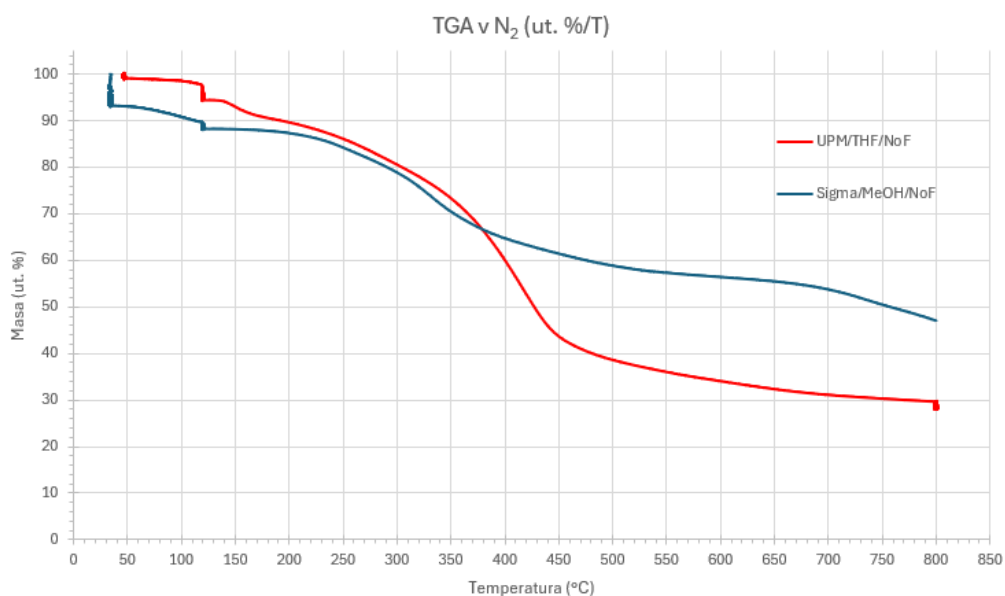


Slika 35: Primerjava krivulj ut. %/t nefunkcionaliziranih ligninov

Na obeh krivuljah je opaziti dve degradacijski fazi. Pri krivulji Sigma/MeOH/NoF se pojavi pri 190 min naraščanje mase vzorca, kar se pripisuje nihajnosti tehtnice ob zamenjavi preprihovalnega plina (z N₂ na O₂); sicer pa je opaziti manjši in spreminjajoč naklon krivulje zaradi široke porazdelitve molekulskih mas lignina Sigma. Naklon je pri

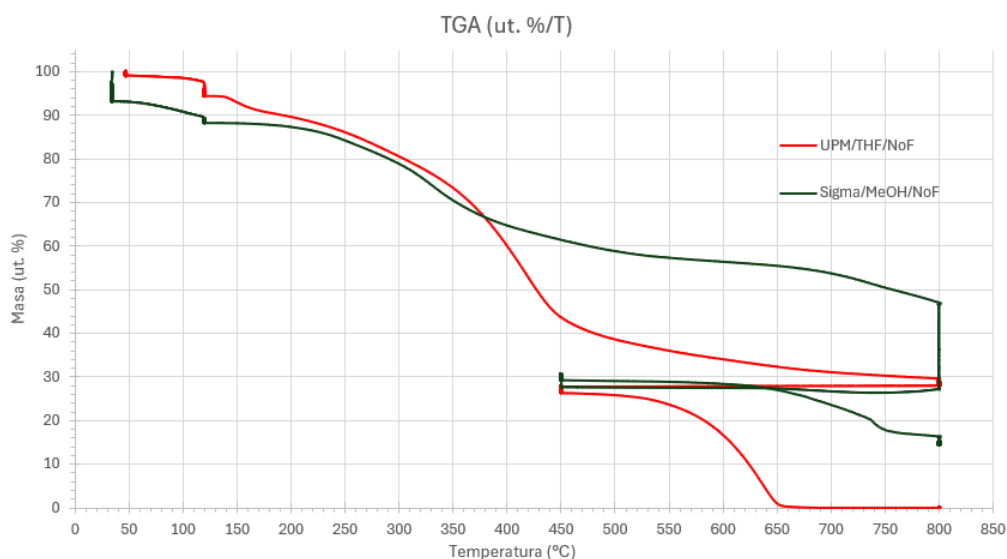
UPM/THF/NoF strm in enkraten v obeh glavnih degradacijskih fazah. Sigma/MeOH/NoF vsebuje večji delež vlage (11,8 ut. %) komponent kot UPM/THF/NoF (5,6 ut. %), kar se opazi tudi na krivulji. Zato sta $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ pri Sigma/MeOH/NoF (34, 112) °C veliko nižji kot pri UPM/THF/NoF (120, 192) °C.

Na Slika 36 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v območju uporabe N_2 kot prepihovalnega plina. Del krivulje, pri katerem gre za ohlajanje z 800 °C na 450 °C, je izključen zaradi nizke informativne vrednosti in preglednosti.



Slika 36: Primerjava krivulj ut. %/T nefunkcionaliziranih ligninov v N_2

Na Slika 37Slika 61 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature.



Slika 37: Primerjava krivulj ut. %/T nefunkcionaliziranih ligninov

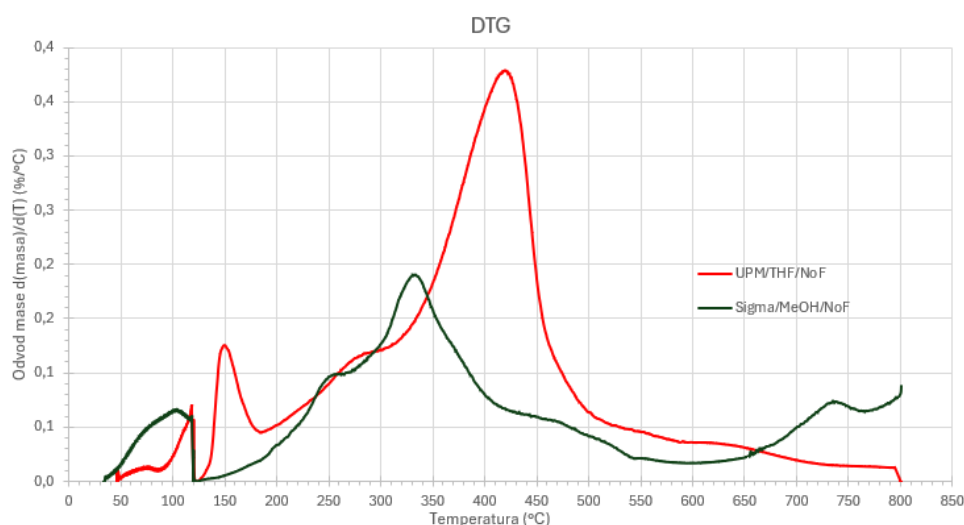
Iz grafov je mogoče razbrati, da ima UPM/THF/NoF tipično krivuljo toplotnega razpada polimerov, medtem ko Sigma/MeOH/NoF izkazuje bolj položno krivuljo in s tem

počasnejši padec mase. Homogenost UPM/THF/NoF pomeni, da ima vzorec velik delež verig v enakem območju molekulskih mas, ali z drugimi besedami, lahko pričakujemo, da ima manjši PDI. Ker Sigma/MeOH/NoF vsebuje makromolekule različnih molekulskih mas, lahko zanj pričakujemo višji PDI. Zaradi velikega padca mase vzorca Sigma/MeOH/NoF pri 800 °C lahko rečemo, da vsebuje delež lignina z višjo molekulsko maso kot UPM/THF/NoF.

UPM/THF/NoF vsebuje manj kot 1 ut. % anorganskih oksidov, medtem ko jih Sigma/MeOH/NoF 14,4 ut. %. Delež vzorca, ki zgori ob priklopu O₂ pri 450 °C in ponovnem segrevanju, je zato pri UPM/THF/NoF višji, saj ne vsebuje anorganskih oksidov.

Kompozita UPM/THF/NoF in Sigma/MeOH/NoF vsebujeta 27,7 ut. % in 16,2 ut. % saj. Višji delež saj UPM/THF/NoF nakazuje na prisotnost visokega deleža ogljika v ligninu in kompleksne aromatske strukture. Delež saj Sigma/MeOH/NoF je hipotetično nižji zaradi večje vsebnosti OH-skupin, kar je mogoče opaziti z analizo FTIR, in prisotnosti oligomernih verig, ki razpadajo pri nižjih temperaturah.

Na Slika 38 je prikaz primerjave dveh krivulj DTG v odvisnosti od temperature vzorcev UPM/THF/NoF in Sigma/MeOH/NoF.



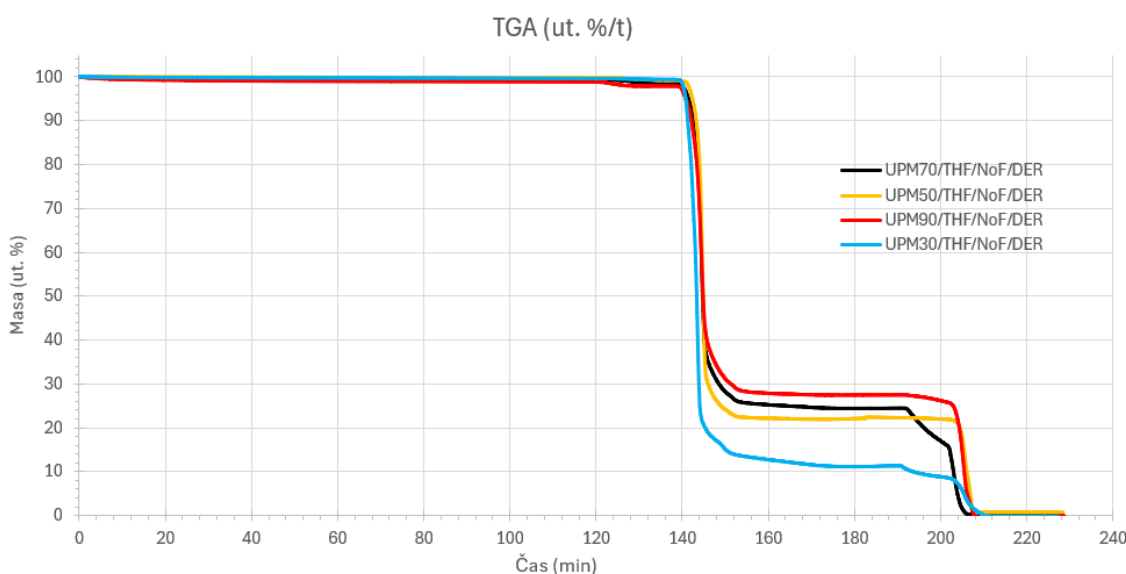
Slika 38: Primerjava krivulj odvoda mase po temperaturi nefunkcionaliziranih ligninov

Pri temperaturi 150 °C lahko vrh UPM/THF/NoF pripisujemo prisotnosti oligomerov (nizkomolekularnih frakcij) lignina. Iz krivulj smo določili T_{vrh} odvoda za UPM/THF/NoF pri 420 °C in za Sigma/MeOH/NoF pri 333 °C. Ker ima Sigma/MeOH/NoF nižjo T_{vrh} odvoda, lahko iz tega razberemo, da ima ta vrsta lignina delež makromolekul z nižjo molekularno maso, kot so prisotne pri UPM/THF/NoF, saj je pri tej temperaturi najhitrejši padec mase.

4.3.2 Kompoziti UPM/THF/NoF/DER

V tem poglavju bomo primerjali epoksi kompozite z nefunkcionaliziranim ligninom (UPM30/THF/NoF/DER, UPM50/THF/NoF/DER, UPM70/THF/NoF/DER in UPM90/THF/NoF/DER) v različnih razmerjih lignina UPM in matrice DER.

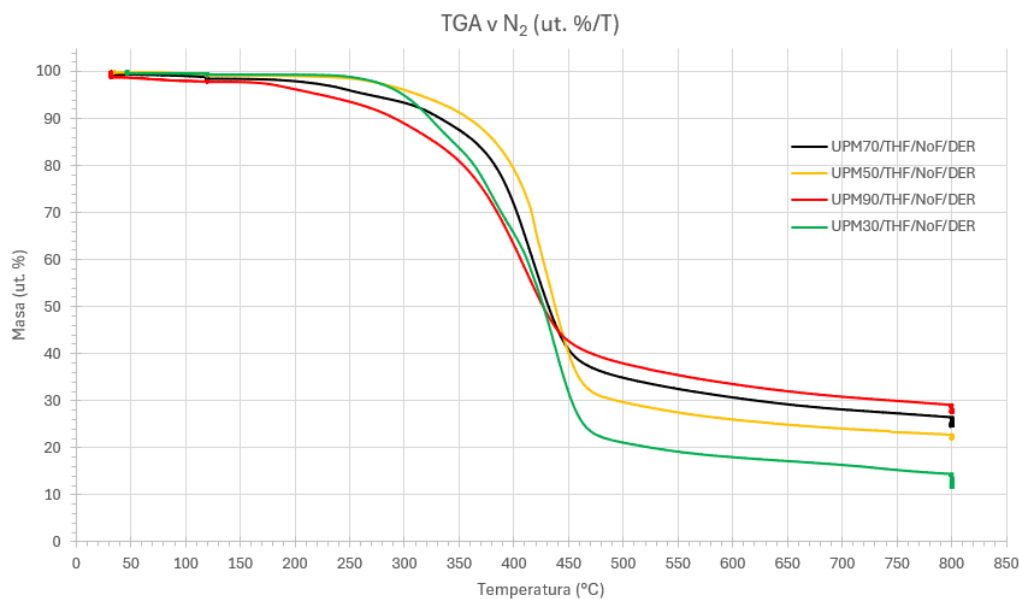
Na Slika 39 je prikaz primerjave štirih krivulj TGA v odvisnosti od časa za 4 različna razmerja epoksi kompozitov z nefunkcionaliziranim ligninom.



Slika 39: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM/THF/NoF/DER

Glavni degradacijski fazi se pri vseh vzorcih zgodita pri približno enakem času. Opaziti je korelacijo med izgubo mase v prvi degradacijski fazi in deležem nefunkcionaliziranega lignina v kompozitu. Višji kot je delež nefunkcionaliziranega lignina, manjša je izguba mase v prvi degradacijski fazi. Anorganski ostanek predstavlja pri vseh vzorcih manj kot 1 ut. %.

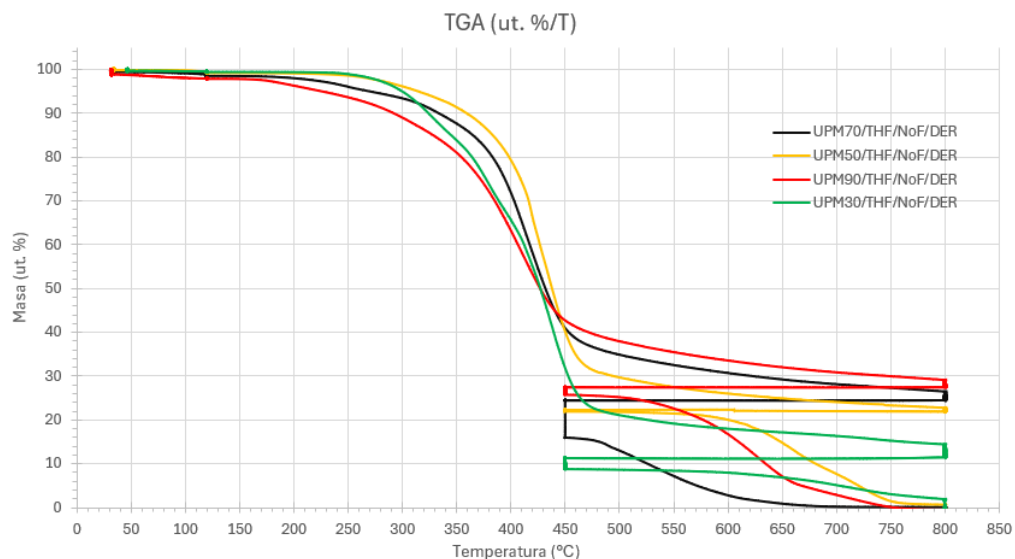
Na Slika 40 je primerjava štirih krivulj TGA v odvisnosti od temperature v N₂ za 4 različna razmerja epoksi nefunkcionaliziranih ligninskih kompozitov.



Slika 40: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM/THF/NoF/DER v N₂

Iz grafa razberemo, da je korelacija med deležem nefunkcionaliziranega lignina v kompozitu in deležem izgube mase vzorca v N₂. Večji kot je delež nefunkcionaliziranega lignina v vzorcu, manjša je izguba mase v N₂. Za najbolj toplotno stabilno kombinacijo se je izkazal kompozit UPM50/THF/NoF/DER.

Na Slika 41 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature v celoti.



Slika 41: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM/THF/NoF/DER

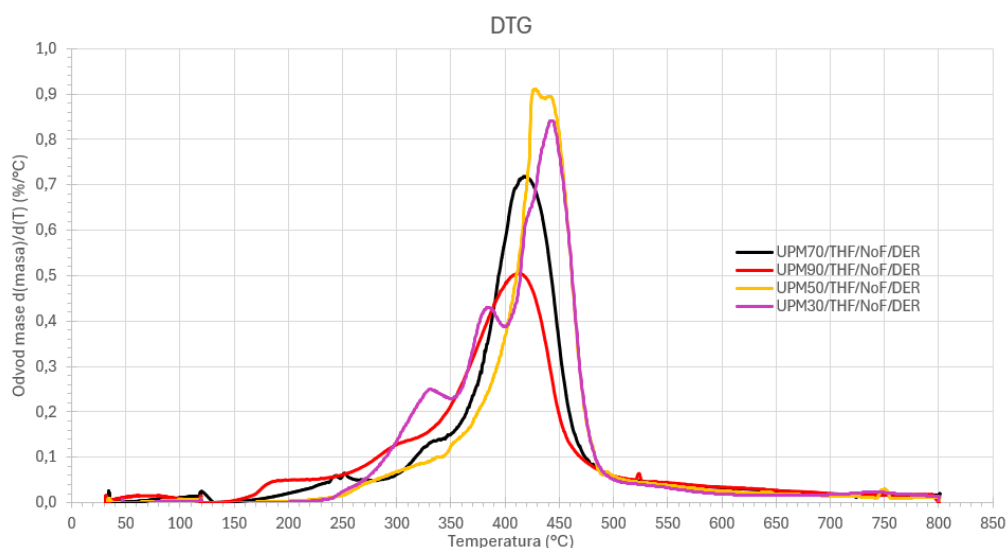
Iz grafa razberemo, da večji kot je delež nefunkcionaliziranega lignina v kompozitu, večja je izguba mase v toku O₂. Krivulje so razmeroma običajne oblike za toplotni razpad polimerov. Pri vzorcu UPM70/THF/NoF/DER je padec mase najvišji pri izotermnem prepihanju z O₂ pri 450 °C.

Vzorca UPM30/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/DER vsebujeta manj kot 1 ut. % vlage, vzorec UPM70/THF/NoF/DER 1,5 ut. % in vzorec UPM90/THF/NoF/DER 2,2 ut. %. Pri tem je pomembno omeniti, da je bil vzorec UPM70/THF/NoF/DER zelo mehurčkast, zaradi česar je bila zatehta za TGA v razdrobljeni obliki. Večja površina bi lahko povzročila adsorpcijo vode na površino vzorca. Vzorec UPM90/THF/NoF/DER je bil v lepljivi, netrdni, poltekoči obliki, s čimer je mogoče razložiti nekoliko višji delež vlage.

Višje vsebnosti vlage pri vzorcih UPM70/THF/NoF/DER in UPM90/THF/NoF/DER so najverjetneje razlog za nižje $T_{5\%}$ (269 in 225) °C in $T_{10\%}$ (333 in 292) °C, saj voda izpari pri nižji temperaturi, kot pride do glavne izgube mase pri kompozitih TGA. Skladno s tem imata vzorca UPM30/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/DER višje $T_{5\%}$ (300 in 314) °C in $T_{10\%}$ (324 in 359) °C.

Vsebnost saj je za kompozite v vrstnem redu naraščajočega deleža lignina (11,3; 21,6; 24,2; 27,4) ut. %. Z naraščajočim deležem lignina v kompozitu naraščajo tudi deleži saj, kot po pričakovanjih, saj je lignin kompleksna aromatska molekula. Največji dvig v deležu saj je videti med UPM30/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/DER. Iz rezultatov lahko domnevamo, da zelo zamrežena struktura prispeva k deležu saj v vzorcu. Zaradi največjega porasta vsebnosti saj pri UPM50/THF/NoF/DER bi lahko ta kompozit imel najbolj uspešno zamreženo strukturo. Pri nadaljnjem dvigu deleža lignina je porast vsebnosti saj manjši in enak, kar bi lahko pripisali višjemu deležu lignina [17].

Na Slika 42 je primerjava dveh krivulj DTG v odvisnosti od temperature.



Slika 42: Primerjava krivulj DTG kompozitov UPM/THF/NoF/DER

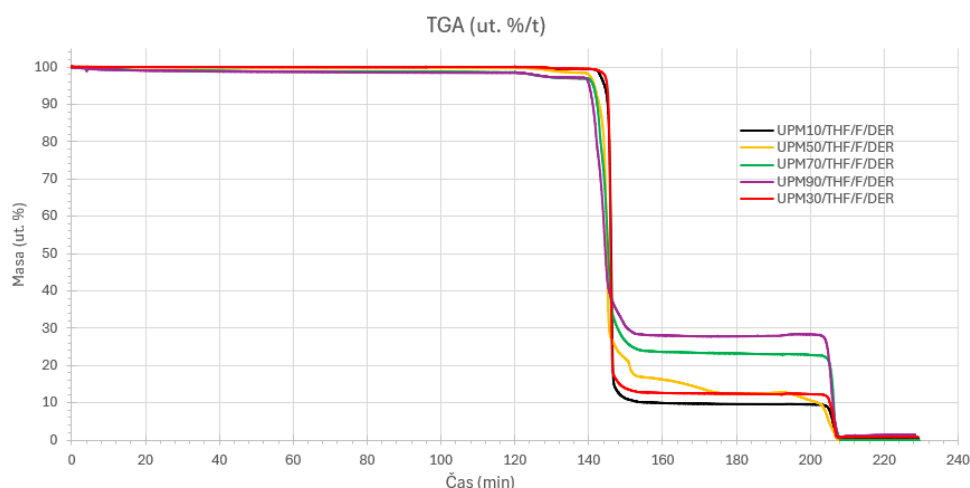
Za vzorce na grafu so odčitane vrednosti T_{vrh} odvoda v zaporedju od najmanjšega do največjega deleža za UPM30/THF/NoF/DER (382 in 439) °C, UPM50/THF/NoF/DER (423 °C), UPM70/THF/NoF/DER (418 °C) in UPM90/THF/NoF/DER (412 °C). Pri UPM30/THF/NoF/DER dvostranska vrhova krivulje DTG nakazujeta na ostanek nezamrežene matrice DER v kompozitu, kar potrjuje ugotovitev iz analize FTIR. Pri

UPM50/THF/NoF/DER je vrh najbolj intenziven, kar lahko potrjuje najboljšo zamreženost izmed kompozitov. Vrhovi se z dvigovanjem deleža po tej točki zmanjšujejo in razširjajo.

4.3.3 Kompoziti UPM/THF/F/DER

V tem poglavju bomo primerjali kompozite UPM/THF/F/DER v petih različnih razmerjih funkcionaliziranega lignina.

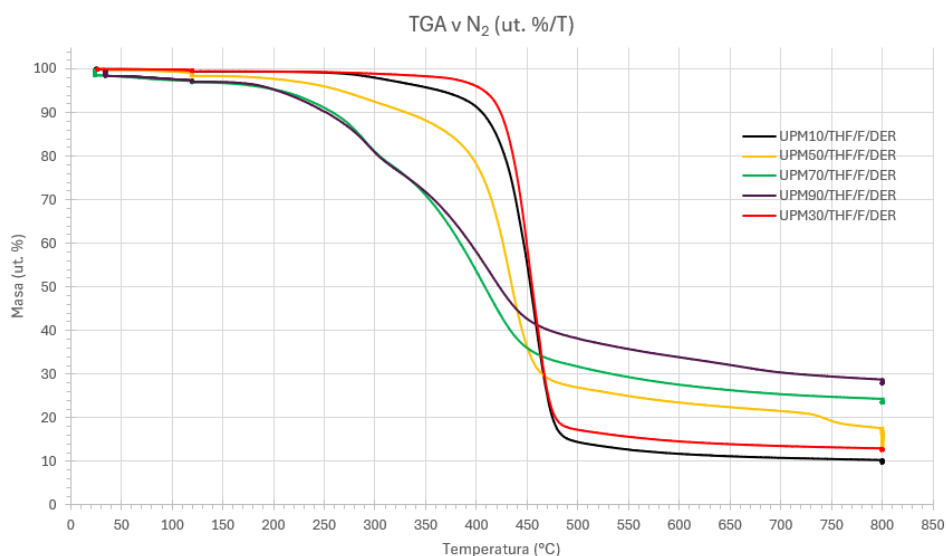
Na Slika 43 je primerjava petih krivulj TGA v odvisnosti od časa.



Slika 43: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM/THF/F/DER

Iz grafa se vidi, da so vse krivulje podobne in običajne oblike za razpad polimerov, pri tem pa ima UPM50/THF/F/DER manjše odstopanje od drugih krivulj. Pri vseh vzorcih sta prisotni dve degradacijski fazi.

Na Slika 44 je primerjava petih krivulj TGA v odvisnosti od temperature v toku N₂.

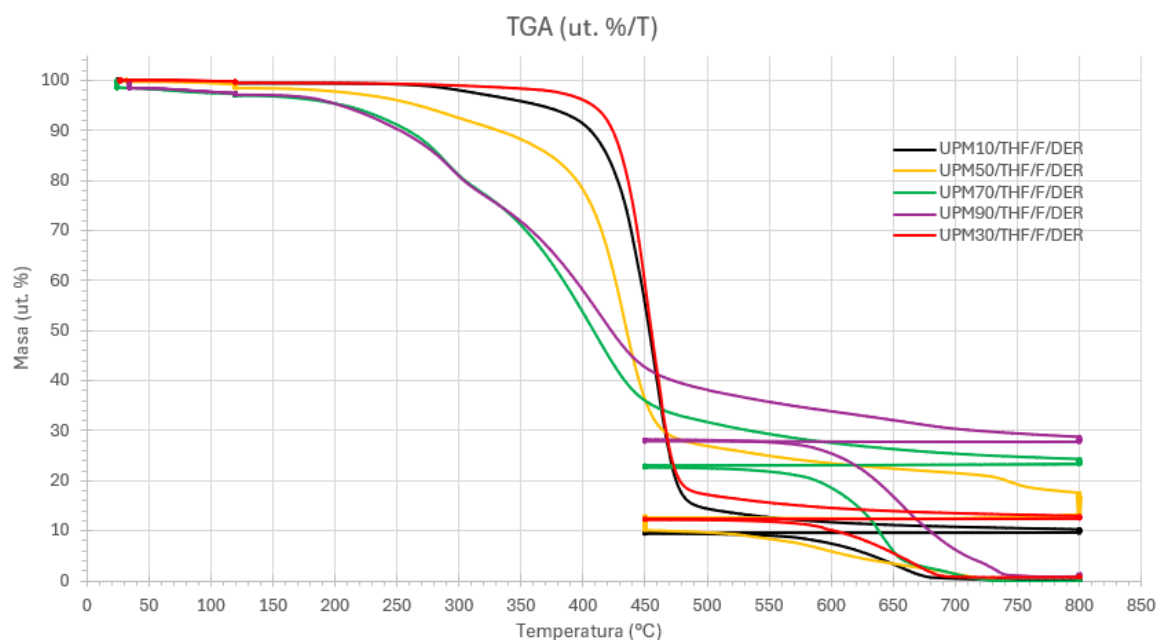


Slika 44: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM/THF/F/DER v N₂

Iz grafa razberemo, da nasprotno kot pri kompozitih UPM/THF/NoF/DER ni linearne korelacije med deležem funkcionaliziranega lignina v kompozitu in naklonom krivulje, ko pride do glavnine degradacije v N₂.

Delež izgube mase vzorca v toku N₂ ima korelacijo z deležem funkcionaliziranega lignina v vzorcih kompozitov. Nižja kot je izguba mase v toku N₂, višji je delež funkcionaliziranega lignina v vzorcih kompozitov. Iz grafa lahko opazimo, da se strmina s povečanjem deleža funkcionaliziranega lignina z 10 ut. % na 30 ut. % poveča, kar nakazuje na bolj uspešno zamreževanje. Pri UPM50/THF/F/DER se trend obrne in strmina krivulj začne padati. Možna hipoteza je, da je zamreženje poteklo do konca, kar bi posledično pomenilo ostajanje nezamreženega funkcionaliziranega lignina v kompozitu, za katerega so značilne zapletene reakcije s samim seboj pri povišanih temperaturah, ki jih je težko opisati.

Na Slika 45 je primerjava petih krivulj TGA v odvisnosti od temperature v celoti.



Slika 45: Primerjava krivulj ut. %/ kompozitov T UPM/THF/F/DER

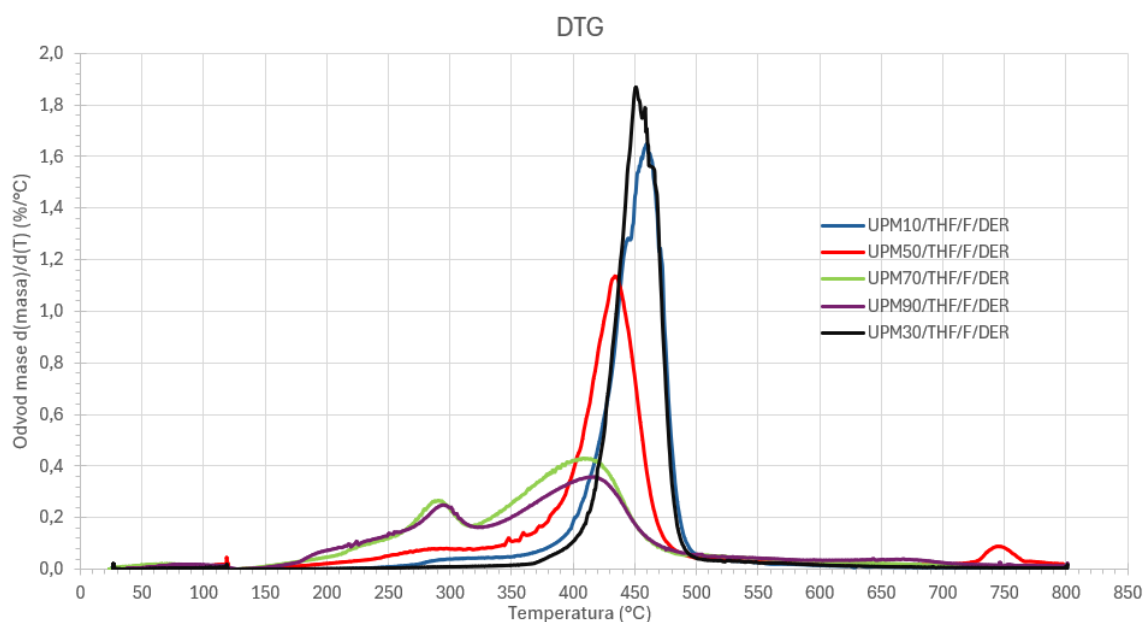
Iz grafa je opazna korelacija med deležem izgube mase v toku O₂ in deležem funkcionaliziranega lignina. Višji kot je delež funkcionaliziranega lignina v kompozitu, višja je izguba mase v toku O₂. Kompozita UPM10/THF/F/DER in UPM30/THF/F/DER sta bolj toplotno stabilna kot UPM70/THF/F/DER in UPM90/THF/F/DER, kompozit UPM50/THF/F/DER pa se nahaja nekje vmes. Vsebnost anorganskega ostanka je pri vseh vzorcih manj kot 1 ut. %, razen pri UPM90/THF/F/DER (1,4 ut. %).

Določene vrednosti $T_{5\%}$ so za vzorce z naraščajočim deležem funkcionaliziranega lignina (365, 408, 267, 207, 204) °C in $T_{10\%}$ (406, 424, 331, 259, 252) °C. Pri obeh vrednostih je opazen porast s povečanjem deleža funkcionaliziranega lignina z 10 ut. % na 30 ut. %, nato pa padec z nadaljnjim povečevanjem deleža

funkcionaliziranega lignina. To se razlikuje od kompozitov UPM/THF/NoF/DER, kjer so vrednosti $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ naraščale z deležem nefunkcionaliziranega lignina UPM od prvega do zadnjega vzorca. Hkrati je treba preveriti še delež vlage v vzorcih. Ta je pri UPM10/THF/F/DER in UPM30/THF/F/DER manj kot 1 ut. %, pri UPM50/THF/F/DER 1,6 ut. %, UPM70/THF/F/DER 3,1 ut. % in UPM90/THF/F/DER 2,9 ut. %. Pri vzorcih, pri katerih začeta $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ padati, je skladno višji delež vlage, zaradi česar lahko padec temperaturnih vrednosti delno pripišemo vodi v vzorcih.

Delež saj je za kompozite s funkcionaliziranim ligninom v vrstnem redu naraščajočega lignina (9,3; 11,5; 12,7; 23,0; 26,5) ut. %. Zaradi prisotnosti večjega števila estrskih vezi v funkcionaliziranih kompozitih kot v nefunkcionaliziranih so verjetno vsebnosti saj nižje. Pri višjih deležih funkcionaliziranega lignina v kompozitu (UPM70/THF/F/DER in UPM90/THF/F/DER) pride do ostajanja nezamreženega funkcionaliziranega lignina v kompozitu, kar bi lahko privedlo do višjih vrednosti saj. Funkcionaliziran lignin v kompozitih z višjim deležem lahko pri povišanih temperaturah reagira s seboj, kar je težko opisati v sklopu analize TGA.

Na Slika 46 je prikaz primerjave petih krivulj DTG kompozitov UPM/THF/F/DER v odvisnosti od temperature.



Slika 46: Primerjava krivulj DTG kompozitov UPM/THF/F/DER

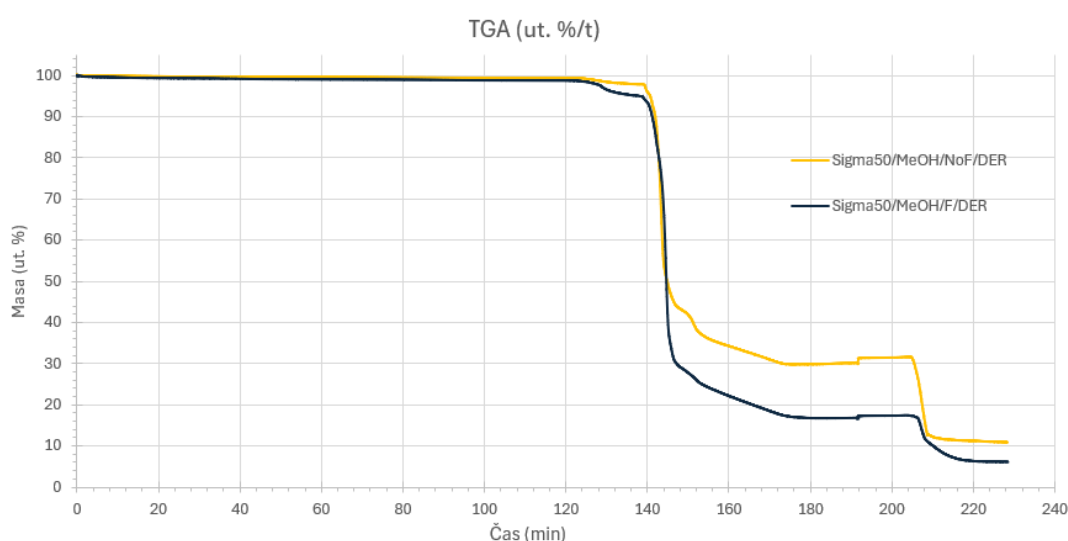
Vrednosti $T_{\text{vrh}} \text{ odvoda}$ so za vzorce kompozitov UPM10/THF/F/DER (459 °C), UPM30/THF/F/DER (451 °C), UPM50/THF/F/DER (434 °C), UPM70/THF/F/DER (291 °C, 408 °C) in UPM90/THF/F/DER (294 °C, 418 °C). Višina glavnega vrha krivulje DTG se med vzorcema UPM10/THF/F/DER in UPM30/THF/F/DER poveča, medtem ko z nadaljnjim dodatkom funkcionaliziranega lignina začne upadati. Povečanje intenzitete vrha krivulje DTG verjetno pomeni višji delež zamreženja, medtem ko padec pomeni ostajanje nezamreženega funkcionaliziranega lignina. Pri vzorcih

UPM70/THF/F/DER in UPM90/THF/F/DER se pojavi tudi dodaten stranski vrh, ki ga pripisujemo nezamreženemu funkcionaliziranemu ligninu. Obenem se opazi zniževanje T_{vrh} odvoda z naraščajočim deležem funkcionaliziranega lignina v kompozitu. To nakazuje na višjo toplotno stabilnost bolj zamreženih vzorcev z nižjim deležem funkcionaliziranega lignina, kar je posledica zamreženja z matrico DER.

4.3.4 Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER

V naslednjih grafih gre za pregled vpliva funkcionalizacije lignina Sigma na njegovo toplotno stabilnost v matrici DER.

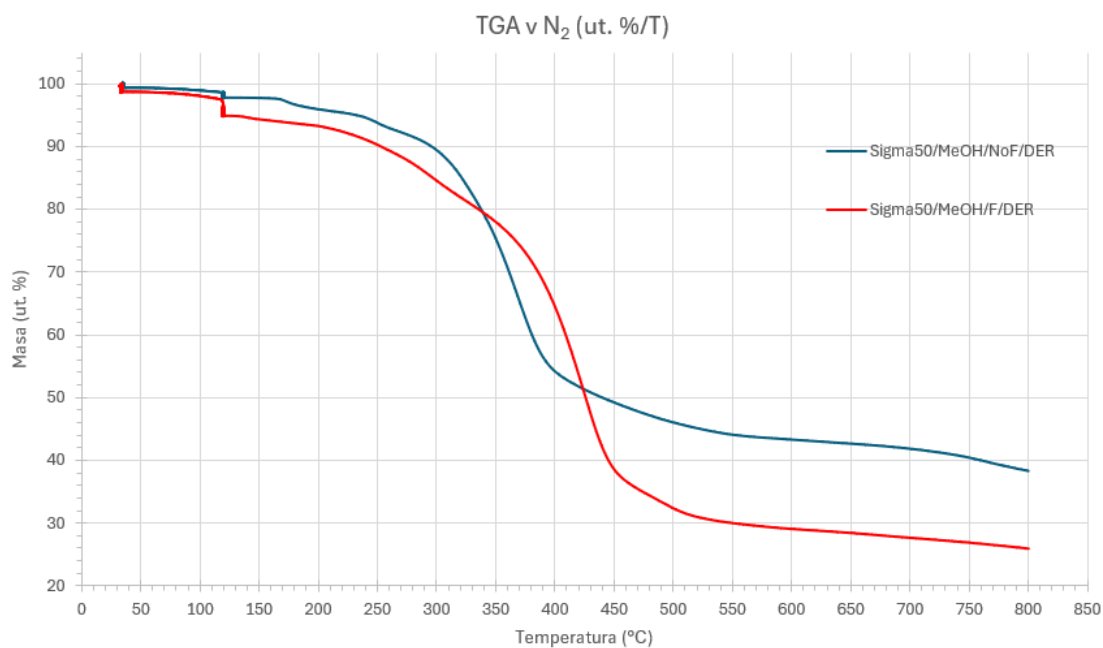
Na Slika 47 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v odvisnosti od časa za kompozita Sigma50/MeOH/DER nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina.



Slika 47: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER

Iz primerjave zgornjih krivulj lahko opazimo rahlo popačeno obliko razpada kompozitov v dveh degradacijskih fazah, ki je posledica višjega PDI lignina Sigma. Pri termogramih obeh vzorcev začneta ob preklopu na O_2 navidezno pridobivati maso. Zaradi večje izgube mase po prvi degradacijski fazi in na koncu snemanja analize kompozita Sigma50/MeOH/F/DER lahko trdimo, da je funkcionaliziran vzorec manj toplotno stabilen od nefunkcionaliziranega Sigma50/MeOH/NoF/DER.

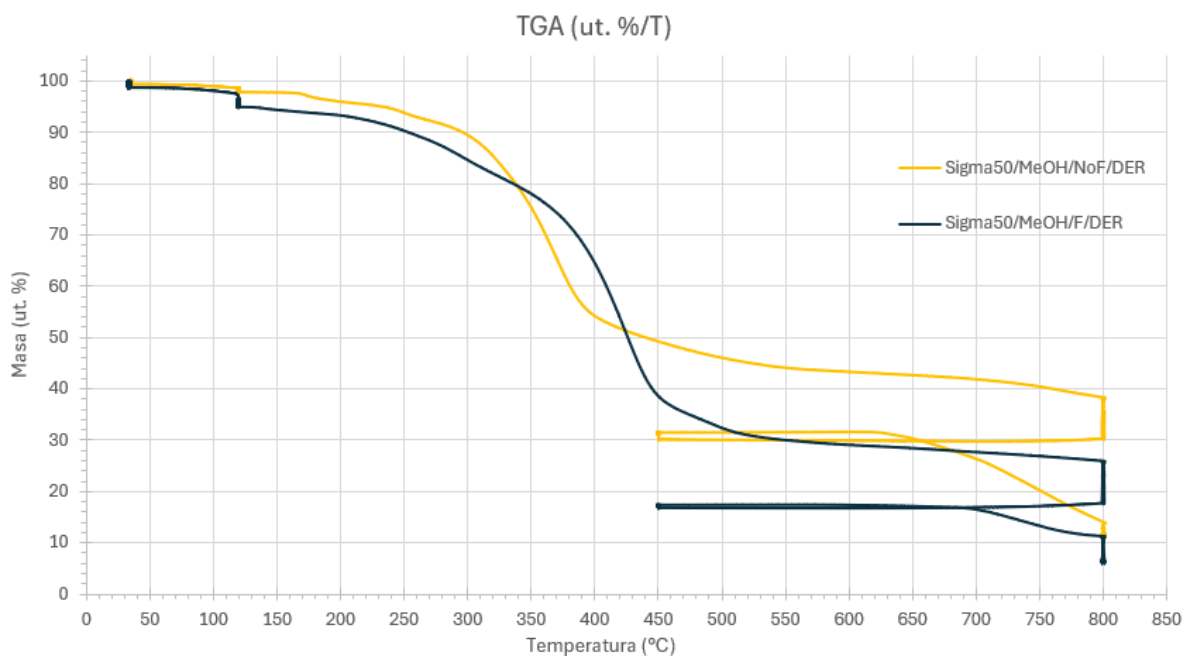
Na Slika 48 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature za kompozita Sigma50/MeOH/DER nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina v toku N_2 .



Slika 48: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER v N₂

Iz grafa je razvidno, da Sigma50/MeOH/F/DER v toku N₂ izgubi višji delež mase, za kar je verjetno vzrok večja vsebnost kisika v strukturi lignina.

Na Slika 49 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature za kompozita Sigma50/MeOH/DER nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina.



Slika 49: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER

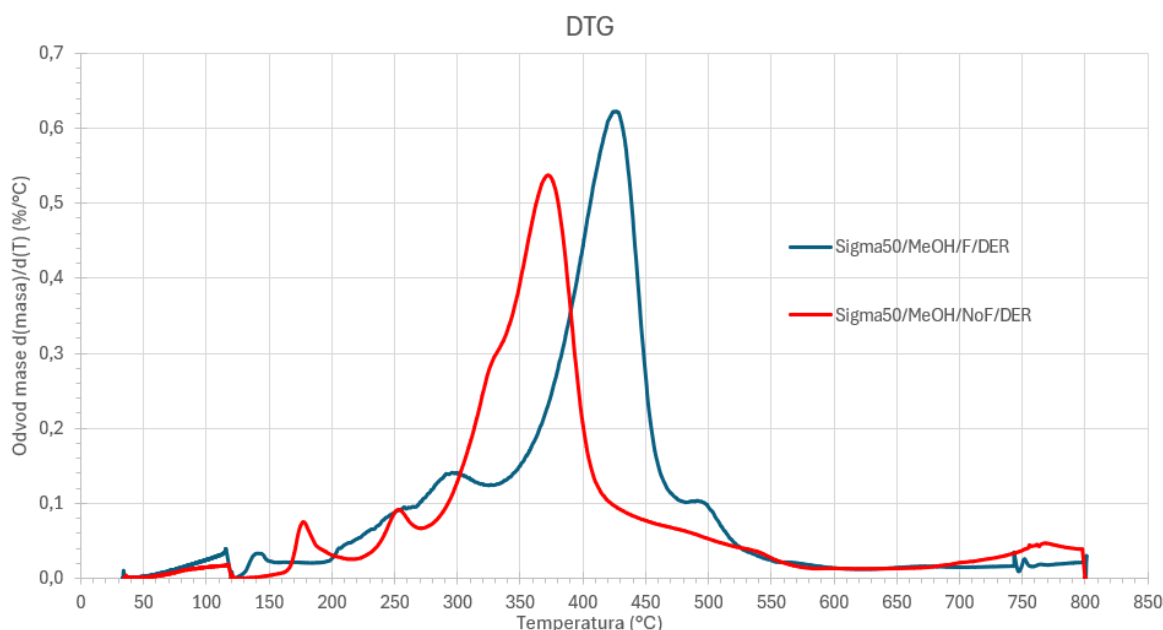
Iz krivulj lahko razberemo, da je izguba mase v toku O_2 pri vzorcu Sigma50/MeOH/NoF/DER višja. To pomeni, da je v kompozitu Sigma50/MeOH/F/DER višja vsebnost hlapnih snovi, ki odhlapijo v toku N_2 . Za Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER so vrednosti $T_{5\%}$ (232, 120) °C in $T_{10\%}$ (296, 253) °C iz česar se jasno odrazi višja vsebnost vlage funkcionaliziranega kompozita. Toplotna stabilnost je boljša pri Sigma50/MeOH/F/DER ob upoštevanju višje vsebnosti vlage.

Vsebnost vlage je za kompozita Sigma50/MeOH/NoF/DER 2,2 ut. % in Sigma50/MeOH/F/DER 5,1 ut. %. Višjo vsebnost vlage pripisujemo hidrofilni naravi funkcionaliziranega lignina. To izvira iz višje polarosti funkcionaliziranih kompozitov.

Vsebnost saj je za kompozita Sigma50/MeOH/NoF/DER 20,3 ut. % in Sigma50/MeOH/F/DER 11,1 ut. %. To je smiselno z vidika manjšega deleža ogljika v funkcionaliziranem kompozitu, kar vodi v manjši delež saj.

Anorganski ostanek je pri Sigma50/MeOH/NoF/DER 10,9 ut. % in pri Sigma50/MeOH/F/DER 6,1 ut. %. Visok anorganski ostanek je posledica predobdelave lignina Sigma po kraft procesu, pri čemer pride v stik s signifikantno količino natrija.

Na Slika 50 je primerjava dveh krivulj DTG za kompozita Sigma50/MeOH/DER nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina.



Slika 50: Primerjava krivulj DTG Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER

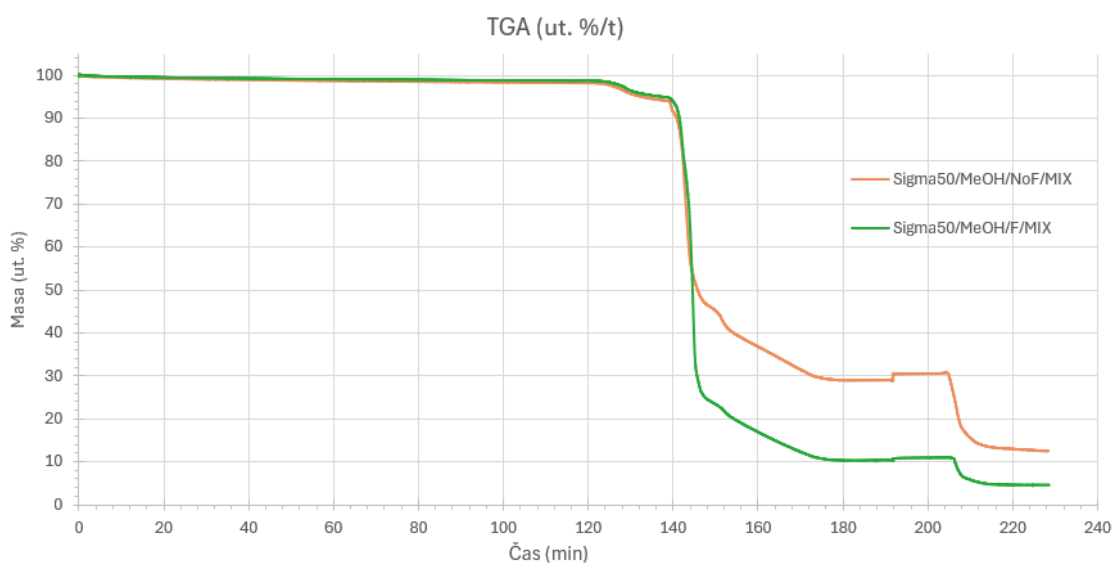
Sigma50/MeOH/NoF/DER ima $T_{vrh\ odvoda}$ pri 370 °C, Sigma50/MeOH/F/DER pa pri 425 °C. Iz krivulje DTG je opaziti manjše stranske vrhove, ki najverjetneje pripadajo oligomerom lignina. Višjo vrednost $T_{vrh\ odvoda}$ bi lahko pripisali višji molekularni masi funkcionaliziranih frakcij lignina, zamreženega z matrico DER. Analiza FTIR je pri Sigma50/MeOH/NoF/DER pokazala prisotnost karakterističnega vrha, značilnega za

epoksi skupine, kar nakazuje na nepopolno zamreževanje matrice DER v tem kompozitu. To se najverjetneje odrazi v manjši stopnički glavnega vrha Sigma50/MeOH/NoF/DER.

4.3.5 Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX

V naslednjih grafih gre za pregled vpliva funkcionalizacije lignina na toplotno stabilnost kompozita v matrici MIX.

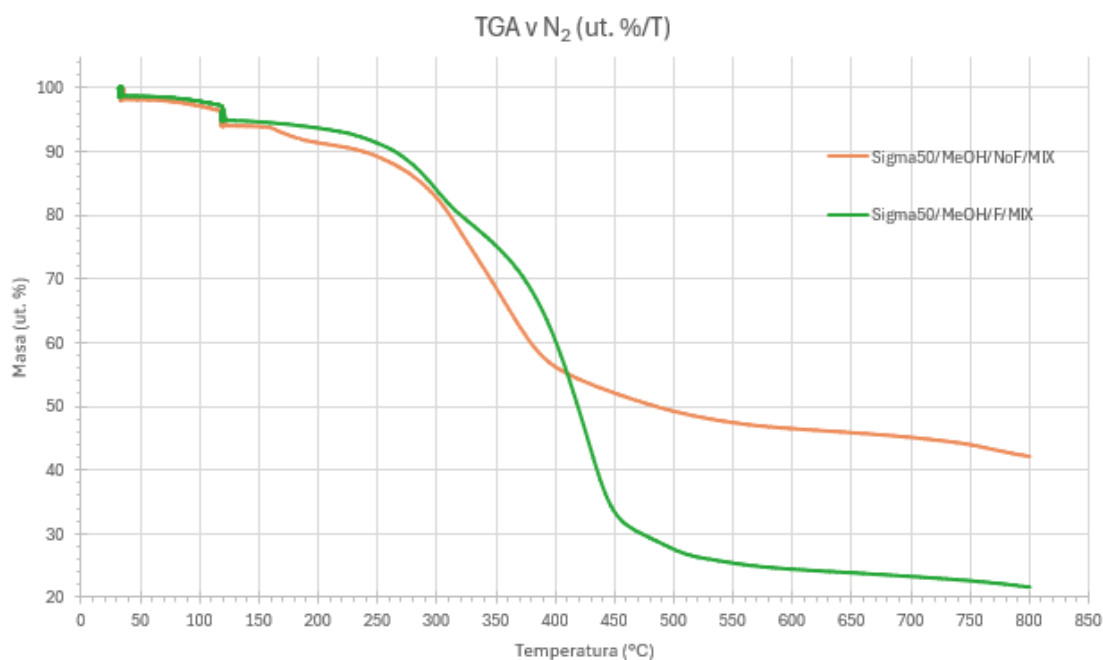
Na Slika 51 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v odvisnosti od časa za kompozita Sigma50/MeOH/MIX nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina.



Slika 51: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX

Krivulji TGA nista tipične oblike za razpad polimera, ampak sta nekoliko bolj položni ob prelomih, kar je verjetno posledica višjega PDI lignina Sigma.

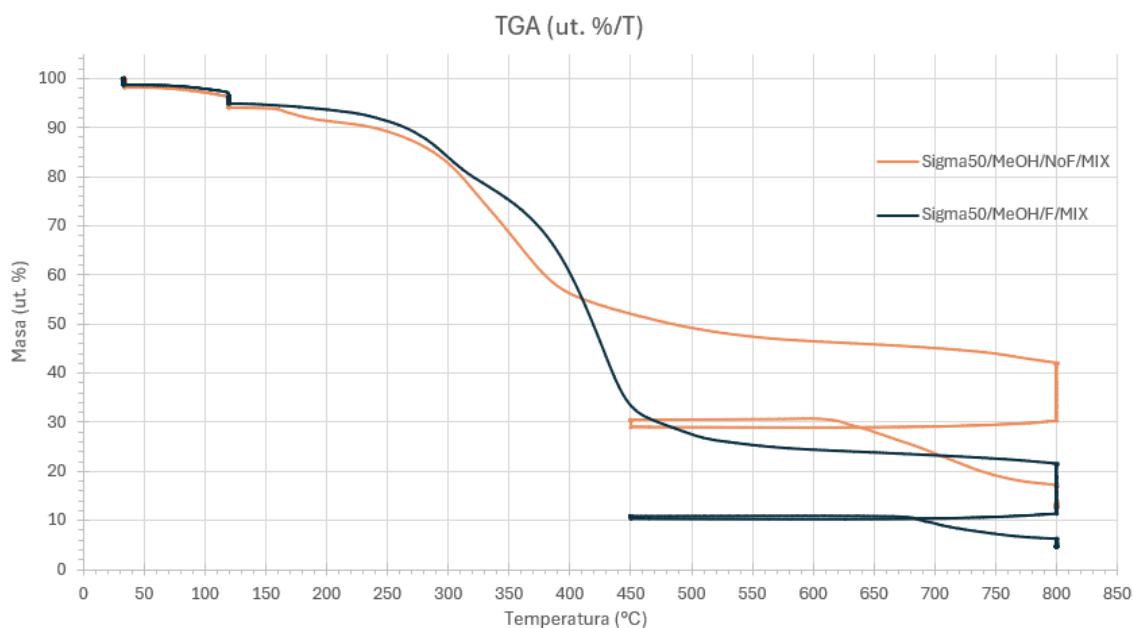
Na Slika 52 je primerjava krivulj dveh TGA v odvisnosti od temperature za kompozita Sigma50/MeOH/MIX nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina v toku N₂.



Slika 52: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX v N₂

Iz grafa je razvidno, da Sigma50/MeOH/F/MIX v toku N₂ izgubi višji delež mase, za kar je verjetno vzrok večja vsebnost kisika v strukturi lignina. Sigma50/MeOH/F/MIX ima višjo vsebnost hlapnih snovi, saj je v toku N₂ izgubil večji delež mase.

Na Slika 53 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature za kompozita Sigma50/MeOH/MIX nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina.



Slika 53: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX

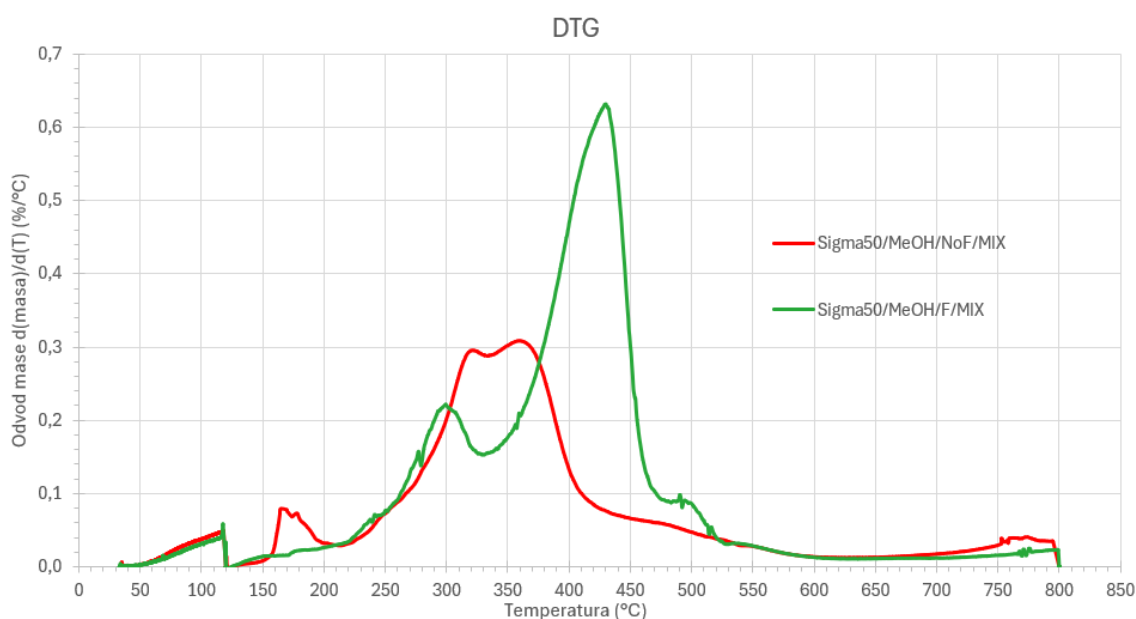
Iz grafa je razvidno, da imata krivulji TGA ob menjavi plina prisotno navidezno pridobivanje mase. Krivulje so verjetno zaradi višjega PDI lignina Sigma bolj položne, krivulja Sigma50/MeOH/F/MIX pa ima sredi prve degradacijske faze neenakomeren padec mase, ki se ga lahko pripiše nezamreženi matrici MIX, ki smo jo potrdili z analizo FTIR. Bolj toplotno stabilen je Sigma50/MeOH/F/MIX.

Vzorci imajo prisotno signifikantno vsebnost vlage. Kompozit Sigma50/MeOH/NoF/MIX ima 6,0 ut. % vlage, Sigma50/MeOH/F/MIX pa 5,2 ut. %. Zato so tudi vrednosti $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ nižje v primerjavi z drugimi kompoziti. Za Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX so vrednosti $T_{5\%}$ (120, 120) °C in $T_{10\%}$ (238, 265) °C.

Vrednosti anorganskega ostanka so za Sigma50/MeOH/NoF/MIX 12,4 ut. % in za Sigma50/MeOH/F/MIX 4,6 ut. %. Delež anorganskega ostanka pri Sigma50/MeOH/NoF/MIX je večji od Sigma50/MeOH/F/MIX za približno enak faktor, kot je delež anorganskega ostanka Sigma50/MeOH/NoF/DER višji od Sigma50/MeOH/F/DER. Izguba mase v N_2 je nižja pri Sigma50/MeOH/NoF/MIX, posledično je višja v toku O_2 .

Vsebnost saj je za kompozita Sigma50/MeOH/NoF/MIX 17,9 ut. % in Sigma50/MeOH/F/MIX 6,2 ut. %, kar je mogoče razložiti z večjim deležem ogljika v nefunkcionaliziranem ligninu, zamreženem z matrico MIX, kar prispeva k večji vsebnosti saj.

Na Slika 54 je primerjava dveh krivulj DTG za kompozita Sigma50/MeOH/MIX nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina.



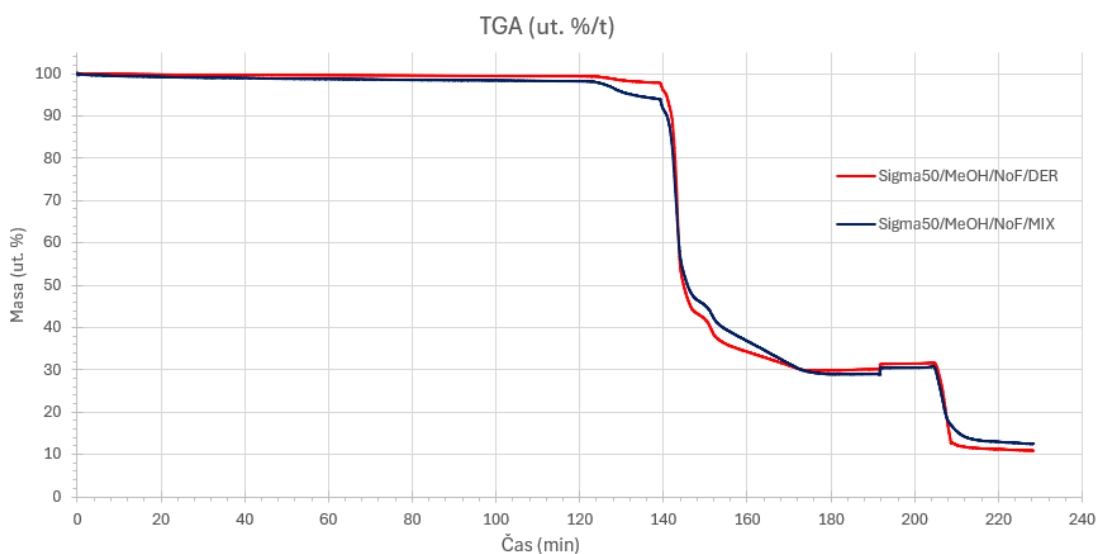
Slika 54: Primerjava krivulj DTG Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX

Iz grafa je razvidno, da ima Sigma50/MeOH/F/MIX višjo vrednost $T_{\text{vrh odvoda}}$ 430 °C kot Sigma50/MeOH/NoF/MIX pri 358 °C. Sigma50/MeOH/F/MIX izkazuje ostrejši glavni in stranski vrh. Na IR-spekttru kompozita Sigma50/MeOH/NoF/MIX je bilo opaziti prisotnost vrha, značilnega za epoksi skupine, kar nakazuje na nepopolno zamreževanje in ostanek nezamrežene matrice MIX. Tako gre za zapleteno prekrivanje širokih porazdelitev molekulskih mas lignina Sigma, možnost ostanka nezamreženega lignina, ostanek nezamrežene matrice MIX in zamreženega lignina, kar je težko opisati in natančno vrednotiti. Krivulja DTG Sigma50/MeOH/NoF/MIX vsebuje tudi manjši vrh, ki se lahko pripiše oligomerom lignina. Prav tako Sigma50/MeOH/F/MIX vsebuje stranski vrh, ki najverjetneje pripada nezamreženemu funkcionaliziranemu ligninu.

4.3.6 Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX

V naslednjih grafih gre za pregled vpliva uporabe različne matrice v kompozitih Sigma/MeOH/NoF z nefunkcionaliziranim ligninom na njihovo toplotno stabilnost.

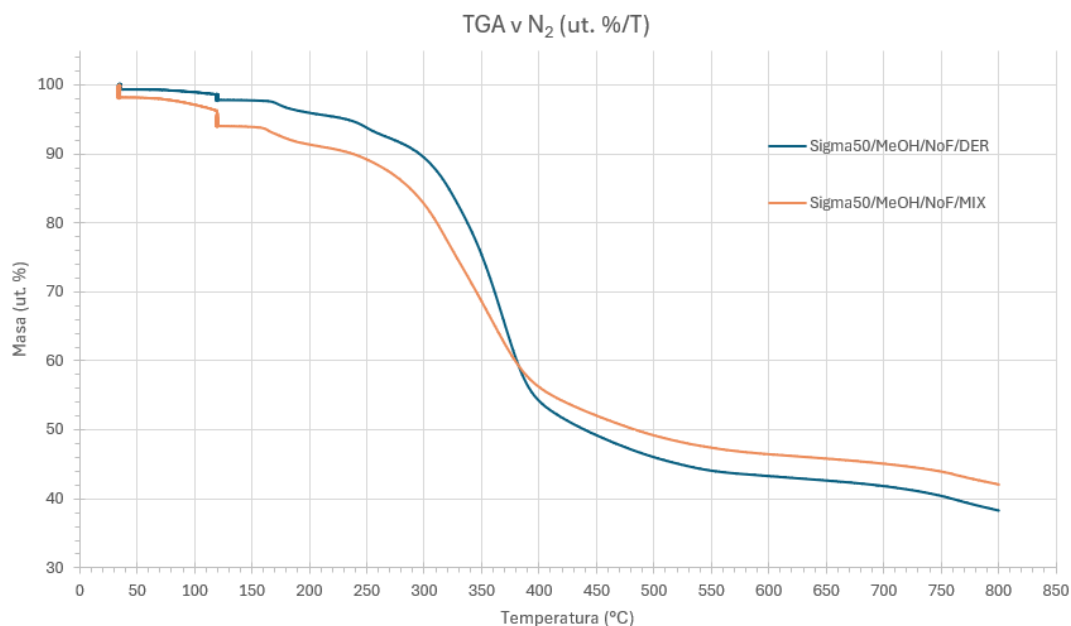
Na Slika 55 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v odvisnosti od časa za kompozita Sigma50/MeOH/NoF v matrikah DER in MIX.



Slika 55: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX

Krivulje TGA v odvisnosti od časa odstopajo od tipične oblike za razpad polimerov, saj so bolj položne ob prelomih. Pri menjavi prepisovalnega plina je mogoče opaziti nekaj navidezne pridobitve mase. Krivulji se v večji meri prekrivata in ni večjih odstopanj.

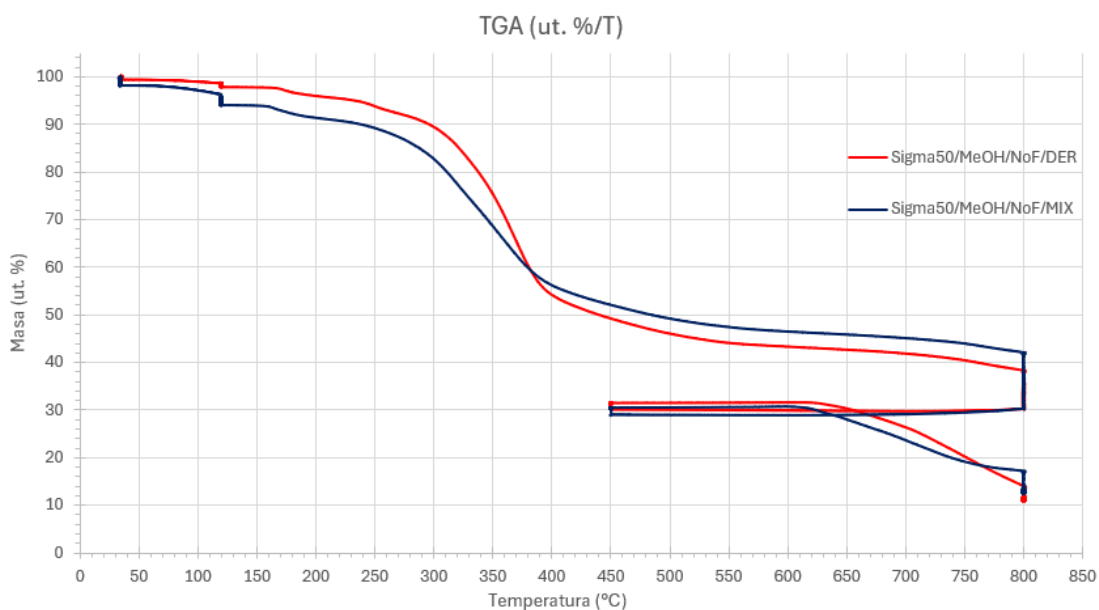
Na Slika 56 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature v toku N_2 .



Slika 56: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX v N₂

Krivulji TGA sta med vzorcema na grafu dokaj podobni v toku N₂. V začetnem delu pri nižjih temperaturah izkaže večjo izgubo mase Sigma50/MeOH/NoF/MIX, zaradi višje vsebnosti vlage. Pri višjih temperaturah pa izgubi višji delež mase Sigma50/MeOH/NoF/DER. Iz analize FTIR smo izvedeli, da v Sigma50/MeOH/NoF/MIX ostaja nezamrežena matrica MIX, kar lahko privede do nižje toplotne stabilnosti v začetnem delu krivulje kot sicer.

Na Slika 57 je primerjava dveh krivulj TGA Sigma50/MeOH/NoF v matricah DER in MIX.



Slika 57: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX

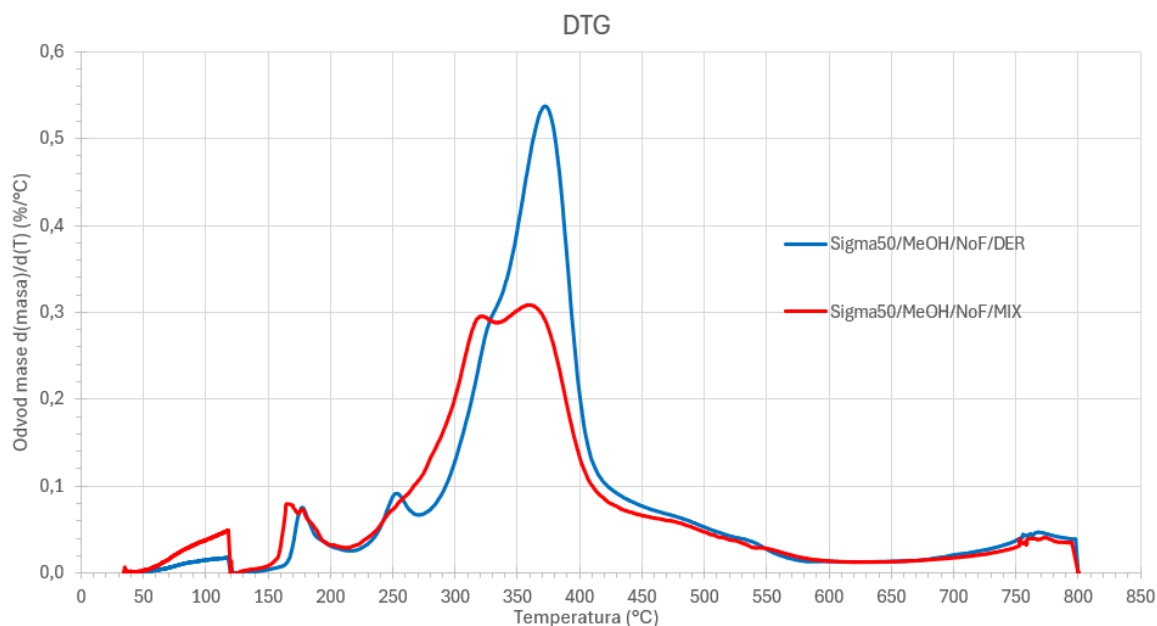
Krivulji sta podobnih oblik, brez večjih odstopanj. Vsebnost vlage je za kompozit Sigma50/MeOH/NoF/DER 2,2 ut. % in Sigma50/MeOH/NoF/MIX 6,0 ut. %. Za kompozita Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX so vrednosti $T_{5\%}$ (232, 120) °C in $T_{10\%}$ (296, 238) °C. Nižje vrednosti $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ kompozita Sigma50/MeOH/NoF/MIX lahko pripisujemo večji vsebnosti vlage v vzorcu.

Nekoliko boljšo toplotno stabilnost izkazuje kompozit Sigma50/MeOH/NoF/MIX, kar bi bilo bolj nazorno, če bi imel enako vsebnost vlage kot Sigma50/MeOH/NoF/DER.

Delež anorganskega ostanka je za Sigma50/MeOH/NoF/DER 10,9 ut. % in Sigma50/MeOH/NoF/MIX 12,4 ut. %. Visok delež se pripisuje predobdelavi lignina Sigma po kraft procesu. Izgube mase v toku O_2 in N_2 so primerljive za oba kompozita. Kompozita imata primerljive vrednosti, zaradi česar lahko zaključimo, da vpliv uporabljene matrice ni signifikanten.

Vsebnost saj je za kompozita Sigma50/MeOH/NoF/DER 20,3 ut. % in Sigma50/MeOH/NoF/MIX 17,9 ut. %, pri čemer je razliko težko vrednotiti zaradi nepopolne zamreženosti Sigma50/MeOH/NoF/MIX, ki vpliva na to vrednost.

Na Slika 58 je primerjava dveh krivulj DTG za kompozita Sigma50/MeOH/NoF z matrico DER in MIX.



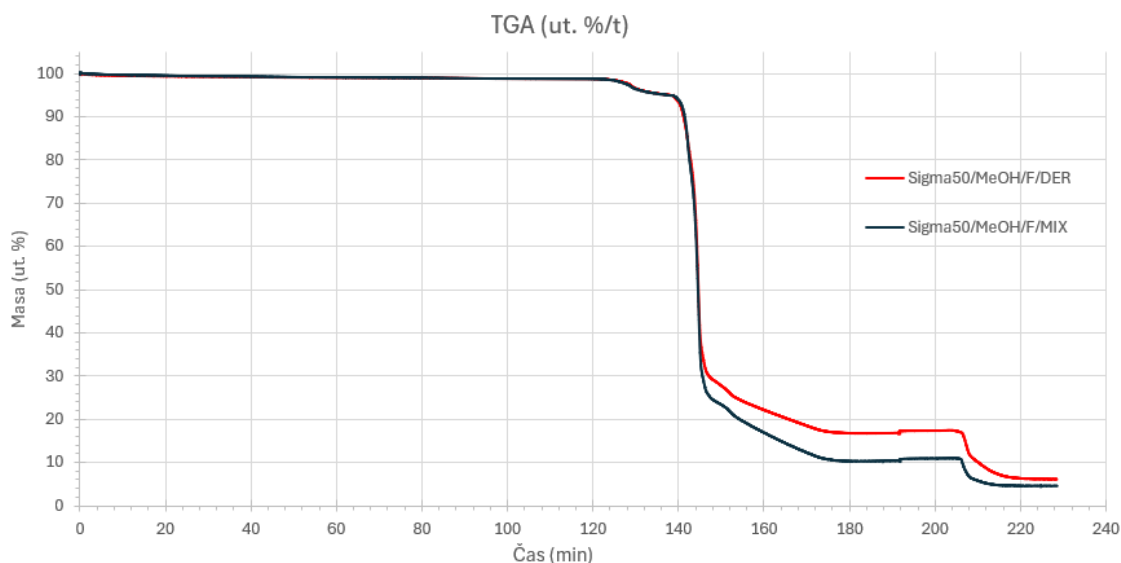
Slika 58: Primerjava krivulj DTG Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX

Manjši vrhovi se pri obeh krivuljah lahko pripišejo visokemu PDI lignina Sigma in ostankom nezamreženega lignina po zamreževanju. Glavni vrh je pri Sigma50/MeOH/NoF/DER višji in ožji, kar je posledica homogene matrice DER in bolj uspešnega zamreževanja. IR-spekter Sigma50/MeOH/NoF/MIX je nakazal nepopolno zamreževanje vzorca in prisotnost epoksi skupin, kar je razlog za širok glavni vrh, od tega prvi del glavnega vrha najverjetneje pripada nezamreženi matrici MIX. Prav tako je karakteristični vrh, značilen za epoksi skupino, prisoten na IR-spektru Sigma50/MeOH/NoF/DER, kar se odrazi na krivulji DTG kot manjša stopnička na glavnem vrhu. Vrednosti $T_{\text{vrh odvoda}}$ sta za Sigma50/MeOH/NoF/DER 370 °C in Sigma50/MeOH/NoF/MIX 358 °C, kar je približno v enakem območju. Menimo, da je vpliv ostanka nezamrežene matrice DER na toplotno stabilnost Sigma50/MeOH/NoF/DER veliko manjši kot pri Sigma50/MeOH/NoF/MIX.

4.3.7 Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX

V naslednjih grafih gre za pregled vpliva uporabe različne matrice v kompozitih s funkcionaliziranim ligninom Sigma/MeOH/F na njihovo toplotno stabilnost.

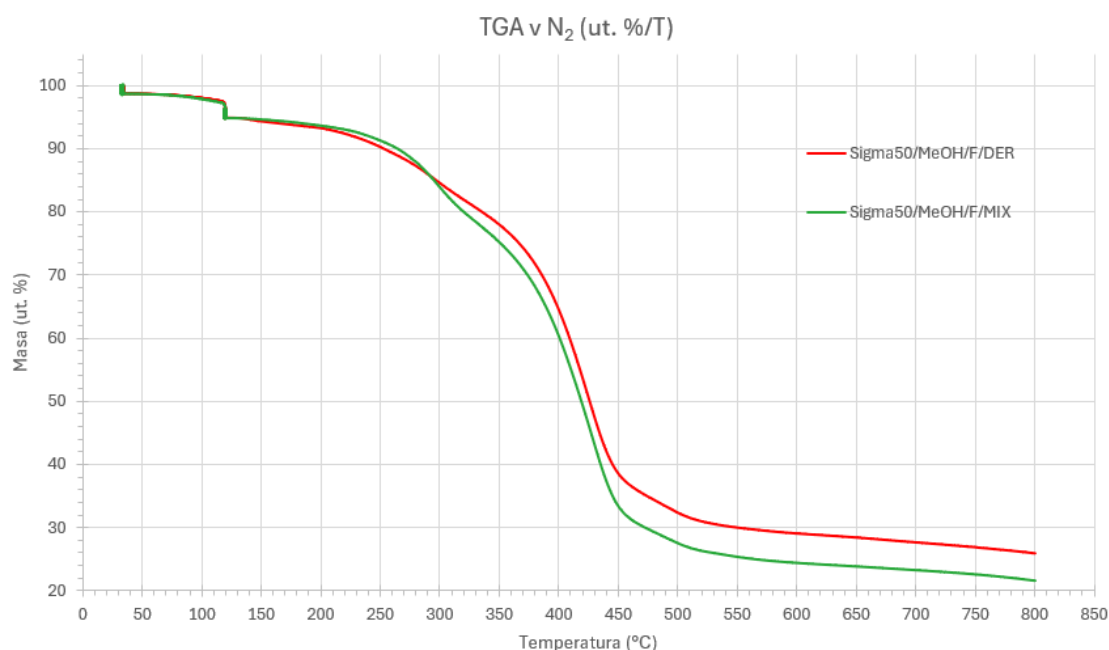
Na Slika 59 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v odvisnosti od časa za kompozit Sigma50/MeOH/F v maticah DER in MIX.



Slika 59: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX

Iz grafa je razvidno, da je izguba mase pri Sigma50/MeOH/F/MIX višja v drugem delu termograma.

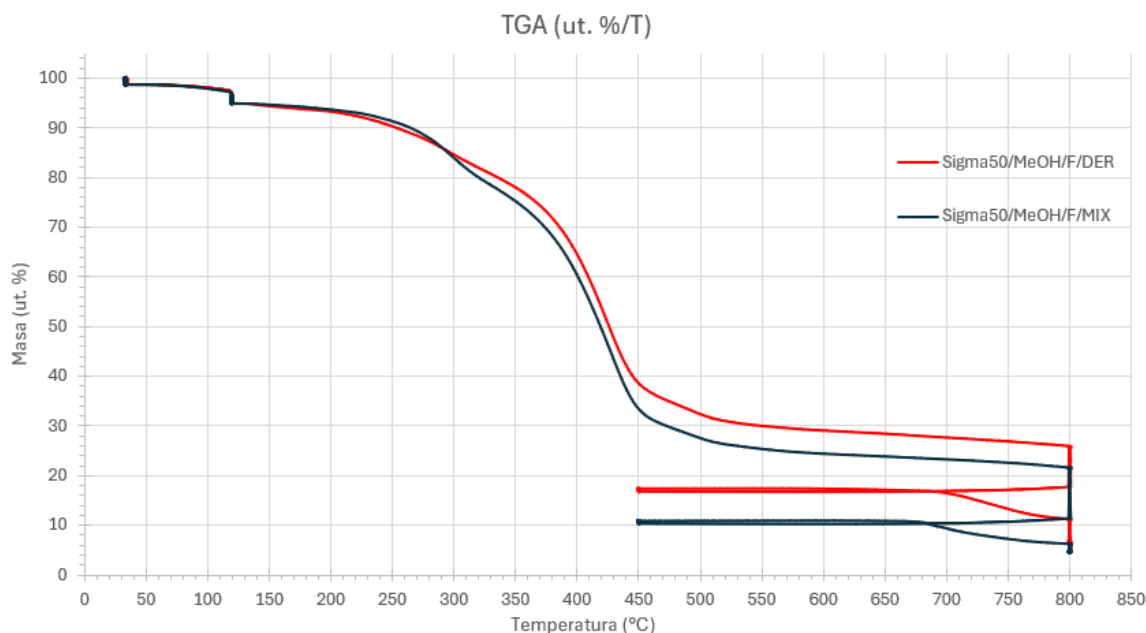
Na Slika 60 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature v toku N_2 .



Slika 60: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX v N_2

Iz grafa je razvidno, da je toplotna stabilnost Sigma50/MeOH/F/DER višja v toku N_2 , saj izgubi manjši delež mase kot Sigma50/MeOH/F/MIX. To pomeni, da ima kompozit z matrico MIX večjo vsebnost hlapnih snovi. To lahko pripišemo prisotnosti alifatskih spojin v matrici MIX Sigma50/MeOH/F/MIX, ki razpadajo pri nižjih temperaturah.

Na Slika 61 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature.



Slika 61: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX

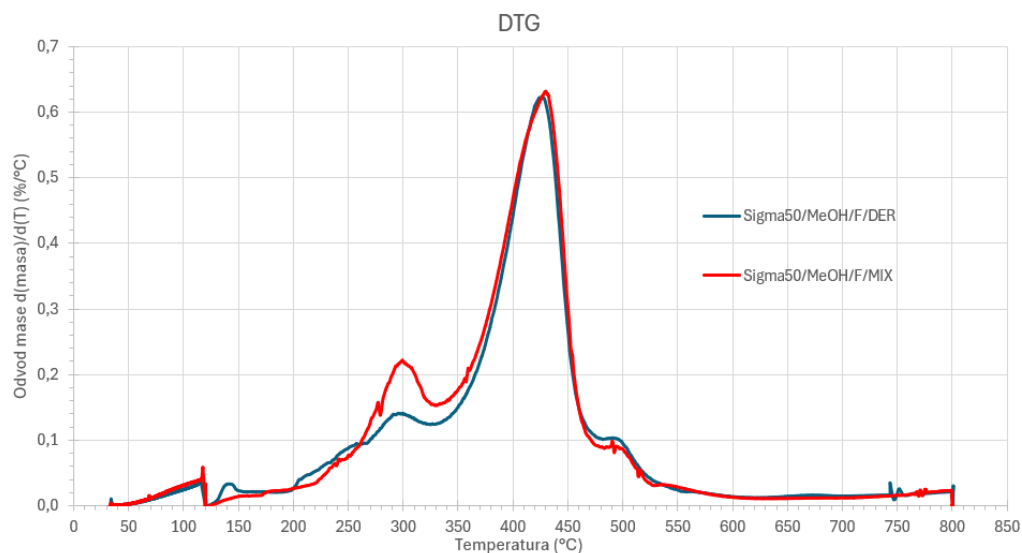
Iz grafa je razvidno, da je oblika krivulj podobna. Vsebnost vlage je za Sigma50/MeOH/F/DER 5,1 ut. % in Sigma50/MeOH/F/MIX 5,2 ut. %. Za kompozita Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX so vrednosti $T_{5\%}$ (120, 120) °C in $T_{10\%}$ (253, 265) °C. Vrednosti $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ so zaradi zelo podobnega deleža vlage podobne. Nižje vrednosti $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ lahko pripišemo višji vsebnosti vlage v vzorcih.

Delež anorganskega ostanka je za Sigma50/MeOH/F/DER 6,1 ut. % in Sigma50/MeOH/F/MIX 4,6 ut. %.

Vsebnost saj je za kompozit Sigma50/MeOH/F/DER 11,1 ut. % in Sigma50/MeOH/F/MIX 6,2 ut. %. Vrednosti sta med analiziranimi kompoziti nizki, kar pripisujemo visokemu deležu vlage in anorganskega ostanka. Poleg tega so kompoziti izgubili večji del mase v toku N_2 kot pri drugih kompozitih zaradi večjega deleža OH-skupin lignina Sigma.

Na splošno boljšo toplotno stabilnost izkazuje kompozit Sigma50/MeOH/F/DER, kar menimo, da je posledica večje vsebnosti aromatskih spojin v matrici DER.

Na Slika 62 je primerjava dveh krivulj DTG Sigma50/MeOH/F v matricah DER in MIX.



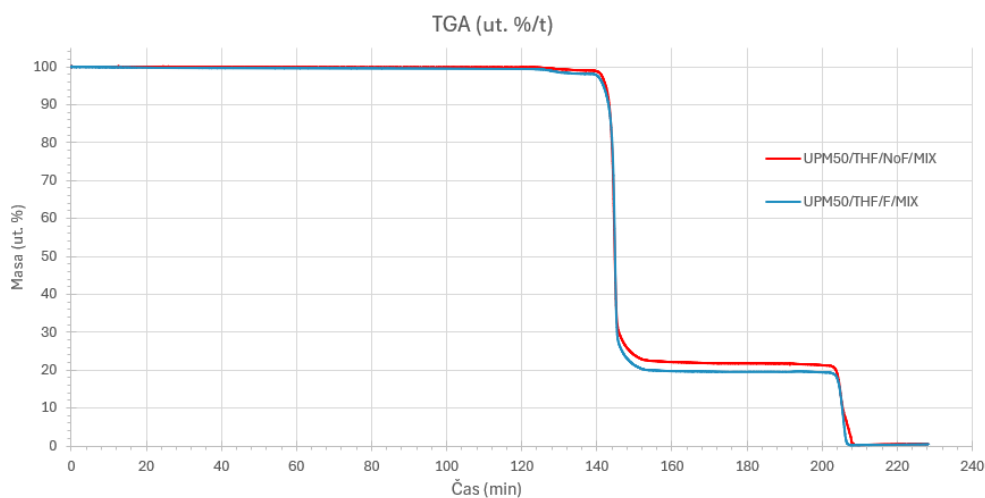
Slika 62: Primerjava krivulj DTG Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX

Krivulji DTG sta podobne intenzitete in oblike. Razlikujeta se le v intenziteti stranskega vrha pri približno 300 °C. Stranska vrhova DTG krivulj pripisujemo deležu nezamreženega funkcionaliziranega lignina. Vrednosti T_{vrh} odvoda sta za Sigma50/MeOH/F/DER 425 °C in Sigma50/MeOH/F/MIX 430 °C, pri čemer ni večje razlike.

4.3.8 UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX

V naslednjih grafih gre za pregled vpliva funkcionalizacije lignina UPM v kompozitih UPM50/THF/MIX na njihovo toplotno stabilnost.

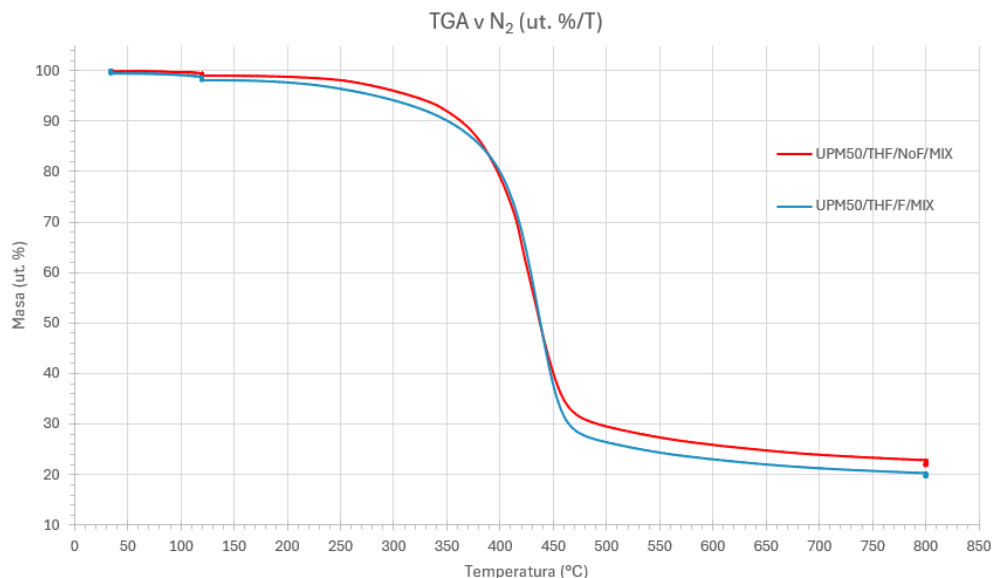
Na Slika 63 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v odvisnosti od časa za kompozita UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX.



Slika 63: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX

Iz grafa je razvidno, da sta krivulji TGA zelo podobni in oblike, tipične za razpad polimerov. Po prvi degradacijski fazi manjšo izgubo mase izkazuje UPM50/THF/NoF/MIX.

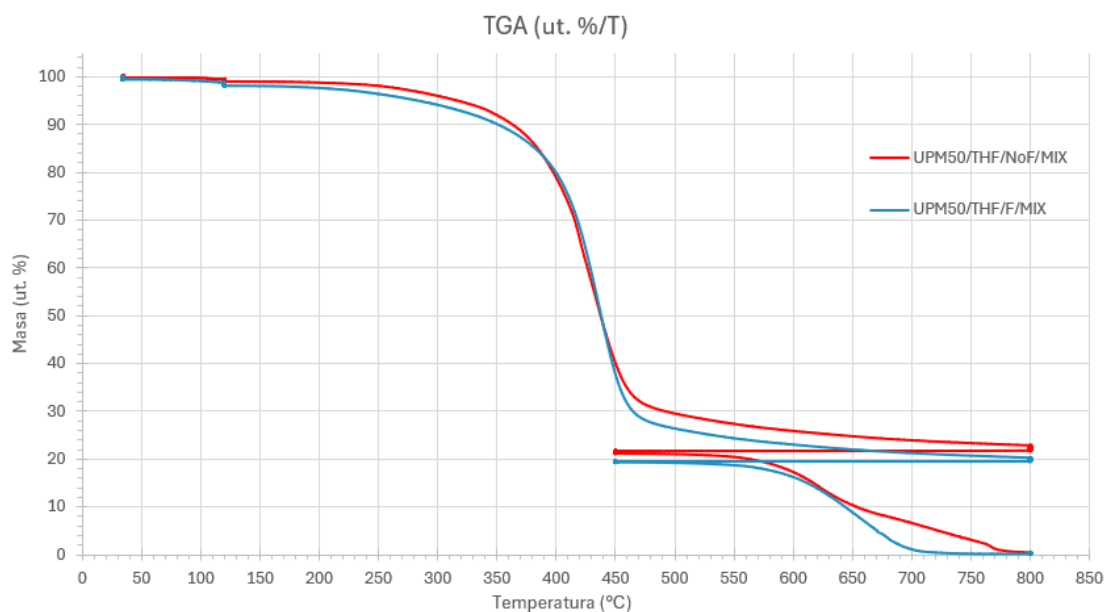
Na Slika 64 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature v toku N_2 .



Slika 64: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX v N_2

Iz grafa lahko razberemo, da je toplotna stabilnost UPM50/THF/NoF/MIX v N_2 nekoliko boljša.

Na Slika 65 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature.



Slika 65: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX

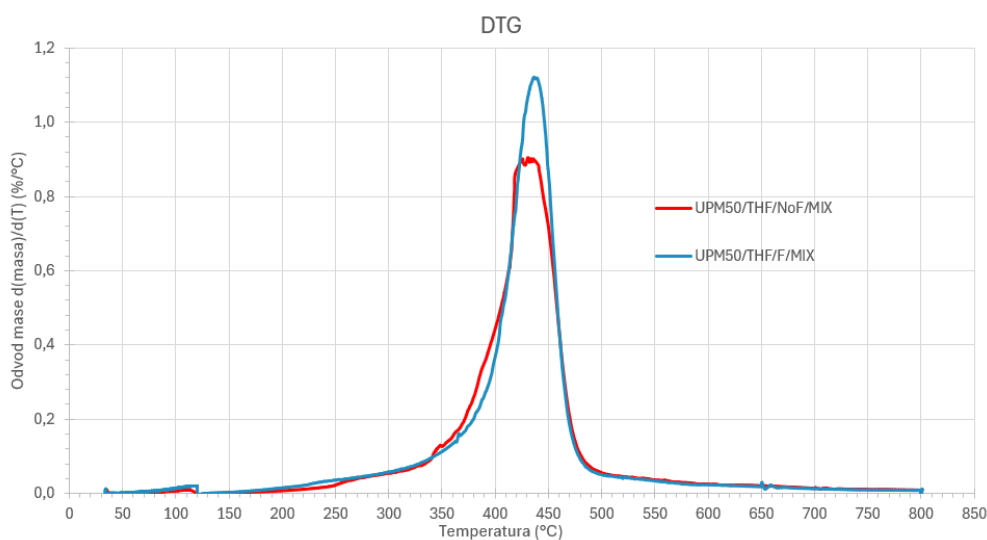
Iz grafa je razvidno, da je toplotna stabilnost UPM50/THF/NoF/MIX nekoliko višja skozi celoten termogram. V toku O_2 je viden bolj položen padec mase kot pri UPM50/THF/F/MIX.

Vsebnost vlage je za kompozita UPM50/THF/NoF/MIX 1,0 ut. % in UPM50/THF/F/MIX 1,9 ut. %. Za kompozita UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX so vrednosti $T_{5\%}$ (317, 283) °C in $T_{10\%}$ (363, 351) °C. Nekoliko nižje vrednosti $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ kompozita UPM50/THF/F/MIX lahko pripišemo večji vsebnosti vlage v vzorcu.

Oba kompozita vsebujeta manj kot 1 ut. % anorganskega ostanka.

Vsebnost saj je za kompozita UPM50/THF/NoF/MIX 21,2 ut. % in UPM50/THF/F/MIX 19,2 ut. %. Nekoliko višjo vsebnost saj UPM50/THF/NoF/MIX lahko pripišemo manjšemu deležu kisika v strukturi lignina, zato kompozit izgubi manjši del mase v toku N_2 .

Na Slika 66 je primerjava dveh krivulj DTG v odvisnosti od temperature.



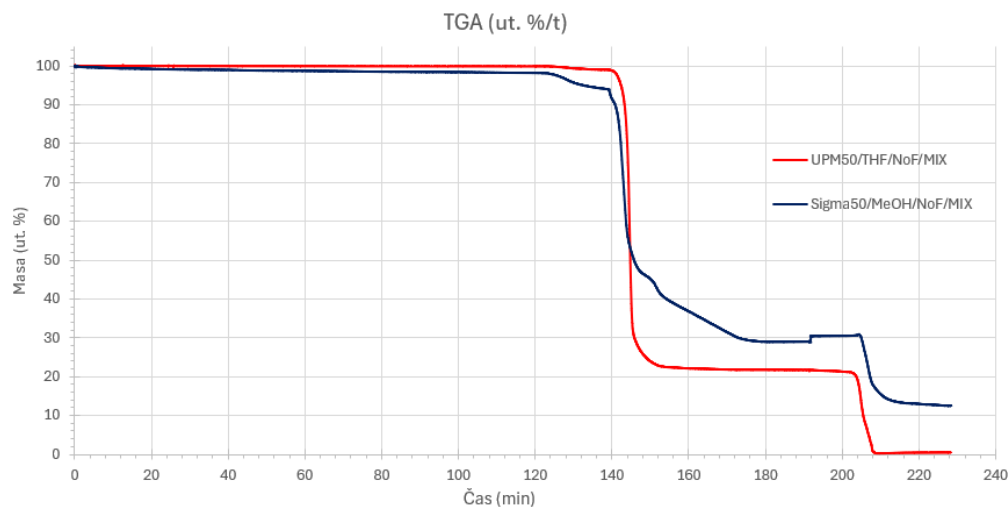
Slika 66: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX

Oblika krivulje DTG je zelo podobna, nekoliko pa se razlikuje intenziteta, pri čemer je intenziteta UPM50/THF/F/MIX nekoliko višja. Krivulji DTG imata glavni vrh, ki je ozek in visok, prav tako ni opaziti nobenih stranskih vrhov, kar je skladno z bolj homogeno naravo lignina UPM. T_{vrh} odvoda sta za kompozita UPM50/THF/NoF/MIX 431 °C in UPM50/THF/F/MIX 437 °C.

4.3.9 UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX

V naslednjih grafih gre za pregled vpliva uporabe nefunkcionaliziranega lignina različnih vrst v kombinaciji z matrico MIX v kompozitih UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX na njihovo toplotno stabilnost.

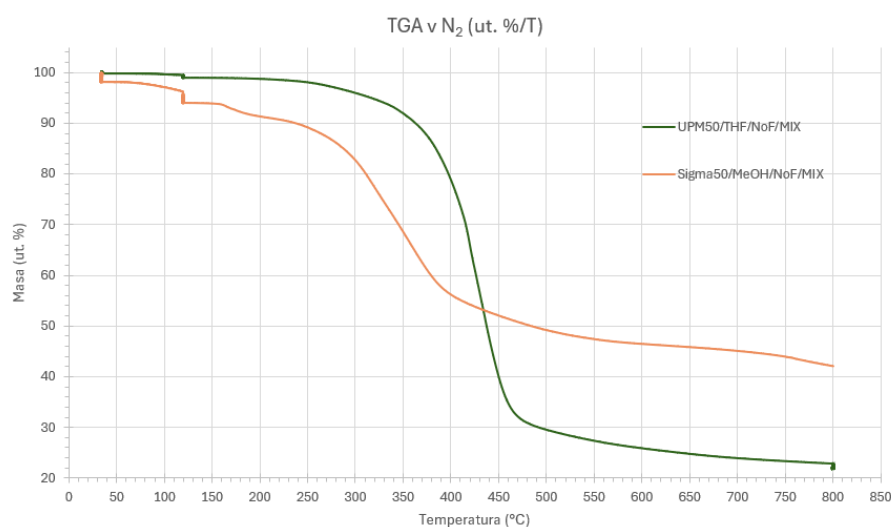
Na Slika 67 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v odvisnosti od časa za kompozita UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX.



Slika 67: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX

Iz grafa je razvidna očitna razlika v obliki krivulj TGA. Oblika krivulje UPM50/THF/NoF/MIX je tipična za razpad polimerov, medtem ko ima krivulja Sigma50/MeOH/NoF/MIX bolj položne razpade in višji anorganski ostanek. Pri tem je treba omeniti, da ima kompozit Sigma50/MeOH/NoF/MIX prisotno nezamreženo matrico MIX, kar smo dognali z analizo FTIR.

Na Slika 68 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature v toku N₂.

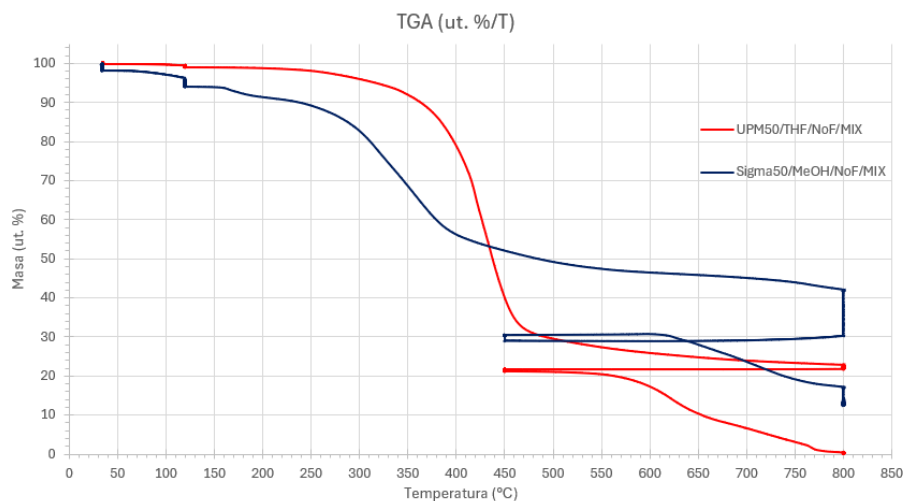


Slika 68: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX v N₂

Iz grafa je razvidno, da je krivulja Sigma50/MeOH/NoF/MIX veliko bolj položna, njen padec pa se začne pri nižjih temperaturah, kar je verjetno posledica višjega PDI lignina

Sigma in nezamrežene matrice MIX. Izguba mase je v toku N₂ pri kompozitu Sigma50/MeOH/NoF/MIX nižja.

Na Slika 69 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature.



Slika 69: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX

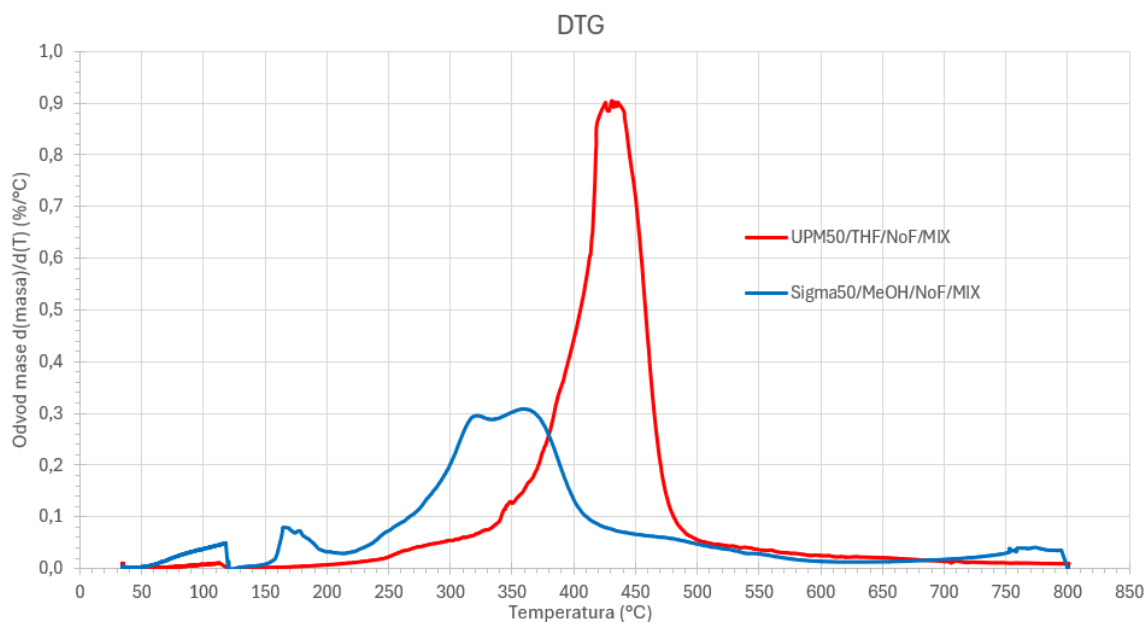
Iz grafa je razvidno, da sta obliki krivulj zelo različni. Vsebnost vlage je za kompozita UPM50/THF/NoF/MIX 1,0 ut. % in Sigma50/MeOH/NoF/MIX 6,0 ut. %. Za kompozita UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX so vrednosti $T_{5\%}$ (317, 120) °C in $T_{10\%}$ (363, 238) °C. Zaradi visoke vsebnosti vlage in prisotnosti oligomerov v Sigma50/MeOH/NoF/MIX so vrednosti $T_{5\%}$ in $T_{10\%}$ nižje.

Delež anorganskega ostanka je pri UPM50/THF/NoF/MIX manj kot 1 ut. %, pri Sigma50/MeOH/NoF/MIX pa 12,4 ut. %, kar je posledica različne predobdelave lignina.

Vsebnost saj je za kompozita UPM50/THF/NoF/MIX 21,2 ut. % in Sigma50/MeOH/NoF/MIX 17,9 ut. %. Višjo vsebnost saj UPM50/THF/NoF/MIX lahko pripišemo manjšemu deležu kisika v strukturi lignina kot pri Sigma50/MeOH/NoF/MIX. Prav tako je vsebnost saj UPM50/THF/NoF/MIX verjetno višja zaradi boljše zamreženosti kompozita kot v primeru Sigma50/MeOH/NoF/MIX.

Višji delež mase v toku N₂ in O₂ izgubi UPM50/THF/NoF/MIX. V začetnem delu začne Sigma50/MeOH/NoF/MIX hitreje razpadati, a se zaradi položnosti krivulje TGA in s tem počasnejšega razpada to pri višjih temperaturah spremeni. Zato UPM50/THF/NoF/MIX izkazuje boljšo toplotno stabilnost, čeprav pri višji temperaturi Sigma50/MeOH/NoF/MIX razpada počasneje, ker vsebuje tako oligomere manjših molekulskih mas, ki razpadajo pri nizkih temperaturah, kot makromolekule višjih molekulskih mas, ki razpadajo pri višji temperaturi.

Na Slika 70 je prikaz dveh krivulj DTG v odvisnosti od temperature.



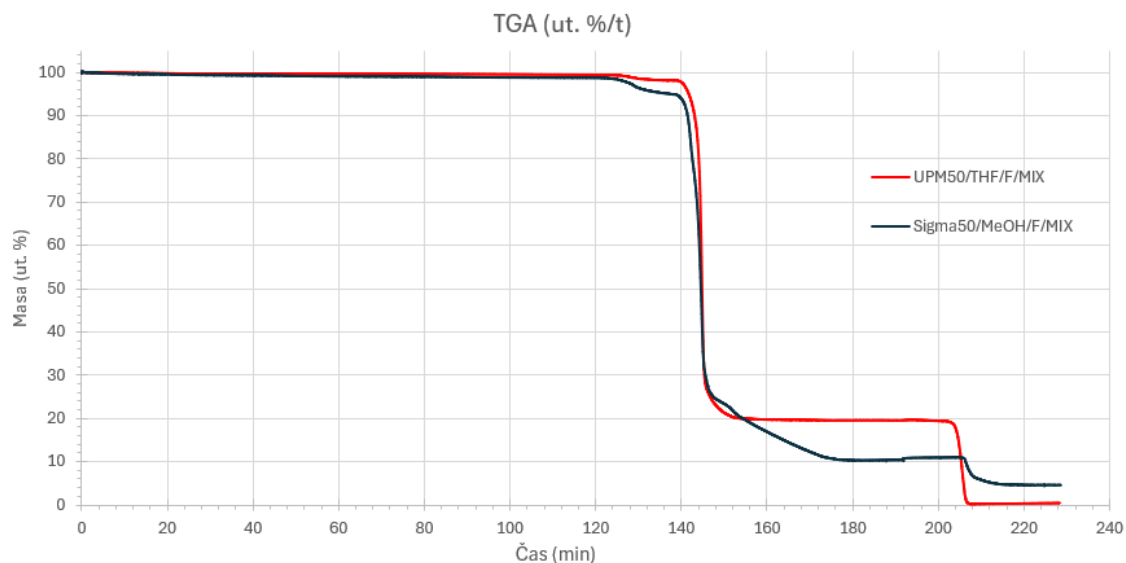
Slika 70: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX

Iz grafa je razvidno, da sta krivulji DTG različnih intenzitet in oblik. Vrednosti T_{vrh} odvoda sta za UPM50/THF/NoF/MIX 431 °C in Sigma50/MeOH/NoF/MIX 358 °C. UPM50/THF/NoF/MIX ima visok in ozek vrh, kar nakazuje na homogenost lignina, medtem ko ima Sigma50/MeOH/NoF/MIX širok glavni vrh nizke intenzitete s stranskim vrhom, kar je posledica nezamrežene matrice MIX pri tem kompozitu, na kar je nakazala analiza FTIR. Zato je primerjava vpliva vrste nefunkcionaliziranega lignina v matrici MIX otežena.

4.3.10 UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX

V naslednjih grafih gre za pregled vpliva uporabe funkcionaliziranega lignina različnih vrst v kombinaciji z matrico MIX v kompozitih UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX na njihovo toplotno stabilnost.

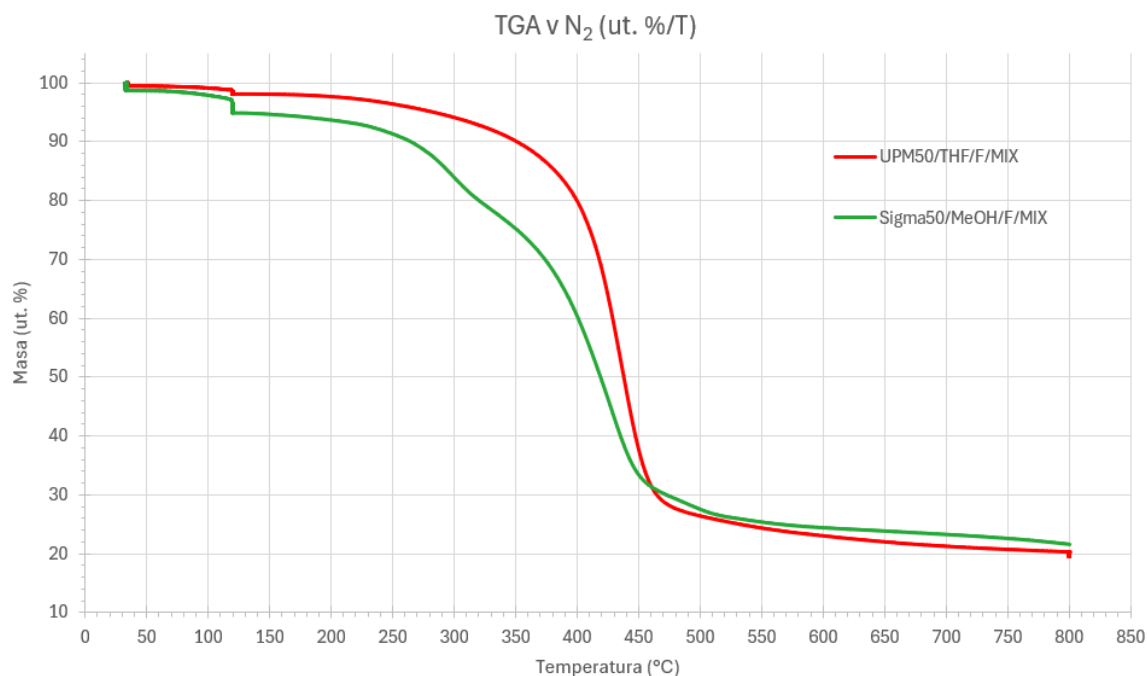
Na Slika 71 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v odvisnosti od časa za kompozita UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX.



Slika 71: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX

Iz grafa je razvidno, da sta krivulji različnih oblik. UPM50/THF/F/MIX ima tipično krivuljo razpada polimera, medtem ko ima Sigma50/MeOH/F/MIX že nekoliko bolj položno krivuljo, kar nakazuje na počasnejšo izgubo mase.

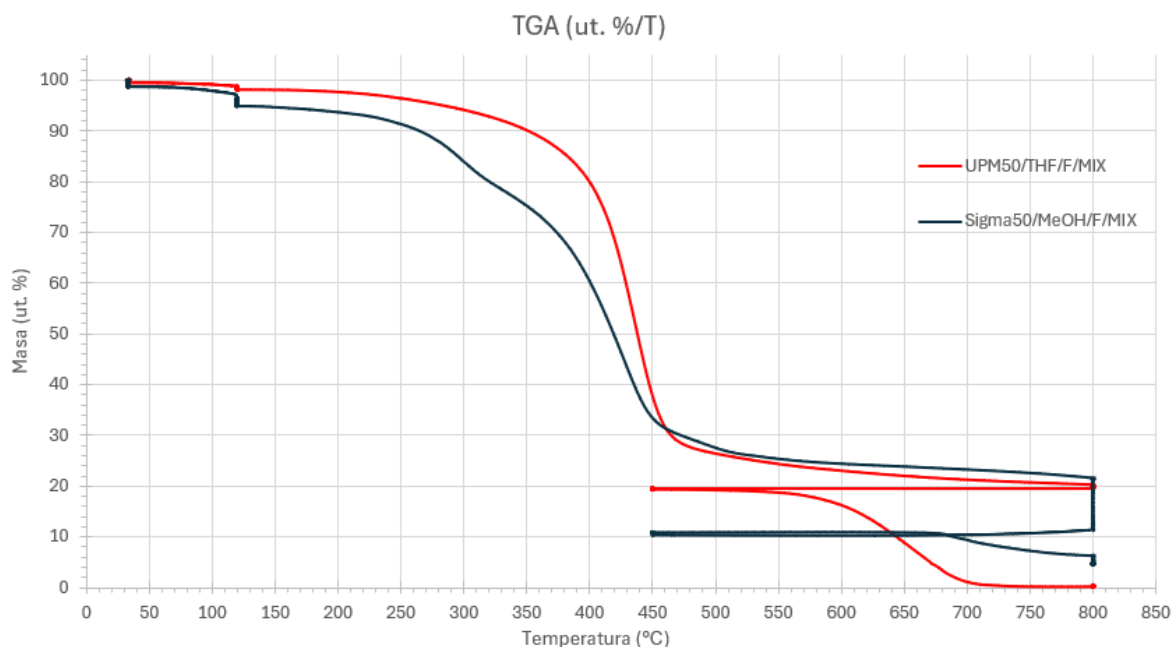
Na Slika 72 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature v toku N_2 .



Slika 72: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX v toku N_2

Iz grafa je razvidno, da se razpad Sigma50/MeOH/F/MIX začne pri nižji temperaturi, pri čemer je spust krivulje bolj položen, kar je najverjetneje posledica prisotnih oligomerov v kompozitu. Izguba mase v toku N₂ je približno enaka.

Na Slika 73 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature.



Slika 73: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX

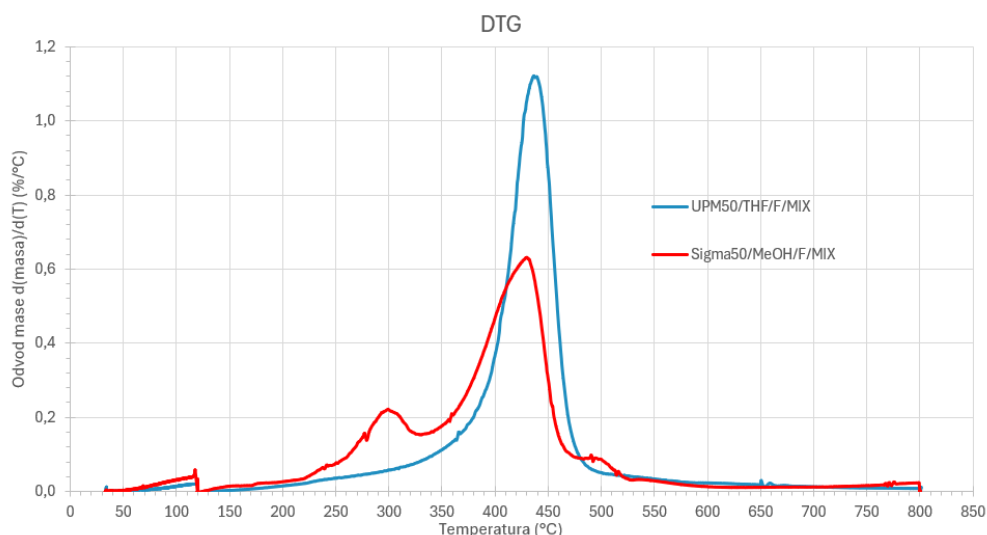
Iz grafa je razvidno, da je toplotna stabilnost UPM50/THF/F/MIX boljša, kljub upoštevanju višje vsebnosti vlage kompozita Sigma50/MeOH/F/MIX.

Vsebnost vlage je za UPM50/THF/F/MIX 1,9 ut. % in Sigma50/MeOH/F/MIX 5,2 ut. %. Za kompozita UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX so vrednosti $T_{5\%}$ (283, 120) °C in $T_{10\%}$ (351, 265) °C, pri čemer lahko opazimo, da so vrednosti kompozita Sigma50/MeOH/F/MIX nižje, kar pripisujemo večji vsebnosti vlage v vzorcu.

Delež saj je za kompozita UPM50/THF/F/MIX 19,2 ut. % in Sigma50/MeOH/F/MIX 6,2 ut. %. Višjo vsebnost saj UPM50/THF/F/MIX lahko pripišemo manjšemu deležu kisika v strukturi lignina kot pri Sigma50/MeOH/F/MIX.

Delež anorganskega ostanka je za kompozit UPM50/THF/F/MIX manj kot 1 ut. % in Sigma50/MeOH/F/MIX 4,6 ut. %. Razlika v anorganskem ostanku se pripisuje različni predobdelavi lignina UPM in Sigma. Izguba mase v N₂ je podobna pri obeh kompozitih, medtem ko v O₂ manjši delež mase izgubi Sigma50/MeOH/F/MIX, predvsem zaradi večjega deleža anorganskega ostanka.

Na Slika 74 je primerjava dveh krivulj DTG v odvisnosti od temperature.



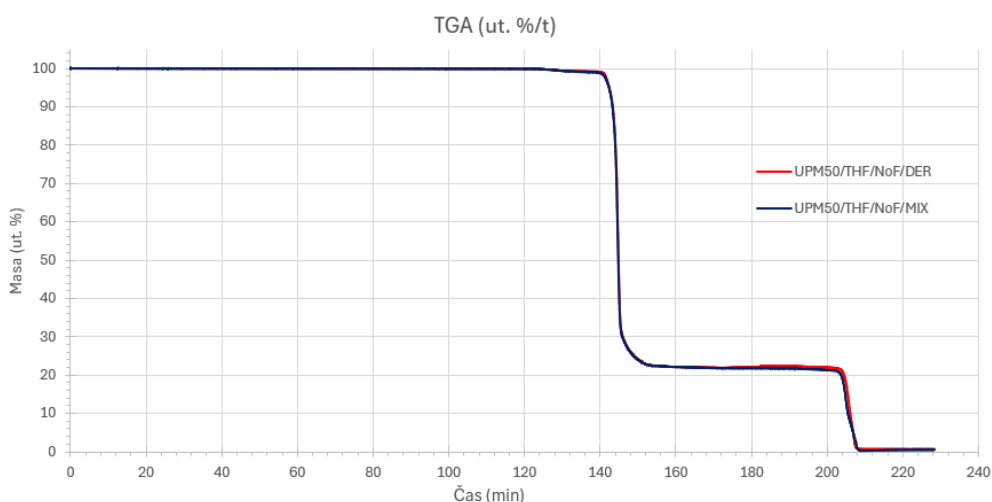
Slika 74: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX

Krivulji sta različnih oblik in intenzitet. Vrednosti T_{vrh} odvoda sta za UPM50/THF/F/MIX 437 °C in Sigma50/MeOH/F/MIX 430 °C. Krivulja DTG UPM50/THF/F/MIX ima ozek in visok glavni vrh, brez stranskih vrhov, kar nakazuje na homogenost lignina UPM. Krivulja DTG Sigma50/MeOH/F/MIX ima širši vrh nižje intenzitete s prisotnim stranskim vrhom, kar bi lahko pripadalo nezamreženemu funkcionaliziranemu ligninu.

4.3.11 UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX

V naslednjih grafih gre za pregled vpliva uporabe različnih matric v kompozitih UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX z nefunkcionaliziranim ligninom UPM na njihovo toplotno stabilnost.

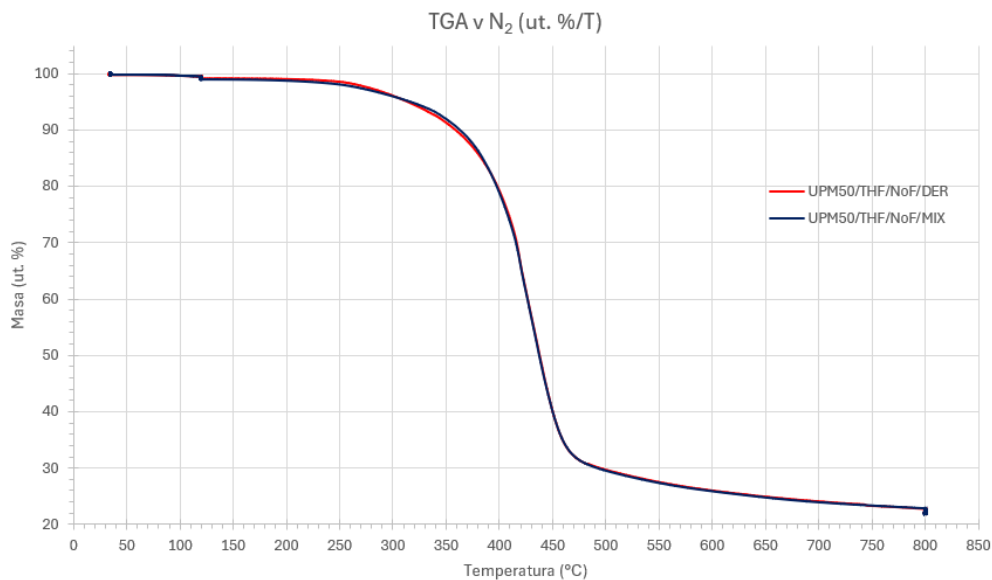
Na Slika 75 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v odvisnosti od časa za kompozita UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX.



Slika 75: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX

Iz grafa je razvidno, da se krivulji skoraj popolnoma prekrivata in imata tipično obliko krivulje za razpad polimerov.

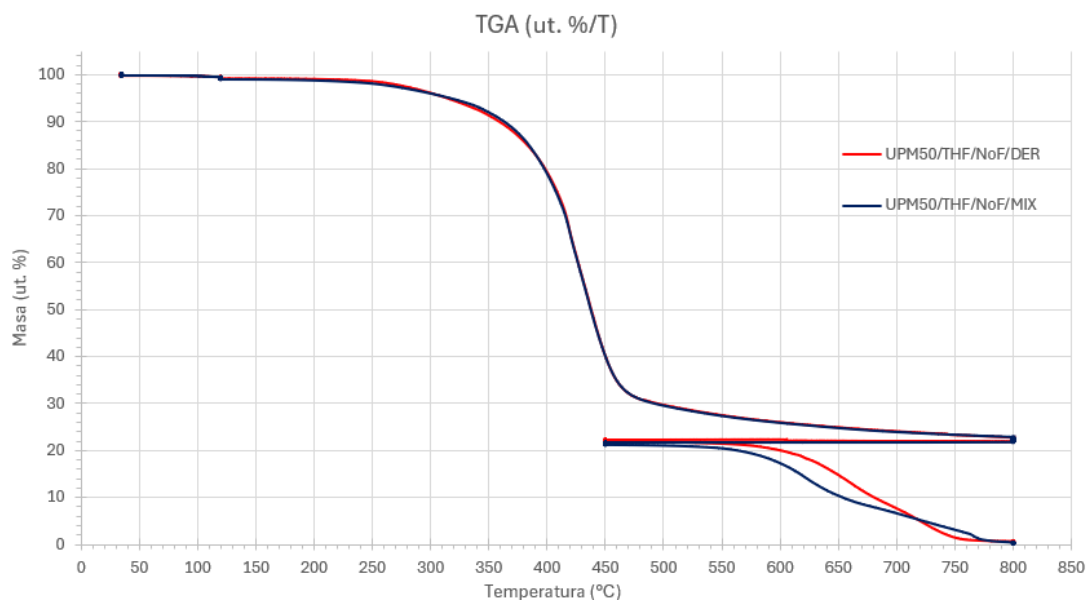
Na Slika 76 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature v toku N_2 .



Slika 76: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX v toku N_2

Iz grafa je razvidno, da se krivulji prekrivata v celotnem območju snemanja v toku N_2 .

Na Slika 77 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature.



Slika 77: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX

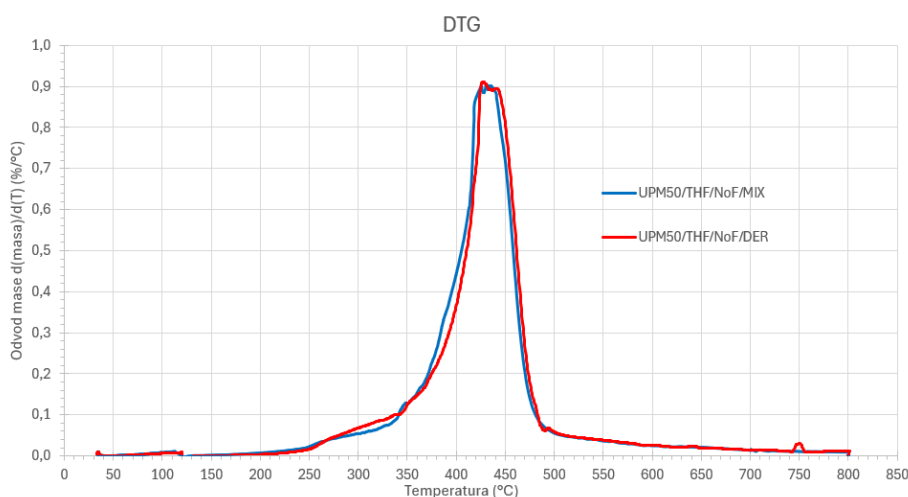
Iz grafa je razvidno, da se krivulji skoraj popolnoma prekrivata v toku N_2 , medtem ko v toku O_2 pride do nekoliko bolj položnega padca mase pri kompozitu UPM50/THF/NoF/MIX.

Vsebnost vlage je za kompozita UPM50/THF/NoF/DER manj kot 1 ut. % in UPM50/THF/NoF/MIX 1,0 ut. %. Za kompozita UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX so vrednosti $T_{5\%}$ (314, 317) °C in $T_{10\%}$ (359, 363) °C.

Vsebnost saj je za kompozita UPM50/THF/NoF/DER 21,6 ut. % in UPM50/THF/NoF/MIX 21,2 ut. %. Vrednosti so zelo podobne, kar nakazuje na nesignifikantnost vloge matrice pri določanju deleža saj. Delež saj je pri obeh kompozitih visok, najverjetneje zaradi visokega deleža lignina UPM, ki ima manjši delež kisika v strukturi lignina kot lignin Sigma.

Vrednosti deleža anorganskega ostanka sta za kompozita UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX manj kot 1,0 ut. %.

Na Slika 78 je primerjava dveh krivulj DTG v odvisnosti od temperature.



Slika 78: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX

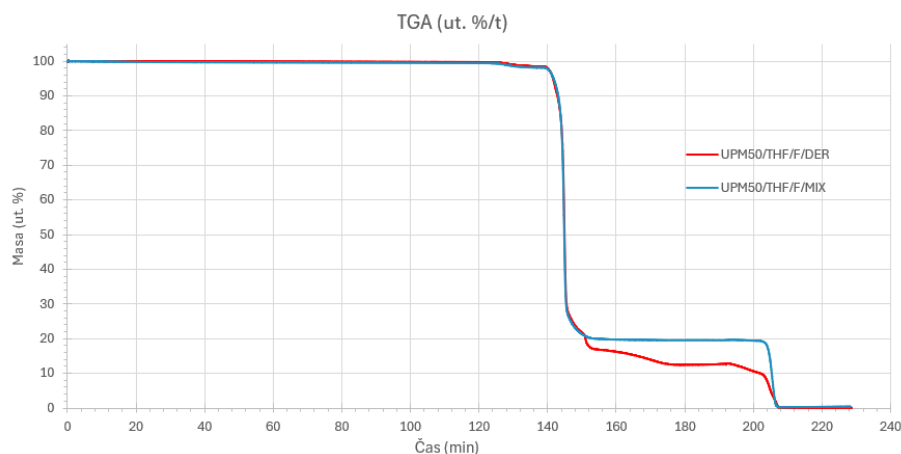
Iz grafa je razvidno, da se krivulji skoraj popolnoma prekrivata in nimata prisotnih stranskih vrhov, posledično imata tudi zelo podobni vrednosti $T_{\text{vrh odvoda}}$, in sicer za kompozit UPM50/THF/NoF/DER 423 °C in UPM50/THF/NoF/MIX 431 °C.

Posledično lahko trdimo, da je vpliv uporabe različne matrice v kombinaciji z nefunkcionaliziranim ligninom zanemarljiv in ni signifikantno vplival na določane vrednosti.

4.3.12 UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX

V naslednjih grafih gre za pregled vpliva uporabe različnih matric v kompozitih UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX s funkcionaliziranim ligninom UPM na njihovo toplotno stabilnost.

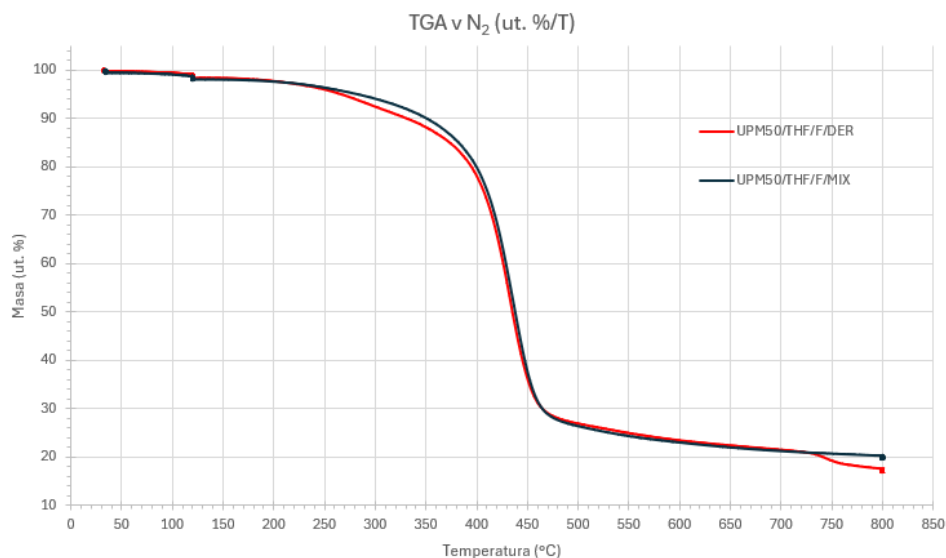
Na Slika 79 je prikaz primerjave dveh krivulj TGA v odvisnosti od časa za kompozita UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX.



Slika 79: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX

Iz grafa je razvidno, da ima UPM50/THF/F/MIX tipično obliko krivulje za razpad polimerov, medtem ko UPM50/THF/F/DER po prvi degradacijski fazi izraža nekoliko atipično obliko. V drugem delu termograma UPM50/THF/F/DER izkazuje višjo izgubo mase.

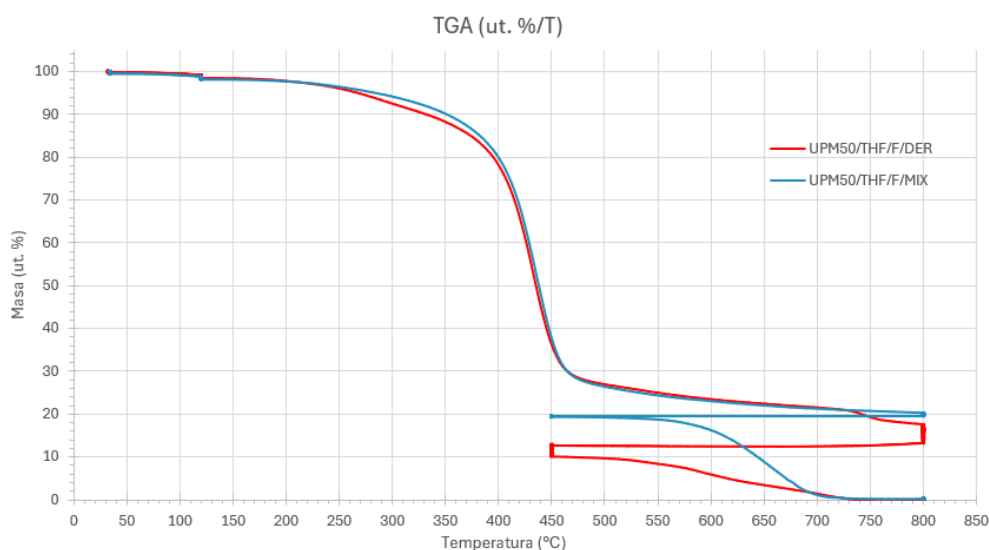
Na Slika 80 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature v toku N₂.



Slika 80: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX v toku N_2

Iz grafa je razvidno, da sta krivulji zelo podobni in se v večjem delu termograma v toku N_2 prekrivata, razen v delu krivulje, kjer UPM50/THF/F/DER začne nekoliko hitreje izgubljati maso, kar se že pred točko T_{vrh} odvoda ne opazi več.

Na Slika 81 je primerjava dveh krivulj TGA v odvisnosti od temperature.



Slika 81: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX

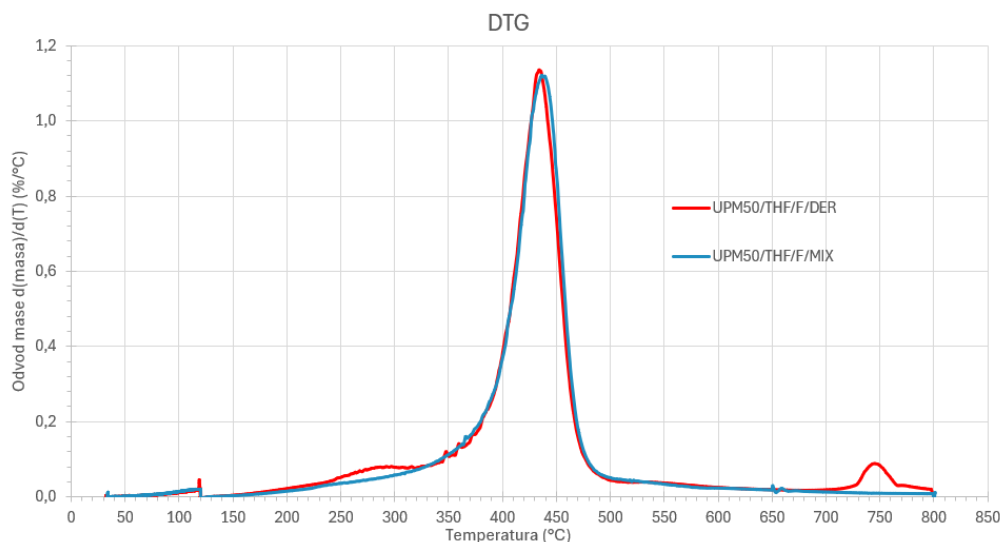
Iz grafa je razvidno, da UPM50/THF/F/DER izgubi večji delež mase v N_2 in UPM50/THF/F/MIX v O_2 . To pomeni, da UPM50/THF/F/DER izkazuje boljšo toplotno stabilnost v toku O_2 in UPM50/THF/F/MIX v toku N_2 . Nekoliko nenavadna je izguba mase kompozita UPM50/THF/F/DER, ki se pri izotermi (800 °C v toku N_2) ne zaustavi. Nekoliko boljšo toplotno stabilnost izraža UPM50/THF/F/MIX.

Vsebnost vlage je za kompozita UPM50/THF/F/DER 1,6 ut. % in UPM50/THF/F/MIX 1,9 ut. %. Za kompozita UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX so vrednosti $T_{5\%}$ (267, 283) °C in $T_{10\%}$ (331, 351) °C.

Vsebnost saj je za kompozita UPM50/THF/F/DER 12,7 ut. % in UPM50/THF/F/MIX 19,2 ut. %. Pri UPM50/THF/F/MIX je nekoliko nepričakovano prišlo do višje vsebnosti saj kot pri UPM50/THF/F/DER. Višjo vsebnost saj lahko hipotetično razložimo z boljšim zamreževanjem matrice MIX s funkcionaliziranim ligninom UPM.

Vsebnost anorganskega ostanka je za kompozita UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX manj kot 1 ut. %.

Na Slika 82 je primerjava dveh krivulj DTG v odvisnosti od temperature.



Slika 82: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX

Iz grafa je razvidno, da sta krivulji DTG zelo podobni. Oba kompozita na krivulji DTG izkazujeta ozek in visok glavni vrh. Pri tem UPM50/THF/F/DER odstopa v dveh manjših stranskih vrhovih, ki ne prispevata signifikantno k izgubi mase kompozita. Vrednosti $T_{\text{vrh odvoda}}$ sta za kompozita UPM50/THF/F/DER 434 °C in UPM50/THF/F/MIX 437 °C.

4.4 Dinamična diferenčna kalorimetrija (DSC)

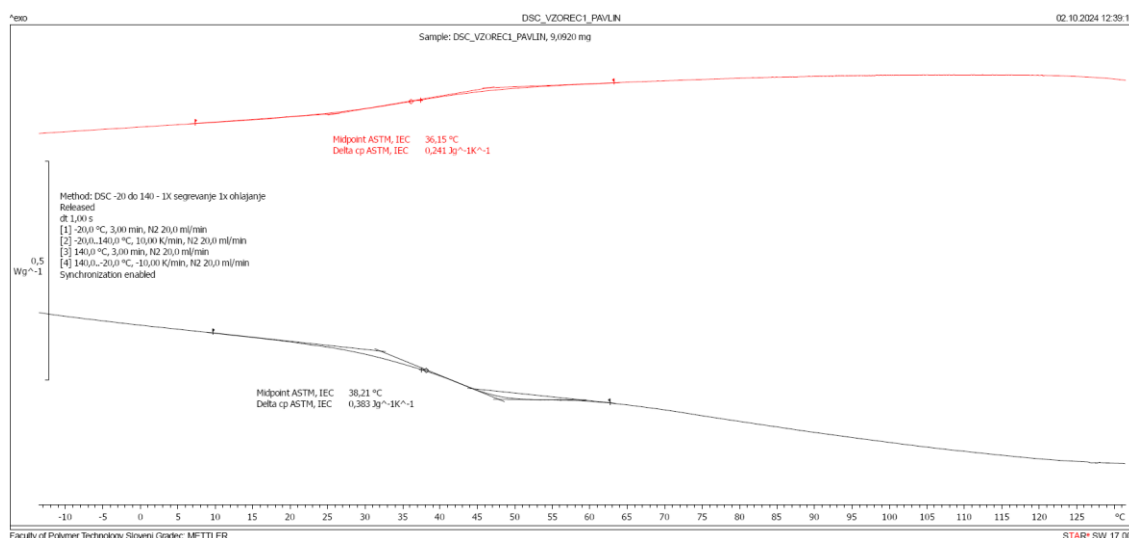
Pri analiziranju vzorcev kompozitov z analizo DSC smo kot rezultat določili nekaj temperatur steklastega prehoda (T_g), ob tem pa ni bilo zaznanih nobenih drugih toplotnih prehodov.

V Tabela 2 so zbrani rezultati termogramov analize DSC za vse analizirane kompozite.

Tabela 2: Vrednosti temperature steklastega prehoda kompozitov

Kompozit	Temperatura steklastega prehoda (T_g) [°C]	Vsebnost vlage [ut. %]
UPM10/THF/F/DER	38	≤1
UPM30/THF/NoF/DER	3	≤1
UPM30/THF/F/DER	59	≤1
UPM50/THF/NoF/DER	50	≤1
UPM50/THF/F/DER	48	1,6
UPM70/THF/NoF/DER	64	1,5
UPM70/THF/F/DER	63	3,1
UPM90/THF/NoF/DER	73	2,2
UPM90/THF/F/DER	66	2,9
UPM50/THF/NoF/MIX	56	1,0
UPM50/THF/F/MIX	48	1,9
Sigma50/MeOH/NoF/DER	57	2,2
Sigma50/MeOH/F/DER	123	5,1
Sigma50/MeOH/NoF/MIX	57	6,0
Sigma50/MeOH/F/MIX	7	5,2

Na Slika 83 je primer termograma DSC kompozita UPM10/THF/F/DER. Vsi termogrami DSC so zbrani v prilogi 2.



Slika 83: Termogram DSC kompozita UPM10/THF/F/DER

Ker kompozit UPM10/THF/NoF/DER ni bil analiziran, je pregled vpliva funkcionalizacije lignina na T_g nekoliko otežen.

Med kompozitoma UPM30/THF/NoF/DER in UPM30/THF/F/DER je opaziti porast T_g s 3 °C na 59 °C. To nakazuje na zmanjšanje mobilnosti makromolekul po funkcionalizaciji. V splošnem pomeni, da je pri vzorcu UPM30/THF/F/DER zamreženje poteklo bolje kot pri UPM30/THF/NoF/DER. Pri kompozitu UPM30/THF/NoF/DER je analiza FTIR pokazala prisotnost epoksi skupine, kar je skladno s slabšim zamreženjem kompozita in posledično boljšo mobilnostjo makromolekul. Razlog za porast T_g je lahko v povečanju povprečne molekulske mase kompozita in povečanju razvejanosti makromolekule preko tvorbe estrskih vezi.

Pri parih nefunkcionaliziranih in funkcionaliziranih ligninskih kompozitov UPM50/THF/NoF/DER, UPM50/THF/F/DER in UPM70/THF/NoF/DER, UPM70/THF/F/DER ni zaznati signifikantne spremembe vrednosti T_g . Pri teh dveh parih funkcionalizacija ni znatno spremenila mobilnosti makromolekul. Ker analiza FTIR ne nakazuje na prisotnost epoksi skupin v kompozitih pri tako visokih deležih, lahko nespremenjena vrednost T_g nakazuje na ostanek nefunkcionaliziranega ali funkcionaliziranega lignina v kompozitu. V kompozitu lahko tadva pri dovolj visoki sterični oviranosti reagirata tudi sama s seboj.

Analiza TGA nefunkcionaliziranih kompozitov UPM v matrici DER izkazuje najboljše zamreževanje vzorca UPM50/THF/NoF/DER, pri funkcionaliziranih kompozitih UPM z matrico DER pa najboljše zamreževanje izkazuje UPM30/THF/F/DER, medtem ko UPM50/THF/F/DER že kaže znake majhnega nezamreženega ostanka funkcionaliziranega lignina. Menimo, da je zaradi prisotnosti manjše količine nezamreženega funkcionaliziranega lignina vrednost T_g nekoliko nižja kot pri

UPM50/THF/NoF/DER, kjer predhodne analize ne nakazujejo na ostanek reagentov. Poleg tega UPM50/THF/NoF/DER vsebuje manj kot 1 ut. % vlage, medtem ko je UPM50/THF/F/DER 1,6 ut. %. Višja vsebnost vlage lahko povzroči povečano mobilnost makromolekul in s tem povzroči nižjo T_g .

Analiza TGA kompozita UPM70/THF/NoF/DER pokaže manjšo vsebnost nezamreženega nefunkcionaliziranega lignina UPM v kompozitu, medtem ko termogram UPM70/THF/F/DER izkazuje višjo vsebnost nezamreženega funkcionaliziranega lignina UPM. Višja vsebnost vlage UPM70/THF/F/DER (3,1 ut. %) kot pri UPM70/THF/NoF/DER (1,5 ut. %) lahko vpliva na nižjo vrednost T_g funkcionaliziranega kompozita, kar je razlog za skoraj enako vrednost T_g nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina.

Pri višjih deležih lignina kot v primeru kompozitov UPM90/THF/NoF/DER in UPM90/THF/F/DER pa je opaziti padec vrednosti T_g . Pri visokih deležih funkcionaliziranega lignina v kompozitu lahko zaradi ostanka nezamreženega funkcionaliziranega lignina pride do zapletenih reakcij. Analiza TGA ne nakazuje na tovrstno dogajanje pri nefunkcionaliziranem kompozitu. Ker UPM90/THF/F/DER delno razpada že pri nižjih temperaturah kot UPM90/THF/NoF/DER lahko sklepamo, da je njegova vrednost T_g prav tako nižja. Poleg tega ima UPM90/THF/F/DER nekoliko višjo vsebnost vlage (2,9 ut. %) kot UPM90/THF/NoF/DER (2,2 ut. %), kar je tudi lahko vzrok, ki prispeva k povečanju mobilnosti makromolekul.

Pri kompozitih UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX analiza TGA ne pokaže signifikantnih razlik, zato lahko nižjo vrednost T_g (48 °C) UPM50/THF/F/MIX kot pri UPM50/THF/NoF/MIX (56 °C) pripisujemo le višji vsebnosti vlage UPM50/THF/F/MIX (1,9 ut. %) kot pri UPM50/THF/NoF/MIX (1,0 ut. %).

Pri kompozitih Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER je opazen porast vrednosti T_g s 57 °C na 123 °C zaradi funkcionalizacije lignina Sigma. Analiza FTIR kompozita Sigma50/MeOH/NoF/DER prikaže nepopolno zamreževanje in ostanek epoksi matrice DER v kompozitu. Ostanek nezamrežene matrice lahko povzroči nižjo vrednost T_g , kot bi bila v primeru popolnega zamreževanja, zato je primerjava vpliva funkcionalizacije lignina Sigma pri zamreževanju z matrico DER otežena. Sigma50/MeOH/F/DER ima delež vlage 5,1 ut. %, ki je višji od Sigma50/MeOH/NoF/DER 2,2 ut. %.

Pri kompozitih Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX je opazen padec vrednosti T_g s 57 °C na 7 °C. Kompozit Sigma50/MeOH/NoF/MIX pri analizi FTIR in TGA pokaže ostanek nezamrežene epoksi matrice MIX. Zaradi večje vsebnosti OH-skupin je najverjetneje pri kompozitu Sigma50/MeOH/F/MIX zamreženje prišlo do viška funkcionaliziranega lignina, ki se ni uspel zamrežiti. Ne glede na kompleksnost njegove aromatske strukture vsebuje lignin Sigma tudi krajše oligomere, ki lahko v nezamreženi strukturi povečajo mobilnost molekul v kompozitu. Postavljena hipoteza je skladna z rezultati analize TGA.

S povečevanjem deleža nefunkcionaliziranega lignina UPM v kompozitih z matrico DER je opazen porast T_g , kar je skladno s pričakovanji, saj kompleksnost njegove aromatske strukture zatira mobilnost makromolekul v kompozitih.

Povečanjem deleža funkcionaliziranega lignina UPM v kompozitih z matrico DER ne kaže korelacije s T_g . S povečanjem deleža funkcionaliziranega lignina z 10 ut. % na 30 ut. % se vrednost T_g poveča z 38 °C na 59 °C. Pri povečanju deleža funkcionaliziranega lignina v tem območju pride do zmanjšanja mobilnosti makromolekul, kar nakazuje na boljšo zamreženost kompozita. Pri nadaljnjem dvigu deleža funkcionaliziranega lignina pri UPM50/THF/F/DER je mogoče opaziti upad vrednosti T_g , kar bi lahko razložili s hipotezo, da je funkcionaliziran lignin UPM v kompozitu v presežku in poveča mobilnost makromolekul. Pri nadaljnjem dvigovanju deleža funkcionaliziranega lignina pri kompozitih UPM70/THF/F/DER in UPM90/THF/F/DER so vrednosti T_g 63 °C in 66 °C. Pri visokih deležih funkcionaliziranega lignina so lahko prisotne reakcije tega s samim seboj. Iz rezultatov bi lahko sklepali, da se te pojavijo pri kompozitu UPM70/THF/F/DER in z nadaljnjim povečanjem deleža funkcionaliziranega lignina ne povzročajo večjih sprememb v mobilnosti makromolekul.

5 SKLEP

Pripravljeni kompoziti zaradi svoje krhkosti niso opravili mehanske karakterizacije. Analiza FTIR pokaže uspešnost funkcionalizacije nefunkcionaliziranih ligninov UPM in Sigma. Pri tem lignin Sigma izkazuje večji delež OH-skupin pred in po funkcionalizaciji kot lignin UPM. Kompoziti UPM10/THF/NoF/DER, UPM30/THF/NoF/DER, Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX imajo na IR-spektru prisoten karakteristični vrh, značilen za epoksi skupino, kar nakazuje na neuspešen potek zamreževanja in vodi v nekoliko oteženo vrednotenje ter primerjanje rezultatov iz TGA in DSC. Analiza TGA kaže na višji PDI nefunkcionaliziranega lignina Sigma in vseh kompozitov, vsebujočih nefunkcionaliziran in funkcionaliziran lignin Sigma v matrici DER in MIX. Lignin Sigma vsebuje višji delež anorganskega ostanka, kar se odrazi posledično tudi v njegovih kompozitih. Med nefunkcionaliziranimi kompoziti lignina UPM z matrico DER najboljšo toplotno stabilnost izraža UPM50/THF/NoF/DER. Med funkcionaliziranimi kompoziti lignina UPM z matrico DER najboljšo toplotno stabilnost izraža UPM30/THF/F/DER. Pregled vpliva funkcionalizacije lignina Sigma na toplotno stabilnost kompozitov v matrici DER in MIX je nekoliko otežen. Višjo toplotno stabilnost izkazujejo funkcionalizirani kompoziti. Vpliv izbire matrice pri kompozitih z nefunkcionaliziranim ligninom Sigma je majhen in njegov pregled otežen. Matrica MIX izkazuje pri kompozitu Sigma50/MeOH/NoF/MIX nekoliko boljšo toplotno stabilnost pri višjih temperaturah. Pri pregledu vpliva izbire matrice funkcionaliziranih kompozitov z ligninom Sigma se izkaže, da je toplotna stabilnost kompozita z matrico DER boljša. Vpliv funkcionalizacije lignina pri kompozitih lignina UPM v matrici MIX je majhen, a vseeno nefunkcionaliziran kompozit izkazuje boljšo toplotno stabilnost. Pri pregledu vpliva izbire vrste nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina v kompozitih z matrico MIX se izkaže, da ima boljšo toplotno stabilnost kompozit z ligninom UPM. Izbira matrice pri kompozitih z nefunkcionaliziranim ligninom UPM ne kaže vpliva na toplotno stabilnost. Izbira matrice pri kompozitih s funkcionaliziranim ligninom UPM kaže le majhen vpliv, pri čemer UPM50/THF/F/MIX izkazuje nekoliko boljšo toplotno stabilnost. Kompoziti s funkcionaliziranim ligninom kažejo znake hitrejšega zamreženja. Analiza DSC poda rezultate, ki pomagajo podpreti hipotezo najboljšega zamreževanja in toplotne stabilnosti funkcionaliziranih kompozitov UPM v matrici DER pri kompozitu UPM30/THF/F/DER. Pri nekaterih kompozitih bi lahko vsebnost vlage vplivala na vrednost T_g . Pri visokih deležih funkcionaliziranega lignina v kompozitih so lahko prisotne zapletene reakcije, ki jih je težko opisati. Za boljši pregled teme je ključnega pomena zožitev deleža intervala nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina v kompozitih in zmanjšanje razlik v deležih med kompoziti. Menimo, da bi na ta način lahko sintetizirali kompozite, ki bi lahko opravili tudi mehanske teste, kot sta natezni test in dinamična mehanska analiza. Za nadgradnjo razumevanja kemijske strukture ligninov in ligninskih kompozitov bi pomagala analiza NMR. Za potrditev postavljene hipoteze o višjem PDI lignina Sigma bi bilo treba opraviti analizo SEC, ki bi bila uporabna tudi v primeru izvedbe na kompozitih, ob primerjavi rezultatov analize DSC.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] F. José Borges Gomes, R.E. de Souza, E.O. Brito, R.C. Costa Lelis, A review on lignin sources and uses, *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.* (2020) 100–105. <https://doi.org/10.15406/JABB.2020.07.00222>.
- [2] H. Lange, S. Decina, C. Crestini, Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1151–1173. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2013.03.002>.
- [3] 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/SUPPL_FILE/SC7B03583_SI_001.PDF.
- [4] J.A. Poveda-Giraldo, J.C. Solarte-Toro, C.A. Cardona Alzate, The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 138 (2021) 110688. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110688>.
- [5] M.J. Suota, D.M. Kochevka, M.G.G. Moura, C.L. Pirich, M. Matos, W.L.E. Magalhaes, L.P. Ramos, Lignin Functionalization Strategies and the Potential Applications of Its Derivatives - A Review, *BioResources* 16 (2021) 6471–6511. <https://doi.org/10.15376/BIORES.16.3.SUOTA>.
- [6] K. Komisarz, T.M. Majka, K. Pielichowski, Chemical and Physical Modification of Lignin for Green Polymeric Composite Materials, *Mater.* 2023, Vol. 16, Page 16 16 (2022) 16. <https://doi.org/10.3390/MA16010016>.
- [7] Y. Zhang, H. Wang, T.L. Eberhardt, Q. Gu, H. Pan, Preparation of carboxylated lignin-based epoxy resin with excellent mechanical properties, *Eur. Polym. J.* 150 (2021) 110389. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2021.110389>.
- [8] 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/SUPPL_FILE/SC7B03583_SI_001.PDF.
- [9] J. Sun, C. Wang, L.P. Stubbs, C. He, Carboxylated Lignin as an Effective Cohardener for Enhancing Strength and Toughness of Epoxy, *Macromol. Mater. Eng.* 302 (2017) 1700341. <https://doi.org/10.1002/MAME.201700341>.
- [10] Q. Yin, M. Di, Preparation and Mechanical Properties of Lignin/Epoxy Resin Composites, *Adv. Mater. Res.* 482–484 (2012) 1959–1962. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.482-484.1959>.
- [11] K. Drame, B. Likozar, G. Tofani, Evaluation of Differences in Solubility in Organic Solvents of Softwood/Hardwood-Based Industrial Kraft Lignins Using Hansen Parameters and FTIR, *Sep.* 2024, Vol. 11, Page 250 11 (2024) 250. <https://doi.org/10.3390/SEPARATIONS11080250>.
- [12] Lignin, alkali low sulfonate content 8068-05-1, (2024) 1–7. <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/product/aldrich/471003> (accessed October 5, 2024).

-
- [13] D.E.R.TM 332 used as embedding medium | Bisphenol A diglycidyl ether | Sigma-Aldrich, (2024) 1–10. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/31185?lang=en®ion=GB> (accessed October 5, 2024).
- [14] Safety Data Sheet ARALDITE LY 564, 00050581 (2014) 1–19.
- [15] R.J. Li, J. Gutierrez, Y.L. Chung, C.W. Frank, S.L. Billington, E.S. Sattely, A lignin-epoxy resin derived from biomass as an alternative to formaldehyde-based wood adhesives, *Green Chem.* 20 (2018) 1459–1466. <https://doi.org/10.1039/c7gc03026f>.
- [16] C. Hao, T. Liu, S. Zhang, L. Brown, R. Li, J. Xin, T. Zhong, L. Jiang, J. Zhang, A High-Lignin-Content, Removable, and Glycol-Assisted Repairable Coating Based on Dynamic Covalent Bonds, *ChemSusChem* 12 (2019) 1049–1058. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201802615>.
- [17] T. Kashiwagi, Polymer combustion and flammability—Role of the condensed phase, *Symp. Combust.* 25 (1994) 1423–1437. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80786-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80786-1).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Glavne strukture v lignocelulozni biomasi [4]	2
Slika 2: Monolignoli v ligninu [4]	3
Slika 3: Struktura kraft lignina [2]	4
Slika 4: Kraft reakcije vezi β -aril v nefenolnih fenilpropanskih (zgoraj) in fenolnih fenilpropanskih enotah (spodaj) [4]	5
Slika 5: Glavne alifatske in aromatske transformacije lignina [5]	6
Slika 6: Reakcija funkcionalizacije frakcije lignina, topne v tetrahidrofuranu s SAn [8]	7
Slika 7: Krivulja TGA zamreženih epoksi vzorcev pri normalni atmosferi [9]	9
Slika 8: Termogrami DSC kompozitov z različnimi deleži lignin-COOH [9]	10
Slika 9: UPM/THF/NoF, Sigma/MeOH/NoF in UPM/THF/F	14
Slika 10: UPM70/THF/NoF/DER, UPM70/THF/F/DER, UPM90/THF/NoF/DER in UPM90/THF/F/DER	14
Slika 11: UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/NoF/MIX	15
Slika 12: UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/F/MIX	15
Slika 13: UPM10/THF/F/DER, UPM30/THF/F/DER, Sigma50/MeOH/NoF/DER, Sigma50/MeOH/F/DER, Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX	15
Slika 14: Sigma/MeOH/F in UPM10/THF/NoF/DER	16
Slika 15: UPM30/THF/NoF/DER	16
Slika 16: Primerjava IR-spektrov UPM/THF/NoF in UPM/THF/F	17
Slika 17: Primerjava IR-spektrov Sigma/MeOH/NoF in Sigma/MeOH/F	18
Slika 18: IR-spekter UPM10/THF/NoF/DER	18
Slika 19: IR-spekter UPM10/THF/F/DER	19
Slika 20: IR-spekter UPM30/THF/NoF/DER	19
Slika 21: IR-spekter UPM30/THF/F/DER	20
Slika 22: IR-spekter UPM50/THF/NoF/DER	20
Slika 23: IR-spekter UPM50/THF/F/DER	20
Slika 24: IR-spekter UPM70/THF/NoF/DER	21
Slika 25: IR-spekter UPM70/THF/F/DER	21
Slika 26: IR-spekter UPM90/THF/NoF/DER	21
Slika 27: IR-spekter UPM90/THF/F/DER	22
Slika 28: IR-spekter UPM50/THF/NoF/MIX	22
Slika 29: IR-spekter UPM50/THF/F/MIX	22
Slika 30: IR-spekter Sigma50/MeOH/NoF/DER	23
Slika 31: IR-spekter Sigma50/MeOH/F/DER	23
Slika 32: IR-spekter Sigma50/MeOH/NoF/MIX	24
Slika 33: IR-spekter Sigma50/MeOH/F/MIX	24
Slika 34: Vzorec UPM10/THF/NoF/DER	26
Slika 35: Primerjava krivulj ut. %/t nefunkcionaliziranih ligninov	26
Slika 36: Primerjava krivulj ut. %/T nefunkcionaliziranih ligninov v N ₂	27
Slika 37: Primerjava krivulj ut. %/T nefunkcionaliziranih ligninov	27

Slika 38: Primerjava krivulj odvoda mase po temperaturi nefunkcionaliziranih ligninov	28
Slika 39: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM/THF/NoF/DER	29
Slika 40: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM/THF/NoF/DER v N ₂	30
Slika 41: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM/THF/NoF/DER	30
Slika 42: Primerjava krivulj DTG kompozitov UPM/THF/NoF/DER	31
Slika 43: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM/THF/F/DER	32
Slika 44: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM/THF/F/DER v N ₂	32
Slika 45: Primerjava krivulj ut. %/ kompozitov T UPM/THF/F/DER	33
Slika 46: Primerjava krivulj DTG kompozitov UPM/THF/F/DER	34
Slika 47: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER	35
Slika 48: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER v N ₂	36
Slika 49: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER	36
Slika 50: Primerjava krivulj DTG Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/F/DER	37
Slika 51: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX	38
Slika 52: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX v N ₂	39
Slika 53: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX	39
Slika 54: Primerjava krivulj DTG Sigma50/MeOH/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX	40
Slika 55: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX	41
Slika 56: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX v N ₂	42
Slika 57: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX	42
Slika 58: Primerjava krivulj DTG Sigma50/MeOH/NoF/DER in Sigma50/MeOH/NoF/MIX	43
Slika 59: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX	44
Slika 60: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX v N ₂	45
Slika 61: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX	45
Slika 62: Primerjava krivulj DTG Sigma50/MeOH/F/DER in Sigma50/MeOH/F/MIX	46
Slika 63: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX	47

Slika 64: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX v N ₂	47
Slika 65: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX	48
Slika 66: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/NoF/MIX in UPM50/THF/F/MIX	49
Slika 67: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX	49
Slika 68: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX v N ₂	50
Slika 69: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX	50
Slika 70: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/NoF/MIX in Sigma50/MeOH/NoF/MIX	51
Slika 71: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX	52
Slika 72: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX v toku N ₂	53
Slika 73: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX	53
Slika 74: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/F/MIX in Sigma50/MeOH/F/MIX	54
Slika 75: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX	55
Slika 76: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX v toku N ₂	55
Slika 77: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX	56
Slika 78: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/NoF/DER in UPM50/THF/NoF/MIX	57
Slika 79: Primerjava krivulj ut. %/t kompozitov UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX	57
Slika 80: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX v toku N ₂	58
Slika 81: Primerjava krivulj ut. %/T kompozitov UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX	58
Slika 82: Primerjava krivulj DTG UPM50/THF/F/DER in UPM50/THF/F/MIX	59
Slika 83: Termogram DSC kompozita UPM10/THF/F/DER	60
Slika 84: Določitve časov pri T _{začetek} za vzorec UPM/THF/NoF	73
Slika 85: Določitve časov pri T _{začetek} za vzorec Sigma/MeOH/NoF	73
Slika 86: Določitve časov pri T _{začetek} za vzorec UPM10/THF/F/DER332	74
Slika 87: Določitve časov pri T _{začetek} za vzorec UPM30/THF/NoF/DER332	74
Slika 88: Določitve časov pri T _{začetek} za vzorec UPM30/THF/F/DER332	74
Slika 89: Določitve časov pri T _{začetek} za vzorec UPM50/THF/NoF/DER332	75
Slika 90: Določitve časov pri T _{začetek} za vzorec UPM50/THF/F/DER332	75
Slika 91: Določitve časov pri T _{začetek} za vzorec UPM70/THF/NoF/DER332	75
Slika 92: Določitve časov pri T _{začetek} za vzorec UPM70/THF/F/DER332	76

Slika 93: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM90/THF/NoF/DER332	76
Slika 94: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM90/THF/F/DER332	77
Slika 95: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM50/THF/NoF/MIX	77
Slika 96: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM50/THF/F/MIX	78
Slika 97: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec Sigma50/MeOH/NoF/DER332	78
Slika 98: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec Sigma50/MeOH/F/DER332	79
Slika 99: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec Sigma50/MeOH/NoF/MIX	79
Slika 100: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec Sigma50/MeOH/F/MIX	79
Slika 101: Termogram DSC kompozita UPM10/THF/F/DER	80
Slika 102: Termogram DSC kompozita UPM30/THF/NoF/DER	80
Slika 103: Termogram DSC kompozita UPM30/THF/NoF/DER	81
Slika 104: Termogram DSC kompozita UPM50/THF/NoF/DER	81
Slika 105: Termogram DSC kompozita UPM50/THF/F/DER	81
Slika 106: Termogram DSC kompozita UPM70/THF/NoF/DER	82
Slika 107: Termogram DSC kompozita UPM70/THF/F/DER	82
Slika 108: Termogram DSC kompozita UPM70/THF/F/DER	83
Slika 109: Termogram DSC kompozita UPM90/THF/F/DER	83
Slika 110: Termogram DSC kompozita UPM50/THF/NoF/MIX	84
Slika 111: Termogram DSC kompozita UPM50/THF/F/MIX	84
Slika 112: Termogram DSC kompozita Sigma50/MeOH/NoF/DER	85
Slika 113: Termogram DSC kompozita Sigma50/MeOH/F/DER	85
Slika 114: Termogram DSC kompozita Sigma50/MeOH/NoF/MIX	86
Slika 115: Termogram DSC kompozita Sigma50/MeOH/F/MIX	86

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Rezultati termogravimetrične analize	25
Tabela 2: Vrednosti temperature steklastega prehoda kompozitov	60

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ρ - gostota (kg/m^3)

m - masa (kg)

C - ogljik

β - beta

Na_2S - natrijev sulfit

cm^{-1} - valovno število

OH - hidroksilnih

T_g - temperatura steklastega prehoda

MeOH - metanol

THF - tetrahidrofuran

ut. % - utežni odstotek

h - ura

$^{\circ}\text{C}$ - stopinja Celzija

% - odstotek

min - minuta

ml - mililiter

H - element vodik

O - element kisik

$T_{5\%}$ - temperatura 5 ut. % izgube mase kompozita

$T_{10\%}$ - temperatura 10 ut. % izgube mase kompozita

$T_{\text{začetek}}$ - temperatura začetka signifikantne izgube mase

S - žveplo

$T_{\text{vrh odvoda}}$ - temperaturni vrh krivulje DTG

N_2 - dušik

O_2 - kisik

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

PDI - indeks polidisperznosti

UV - ultravijolično

NMR - nuklearna magnetna resonanca

Lep - lignin-epoksi

TGA - termogravimetrična analiza

lignin-COOH - funkcionaliziran lignin

SAn - anhidrid sukcininske kisline

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

DER - bisfenol A digilicidil eter

DETDA - diethyl toluene diamine

UPM - lignin UPM BioPiva 395

NoF - nefunkcionaliziran

F - funkcionaliziran

MIX - ARALDITE® LY 564, mešanica: 70 % (bisfenol A-(epiklorhidrin); epoksi smola (povprečna molekulska masa < 700) in 30 % 1,4-Bis(2,3-epoksipropoksi) butan)

Sigma - lignin Sigma

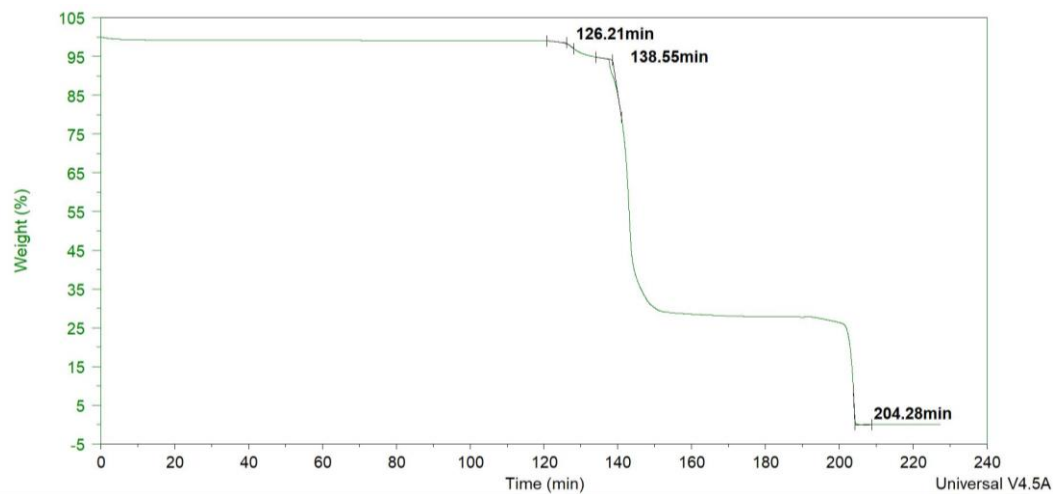
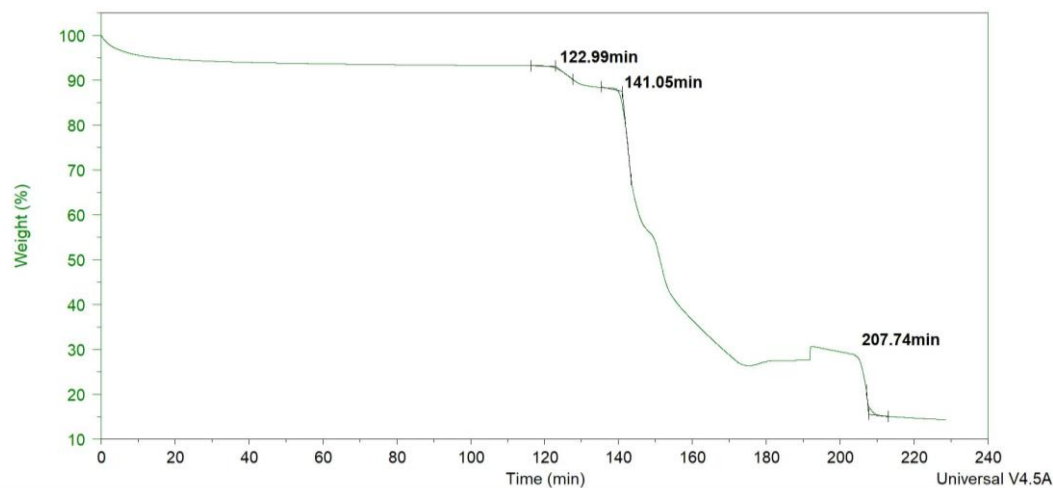
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

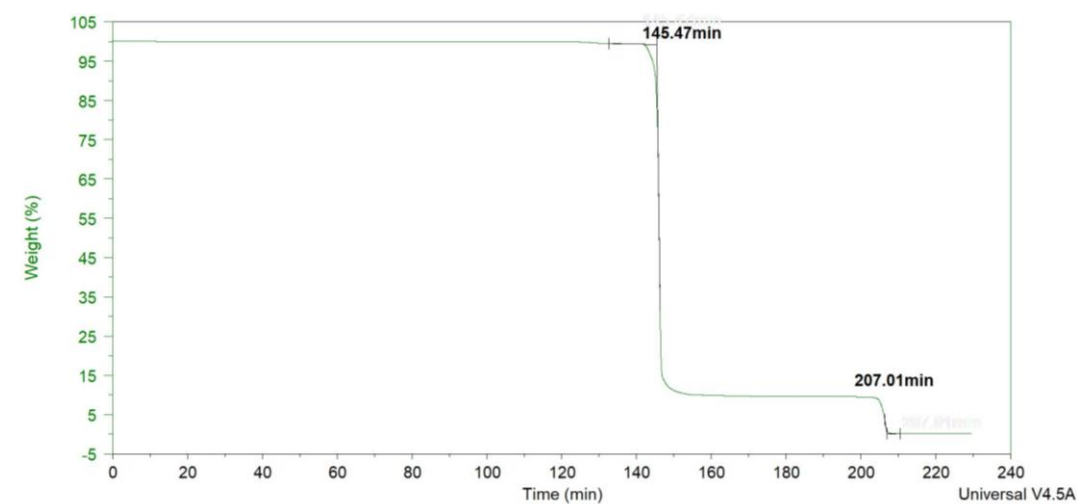
ATR - totalno oslabljeni odboj

IR - infrardeče

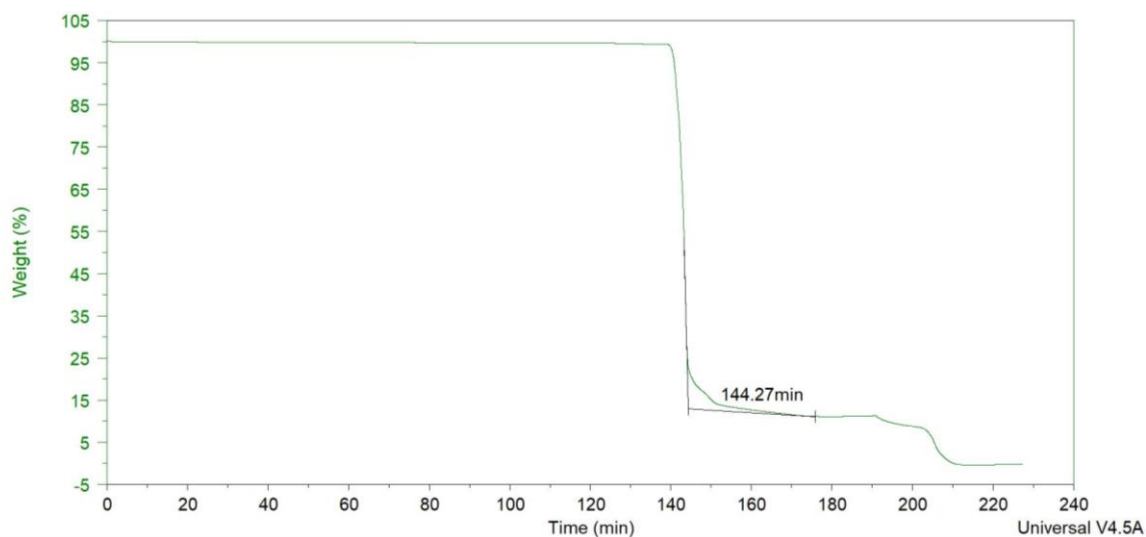
DTG - odvajana krivulja TGA

PRILOGE

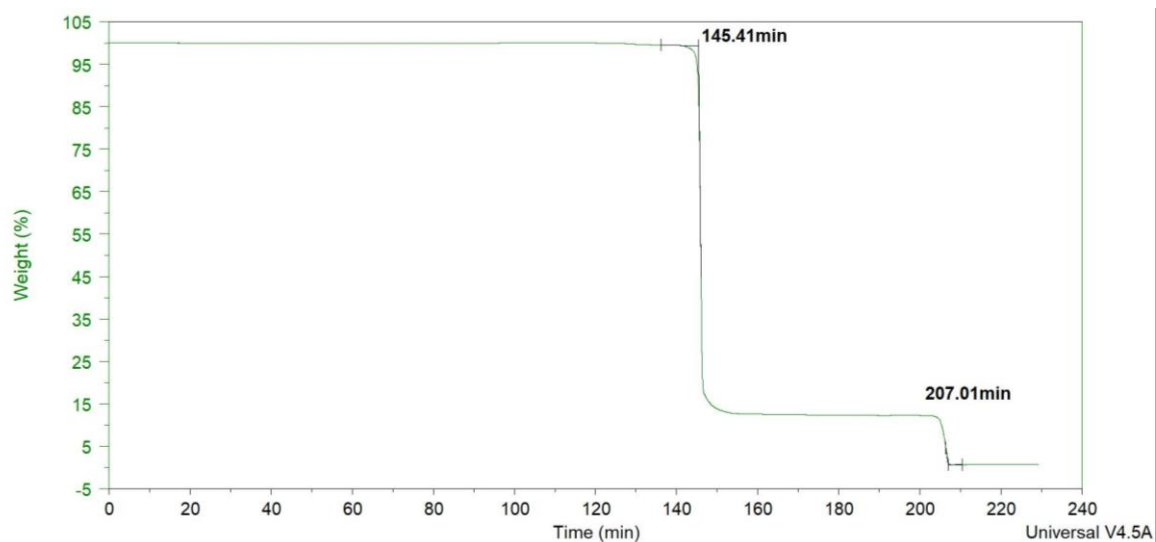
Priloga 1: zbrani TGA grafi vseh vzorcev z določitvami $T_{\text{začetek}}$ Slika 84: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM/THF/NoFSlika 85: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec Sigma/MeOH/NoF



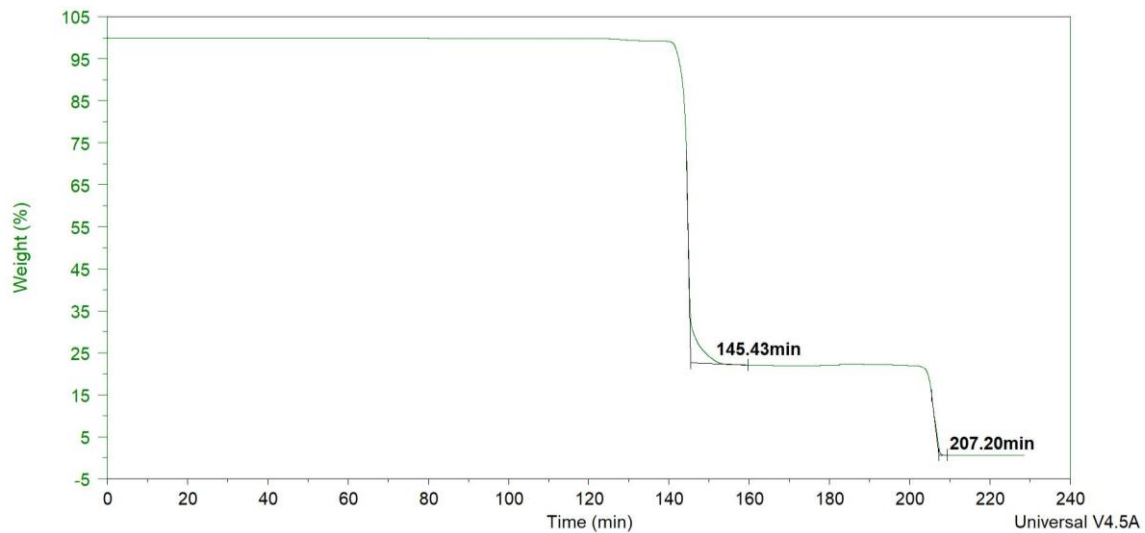
Slika 86: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM10/THF/F/DER332



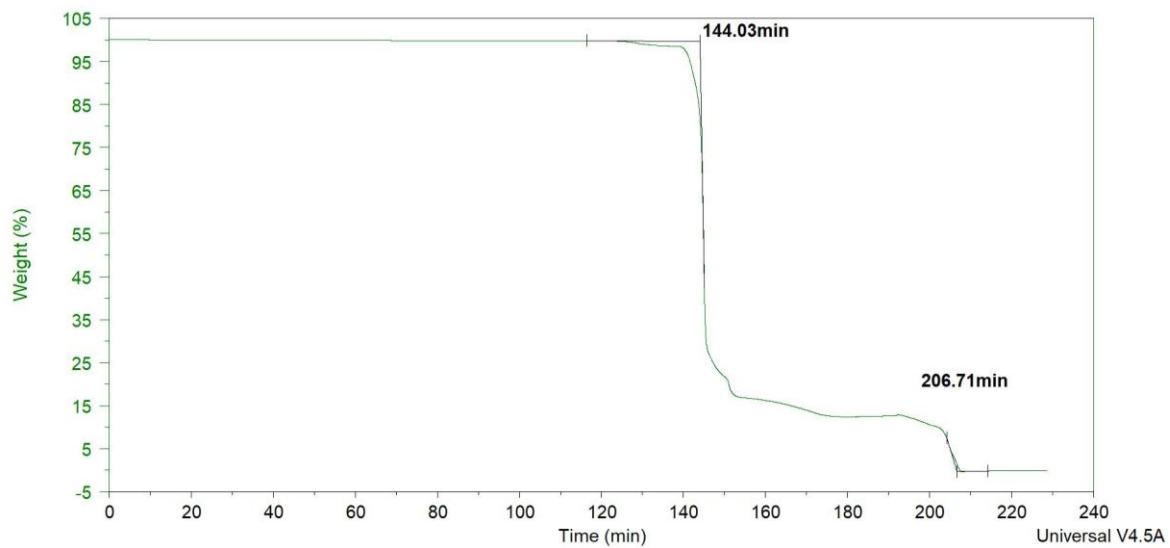
Slika 87: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM30/THF/NoF/DER332



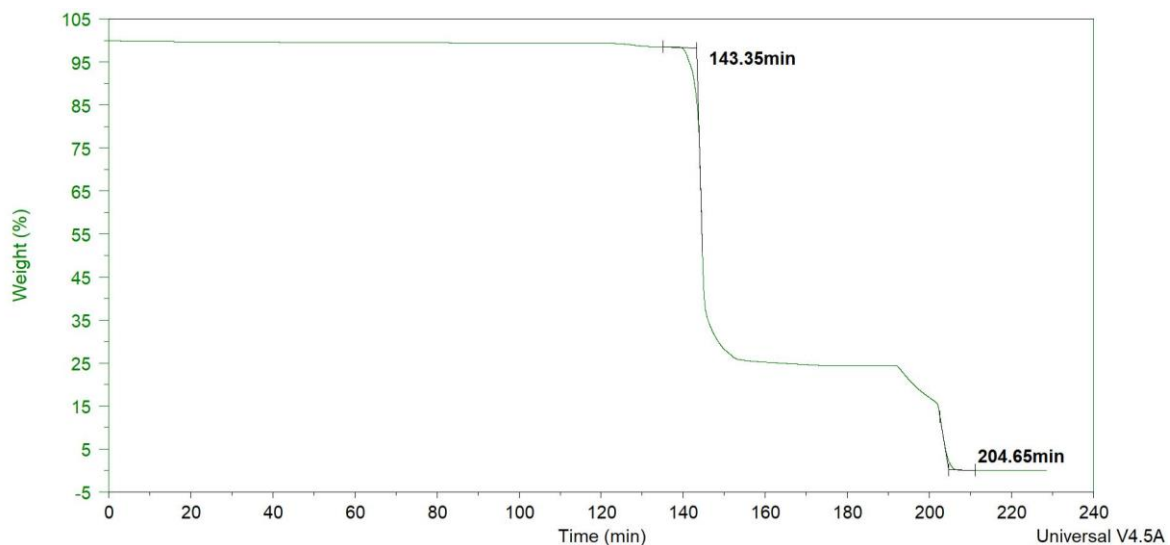
Slika 88: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM30/THF/F/DER332



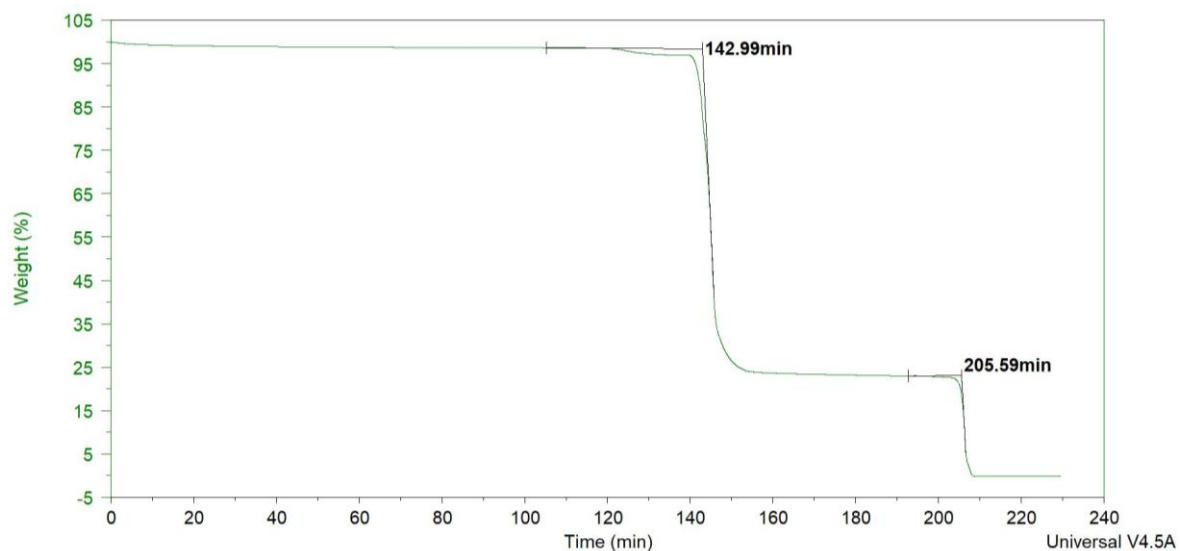
Slika 89: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM50/THF/NoF/DER332



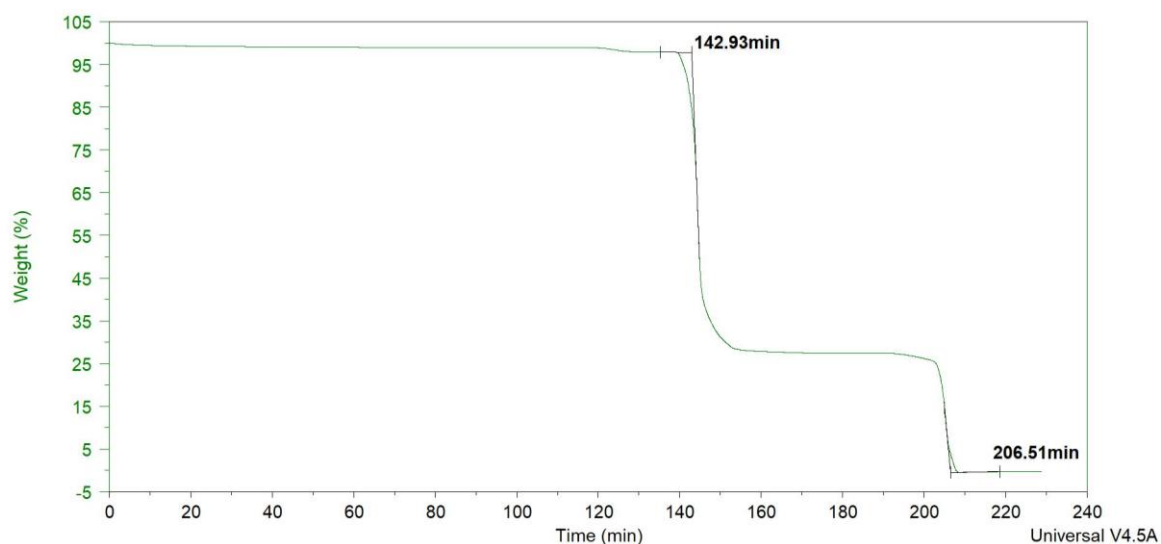
Slika 90: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM50/THF/F/DER332



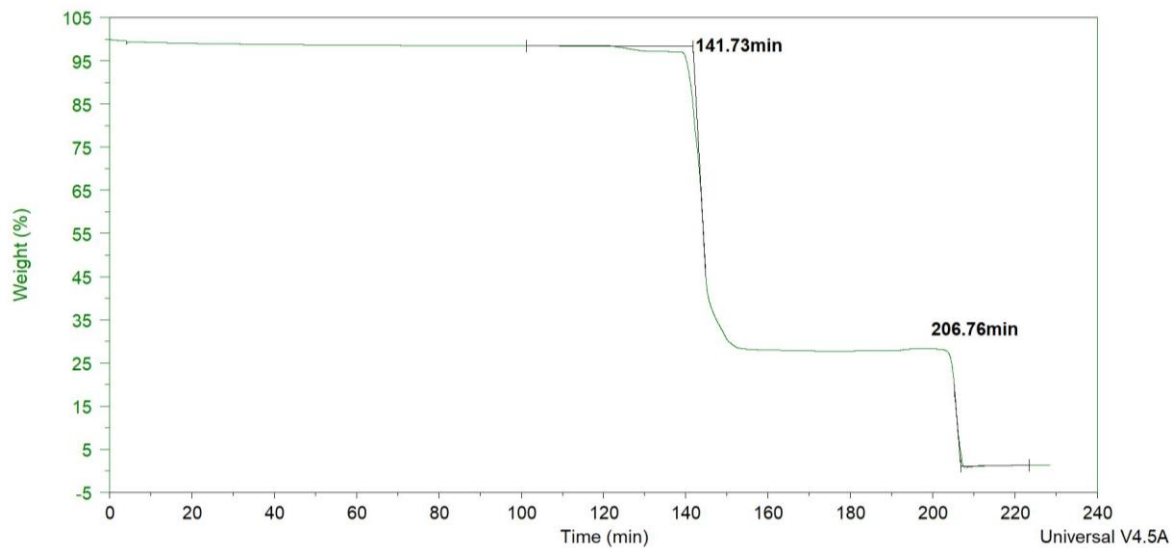
Slika 91: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM70/THF/NoF/DER332



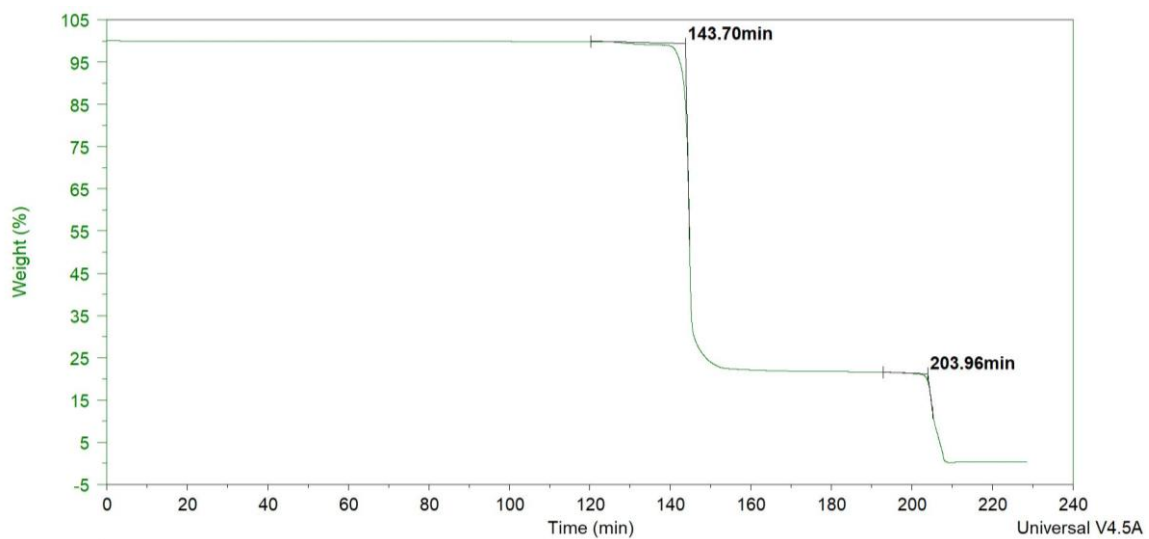
Slika 92: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM70/THF/F/DER332



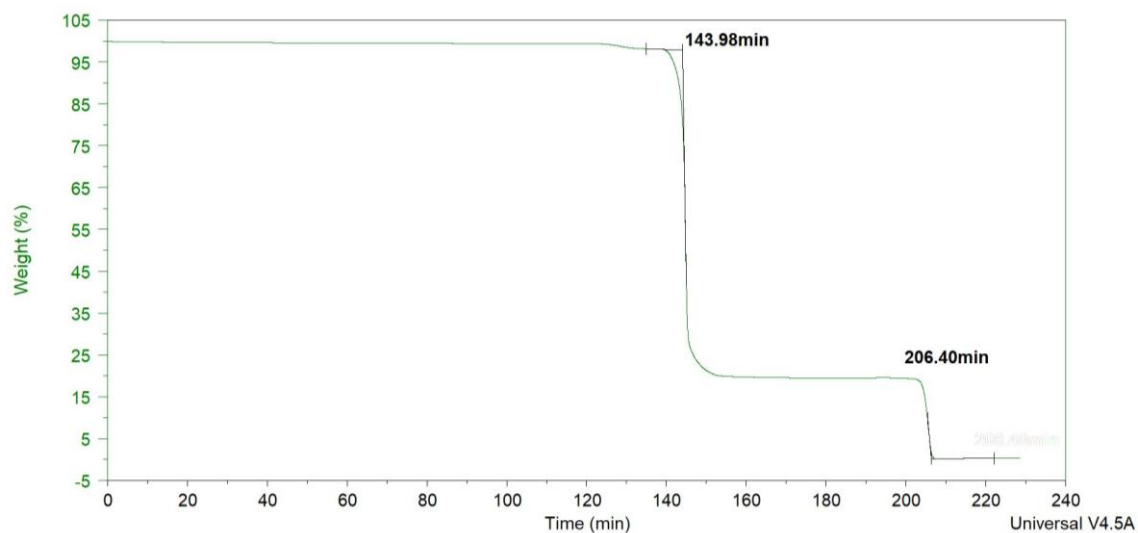
Slika 93: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM90/THF/NoF/DER332



Slika 94: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM90/THF/F/DER332



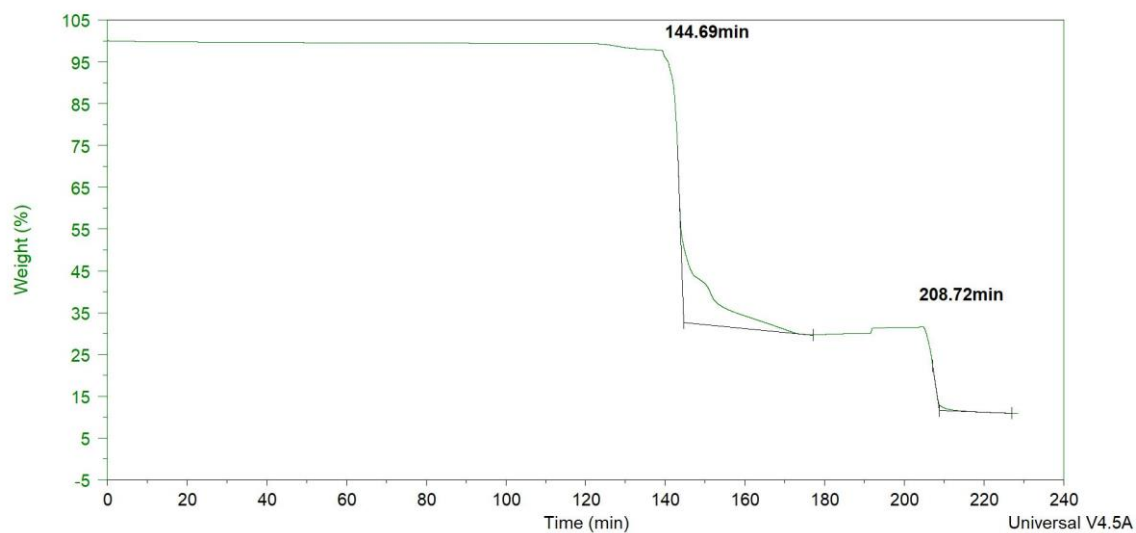
Slika 95: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM50/THF/NoF/MIX



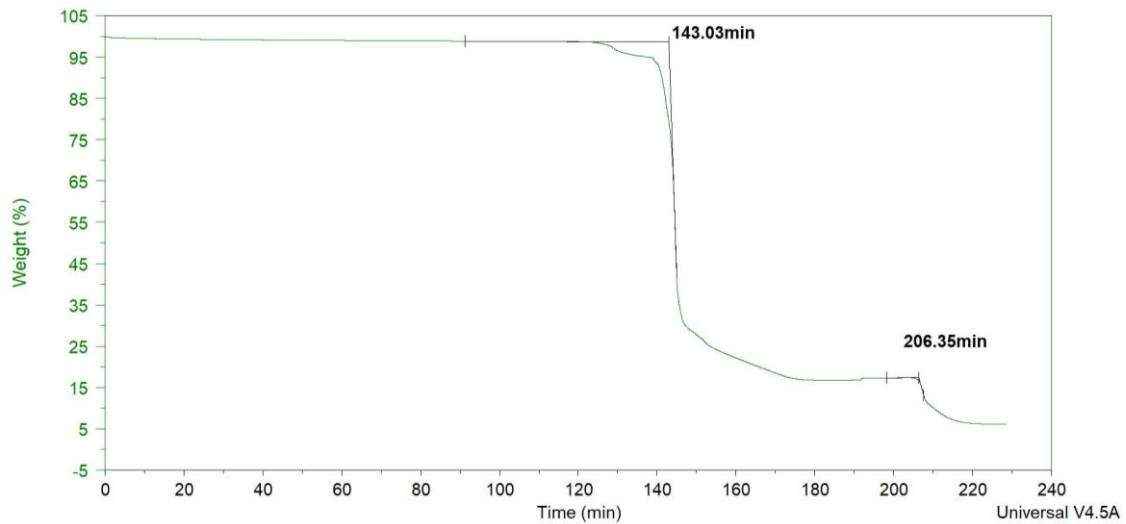
Slika 96: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec UPM50/THF/F/MIX

Sample: Sample_9

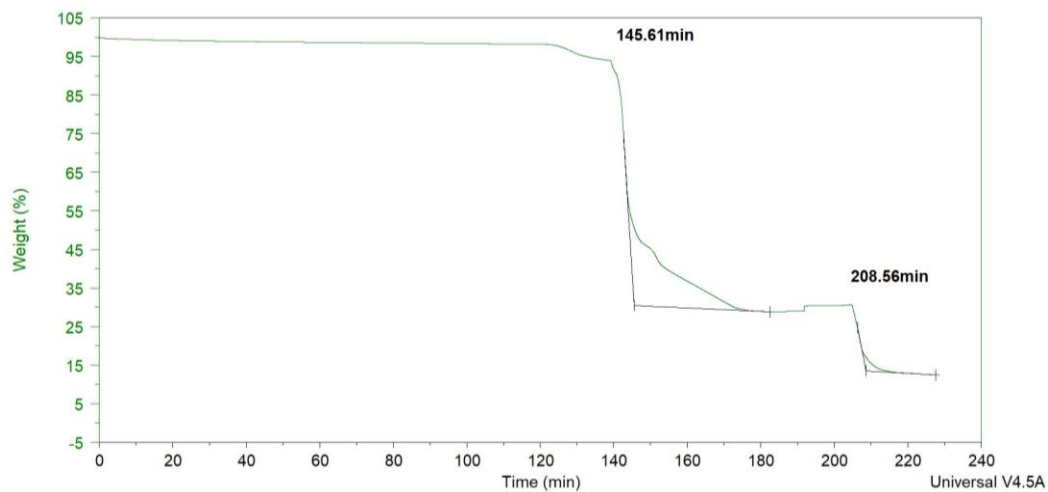
TGA File: C:\TA\Data\TGA\SimonS\Girorgio\KIM\Sample_9.009



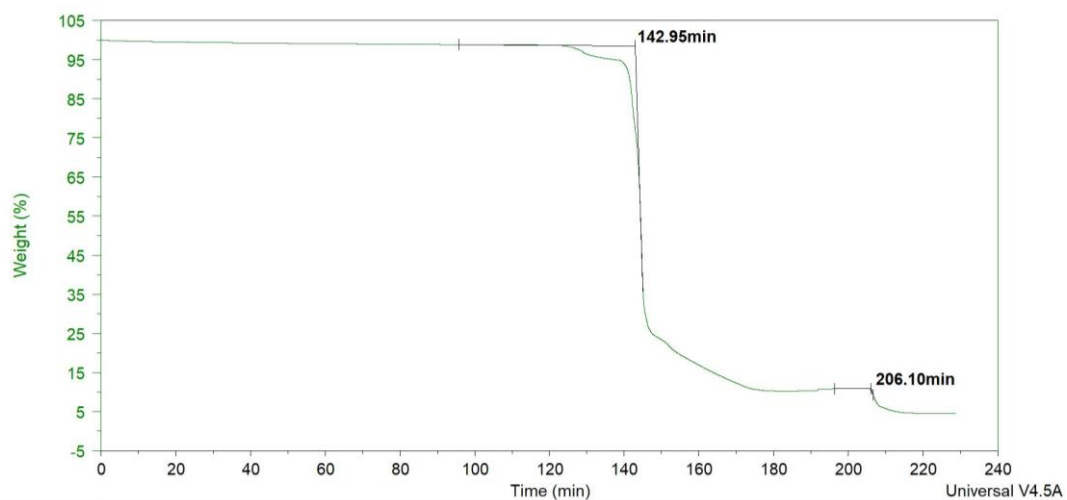
Slika 97: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec Sigma50/MeOH/NoF/DER332



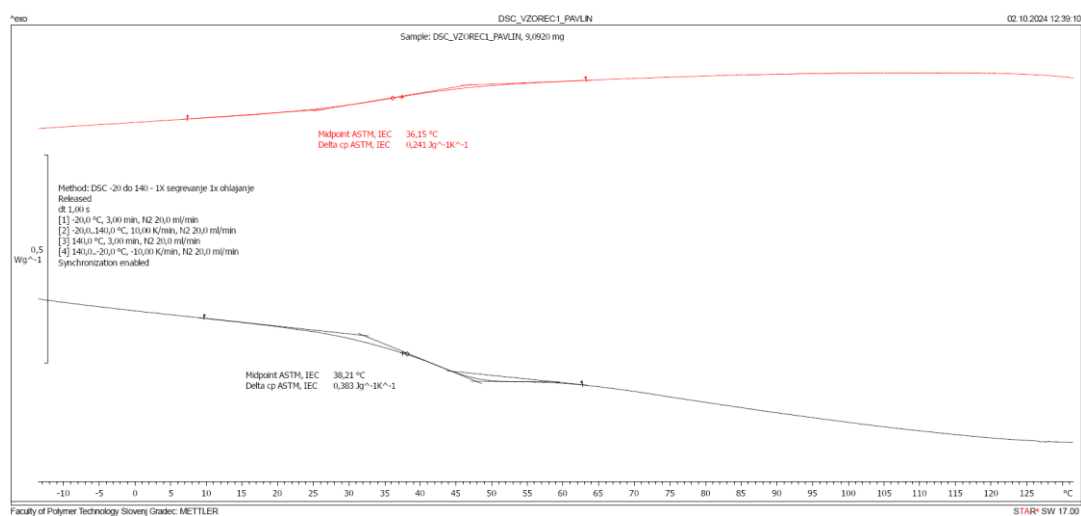
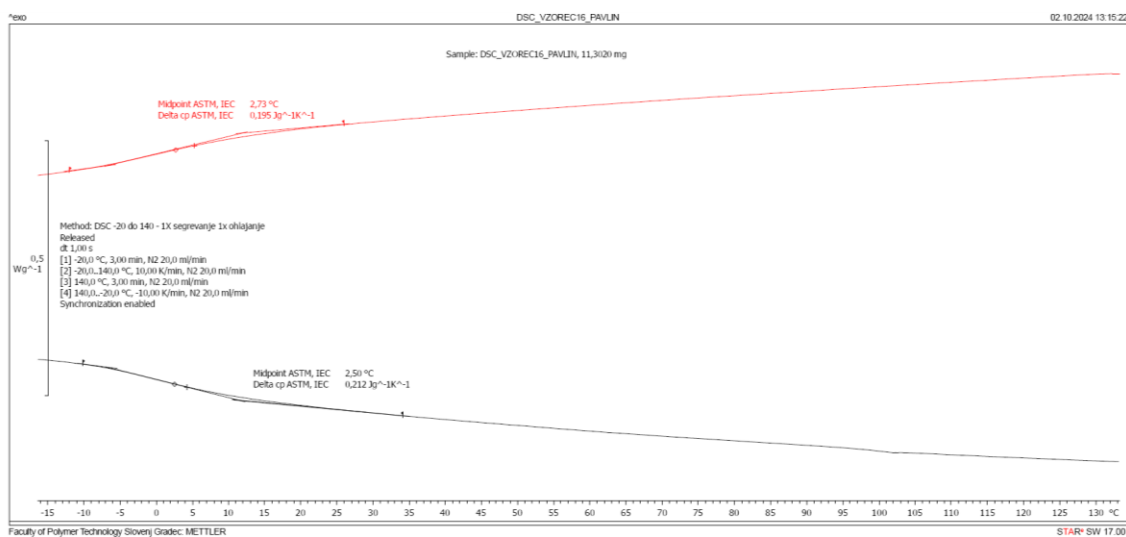
Slika 98: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec Sigma50/MeOH/F/DER332

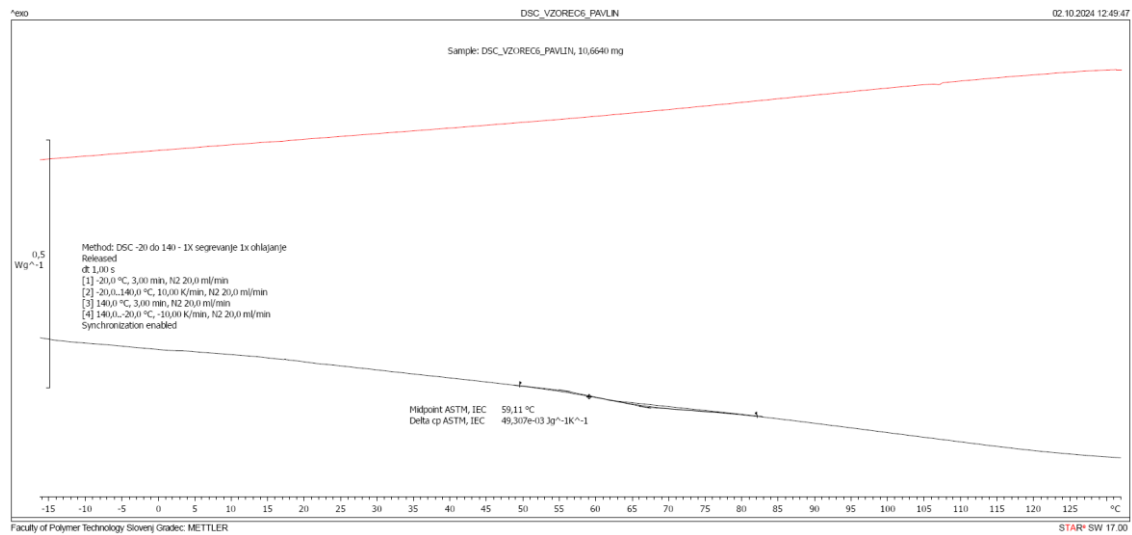


Slika 99: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec Sigma50/MeOH/NoF/MIX

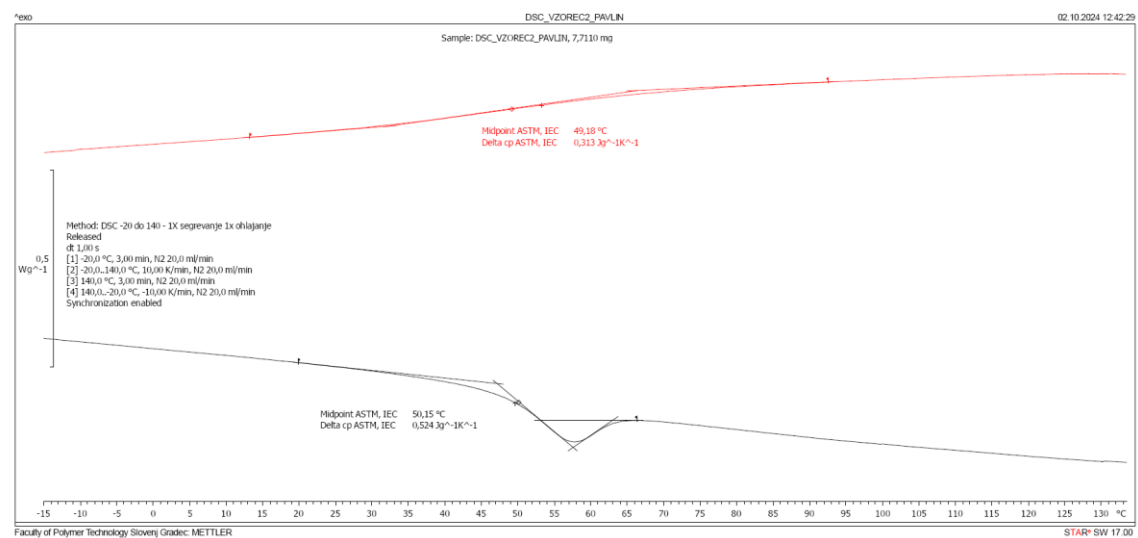


Slika 100: Določitve časov pri $T_{\text{začetek}}$ za vzorec Sigma50/MeOH/F/MIX

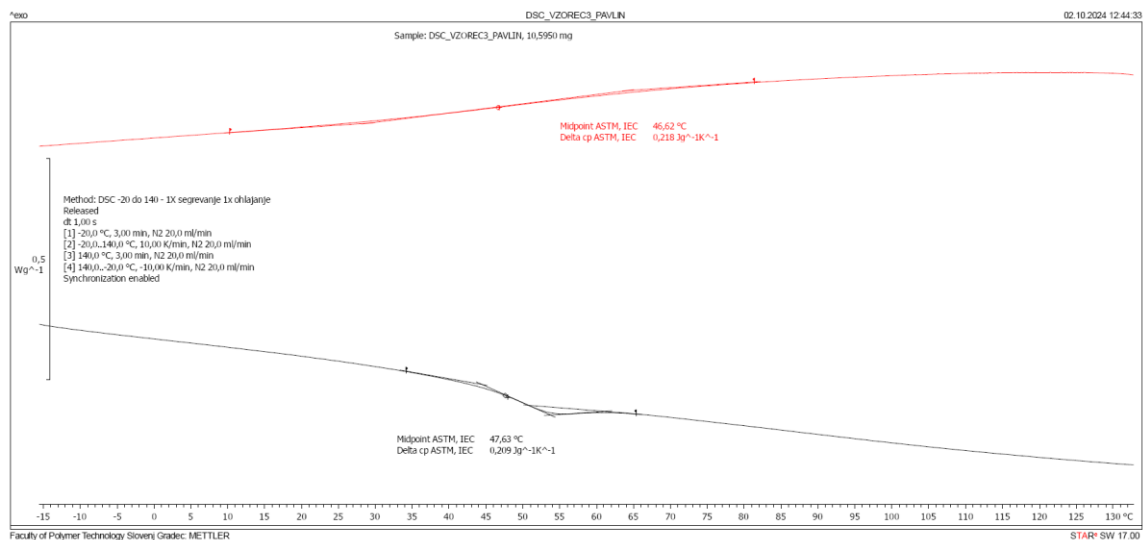
Priloga 2: Zbrani DSC grafi vseh vzorcev z določitvami T_g *Slika 101: Termogram DSC kompozita UPM10/THF/F/DER**Slika 102: Termogram DSC kompozita UPM30/THF/NoF/DER*



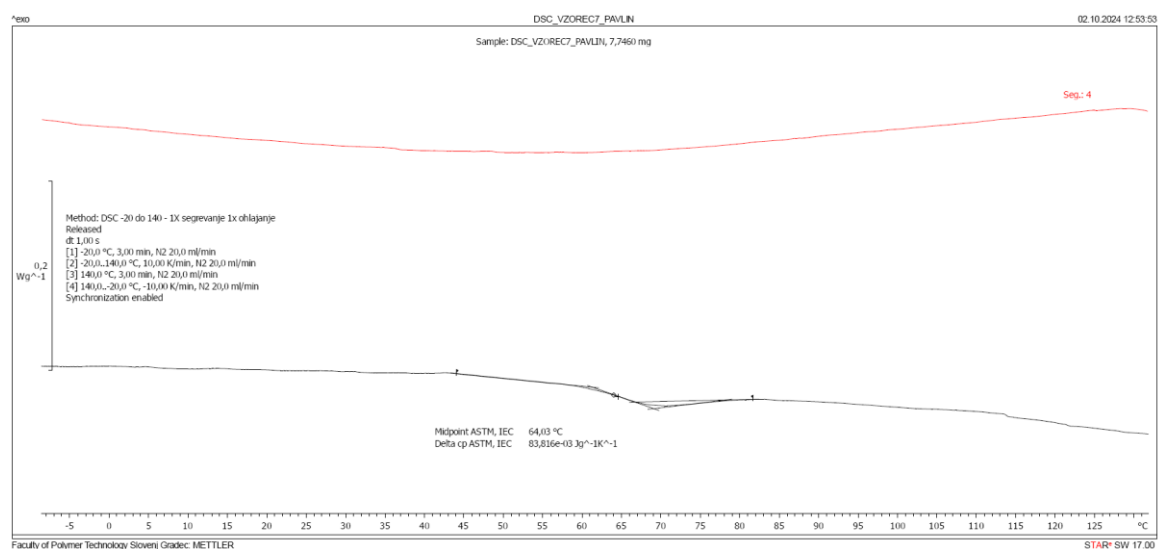
Slika 103: Termogram DSC kompozita UPM30/THF/NoF/DER



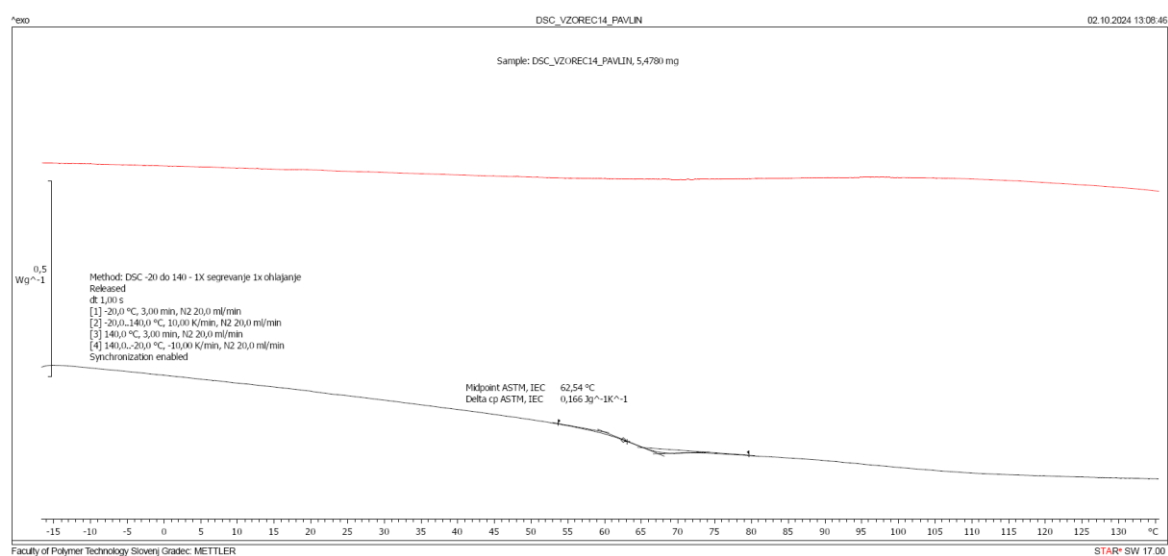
Slika 104: Termogram DSC kompozita UPM50/THF/NoF/DER



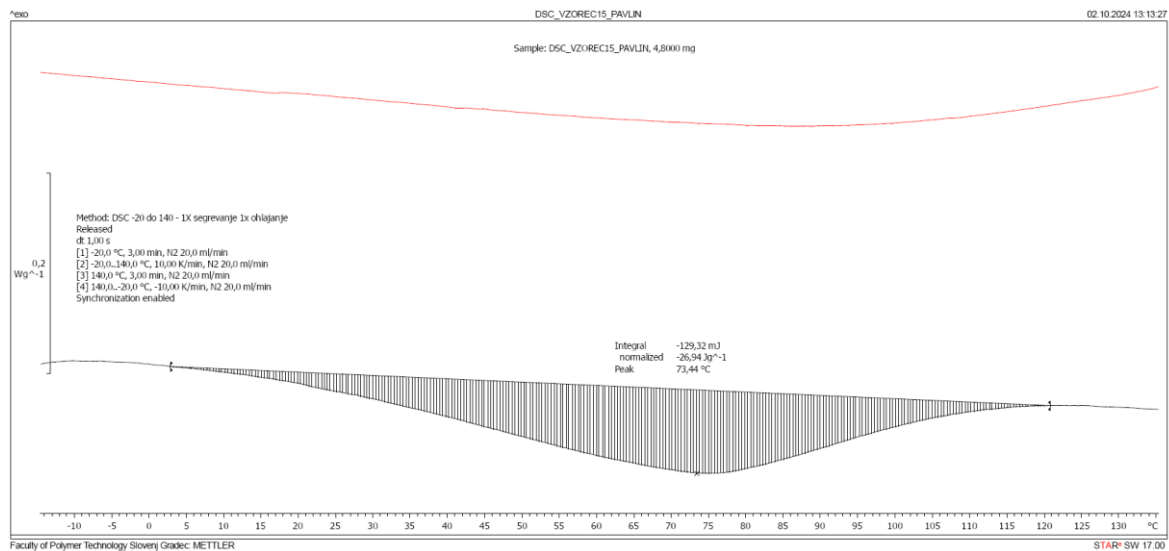
Slika 105: Termogram DSC kompozita UPM50/THF/F/DER



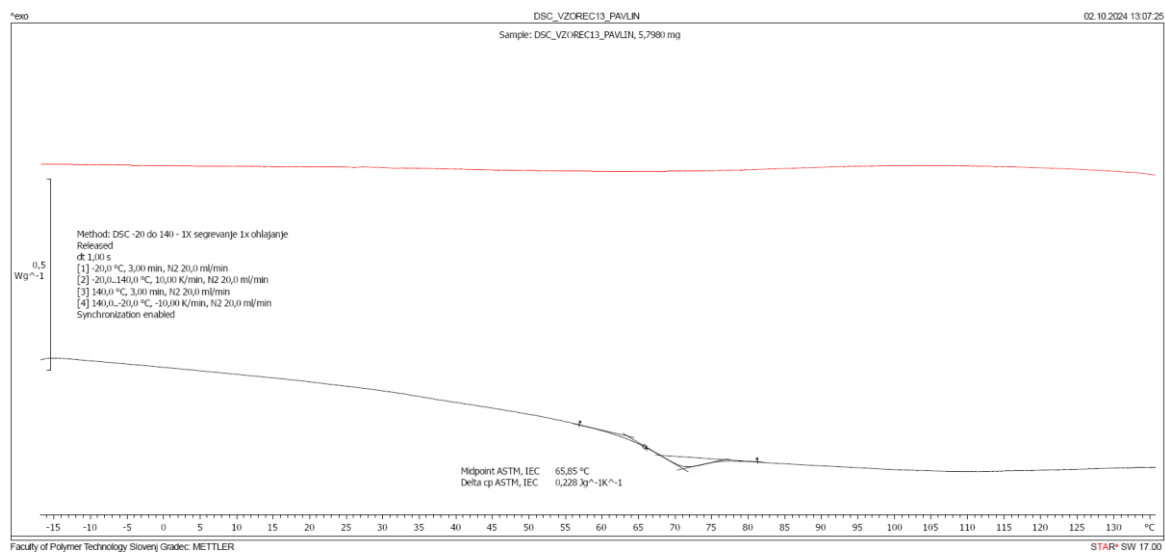
Slika 106: Termogram DSC kompozita UPM70/THF/NoF/DER



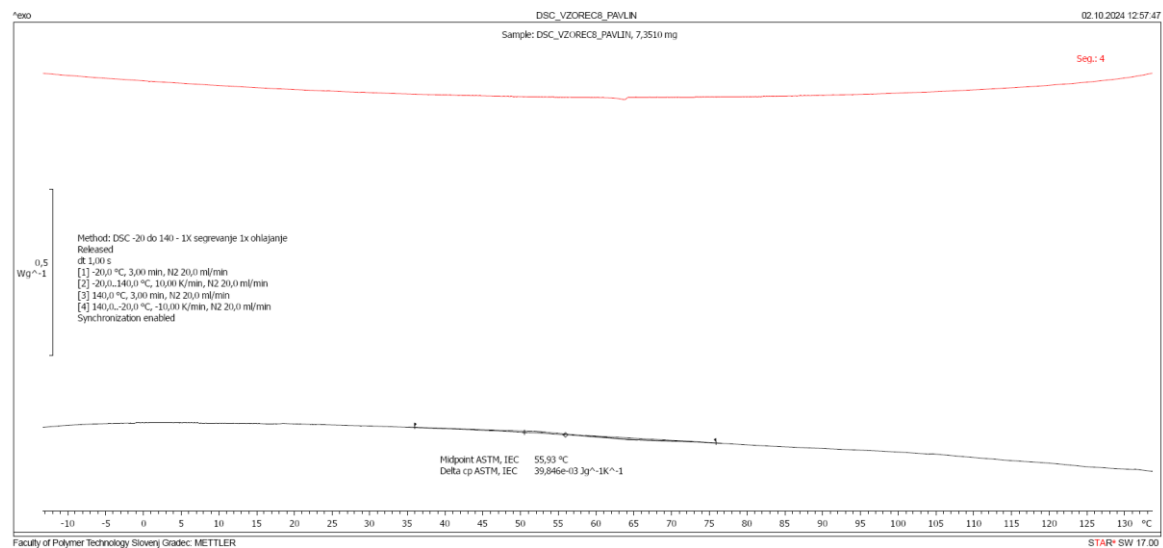
Slika 107: Termogram DSC kompozita UPM70/THF/F/DER



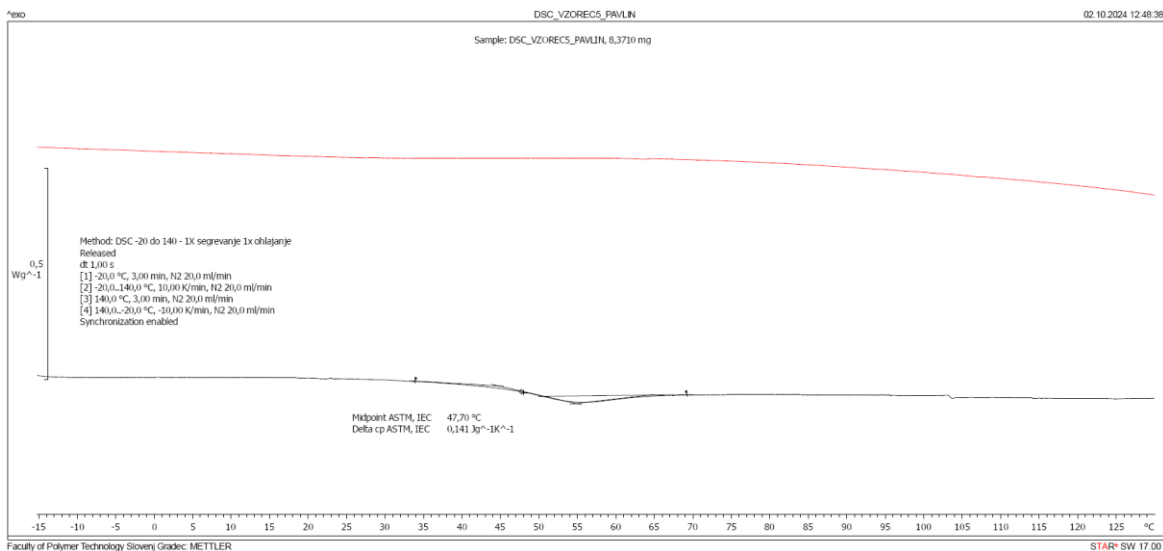
Slika 108: Termogram DSC kompozita UPM70/THF/F/DER



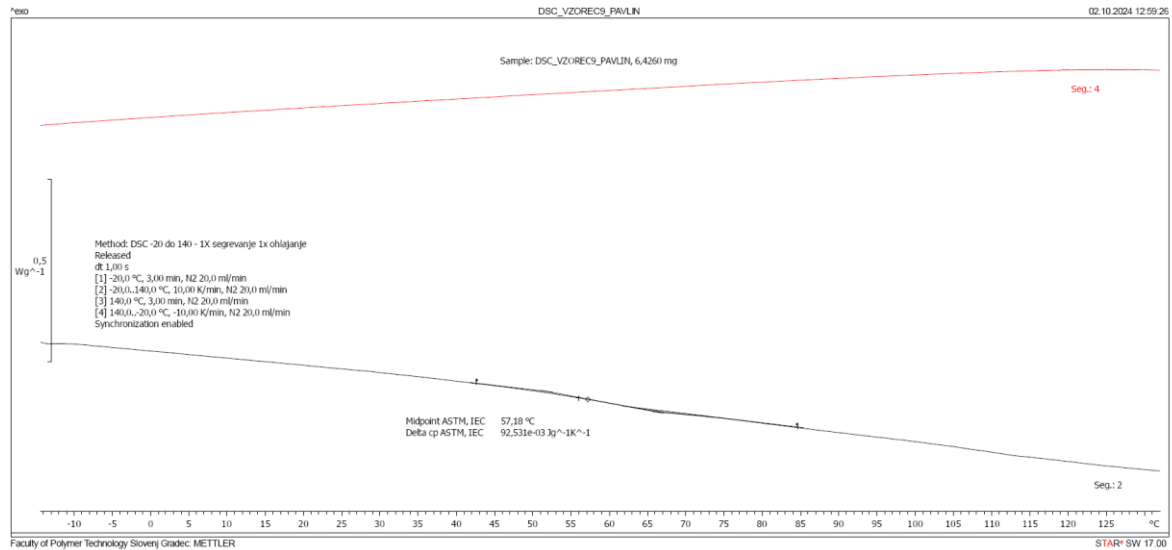
Slika 109: Termogram DSC kompozita UPM90/THF/F/DER



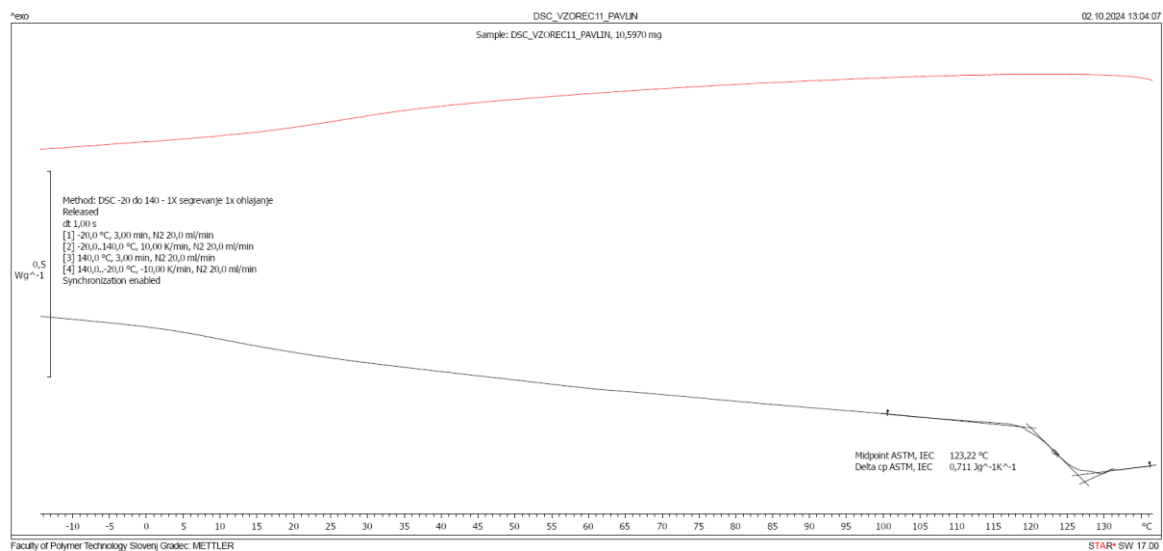
Slika 110: Termogram DSC kompozita UPM50/THF/NoF/MIX



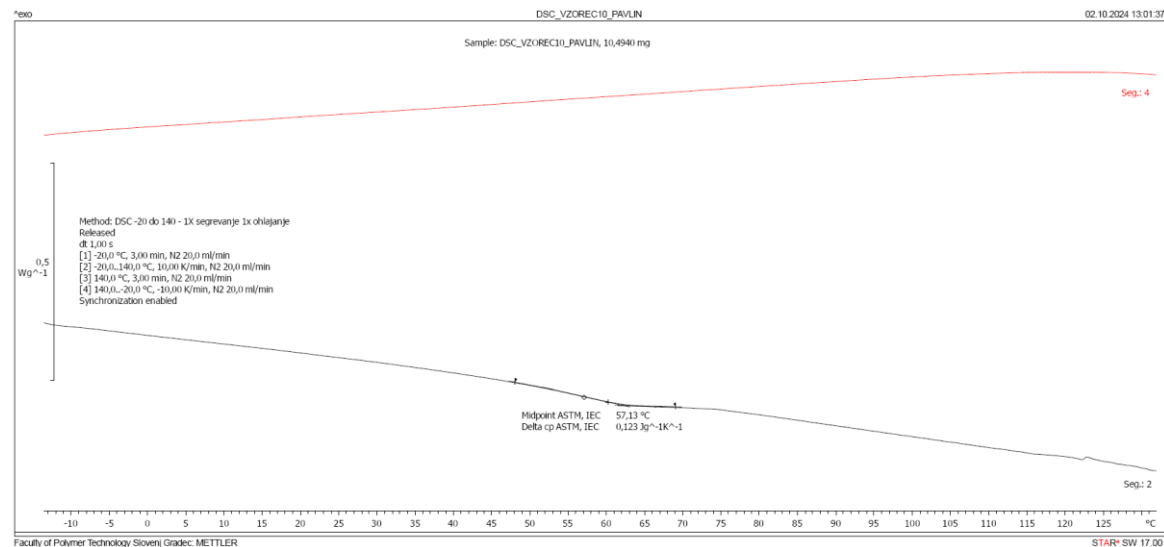
Slika 111: Termogram DSC kompozita UPM50/THF/F/MIX



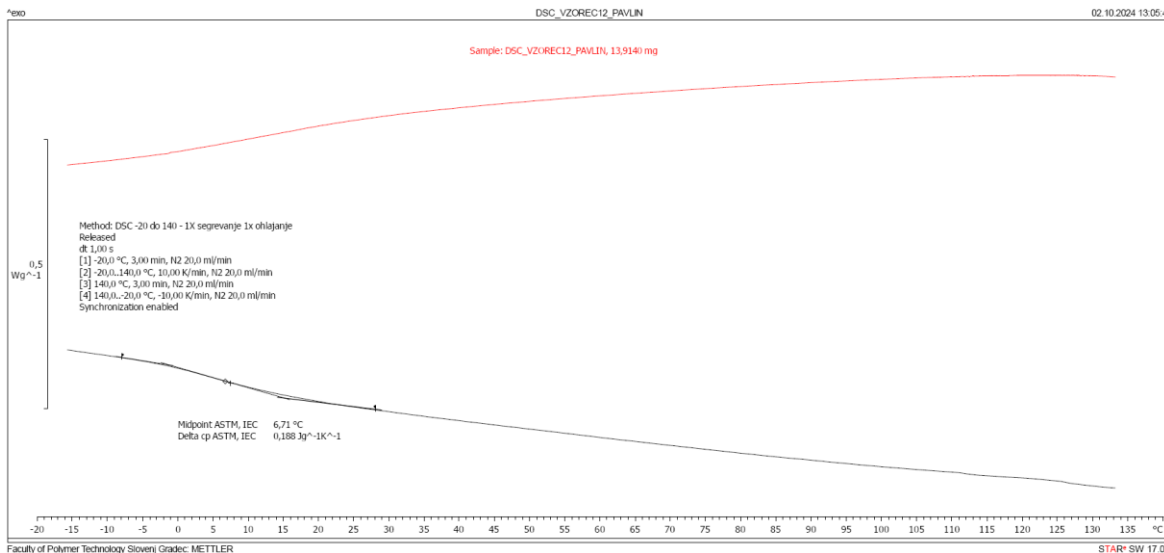
Slika 112: Termogram DSC kompozita Sigma50/MeOH/NoF/DER



Slika 113: Termogram DSC kompozita Sigma50/MeOH/F/DER



Slika 114: Termogram DSC kompozita Sigma50/MeOH/NoF/MIX



Slika 115: Termogram DSC kompozita Sigma50/MeOH/F/MIX