

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Kim ANDOLJŠEK

BIOMATERIALI IZ LIGNINA

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, junij 2025

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

BIOMATERIALI IZ LIGNINA

Diplomsko delo

Študentka:	Kim ANDOLJŠEK
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Blaž LIKOZAR
Somentorica:	asist. Rebeka LORBER
Delovni mentor:	dr. Giorgio TOFANI

Slovenj Gradec, junij 2025

IZJAVA

Podpisana Kim Andoljšek izjavljam, da:

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

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem Kemijskemu inštitutu za omogočeno izvedbo diplomskega dela.

Zahvaljujem se svojemu mentorju, izr. prof. dr. Blažu Likozarju, za priložnost za izvedbo diplomskega dela in strokovno podporo.

Posebna zahvala gre tudi delovnemu mentorju dr. Giorgiu Tofaniju za vso pomoč, podporo in prenos dragocenega znanja pri praktičnem delu.

Prav tako se iskreno zahvaljujem asist. Rebeki Lorber za pomoč pri urejanju grafov.

POVZETEK

Biomateriali iz lignina

V tem diplomskem delu smo se osredotočili na primerjavo dveh vrst kraft lignina, pridobljenih od različnih dobaviteljev (UPM in Sigma-Aldrich), za pripravo epoksidnih smol. Obravnavana je bila tudi funkcionalizacija lignina s sukcinjskim anhidridom z namenom povečanja vsebnosti karboksilnih skupin in izboljšanja reaktivnosti. Za vsako vrsto lignina smo pripravili štiri različne preizkusne vzorce, ki so vključevali kombinacije nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina z različnimi topili (metanol in tetrahidrofuran) ter epoksidi, D.E.R. 332 (diglicidil eter bisfenola A) in MIX-ARALDITE® LY 564 (mešanica bisfenola A in drugih epoksidov). Poleg tega smo raziskovali vpliv različnih vsebnosti epoksida glede na lignin UPM, in sicer pri 10 %, 30 %, 50 %, 70 % in 90 %. Za analizo vzorcev smo uporabili Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektroskopijo (FTIR), ki nam je omogočila oceno kemijske sestave materialov. Izvedli smo tudi natezne preizkuse, vendar smo pri nekaterih vzorcih slabše kakovosti, ki so vsebovali mehurčke in razpoke, naleteli na težave. Posledično smo natezne preizkuse uspešno izvedli le na dveh vzorcih. Poleg tega smo izvedli tudi termogravimetrično analizo (TGA), da bi ocenili toplotno stabilnost materialov. Ugotovili smo, da se je lignin UPM, funkcionaliziran v tetrahidrofuranu v razmerju 1:1 z epoksidno smolo D.E.R. 332, izkazal kot najboljša kombinacija med vsemi preizkušenimi variacijami. Pri primerjavi med ligninom UPM in ligninom Sigma se je pokazalo, da lignin UPM kljub podobnemu postopku pridobivanja ponuja bistveno boljše lastnosti, kar kaže na njegov potencial za nadaljnje raziskave in praktične uporabe. Prav tako je pomembna ugotovitev, da je izvor lignina ključen parameter, ki ga je treba upoštevati. Poleg tega je funkcionalizacija lignina pokazala izboljšave tako v toplotnih kot mehanskih lastnostih.

Ključne besede:

Kraft lignin, funkcionalizacija, FTIR, TGA, natezni test, epoksid.

SUMMARY

Biomaterials from lignin

In this thesis, we focused on comparing two types of kraft lignin obtained from different suppliers (UPM and Sigma-Aldrich) to prepare epoxy resins. The functionalisation of lignin using succinic anhydride was also considered to increase the carboxylic content and enhancing the reactivity. We prepared four different test specimens for each type of lignin, which included combinations of non-functionalized and functionalized lignin with various solvents (methanol and tetrahydrofuran, THF) and epoxies, D.E.R. 332 (Bisphenol A diglycidyl ether) and MIX-ARALDITE® LY 564 (a mixture of bisphenol A and other epoxies). Additionally, we investigated the effect of different epoxy contents in relation to UPM lignin, specifically at 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, and 90 %. We used Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) to analyze the samples, which allowed us to evaluate the chemical composition of the materials. Tensile tests were also performed. However, we encountered difficulties with some poorer-quality samples that contained bubbles and cracks. As a result, tensile tests were successfully performed on only two samples. Additionally, we conducted thermogravimetric analysis (TGA) to assess the thermal stability of the materials. We found that lignin UPM functionalised in THF in a 1:1 ratio with the epoxy resin D.E.R. 332 proved to be the best combination among all tested variations. In a comparison between UPM lignin and Sigma lignin, it was observed that UPM lignin, despite being obtained through a similar process, offers significantly better properties, indicating its potential for further research and practical applications. Also, it is a valuable indication that the origin of the lignin is a crucial parameter to consider. Furthermore, the functionalization of lignin showed improvements in both thermal and mechanical properties.

Keywords:

Kraft lignin, functionalization, FTIR, TGA, tensile test, epoxide.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Cilj in hipoteza	1
1.2	Metode	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Lignin	3
2.2	Kraft lignin	4
2.2.1	Uporaba kraft lignina	5
2.2.2	Kraft postopek	5
2.3	Prednosti kraft postopka	6
2.4	Ekstrakcija kraft lignina iz črne lužine	6
2.5	Funkcionalizacija	7
2.6	Epoksidne smole	8
2.6.1	D.E.R. 332	8
2.6.2	Bisfenol A	9
2.7	Karakterizacija	10
2.7.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	10
2.7.2	Termogravimetrična analiza (TGA)	10
2.7.3	Natezni test	11
3	EKSPERIMENTALNI DEL	12
3.1	Uporabljeni materiali	12
3.2	Priprava testnih vzorcev iz funkcionaliziranega lignina UPM	12
3.2.1	Raztapljanje lignina UPM s tetrahidrofuranom	12
3.2.2	Funkcionalizacija lignina UPM	13
3.2.3	Priprava testnih vzorcev	15
3.3	Priprava testnih vzorcev iz nefunkcionaliziranega lignina UPM	16
3.3.1	Raztapljanje lignina UPM s tetrahidrofuranom	16
3.3.2	Priprava testnih vzorcev	16
3.4	Priprava testnih vzorcev iz funkcionaliziranega lignina Sigma	17
3.4.1	Raztapljanje lignina Sigma z metanolom	17
3.4.2	Funkcionalizacija lignina Sigma	18
3.4.3	Priprava testnih vzorcev	21
3.5	Priprava testnih vzorcev iz nefunkcionaliziranega lignina Sigma	21
3.5.1	Raztapljanje lignina Sigma z metanolom	21
3.5.2	Priprava testnih epruvet	22
3.6	Priprava testnih epruvet iz funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina UPM z epoksidom D.E.R 332 različnih variacij	23
3.7	Analizne metode	24
3.7.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo	24
3.7.2	Termogravimetrična analiza	24
3.7.3	Natezni test	24

4	REZULTATI IN DISKUSIJA	25
4.1	Primerjava variacij vzorcev nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina z epoksidom D.E.R. 332	25
4.2	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo	27
4.3	Termogravimetrična analiza	29
4.4	Natezni test	30
5	SKLEP	35
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	37
	SEZNAM SLIK	39
	SEZNAM TABEL	41
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	42
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	43
	PRILOGE	44
	Priloga 1: Grafi FTIR	44
	Priloga 2: Grafi TGA	49

1 UVOD

Onesnaževanje okolja z odpadki predstavlja vedno večji okoljski problem. Polimerni materiali na petrokemični osnovi prispevajo k naraščanju količine odpadkov in negativnim vplivom na okolje. S tem namenom stremimo k razvoju trajnostnih polimerov iz obnovljivih virov, saj so ključnega pomena za zmanjšanje okoljskih vplivov. Trajnostni polimeri oziroma biomateriali predstavljajo obetavno alternativo tradicionalnim sintetičnim materialom, saj so lahko pridobljeni iz obnovljivih virov, kar zmanjšuje odvisnost od fosilnih goriv.

Lignin je tretji najpogostejši biopolimer na Zemlji po celulozi in hitinu ter drugi najpogostejši biopolimer v lignocelulozni biomasi po celulozi. Prav tako je najpogostejši naravni vir aromatskih spojin. Pridobivamo ga večinoma kot stranski produkt kraft postopka, ki predstavlja okoli 90 % svetovne proizvodnje celuloze [1]. Tradicionalno se lignin uporablja predvsem za proizvodnjo bioenergije, vse bolj pa njegova uporabnost strema k proizvodnji kemikalij in materialov, kot so fenoli in polioli, ki so pomembni za proizvodnjo smol in poliuretanov. Čeprav je lignin dobro raziskano področje, se na trgu še vedno redko pojavlja, saj je povezava med proizvajalci in kupci šibka. Kljub temu z nadaljnjim razvojem raste povpraševanje po njegovi uporabi, predvsem v Severni Ameriki in Evropi. Cilj je izboljšati tehnologije in tržne načrte, da bo lignin lahko nadomestil naftne izdelke kot biopolimere [2]. Lignin običajno pridobivamo kot stranski produkt industrijskih procesov, ki vključujejo predelavo lesa ali druge rastlinske biomase. Najbolj pogosto se lignin proizvaja v industrijskih panogah, ki zajemajo lesno, papirno in biogorivno industrijo.

Ker je lignin naraven in obnovljiv vir, se raziskuje tudi njegova uporaba pri razvoju trajnostnih polimerov, zato se bomo v diplomskem delu posvetili preučevanju, karakterizaciji in modifikaciji komercialnih vzorcev lignina za pripravo biomaterialov z namenom, da bi nadomestili nevarne materiale, pridobljene iz fosilnih virov.

Lignin najdemo v celicah različnih rastlin, kot so drevje, grmovje, trava in druge vrste rastlin, igra pa tudi pomembno vlogo kot strukturni element v lesu. Ta deluje kot vezivno tkivo, saj lesu daje trdnost in odpornost proti razgradnji. Neposredna uporaba lignina je lahko zahtevna, saj ima slabo topnost in reaktivnost.

1.1 Cilj in hipoteza

Glavni cilj diplomskega dela je preučevanje, karakterizacija in modifikacija komercialnih vzorcev lignina za pripravo biomaterialov (z vsebnostjo lignina > 40 %). Pridobljene biomaterialne bomo proučevali, ocenili njihovo kemijsko strukturo, termično stabilnost in mehanske lastnosti.

Predpostavljamo, da bo lignin Sigma imel nekoliko slabše lastnosti kot lignin UPM, kljub temu pa bo zanimiv za uporabo. Predpostavljamo tudi, da bo najbolj ustrezalo razmerje 1:1 med ligninom in epoksidom. Ker ima lignin togo in zelo razvejano

strukturo, bi pričakovali, da bo povezava lignina z epoksidom vplivala na mehanske lastnosti. Pričakujemo tudi, da bodo funkcionalizirani vzorci pokazali boljše mehanske lastnosti.

1.2 Metode

Biomateriale smo pripravili na Kemijskem inštitutu. Lignina smo modificirali in ju okarakterizirali z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR). Funkcionaliziran lignin smo zamrežili z uporabo komercialnih epoksidov. Končnemu materialu smo preverili kemijsko strukturo (FTIR), mehanske lastnosti (testiranje natezne trdnosti) in toplotne lastnosti (TGA).

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Lignin

Lignin je obnovljiv polimer, ki je eden izmed najbolj razširjenih naravnih polimerov, saj predstavlja približno 30 % mase in 40 % energijske vrednosti lignoceluloznih materialov. Pridobivamo ga s kemično predelavo lesne biomase. Lignin ima potencial za izboljšanje mehanskih lastnosti epoksi smol, z njim pa lahko tudi zmanjšamo vsebnost neobnovljivih polimerov na osnovi nafte. Lignin je najbolj razširjena fenolna snov v naravi, med industrijsko predelavo se majhne količine pretvorijo v produkte, kot so polnila in disperzijska sredstva, večje količine, pridobljene iz industrijske celuloze in papirja, pa se sežigajo kot gorivo za povrnitev njegove energijske vrednosti. To se kaže kot posledica njegove kompleksne in spremenljive strukture, nemešljivosti in visoke polidisperznosti s številnimi polimernimi matricami. Lignin sestavlja aromatski obroč, ki predstavlja večjo toplotno odpornost, višje mehanske trdnosti in boljše električne lastnosti v epoksi smolah. Vsebuje tudi različne funkcionalne skupine, ki prispevajo k edinstvenim lastnostim, kot so odpornost na razgradnjo in interakcije z drugimi biomolekulami [2,3].

Lignin je kompleksen fenolni polimer; sestavljen je iz različnih fenilpropanoidnih enot, ki so med seboj povezane z različnimi vezmi – aril-glicerolni etri in aril-kumaran. Te omogočajo trdno povezavo lignina z drugimi komponentami celičnih sten, kot sta celuloza in hemiceluloza. Lignin daje trdnost rastlinski celici, zmanjšuje njeno prepustnost in povečuje odpornost na mikrobne napade. Različna rastlinska vrsta proizvaja lignin z različnimi strukturnimi lastnostmi, kar vpliva na mehaniziranost procesa predelave [3].

Lignin je prisoten v celičnih stenah rastlin in je hidrofilni polimer, ki ga je prvi opisal Payen leta 1838, kemijsko pa ga je opredelil Schulze leta 1865. Ima ključno vlogo pri povezovanju celuloze in hemiceluloze, saj krepi mehansko trdnost, togost in mehansko neprepustnost celičnih sten rastlin, hkrati pa ta struktura prispeva k odpornosti rastlin proti mikrobnim napadom [3].

Distribucija lignina v celični steni ni homogena; največje koncentracije so v srednji lameli in primarni steni ter manjše v sekundarni steni. Med 75–85 % celotnega lignina je vsekakor shranjenega na sekundarni steni, vendar se koncentracija lignina spreminja med različnimi rastlinskimi vrstami. Na primer, trdi les vsebuje približno 20 ± 4 % lignina, medtem ko je koncentracija lignina mehkega lesa 28 %, koncentracija lignina v angiospermih zeliščih pa je približno 15 ± 4 % [3].

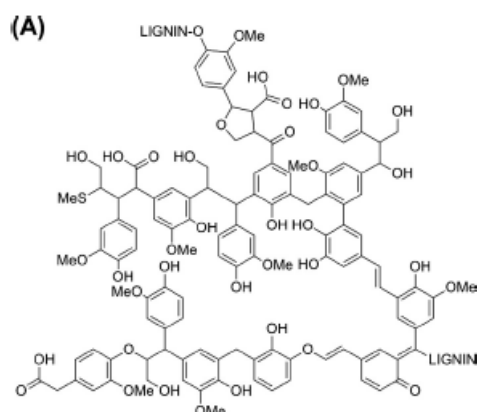
Lignocelulozna biomasa je zelo pomemben vir za trajnostno proizvodnjo obnovljivih goriv, kemikalij in materialov za človeštvo. Biomase, najbolj pogosto les, se že več kot tisočletja uporabljajo kot gradbeni material in vir toplote kot goriva. Večina celotne mase v rastlinah se nahaja v celičnih stenah, ki so sestavljene iz polisaharidov celuloze, hemiceluloze in pektina skupaj z alkil-aromatskim heteropolimerom ligninom.

Lignin sestavljajo trije osnovni gradniki. To so p-kumaril alkohol, koniferil alkohol in sinapil alkohol, ti se sintetizirajo po fenilpropanoidni poti v rastlinah in se razlikujejo po stopnji metoksilacije. Iz teh monomerov se lignin sintetizira z encimsko dehidrogenacijo, ki tvorijo C–O in C–C, to se kaže kot heterogena in tridimenzionalna struktura. Lignin vsebuje še dodatne komponente, in sicer hidroksicimetne kisline in flavonoide, ki dodatno zapletejo strukturo [4].

Lignin je zapletena biopolimerna spojina, sestavljena iz fenolnih monomerov, tako imenovanih monolignoli. Ti monomeri so med seboj povezani z različnimi vezmi, med katerimi se najpogosteje pojavlja povezava β -pozicije monolignoli. V ligninu se najpogosteje pojavljajo eterne vezi (β -O-4), ki so najpogostejši strukturni motiv, hkrati pa najdemo tudi vezave β - β , β -5 in 5-5. Lignin zaradi teh povezav tvori tridimenzionalno, razvejano in zamreženo strukturo, kar vodi do raznolikosti v njegovi strukturi in lastnostih. Vsi monolignoli se ne morejo vključiti v vse vrste povezav zaradi omejitev v njihovi kemijski strukturi. Nedavne študije so pokazale, da lignin obstaja v obliki linearnih oligomerov. Zaradi tega velikokrat pride do napačnega sklepa pri tradicionalnih analizah mase, ki kažejo višje polimerne mase. To je posledica dejstva, da imajo oligomeri neopredeljeno primarno strukturo in da so sestavljeni iz polimeriziranih naključnih fenil-propanoidov (C9), polifenolov, ki so povezani predvsem z arilglicerol eteri [2,5].

2.2 Kraft lignin

Kraft lignin je ostanek postopkov kemične celuloze v proizvodnji papirja. Ta lignin se obori iz "črne lužnice" s pH kontroliranim obarjanjem. Kraft lignin, ki je prikazan na sliki 1, je strukturno močno spremenjen, saj v približno 70–75 % hidroksilne skupine postanejo sulfonirane med standardnim kraft postopkom pulpiranja. Posledica degradacije je nizko povprečje števila molekulske mase (M_n), približno 1000–3000 Da, s polidisperznostjo med 2 in 4 ter ocenjeno povprečno molekulsko maso monomera 180 Da. Kraft lignin je topen v alkalijah in bazičnih raztopinah ter v visoko polarnih organskih topilih [3].



Slika 1: Struktura kraft lignina [3]

2.2.1 Uporaba kraft lignina

Ta vrsta lignina igra pomembno vlogo v različnih industrijskih aplikacijah. Kraft lignin se uporablja kot surovina za proizvodnjo biogoriv, kot sta bioetanol in biodizel. Pomembno vlogo ima tudi kot material in kompozit. V gradbeništvu se uporablja kot vezni material v kompozitih, kot so lesne plošče in bioplastika, saj povečuje trdnost in togost končnih izdelkov. Kraft lignin se lahko uporablja kot surovina različnih kemikalij, kot so fenol, vanilin in druge aromatične spojine, ki jih uporabljajo v parfumeriji, živilski industriji in farmacevtskih izdelkih.

Lignin se lahko v epoksidnih smolah uporabi kot specifični epoksidni monomer na osnovi lignina, pri čemer so fenolne in alifatske hidroksilne skupine v ligninu kemično modificirane. Epoksidne monomere iz lignina pridobimo s pretvorbo hidroksilnih skupin. Medtem ko fenolne skupine lignina lahko reagirajo z epoksidnimi monomeri, povečanje vsebnosti karboksilnih skupin ($-\text{COOH}$) povečuje reaktivnost lignina z epoksidnimi spojinami [5].

2.2.2 Kraft postopek

V kraft postopku se lesni sekanci obdelajo z belo lužnico, ki vsebuje natrijev hidroksid (NaOH) in natrijev hidrosulfid (NaHS) pri temperaturi nad $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ta mešanica razgradi lignin – snov, ki povezuje celice v lesu – in omogoči ločevanje celuloznih vlaken od ostalega lesnega materiala. Pri tem nastaneta nebeljena celuloza (kraft pulpa) in črna lužnica, ki vsebuje raztopljen lignin, različne organske snovi in anorganske soli. Črno lužnico nato koncentrirajo z izhlapevanjem na približno 70–80 % suhe snovi. Tako koncentrirano tekočino pošljejo v regeneracijski (rekuperacijski) kotel, kjer poteka zgorevanje. V zgornjem delu kotla poteka zgorevanje organskih snovi s presežkom kisika, v spodnjem delu pa redukcija anorganskih kemikalij pod zmanjšanimi pogoji. Tam nastaneta natrijev sulfid (Na_2S) in natrijev karbonat (Na_2CO_3), ki se zbirata kot staljena talina. Ta talina se nato ohladi in raztopi v vodi, s čimer dobimo t. i. zeleno lužnico. Z dodajanjem apna (CaO in Ca(OH)_2) se natrijev karbonat pretvori nazaj v natrijev hidroksid, s čimer nastane nova bela lužnica – začetna kemikalija za nov cikel. Stranski produkt kalcijev karbonat (CaCO_3) se filtrira in v posebni peči (apnenici) ponovno spremeni v apno, kar zapre kemični krogotok procesa [6].

Pri izdelavi celuloze se med kuhanjem lesa tvori črna lužnica, ki poleg kemikalij vsebuje tudi veliko organskih snovi, predvsem lignin. Ta se v rekuperacijskem kotlu sežge, pri čemer nastane veliko toplote in pare.

Ta energija zadošča za pogon celotnega postopka izdelave celuloze, zato so sodobne tovarne celuloze energetske samozadostne. Pogosto proizvedejo celo več energije, kot jo potrebujejo, in jo lahko oddajo naprej. Z nadaljnjim razvojem energetske učinkovitosti obstaja možnost, da se del lignina v prihodnosti namesto za kurjenje

uporabi za druge namene – na primer za proizvodnjo biokemikalij, bioplastike ali biogoriv. S tem bi tovarne celuloze postale še bolj trajnostne in večnamenske [6].

2.3 Prednosti kraft postopka

Kraft postopek ima več pomembnih prednosti. Ena izmed njih je zagotavljanje kakovosti celuloze. Zagotavlja visoko kakovost in delež celuloze, kar je še posebej primerno za izdelavo papirja zaradi visoke trdnosti in obstojnosti. Kraft postopek je zelo energetsko učinkovit, saj sodobne tovarne proizvajajo več energije, kot pa jo porabijo, to pa omogoča energetsko samozadostno obratovanje. Ena glavnih prednosti pa je obnovljivost kemikalij, kar pomeni, da se lahko porabljene kemikalije med postopkom učinkovito obnovijo in ponovno uporabijo v proizvodnji celuloze.

2.4 Ekstrakcija kraft lignina iz črne lužine

Kraft lignin je možno ločiti iz črne lužine s kislinsko obdelavo. Črna lužina je stranski produkt kraft postopka, ki vsebuje lignin, odpadne kemikalije in druge snovi. Lignin lahko pridobimo kot surovino iz črne lužine ali pa ga izoliramo iz nje z uporabo kislinskih obdelav in filtracij. Najpogosteje poteka z dodajanjem ogljikovega dioksida (CO_2) ali z žveplovo kislino (H_2SO_4). S tem zmanjšamo topnost lignina, kar povzroči ločevanje lignina. Poznamo dva različna industrijska postopka, ki temeljita na tej metodi in omogočata ekstrakcijo lignina, ki ga je možno uporabiti za nadaljnje različne aplikacije – LignoBoost in LignoForce. Oba postopka sta pomembna, saj zagotavljata lignin s precej podobnimi lastnostmi, ki se uporabljajo v industrijskih aplikacijah, predvsem pa sta pomembna za zamenjavo fosilnih polimerov, biogoriv in drugih visoko vrednih materialov [6].

LignoBoost je uporabljena metoda za ekstrakcijo kraft lignina. Postopek zajema dve stopnji, in sicer zakisovanje in filtracijo. Postopek se začne s prvim korakom zakisovanja, tako da črno lužino zakisajo z ogljikovim dioksidom (CO_2), kar povzroči, da se fenolne spojine lignina protonirajo in izločijo iz vodne faze. Sledi postopek filtracije, pri katerem dobljeno zmes filtrirajo, da pridobijo trden lignin z visoko vsebnostjo pepela. Ponovno dispergirajo in zakisajo, tokrat z žveplovo kislino, z namenom, da zmanjšajo vsebnost pepela. Končni produkt se kaže kot lignin z zelo majhno vsebnostjo pepela (manj kot 1 %) in vlažnostjo 35 % [6].

LignoForce je uporabljena metoda za ekstrakcijo kraft lignina. Zelo podobna je metodi LignoBoost, vendar je nekoliko izboljšana. Ta postopek zajema pomemben korak, ki je predoksidacija črne lužine. Njegova prednost je, da spremeni vedenje delcev lignina in zmanjša emisije vodikovega sulfida (H_2S). Prednost tega postopka je tudi le enkratna filtracija. Lignin se najprej filtrira, spere, nato pa se protonira s pomočjo žveplove kisline [6].

2.5 Funkcionalizacija

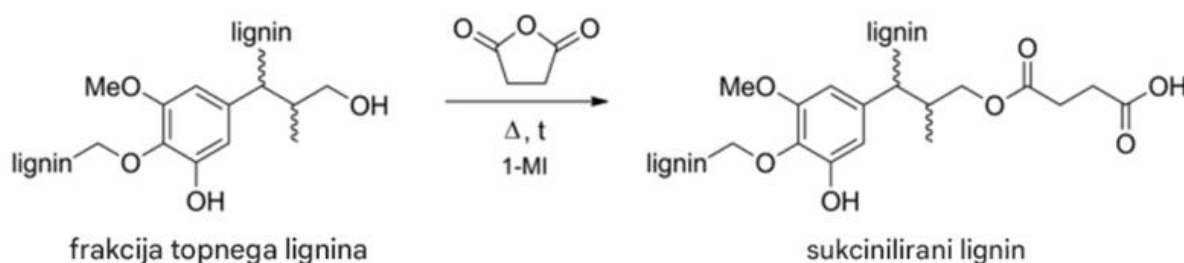
V kemiji se izraz funkcionalizacija nanaša na proces uvajanja funkcionalne skupine na molekulo. Funkcionalne skupine so specifične kemijske molekule, ki imajo svoje značilnosti, kar omogoča, da funkcionalizirani molekuli dajejo edinstvene značilnosti. S funkcionalizacijo molekul lahko izboljšamo njihove lastnosti, kot so reaktivnost, disperznost, topnost in druge.

Lignin v svoji naravni obliki vsebuje le malo funkcionalnih skupin, ki lahko reagirajo z drugimi polimernimi snovmi, na primer fenolne in alifatske hidroksilne skupine. Zaradi tega je njegova uporaba v različnih materialih omejena. Da bi lignin postal bolj uporaben in reaktiven, ga je treba kemijsko prilagoditi. Ena izmed najbolj učinkovitih metod za to je obdelava s sukcinjskim anhidridom (SA), s katero v njegovo strukturo vnesemo dodatne karboksilne skupine.

Funkcionalizacija lignina poteka tako, da SA reagira s hidroksilnimi skupinami, ki jih lignin že vsebuje. Pri tej reakciji se anhidridni obroč odpre in na lignin se poveže del sukcinatne strukture, ki ima prosto karboksilno skupino. Ta proces se običajno izvaja v organskih topilih ali pri povišanih temperaturah, lahko pa tudi v vodnih raztopinah, če dodamo katalizatorje.

S funkcionalizacijo lignina s SA se izboljšajo njegove lastnosti, kar poveča njegovo uporabo v polimerih. Dodane karboksilne skupine povečajo polarnost in topnost lignina ter izboljšajo povezavo z drugimi snovmi. Lignin postane bolj reaktiven in sodeluje pri tvorbi močnih vezi z epoksidnimi smolami. Zaradi boljše združljivosti se enakomerneje razporedi v materialu, kar prepreči grudice in izboljša trdnost končnega izdelka. Funkcionaliziran lignin se bolje poveže s sintetičnimi polimeri, kot so epoksidi, poliesteri in poliuretani.

Ko se sukcinilirani lignin doda epoksidni smoli, deluje kot učinkovit ojačevalec. Zaradi več karboksilnih skupin se bolje poveže z epoksidno strukturo, kar izboljša trdnost, žilavost in toplotno obstojnost materiala.



Slika 2: Shema funkcionalizacije lignina [7]

Slika 2 prikazuje shemo funkcionalizacije lignina iz mehkega lesa kraft, pri kateri se topna frakcija pretvori v sukcinilatni lignin za uporabo v premazih iz termoreaktivnih

poliestrov na biološki osnovi. Ta postopek se začne s frakcioniranjem lignina iz mehkega lesa s tetrahidrofuranom (THF) za pridobitev topne frakcije (SLF). Topna frakcija nato preide v reakcijo esterifikacije s SA v THF, ki jo katalizira 1-metilimidazol (1-MI). Pri tej reakciji, ki poteka tri ure pri 60 °C, nastanejo adukti SAN/lignin prek estrskih vezi na hidroksilnih skupinah lignina, kar poveča vsebnost karboksilnih skupin, ki jih lahko enostavno zaznamo s FTIR. Alifatske hidroksilne skupine so pri tem procesu bolj reaktivne. Po reakciji se odstrani topilo in izolira se sukcinilatni lignin, ki je pripravljen za vgradnjo v zamrežene poliestrske premaze na osnovi lignina [7].

2.6 Epoksidne smole

Epoksidne smole so pomembni polimerni materiali, za katere je značilna prisotnost tričlenskih obročev, znanih kot epoksi, epoksidne, oksiranske ali etoksilinske skupine. Beseda epoksi izvira iz grške predpone »ep«, ki pomeni čez in med, ter »oksi« za kombinirano obliko kisika v molekuli. Po definiciji se izraz »epoksidne smole« nanaša samo na nezamrežene monomere ali oligomere, ki vsebujejo epoksi skupine, v praksi pa se nanaša na utrjene epoksidne sisteme. Epoksidne smole, ki imajo zelo visoko molekulsko maso in strjene epoksidne smole, vsebujejo zelo malo oziroma nič epoksidnih skupin. Večina industrijskih epoksidnih smol je dvofunkcionalnih ali večfunkcionalnih epoksidov, monofunkcionalni epoksidi se uporabljajo zgolj kot reaktivna razredčila, pospeševalci oprijema ali kot modifikatorji viskoznosti [8].

Epoksidi spadajo med enega najbolj uporabnih polimerov. Večina epoksidnih smol po strjevanju zagotovi trdne materiale z izjemno močjo in trpežnostjo. Kažejo se z izjemno odpornostjo na kemikalije in vlago ter z dobrimi lastnostmi v primeru vpliva toplote ali elektrike. Niso škodljivi za okolje in ohranjajo dimenzionalno stabilnost pri strjevanju. Te edinstvene lastnosti jih uvrščajo v posebno kategorijo plastike. S kombinacijo vrhunskih sposobnosti in sorazmerne cene uporabljajo epoksidne smole kot material za različne aplikacije [8]. Vendar je 80 – 90 % proizvedenih epoksidnih smol povsem sestavljenih iz fosilnih kemikalij. Za trajnostni razvoj je nujno prizadevati si za pripravo epoksidnih smol, ki bodo 100 % iz obnovljivih virov [1].

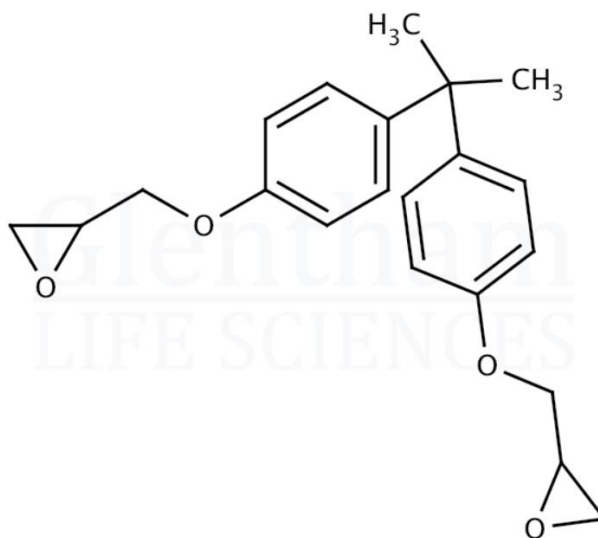
2.6.1 D.E.R. 332

D.E.R. 332 je komercialna epoksidna smola, ki sodi med najpogostejše uporabljene vrste epoksidnih smol v industriji in laboratoriju. Njena glavna sestavina je bisfenol A diglicidil eter (BADGE), znan tudi po kemijskem imenu 2,2-bis[4-(glicidiloksi)fenil]propan. Gre za tekočo, nizkoviskozno smolo, ki se pogosto uporablja kot osnovna komponenta v različnih epoksidnih sistemih, vključno z lepili, kompoziti, premazi in vezivi [9].

D.E.R. 332 ima na obeh koncih molekule dve reaktivni epoksidni (glicidilni) skupini, zaradi česar je zelo reaktiven pri zamreževanju. Ko reagira z ustreznimi utrjevalci, kot so amini ali anhidridi, nastane tridimenzionalna mrežasta struktura. Ta struktura

materialu zagotavlja visoko mehansko trdnost, dobro kemično odpornost in odlično toplotno stabilnost. Poleg odličnih mehanskih lastnosti ima D.E.R. 332 tudi dobro adhezijo na različne površine, kar omogoča njegovo široko uporabnost. Njegove lastnosti je mogoče dodatno prilagajati z različnimi modifikatorji ali polnili, kot so funkcionalizirani lignini, ki lahko izboljšajo žilavost, fleksibilnost in trajnost končnega materiala. D.E.R. 332 se pogosto uporablja kot referenčna smola pri raziskavah razvoja bioosnovanih ali okolju prijaznejših kompozitnih materialov.

Na sliki 3 je prikazana molekula bisfenol A diglicidil etra, ki je osnovna komponenta epoksidne smole D.E.R. 332. Zgrajena je iz dveh aromatskih obročev, povezanih z izopropilidensko skupino, kar ji daje stabilnost in togost. Na obeh koncih ima epoksidni skupini, ki sta zelo reaktivni in omogočata vezavo z utrjevalci, kot so amini ali anhidridi. Zaradi te zgradbe pri utrjevanju tvori gosto zamreženo strukturo, ki materialu daje visoko mehansko trdnost, kemično odpornost in toplotno stabilnost.



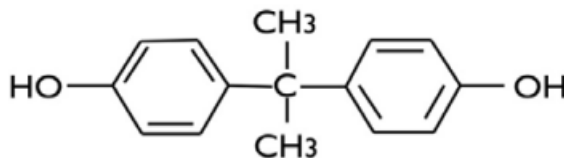
Slika 3: Molekula bisfenol A diglicidil etra, ki predstavlja osnovno sestavino epoksidne smole D.E.R. 332 [9]

2.6.2 Bisfenol A

Bisfenol A (BPA) (4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan), prikazan na sliki 4, je kemična spojina, ki se običajno uporablja v industriji. Svetovna raven njene proizvodnje dosega visoke številke in leta 2006 so zabeležili proizvodnjo 3,8 milijona ton. Pridobiva se s kondenzacijo dveh molekul fenola z eno molekula acetona v prisotnosti klorovodikove kisline. Prvič ga je leta 1891 sintetiziral ruski kemik Aleksandra Dianina, vendar je šele v zgodnjih tridesetih letih prejšnjega stoletja postal znan po svojih estrogenskih lastnostih in aktivnosti [10].

BPA je pogosto uporabljena kemična spojina, ki se uporablja kot monomer za proizvodnjo polikarbonata ali epoksi smol. Na splošno se uporablja kot element in/ali komponenta pri proizvodnji plastike in epoksidnih smol. Te plastike in smole se

uporabljajo pri izdelavi posod z različnimi nameni, na primer, v embalaži hrane in pijače, posoda, termo papir, naprave, ki se uporabljajo v medicini itd. [10]. Kljub njegovi pomembnosti ga je treba zaradi toksičnosti v materialih odstraniti ali vsaj zmanjšati njegovo vsebnost.



Slika 4: Bisfenol A [10]

2.7 Karakterizacija

2.7.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

FTIR je hitra in enostavna tehnika za analizo molekul, ki temelji na njihovih vibracijah. Ko molekulo izpostavimo infrardečemu sevanju, to vzbudi nihanje atomov v molekuli, kar povzroči absorpcijo določenih valovnih dolžin svetlobe. Različne funkcionalne skupine v molekulah vibrirajo na različnih frekvencah, kar pomeni, da vsaka molekula absorbira specifičen del infrardečega spektra. Spekter FTIR prikaže intenzivnost absorpcije (% transmisije) glede na frekvenco (izraženo v cm^{-1}), kar ustvari edinstven »molekularni prstni odtis«. To območje prstnih odtisov je značilno za vsako spojino in omogoča njeno identifikacijo [11].

FTIR se uporablja za identifikacijo organskih spojin, polimerov in nekaterih anorganskih materialov. Naprava pošlje infrardeče sevanje na vzorec, ki del sevanja absorbira in ga spremeni v rotacijsko ter vibracijsko energijo molekul. Detektor nato zabeleži spekter vzorca [12].

2.7.2 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je metoda, ki meri maso polimera kot funkcijo temperature ali časa med nadzorovanim segrevanjem vzorca v določeni atmosferi. Temperaturni razpon naprav lahko doseže okoli $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, kar je primerno za polimerne aplikacije. Atmosfera je lahko inertna (npr. dušik, argon), oksidacijska (zrak, kisik) ali redkeje redukcijska (mešanica vodika v dušiku) [13].

TGA omogoča natančno kvantitativno določanje izgube mase zaradi vlage, topil, mehčalcev, nereagiranih monomerov ali razgradnje polimerov (piroliza, oksidacija). Prav tako se lahko določi delež anorganskih polnil v vzorcu. Sistem sestavljata pečica z merilno celico in zelo natančna tehtnica, skozi katero teče izbrani plin za nadzor atmosfere [13].

2.7.3 Natezni test

Natezni test je standardizirana metoda za oceno mehanskih lastnosti materialov, zlasti polimernih in kompozitnih materialov. Ta test omogoča merjenje, kako material reagira na vlečne sile, kar je ključno za razumevanje njegovega obnašanja v realnih aplikacijah. Pri nateznem testu se vzorec materiala izpostavi naraščajoči obremenitvi, kar omogoča zbiranje podatkov o napetosti in raztezanju. Rezultati testa odražajo ključne mehanske lastnosti, kot so natezna trdnost, modul elastičnosti in raztezek pri prelomu. Natezna trdnost je maksimalna napetost, ki jo material prenese brez preloma, medtem ko modul elastičnosti meri togost materiala in se izraža kot razmerje med napetostjo in raztezanjem v elastičnem območju. Raztezek pri prelomu kaže, koliko se material raztegne pred pretrganjem, kar je pomembno za oceno plastičnosti materiala [14].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Uporabili smo naslednje materiale:

- Lignin UPM – BiopivaTM 100 ,
- Lignin Sigma – Aldrich ,
- Tetrahidrofuran (THF) – Emsure ,
- Metanol (MeOH) – J.T.Baker ,
- Suksinski anhidrid (SA) – Sigma – Aldrich ,
- 1-metilimidazol (1-MI) – Sigma – Aldrich ,
- D.E.R. 332 – Sigma-Aldrich, Bisfenol A diglicidil eter, epoksi smola, 2,2-Bis[4-(glicidiloksi)fenil]propan, 4,4'-Izopropilidendifenol diglicidil eter [9] in
- 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 [15].

3.2 Priprava testnih vzorcev iz funkcionaliziranega lignina UPM

3.2.1 Raztapljanje lignina UPM s tetrahidrofuranom

Najprej smo natehtali 10 g lignina UPM in ga prenesli v šaržni reaktor. Nato smo odmerili 50 mL topila THF in ga dodali v reaktor. Vstavili smo magnet, reaktor zaprli in ga postavili na vrtiljak, ki je prikazan na sliki 5, nastavljen na 400 vrt/min za eno uro pri sobni temperaturi.

Po mešanju smo pripravili dve viali ki smo jih predhodno stehtali, in nato zmes iz reaktorja enakomerno prenesli v viali. Centrifugirali smo pri 12,000 vrt/min za 10 minut pri sobni temperaturi. Po končanem centrifugiranju smo raztopino lignina prelili v čašo, ostanek neraztopljenega lignina pa pustili v vialah.

Čašo z raztopino lignina smo prekrili in označili, vialo z neraztopljenim ligninom pa dali v vakuumski sušilnik (0 mb, 23 °C) za 30 – 40 minut. Na koncu smo stehtali suhe viale, da bi izračunali količino raztopljenega lignina.



Slika 5: Večpozicijski grelni vrtiljak z magnetnim mešanjem

3.2.2 Funkcionalizacija lignina UPM

Izračunali smo, koliko katalizator 1-MI in SA potrebujemo za dodajanje raztopljenemu ligninu. 0,05 ml katalizator (1-MI) in 0,2261 g reagenta SA sta potrebna za 1 g raztopljenega lignina.

Maso neraztopljenega lignina izračunamo po enačbi 1.

$$m_1 = (m_2 + m_3) - (m_4 + m_5) \quad (1),$$

pri čemer je:

- m_1 - masa neraztopljenega lignina (g) ,
- m_2 - masa vial 1 (g) ,
- m_3 - masa vial 2 (g) ,
- m_4 - masa vial in neraztopljenega lignina 1 (g) in
- m_5 - masa vial in neraztopljenega lignina 2 (g).

Po formuli smo izračunali količino neraztopljenega lignina.

$$m(\text{neraztopljenega lignina}) = (14,057 \text{ g} + 11,917 \text{ g}) - (0,665 \text{ g} + 0,657 \text{ g}) = 1,322 \text{ g}$$

Tabela 1 prikazuje potrebne mase za izračun neraztopljenega lignina.

Tabela 1: Prikaz vseh mas za izračun neraztopljenega lignina UPM

Številka vial	Masa vial [g]	Masa vial in neraztopljenega lignina [g]	Masa neraztopljenega lignina [g]	Skupna masa neraztopljenega lignina [g]
1	14,057	14,722	0,665	1,322
2	11,917	12,574	0,657	

Izračunali smo, da skupna masa neraztopljenega lignina znaša 1,322 g. Potrebovali smo še izračun za maso raztopljenega lignina.

Maso raztopljenega lignina izračunamo po enačbi 2.

$$m_6 = m_7 - m_1 \quad (2),$$

pri čemer je:

- m_6 - masa raztopljenega lignina (g) ,
- m_7 - začetna masa lignina (g) in
- m_1 - skupna masa neraztopljenega lignina (g).

Po formuli smo izračunali količino raztopljenega lignina.

$$m(\text{raztopljenega lignina}) = 10,024 \text{ g} - 1,322 \text{ g} = 8,702 \text{ g}$$

Tabela 2 prikazuje potrebne mase za izračun raztopljenega lignina.

Tabela 2: Prikaz vseh mas za izračun raztopljenega lignina

Masa neraztopljenega lignina [g]	Začetna masa lignina [g]	Masa raztopljenega lignina [g]
1,322	10,024	8,702

Izračunali smo, da masa raztopljenega lignina znaša 8,702 g. V spodnjem preračunu smo izračunali potrebno količino 1-MI in SA, ki jo je treba dodati raztopljenemu ligninu za izvedbo funkcionalizacije. Računali smo po principu, da 0,05 mL katalizatorja (1-MI) in 0,2261 g reagenta (SA) potrebujemo za 1 g raztopljenega lignina.

Maso katalizatorja 1-MI izračunamo po enačbi 3.

$$V(1 - \text{metilimidazola}) = \frac{m_6 \times V_1}{m_8} \quad (3),$$

pri čemer je:

- m_6 - masa raztopljenega lignina (g) ,
- m_8 - masa za 1 g lignina (g) in
- V_1 - volumen, ki je potreben za 1 g lignina (mL).

$$V(1 - \text{metilimidazola}) = \frac{8,702 \text{ g} \times 0,05 \text{ mL}}{1 \text{ g}} = 0,451 \text{ mL}$$

Tabela 3 prikazuje potrebne mase za izračun mase katalizatorja 1-MI.

Tabela 3: Potrebne mase za izračun mase katalizatorja

Masa raztopljenega lignina [g]	Standardna masa za potreben izračun [g]	Volumen, ki je potreben za 1 g lignina [mL]	Volumen 1-metilimidazola [mL]
8,702	1	0,05	0,451

Izračunali smo, da za izvedbo funkcionalizacije potrebujemo 0,451 mL katalizatorja (1-MI). Nadaljevali smo z izračunom reagenta SA.

Maso SA izračunamo po enačbi 4.

$$m(\text{sukcinilnega anhidrida}) = \frac{m_6 \times m_9}{m_8} \quad (4),$$

pri čemer je:

- m_6 - masa raztopljenega lignina (g) ,
- m_8 - masa za 1 g lignina (g) in
- m_9 - masa, ki je potrebna za 1 g lignina (mL).

$$m(\text{sukcinilnega anhidrida}) = \frac{8,702 \text{ g} \times 0,2261 \text{ g}}{1 \text{ g}} = 1,968 \text{ g}$$

Tabela 4 prikazuje potrebne mase za izračun mase SA.

Tabela 4: Potrebne mase za izračun mase sukcininskega anhidrida

Masa raztopljenega lignina [g]	Masa za 1 g lignina [g]	Standardna masa za 1 g lignina [g]	Masa sukcininskega anhidrida [g]
8,702	1	0,2261	1,968

Izračunali smo, da potrebujemo 1,968 g SA.

Raztopljenemu ligninu v reaktorju smo dodali katalizator in reagent ter vsebino mešali pri 400 vrt/min pri 60 °C za tri ure. Po reakciji smo zmes prenesli v 250 mL bučko in postavili na rotavapor. Vodno kopel smo predhodno segreli na 40 °C in nastavili vrtenje na 100 vrt/min. Znižali smo tlak do parnega tlaka THF (357 mbar) in nadalje zniževali do 0 mbar. Po 30 minutah rotavaporizacije je bil lignin popolnoma posušen. Suh funkcionaliziran lignin smo prenesli v stekleno epruveto in jo označili.

3.2.3 Priprava testnih vzorcev

Pripravili smo testne vzorce z razmerjem 1:1 lignina in epoksida. Za vsak vzorec smo zatehtali 1,5 g lignina, 1,5 g epoksida D.E.R. 332 ali MIX – ARALDITE® LY 564 ter dodali 3 mL THF. Zmesi smo dodali magnetna mešala in ju dobro premešali na vorteksu. Nato smo vzorca segrevali v vodni kopeli pri 60 °C, da je topilo izparelo. Po segrevanju smo zmes s kapalko vlili v gumijaste plošče in jih sušili v pečici dve uri pri

60 °C in nato še tri ure pri 130 °C. Končne vzorce v obliki testnih epruvet, ki so prikazane na sliki 6, smo odstranili, prenesli v steklene viale in jih ustrezno označili.



Slika 6: Testne epruvete za vzorec UPM_F_MIX – ARALDITE® LY 564_50 %

3.3 Priprava testnih vzorcev iz nefunkcionaliziranega lignina UPM

3.3.1 Raztapljanje lignina UPM s tetrahidrofuranom

Ponovili smo postopek raztapljanja lignina UPM s THF. Natehtali smo 10 g lignina in ga s 50 mL THF zmešali v reaktorju pri 400 vrt/min za eno uro. Zmes smo nato centrifugirali pri 12.000 vrt/min za 10 minut. Raztopino lignina smo prelili v čašo, neraztopljen lignin pa pustili v vialah, ki smo jih nato sušili v vakuumu (0 mb, 23 °C) za 30–40 minut. Stehtali smo suhe viale in izračunali količino raztopljenega lignina.

3.3.2 Priprava testnih vzorcev

Za pripravo testnih vzorcev smo zmešali lignin in epoksid v razmerju 1:1. Pripravili smo dva tipa vzorcev: enega z epoksidom D.E.R 332 in drugega z MIX – ARALDITE® LY 564. Vsakemu smo dodali 3 mL THF in magnetno mešalo. Zmesi smo temeljito premešali na vorteksu, nato pa segrevali v vodni kopeli pri 60 °C, da je topilo izhlapelo. Vzorce smo prenesli v gumijaste plošče in jih v pečici sušili dve uri pri 60 °C, nato še tri ure pri 130 °C. Končne vzorce, ki so prikazani na sliki 7, smo odstranili, prestavili v steklene viale in označili.

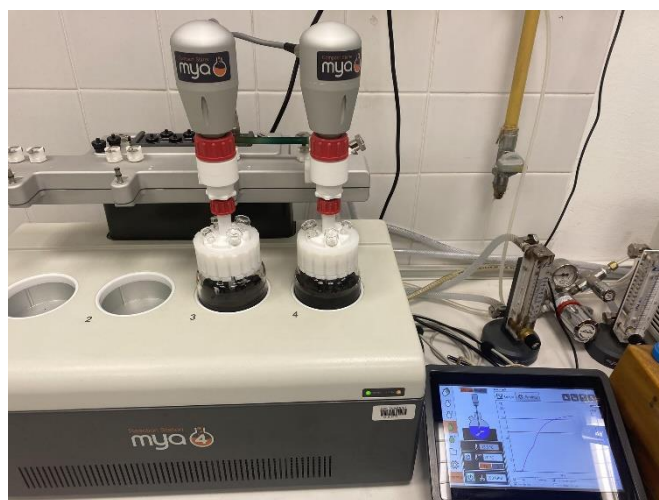


Slika 7: Testne epruvete za vzorec UPM_NoF_ MIX – ARALDITE® LY 564_50 %

3.4 Priprava testnih vzorcev iz funkcionaliziranega lignina Sigma

3.4.1 Raztapljanje lignina Sigma z metanolom

Začeli smo postopek funkcionalizacije lignina Sigma v topilu THF, a lignin ni bil topen. Testirali smo topnost v metanolu, kjer se je lignin delno raztopil. Postopek smo ponovili z ligninom Sigma in metanolom, vendar se je raztopilo le 0,745 g od 10 g lignina, kar ni zadostovalo za testne vzorce. Zato smo zatehtali 50 g lignina in dodali 250 mL metanola v šaržni reaktor. Zaradi slabega mešanja smo uporabili aparaturo Mya s sidrastim mešalom (150 vrt/min, ena ura), ki je prikazana na sliki 8.



Slika 8: Aparatura Mya

Po mešanju smo zmes prenesli v osem vial, centrifugirali pri 12.000 vrt/min za 10 minut, nato pa smo ločili raztopino lignina od neraztopljenih delcev, ki so ostali na stenah vial. Zaradi prisotnosti delcev smo raztopino dodatno vakuumsko prefiltrirali preko stehtanega filtrirnega papirja, kot je prikazano na sliki 9, nato pa ponovno stehtali

papir z ostanki lignina. Raztopino lignina smo shranili v označeni čaši, neraztopljen lignin v vialah pa sušili v vakuumskem sušilniku (0 mb, 23 °C) za dve uri. Ker vial ne ponujajo večje površine za sušenje in zaradi večje količine neraztopljenega lignina, ki je ostal v vialah, se nam lignin tudi v vakuumskem sušilniku ni dokončno posušil. Lignin iz vial smo prenesli na predhodno stehtana urna stekla in ta ponovno postavili v vakuumski sušilnik za dve uri. Po končanem sušenju smo urna stekla z neraztopljenim ligninom stekali in izračunali, koliko lignina se je raztopilo.



Slika 9: Vakuumsko filtriranje raztopljenega lignina

3.4.2 Funkcionalizacija lignina Sigma

Za izvedbo funkcionalizacije smo najprej morali preračunati količino raztopljenega lignina, nato pa še količino katalizator 1-MI in SA, ki ga moramo dodati raztopljenemu ligninu.

Maso neraztopljenega lignina izračunamo po enačbi 5.

$$m_1 = (m_2 + m_3 + m_4 + m_5) - (m_6 + m_7 + m_8 + m_9) \quad (5),$$

pri čemer je:

- m_1 - skupna masa neraztopljenega lignina (g) ,
- m_2 - masa urnega stekla 1 (g) ,
- m_3 - masa urnega stekla 2 (g) ,
- m_4 - masa urnega stekla 3 (g) ,
- m_5 - masa urnega stekla 4 (g) ,
- m_6 - masa urnega stekla in neraztopljenega lignina 1 (g) ,
- m_7 - masa urnega stekla in neraztopljenega lignina 2 (g) ,
- m_8 - masa urnega stekla in neraztopljenega lignina 3 (g) in
- m_9 - masa urnega stekla in neraztopljenega lignina 4 (g).

m (neraztopljenega lignina)

$$= (51,265 \text{ g} + 47,894 \text{ g} + 48,742 \text{ g} + 55,056 \text{ g}) \\ - (61,201 \text{ g} + 10,967 \text{ g} + 14,203 \text{ g} + 12,038 \text{ g}) = 47,144 \text{ g}$$

Tabela 5 prikazuje potrebne mase za izračun neraztopljenega lignina Sigma.

Tabela 5: Prikaz vseh mas za izračun neraztopljenega lignina Sigma

Število urnih stekel	Masa urnega stekla [g]	Masa urnega stekla in neraztopljenega lignina [g]	Masa neraztopljenega lignina [g]	Skupna masa neraztopljenega lignina [g]
1	51,265	61,201	9,936	47,144
2	47,894	58,861	10,967	
3	48,742	62,945	14,203	
4	55,056	67,094	12,038	

Izračunali smo, da je ostalo 47,144 g neraztopljenega lignina.

Maso raztopljenega lignina izračunamo po enačbi 6.

$$m_{10} = m_1 - (m_{11} + (m_{13} - m_{12})) \quad (6),$$

pri čemer je:

- m_{10} - masa raztopljenega lignina (g) ,
- m_1 - začetna masa lignina (g) ,
- m_{11} - skupna masa neraztopljenega lignina (g) ,
- m_{12} - masa filter papirja (g) in
- m_{13} - masa filter papirja in neraztopljenega lignina (g).

$$m \text{ (raztopljenega lignina)} = 50,051 \text{ g} - (47,144 \text{ g} + (0,4287 \text{ g} - 0,2086)) = 2,687 \text{ g}$$

Izračunali smo, da se nam je raztopilo 2,687 g lignina.

Tabela 6 prikazuje potrebne mase za izračun raztopljenega lignina Sigma.

Tabela 6: Vse mase za izračun raztopljenega lignina Sigma

Masa neraztopljenega lignina [g]	Začetna masa lignina [g]	Masa raztopljenega lignina [g]	Masa filter papirja [g]	Masa filter papirja in neraztopljenega lignina [g]	Masa raztopljenega lignina [g]
47,144	50,051	2,687	0,2086	0,4287	2,687

Izračunali smo, da masa raztopljenega lignina znaša 2,687 g. V spodnjem preračunu smo izračunali potrebno količino 1-MI in SA, ki jo je treba dodati raztopljenemu ligninu za izvedbo funkcionalizacije. Računali smo po principu, da 0,05 mL katalizatorja (1-MI) in 0,2261 g reagenta (SA) potrebujemo za 1 g raztopljenega lignina.

Maso katalizatorja 1-MI izračunamo po enačbi 7.

$$V(1 - \text{metilimidazola}) = \frac{m_{10} \times V_1}{m_{14}} \quad (7),$$

pri čemer je:

- m_{10} - masa raztopljenega lignina (g) ,
- m_{14} - masa za 1 g lignina (g) in
- V_1 - volumen, ki je potreben za 1 g lignina (mL).

$$V(1 - \text{metilimidazola}) = \frac{2,687 \text{ g} \times 0,05 \text{ mL}}{1 \text{ g}} = 0,0344 \text{ mL}$$

Tabela 7 prikazuje potrebne mase za izračun mase katalizatorja 1-MI.

Tabela 7: Vse mase za izračun količine katalizatorja

Masa raztopljenega lignina [g]	Standardna masa za potreben izračun [g]	Volumen, ki je potreben za 1 g lignina [g]	Volumen 1-metilimidazola [mL]
2,687	1	0,05	0,0344

Izračunali smo, da za izvedbo funkcionalizacije potrebujemo 0,0344 mL katalizatorja (1-MI). Nadaljevali smo z izračunom reagenta SA.

Maso SA izračunamo po enačbi 8.

$$m(\text{soksinkega anhidrida}) = \frac{m_{10} \times m_{16}}{m_{15}} \quad (8),$$

pri čemer je:

- m_{10} - masa raztopljenega lignina (g),
- m_{15} - masa za 1 g lignina (g) in
- m_{16} - masa, ki je potrebna za 1 g lignina (g).

$$m(\text{soksinkega anhidrida}) = \frac{2,687 \text{ g} \times 0,2261 \text{ g}}{1 \text{ g}} = 0,608 \text{ g}$$

Tabela 8 prikazuje potrebne mase za izračun mase SA.

Tabela 8: Vse mase za izračun sukcinkega anhidrida

Masa raztopljenega lignina [g]	Masa za 1 g lignina [g]	Standardna masa za 1 g lignina [g]	Masa sukcinkega anhidrida [g]
2,687	1	0,2261	0,608

Izračunali smo, da za izvedbo funkcionalizacije potrebujemo 0,608 g SA. Ko smo imeli vse preračune pripravljene, smo lahko začeli z izvedbo funkcionalizacije.

Raztopljeni lignin s katalizatorjem in reagentom smo mešali v reaktorju pri 400 vrt/min in 60 °C tri ure. Nato smo funkcionalizirani lignin prenesli v 250 mL bučko in ga rotavapirali v vodni kopeli pri 40 °C z vrtenjem 100 vrt/min. Postopno smo znižali tlak do 0 mbar in izparevali 30 minut. Zaradi viskoznosti smo rotavapiranje podaljšali še za eno uro, a lignin je ostal nespremenjen. Osušeni vzorec smo nato prenesli v steklene epruvete in jih označili.

3.4.3 Priprava testnih vzorcev

Pripravili smo testne vzorce v razmerju 1:1 iz 2 g funkcionaliziranega lignina. V prvi stekleni viali smo zmešali 1 g lignina, 1 g epoksida D.E.R 332, 332 in 3 mL THF; v drugi pa 1 g lignina, 1 g MIX – ARALDITE® LY 564 in 3 mL THF. Vzorca smo premešali z vorteksom in ju nato postavili v vodno kopel pri 60 °C, da je večina topila izparela. S kapalko smo ju prenesli v gumijaste kalupe, oblikovane kot epruvete, ki so prikazani na sliki 9, in jih sušili v pečici (dve uri pri 60 °C, nato tri ure pri 130 °C). Končne vzorce smo shranili v označena steklena viala.



Slika 10: Gumijasti kalupi za oblikovanje testnih epruvet

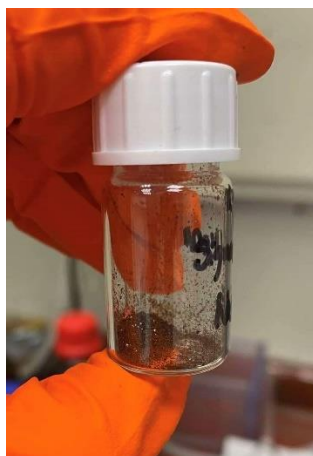
Kot je razvidno iz slike 10, je prišlo do večjih razpok in mehurčkov na testnih vzorcih.

3.5 Priprava testnih vzorcev iz nefunkcionaliziranega lignina Sigma

3.5.1 Raztapljanje lignina Sigma z metanolom

Delali smo po enakem postopku kot pri zgornjem navedenem raztapljanju lignina Sigma z metanolom. Le da smo se odločili, da za začetno maso vzamemo 40,026 g lignina in 200 mL metanola, saj smo že pri funkcionaliziranem ligninu Sigma ugotovili, da ta masa zadošča za izdelavo testnih vzorcev. Dobili smo 37,622 g neraztopljenega

lignina, kar pomeni, da se je raztopilo 2,405 g, kar zadošča za izdelavo testnih epruvet. Slika 11 prikazuje nefunkcionaliziran lignin Sigma.



Slika 11: Nefunkcionaliziran lignin Sigma

3.5.2 Priprava testnih epruvet

Pripravili smo testne vzorce v razmerju 1:1 iz 1 g nefunkcionaliziranega lignina. V prvi stekleni viali smo zmešali 0,5 g lignina, 0,5 g epoksida D.E.R. 332 in 2 mL THF; v drugi pa 0,5 g lignina, 0,5 g MIX – ARALDITE® LY 564 in 2 mL THF. Vzorca smo premešali z vorteksom in ju nato postavili v vodno kopel pri 60 °C, da je večina topila izparela. S kapalko smo ju prenesli v gumijaste kalupe, oblikovane kot epruvete, prikazane na sliki 12, in jih sušili v pečici (dve uri pri 60 °C, nato tri ure pri 130 °C). Končne vzorce smo shranili v označene steklene viale.



Slika 12: Testna epruveta, pripravljena iz nefunkcionaliziranega lignina Sigma.

Kot je prikazano na sliki 12, je razvidno, da so bile testne epruvete zelo slabše v primerjavi z ligninom UPM. Prišlo je do mehurčkov, razpok, epruvete so bile zelo krhke.

3.6 Priprava testnih epruvet iz funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina UPM z epoksidom D.E.R 332 različnih variacij

V okviru raziskave vpliva količine epoksida D.E.R 332 na lignin UPM smo pripravili testne epruvete z različnimi razmerji epoksida: 10 %, 30 %, 50 %, 70 % in 90 %. Postopek priprave vzorcev je bil enak prejšnjim metodam, vendar smo prilagodili količine epoksida.

10 % epoksida

V stekleno vialo smo zatehtali 1,8 g funkcionaliziranega lignina in 0,2 g epoksida ter dodali 3 mL THF. V drugo vialo smo zatehtali 1,8 g nefunkcionaliziranega lignina in 0,2 g epoksida ter dodali 3 mL THF. Oba vzorca smo premešali in segrevali v vodni kopeli pri 60 °C za 30 minut, ju nato prenesli v gumijaste plošče in jih zapečatili v pečici (dve uri pri 60 °C, tri ure pri 130 °C).

30 % epoksida

Uporabili smo 1,6 g funkcionaliziranega lignina in 0,4 g epoksida v prvi viali ter 1,6 g nefunkcionaliziranega lignina in 0,4 g epoksida v drugi viali. Postopek je bil enak prejšnjemu.

50 % epoksida

Ta razmerja smo pripravili v skladu z že opisanimi metodami.

70 % epoksida

V stekleno vialo smo zatehtali 0,4 g funkcionaliziranega lignina in 1,6 g epoksida ter dodali 3 mL THF. V drugo vialo smo zatehtali 0,4 g nefunkcionaliziranega lignina in 1,6 g epoksida ter dodali 3 mL THF. Postopek segrevanja in prenosa vzorcev je bil enak.

90 % epoksida

Zatehtali smo 0,2 g funkcionaliziranega lignina in 1,8 g epoksida ter dodali 3 mL THF v prvo vialo. V drugo vialo smo zatehtali 0,2 g nefunkcionaliziranega lignina in 1,8 g epoksida ter dodali 3 mL THF. Postopek segrevanja in prenosa vzorcev je bil prav tako enak.

Vsi vzorci so bili obdelani v skladu z opisanim postopkom, da smo zagotovili konsistentnost in omogočili nadaljnje analize vpliva različnih količin epoksida na lastnosti lignina.

3.7 Analizne metode

3.7.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

Vzorci smo analizirali s pomočjo ATR-FTIR spektrometra znamke Perkin Elmer, Spectrum Two. Obsevanje z infrardečo svetlobo je potekalo v območju valovnih števil od 600 cm^{-1} pa do 4000 cm^{-1} . Rezolucija je znašala 4 cm^{-1} .

3.7.2 Termogravimetrična analiza

Analizo termodinamskih lastnosti smo izvedli na napravi TGA Q5000 V3.17 Build 265. Uporabljali smo lonček iz platine. Postopek TGA se je začel z izbiro plina, pri čemer smo uporabili dušik, in vzdrževanjem masnega toka pri $50,00\text{ mL/min}$. Po tem smo izvedli 120-minutno izotermalno fazo, ki je omogočila stabilizacijo vzorca. Vzorec smo nato segrevali s hitrostjo $10,00\text{ °C/min}$ do 120 °C , kjer smo ga izotermalno držali še 10 minut.

Nato smo izvedli hitro segrevanje pri $50,00\text{ °C/min}$ do 800 °C , nakar je sledila 20-minutna izotermalna faza. Po tej fazi smo vzorec ohlajali pri $20,00\text{ °C/min}$ do 450 °C , medtem pa smo spremenili atmosfero z dušika na zrak. Po 10-minutni izotermalni fazi smo ponovno segrevali vzorec do 800 °C in postopek zaključili z 20-minutno izotermalno fazo. Ta sistematični pristop je omogočil natančno analizo termične stabilnosti in razgradnje vzorcev.

3.7.3 Natezni test

Natezni preizkus smo opravljali na trgalnem stroju XLW Intelligent Tensile Tester, ki ima merilno območje $10\text{ N} - 10\text{ kN}$. Preizkus je potekal pri konstantni hitrosti pomika 50 mm/min . Preizkušanci pravokotne oblike so imeli dolžino 75 mm , širino $10,0\text{ mm}$ in debelino $0,084\text{ mm}$. Vrednotili smo natezno trdnost in raztezek pri natezni trdnosti.

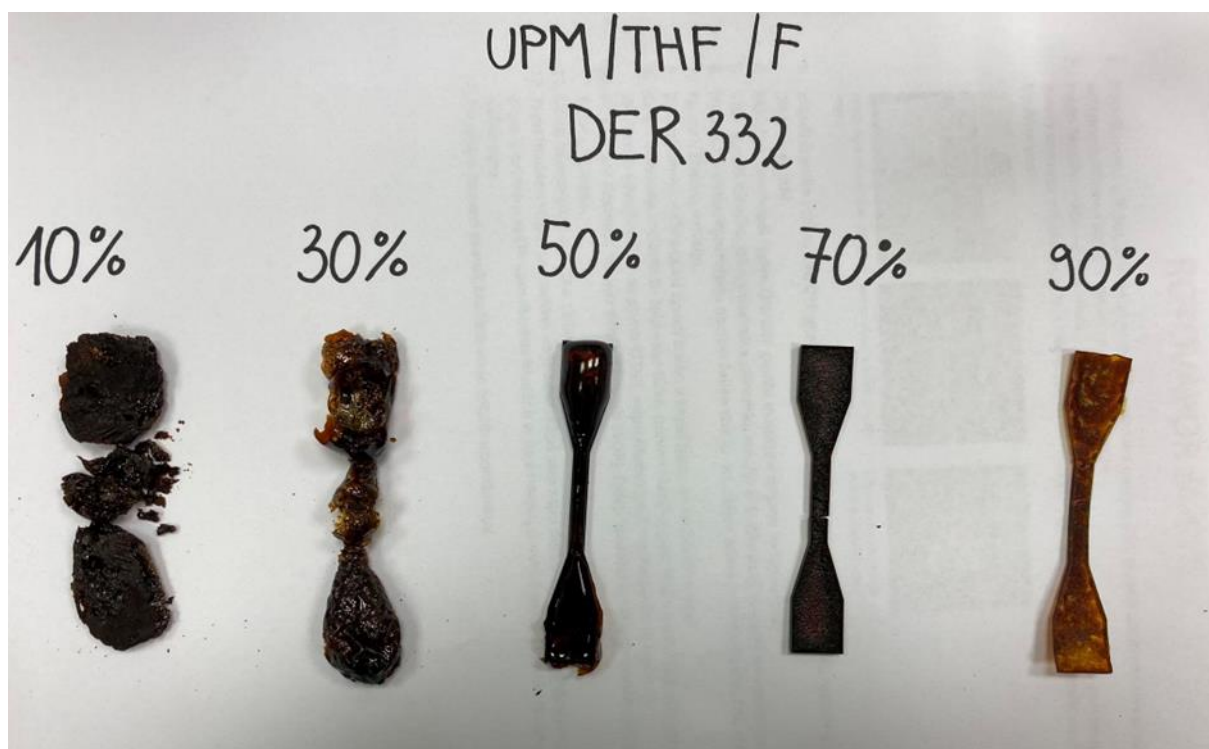
4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Primerjava variacij vzorcev nefunkcionaliziranega in funkcionaliziranega lignina z epoksidom D.E.R. 332

Slika 13 prikazuje testne epruvete, pripravljene z različnimi variacijami med funkcionaliziranim ligninom UPM in epoksidom D.E.R. 332. Izmed vseh različnih variacij vzorcev se je 50 % variacija z dodanim epoksidom izkazala najboljše, kar je razvidno že iz slike. Pokazala je najboljše vizualne in mehanske lastnosti, saj je bil vzorec brez vidnih poškodb ali znakov krušenja oz. lomljivosti. Kljub temu pa so bili prisotni zračni mehurčki, ki so bili verjetno posledica ujetega zraka med vlivanjem v kalupe.

Pri nižjih deležih epoksida (10 % in 30 %) ter s tem večjim deležem lignina so se testne epruvete pokazale kot prežgane, krhke in drobljive, kar nakazuje na prevelik delež lignina in premalo reaktivne epoksidne faze, ki pa je ključna za stabilnost materiala.

Variaciji z višjim deležem epoksida (70 % in 90 %) sta mehansko bolj stabilni. Epruvete so kompaktne, čvrste in se ne drobijo. Vendar zaradi nizkega deleža lignina prevladuje epoksidna faza, pri čemer ostajajo tudi delci neraztopljenega epoksida. To nakazuje, da ga je bilo v zmesi preprosto preveč glede na količino lignina.

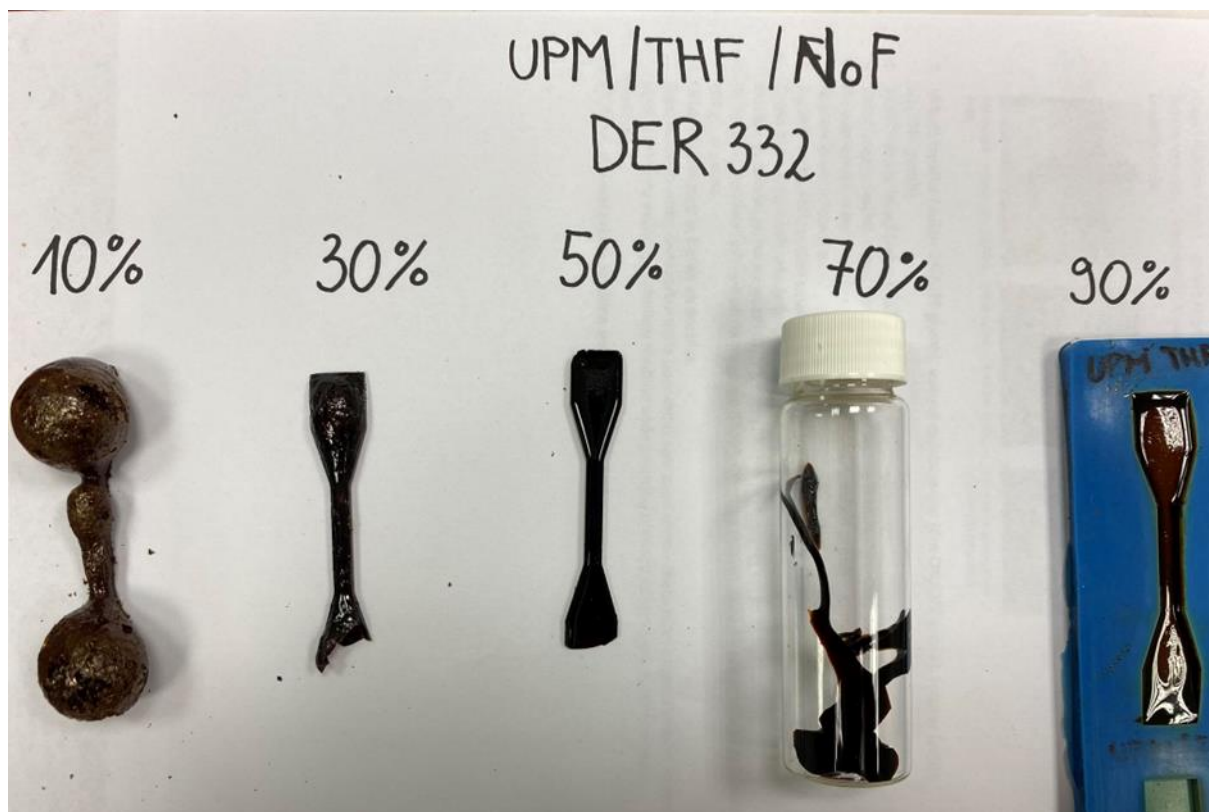


Slika 13: Testne epruvete z različnimi variacijami funkcionaliziranega lignina UPM z epoksidom D.E.R. 332

Na sliki 14 so prikazane testne epruvete z različnimi variacijami nefunkcionaliziranega lignina UPM in epoksidom D.E.R. 332, pri katerih je variacija s 50 % epoksida ponovno

dosegla najboljše lastnosti. Pri nižjih deležih epoksida (10 % in 30 %) sta bila vzorca krhka in drobljiva, saj je lignin očitno prežgal, kar je negativno vplivalo na strukturo vzorca.

Pri višjih deležih epoksida (70 % in 90 %) sta bila vzorca zelo viskozna in lepljiva. Variacija s 70 % epoksida je bila elastična in viskozna do te mere, da vzorca ni bilo mogoče odstraniti iz steklene vial. Pri 90 % epoksida pa je bil vzorec še vedno nezapečen, ohranil je lepljivo, tekočo strukturo, zaradi česar ga ni bilo možno izvleči iz kalupa. Kljub dvakratnemu podaljšanju časa pečenja za dve uri in dodatnemu dvigu temperature ni prišlo do opazne spremembe vzorca.



Slika 14: Testne epruvete z različnimi variacijami nefunkcionaliziranega lignina UPM z epoksidom D.E.R. 332.

Ko primerjamo različne variacije funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega (sliki 13 in 14) lignina, opazimo očitne razlike. Funkcionalizirani lignin pripomore k temu, da vzorci ostanejo bolj enakomerni in stabilni tudi ob spreminjanju količine epoksida. Zaradi funkcionalizacije se izboljša povezava med ligninom in epoksidom, kar omogoči boljše zamreženje. Posledično so funkcionalizirani vzorci manj krhki in imajo boljše mehanske lastnosti, predvsem zaradi večjega števila karbonilnih skupin in močnejših vezi med molekulami.

Pri vzorcih z nefunkcionaliziranim ligninom opazamo, da z večjo vsebnostjo epoksida vzorci postanejo bolj viskozni in bolj lepljivi, ker se lignin in epoksid ne povežeta dobro. Ko je epoksida preveč glede na lignin (70 % in 90 %), ne zreagira v celoti, zato ostanejo proste epoksidne skupine, ki ne tvorijo vezi. To slabša mehanske in toplotne

lastnosti vzorcev. Tak material je trd in krhek, saj epoksid tvori trdo strukturo, ki nima dovolj prožnosti. Zaradi tega so vzorci manj trpežni in hitreje počijo.

V naslednjih poglavjih smo z analizo FTIR in TGA dokazali razliko med funkcionaliziranim in nefunkcionaliziranim ligninom, pa tudi razliko med obema vrstama lignina. Na dveh vzorcih nam je uspelo izvesti natezni test zgolj zaradi slabših testnih epruvet.

4.2 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

Priloga 1 prikazuje spektre FTIR funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina UPM in Sigma z dodatkom epoksida D.E.R 332 ter epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 (v razmerju 1:1), vključno z različnimi variacijami lignina UPM.

Glavna razlika v spektrih FTIR med UPM in Sigma ligninom je, da ima lignin UPM izrazitejši in čistejši pasove za aromatske in fenolne skupine zaradi večje čistosti in homogenosti, medtem ko so pri ligninu Sigma pasovi pogosto širši in manj izraziti zaradi večje strukturne variabilnosti in prisotnosti nečistoč [16].

Pri spektrih FTIR funkcionaliziranega lignina UPM raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 (priloga 1, slika 19) je mogoče opaziti izrazit karakteristični vrh pri 1717 cm^{-1} , ki potrjuje uspešno funkcionalizacijo lignina s SA. Opazimo znižanje intenzivnosti karakterističnih vrhov pri 915 in 1250 cm^{-1} , kar kaže na reakcijo med epoksidnimi skupinami in karboksilnimi skupinami lignina (odpiranje obroča epoksida). Širši karakteristični vrh (3400 cm^{-1}), značilen za OH skupino v vzorcu, lahko nakazuje na nastanek novih hidroksilnih skupin po reakciji epoksida z ligninom. Na spektru FTIR nefunkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 (priloga 1, slika 21), vidimo, da ni prisotnega vrha pri 1717 cm^{-1} , kar je logično, saj lignin ni funkcionaliziran. Vrhovi pri 915 in 1250 cm^{-1} , značilni za epoksid, ostajajo izraziti. Širok karakteristični vrh pri 3400 cm^{-1} , ki je značilen za hidroksilne skupine v ligninu, je prisoten, vendar manj izrazit.

Spekter FTIR funkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 (priloga 1, slika 20) prikazuje izrazit karakteristični vrh pri 1727 cm^{-1} , kar potrjuje funkcionalizacijo lignina. Karakteristični vrhovi pri 1607 in 1508 cm^{-1} nakazujejo na prisotnost aromatskih skupin iz BPA. Iz spektra FTIR nefunkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 (priloga 1, slika 22) ni vidnega karakterističnega vrha, značilnega za karbonilno skupino, iz tega vemo, da lignin ni bil funkcionaliziran. Širok karakteristični vrh pri 3400 cm^{-1} izhaja predvsem iz 1,4-butandiola. Prisotnost aromatskih vrhov (1607 in 1508 cm^{-1}) potrjuje prisotnost BPA.

Iz spektrov FTIR funkcionaliziranega lignina Sigma v MeOH z epoksidom D.E.R 332 (priloga 1, slika 23) je opazen karakteristični vrh pri 1727 cm^{-1} , ki je znak funkcionalizacije lignina, na spektru FTIR nefunkcionaliziranega lignina (priloga 1, slika

25) tega vrha ni mogoče opaziti. Na spektru FTIR nefunkcionaliziranega lignina (priloga 1, slika 25) je mogoče opaziti izrazite karakteristične vrhove, značilne za epoksidne skupine, medtem ko lahko na spektru funkcionaliziranega lignina (priloga 1, slika 23) opazimo nekoliko manj izrazita vrhova, značilna za epoksidne skupine (pribl. 900 in 1172 cm^{-1}) zaradi reakcije epoksida z ligninom.

Iz spektra FTIR funkcionaliziranega lignina Sigma v MeOH z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 (priloga 1, slika 24) lahko ponovno opazimo prisotnost karbonilne skupine (1720 cm^{-1}), ki potrjuje funkcionalizacijo. Širok karakteristični vrh pri 3400 cm^{-1} je značilen za hidroksilne skupine iz obeh komponent. Opazimo prisotne karakteristične vrhove, ki so značilni za aromatske skupine iz BPA (1585 cm^{-1}).

Glavna razlika med funkcionaliziranim in nefunkcionaliziranim ligninom tako pri ligninu Sigma kot pri UPM je pojav izrazitega vrha pri približno 1720–1727 cm^{-1} v spektrih FTIR funkcionaliziranih vzorcev, kar potrjuje uspešno vgradnjo karbonilnih skupin po reakciji s SA.

Pri ligninu UPM se ob funkcionalizaciji dodatno zmanjša intenziteta epoksidnih vrhov pri 915 in 1250 cm^{-1} ter se razširi vrh pri 3400 cm^{-1} , kar kaže na odpiranje epoksidnega obroča in nastanek novih OH skupin, medtem ko so ti vrhovi v nefunkcionaliziranem ligninu bolj izraziti ali odsotni (pri 1717 cm^{-1}). Podobno se pri ligninu Sigma po funkcionalizaciji pojavi vrh pri 1727 cm^{-1} in zmanjšata se intenzivnosti epoksidnih vrhov (pri pribl. 900 in 1172 cm^{-1}), kar prav tako kaže na kemijsko reakcijo z ligninom, medtem ko nefunkcionalizirani vzorci teh vrhov ne vsebujejo oziroma so epoksidni vrhovi bolj izraziti.

Variacije spektrov FTIR funkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332 (priloga 1, slika 27) prikazujejo zmanjšanje intenzitete karakterističnih vrhov, značilnih za epoksid (913 in 1238 cm^{-1}). Pri nižjih deležih epoksida so ti karakteristični vrhovi manj intenzivni ali delno odsotni, medtem ko pri višjih deležih epoksida (70 – 90 %) postanejo bolj izraziti. Pri nižjih deležih epoksida so epoksidne skupine večinoma reagirale s funkcionaliziranim ligninom, kar vodi do manj izrazitih karakterističnih vrhov (913 – 1238 cm^{-1}). Pri nizkem deležu epoksida (10 – 50 %) se epoksid dobro razprši v ligninu in delno reagira. Opazimo, da pri 70 % epoksida pride do znatnega zmanjšanja intenzitete vrhov. Razlog za to obnašanje bi lahko bil ta, da presežek epoksida povzroči težave s kompatibilnostjo z ligninsko matrico, lahko pride do agregacije epoksida, posledično lahko signal FTIR oslabi zaradi nehomogenosti vzorca.

V nasprotju s tem variacije spektrov FTIR nefunkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332 (priloga 1, slika 28) dokazujejo, da ni bilo izvedene funkcionalizacije lignina – odsotnost vrha, značilnega za karbonilno skupino. Karakteristični vrhovi, značilni za epoksidne skupine (913 in 1241 cm^{-1}), so prisotni pri vseh koncentracijah in postajajo intenzivnejši z večanjem deleža epoksida MIX – ARALDITE® LY 564.

4.3 Termogravimetrična analiza

V tabeli 9 in na slikah 29 – 32 so prikazani rezultati TGA.

Tabela 9: Rezultati termogravimetrične analize

Vzorec	Temperatura degradacije [°C]	Ostanek [%]
Sigma_F_D.E.R.50 %	425,20	0,797
Sigma_F_MIX – ARALDITE® LY 564_50 %	430,51	4,55
Sigma_NoF_D.E.R.50 %	368,86	10,9
Sigma_NoF_MIX – ARALDITE® LY 564_50 %	360,97	12,4
UPM_F_D.E.R.10 %	414,36	1,39
UPM_F_D.E.R.30 %	407,59	< 0,100
UPM_F_D.E.R.50 %	433,21	< 0,100
UPM_F_D.E.R.70 %	448,13	0,780
UPM_F_D.E.R.90 %	455,80	0,267
UPM_F_MIX – ARALDITE® LY 564_50 %	437,53	0,366
UPM_NoF_D.E.R.10 %	409,52	< 0,100
UPM_NoF_D.E.R.30 %	414,87	0,103
UPM_NoF_D.E.R.50 %	418,56	0,657
UPM_NoF_D.E.R.70 %	435,34	< 0,100
UPM_NoF_D.E.R.90 %	/	Meritev ni bila izvedena, saj vzorca nismo mogli vzeti iz kalupa
UPM_NoF_MIX – ARALDITE® LY 564_50 %	420,25	0,421

Slika 29 (priloga 2) prikazuje graf TGA vzorcev funkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 v različnih procentualnih razmerjih. Opazimo naraščanje toplotne stabilnosti z višanjem deleža D.E.R. epoksida – od 414,36 °C (10 %) do 455,80 °C (90 %). To kaže, da večji delež epoksidne smole prispeva k boljši toplotni stabilnosti vzorcev. Večina vzorcev ima minimalen ostanek po razgradnji. Ostanek lahko predstavljajo minimalen delež karbonskega ostanka (pod 1 %).

Slika 30 (priloga 2) prikazuje graf TGA vzorcev nefunkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 v različnih procentualnih razmerjih. Podobno kot pri vzorcih, ki vsebujejo funkcionaliziran lignin UPM, tudi pri teh, ki vsebujejo nefunkcionaliziran lignin UPM, opazimo izboljšanje toplotne stabilnosti z naraščajočo vsebnostjo D.E.R. epoksida (od 409,52 °C pri 10 % do 435,34 °C pri 70 %). Temperatura degradacije je za vzorce nefunkcionaliziranega lignina UPM (okoli 400 – 435 °C) nekoliko nižja kot za vzorce, ki vsebujejo funkcionaliziran lignin UPM (okoli 410 – 455 °C) pri primerljivih deležih D.E.R. 332. Vrednost ostanka je minimalna in predstavlja karbonski ostanek.

Slika 31 (priloga 2) prikazuje graf TGA vzorcev funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina Sigma, raztopljenega v MeOH z epoksidom D.E.R 332 in z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564. Če primerjamo funkcionaliziran in nefunkcionaliziran lignin Sigma, opazimo, da imajo vzorci, ki vsebujejo funkcionaliziran lignin Sigma, bistveno višje temperature degradacije (okoli 425 – 430 °C) v primerjavi z vzorci nefunkcionaliziranega lignina Sigma (okoli 360 – 368 °C). To je dokaz, da funkcionalizacija lignina pomembno izboljša toplotno stabilnost materiala. Glede ostankov po razgradnji smo ugotovili, da imajo vzorci z nefunkcionaliziranim ligninom Sigma bistveno višje ostanke kot tisti, ki vsebujejo funkcionaliziran lignin. Ta ugotovitev je precej zanimiva, saj bi lahko pričakovali, da bo ostanek višji pri bolj stabilnih/funkcionaliziranih vzorcih. Možno je, da funkcionalizacija spremeni mehanizem razgradnje tako, da se tvorijo bolj hlapni produkti.

Slika 32 (priloga 2) prikazuje graf TGA vzorcev funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R. 332 in z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564. Vzorci, ki imajo v svoji sestavi funkcionaliziran lignin UPM, kažejo na izboljšanje toplotne stabilnosti (višje temperature degradacije) kot vzorci, v katerih je prisoten nefunkcionaliziran lignin UPM pri primerljivih deležih D.E.R. 332. To potrjuje, da funkcionalizacija lignina UPM prav tako izboljša toplotno stabilnost. Ostanek je pri vseh vzorcih minimalen, kar nakazuje na popolno termično razgradnjo z minimalno tvorbo karbonskega ostanka.

Na podlagi rezultatov analize TGA lahko ugotovimo, da imata funkcionalizirani lignin Sigma in UPM višjo toplotno stabilnost kot njuni nefunkcionalizirani različici, kar kaže na uspešno povečanje termične obstojnosti z uvajanjem funkcionalnih skupin. Vendar pa se lignin Sigma v nefunkcionalizirani obliki razkraja pri bistveno nižjih temperaturah (okoli 360 – 368 °C) kot lignin UPM (okoli 400 – 435 °C), kar nakazuje, da je lignin UPM že v osnovi termično stabilnejši, verjetno zaradi višje čistosti in bolj urejene strukture. Poleg tega imajo vzorci z ligninom Sigma več ostanka po razgradnji, kar lahko kaže na prisotnost več nečistoč ali drugačen mehanizem razgradnje, medtem ko so ostanki pri ligninu UPM minimalni ne glede na funkcionalizacijo.

4.4 Natezni test

V spodnji tabeli 10 in na slikah 15, 16 in 17 so prikazani rezultati nateznega preizkusa za posamezne vzorce. Natezni test je bil izveden na vzorcih funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 in vzorcih nefunkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom epoksida D.E.R. 332.

Zaradi neustrezne kakovosti vzorcev, predvsem zaradi nepopolno oblikovanih testnih epruvet, katerih lomljivost, prisotnost mehurčkov in druge napake so onemogočale pravilno vpenjanje v čeljust merilne naprave, nam je uspelo izvesti natezni test le na dveh vzorcih.

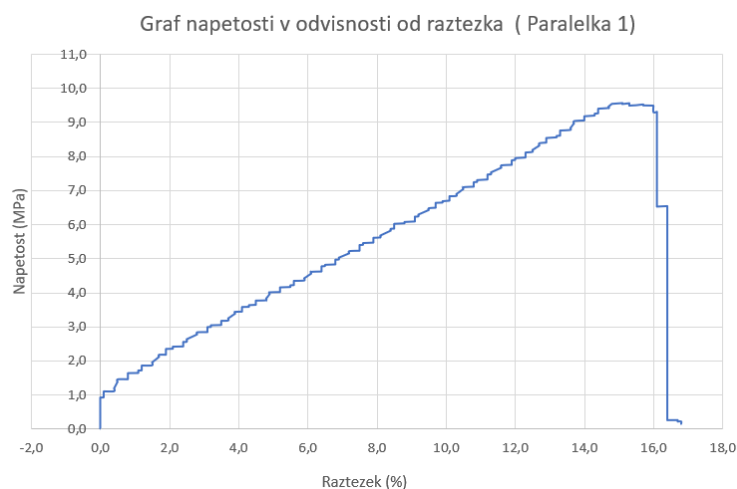
Lignin UPM je omogočil pripravo ustreznih testnih epruvet zaradi svoje večje čistosti, homogenosti in boljše kompatibilnosti z epoksidnimi komponentami, kar je omogočilo enakomerno strjevanje brez večjih napak v materialu. Nasprotno pa je bil lignin Sigma preveč heterogen in manj reaktiven, kar je povzročilo lomljivost, prisotnost mehurčkov in druge strukturne napake, zaradi katerih ni bilo mogoče pripraviti mehansko ustreznih epruvet za natezni test.

V tabeli 10 so prikazani povprečni rezultati nateznega testa funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 (50 %). Mehanske lastnosti so bile pomerjene na treh vzorcih.

Tabela 10: Rezultati nateznega testa za vzorec UPM_F_ MIX – ARALDITE® LY 564_50 %

Paralelka	Natezna trdnost [MPa]	Raztezek [%]
1	8,32	16,8
2	6,10	28,0
3	6,48	31,6
Povprečje	6,97	25,47
Standardna deviacija	1,187	7,72

Slike 15, 16 in 17 prikazujejo graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 (50 %).



Slika 15: Graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 – paralelka 1



Slika 16: Graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 – paralelka 2



Slika 17: Graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 – paralelka 3

Iz tabele 10 in slik 15, 16 in 17 lahko vidimo, da se vrednosti natezne trdnosti gibljejo med 6,10–8,32 MPa, medtem ko vrednosti raztezka znašajo med 16,8 % in 31,6 %. Povprečni raztezek je nekoliko manjši od 30 %, zato je potrebna dodatna analiza za natančnejšo oceno. Na podlagi rezultatov lahko vseeno povemo, da material kaže zmerno natezno trdnost in da je izrazito duktilen, kar pomeni, da se lahko pred pretrgom raztegne. Raztezek nad 30 % je sicer značilen za elastične, mehkejšje materiale, kar nakazuje, da je funkcionalizacija lignina verjetno prispevala k dobri interakciji z MIX – ARALDITE® LY 564. Na splošno lahko rečemo, da gre pri vzorcu funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 za manj tog, upogljiv material, ki je odporen proti lomljenju.

V tabeli 11 so prikazani povprečni rezultati nateznega testa nefunkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom D.E.R 332. Mehanske lastnosti smo izmerili le na enem

vzorcu. Ostalih testnih epruvet zaradi prevelike krhkosti ni bilo mogoče pravilno vpeti v čeljust naprave, saj so se pri tem zlomile.

Tabela 11: Rezultati nateznega testa za vzorec UPM_NoF_D.E.R.332_50 %

Število paralelek	Natezna trdnost [MPa]	Raztezek [%]
1	33,94	1,3

Na sliki 18 je prikazan graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec nefunkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom D.E.R 332.



Slika 18: Graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec nefunkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom D.E.R 332

Iz tabele 11 in slike 18 lahko vidimo, da maksimalna natezna trdnost znaša 33,94 MPa, raztezek pa 1,3 %.

Če pogledamo sliko 18, vidimo, da v tem primeru ni linearnega povečanja napetosti v odvisnosti od raztezka, kot je to vidno iz slik 14, 15 in 16, kjer je šlo za vzorec funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom D.E.R. 322. Krivulja je stopničasta z nenadnim povečanjem in zmanjševanjem napetosti – razlog za to obnašanje bi lahko bil nehomogen in neenakomerno deformirajoč se material. Takšno obnašanje je tipično za krhke kompozite, kjer lahko pride do lokalnega loma v strukturi zaradi različnih vzrokov (slaba adhezija med matrico in polnilom, fazna ločitev, heterogenost vzorca, nepravilna površina ali slabo vpetje vzorca).

Zaradi visoke natezne trdnosti in nizke elastičnosti pri nefunkcionaliziranem ligninu lahko povemo, da gre za izjemno krhek material, ki se hitro prelomi brez večje deformacije. Slaba kemijska povezava lignina z epoksidno mrežo pomeni, da lignin deluje kot togo, nereaktivno polnilo, ki sicer ojača material, a poveča njegovo krhkost. Trenutno je funkcionalizirani lignin edini, s katerim lahko pripravimo primerne vzorce za izvedbo nateznega testa. Poleg tega je prisotnost 1,4-butandiola v MIX –

ARALDITE® LY 564 epoksidov obetavna za izboljšanje mehanskih lastnosti, saj omogoča večjo fleksibilnost v primerjavi z uporabo 100 % BPA.

5 SKLEP

V diplomskem delu smo obravnavali dva različna lignina, pridobljena s kraft postopkom. Del vzorcev smo funkcionalizirali, del pa pustili nefunkcionaliziranih, da smo lahko primerjali vpliv funkcionalizacije na lastnosti materialov. Pri funkcionaliziranih vzorcih smo izvedli tudi različne variacije razmerij epoksida, s čimer smo preizkusili optimalne pogoje funkcionalizacije. Rezultati so jasno pokazali, da funkcionalizacija lignina izboljša lastnosti materiala, kar odpira možnosti za njegovo učinkovitejšo uporabo v različnih industrijskih aplikacijah.

Analiza FTIR je potrdila uspešno funkcionalizacijo lignina s SA, kar se kaže z izrazitim vrhom pri približno 1720 cm^{-1} , značilnim za karbonilne skupine. V vzorcih, kjer je bil funkcionaliziran lignin (F) mešan z epoksidom D.E.R. 332, je opaziti zmanjšano intenziteto epoksidnih vrhov pri 915 cm^{-1} in 1250 cm^{-1} , kar nakazuje na reakcijo med epoksidnimi skupinami in karboksilnimi skupinami lignina (odpiranje epoksidnega obroča). Pri vzorcih z nefunkcionaliziranim ligninom (NoF) ti epoksidni vrhovi ostajajo izraziti in postajajo intenzivnejši z naraščanjem deleža epoksida, saj ni funkcionalnih skupin, ki bi z epoksidom reagirale. Spektri z MIX – ARALDITE® LY 564 dodatno potrjujejo funkcionalizacijo (prisoten vrh pri 1720 cm^{-1}) in prisotnost aromatskih skupin iz BPA. Pri funkcionaliziranem ligninu in D.E.R. 332 se z večanjem deleža epoksida do 50 % intenziteta epoksidnih vrhov pričakovano povečuje, pri 70 % pa močno upade, kar lahko nakazuje na nehomogenost vzorca ali fazno ločitev zaradi presežka epoksida. Nasprotno pa pri nefunkcionaliziranem ligninu intenziteta epoksidnih vrhov narašča sorazmerno z deležem epoksida, saj ostaja D.E.R. 332 nezreagiran.

Rezultati nateznega testa kažejo izrazite razlike med funkcionaliziranim in nefunkcionaliziranim ligninom. Vzorec funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 je pokazal zmerno natezno trdnost ($6,10 - 8,32\text{ MPa}$) in izrazit raztezek ($16,8 - 31,6\%$), kar nakazuje na duktilen, prožen material z dobro elastičnostjo, značilno za mehkejša polimere. To potrjuje uspešno funkcionalizacijo lignina in dobro interakcijo s fleksibilnima komponentama. Nasprotno je vzorec nefunkcionaliziranega lignina z dodatkom epoksida D.E.R. 332 dosegel visoko natezno trdnost ($33,94\text{ MPa}$), a zelo nizek raztezek ($1,3\%$), kar kaže na izjemno krhek material, ki se prelomi brez večje deformacije. Krivulja napetosti tega vzorca je stopničasta, kar potrjuje nehomogenost materiala in pomanjkanje kemične vezave med ligninom in epoksidno mrežo, pri čemer lignin deluje kot togo, nereaktivno polnilo.

TGA je pokazala, da se toplotna stabilnost ligninsko-epoksidnih vzorcev povečuje z večanjem deleža epoksida D.E.R. 332 ne glede na vrsto lignina ali topilo. Vzorci, ki vsebujejo funkcionaliziran lignin (UPM ali Sigma), imajo praviloma višje temperature degradacije kot tisti z nefunkcionaliziranim ligninom, kar potrjuje, da funkcionalizacija izboljša toplotno stabilnost materiala. Zanimivo je, da nefunkcionalizirani lignini Sigma kljub nižji toplotni stabilnosti puščajo več karbonskega ostanka, kar bi lahko kazalo na drugačen mehanizem razgradnje. Večina vzorcev ima sicer minimalne ostanke po razgradnji, kar nakazuje na učinkovito termično razgradnjo z malo preostalega ogljika.

V nadaljnjem raziskovanju bi lahko izboljšali izdelavo testnih epruvet, predvsem tako, da bi bile brez zračnih mehurčkov in mehansko dovolj stabilne, da se med pripravo ali testiranjem ne bi lomile. S tem bi lahko izvedli vse načrtovane natezne teste ter rezultate med vzorci še bolj zanesljivo primerjali, kar bi omogočilo boljšo oceno vpliva funkcionalizacije in različnih razmerij epoksida na lastnosti materialov. Prav tako lahko preučujemo nove formulacije epoksi smol, s katerimi bi dodatno izboljšali mehanske in fizikalne lastnosti pripravljenih materialov.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] C. Xu, F. Ferdosian, Green Chemistry and Sustainable Technology Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials, 2017. <http://www.springer.com/series/11661>.
- [2] L. Dessbesell, M. Paleologou, M. Leitch, R. Pulkki, C. (Charles) Xu, Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 123 (2020) 109768. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109768>.
- [3] 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>.
- [4] R. Katahira, T.J. Elder, G.T. Beckham, Chapter 1: A Brief Introduction to Lignin Structure, *RSC Energy Environ. Ser.* 2018-Janua (2018) 1–20. <https://doi.org/10.1039/9781788010351-00001>.
- [5] 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). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110389>.
- [6] D.D.S. Argyropoulos, C. Crestini, C. Dahlstrand, E. Furusjö, C. Gioia, K. Jedvert, G. Henriksson, C. Hulteberg, M. Lawoko, C. Pierrou, J.S.M. Samec, E. Subbotina, H. Wallmo, M. Wimby, Kraft Lignin: A Valuable, Sustainable Resource, Opportunities and Challenges, *ChemSusChem.* 16 (2023). <https://doi.org/10.1002/cssc.202300492>.
- [7] 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>.
- [8] A. Shankar, S. Maloo, A. Upadhyay, Synthesis And Applications of Bisphenol-A Epoxide Resins - A Review, *J. Student Res.* 12 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.47611/jsrhs.v12i4.5215>.
- [9] Sigma-Aldrich, Bisphenol A Diglycidyl Ether (D.E.R.TM 332), (2025). <https://www.sigmaaldrich.com/SI/en/product/sigma/31185> (accessed June 13, 2025).
- [10] C. Gallego, A. Juan-García, G. Font, Efectos de plasticos en la salud. Toxicidad del Bisfenol A: Revisión, *Rev. Toxicol.* 32 (2015) 144–160. <http://www.redalyc.org/pdf/919/91942717014.pdf>.
- [11] EUROLAB, Analiza spektroskopije FTIR, Laboratuvar Test Hizmetleri. (2024). <https://www.laboratuvar.com/si/testler/kimyasal-testler/ftir-spektroskopi-analizleri/> (accessed February 14, 2024).
- [12] Mettler Toledo, FTIR Spectroscopy, (2024). url: https://www.mt.com/us/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy.html%0A%0A.
- [13] R.B. Menczel, Joseph D.; Prime, Thermal Analysis of Polymers, Wiley, New Jersey, 2009.
- [14] D.E. Turek, On the tensile testing of high modulus polymers and the compliance

-
- correction, Polym. Eng. Sci. 33 (1993).
- [15] Huntsman, Safety Data Sheet ARALDITE LY 564, (2014) 1–19.
- [16] A. Duval, M. Lawoko, A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials, React. Funct. Polym. 85 (2014) 78–96. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Struktura kraft lignina [3]	4
Slika 2: Shema funkcionalizacije lignina [7]	7
Slika 3: Molekula bisfenol A diglicidil etra, ki predstavlja osnovno sestavino epoksidne smole D.E.R. 332 [9]	9
Slika 4: Bisfenol A [10]	10
Slika 5: Večpozicijski grelni vrtiljak z magnetnim mešanjem	13
Slika 6: Testne epruvete za vzorec UPM_F_MIX – ARALDITE® LY 564_50 %	16
Slika 7: Testne epruvete za vzorec UPM_NoF_MIX – ARALDITE® LY 564_50 %	17
Slika 8: Aparatura Mya	17
Slika 9: Vakuumsko filtriranje raztopljenega lignina	18
Slika 10: Gumijasti kalupi za oblikovanje testnih epruvet	21
Slika 11: Nefunkcionaliziran lignin Sigma	22
Slika 12: Testna epruveta, pripravljena iz nefunkcionaliziranega lignina Sigma	22
Slika 13: Testne epruvete z različnimi variacijami funkcionaliziranega lignina UPM z epoksidom D.E.R. 332	25
Slika 14: Testne epruvete z različnimi variacijami nefunkcionaliziranega lignina UPM z epoksidom D.E.R. 332.	26
Slika 15: Graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 – paralelka 1	31
Slika 16: Graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 – paralelka 2	32
Slika 17: Graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec funkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom MIX – ARALDITE® LY 564 – paralelka 3	32
Slika 18: Graf napetosti v odvisnosti od raztezka za vzorec nefunkcionaliziranega lignina UPM z dodatkom D.E.R 332	33
Slika 19: FTIR spekter funkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332 v razmerju 1:1	44
Slika 20: FTIR spekter funkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 v razmerju 1:1	44
Slika 21: FTIR spekter nefunkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332 v razmerju 1:1	45
Slika 22: FTIR spekter nefunkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 v razmerju 1:1	45
Slika 23: FTIR spekter funkcionaliziranega lignina Sigma v MeOH z epoksidom D.E.R 332 v razmerju 1:1	46
Slika 24: FTIR spekter funkcionaliziranega lignina SIGMA v MeOH z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 v razmerju 1:1	46
Slika 25: FTIR spekter nefunkcionaliziranega lignina Sigma v MeOH z epoksidom D.E.R 332 v razmerju 1:1	47
Slika 26: FTIR spekter nefunkcionaliziranega lignina SIGMA v MeOH z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 v razmerju 1:1	47

Slika 27: Variacije FTIR spektrov funkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332	48
Slika 28: Variacije FTIR spektrov nefunkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332	48
Slika 29: Graf termogravimetrične analize vzorcev funkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 v različnih procentualnih razmerjih	49
Slika 30: Graf termogravimetrične analize vzorcev nefunkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 v različnih procentualnih razmerjih	49
Slika 31: Graf termogravimetrične analize vzorcev funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina Sigma, raztopljenega v MeOH z epoksidom D.E.R 332 in z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564	50
Slika 32: Graf termogravimetrične analize vzorcev funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 in z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564	50

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Prikaz vseh mas za izračun neraztopljenega lignina UPM	13
Tabela 2: Prikaz vseh mas za izračun raztopljenega lignina	14
Tabela 3: Potrebne mase za izračun mase katalizatorja	15
Tabela 4: Potrebne mase za izračun mase sukcinjskega anhidrida	15
Tabela 5: Prikaz vseh mas za izračun neraztopljenega lignina Sigma	19
Tabela 6: Vse mase za izračun raztopljenega lignina Sigma	19
Tabela 7: Vse mase za izračun količine katalizatorja	20
Tabela 8: Vse mase za izračun sukcinjskega anhidrida	20
Tabela 9: Rezultati termogravimetrične analize	29
Tabela 10: Rezultati nateznega testa za vzorec UPM_F_ MIX – ARALDITE® LY 564_50 %	31
Tabela 11: Rezultati nateznega testa za vzorec UPM_NoF_D.E.R.332_50 %	33

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

m - masa (g)

V - volumen (mL)

% - odstotek

°C - stopinja Celzija

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

1-MI - 1-metilimidazol

BPA - Bisfenol A

D.E.R. 332 - Diglicidil eter bisfenola A (2,2-Bis[4-(glicidiloksi)fenil]propan)

FTIR - Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

MeOH - Metanol

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

SA - Sukcinski anhidrid

TGA - Termogravimetrična analiza

THF - Tetrahidrofuran

F - Funkcionaliziran

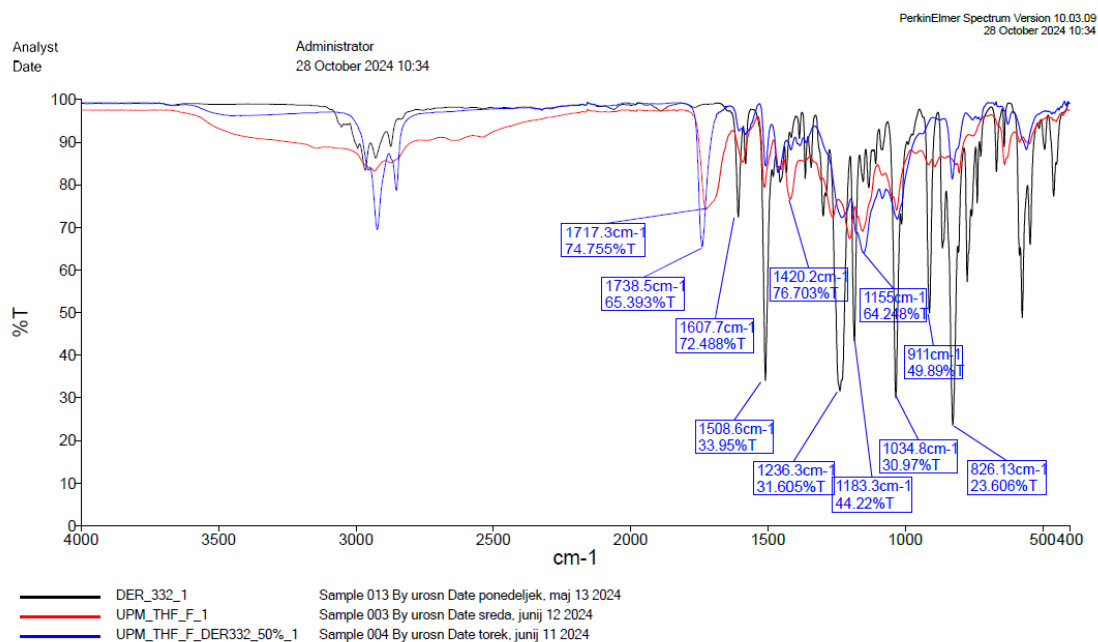
NoF - Nefunkcionaliziran

UPM - Lignin UPM – Biopiva™ 100

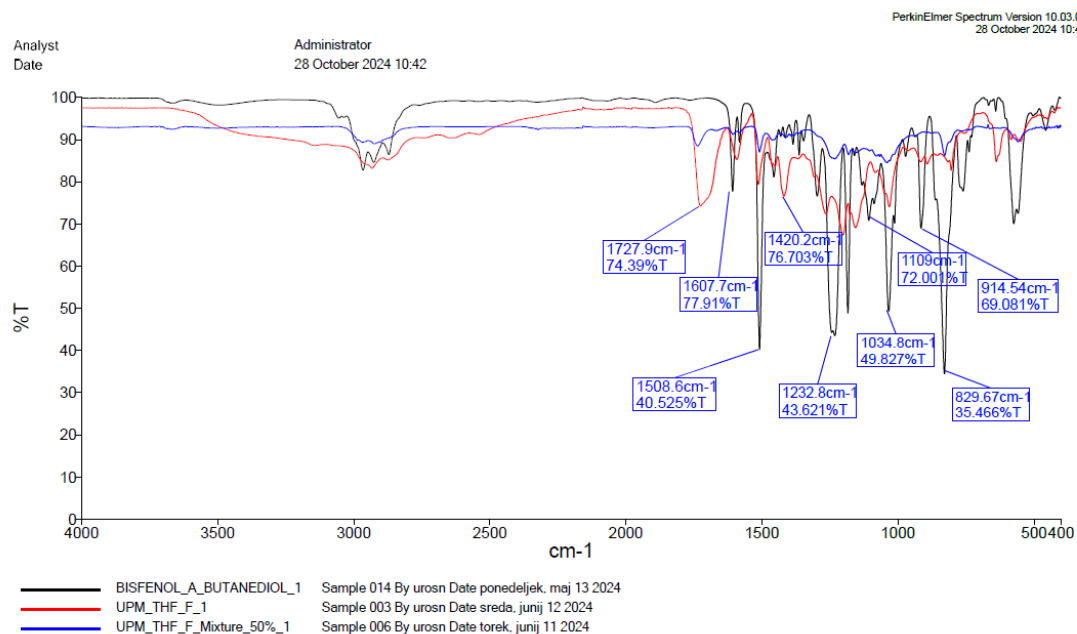
Sigma - Lignin Sigma – Aldrich

PRILOGE

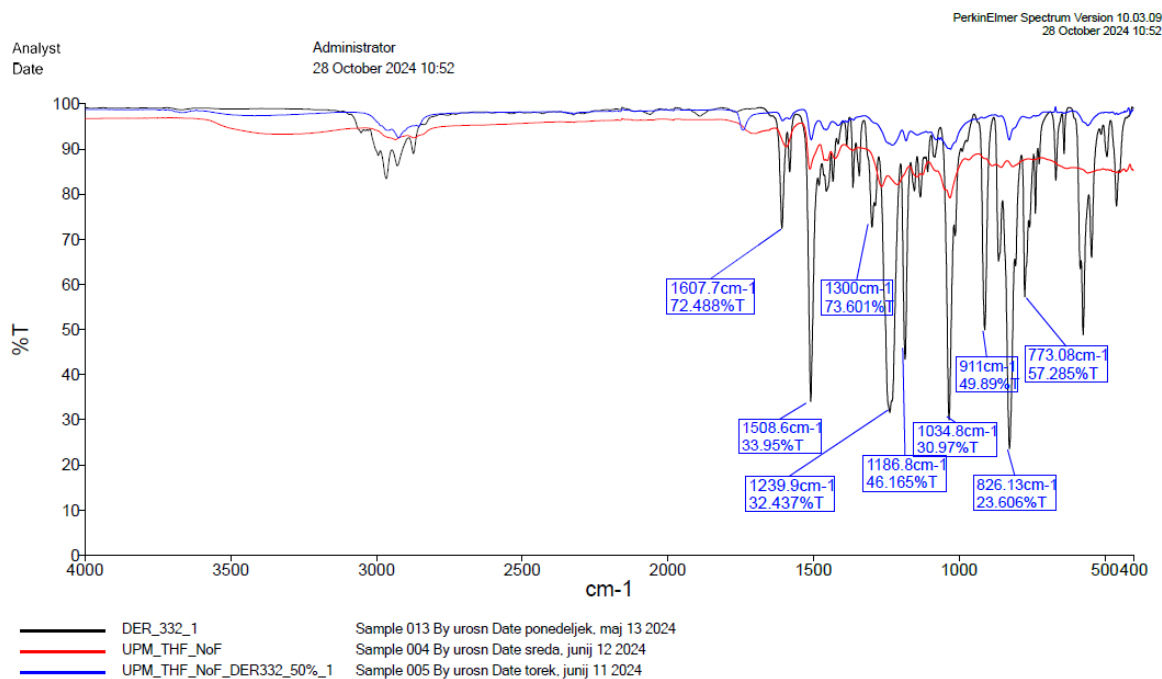
Priloga 1: Grafi FTIR



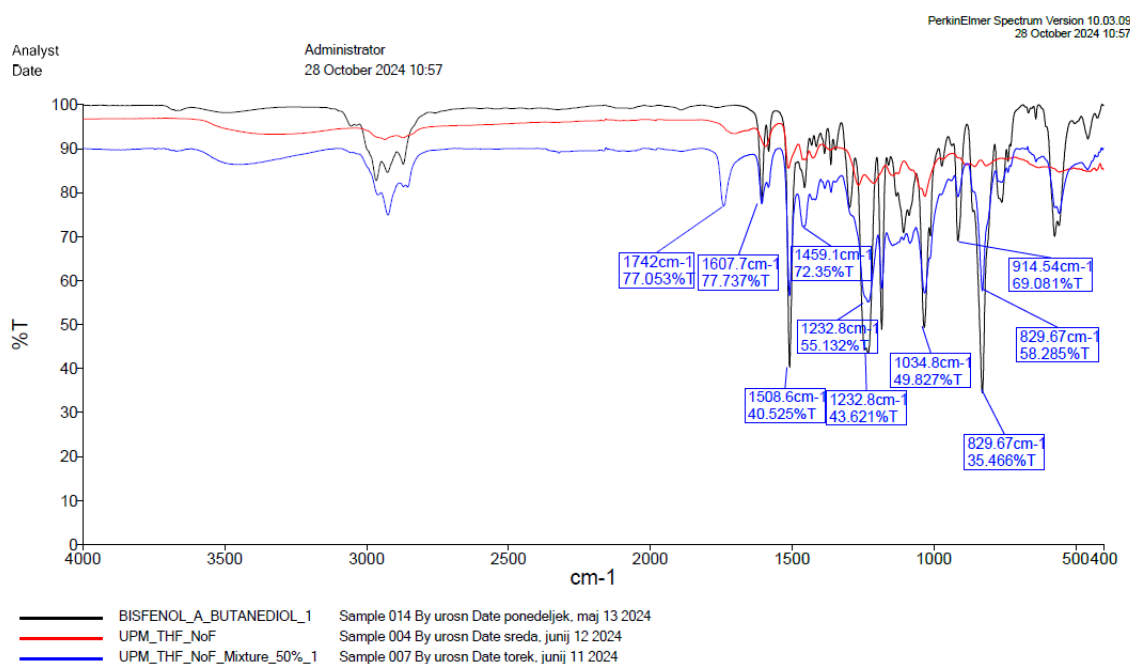
Slika 19: FTIR spekter funkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332 v razmerju 1:1



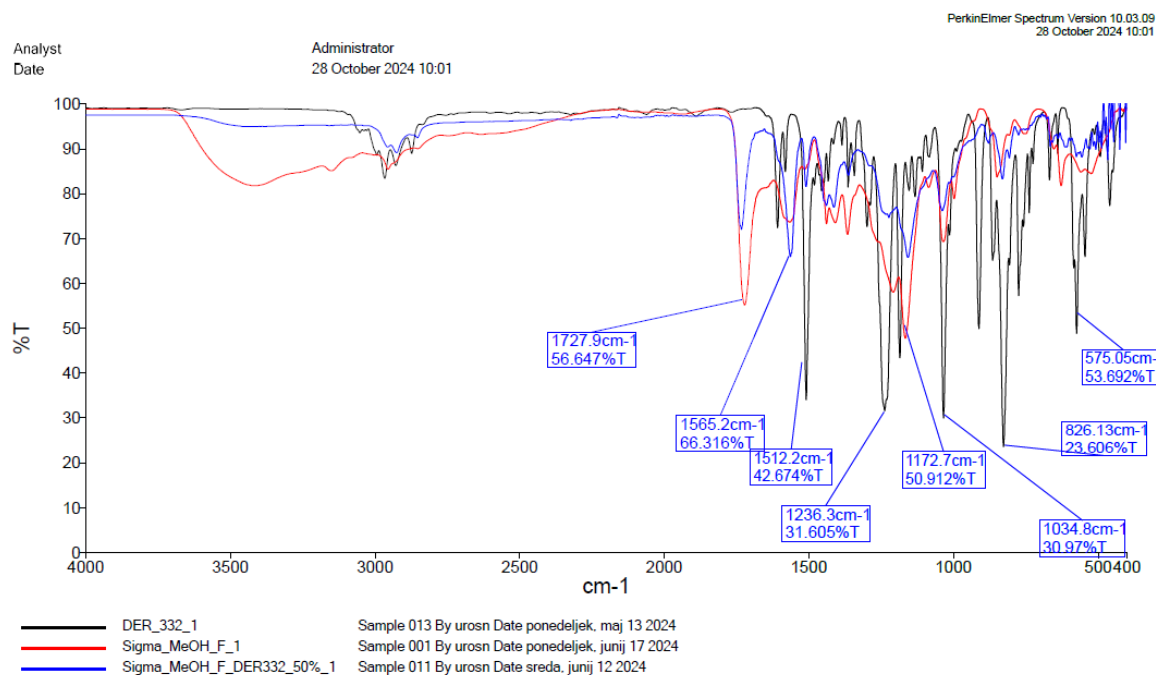
Slika 20: FTIR spekter funkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 v razmerju 1:1



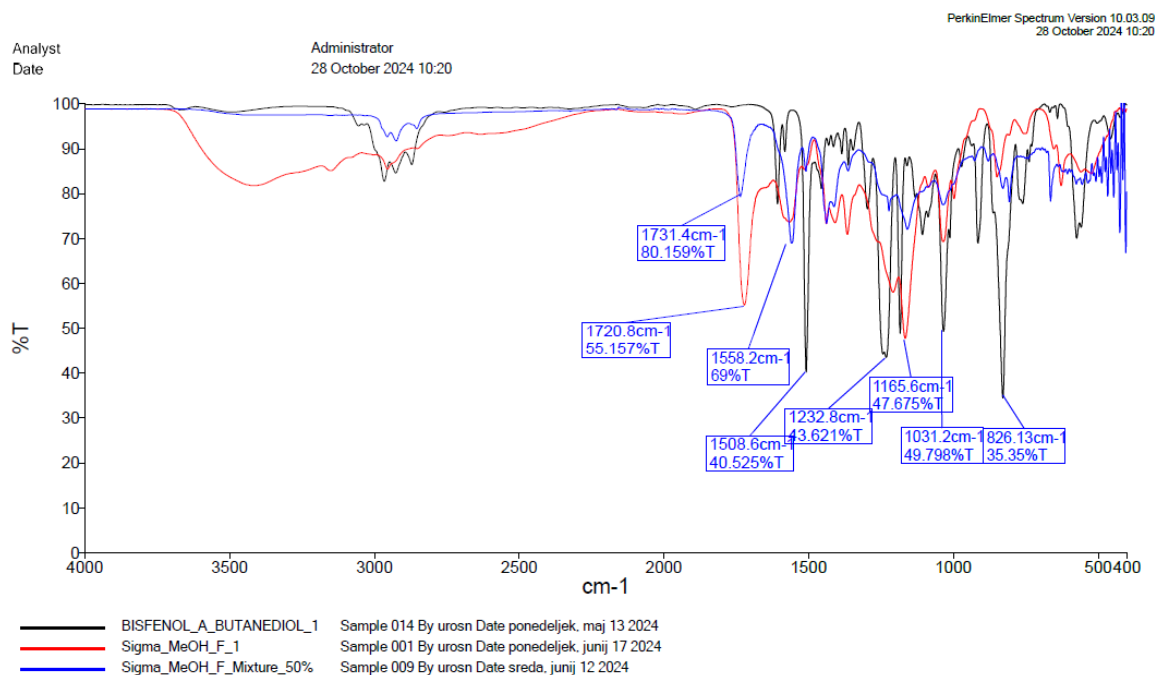
Slika 21: FTIR spekter nefunkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332 v razmerju 1:1



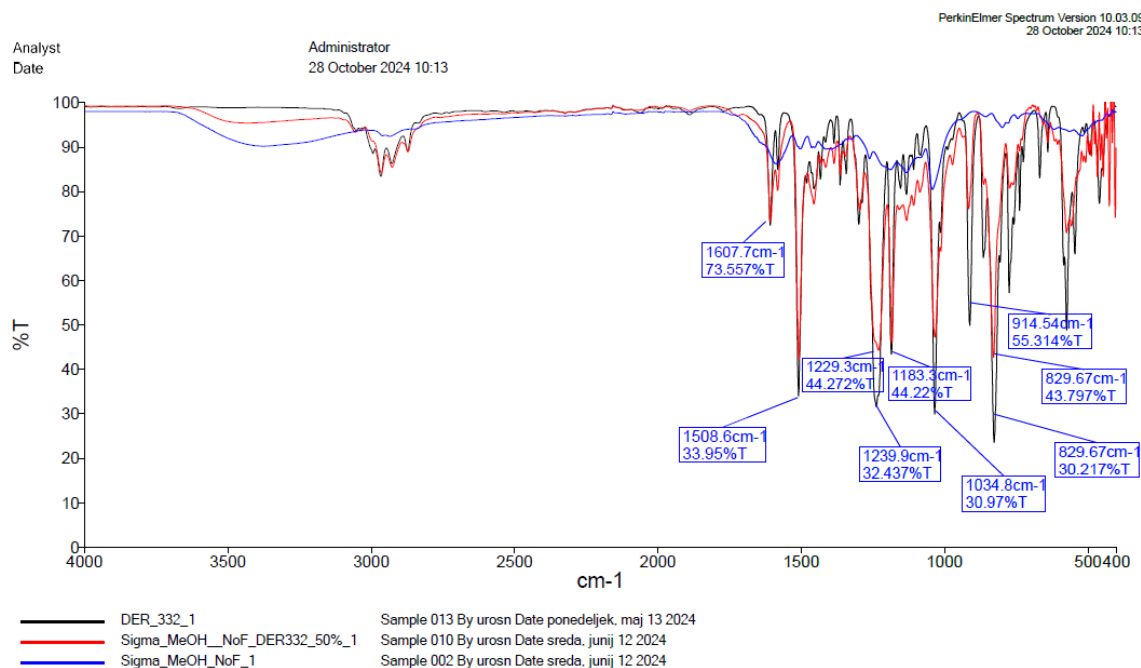
Slika 22: FTIR spekter nefunkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 v razmerju 1:1



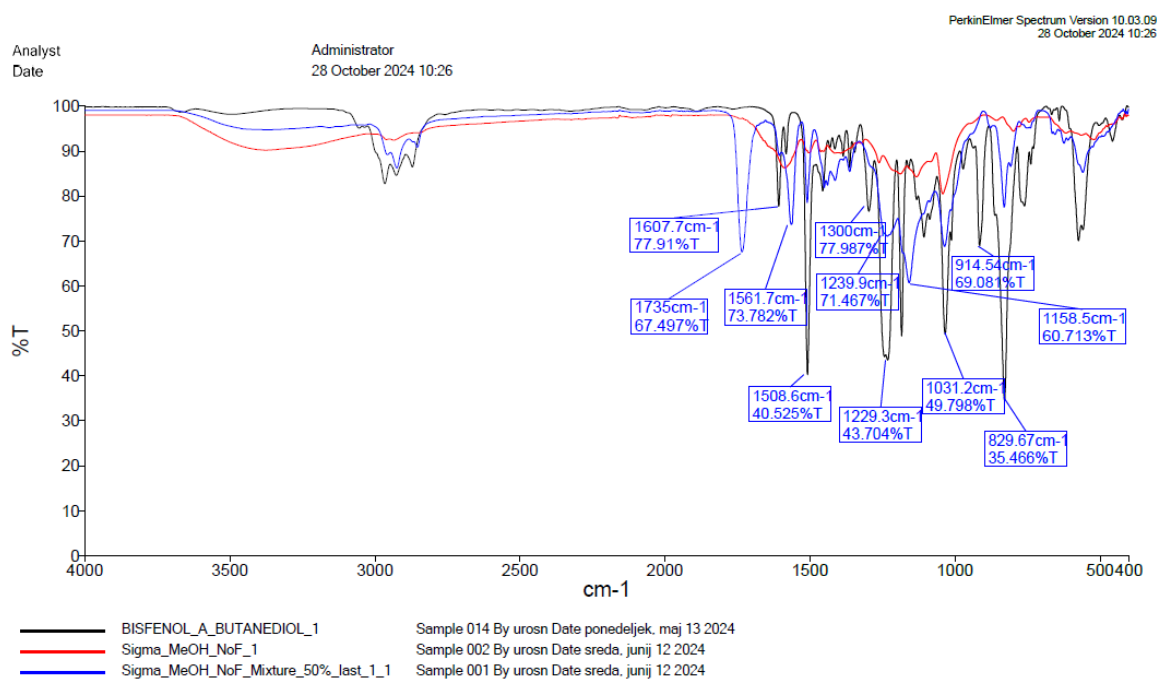
Slika 23: FTIR spekter funkcionaliziranega lignina Sigma v MeOH z epoksidom D.E.R 332 v razmerju 1:1



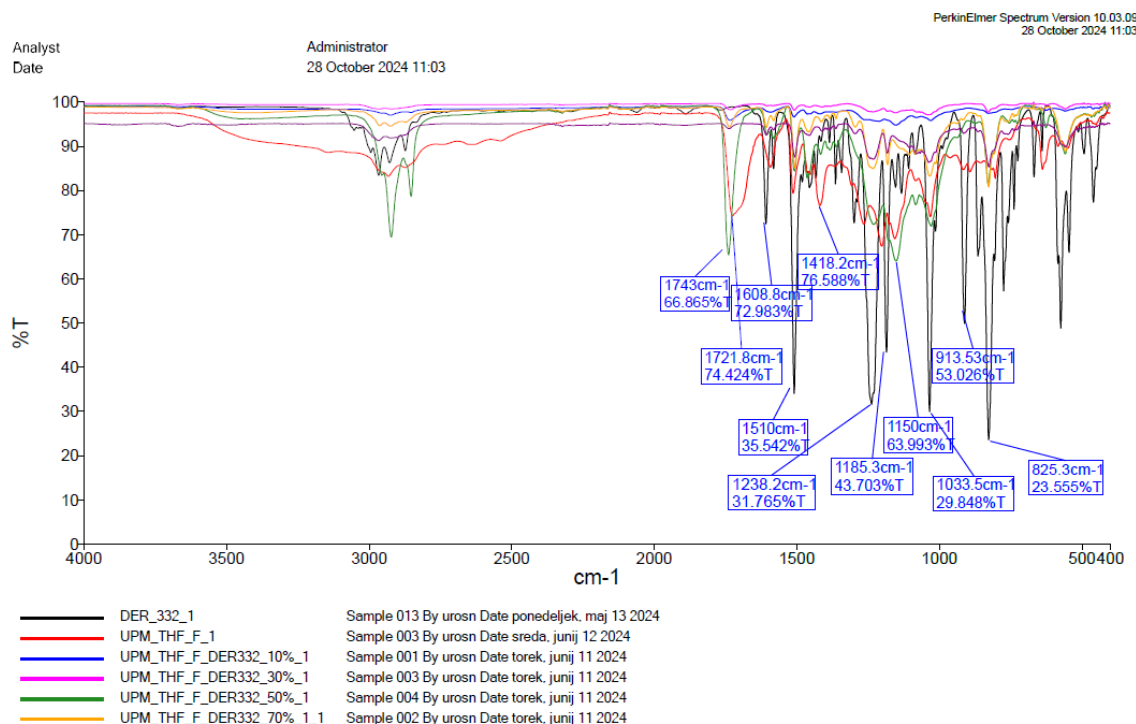
Slika 24: FTIR spekter funkcionaliziranega lignina SIGMA v MeOH z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 v razmerju 1:1



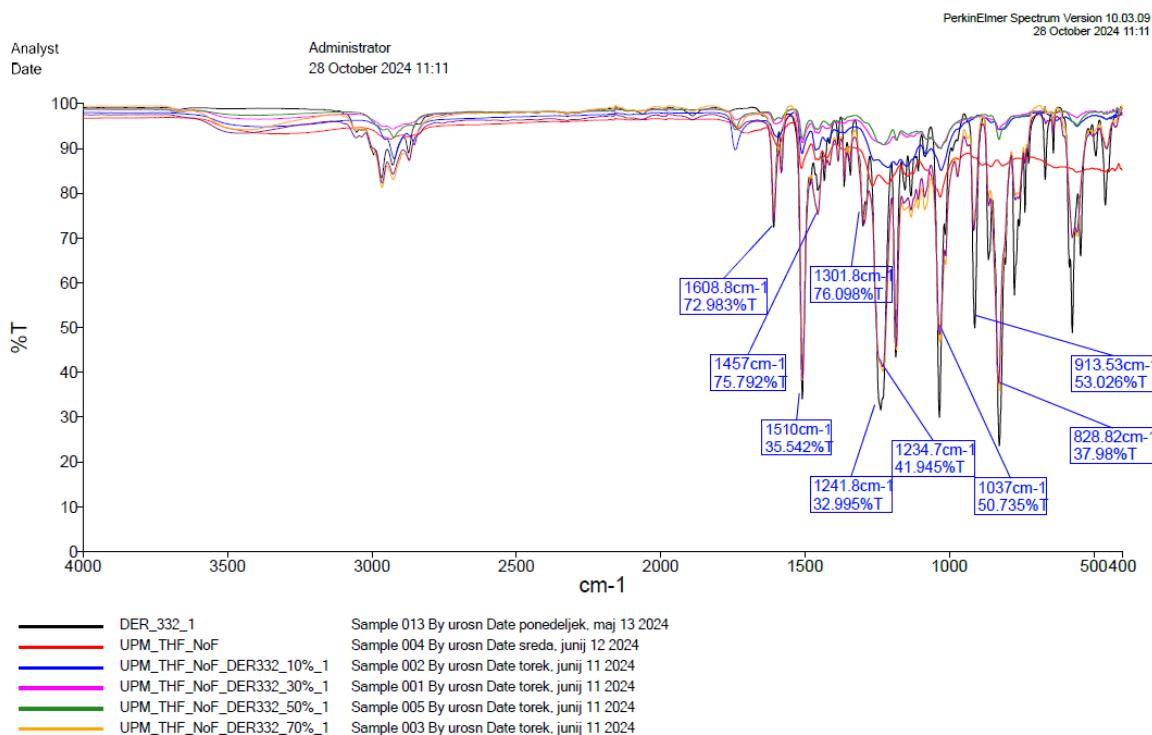
Slika 25: FTIR spekter nefunkcionaliziranega lignina Sigma v MeOH z epoksidom D.E.R 332 v razmerju 1:1



Slika 26: FTIR spekter nefunkcionaliziranega lignina SIGMA v MeOH z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564 v razmerju 1:1

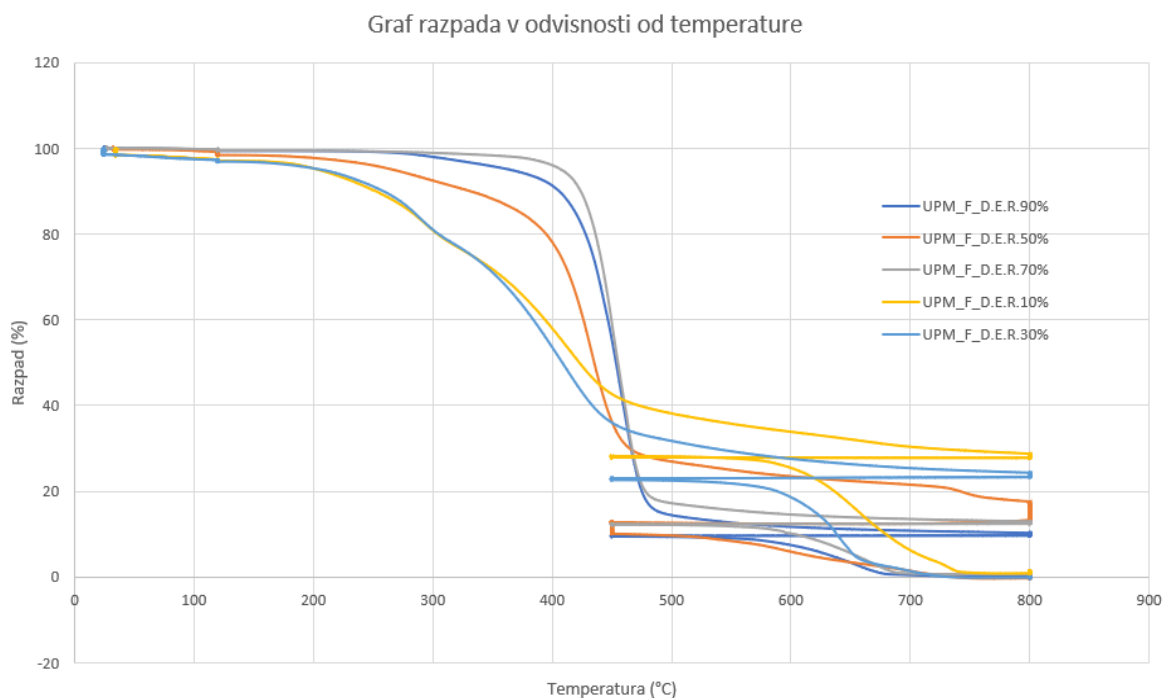


Slika 27: Variacije FTIR spektrov funkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332

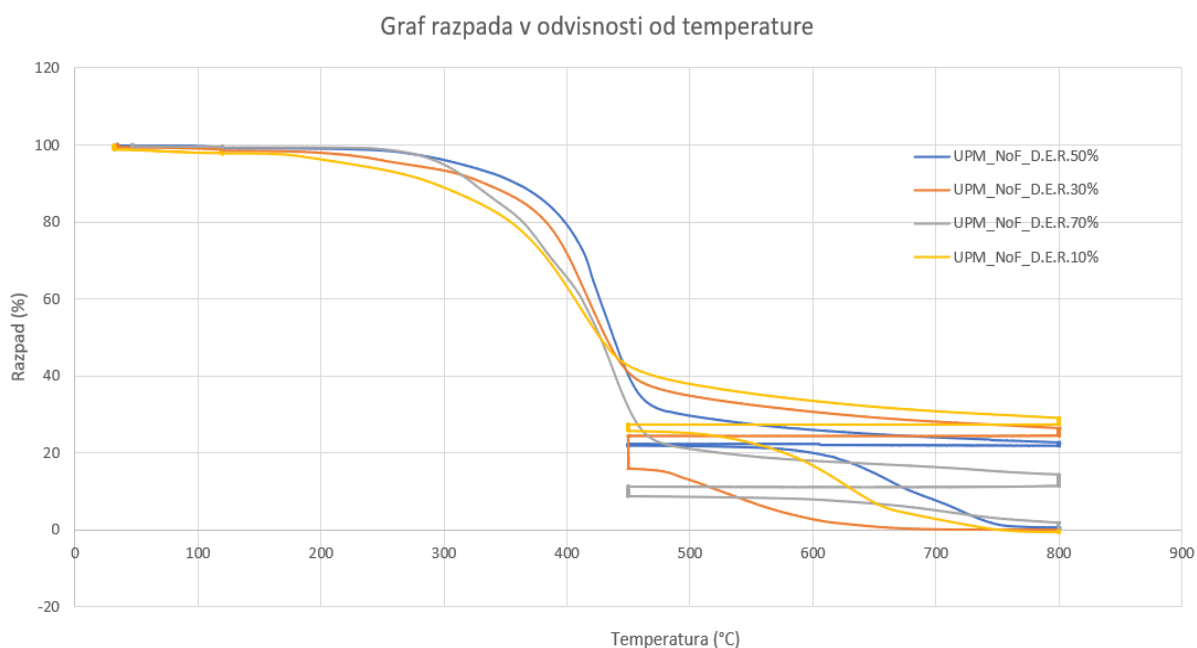


Slika 28: Variacije FTIR spektrov nefunkcionaliziranega lignina UPM v THF z epoksidom D.E.R 332

Priloga 2: Grafi TGA

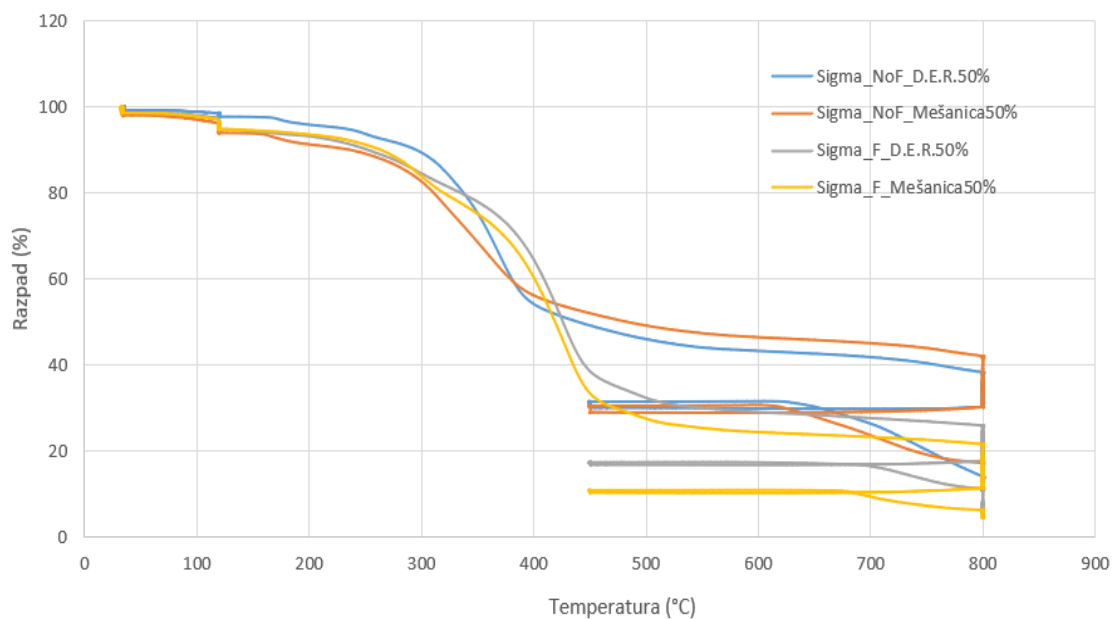


Slika 29: Graf termogravimetrične analize vzorcev funkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 v različnih procentualnih razmerjih



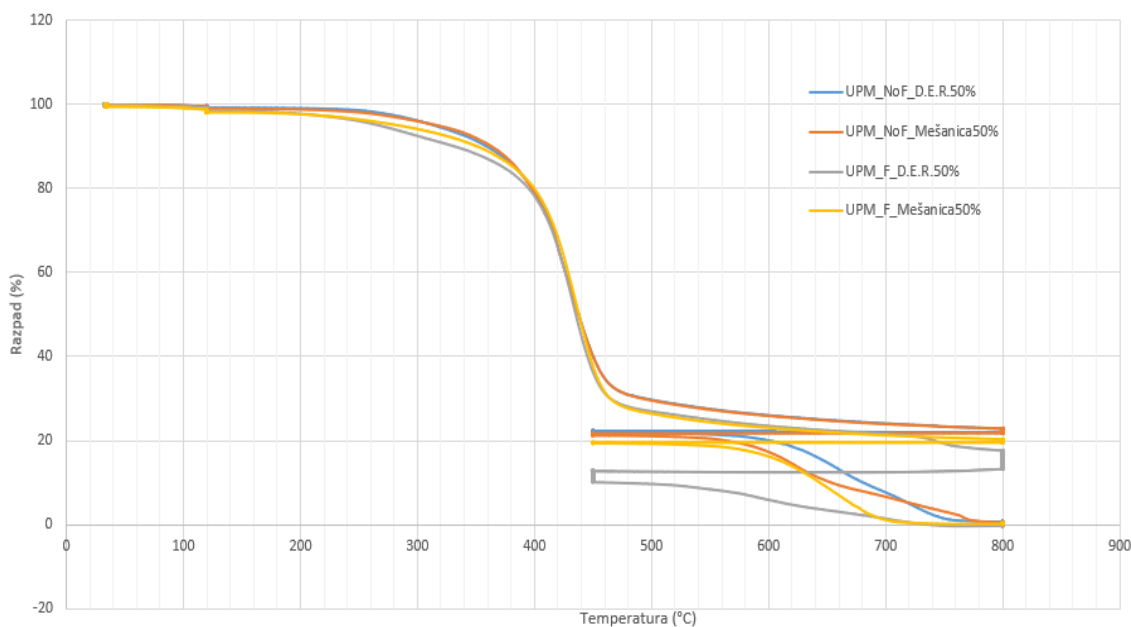
Slika 30: Graf termogravimetrične analize vzorcev nefunkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 v različnih procentualnih razmerjih

Graf razpada v odvisnosti od temperature



Slika 31: Graf termogravimetrične analize vzorcev funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina Sigma, raztopljenega v MeOH z epoksidom D.E.R 332 in z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564

Graf razpada v odvisnosti od temperature



Slika 32: Graf termogravimetrične analize vzorcev funkcionaliziranega in nefunkcionaliziranega lignina UPM, raztopljenega v THF z epoksidom D.E.R 332 in z epoksidom MIX – ARALDITE® LY 564