

Mogućnost izrade i svojstva drvnog biokompozitnog materijala na bazi celuloznog acetata i karboksimetilirane celuloze

Šporčić, Klaudija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:445654>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-30**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



**FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**MOGUĆNOST IZRADE I SVOJSTVA DRVNOG BOKOMPOZITNOG
MATERIJALA NA BAZI CELULOZNOG ACETATA I
KARBOKSIMETILIRANE CELULOZE**

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Tehnologija ploča od usitnjenog drva

Ispitno povjerenstvo: 1. doc. dr. sc. Nikola Španić

2. prof.dr.sc. Vladimir Jambrekić

3. izv. prof. dr. sc. Alan Antonović

Student: Klaudija Šporčić

JMBAG: 0068227307

Broj indeksa: 1108/19

Datum odobrenja teme: 04.05.2021.


Datum predaje rada: 18.06.2021.

Datum obrane rada: 09.07.2021.

Zagreb, srpanj 2021.

Dokumentacijska kartica

| | |
|---------------------|--|
| Naslov | Mogućnost izrade i svojstva drvnog biokompozitnog materijala na bazi celuloznog acetata i karboksimetilirane celuloze |
| Title | Possibility of production and properties of wood bio composite material based on cellulose acetate and carboxymethylated cellulose |
| Autor | Klaudija Šporčić |
| Adresa autora | Ive Senjanina 86, Otočac |
| Rad izrađen | Fakultet šumarstva i drvne tehnologije |
| Vrsta objave | Diplomski rad |
| Mentor | Doc. dr. sc. Nikola Španić |
| Izradu rada pomogao | - |
| Godina objave | 2021. |
| Obujam | 42 stranice, 35 slika, 4 tablice, 22 navoda literature |
| Ključne riječi | Bio matrica, biokompozitni materijali, celulozni acetat, karboksimetilirana celuloza, poroznost, DSC, FT-IR, UV-VIS spektrometrija |
| Key words | Bio matrix, biocomposite materials, cellulose acetate, carboxymethylated cellulose, porosity, DSC, FT-IR, UV-VIS spectrometry |
| Sažetak | <p>U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost izrade biokompozitnih materijala s matricom i punilom pripremljenima kemijskim putem iz drvnog brašna hrastovine. U radu je kemijskim putem izolirana celuloza koja je zatim acetilirana (matrica), odnosno proveden je postupak karboksimetilacije s ciljem pripreme karboksimetil-celuloze (punila). Analitičkim metodama (FT-IR, DSC, UV-Vis, optička mikroskopija) provedena je djelomična karakterizacija materijala izrađenih uz varijabilni dodatak punila (5-20%). Rezultati ispitivanja svojstava materijala potvrdili su mogućnost izrade biokompozitnih materijala s matricom i punilom iz iste sirovine, zadovoljavajućih optička i toplinska svojstva. Rezultati uz to ukazuju i na značaj prisustva vode u strukturi materijala na formaciju pora i prozirnost dobivenih kompozita, kao i na njen značaj na specifične temperature procesa, s naglaskom na temperaturu staklastog prijelaza.</p> |

| | | |
|---|---|----------------------|
|  | IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI | OB FŠDT 05 07 |
| | | Revizija: 2 |
| | | Datum: 29.04.2021. |

„Izjavljujem da je moj diplomski rad izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristila drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

U Zagrebu, 09.07.2021. godine

vlastoručni potpis

Klaudija Šporčić

Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za tehnologije materijala drvnotehnološkog odsjeka Fakulteta šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom mentora doc. dr. sc. Nikola Španić i predan na ocjenu u akademskoj godini 2020./2021.

PREDGOVOR

Ovim putem se zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Nikoli Španiću na velikoj pomoći, nesebično prenesenom znanju te stručnim savjetima, strpljenju, trudu i vremenu koji je uložio pri izradi ovog diplomskoga rada. Također se želim zahvaliti svim ostalim profesorima na prenesenom znanju tijekom studiranja.

Hvala svim kolegama i prijateljima koje sam upoznala tijekom studiranja i koji su bili uz mene.

Najveća hvala mojim roditeljima, bratu i sestri koji su uvijek bili uz mene i davali mi podršku tijekom cijelog mog školovanja i omogućili mi ovaj uspjeh. Hvala Vam na bezuvjetnoj podršci, pomoći, strpljenju i povjerenju.

Klaudija Šporčić

SADRŽAJ

| | |
|---|------|
| DOKUMENTACIJSKA KARTICA | I |
| IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI..... | II |
| SADRŽAJ | III |
| POPIS SLIKA..... | VII |
| POPIS TABLICA..... | VIII |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. PREGLED LITERATURE | 1 |
| 2.1. Biokompozitni materijali..... | 1 |
| 2.1.1. Definicija biopolimernih materijala | 3 |
| 2.1.1. Svojstva i podjela potencijalnih biološki razgradivih polimera za proizvodnju bio matrica.. | 4 |
| 2.1.1.1. Biorazgradivi polimerni materijali na bazi škroba i celuloze | 5 |
| 2.1.1.2. Biorazgradivi polimeri na bazi soje i drugih agrosirovina | 6 |
| 2.1.1.3. Biorazgradivi poliesteri na bazi nafte..... | 8 |
| 2.2. Svojstva i podjela potencijalnih biološki nerazgradivih polimera za proizvodnju biomatrica na bazi drva..... | 8 |
| 2.3. Celulozni nitrat | 8 |
| 2.4. Celulozni acetat..... | 8 |
| 2.5. Acetilacija celuloze..... | 9 |
| 3. CILJEVI RADA..... | 11 |
| 4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA | 12 |
| 4.1. Povijest materijala | 12 |
| 4.2. Metode istraživanja | 13 |
| 4.2.1. Priprema uzoraka drva za analizu kemijskog sastava | 13 |
| 4.2.2. Određivanje sadržaja ekstraktivnih tvari..... | 14 |
| 4.2.3. Određivanje sadržaja celuloze | 16 |
| 4.2.4. Određivanje sadržaja lignina | 17 |
| 4.2.5. Priprema i pročišćavanje holoceluloze | 19 |
| 4.2.6. Acetilacija celuloze | 21 |
| 4.2.7. Karboksimetilacija celuloze | 23 |
| 4.2.8. Priprema matrice i kompozitnog materijala | 24 |
| 4.3. Eksperimentalne metode | 25 |
| 4.3.1. Infracrvena spektrometrija (FT-IR) | 25 |
| 4.3.2. UV-VIS spektrometrija | 26 |
| 4.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) | 27 |
| 4.3.4. Optička mikroskopija..... | 28 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.3.5. | Porozitet..... | 29 |
| 5. | REZULTATI | 30 |
| 5.1. | Kemijski sastav drva | 30 |
| 5.2. | Rezultati FT-IR analize..... | 30 |
| 5.3. | Optička svojstva matrice i biokompozita | 33 |
| 5.4. | Porozitet | 36 |
| 5.5. | Toplinska svojstva biokompozitnih materijala | 37 |
| 6. | RASPRAVA | 39 |
| 7. | ZAKLJUČAK | 40 |
| 8. | LITERATURA..... | 41 |

POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 1. Globalni kapaciteti proizvodnje bioplastike | 3 |
| Slika 2. Klasifikacija biorazgradivih polimera | 5 |
| Slika 3. Priprava celuloznog acetata | 9 |
| Slika 4. Reakcijska shema acetilacije anhidridom octene kiseline | 10 |
| Slika 5. Hrastove gredice raspiljene na višelisnoj kružnoj pili..... | 12 |
| Slika 6. Uzorci hrastovine i jasenovine | 13 |
| Slika 7. Drvno brašno nakon prosijavanja po frakcijama | 14 |
| Slika 8. Proces ekstrakcije u Soxhletovom uređaju | 15 |
| Slika 9. Tikvice sa ekstraktivnim tvarima | 15 |
| Slika 10. Aparatura za izolaciju celuloze | 16 |
| Slika 11. Potpuno izbjeljena celuloza | 17 |
| Slika 12. Prikaz uzoraka na početku te na kraju kuhanja | 18 |
| Slika 13. Uzorci nakon hlađenja..... | 19 |
| Slika 14. Primjer istaloženog lignina nakon hlađenja | 19 |
| Slika 15. Izolacija holoceluloze kloritnom metodom u tekućem mediju | 20 |
| Slika 16. Pročišćavanje holoceluloze tretmanom s KOH..... | 21 |
| Slika 17. Holoceluloza nakon sušenja i holoceluloza pri usitnjavanju | 21 |
| Slika 18. Faze procesa acetilacije celuloze | 22 |
| Slika 19. Filtracija i ispiranje produkata acetilacije | 22 |
| Slika 20. Sinteza i dobivena karboksimetilirane celuloza u obliku granula..... | 23 |
| Slika 21. Filtrirani uzorci neposredno prije sušenja i karboksimetilirana celuloza nakon sušenja..... | 24 |
| Slika 22. Priprema i izlivanje matrice (biokompozita) | 25 |
| Slika 23. Formirani filmovi matrice i biokompozita | 25 |
| Slika 24. Spektrofotometrijski uređaj Shimadzu tip 8400 S. | 26 |
| Slika 25. UV spektrofotometar Shimadzu UV-mini 1240. | 27 |
| Slika 26. DSC uređaj Perkin Elmer 6000..... | 28 |
| Slika 27. Istraživački mikroskop Zeiss Axio Zoom V16. | 29 |
| Slika 28. FT-IR vrpce celuloze i celuloznog acetata | 31 |
| Slika 29. FT-IR vrpce celuloze i karboksimetil-celuloze. | 32 |
| Slika 30. UV-VIS spektar matrice pripremljene iz celuloznog acetata..... | 33 |
| Slika 31. UV-VIS spektar biokompozita pripremljenog s 5% punila. | 33 |
| Slika 32. UV-VIS spektar biokompozita pripremljenog s 10% punila. | 34 |
| Slika 33. UV-VIS spektar biokompozita pripremljenog s 20% punila. | 34 |
| Slika 34. Mikroskopske snimke površine matrice i biokompozita | 35 |
| Slika 35. DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja bio kompozita izrađenog uz dodatak 5 % karboksimetil-celuloze | 37 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Rezultati frakcijske analize usitnjenog drva hrastovine | 14 |
| Tablica 2. Rezultati kemijskog sastava uzorka hrastovine | 30 |
| Tablica 3. Prikaz masa po fazama ispitivanja poroziteta..... | 36 |
| Tablica 4. Rezultati DSC analize biokompozita izrađenih iz CA i karboksimetil-celuloze (CMC) | 37 |

1. UVOD

Čovjek svojim aktivnostima utječe na stanje okoliša, odnosno utječe na čistoću zraka, vode, zemlje, na koncentraciju stakleničkih plinova koji utječu na klimatske promjene te na količinu otpada koji stvara. U razvijenim zemljama svijeta, onečišćenje uzrokovano sintetskim polimerima predstavlja sve veći problem, ali i opasnost za ljude i okoliš u kojem žive. Zbog toga se sve veći naglasak stavlja na razvoj biorazgradivih polimera, na razvoj same biorazgradnje te na promjenu strukture i svojstva polimera koji nalaze svakodnevnu primjenu. Prirodna vlakna predstavljaju ekološki prihvatljivu alternativu i novi trend u razvoju ekoloških materijala. Kombinacijom prirodnih punila i sintezom polimera iz biološke sirovine dobivaju biokompoziti. Biokompozitni materijali održivi su i ekološki prihvatljivi proizvodi na biobazi izvedeni iz obnovljivih izvora sa sposobnošću recikliranja (Mohanty i sur., 2002). Svrha biokompozita je smanjenje zagađenja okoliša kroz njihovu izradu, uporabu i recikliranje.

Razvoj materijala izrađenih od prirodnih vlakana u porastu je u diljem svijeta. Najveći izazov u radu s prirodnim vlaknima ojačanih polimernih kompozita njihovo je veliko odstupanje u svojstvima i karakteristikama. Takva su svojstva kompozita pod utjecajem niza varijabli, uključujući vrstu vlakna, uvjete okoline, postupak prerade i sl. Biokompozitni materijali mogu se izraditi i iz drva koje karakterizira visok stupanj raznovrsnosti i varijabilnosti svojstva te se dodatno izdvaja zbog vrlo složenog kemijskog sastava. Upravo ta činjenica čini drvo izvrsnom sirovinom za proizvodnju biokompozitnih materijala. Pravilnim izborom vrste drva ili metode kemijske modifikacije moguće je proizvesti kompozitne materijale vrlo precizno projektiranih svojstava (Španić, 2014). U drвноj industriji tijekom prerade drva, ali i tijekom obrade u šumi, nastaje drveni otpad „bez tehničke vrijednosti“, koji je pogodan za recikliranje. U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj dodatka karboksimetilirane celuloze kao punila matrica pripremljenih iz celuloznog acetata. Pritom su i acetat i karboksimetilirana celuloza pripremljeni iz iste otpadne sirovine. Točnije, iz ostatka hidrotermički obrađene hrastovine iz doradne pilane.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Biokompozitni materijali

Biokompoziti su materijali u suštini sastavljeni od dvije ili više komponenti od kojih je jedna biološkog podrijetla, a karakterizira ih jasno izražena granica faza. Proizvode se s ciljem poboljšanja postojećeg svojstva te dobivanja novog kako bi se postigla ciljana promjena svojstva, odnosno kako bi dobili svojstva identična kao kod drugog materijala. Biokompoziti su materijali u potpunosti izrađeni iz bio sirovina koje su lako obnovljive i koje su dostupne u velikim količinama. Takve materijale smatramo

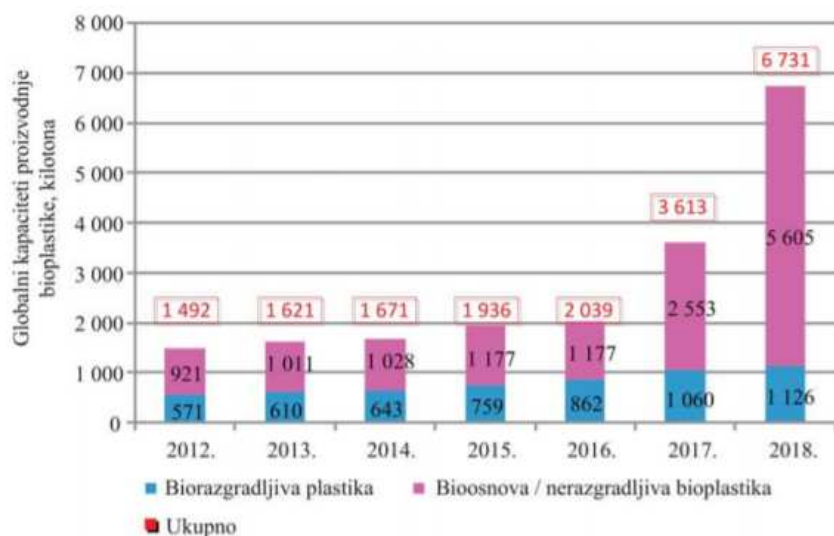
kompozitnim materijalima jer su po svojoj formi izrađeni poput klasičnog drvo-plastičnog kompozitnog materijala (WPC). Biokompozitni materijali napravljeni su najčešće kao kombinacija prirodnih vlakana i derivata nafte poput polipropilena (PP), poliestera (PE), epoksida, odnosno prirodne sirovine poput poli(laktidne) kiseline (PLA). Ipak, najčešće izvedbe biokompozitnog materijala sastoje se od matrice i punila na bio bazi u kombinaciji s dodacima na bazi produkata petrokemijske industrije.

Ako je matrica ili punilo prirodnoga podrijetla, riječ je o biokompozitima, a ako su i matrica i punilo prirodnog podrijetla, takav se materijal naziva zeleni kompozit (Ndazi, 2006). Kompozitni materijali koji su ojačani prirodnim punilima u zadnjih nekoliko godina postali su zanimljivi kao alternativa polimernim materijalima (John i Thomas, 2008). Najveći sirovinski udio u proizvodnji kompozita s prirodnim vlaknima zauzima drvo. Zato postoje dvije važne prednosti. Prva je prednost velika dostupnost drva, a druga je to što ga ima više od ostalih prirodnih sirovina koje dolaze u obzir za upotrebu u kompozitima. Drvo i drugi prirodni materijali kao punila kod plastomera privukli su pažnju svojom niskom cijenom i ekološkom prihvatljivošću. Prednosti prirodnih vlakana pred sintetskim su niska cijena, mala gustoća, prihvatljiva svojstva čvrstoće, jednostavnost razvlaknjivanja. Stoga se u slučaju ekološki prihvatljivih biokompozitnih materijala može govoriti o materijalima koji će biti djelomično rješenje mnogih globalnih ekoloških problema (Mohanty i sur., 2005).

Biokompoziti imaju niz prednosti. Naime oni se dobivaju iz obnovljivih izvora, što ih čini ekološki najpovoljnijim. Niske su gustoće, nisu abrazivni, te se lako oporabljaju zbog svoje biorazgradivosti. Dostupni su u velikim količinama te imaju dobro izražena akustična i izolacijska svojstva. Potreban je relativno mali utrošak energije za preradu, a pohvalna je i njihova relativno niska cijena. Naravno, kao svaki materijal, i biokompoziti imaju svoje nedostatke. Kao nedostatke može se navesti sljedeće: smanjena mehanička svojstva, temperaturna osjetljivost i osjetljivost na djelovanje mikroorganizama. Pad mehaničkih svojstava prisutan je zbog punila koja su najčešće higroskopi materijali i upijaju vodu, zbog čega dolazi do stvaranja pora u strukturi materijala. Toplinska osjetljivost prisutna je iz razloga što su određeni tipovi punila zbog svojih svojstva u temperaturnom rasponu od 90 do 200°C skloni degradaciji pa su temperatura obrade i izbor materijala matrice relativno ograničeni. Takvi su materijali i djelomično osjetljivi na pojavu truleži uslijed djelovanja mikroorganizama, gljivica, itd. Uz to, problem je ovih materijala i velika varijacija svojstava punila, gdje svojstva variraju među biljnim vrstama, ali i unutar iste biljke. Još jedan od nedostataka jest činjenica da sadnja biljaka za izradu punila smanjuje prostor zemljišta za sadnju prehrambenih sorti koji služe za ljudsku prehranu.

Očekivani i ostvareni globalni kapacitet proizvodnje bioplastike porastao je za 400% od periodu od 2012 do 2017. godine uz znatnu promjenu sastava proizvodnje bioplastike. Točnije, od 53% s biosnovom/nerazgradivom bioplastikom u 2015. godini do 80% do 2017. godine (sl. 1). Vodeći bioplastični materijal je poli(etilen-tereftalat) (PET) na djelomičnoj biosnovi koji čini oko 39% globalnih proizvodnih

kapaciteta bioplastike. Impresivnu stopu rasta pokazuje i biorazgradiva plastika koja uključuje polilaktid (PLA), mješavine škroba i biorazgradive poliestere (Pilipović, 2015).



Slika 1. Globalni kapaciteti proizvodnje bioplastike (Izvor: Pilipović, 2015)

2.1.1. Definicija biopolimernih materijala

Biorazgradivi polimeri smatraju se najprihvatljivijim ekološkim materijalom. Takvi biorazgradivi polimeri ili biopolimeri definiraju jednu široku skupinu polimera koji su izgrađeni tako da se mogu jednostavno razgraditi pod djelovanjem živih mikroorganizama te time ponuditi alternativu tradicionalnim nerazgradivim polimerima za koje je recikliranje neekonomično te nepraktično. Tu dolazimo do velikog interesa javnosti za biorazgradivim materijalima jer se pomoću njih smanjuje rastući problem volumena otpada, raste odgovornost za ekološkim odgovarajućim resursima te se smanjuje količina ugljičnog dioksida koji se ispušta u atmosferu, a samim time povećava se i korištenje agrosirovina s kojima dobivamo novi materijal. Biorazgradivi polimerni materijali kao takvi nude idealno rješenje za probleme recikliranja otpadnih polimernih materijala koji su produkt petrokemijske industrije. Nove tehnologije koje su razvile velike tvrtke kao što su *Bayer*, *DuPont* i *Dow Cargill* oživile su interes za biorazgradivi polimer. Glavni poticaj za znanstvenike je pronalazak primjene biorazgradivih materijala koja će omogućiti potrošnju znatnih količina takvih materijala kako bi to dovelo do smanjenja cijene i biorazgradivim polimerima omogućilo ekonomsku prednost na tržištu materijala na bio bazi. Najveći pokazatelj brzine širenja i primjene prirodnih polimera i smola je to što je na tržištu tijekom 2012. godine bilo oko 1,4 milijuna tona, a 2017. više od 6,2 milijuna tona prirodnih polimera (Tucman, 2020). Važno je napomenuti da biorazgradivi polimeri nisu isto što i biopolimeri. Naime biorazgradivi se polimeri dijele u dvije skupine: prirodni polimeri koji se dobivaju iz prirodnih izvora i sintetski polimeri koji se dobivaju iz nafte. To

znači da ako je polimer biorazgradiv, ne mora nužno biti i prirodan, dok je prirodni polimer uvijek biorazgradiv (Quarshie i Carruthers, 2014).

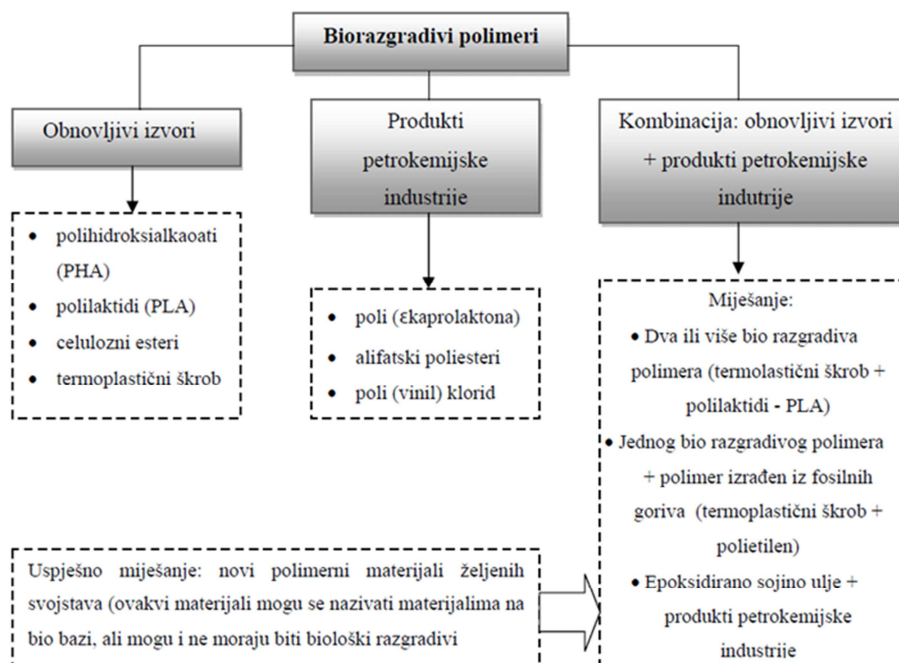
2.1.1. Svojstva i podjela potencijalnih biološki razgradivih polimera za proizvodnju bio matrica

Pojam bio matrica relativno je širok i podrazumijeva polimerni dio strukture biokompozitnih materijala, najčešće izrađen iz jednog do tri najvažnija polisaharida (celuloze, škroba i hitina), koji predstavljaju prvu skupinu biopolimera. Drugu skupinu čine poliesteri dobiveni fermentacijom bio mase, poput primjerice polihidroksialkanoata (PHA) dok su u trećoj skupini polimeri sintetizirani iz monomera dobivenih iz biomase poput poli(laktidne) kiseline (PLA). Četvrtu skupinu čine poliesteri u potpunosti sintetizirani primjenom petrokemijskih postupaka, poput poli(ε-kaprolaktona) (PLC) ili alifatskih i sromatskih poliestera (Španić, 2014).

U odnosu na ostale kompozite, u proizvodnji biokompozita postoje neka ograničenja. Prvo ograničenje odnosi se na niže temperature tijekom prerade. Granična temperatura razgradnje prirodnih vlakana kreće se oko 200 °C, iako je moguće postići i više temperature, ali uz znatno kraće vrijeme. To je ujedno i ograničenje za moguće uporabive plastomere. Izbor je uglavnom sveden na polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), polietilen (PE) i polistiren (PS). Potrebno je naglasiti da ovi plastomeri čine približno 70% ukupne proizvodnje biokompozita, pa troše i značajne količine punila. Drugo ograničenje je upijanje vode prirodnih vlakana, odnosno njihova higroskopnost. Upijanje vode može uzrokovati bubrenje vlakana što uzrokuje slabu dimenzijsku stabilnost. Kad je vlakno omotano polimerom upijanje je vode najmanje. Nemoguće je potpuno ukloniti upijanje vode bez primjene skupe površinske zaštite kompozita, no moguće ga je smanjiti, primjerice, kemijskom promjenom hidroksilnih grupa prisutnih u vlaknu, što, naravno, povisuje cijenu. Dobro prijanjanje vlakna s matricom također smanjuje upijanje vode. Ova ograničenja treba uzeti u obzir prilikom odabira i primjene biokompozita (Maja Rujnić-Sokele i dr., 2004).

Važno je napomenuti da biorazgradivi polimeri nisu isto što i biopolimeri. Naime biorazgradivi se polimeri dijele u dvije skupine: prirodni polimeri koji se dobivaju iz prirodnih izvora i sintetski polimeri koji se dobivaju iz nafte. To znači da ako je polimer biorazgradiv, ne znači nužno da je i prirodan, dok je prirodni polimer uvijek biorazgradiv (Quarshie i Carruthers, 2014). Biorazgradnja biorazgradivih polimera definira se kao proces koji se odvija pod djelovanjem enzima ili kemijskom razgradnjom koji kroz određeno vremensko razdoblje imaju mogućnost razgradnje u ugljični dioksid, metan, anorganske spojeve ili biomase. Biopolimeri mogu se dobiti iz obnovljivih izvora te se tada nazivaju zeleni polimerni materijali, a mogu se sintetizirati i iz nafte. Miješanjem dvaju ili više biopolimera mogu se proizvesti potpuno novi biopolimerni materijali. Biorazgradivost polimernih materijala nije samo funkcije podrijetla, nego i kemijske strukture. Ograničenje izvedbe i visoka cijena

glavne su prepreke širokog korištenja biopolimernih materijala kao zamjene za tradicionalne biološki nerazgradive polimere. Izazov u razvoju biorazgradivih polimernih materijala leži i u činjenici da bi trebali biti stabilni za vrijeme skladištenja i uporabe, a trebali bi degradirati samo zbrinuti nakon vremena korištenja (Mohanty i sur., 2005).



Slika 2. Klasifikacija biorazgradivih polimera (Izvor: Mohanty i sur., 2005)

2.1.1.1. Biorazgradivi polimerni materijali na bazi škroba i celuloze

Sintezi biorazgradivih matrica prethodi modifikacija biopolimernih materijala. Najpoznatiji obnovljivi izvori sposobni za stvaranje biorazgradivih matrica su škrob i celuloza. U prirodnom obliku škrob i celuloza nisu plastične mase, ali se u njih pretvaraju različitim metodama ekstruzije i plastificiranja. U ekonomskom smislu škrob se može uspoređivati s polimernim produktima petrokemijske industrije. Škrob je svestran biopolimer s ogromnim potencijalom za upotrebu u prehrambenoj industriji i jedan od najjeftinijih biorazgradivih materijala dostupnih na tržištu. Granule škroba sastoje se iz dva α -D-glukopiranozna homopolimera, amilioze i amilopektina, na kojima se zasniva potencijal izrade polimernih materijala procesima otapanja i taljenja (Španić, 2014).

Biopolimeri na bazi škroba mogu se proizvesti od kukuruza, riže, pšenice, krumpira. Škrob može biti i termoplastičan u prisustvu određenih količina plastifikatora pod specifičnim ekstruzijskim uvjetima. Metoda izrade biopolimernih materijala na bazi škroba otapanjem podrazumijeva bubrenje čestica u tekućem mediju pri povišenoj temperaturi uslijed čega dolazi do formacije želatinozne smjese koja se metodom lijevanja lako oblikuje u željeni proizvod. Metoda taljenja

podrazumijeva uporabu plastifikatora i izradu proizvoda ekstruzijom. Bakteriološka razgradnja materijala izrađenih na bazi škroba je potpuna i zbog toga se koriste u izradi jednokratnih vrećica za kupovinu (Španić, 2014).

Škrob se kao sirovina za izradu bioplastike razvija dugi niz godina. Trenutno se koristi treća generacija materijala koji u svom sastavu imaju škrob. Kod svake sljedeće generacije udio se škroba u materijalu povećava, a time i ekološka podobnost materijala. U prvoj generaciji škrob se koristio kao punilo, dok se već u drugoj generaciji počeo koristiti kao većinska komponenta u materijalu u iznosu do 80%. Od njega su se tada uglavnom izrađivali ambalažni proizvodi. U obje spomenute generacije ambalažnih proizvoda nije bila moguća stopostotna razgradivost, ostale komponente materijala bile su sintetičke te su nakon razgradnje zaostale malene čestice u tlu. Zadnja, treća generacija ambalaže od škroba je 100% razgradiva, od nje se izrađuju vreće te se zamjenjuje polistiren i polietilen (Tokić i sur., 2011).

2.1.1.2. Biorazgradivi polimeri na bazi soje i drugih agrosirovina

1940-ih godina nastao je velik broj istraživanja o polimerima na bazi soje. U to je vrijeme upotreba proteina iz soje u proizvodnji biorazgradivih polimera u strukturi plastike dobila velik značaj, što je snizilo cijenu polimerima dobivenima iz nafte. Danas se još uvijek upotrebljava, ali sa željom postizanja veće biološke razgradivosti polimera. U usporedbi s polimerima iz zeina i glicina, sojin protein je i ekonomski konkurentniji.

Soja je bogata uljima i proteinima i sadrži približno 40% proteina i 40% ulja. Soin protein je reaktivan i često je vodotopiv, a približno 98% proteina u soji deponirano je u staničnom organelu. Odvajanje sojinog proteina najčešće se očituje u promjeni fizikalnog stanja, a ponekad dolazi i do kemijske reakcije. Proteini izdvojeni iz soje sastoje se od 38-42% čvrstih proteina, 16-20% triglicerida i oko 33% ugljikohidrata, a trigliceridi i ugljikohidratati su glavne komponente koje se koriste u proizvodnji biomatrica, uz prethodnu replikaciju navedenih komponenti. Replikacija komponenti ulja provodi se procesom direktne kationske kopolimerizacije stirena i divinil benzena gdje se pravilnim izborom reakcijskih uvjeta između 70 i 100% ulja kovalentno umrežava u polimernu strukturu. Na kraju životnog vijeka takvi se proizvodi sakupljaju i recikliraju, čime se smanjuje teret za okoliš. Ukoliko se pravilno razdvajaju, od sojinih proteina mogu se dobiti pjenasti proizvodi različitih gustoća i kao takvi mogu se koristiti kao izolacijski materijali s različitim toplinskim svojstvima. Biorazgradivost i nezapaljivost polimernih materijala iz sojinih proteina predstavljaju privlačna i jedinstvena svojstva. Zajedno s ekonomskom konkurentnosti, polimerni materijali iz sojinih izvora predstavljaju okolišu prihvatljivu i perspektivnu alternativu konvencionalnim polimerima (Šprajcar i sur., 2012).

Proteini iz kukuruza također se često koriste pri proizvodnji polimernih materijala. Proteini u strukturi kukuruza čine 9% mase u odnosu na suhu tvar. Sastoje se najvećim dijelom iz zeina koji je izrazito hidrofobnog karaktera i topiv samo u alkoholu, a na temelju njegove reaktivnosti i topivosti izrađuju se biomatrice. Osim zeina, proteini kukuruza sastoje se iz glutelina, albumina i globulina. Otopljeni zein najčešće se kombinira s izocijanatima i diizocijanatima, što rezultira stvaranjem vrlo čvrstih transparentnih vrsta biorazgradivih plastičnih matrica. Primjena proteina iz kukuruza kao osnove za proizvodnju polimernih materijala ograničena je zbog izrazito visoke cijene pročišćenog zeina koja, ovisno o kvaliteti i čistoći, iznosi 15–50 € (Španić, 2014).

Od ostalih agrosirovina koje se primjenjuju kao biomatrice kompozitnih materijala najznačajniji su polihidroksialkanoat (PHA) i poli(laktidna) kiselina (PLA). PHA i PLA dobivaju se sintezom iz kukuruza i drugih tipova žitarica, a PHA se može dobiti i sintezom iz otpadnog biljnog ulja i masti. U sastavu PHA može biti više od 150 monomera. PHA je linearni poliester proizveden bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata ili lipida. Mehanička svojstva i druge karakteristike PHA mijenjaju se s načinom kombinacije s drugim polimerima, a sinteza PHA ovisna je o vrsti izvora ugljika. Ovaj polimer danas se sve češće koristi kao materijal u tehničkoj primjeni zbog svoje strukture, odnosno čvrstoće. Da bi proizveli PHA, potrebno je mikroorganizme poput *Bacillus subtilis* staviti na hranjivu podlogu s visokim udjelom nutrijenata uz dodatak ugljikohidrata, mineralnih materijala, lipida i peptona. Nakon što bakterije dostignu stacionarnu fazu, dolazi do proizvodnje PHA, gdje oni čine do 80% bakterijske mase. PHA se najčešće proizvodi zbog nedostatka nutrijenata kao što su fosfor, dušik, kisik i sl. PHA se dobiva od masnih kiselina s tri do pet ugljikovih atoma te se može dobiti putem masnih kiselina, ali sa značajno dužim lancima jer sadrži od šest do četrnaest atoma ugljika. U odnosu na druge biorazgradive poliestere, PHA je visokokristaličan materijal te se zbog toga koristi za izradu ortopedskih pomagala, patela, ligamenata, proteza pa čak i štapova. PHA je biorazgradiv materijal koji je netopiv u vodi te je kao takav zanimljiv u proizvodnji, zbog čega se intenzivno radi na njegovim poboljšanjima radi njegove komercijalizacije (Askeland, 1989).

Poli(laktidna) kiselina biorazgradivi je termoplastični linearni poliester koji je po svojim svojstvima sličan polistirenu. PLA se javlja u dva stereoizomerska oblika, kao L- laktidna i D- laktidna kiselina. Posjeduju visoku temperaturu taljenja od približno 230 °C, a može se proizvesti biološkim i kemijskim putem. Biološkim putem dobiva se fermentacijom ugljikohidrata laktidnim bakterijama. Kemijskim putem dobiva se polimerizacijom. Kombinacija veoma pogodnih fizičkih svojstava kao što su transparentnost i biorazgradivost čini polilaktičku kiselinu pogodnom za upotrebu kao što je pakiranje hrane te za proizvodnju higijenskih proizvoda. Zasad je primjena PHA i PLA ograničena, a za potpunu komercijalizaciju ovih materijala potrebno je provesti dodatna istraživanja (Ristić i sur., 2012).

2.1.1.3. Biorazgradivi poliesteri na bazi nafte

Najznačajniji poliesteri na bazi nafte koji se koriste u proizvodnji biopolimernih materijala je poli (ϵ -kaprolakton) (PCL), a u manjoj količini i alifatski i aromatski kopoliesteri. PCL je zbog svoje biorazgradivosti, biokompatibilnosti i odgovarajućih mehaničkih svojstava vrlo često korišten u pripremi biokompozitnih materijala. Dobiva se postupkom polimerizacije otvorenih prstena iz ϵ -kaprolaktona u prisustvu metalnih alkaloida. PCL se najčešće koristi u medicinske svrhe u proizvodnji kapsula, implantata i raznih tipova uređaja koji su u direktnom doticaju s ljudskim organizmom. PCL se može kombinirati i s drugim tipovima biopolimernih materijala, poput hitina. Uporaba alifatskih i aromatskih kopoliestera u proizvodnji biološki razgradivih matrica nije u potpunosti potvrđena (Španić, 2014).

2.2. Svojstva i podjela potencijalnih biološki nerazgradivih polimera za proizvodnju biomatrica na bazi drva

Biološki nerazgradivim matricama smatraju se celulozni esteri organskih i anorganskih kiselina, od kojih su najzanimljiviji celulozni nitrat i celulozni acetat. Uporaba celuloznog acetata u sustavima biokompozitnih materijala izrazito je raširena pri čemu se celulozni acetat koristi za izradu matrica i dio smjese punila.

2.3. Celulozni nitrat

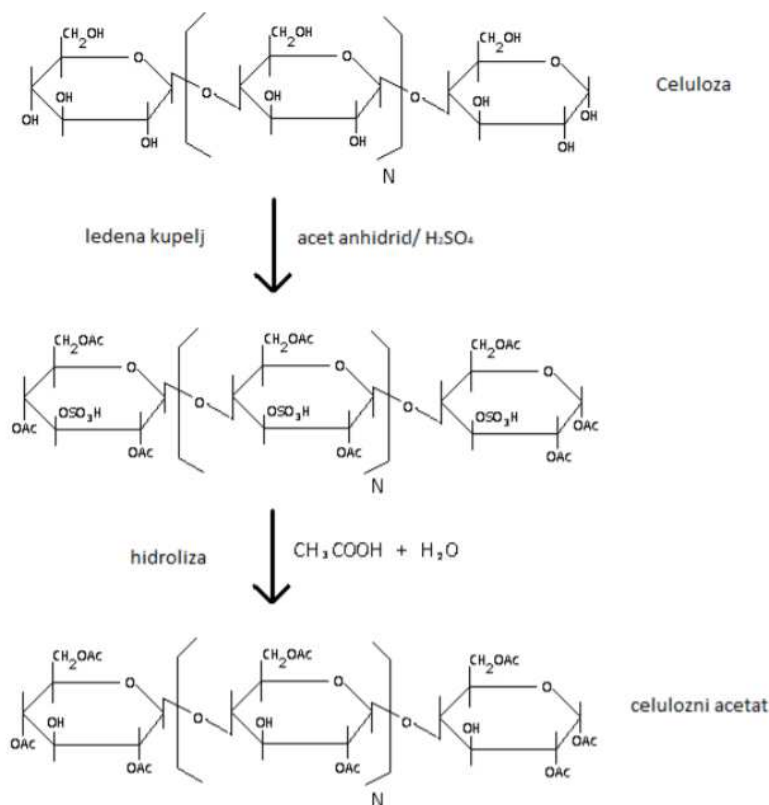
Celulozni je nitrat prvi komercijalni celulozni ester koji je sredinom 19. stoljeća upotrebljavan kao eksploziv, a zatim kao zavoj (Kolodin). Kasnije se film celuloznog nitrata (celuloid) koristio u filmskoj tehnici. Celulozni nitrat dobiva se, nakon izolacije lignina, iz celuloze nitriranjem smjesom dušične (HNO_3) i sulfatne kiseline (H_2SO_4) i vode. Tip kiseline u smjesi ovisi o namjeni produkta. Stupanj nitriranja kontrolira se reakcijskim uvjetima i udjelom vode u kupelji za nitriranje (Andričić, 2009).

2.4. Celulozni acetat

Celulozni acetat (CA) je ester celuloze. Zbog izvrsne toplinske stabilnosti, kemijske otpornosti i biorazgradivosti, CA je najkorišteniji obnovljivi polimer. Celulozni acetat je većinom pripremljen od drvene pulpe kroz reakciju s octenom kiselinom i acetanhidridom u prisustvu sumporne kiseline radi formiranja celuloznog triacetata. Triacetat se zatim djelomično hidrolizira do željenog stupnja supstitucije (DS). Razvijeno je nekoliko drugih sintetičkih metoda za esterifikaciju polisaharida, uključujući upotrebu ionskih kapljevina te reakcije koje uključuju dialkylkarbodiimid, N,N- karbonildiimidazol, iminium kloride, transesterifikaciju i esterifikaciju otvaranja prstena. Još jedan nedavni razvoj je uporaba joda kao katalizatora za esterifikaciju celuloze i škroba u prisutnosti acetanhidrida (Cheng i sur., 2010) (sl.3).

Najčešći oblik celuloznog acetatnog vlakna ima acetatnu skupinu vezanu na približno 2-2,5 od svakog od tri hidroksida. Ovaj celulozni diacetat je poznat kao sekundarni acetat ili jednostavno kao „acetat“. Topljivost celuloznog acetata ovisi, između ostalog, o stupnju supstitucije (DS). CA sa stupnjem supstitucije od 2 do 2,5 topljiv je u acetonu, dioksanu i metil acetatu; viši acetilirani oblici topljivi su u diklormetanu. Octena kiselina je općenito dobro otapalo za celulozne acetate sa stupnjem supstitucije većim od 0,8 (Fischer i sur., 2008).

S obzirom na to da je globalna proizvodnja CA za materijale u 2008. godini bila viša od 800.000 tona, važno je razumjeti utjecaj odbačenih proizvoda na bazi CA. Jačanje spoznaja o načinima razgradnje pomaže u ublažavanju njegovog utjecaja na okoliš. U početku se smatralo da CA nije biorazgradiv. Trenutno se, unutar znanstvene zajednice, CA općenito prepoznaje kao biorazgradivi polimer (Puls i sur., 2011).

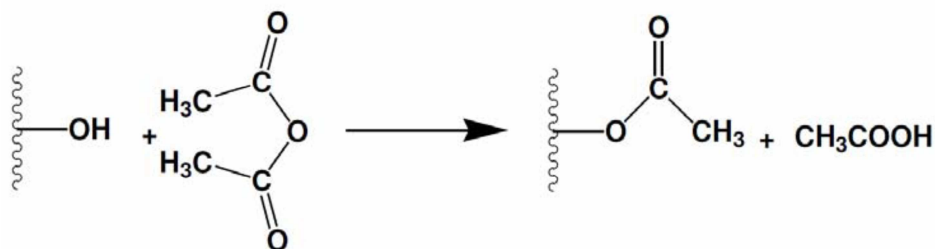


Slika 3. Priprema celuloznog acetata (en.wikipedia.org; pristupljeno 18.6.2021)

2.5. Acetilacija celuloze

Proces acetilacije koji se najčešće javlja u farmaceutskoj industriji, uvođenjem acetilnih skupina u strukturu određenih tvari, u ovom slučaju celuloze, postiže efekt promjene njenih svojstava. U acetiliranom je procesu primarni cilj zamjena bočnih OH

skupina celuloze acetilnim skupinama (CH_3CO). Medij koji se najčešće koristi za uvođenje acetilnih skupina je anhidrid octene kiseline (slika 4).



Slika 4. Reakcijska shema acetilacije anhidridom octene kiseline (Izvor: Španić, 2014)

Pozitivan efekt acetilacije drva uočljiv je kod njegovog povećanja biološke trajnosti, dok na razini celuloze uvjetuje stvaranje CA. Ovisno o reakcijskim uvjetima sadrži različite vrijednosti DS. Najpovoljniji iznos DS je 2,5 jer je u tom slučaju acetat topiv u komercijalnim otopinama, ima povoljne vrijednosti molekulske mase i dobra toplinska svojstva. Smanjenjem DS ispod 1,7 povećava se mogućnost biološke razgradnje i kristalnost polimera, a isto tako pada vrijednost molekulske mase, što CA čini povoljnim u sustavima površinskih premaza za drvo. Polimeri koji imaju DS manji od 1 u određenim su slučajevima topivi i u vodi.

Negativan efekt acetilacije je povećanje mase konačnog produkta koje je proporcionalno omjeru kemikalija u smjesi i raste s povećanjem udjela anhidrida octene kiseline, a uspješnost reakcije ovisi upravo o tom pokazatelju. Pritom povećanje mase ne smije biti rezultat zaostatka octene kiseline u strukturi acetata, već može nastati samo kao produkt provedene kemijske reakcije (Španić, 2014).

3. CILJEVI RADA

Osnovni cilj ovog rada izrada je i djelomična karakterizacija biokompozitnog materijala izrađenog iz celuloznog acetata kao polimerne matrice punjene s karboksimetiliranom celulozom. U radu će biti prikazane pojedine faze pripreme uzoraka drva, određivanja kemijskog sastava, kemijske promjene izolirane celuloze (acetilacija i karboksimetilacija) te faze pripreme biokompozita i njegove karakterizacije. Pritom su eksperimentalnim radom određena kemijska, toplinska, optička i fizikalna svojstva dobivenih biokompozita.

4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Povijest materijala

U ovom radu koriste se uzorci i početni podaci s prethodnog istraživanja završnog rada kolege M. Crnojevića (2019), na temu *Usporedno mjerenje sadržaja vode elektrootpornom metodom na poprečnom i radialnom presjeku istih uzoraka drva*.

Proces izrade uzorka započeo je raspiljivanjem trupaca hrasta (koji je ujedno i vrsta drva ovog diplomskog istraživanja) na tračnoj pili trupčari talijanskog proizvođača *Bongioanni* u primarnoj pilani jedne drvoprerađivačke industrije u Republici Hrvatskoj. Može se spomenuti da ova vrsta drva pripada skupini prstenasto poroznih listača. Nakon izrezivanja trupca na tračnoj pili trupčari, piljenice debljine 55 mm izložene su hidrotermičkoj obradi, odnosno u klasične komorne sušionice njemačkoga proizvođača *Mühlböck*.

Sušenje u sušionici hrastovih piljenica (uzoraka) trajalo je 90 dana, čime su dobivene piljenice osušene na 9-15% konačnog sadržaja vode. Nakon sušenja piljenice su raspiljene na višelisnoj križnoj pili talijanskog proizvođača *C.M.L. Engineering*, čime su dobivene gredice dimenzija poprečnog presjeka 73x53 mm (slika 5). Nakon toga gredice su pobrušene na brusilici češkog proizvođača *Houfek Inc.*, koristeći brusni papir granulacije P80. Nakon što su gredice pobrušene, iz njih su poprečnim rezom na poteznoj kružnoj pili *Metabo* ispiljeni ispitni uzorci (slika 6).



Slika 5. Hrastove gredice raspiljene na višelisnoj kružnoj pili (Izvor: Crnojević, 2019)

Kao osnovni materijal u ovom radu izuzeto je sedam hrastovih uzoraka dimenzija: duljina 70 mm, širina 70 mm, debljina 50 mm. Uz prethodno navedeno tretiranje materijala, ovi su uzorci vrlo zanimljiva sirovina za istraživanje na području biokompozitnog materijala. U nastavku su prikazani uzorci hrastovine i jasenovine sa

samog početka njihovog istraživanja, a u daljnjem istraživanju kao uzorci ovoga rada koriste se samo uzorci hrastovine.



Slika 6. Uzorci hrastovine i jasenovine (Izvor: Crnojević, 2019)

4.2. Metode istraživanja

4.2.1. Priprema uzoraka drva za analizu kemijskog sastava

Kao što je prethodno navedeno, uzorci su prošli početni dio tehnoloških faza obrade te su svedeni na konačni sadržaj vode od 9-15%. Uzorci označeni sa H-3, H-15, H-18, H-14, H-16 predstavljaju uzorke hrastovih blistača. Uzorci HB-12 i HB-16 predstavljaju oznaku za hrastove bočnice. Prije samog usitnjavanja i mljevenja na frakcije za postizanje drvnog brašna, uzorcima smo prethodno odredili masu.

Nakon odabira prikladnih uzoraka i određivanja polazne mase uzoraka cjelovitog drva (1158 g), usitnjavanje je izvršeno primjenom laboratorijskog reznog mlina proizvođača *Retsch*, tip SM 300, opremljenim trapeznim sitom otvora oko 1 mm. Nakon mljevenja svakog uzorka zasebno, neposredno prije prosijavanja na frakcije, nasumičnim su izborom izabrana tri uzorka za daljnje istraživanje ovog eksperimenta. Riječ je o uzorcima označenim sa H-14, HB-12 te H-18. Tako pripremljeno drveno brašno (iverje) prosijano je s ciljem izdvajanja veličine čestica koje su prikladne za daljnju kemijsku analizu. Za prosijavanje je korišten laboratorijski elektromagnetski uređaj (tresilica sita) proizvođača *Cisa*, model RP. 08. Vrijeme prosijavanja po uzorku iznosilo je 10 min, pri čemu su uzorci prosijani kroz sita različitih veličina oka standardiziranih prema ISO – 3310.1 standardu. U tablici 1. mogu se vidjeti podaci o veličini sita, početnoj masi iverja te postotak drvnog brašna (iverja) po frakcijama i konačni postotak nakon prosijavanja, gdje smo utvrdili koliko se drvnog brašna izgubilo tijekom prosijavanja u prašini. Pritom frakcija R1 označava najkrupnije čestice (<1 mm), a ona R6 najsitnije čestice (>0,125 mm).

Tablica 1. Rezultati frakcijske analize usitnjenog drva hrastovine

| Uzorak | Masa iverja (g) | Frakcije (mm) | Mase nakon prosijavanja (g) | % | |
|--------|-----------------|----------------|-----------------------------|-------|-------|
| H-14 | 105,00 g | > 1 mm | 1,95 g | 1,86 | |
| | | 0,71-1 mm | 38,14 g | 36,32 | |
| | | 0,5-0,71 mm | 28,81 g | 27,44 | |
| | | 0,355-0,5 mm | 12,40 g | 11,81 | |
| | | 0,125-0,355 mm | 15,93 g | 15,17 | |
| | | < 0,125 mm | 6,99 g | 6,66 | 99,26 |
| HB-12 | 106,39 g | > 1 mm | 1,78 g | 1,67 | |
| | | 0,71-1 mm | 33,73 g | 31,7 | |
| | | 0,5-0,71 mm | 36,30 g | 34,12 | |
| | | 0,355-0,5 mm | 12,48 g | 11,73 | |
| | | 0,125-0,355 mm | 14,93 g | 14,03 | |
| | | < 0,125 mm | 6,28 g | 5,9 | 99,15 |
| H-18 | 105,04 g | > 1 mm | 1,71 g | 1,63 | |
| | | 0,71-1 mm | 29,74 g | 28,31 | |
| | | 0,5-0,71 mm | 32,82 g | 31,24 | |
| | | 0,355-0,5 mm | 16,26 g | 15,48 | |
| | | 0,125-0,355 mm | 16,74 g | 15,94 | |
| | | < 0,125 mm | 6,96 g | 6,63 | 99,23 |

Nakon prosijavanja iverja kroz frakcije i dobivanja drvnog brašna, kao veličinu prikladnih čestica za danju kemijsku analizu, uzete su čestice zaostale na sitima otvora oka 0,71 mm i 0,5 mm. Na slici 7. prikazano je hrastovo drvo brašno po frakcijama.



Slika 7. Drvno brašno nakon prosijavanja po frakcijama

4.2.2. Određivanje sadržaja ekstraktivnih tvari

Ekstrakcijom se procesom difuzije određenog otapala nastoji izjednačiti koncentracija u otapalu i tvari koja se ekstrahira, kako bi produkt ekstrakcije prešao u otapalo. Izolacija te određivanje sadržaja ekstraktivnih tvari izvršena je sukladno s

TAPPI-jevom ispitnom metodom T 204 cm-97 Topive ekstraktivne tvari iz drva i pulpe.

Sadržaj ekstraktivnih tvari određen je ekstrakcijom uzoraka hrastovine, metodom kruto-tekuće, primjenom smjese toluena i etanola (2:1, volumno) kao prikladnog otapala.

Nakon odabrane kemijske smjese otopine, te uzete prikladne frakcije drvnog brašna, za ekstrakciju je korišten *Soxhlet* in-line uređaj sa 6 mjesta. Navedeno otapalo koristilo se u volumnom omjeru 2:1 sa zagrijavanjem na 130 °C. Proces ekstrakcije trajao je 8h po svakom punjenju ekstraktora. Provedene su dvije ekstrakcije.



Slika 8. Proces ekstrakcije u Soxhletovom uređaju

U inicijalnoj fazi određivanja kemijskog sastava korišten je celulozni tuljac za ekstrakciju prikladne veličine koji je punjen sa približno 15 g uzorka drvnog brašna. Nakon ekstrakcije tuljac s uzorkom je izvađen iz ekstraktora, a tikvica sa dobivenim ekstraktivnim tvarima sušena je u sušioniku (Memmert UF 100 Plus) na temperaturi od 80 °C.



Slika 9. Tikvice sa ekstraktivnim tvarima

Postotni sadržaj ekstraktivnih tvari izračunat je prema formuli (1)

$$AT = \frac{b - a}{c} \times 100$$

.....(1)

AT – ukupan sadržaj ekstraktivnih tvari [%]

a – masa prazne tikvice [g]

b – masa tikvice sa osušenim ekstraktivnim tvarima [g]

c – masa apsolutno suhog uzorka [g]

4.2.3. Određivanje sadržaja celuloze

Za izolaciju celuloze iz drva koristila se Kürschner-Hofferova metoda. Navedena metoda koristila se zato jer je njome moguće direktno u jednom koraku dobiti relativno čistu celulozu.

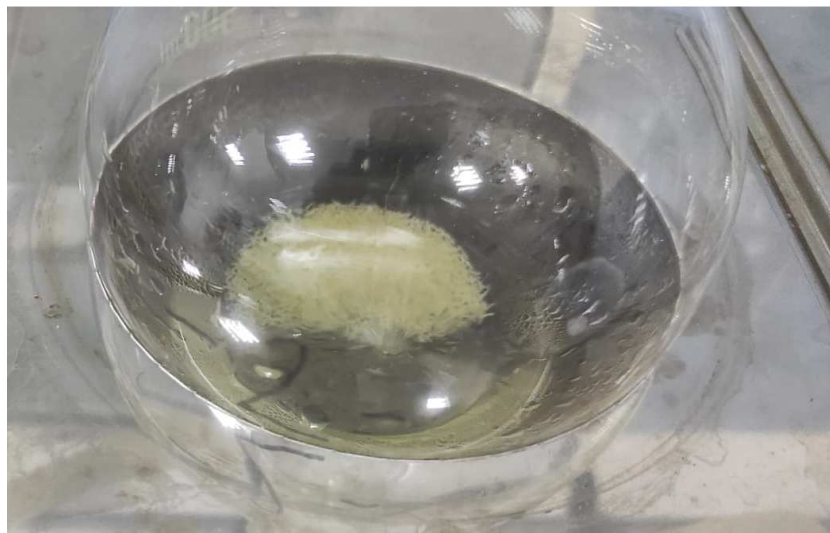
Pri inicijalnom određivanju kemijskog sastava, sadržaj celuloze određen je na 1 g uzorka bez ekstraktivnih tvari, odvrnut je u tikvicu sa ravnim dnom kapaciteta 500 ml. Zatim je u tikvicu dodano 25 ml smjese etanola i nitratne kiseline volumnog omjera 4:1. Tako pripremljena tikvica, uz povratno hladilo duljine plašta 400 mm, stavljena je na vodenu kupelj proizvođača RAYPA i kuhana 60 min.



Slika 10. Aparatura za izolaciju celuloze

Nakon toga uslijedilo je dekantiranje sadržaja iz tikvice u čašu te je ponovno dodavano 25 ml smjese etanola i nitratne kiseline. Kuhanje se ponavljalo 4 puta sve dok sadržaj u tikvici nije postao potpuno bijel. Po završetku kuhanja i postizanja bijelog sadržaja, smjesom etanola i nitratne kiseline, ostatak uzorka filtriran je kroz

filtrar papir i ispiran kipućom destiliranom vodom do neutralne reakcije. Nakon filtracije, filtrar papir sa zaostalim uzorkom stavljen je u sušionik na sušenje pri temperaturi od 103 ± 2 °C do konstantne mase. U nastavku su prikazane faze izdvajanja celuloze tijekom kuhanja (necelulozni dio drva sadržan je u reakcijskoj smjesi).



Slika 11. Potpuno izbjeljena celuloza

Postotno učešće celuloze izračunato je prema formuli (2).

$$C = \frac{b - a}{c} \times 100$$

....(2)

C – ukupan sadržaj celuloze [%]

a – masa osušenog filtrar papira [g]

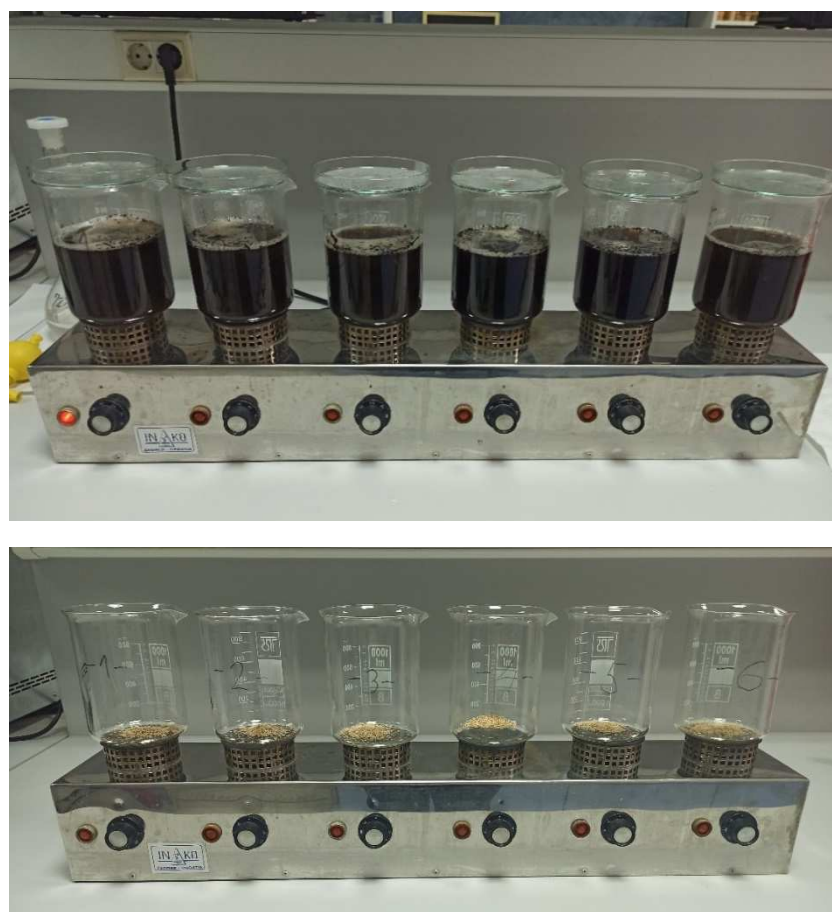
b – masa osušenog filtrar papira s celulozom [g]

c – masa apsolutno suhog uzorka [g]

4.2.4. Određivanje sadržaja lignina

Izolacija i određivanje sadržaja lignina izvršeno je u skladu s TAPPI-jevom ispitnom metodom T 222 om-11- Lignin iz drva i pulpe netopiv u kiselini. Upotrebom ove metode, pomoću 72% otopine sulfatne kiseline izoliran je lignin sumporne kiseline. Postupak izolacije provodio se pomoću 1 g uzorka drva bez ekstraktivnih tvari s 15 ml 72% sulfatne kiseline. Vagnuti uzorak drva s točnošću od 0,1 mg stavljen je u staklenu laboratorijsku čašu od 1000 ml, zatim se pipetom dodavala otopina sulfatne kiseline, pri čemu se vodila briga da se potpuno nakvase sve čestice drva u čaši. Nakon toga smjesa lignina i kiseline ostavljena je 150 min na sobnoj

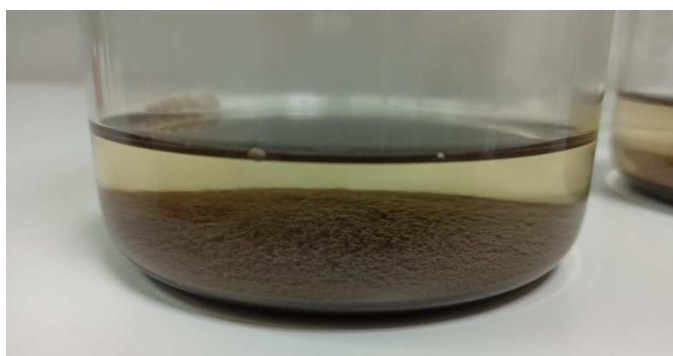
temperaturi. Nakon isteka navedenog vremena u staklenu se laboratorijsku čašu ulilo 560 ml deionizirane vode. Tako pripremljena smjesa kuhana je kroz 4 h u čaši pokrivenoj satnim staklom, pri temperaturi od 180 °C do 200 °C. Važno je napomenuti kako je reakcija u prva 2 h najburnija te je potrebno smanjivati i povećavati temperaturu kako ne bi došlo do kipljenja, a uz to je potrebno održavati navedeni volumen kroz cijeli tijek reakcije dodavanjem deionizirane vode. Nakon kuhanja otopina se hladila tijekom 24 h kako bi se sve čestice primirile i staložile, a nakon toga je uslijedilo filtriranje. Za filtraciju se koristio glatki filter papir te vakuum boce zapremnine 1000 ml opremljene gumenom manžetom i keramičkim Buchnerovim lijevkom. Filter papir s ligninom stavljen je u sušionik na temperaturu 103 ± 2 °C i sušio do konstantne mase.



Slika 12. Prikaz uzoraka na početku te na kraju kuhanja



Slika 13. Uzorci nakon hlađenja



Slika 14. Primjer istaloženog lignina nakon hlađenja

Postotno učešće lignina izračunato je prema formuli (3).

$$L = \frac{b - a}{c} \times 100$$

...(3)

L – ukupan sadržaj lignina [%]

a – masa osušenog filter papira [g]

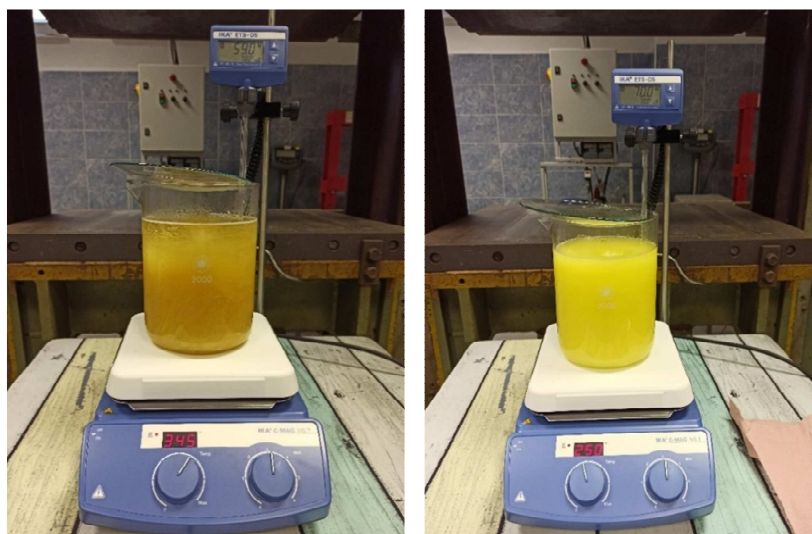
b – masa osušenog filter papira s ligninom [g]

c – masa apsolutno suhog uzorka [g]

4.2.5. Priprema i pročišćavanje holoceluloze

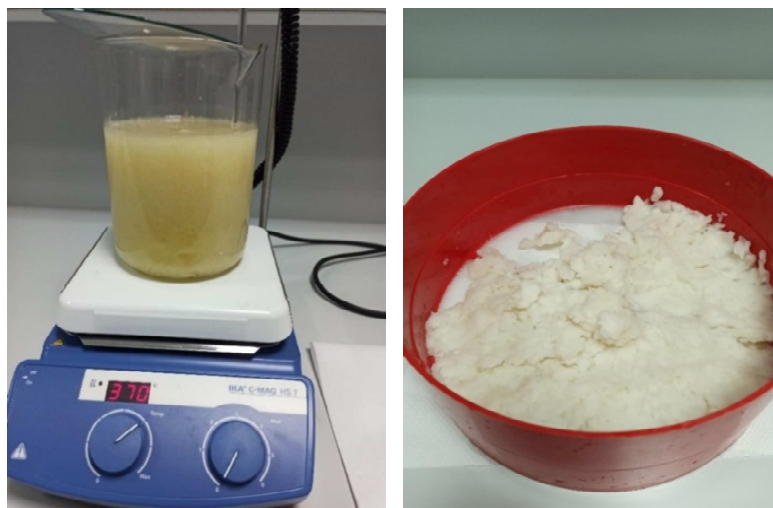
Holoceluloza je pripravljena s ciljem dobivanja osnovnog materijala za kasniju karboksimetilaciju. Koristila se kao punilo u ovom eksperimentu, a izolacija holoceluloze i izbjeljivanje drva bez ekstraktivnih tvari izvršena je kloritnom metodom prema Wiseu u tekućem mediju. Izuzeto je 10 g uzorka bez učešća ekstraktivnih tvari koji je tretiran sa smjesom octene kiseline od ukupno 30 ml, 45 g natrijevog klorita i 800 ml vode. 10 g uzorka odvojeno je u staklenu laboratorijsku čašu od 1000 ml i dispergirano s 800 ml destilirane vode. Tako pripravljena smjesa zagrijavala se uz konstantnu temperaturu od 70 °C uz pomoć elektromagnetske miješalice proizvođača IKA C-Mag tip HS 7. Kemikalije su dodavane u pravilnim koracima

nakon svakog pojedinačnog sata reakcije. Kemikalije su dodavane po isteku svakog sata u reakcijsku smjesu u količini od 15 g natrij klorita, 10 ml octene kiseline. Ukupno trajanje reakcije iznosilo je 4 sata. Nakon hlađenja reakcijske smjese provedeno je filtriranje. Za filtraciju se koristio glatki filter papir te vakuum boca zapremnine 1000 ml opremljene gumenom manžetom i keramičkim Buchnerovim lijevkom spojenim na vakuum pumpu. Neutralizacija reakcije izvršena je ispiranjem holoceluloze destiliranom vodom sve do gubitka mirisa smjese kemikalija i žute boje uzorka. Nakon toga holoceluloza sušena je u sušioniku pri temperaturi od 30 °C tijekom 24 sata. Otpadna voda iz procesa izolacije te kasnijeg ispiranja pohranjena je u prikladne spremnike i pravilno kemijski zbrinuta.



Slika 15. Izolacija holoceluloze kloritnom metodom u tekućem mediju
a) tijekom jednog sata, b) pri samom kraju reakcije

Dodatno pročišćavanje holoceluloze provedeno je 6% otopinom kalijeva hidroksida (KOH). U čašu s 1000 ml kalijeva hidroksida (KOH) dodano je 10 g uzorka. Tako pripremljena smjesa ostavljena je naredna 24 sata na sobnoj temperaturi s ciljem što većeg bubrenja čestica te je zatim dodatno kuhano 3 sata na temperaturi od 40 °C. Nakon kuhanja dodatno pročišćenu holocelulozu stavljamo u sušionik na 40 °C naredna 3 dana. Nakon sušenja uzorak holoceluloze usitnjen je pomoću analitičkog mlina i prosijan preko sita otvora 0,2 mm.



Slika 16. Pročišćavanje holoceluloze tretmanom s KOH; gotov proizvod prikazan na slici desno

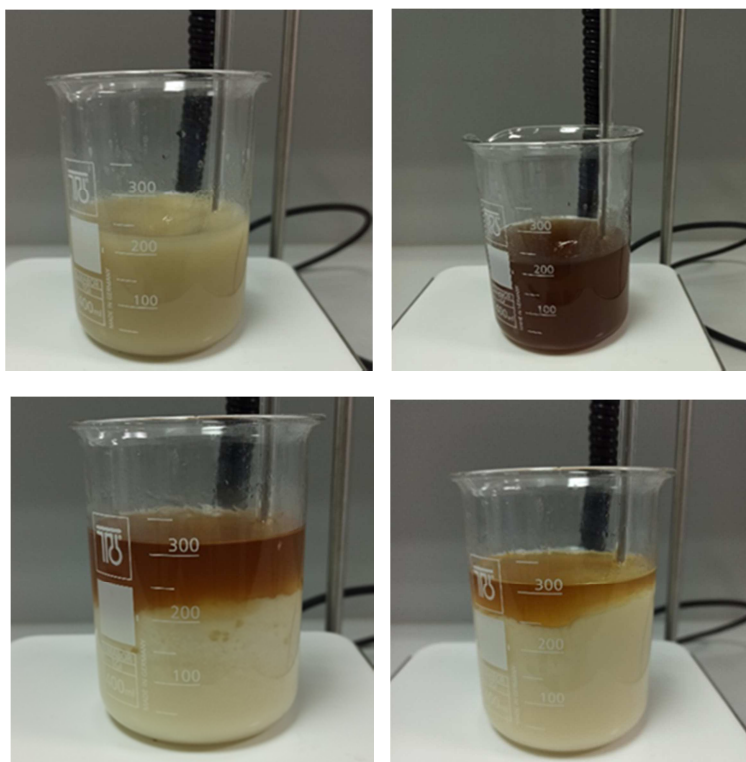


Slika 17. Holoceluloza nakon sušenja (lijevo) i holoceluloza pri usitnjavanju (desno)

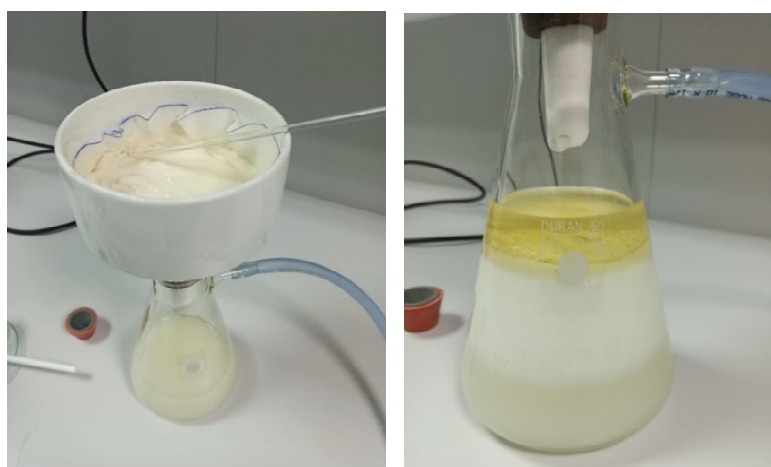
4.2.6. Acetilacija celuloze

Za acetilaciju je korištena celuloza, dodatno pripremljena prema ranije navedenom postupku (Kürschner-Hofferova celuloza). Postupak acetilacije celuloze izvršen je u staklenoj laboratorijskoj čaši od 300 ml na uzorku od 10 g celuloze koji je kroz 1 minutu tretiran s 50 ml octene kiseline i 100 ml toluena. Kao katalizator korišteno je 5 ml perklorne kiseline. Smjesa je konstantno miješana pomoću elektromagnetske miješalice. Po isteku jedne minute u smjesu je dodano još 50 ml anhidrida octene kiseline. Reakcija traje 45 minuta, a nakon istaka vremena dodaje se 1000 ml deionizirajuće vode s ciljem precipitacije celuloznog acetata. Nakon toga miješanje smjese nastavlja se još 3 minute. Dobiveni celulozni acetat filtriran je pomoću polipropilenskog lijevka uporabom filter papira. Nakon filtracije celulozni je acetat disperziran u 100 ml etilnog alkohola, 100 ml deionizirane vode i tako četiri puta dok se ne izdvoji što veća količina zaostale octene kiseline iz uzorka. Disperziranje je popraćeno vakuumskom filtracijom nakon svakog disperzijskog koraka. Tako filtrirana

smjesa uzorka ostavljena je na polipropilenskom situ na sobnoj temperaturi kroz 24 sata kako bi se osiguralo otparivanje zaostalih kemikalija. Nakon toga uzorak se suši u sušioniku pri temperaturi od 40 °C tijekom 8 sati. Osušeni uzorak, odnosno celulozni acetat mljeven je uporabom analitičkog mlina i prosijan preko sita otvora 0,2 mm. Ukoliko je cijeli proces acetilacije pravilno vođen, dobiveni celulozni acetat nema gotovo nikakvog mirisa.



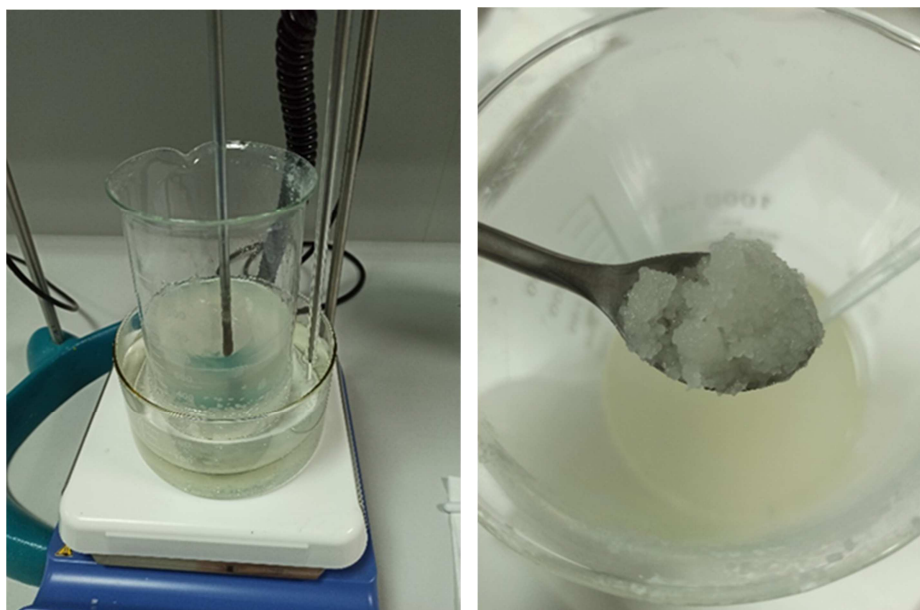
Slika 18. Faze procesa acetilacije celuloze (početak reakcije, gore desno; promjena boje reakcijske smjese, gore desno; precipitacija celuloznog acetata, dolje)



Slika 19. Filtracija i ispiranje produkata acetilacije

4.2.7. Karboksimetilacija celuloze

Za karboksimetilaciju korištena je pročišćena holoceluloza (celuloza) iz koje se tretmanom sa 6% otopinom KOH izdvojio najveći dio hemiceluloza. Karboksimetilacija je provedena tretmanom 5 g razvlaknjene suhe celuloze sa smjesom od 400 ml izopropil alkohola i 100 ml 30% otopine natrijeve lužine (NaOH). Inkubacija reakcijske smjese provedena je kroz 1 sat na 60 °C. Po isteku navedenog vremena dodano je 6 g monokloracetata i reakcijska je smjesa zagrijavana kroz 3 sata na 60 °C. Po isteku vremena i završenog kuhanja, provedeno je filtriranje reakcijske smjese i dobivenog produkta (G1 stakleni filter lončić) te ispiranje dobivenog krutog produkta s 500 ml metanola. zatim je uslijedilo završno dispergiranje produkta u 500 ml metanola te korekcija pH vrijednosti otopine na 7 (primjenom otopine NaOH i octene kiseline; 3%). Nakon neutralizacije otopina je ostavljena 24 sata te je ponovno provedeno filtriranje i ispiranje s 500 ml metanola. Zatim je uslijedilo ispiranje ostatka na filter lončiću s destiliranom vodom sve do gubitka mirisa metanola. Dobiveni produkt nakon ispiranja stavljen je u sušionik kroz 3 dana na temperaturi od 30 °C. Nakon sušenja dobivena karboksimetilirana celuloza usitnjena je pomoću analitičkog mlina.



Slika 20. *Sinteza i dobivena karboksimetilirane celuloza u obliku granula*



Slika 21. Filtrirani uzorci neposredno prije sušenja i karboksimetilirana celuloza nakon sušenja

4.2.8. Priprema matrice i kompozitnog materijala

Matrice i kompoziti pripremljeni su metodom lijevanja. Čista matrica dobivena je otapanjem celuloznog acetata u metilen kloridu (diklormetan), a kompoziti dodavanjem čestica punila u otopljenu matricu. Takve smjese lijevane su u Petrijeve zdjelice i stavljene na što ravniju podlogu kako bi se podjednako razlile, a kako bi se dobio film jednake debljine. Uzorci čistih matrica pripremljeni su otapanjem celuloznog acetata u diklorometanu uz pripremu 5% otopina. Otapanje celuloznog acetata ubrzano je uporabom elektromagnetske mješalice proizvođača IKA. Kompozitne smjese pripremljene su sa 5%, 10% i 20% punila. U smjesu se periodički dodavala manja količina punila kroz 10 minuta mješanja. Nakon toga uslijedilo je lijevanje tako pripremljene smjese u Petrijevu zdjelicu. Posebna pažnja posvećena je bržem izlivanju smjese kako bi se smanjio utjecaj naglog otparavanja otapala. U Petrijevu zdjelicu ulijevano je 50 g pripremljene smjese, mjereno na tehničkoj vagi Sartorius TE612-L. Nakon toga Petrijeva se zdjelica pokrila i ostavljena je na sobnoj temperaturi i tlaku tijekom 3 dana kako bi otapalo kompletno otparilo.



Slika 22. Priprema i izlivanje matrice (biokompozita)



Slika 23. Formirani filmovi matrice i biokompozita

4.3. Eksperimentalne metode

4.3.1. Infracrvena spetrometrija (FT-IR)

Infracrvenim spektrometrijskim (FT-IR) uređajem proizvođača Shimadzu, tip 8400 S generiran je spektralni pregled uzoraka drva, odnosno njegov kemijski sastav (celuloza i celulozni acetat). Rad uređaja baziran je na mjerenju inteziteta elektromagnetskog zračenja uslijed apsorpcije pri prolasku infracrvenih zraka (IC) svjetlosti kroz ispitnu tvar. Apsorbirano infracrveno zračenje (IC), zbog relativno male energije, rezultira promjenama vibracijske energije molekula ispitivane tvari. Uslijed apsorpcije svjetlosti na različitim valnim duljinama nastaje tzv. spektralni otisak definiran vrijednostima frekvencija pri kojima ispitivani materijal apsorbira svjetlost i intezitet apsorpcije. Tako dobiveni spektralni sken, neovisno radi li se o apsorpciji ili transmitanciji (udjelu upadnog zračenja dane valne duljine koji je prošao kroz medij na koji pada zračenje), u većini je slučajeva specifičan za određenu vrstu materijala, prema čemu se može identificirati (Španić, 2014.).



Slika 24. Spektrofotometrijski uređaj Shimadzu tip 8400 S

Uzorci za FT-IR analizu pripremljeni su u praškastom stanju putem metode KBr pastile (pelete). Izrada uzorka peleta promjera 13 mm vršen je u PIKE Die Kit cilindru, primjenom laboratorijske preše od 10 t. Uzorci su najprije usitnjeni analitičkim mlinom i ručno prosijani preko sita otvora oka 0,125 mm. Iz mase prosijanih čestica uzoraka, vaganjem na analitičkoj vagi KERN ABT 220-4M s točnošću od 0,1 mg odmjereno je 10 mg reprezentativnog uzorka. Uzorku koji se nalazio u keramičkom mužaru dodano je 300 mg kalij-bromida (KBr) spektrometrijske čistoće i smjesa je mehanički homogenizirana uporabom prikladnog keramičkog tučka. Za pripremu jednog skena koristila se trećina homogenizirane smjese, prenesena je laboratorijskom špatulom u Die Kit cilindar i pod tlakom od 200 Bar prešana je u vremenu od 5 minuta. Nakon isteka navedenog vremena tlak se u preši otpušta te se transparentna peleta mehanički istiskuje iz cilindra. Nakon uspješnog prešanja pelete, dobivena peleta stavlja se u magnetski nosač te se tako pričvršćena stavlja u FT-IR uređaj i pokretanjem računalnog programa IRSolution ver.1.3 izvršena je analiza. Pri tome su snimljeni skenovi u srednjem IC području, točnije u rasponu od 400 do 4000 cm^{-1} , što odgovara valnoj duljini od 2,5 do 25 μm . Ukupno su po uzorku napravljena 3 skena za celulozni acetat te 3 za karboksimetiliranu celulozu. Kasnijom su manipulacijom u računalnom programu izvršene korekcije u vidu izračuna srednje vrijednosti, uklanjanja utjecaja vlage i CO_2 iz zraka, odnosno zaglađivanje područja niske rezolucije.

4.3.2. UV-VIS spektrometrija

Mjerenje transmitancije uzoraka matrice i kompozita, s ciljem određivanja njihove prozirnosti, napravljeno je na UV spektrofotometru Shimadzu UV-mini 1240. Po uzorku (matrica, kompozit) napravljena su tri skena cijeloga UV spektra, točnije spektra između 200 i 800 nm iz kojih je automatski napravljena srednja vrijednost, uz iscrtavanje pripadajućeg grafa. Skenovi su napravljeni na slobodnim filmovima pričvršćenim za nosač kiveta u radnom dijelu spektrofotometra. Vrijednost

transmitancije (%T) određena je pri valnoj duljini od 550 nm, u skladu s ASTM D 1003-07 normom.



Slika 25. UV spektrofotometar Shimadzu UV-mini 1240

4.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) je analitička metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi ispitivanom i referentnom uzorku ovisno o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina. Uslijed zagrijavanja uzorka kroz određeno vrijeme dolazi do promjene njegove strukture koja se očituje kroz egzoterme – uzorak oslobađa toplinu, i endoterme – uzorak prima toplinu, a grafički se evidentiraju kao pikovi (šiljci, od engl. *peak*) u grafikonima. Podaci koji se dobivaju ovom analitičkom metodom koriste se za razumijevanje amornog i kristalnog ponašanja, faznih prijelaza i polimorfizma te brojnih drugih osobina materijala koje se koriste za daljnje projektiranje, proizvodnju i testiranje proizvoda. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom moguće je odrediti i toplinsko ponašanje materijala, a dobivaju se i brojne ključne informacije u vezi kemijskih i fizičkih promjena koje uključuju endotermne i egzotermne efekte, staklasti prijelaz te promjenu toplinskog kapaciteta. No osnovna funkcija diferencijalne pretražne kalorimetrije je određivanje razlike toplinskog toka između ispitivanog i referentnog uzorka (Awal i sur., 2010).

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišten je heat flux DSC uređaj 6000, proizvođača *Perkin Elmer* opremljen Intracooler SP rashladnim uređajem istog proizvođača. Intracooler uređaj bitan je sastavni dio sustava DSC analizatora, obzirom da se upravo njegovim korištenjem ostvaruje pravilna brzina zagrijavanja, odnosno hlađenje uzorka.



Slika 26. DSC uređaj Perkin Elmer 6000

DSC analiza matrice i biokompozita izvršena je u atmosferi dušika (N_2) uz protok 20 ml/min, zagrijavanje i hlađenje mase 5 mg, odvađnut je na analitičkoj vagi s točnošću od 0,1 mg u zatvorenoj aluminijskoj posudici od 30 do 320 °C pri brzini od 20 °C/min. Navedeni raspon i režim kontroliranog podizanja i spuštanja temperature određeni su na osnovi probnih snimanja. Na temelju krivulja toplinskog toka dobivenih zagrijavanjem uzoraka određena je temperatura staklastog prijelaza (T_g), entalpija procesa taljenja uzorka (ΔH_m) i temperatura taljenja uzorka (T_m). Iz krivulja toplinskog toka hlađenja uzoraka određena je temperatura kristalizacije (T_c) i entalpija kristalizacije (ΔH_c). Dodatno je na osnovi vrijednosti entalpije procesa taljenja i entalpije kristalizacije izračunata vrijednost kristalnosti materijala (X_c). Pri proračunu stupnja kristalizacije kao vrijednost entalpije 100% kristalnog CA korištena je ona preuzeta iz rada autora Cerqueira, Filho i Assunção (2006), u iznosu od 58,8 J/g.

4.3.4. Optička mikroskopija

Analiza površinske strukture matrice i biokompozita izvršena je korištenjem istraživačkog mikroskopa Zeiss Axio Zoom V16. Optičkom mikroskopijom željelo se utvrditi stanje površine ispitanih materijala i koliko se CA u procesu pripreme materijala nije rastopilo. Naime, u strukturi dobivenog filma čistog CA golim okom vidljive su čestice najvjerojatnije ne otopljenog CA. Neke od karakteristika korištenog mikroskopa su sljedeće: motorizirani zoom 16:1, podesiva brzina zooma, motorizirani nosač visine 490 mm, objektiv Apo Z 1,5x, raspon povećanja od 10,5x do 640x, LED osvjetljenje na objektivu, prolazno svjetlo, polarizacijski filter, motorizirani mehanički stolić za uzorke dimenzija 150×100 mm, upravljački mehanizam EMS i System control panel za potpunu kontrolu sustava, kamera od 5,0 Mpx. Navedeni mikroskop kontroliran je putem softvera AxioVision SE64 (Rel. 4.9.1.), u kojem je izvršena i obrada dobivenih snimki.



Slika 27. Istraživački mikroskop Zeiss Axio Zoom V16

4.3.5. Porozitet

Porozitet je ispitan na svim uzorcima biokompozita i matrice. Prije samog izlaganja uzorci su stavljeni u vakuumski sušionik (Memmert VO200) kroz 1 sat na temperaturu od 40 °C. Nakon toga je uslijedilo vaganje uzoraka, a zatim potapanje u vodi kroz 2 sata. Nakon potapanja i izmjerene mase nakon izlaganja, uzorci su ponovno stavljeni u vakuumski sušionik na 4 sata na temperaturu od 40 °C. Po završetku je uzorcima izvagana masa te su dobiveni podaci uvršteni u formulu (4) za porozitet.

$$\text{POROZITET} = \frac{(W_a - W_b)/\varphi_w}{W_b/\varphi_c}$$

...(4)

φ_w - gustoća vode (1,0 g/cm³)

φ_c - gustoća CA (1,36 g/cm³; literaturni podatak)

W_a - masa uzoraka nakon potapanja

W_b - masa uzoraka nakon sušenja

5. REZULTATI

5.1. Kemijski sastav drva

Osnovni podataka važan za odabir prikladne vrste drva za proizvodnju bio kompozitnih materijala svakako je njihov kemijski sastav. Stoga je i u ovom diplomskom radu najprije određene osnovni kemijski sastav drva. Točnije, utvrđena su učešća pojedinih gradbenih jedinica drva (celuloze, lignina i ekstraktivnih tvari). Dobiveni rezultati sumirani su i prikazani u tablici 2, a rezultati predstavljaju srednju vrijednost 6 mjerenja za pojedinu gradbenu jedinicu.

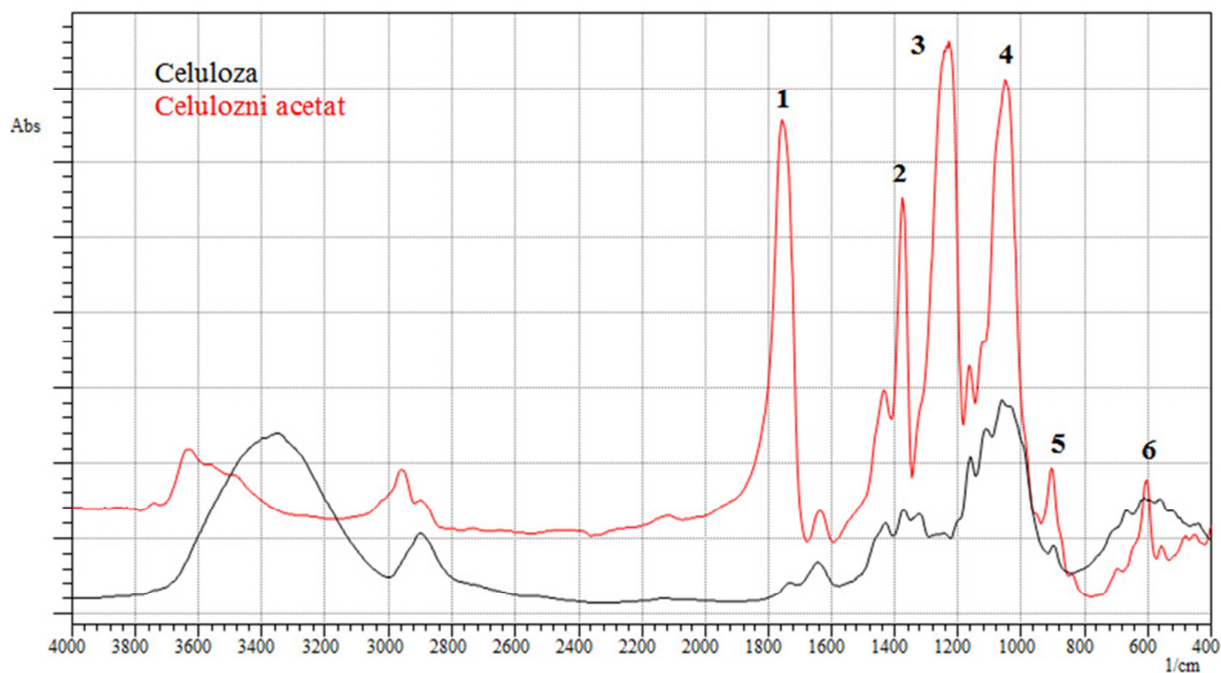
Tablica 2. Rezultati kemijskog sastava uzorka hrastovine

| Ekstraktivne tvari (%) | Lignin (%) | Celuloza (%) |
|------------------------|------------|--------------|
| 7,8 | 31,96 | 54,55 |

Iz podataka prikazanih u tablici 2, vidljivo je da je hrastovina, suprotno uvriježenom mišljenju, povoljna sirovina za kemijsku preradu u smislu izrade bio polimera i bio kompozita. Naime, rezultati sugeriraju da je učešće celuloze iznad 50 % što hrastovinu čini ekonomski isplativom vrstom drva za navedene svrhe. Naravno, to ne znači automatski da je hrastovina povoljna vrsta i za druge vidove kemijske prerade drva, npr. zbog anatomskih svojstava (kratka vlakna) ovo je izrazito nepovoljna vrsta za proizvodnju celuloze za potrebe papirne industrije. Hrastovina je također nepovoljna vrsta za proizvodnju ploča iverica, te su stoga rezultati ovog istraživanja vrlo zanimljivi s aspekta zbrinjavanja otpada iz drva hrasta u vidu izrade materijala više dodatne vrijednosti. Uz to, udjeli ekstraktivnih tvari i lignina relativno su niski što osigurava brzu izolaciju polaznog materijala za izradu bio kompozita, koji time postaje ekonomski i ekološki prihvatljiva alternativa proizvodima petrokemijske industrije (komercijalnim polimerima iz nafte).

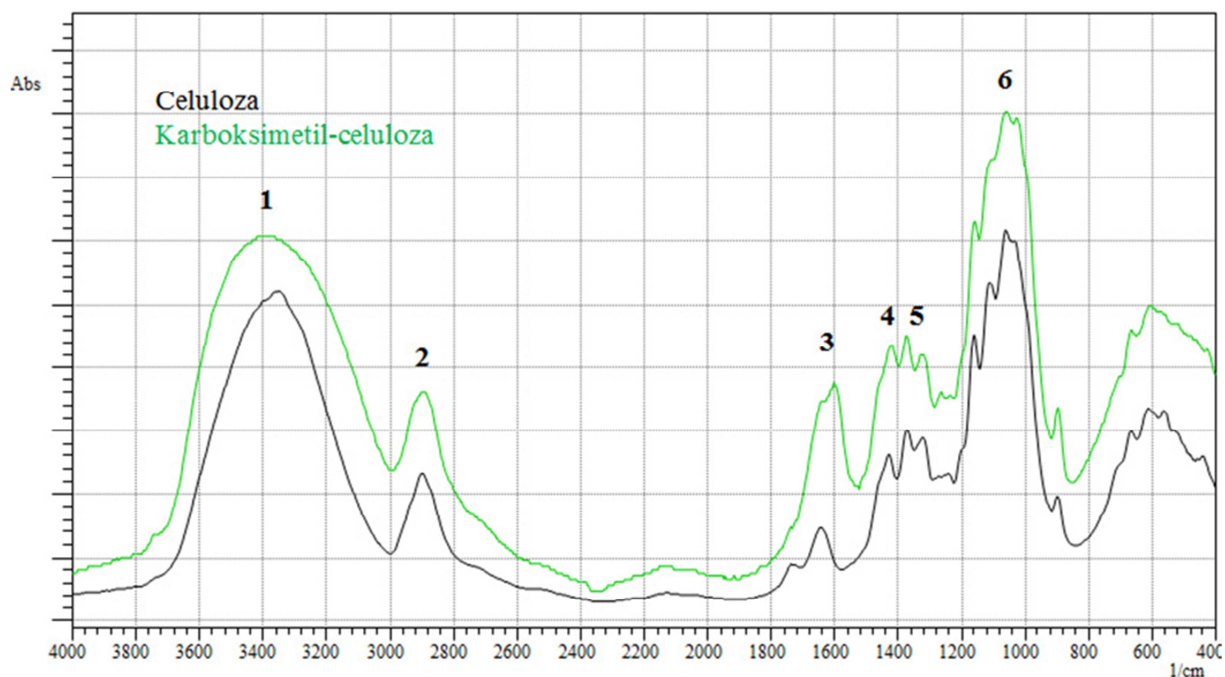
5.2. Rezultati FT-IR analize

S ciljem potvrde kemijske promjene strukture prilikom izolacije pojedine gradbene jedinice izvršena je FT-IR analiza. FT-IR analizom dobili smo snimke (skenove) celuloze i acetata (slika 28.), te celuloze i karboksimetilirane celuloze (slika 29.). Pojedini grafovi FT-IR analize napravljeni su na način da su vrpce uspoređenih materijala preklopljene i postavljene u relativni omjer. Stoga su vrijednosti apsorbancije navedene na y-osi arbitrarne i nisu navedene.



Slika 28. FT-IR vrpce celuloze i celuloznog acetata

Iz prikazanog na slici 28. lako su uočljivi karakteristični acetatni pikovi u slučaju FT-IR vrpce celuloznog acetata. Uz to, vidljivo je i da je pri procesu acetilacije došlo do djelomične degradacije makromolekule celuloze. Karakteristični pikovi označeni su brojevima, a odnose se na: pik pri 1757 cm^{-1} (1) povezan uz vibracije C=O veza karbonilnih skupina acetata; pik formiran pri 1374 cm^{-1} (2) povezan uz formacije C-H veza u metilnim skupinama; pikove pri 1226 i 1050 cm^{-1} (3 i 4) koji indiciraju vibracije C-O veza u zaostalim acetilnim skupinama acetata. Prisustvo i vrlo visok intenzitet ovih pikova neminovno potvrđuju prijelaz celuloze u celulozni acetat. No, uz navedeno, moguće je primijetiti i povećanje intenziteta pikova pri 902 cm^{-1} (5) i 506 cm^{-1} (6), povezanog uz glikozidne veze, što ukazuje na degradaciju makromolekule celuloze u procesu acetilacije. Formacija ovih pikova posljedica je odabrane metode izolacije celuloze za koju je utvrđeno da uzrokuje djelomičnu razgradnju strukture polisaharida, koju je smjesa kemikalija korištenih pri acetilaciji dodatno intenzivirala. Na FT-IR vrpci celuloze vidljiva je i formacija pika (nije označeno) pri $\approx 3350\text{ cm}^{-1}$ povezanog uz vibracije O-H veza iz apsorbirane vode, koja je dodatno potvrđena gravimetrijskim određivanjem sadržaja vode. Ovaj pik u slučaju celuloznog acetata bitno je drugačije forme i nižeg intenziteta, što je indicacija zamjene bočnih -OH skupina celuloze acetatnim skupinama.

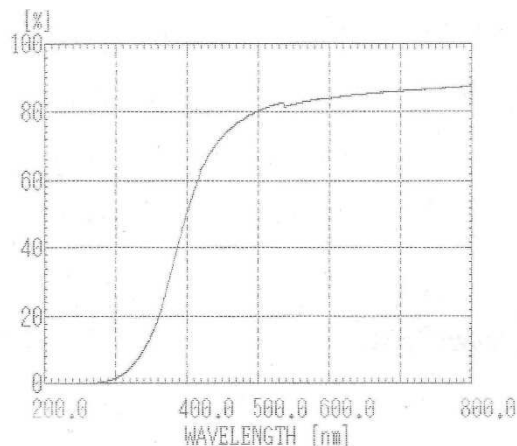


Slika 29. FT-IR vrpce celuloze i karboksimetil-celuloze

Iz FT-IR vrpce celuloze i karboksimetilirane celuloze (sl. 29) vidljivo je da se vrpce ovih dvaju materijala ne razlikuju značajno. Stoga je tranzicija celuloza-karboksimetil-celuloza potvrđena porastom intenziteta pika pri 1598 cm^{-1} (3) povezanog uz karboksilne skupine $-\text{COO}$. Porast intenziteta ukazuje na to da je u procesu pripreme karboksimetil-celuloze hidroksilna skupina celuloze supstituirana s karboksilnom skupinom (Pushpamalar i sur., 2006). Uz navedeni, prisutni su pikovi pri 3405 cm^{-1} (1) povezani uz rastezanje $-\text{OH}$ skupina; pik pri 2928 cm^{-1} (2) povezan uz vibracije rastezanja C-H skupina; pikovi pri 1415 cm^{-1} (4) i 1380 cm^{-1} (5) povezani uz vibracije deformacija $-\text{CH}$ skupina i pik pri 1063 cm^{-1} (6) povezan uz razvlačenje CH-O-CH_2 veza (Pushpamalar i sur., 2006).

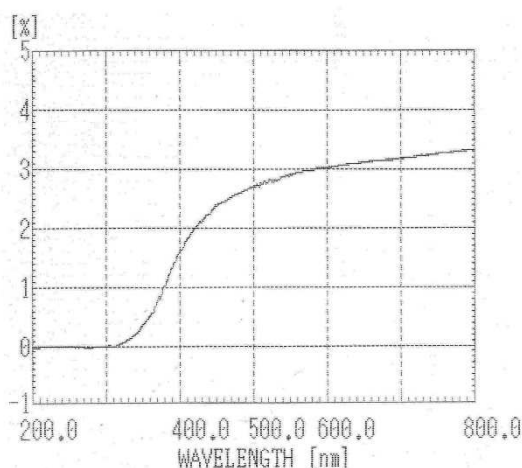
5.3. Optička svojstva matrice i biokompozita

Optička svojstva matrice i biokompozita provedene su UV-VIS spektrometrijom te mikroskopom. Grafovi (spektri) transparentnost matrice te triju biokompozita sa različitim učešćem punila prikazani su u nastavku.



Slika 30. UV-VIS spektr matrice pripremljene iz celuloznog acetata

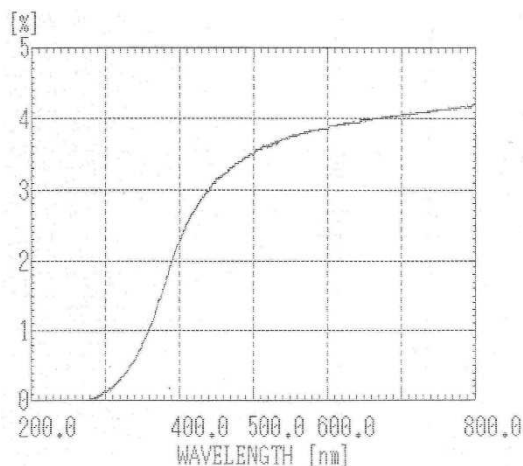
Transparentnost matrice određena je pri valnoj duljini od 550 nm, a vrijednost transmitancije (%T) iznosila je 82,3% što ukazuje na relativno čistu transparentnost matrice (slika 30.). Dobivena vrijednost usporediva je s transparentnošću stakla (prozora), koja se u pravilu kreće između 70-90 %. Stoga su s aspekta izrade (polu)transparentnih gotovih proizvoda dobivene matrice više nego zadovoljavajuće transparentnosti.



Slika 31. UV-VIS spektr biokompozita pripremljen s 5% punila

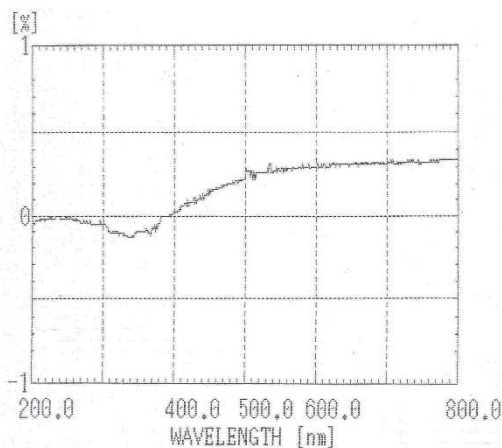
Transparentnost biokompozita s 5% punila određena je pri valnoj duljini od 550 nm, no graf (slika 31.) kompletnog skena korigiran je na način da je prikazana transparentnost u području od -1 do 5 %. Navedena korekcija y-osi napravljena je iz razloga što je time omogućena veća preglednost samoga grafičkog prikaza.

Transparentnost ovog uzorka iznosila je 14,3 % što je i očekivano, budući da prisustvo karboksimetilirane celuloze u strukturi CA neminovno smanjuje propuštanje svjetlosti.



Slika 32. UV-VIS spekter kompozita pripremljen s 10% punila

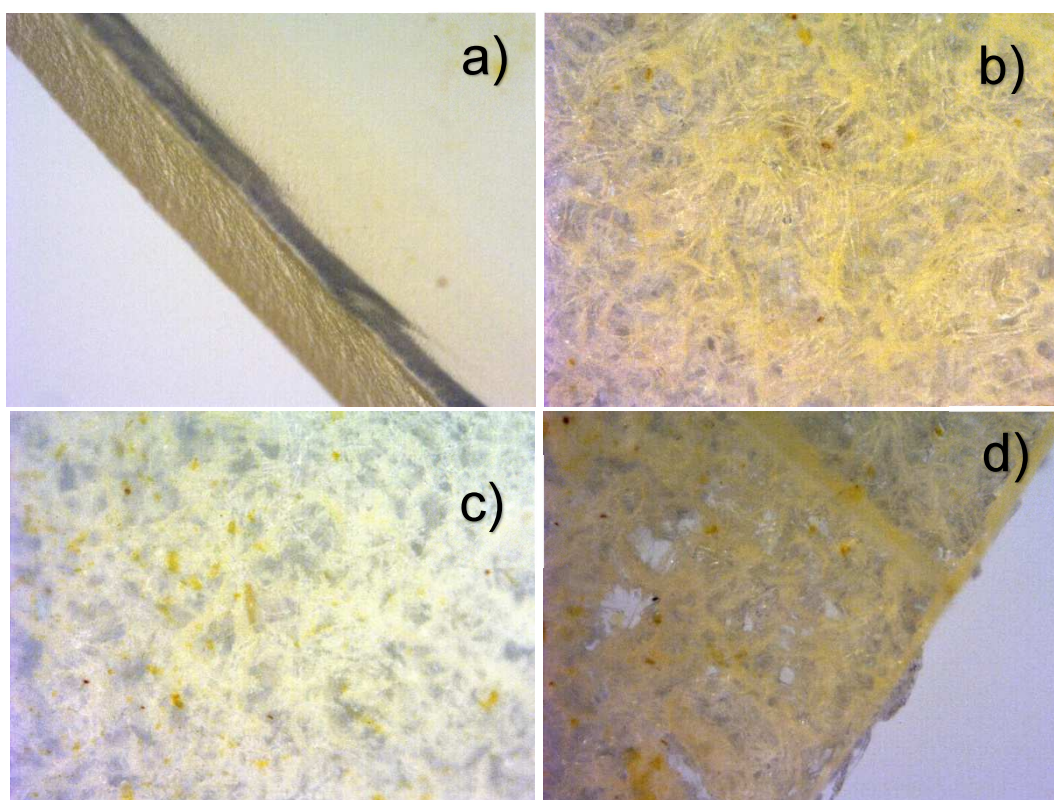
Transparentnost biokompozita s 10% punila također je određena je pri valnoj duljini od 550 nm, a graf (slika 32.) korigirana je na način da je prikazana transparentnost u području od 0-5 %. Dodatno smanjenje transparentnosti ovisno o povećanju udjela punila očekivana je pojava.



Slika 33. UV-VIS spekter biokompozita pripremljen s 20% punila

Transparentnost biokompozita s 20% punila određena je pri valnoj duljini od 550 nm iznosi samo 0,5%. Graf (slika 33.) korigirana je na način da je prikazana transparentnost u području od -1 do 1 %. Dodatno smanjenje transparentnosti ovisno o povećanju udjela punila očekivana je pojava i u skladu je s vrijednostima opisanima ranije. Točnije, povećanje učešća punila uzrokuje izniman pad vrijednosti transparentnosti bio polimerne osnove (matrice).

Ovako velika razlika odstupanja u transmitanciji između biokompozita uzrokovana je postotkom punila i prisustvom vode u punilu. Naime iz rezultata dobivenih FT-IR analizom možemo zaključiti da je voda neminovno prisutna u strukturi pripremljene karboksimetilirane celuloze. Karboksimetil-celuloza u načelu djeluje kao plastifikator, no moguća je pojava anti plastifikacijskog efekta zbog prisustva vode. Pri otparavanju otapala, voda u strukturi kompozita uzrokuje unutarnja naprezanja koja se između ostalog manifestiraju i formacijom slobodnih filmova nepravilne površinske strukture. Kako bi se dodatno ispitale navedene tvrdnje, provedena je analiza optičkim mikroskopom uz 80x povećanje. Rezultati se mogu vidjeti na slici 34.



Slika 34. Mikroskopske snimke površine matrice i biokompozita; a) matrica, b) biokompozit 1 (10% punila), c) biokompozit 2 (20% punila), d) biokompozit 3 (5% punila)

Na slici 34 a) prikazan je rub CA matrice pripremljene gdje se može vidjeti debljina filma. Na slici b) prikazana je površina biokompozita pripremljenog s 10% punila iz koje se može primjetiti da su čestice punila relativno gusto raspoređene uz pojavu sitnih praznine. Kod kompozita izrađenog s 20% punila također su primjetne gusto raspoređene čestice punila, ali i sitne praznine. Točnije mjesta na kojima čestice punila nisu prisutne. Struktura kompozita pripremljenog s 5 % punila izraženo je većeg broja slobodnog prostora kojeg ne popunjavaju čestice punila u odnosu na dva ranije opisana biokompozita koji sadržavaju znatno veću količinu punila. Iz ovih podataka može se zaključiti više stvari. Prvi je zaključak da se pri pripremi kompozita CA nije u potpunosti otopio, radi čega dolazi do djelomičnog smanjenja transparentnosti čistih matrica i pojave šupljina u strukturi izrađenih bio kompozita.

Nadalje, vidljivo je da je pri izradi došlo do aglomeracije čestica punila i pojave praznih prostora u strukturi bio kompozita, gdje nema punila i gdje je debljina filma CA vrlo mala. Dapače, u nekim segmentima analiziranih površina vidljive su jasne šupljine (pukotine) u strukturi materijala. Vjerojatno je to posljedica prisustva vode (voda djeluje kao plastifikator) u strukturi kompozita, koja je djelomično odgovorna i za lokalno formirane pore.

5.4. Porozitet

Tablica 3. Prikaz masa po fazama ispitivanja poroziteta

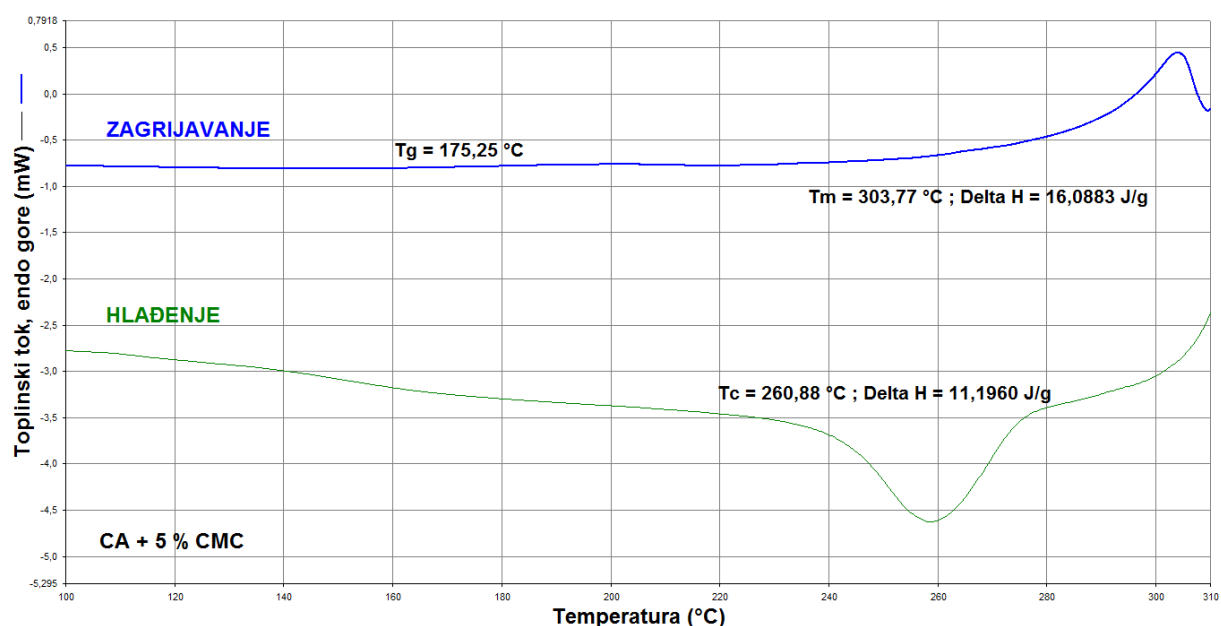
| Porozitet | | | | |
|---------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|---------------|
| Sastav uzorka | Mase prije izlaganja (g) | Mase nakon izlaganja (g) | Mase nakon sušenja (g) | Porozitet (%) |
| CA | 0,10103 | 0,1094 | 0,10054 | 0,11 |
| CA + 5 % CMC | 0,16254 | 0,21633 | 0,16258 | 0,26 |
| CA + 10 % CMC | 0,08993 | 0,12896 | 0,08966 | 0,59 |
| CA + 20 % CMC | 0,11137 | 0,17073 | 0,11144 | 0,72 |

U tablici 3. prikazane su mase materijala tijekom ispitivanja poroziteta te konačne vrijednosti svakog materijala zasebno. Prema dobivenim podacima možemo zaključiti kako porozitet također ovisi o količini čestica punila u strukturi (i na površini) ispitanih materijala. Zbog toga biokompozit koji sadrži 20% punila ima i najveći poroziteta od čak 0,72%, nakon čega slijede bio kompoziti s 10 i 5% punila kod kojih je poroznost 0,59% i 0,26%. Evidentno je da je s porastom udjela punila u strukturu materijala uvedena veća količina vode koja je automatski uzrokovala formaciju većeg broja pora i time povećala ukupnu poroznost.

5.5. Toplinska svojstva biokompozitnih materijala

Tablica 4. Rezultati DSC analize biokompozita izrađenih iz CA i karboksimetil-celuloze (CMC)

| Sastav uzorka | T_g (°C) | T_m (°C) | T_c (°C) | ΔH_m (J/g) | ΔH_c (J/g) | X_c (%) |
|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| CA | 164,13 | 304,59 | 264,22 | 14,7672 | 13,0352 | 2,9 |
| CA + 5 % CMC | 175,28 | 303,77 | 260,88 | 16,0883 | 11,196 | 8,3 |
| CA + 10 % CMC | 176,19 | 303,51 | 256,84 | 11,3307 | 1,6336 | 16,5 |
| CA + 20 % CMC | 181,93 | 303,11 | 252,84 | 15,6043 | 0,2712 | 26,1 |



Slika 35. DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja bio kompozita izrađenog uz dodatak 5 % karboksimetil-celuloze

Iz rezultata navedenih u tablici 4. vidljivo je da povećanje dodatka punila nema značajniji utjecaj na promjenu vrijednosti temperature taljenja (T_m), što se lako objašnjava činjenicom da ta specifična temperatura procesa ovisi gotovo isključivo o polimernoj osnovi biokompozitnih materijala, dok je utjecaj punila gotovo zanemariv. Entalpije procesa taljenja (ΔH_m) ovisno o analiziranom uzorku, raspoređene su u relativno uskom rasponu, što dodatno naglašava činjanicu da je proces taljenja velikim dijelom vezan upravo uz matricu. U slučaju temperature kristalizacije (T_c) vidljiv je očit pad vrijednosti s povećanjem učešća punila, no vrijednosti stupnja kristalnosti (X_c) ukazuju na činjenicu da je karboksimetil-celuloza djelovala kao pozitivni površinski nukleacijski agens. Točnije, prisustvo veće količine čestica punila uzrokovalo je rast stupnja kristalnosti. No, postavlja se pitanje radi li se u ovom

slučaju o pozitivnom efektu prisustva karboksimetil-celuloze ili nekog od produkata njene degradacije uzrokovane djelovanjem visoke temperature. Naime, temperatura taljenja komercijalne karboksimetil-celuloze je ≈ 274 °C (ovisno o proizvođaču), pa je stoga ista neminovno degradirana zagrijavanjem uzoraka do temperature taljenja (> 300 °C). No, za stvarnu potvrdu potonje navedenog navoda potrebno je provesti dodatna laboratorijska ispitivanja i utvrditi točnu temperaturu taljenja dobivene karboksimetil-celuloze. Da se radi zaista o efektu produkta toplinske degradacije sugeriraju niske vrijednosti entalpije procesa kristalizacije, no to se može pripisati i poznatoj činjenici da je kristalizacija spontani proces. Velike varijacije temperature staklastog prijelaza (T_g) ukazuju na značaj djelovanja punila, točnije na efekt plastifikacije, ali i na činjenicu da je voda prisutna u strukturi punila djelom utjecala na sam proces. Naime, voda i punilo sinergijski su djelovali na omekšavanje matrice i povećanje navedene temperature procesa. Ovi rezultati potvrđuju prethodnu pretpostavku o efektu plastifikacije uslijed prisustva i djelovanja vode prilikom formacije slobodnih filmova biokompozitnih materijala. Stoga pojavu šupljina u strukturi materijala možemo povezati isključivo uz aglomeraciju čestica i peptizacijski proces prilikom formiranja biokompozitnih materijala.

6. RASPRAVA

Ovim diplomskim radom ispitan je utjecaj dodatka karboksimetilirane celuloze kao punila matrica pripremljenih iz celuloznog acetata. Pritom su i acetat i karboksimetilirana celuloza pripremljeni iz iste otpadne sirovine. Točnije, iz ostatka hidrotermički obrađene hrastovine iz doradne pilane. Budući da tijekom prerade u šumi, pa tako i tijekom prerade u drvnoj industriji, nastaje drvni otpad „bez tehničke vrijednosti“ koji je pogodan za recikliranje i iz kojeg se može stvariti potpuno novi i kompaktan materijal, odabrani materijal bio je izazovan za provođenje ovog istraživanja.

U prvoj fazi diplomskog rada cilj je bio usitniti drvo hrastovine te ga prosijati na frakcije kako bismo došli do drvnog brašna pogodnog za daljnje istraživanje. Nakon dostizanja željene frakcije drvnog brašna, kemijskim procesom utvrđena su učešća pojedinih gradbenih jedinica drva: ekstraktivnih tvari, lignina, celuloze. U drugoj fazi rada slijedila je priprema celuloznog acetata koji ima ulogu matrice u strukturi biokompozita te priprema karboksimetilirane celuloze koja služi kao punilo u pripremi našeg biokompozita. Nakon pripreme matrice i punila, u trećoj fazi rada, pripremljeni su biokompozitni materijali metodom lijevanja, otapanjem celuloznog acetata u diklorometanu za čistu matricu te dodavanjem čestica punila za biokompozitne materijale. Velika pozornost posvećena je pravilnom vođenju procesa izolacije pojedinih gradbenih jedinica drva u pripremi CA, kao i u pripremi čestica punila. U posljednjoj, četvrtoj fazi ovog rada obuhvaćena je analiza biokompozita. Provedeno je ispitivanje toplinskih svojstava, FT-IR analiza, UV-VIS spektrometrijska analiza, mikroskopska analiza, a određen je i porozitet dobivenih biokompozitnih materijala.

Istraživanje obuhvaćeno ovim diplomskim radom ima veliki značaj za drvenu industriju budući da se drvo kao obnovljiv izvor energije u slučaju pripreme kompozita često zaobilazi. Međutim pravilnim izborom vrste drva te primjenom odgovarajuće kemijske metode modifikacije moguće je proizvesti biokompozitni materijal za određenu namjenu. Budući da je izrada ovakvog biokompozita koji ima osnovnu matricu i punila na bazi drva jako zahtjevan proces, on iziskuje suradnju velikog broja stručnjaka iz različitih područja znanosti te sistematsku analizu dobivenih proizvoda kako bi oni bili prihvatljivi za svakodnevnu primjenu.

7. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu na temelju dobivenih rezultata i ispitivanja možemo iznijeti sljedeće zaključke:

- Dobar odabir sirovine od iznimne je važnosti za pripremu biokompozitnih materijala, odnosno kemijski sastav drva vrlo je važan kako bi se ostvario pravilan proces vođenja sinteze i acetilacije celuloze te pripreme čestica punila karboksimetilirane celuloze (dokazano FT-IR analizom).
- Iz rezultata dobivenih FT-IR i DSC analizom zaključujemo da voda koja je prisutna u strukturi pripremljene karboksimetilirane celuloze djeluje kao plastifikator,
- Postupak acetilacije celuloze ovisi o sadržaju vode čije povećano učešće rezultira višim iznosima zaostalih acetilnih skupina u strukturi acetata, što direktno utječe i na optička svojstva bio matrica i biokompozitnih materijala (dokazano UV-VIS spektrometrom te mikroskopom).
- Porastom udjela punila, u strukturu materijala uvedena je veća količina vode koja je uzrokovala formaciju većeg broja pora i time povećala ukupnu poroznost.
- Dodatkom čestica punila na bazi karboksimetilirane celuloze biomatricama moguće je proizvesti biokompozitni materijal u potpunosti na bazi drva iz iste sirovine.

8. LITERATURA

1. Andričić, B., 2009: Prirodni polimerni materijali. Priručnik. Kemijsko-tehnološki fakultet, Split.
2. Askeland, D. R., 1989: The Science and Engineering of Materials, PWS-KENT, Boston.
3. Tokić, I., Fruk, G., Jermić, T., 2011: Biodegradable packaging for storage of fruit and other horticultural products: materials, properties and its effect on fruit quality, *Journal of Central European Agriculture*, 12(1): 226-238. <https://hrcak.srce.hr/71230> (pristupljeno: 18.6.2021)
4. Cerqueira, D. A., Filho, G. R.; Assunção, R. M. N., 2006: A New Value for the Heat of Fusion of a Perfect Crystal of Cellulose Acetate. *Polymer Bulletin*, 56: 475-484.
5. Crnojević, M., 2019: Usporedno mjerenje sadržaja vode elektrootpornom metodom na poprečnom i radijalnom presjeku istih uzoraka drva, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, Zagreb.
6. Cheng, H. N., Dowd, M. K., Selling, G. W., Biswas, A., 2010: Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts, *Carbohydrate Polymers*, 80: 449-452.
7. Pilipović, J., 2015: Novi trendovi u bioplastici, *Polimeri*, 36(1-2): 23-26. <https://hrcak.srce.hr/161321> (pristupljeno: 18.6.2021)
8. John M.J., Thomas S., 2008: Biofibres and biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 71(3): 343-364.
9. Puls, J., Wilson, S. A., Hölter, D., 2011: Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review, *Journal of Polymers and the Environment*, 19: 152–165.
10. Rujnić-Sokele, M., Šercer, M., Bujanić, B., 2004: Utjecaj recikliranja na mehanička svojstva drvo-plastomernog kompozita, *Polimeri*, 25(1-2): 12-19.
11. Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., 2005: Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites, Taylor & Francis Group, Boca Raton, pp. 1-36.
12. Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L.T., 2002: Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world, *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2): 19-26.
13. Ndazi B., Tesha J., Bisanda E., 2006: Some opportunities and challenges of producing bio-composites from non-wood residues, *Journal of Materials Science*, 41(21): 6984-6990.
14. Pushpamalar, V., Langford, S. J., Ahmad, M., Lim, Y. Y., 2006: Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Sago Waste, *Carbohydrate Polymers*, 64(2): 312-318.
15. Quarshie, R., Carruthers, J., 2014: Technology overview biocomposites, Materials KTN i NetComposites Ltd, United Kingdom.
16. Ristić, I., Nikolić, Lj., Cakić S., 2012: Poli(laktid): Dostignuća i perspektive, *Savremene tehnologije*, 1(1): 67-77.

17. Fischer, S., Thummler, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I., Fischer, K., 2008: Properties and Applications of Cellulose Acetate, *Macromolecular Symposia*, 262(1): 89-96.
18. Španić, N., 2014: Karakterizacija biokompozitnih drvnih materijala pripremljenih sintetiziranjem acetilirane celuloze i celuloznih polimorfa. Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, Zagreb, str. 1-180.
19. Šprajcar, M., Horvat, P., Kržan, A., 2012: Biopolimeri in bioplastika – Plastika skladna z naravo, Kemijski inštitut, Ljubljana.
20. Tucman, I., 2020: Prirodni kompoziti. Završni rad. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
21. ***TAPPI, 1997: T 204 cm-97 – Solvent extractives of wood and pulp.
22. ***TAPPI, 2011: T 222 om-11 – Acid-insoluble lignin in wood and pulp.