Priprema i karakterizacija drvnog bio nano kompozitniog materijala

Bešić, Haris

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry / Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:670885

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA DRVNOG BIO NANO KOMPOZITNOG MATERIJALA

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 Jambreković
3. Branimir Jambreković, mag. ing. techn. lign.

Student: Haris Bešić

JMBAG: 0068215720

Broj indeksa: 789/16

Datum odobrenja teme: 20.04.2018.

Datum predaje rada: 24.09.2018.

Datum obrane rada: 28.09.2018.

Zagreb, rujan 2018.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Priprema i karakterizacija drvnog bio nano kompozitniog materijala
Title	Preparation and characterization of bio nano composite materials
Autor	Haris Bešić, 24.9.1992. Zagreb, Hrvatska
Adresa autora	IV. maksimirsko naselje 28, Zagreb, Hrvatska
Rad izrađen	Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	Doc.dr. sc. Nikola Španić
Izradu rada pomagao	Prof. dr. sc. Vladimir Jambreković
Godina objave	2018.
Obujam	31 stranica, 15 slika, 7 tablica i 14 navoda literature
Ključne riječi	Drvo, nano celuloza, bio nano kompoziti, acetilacija, toplinska svojstva
Key words	Wood, nano cellulose, bio nano composite, acetylation, thermal properties
Sažetak	Bio i nano materijali i metode izrade istih u sve su većem fokusu znanstvene zajednice i svekolike javnosti. Razlog za to leži u činjenici što su uporabna svojstva takvih materijala broju slučajeva superiornih uporabnih svojstava u odnosu na klasične kompozitne materijale na mikro/makro skali. Uz to takvi materijali ekološki su prihvatljivi. Vodeći se navedenim, u ovom diplomskom radu napravio se i u određenoj mjeri karakterizirao drvni bio nano kompozitni materijal s matricom i punilom istog (drvnog) porijekla. Rezultati ispitivanja pokazali su da je moguće proizvesti kompozitni materijal iz acetilirane celuloze kao polimerne matrice i nano čestica celuloze kao punila. Ipak, ispitivana svojstva iznimno su ovisna o disperziji nano čestica punila.

	IZJAVA **O IZVORNOSTI RADA**	**OB ŠF 05 07**
		Revizija: 1
		Datum: 28.6.2017.

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

_____

vlastoručni potpis

Haris Bešić

U Zagrebu, *24.09.2018.*

SADRŽAJ

Dokumentacijska kartica I

Izjava o izvornosti rada..... II

Sadržaj…… III

Popis slika..... V

Popis tablica..... VI

1. Uvod..… 1

2. Pregled dosadašnjih istraživanja.....2

2.1. Kemijski sastav drva.....2

2.1.1. Lignin 3

2.1.2. Holoceluloza.....4

2.1.3. Celuloza.....4

2.1.3.1. Polimorfi celuloze 5

2.1.4. Hemiceluloza (drvne polioze).....7

2.1.5. Ekstraktivne tvari.....7

2.2. Nano kompozitni materijali na bazi drvne celuloze.....8

2.2.1. Celulozni nanokristali - priprema, uporabna svojstva, primjena 8

2.2.2. Celulozni bionanokompoziti - priprema, svojstva, primjena.....9

2.2.3. Priprema nanokompozita ojačanih kristalima na bazi polisaharida.....9

3. Cilj rada 11

4. Materijali i metode istraživanja 12

4.1. Osnovni materijal.....12

4.2. Metode istraživanja.....12

4.2.1. Određivanje kemijskog sastava.....12

4.2.1.1. Ekstraktivne tvari 12

4.2.1.2. Holoceluloza.....13

4.2.1.3. Celuloza.....14

4.2.1.4. Celulozni polimorfi I, II, III 14

4.2.1.5. Lignin 15

4.2.2. Acetilacija celuloze 16
4.2.2.1. Određivanje stupnja acetilacije 16
4.2.3. Priprema nanoceluloze 18
4.2.4. Izrada bio nano kompozitnih materijala 22
4.3. Analitička oprema i metode 23
4.3.1. FT-IR spektrometrijska analiza 23
4.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 24
5. Rezultati 26
5.1. Kemijski sastav 26
5.2. Analiza procesa acetilacije 27
5.3. Toplinska svojstava bio nano kompozitnih materijala 29
6. Zaključak 30
7. Literatura 31

POPIS SLIKA

***Slika 1**. Općenita shema grupnog kemijskog sastava drva prema Fengelu i Wegeneru* *2*

***Slika 2.** Tipovi fenilpropanskih jedinica: (A) fenilpropanska jedinica, (B) gvajacilpropanska jedinica, (C) siringilpropanska jedinica, (D) p-hidroksifenilpropanska jedinica* *3*

***Slika 3.** Kemijska formula glukoze i celuloznog lanca (centralni dio i završeci molekula)* *5*

***Slika 4.** Meyer-Mischov model kristalne jedinice celuloze I* *6*

***Slika 5**. Mikrokristalična celuloza u sedimentu i pripremljena nano celuloza u otopini* *19*

***Slika 6**. Ugušćivanje uzoraka nano celuloze uporabom rotacionog uparivača* *20*

***Slika 7.** Punjenje dijalizacijskih membrana smjesom vode i nano celuloze* *20*

***Slika 8**. Homogenizacija uzorka nanoceluloze na ultrazvučnom homogenizatoru* *21*

***Slika 9.** Homogenizirana smjesa vode i nano celuloze* *21*

***Slika 10.** Gel forma bio nano kompozitnog materijal* *22*

***Slika 11**. Kruta forma bio nano kompozitnog materijal nakon sušenja* *23*

***Slika 12.** Spektrometrijski uređaj Shimadzu FTIR 8400 S* *23*

***Slika 13.** DSC uređaj Perkin Elmer 6000* *24*

***Slika 14.** FT-IR vrpce celuloze i celuloznog acetata* *28*

***Slika 15.** DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja uzorka čiste polimerne matrice* *29*

POPIS TABLICA

Tablica 1. *Sadržaj suhe tvari nekih vrsta četinjača i listača* *3*
Tablica 2. *Dimenzije osnovnih jedinica polimorfnih oblika celuloze* *6*
Tablica 3. *Srednje vrijednosti učešća ekstrktivnih tvari drva crne johe* *26*
Tablica 4. *Srednje vrijednosti učešća lignina i polisaharidnog dijela drva crne johe* *26*
Tablica 5. *Karakteristične vrijednosti odnosa masa prije i nakon procesa acetilacije* *27*
Tablica 6. *Kvantitativna analiza procesa acetilacije* *27*
Tablica 7. *Sumarni rezultati DSC analize bio nano kompozita* *29*

1. Uvod

Razvoj održivih ili obnovljivih polimernih materijala je aktivno istraživačko područje koje je zadnjih godina dobilo dosta pažnje. Razlog tome leži u činjenici da postoji velika potražnja za ekološki prihvatljive polimere. Kao sirovi polimer, celuloza je najveći održiv, obnovljiv i biorazgradiv polimer u prirodi te se smatra da je najveća alternativa ne razgradivim fosilnim polimerima. Najveći izvori celuloze su naravno biljke ali ona je i sastavni dio algi, gljiva, bakterija čak i u nekim morskim životinjama. Kemijskom ili mehaničkom preradom celuloze dobiva se nanoceluloza koja je zadnjih 10 godina jako puno proučavana čeme svjedoče brojni radovi koji su objavljiveni. Iako relativno novi materijal nanoceluloza pronalazi primjenu u proizvodnji nanokompozita koji se koriste u elektronici, biomedicinskom inženjerstvu, dostavi lijeka u organizam, proizvodnji ambalaže, kozmetičkoj industriji itd. Njena široka primjene sve više privlači pažnju znanstvene zajednice.

Nanokompozitni materijali u literaturi se objašnjavaju kao materijali kojima punilo ima jednu dimenziju manju od 100 nm. Suprotno uobičajenom, nanokompozitni polimeri imaju jako mali postotak dispergiranog nano punila. Glavni razlog leži u tome da nije ni potrebno imati veliki postotak da bi se dobila bolja svojstva.

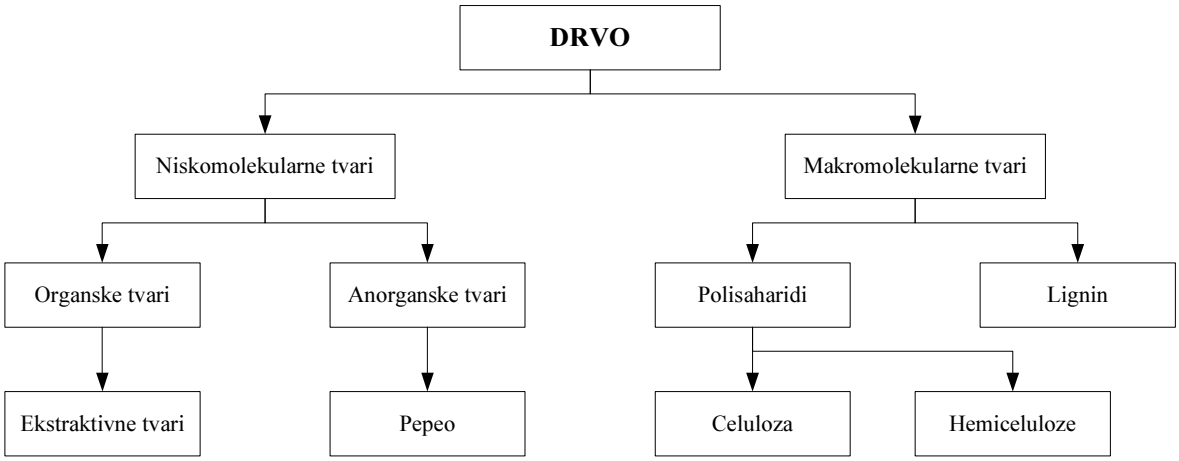
Pošto prosječno u drvu ima oko 40-50% celuloze ono je jedan od najboljih izvora nanoceluloze. U ovom radu obrađen je kemijski sastav drva crne johe (*Alnus glutinosa* [L.] Gaertn.) uz naglasak na postupke ekstrakcije drva sa više vrsta otapala, postupak acetilacije celuloze, priprema nanoceluloze kiselom hidrolizom te izrada kompozita iz navedene vrste drva. Također u radu su prikazani rezultati parcijalne karakterizacije procesa izrade i svojstava izrađenih bio nano kompozitnih materijala.

2. Pregled dosadašnjih istraživanja

2.1. Kemijski sastav drva

Kemijski sastav drva poprilično je složen. Drvne stanice su heterogene i sastoje se od ugljikohidrata (celuloze i holoceluloze) i lignina. Te makromolekularne tvari su međusobno povezane i čine strukturu stanične stijenke drva. Niskomolekularne tvari (ekstraktivne i mineralne) su u malom udjelu u drvu te se obično nalaze izvan stanične stijenke.

Općeniti kemijski sastav drva razlikuje se u nekim dijelovima od ostalih dijelova drva. S druge strane, poznato je da postoje neke promjenjivosti kemijskog sastava unutar istog stabla, pogotovo u radijalnom smjeru, kao i razlike između normalnog i reakcijskog drva (Antonović, 2007).



Slika 1. *Općenita shema grupnog kemijskog sastava drva prema Fengelu i Wegeneru (Izvor: Antonović, 2007)*

S obzirom na grupni kemijski sastav drvo je najlakše opisati kao trodimenzionalan biopolimerni kompozitni materijal sastavljen iz međusobno povezanih mreža celuloze, hemiceluloza i lignina uz mali udio anorganskih i ekstraktivnih tvari (Španić, 2014).

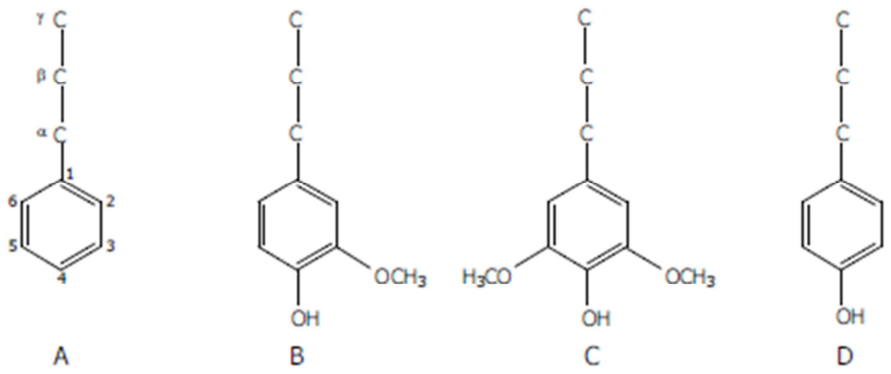
Prosječan elementarni sastav drvne tvari je: C = 49.5%, H = 6.3% i O = 44.2%. Dvije trećine suhe tvari drva čine polisaharidi (celuloze i različite hemiceluloze). Ovisno o vrsti drva, dali su listače ili četinjače njihov se kemijski sastav razlikuje. I kod četinjača i listača ukupni sadržaj celuloze iznosi oko 40-50 %, no četinjače imaju manje hemiceluloze, a više lignina. Ukupni sadržaj celuloze, hemiceluloze i lignina nekih vrsta listača i četinjača prikazan je u tablici iz koje se može zaključiti da je sadržaj hemiceluloze u četinjačama između 25-30 %, a u listačama između 30-35 % u odnosu na apsolutno suhu tvar. Sadržaj lignina kod četinjača je između 25-30%, a listača između 20-25 % u odnosu na apsolutnu suhu tvar.

Tablica 1. *Sadržaj suhe tvari nekih vrsta četinjača i listača (Izvor: Špoljarić, 1985)*

Vrsta drva	Smole (%)	Pepeo (%)	Hemiceluloze (%)		Lignin (%)	Celuloza (%)
			pentozani	heksozani		
jelovina	1,17	0,42	11,63	13,00	27,98	44,06
borovina	3,17	0,53	10,80	12,78	29,52	41,93
bukovina	2,47	0,68	25,86	4,61	28,27	41,85
topolovina	2,66	0,84	22,71	2,60	22,45	47,33
bukovina	0,70	0,96	24,30	4,36	22,69	45,41
jasenovina	2,24	0,83	23,68	5,70	26,01	40,24
vrbovina	2,04	0,83	23,31	5,05	24,70	42,91
johovina	2,83	0,49	22,94	3,65	24,57	43,64

2.1.1. Lignin

Lignin je velika komponenta stanične stijenke te služi kao obložna tvar u staničnoj stijenci između drvnih vlakana kao sredstvo ukrute. Lignin spriječava razgradnju stanične stijenke, a fizikalnu funkciju ima da ojača stanične stijenke kao i preuzimanje svim mehaničkih i dinamičkih opterećenja na drvu ali ima i važnu ulogu pri oštećenju drvnog tkiva na način da ima ulogu zarašćivanja. Lignini su amorfne, vrlo složene te većim dijelom aromatski polimeri fenilpropanskih jedinica s mnogo različitih kemijskih veza između monomera koji dovode do složene strukture koja se može objasniti samo učestalošću i rasprostranjenosti različitih veza. Ovaj trodimenzionalni polimer se sastoji od C-C i C-O-C veza (Rowell i sur., 2005). Postoje razlike u ligninu četinjača i listača. Kod četinjačama prisutan je gvacijalni lignin koji se stvara iz koniferilnog alkohola, a u listačama, gvajacil-siringilni lignin koji se stvara iz koniferilnog alkohola i sinapilnog alkohola te hidroksifenil-gvajacil-siringilni legnin prisutan je kod ostalih lignoceluloznih biljaka (Antonović, 2007). Budući da nije moguće izolirati ili odstraniti lignin iz drva bez njegove barem djelomične destrukcije, njegov točan kemijski sastav je teško odrediti. No, unatoč mnogim neriješenim pitanjima u kemiji lignina, osnovni elementi i vrste veza su poznate.



Slika 2. *Tipovi fenilpropanskih jedinica: (A) fenilpropanska jedinica, (B) gvajacilpropanska jedinica, (C) siringilpropanska jedinica, (D) p-hidroksifenilpropanska jedinica*

2.1.2. Holoceluloza

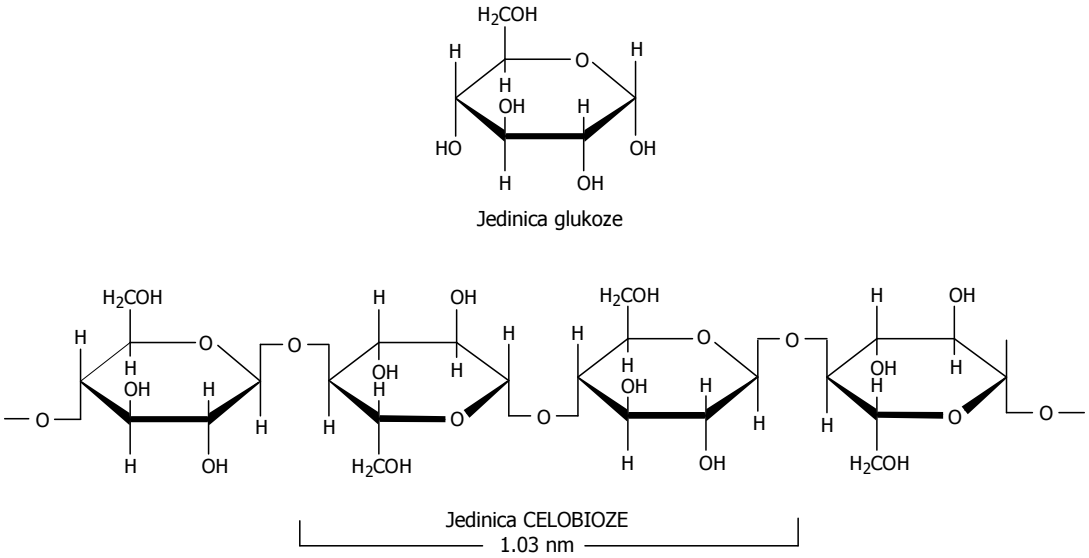
Najvažniji dio drvne tvari sastoji se od ugljikohidrata, celuloze i hemiceluloze uz manju količinu drugih šećera poput škroba i pektina. Kombinacija celuloze (40-45%) i hemiceluloze (15-25%) naziva se holoceluloza i čini ukupno 65-70% drvne tvari. Ovaj polimer sastavljen je od jednostavnih šećera D-glukoze, D-manoze, D-galaktoze, L-arabinoze, D-glukuronske kiseline i manje količine L-ramnoze i D-fruktoze. Holoceluloza je izrazito hidrofilnog karaktera koji se ostvaruje uslijed formacije vodikovih veza (Rowell i sur., 2005). Holoceluloza se izolira iz drva izdvajanjem lignina, uz prethodno odvajanje ekstraktivnih tvari. Idealan postupak izolacije celuloze bi bio potpuno odvajanje lignina i celuloze bez da se polisaharidni dio ošteti, međutim takva metoda ne postoji. Zbog toga se nizak sadržaj lignina, minimalna promjena polisaharidnog dijela drve tvari i minimalna oksidativna i hidrolitička razgradnja celuloze postavljaju kao osnovni kriteriji metode izolacije holoceluloze. Metoda izolacije holoceluloze svodi se na klorinaciju i delignifikaciju raznim smjesama kemikalija, pridržavajući se ranije navedenih kriterija, a konačan produkt izolacije ovisan je o reakcijskim uvjetima i sastavu pripremljene smjese kemikalija. (Španić, 2014).

2.1.3. Celuloza

Celuloza je osnovni strukturni temelj biljnih stanica, te je kao takva najvažnije prirodna tvar koju proizvode živi organizmi. Prisutna je u svim biljkama od visoko razvijenih stabala pa sve do primitivnih organizama (morske trave, jednostanični organizmi i bakterije). Najčišća celuloza u prirodi je vlakno pamuka, koje sadrži oko 95-99% celuloze u odnosu na apsolutno suhu tvar, zatim lan koji sadrži oko 80-90% celuloze, konoplja 65-75%, juta 60-70% i ramija 85% celuloze (Fengel i Wegener, 1989). Celuloza je najvažniji sastojak stjenke stanice drva što se tiče njenog volumena i utjecaja na karakteristike drva. Gotovo polovina mase suhe drvne tvari je celuloza, a najvećim dijelom smještena je u sekundarnoj staničnoj stjenci Obzirom na veliku dostupnost celuloza iz drva predstavlja izvrstan izvor prirodnih polimernih materijala i baza je mnogih tehničkih proizvoda poput papira, kartona, vlakna i dr. Celuloza je netopiva u vodi i organskim otapalima, što ju čini idealnim materijalom za stvaranje trajnih, a za vodu propusnih sustava kao što su biljne stanice. S tehničkog gledišta, celulozna vlakna imaju i znatnu mehaničku čvrstoću. Daljnjim razvojem omogućena je izrada regenerirane celuloze koja predstavlja glavni izvor umjetnih vlakana na bazi prirodne celuloze, a koja se koristi u tekstilnoj industriji.

Celuloza sadrži jedinice β-D-glukopiranoze koje su međusobno povezane β(1-4) glikozidnim vezama. Može se opisati kao linearno polimerni glukan s jednolikom strukturom lanca. Jedince glukoze međusobno su povezane eliminacijom jedne molekule vode između njihovih hidroksilnih grupa na ugljiku 1 i ugljiku 4, a β-pozicija OH grupe na C1 zaokrenuta je

za 180˚ na sljedeću jedinicu glukoze oko C1-C4 osi prstena piranoze (sl. 3). Ponavljajuća jedinica celuloznog lanca je disaharid celobioza dužine 1,03 nm. Linearni celulozni lanac je žilav i ravan u odnosu s heličnu tvorevinu škroba frakcije α-vezane amilaze.

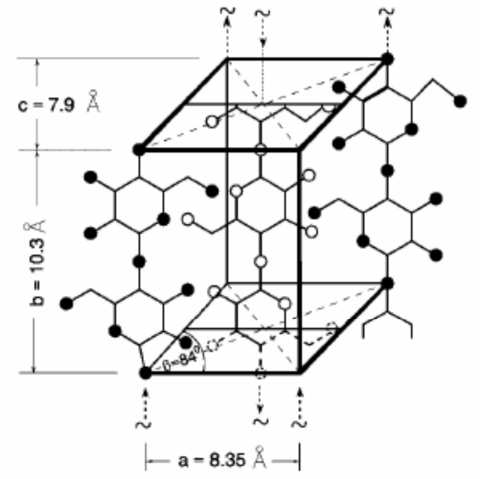


Slika 3. *Kemijska formula glukoze i celuloznog lanca (centralni dio i završeci molekula) (Izvor: Fengel i Wegener, 1989)*

Ovisno o izvoru uzorka molekulska masa celuloze široko varira od 50 0000 do 2,5 milijuna. Veličina lanca molekule celuloze definira se kao stupanj polimerizacije (DP, od engl. Degree of polymerization), koji u slučaju celuloze izolirane iz drva iznosi od 9 000–10 000, uz ekstremne vrijednosti od oko 15 0000. Prosječni stupanj polimerizacije celuloze izolirane iz drva u iznosu od 10 000 odgovara duljini linearnog lanca celuloze od 5 μm (Rowell i sur., 2005). DP može se odrediti različitim tehnikama s otapalima. Najpoznatija otapala s ciljem određivanja stupnja polimerizacije celuloze su metalni kompleksi bakra poput kuoksena, kuoksana i kuena (Španić, 2014.). Degradacija celuloze dešava se na 240-350 °C.

2.1.3.1. Polimorfi celuloze

Celuloza je polimorfna te ovisno o prethodnom tretiranju uzoraka drva postoje četiri oblika celuloze. U čvrstom stanju H veze između molekula celuloze nisu nepravilno poredane nego imaju kristalno uređenje. Celuloza se sastoji iz visoko kristalnih i amorfnih područja. Prijelaz iz uređenog položaja celuloznih lanaca prema neuređenom ili amorfnom području, u kojem su celulozni lanci slabije orijentirani u odnosu jedan prema drugom, vrši se postupno. Istraživanjima pomoću difrakcija X-zraka predloženo je nekoliko modela kristalne jedinice celuloze, no model koji su dali Meyer i Misch 1937. godine do danas je opće prihvaćen (sl. 4).



Slika 1. *Meyer-Mischov model kristalne jedinice celuloze I (Izvor: Klemm, Schmauder i Heinze, 2004)*

Nativna celuloze se naziva celuloze I i predstavlja osnovni celulozni polimorf. Njena kristalne rešetke je monoklinskog oblika, što znači da ima tri osi različite duljine i jedan kut od 83˚ (slika 4). Celuloza I sadrži pet molekula celobioze, a svaki glukozni prsten u odnosu na susjedni prsten okrenut je za 180˚ što je u skladu sa spiralnom simetrijom. Glukozni ostaci međusobno su vezani 1,4-vezama. U ovom modelu celuloze I razmak između C atoma je 0,154 nm, a razmak između C-O iznosi 0,135 nm (Antonović, 2007). Celuloza I mijenja se pod jakim alkalijama, mercerizacijom i regeneracijom u celulozu II. Također, postoje podaci i o drugim oblicima celuloze poput celuloze III i celuloze IV za koje se pretpostavlja da su dezorijentirane varijante celuloze I i celuloze II, a ne pravi polimorfni oblici. U tablici 3 navedene su dimenzije osnovnih jedinica polimorfnih oblika celuloze a dobivene dimenzije rezultat su proučavanja strukture celuloze putem nuklearne magnetske rezonance, infracrvene spektroskopije i difrakcije X zrakama. Budući da su izvedene u novije vrijeme djelomično se razlikuju u odnosu na Meyer i Mischov model (Španić, 2014).

Tablica 2. *Dimenzije osnovnih jedinica polimorfnih oblika celuloze*

Celuloza	**Kristalni sastav**	**a** (nm)	**b** (nm)	**c** (nm)	**β** (˚)
I	monoklinski	0,82	1,03	0,79	83
II	monoklinski	0,80	1,03	0,91	62
III	monoklinski (heksagonalni)	0,86	1,03	0,86	60
IV	ortoromboedrijski	0,81	1,03	0,79	90

Celuloza II je drugi najvažniji oblik celuloznog polimorfa. Ne nalazi se u prirodi kao celulozni polimorf II nego se dobiva procesom mercerizacije i regeneracijom nativne celuloze. Mercerizacija je tretman celuloze I jakim lužinama. Regeneracija je tretman sa karboksidisulfidom (Rowell i sur., 2005). Procesom mercerizacije, u otopini natrijeve lužine kroz

određeno vrijeme dolazi do razdvajanja pojedinih polimorfa otapanjem manje kemijski postojane frakcije, a nakon toga slijedi neutralizacija i ispiranje viška NaOH. Intermolekularne veze u strukturi celuloze II u odnosu na strukturu celuloze I su znatno drugačije i složenije. U strukturi celuloze II, osim intermolekulskih, postoji mogućnost stvaranja i interplanetarnih veza (atomi u istoj ravnini) (Španić, 2014).

Celulozni polimorf III je produkt tretmana celuloze I s tekućim amonijakom pri temperaturi -80 ˚C uz kasnije obvezno ispiranje alkoholom. Alkalijskim tretmanom celuloze III dobiva se celuloza II.

Celulozni polimorf IV nastaje grijanjem celuloze III u glicerolu pri 260 ˚C (Rowell i sur., 2005). Celulozni polimorf IV može se dobiti bilo kojim tretmanom bilo kojeg polimorfnog oblika celuloze s prikladnim tekućim medijem na povišenoj temperaturi (Španić, 2014).

2.1.4. Hemiceluloza (drvne polioze)

Osim celuloze, u drvu i ostalim biljkama prisutni su ostali različiti polisaharadi. Nazivaju se niskomolekulska celuloza ili drvne polioze. Dakle, hemiceluloza se sastoji od velikog broja različitih polisaharida s nižim stupnjem polimerizacije u odnosu na celulozu (prosječno vrijednost stupnja polimerizacije 100-200) i sadrži uglavnom šećere poput D-ksilopiranoze, D-arabinopiranoze, D-glukopiranoze, D-manopiranoze, D-glukouronskih kiseline i galaktouronskih kiseline s manjom količinom drugih šećera (Rowell, 2005). Ukupan sadržaj hemiceluloze je između 20-30 % u odnosu na ukupnu masu drva, a uglavnom se nalazi u primarnim i sekundarnim staničnim stjenkama. U srednjoj lameli nalazi se u izrazito malim količinama. Hemiceluloza pripada grupi heterogenih polisaharida koji se stvaraju kroz biosintetske putove različite nego celuloza. Također je poznato da hemiceluloza pripada grupi heteropolisaharida u odnosu na celulozu koja pripada grupi homopolisaharida (Antonović, 2007). Hemiceluloza se razlikuje od celuloze po sastavu jedinica šećera, znatno kraćem molekulskom lancu i grananju lanca molekula. Jedinice šećera koje čine hemiceluloze dijele se u grupe poput pentoze, heksoze, heksouronske kiseline i deoksiheksoze. Glavni lanac hemiceluloze može sadržavati samo jednu jedinicu-homopolimer (ksilani) ili dvije i više jedinica – heteropolimer (glukomani).

2.1.5. Ekstraktivne tvari

Osim sastavnih dijelova stanične stjenke drva (celuloza, hemiceluloza i lignin) postoje i brojne komponente drva koje se nazivaju niskomolekularnim tvarima drva. To su tvari koje se nalaze u određenim tkivima drva kao što su lumeni stanica, međuprostorima stanične stjenke ili unutrašnjim šupljinama (smolnim kanalima). Niskomolekularne tvari dijele se na organske tvari,

koje se nazivaju i ekstraktivne (akcesorne) tvari i anorganske tvari koje se dobivaju kako pepeo (mineralne tvari). Većina ekstraktivnih tvari se može odvojiti od strukture celuloze, hemiceluloze i lignina ekstrakcijom s neutralnim organskim otapalima ili vodom, pa se i zbog toga nazivaju ekstraktivne tvari. Akcesorne tvari djeluju kao posrednici u metabolizmu, kao rezerve energije, te kao obrana protiv napada mikroba i insekata.

Ekstraktivne tvari uključuju veliki dio različitih kemijskih tvari, iako one čine samo mali dio drva. Ekstraktivne tvari se uglavnom sastoje iz masti, masnih kiselina, alifatskih alkohola, fenola, terpena, steroida, rezinskih kiselina, voskova i nekih drugih organskih komponenti. Termin smola se često koristi kao zajednički naziv za lipofilne ekstraktivne tvari, osim fenolnih spojeva, koje se mogu izolirati iz drva pomoću organskih otapala, a u vodi nisu topivi.

2.2. Nano kompozitni materijali na bazi drvne celuloze

Dostupna literatura na temu celuloznih nano čestica i nano kompozitnih materijala zaista je opsežna i stoga su u nastavku navedeni podaci samo tri rada autora reprezentativna za navedeno područje.

2.2.1. Celulozni nanokristali - priprema, uporabna svojstva, primjena

U svom radu George i Sabapathi (2015) opisuju izvore celuloze koja je naraširenija polimer na zemlji. Njihova je tvrdnja da su glavni izvori celuloze biljke, alge, bakterije i neke morske životinje kao što su plaštenjaci koji proizvode velike količine celuloze. Nadalje autori u svom radu opisuju hijerarhijsku strukturu celuloze, izolaciju nanokristala, svojstva nanokristalne celuloze, dimenzije, kao i mehanička i reološka svojstva nano kristala. Kao glavne mehaničke izolacijske postupke dobivanja nanokristalne celuloze autori spominju visokotlačnu homogenizaciju, intezivne ultrazvučne tretmane, itd. Te mehaničke metode pripreme nanokristala imaju dovoljno sile kako bi razdvojile kristalne dijelove od amorfnih dijelova celuloze. Također u radu se spominju i kemijski načini dobivanje nanokristala upotrebom raznih vrsta kiselina. U radu su opisana i svojstva nanokristalne celuloze, koja su takva da ona biva sve interesantija za znanost o materijalima, elektrotehnici kao i u medicini. No, kako autori navode problem je u tome što se još uvijek nije razvio industrijski način dobivanja nanokristalne celuloze. Naime, dosadašnja istraživanja bavila su se isključivo morfološkim, mehaničkim i optičkim svojstvima nanokristalne celuloze, ali ne i metodama njene pripreme. Nova istraživanja biti će usmjerena kako bi se razvile metode kojima bi se manipuliralo svojstvima nanokristalne celuloze, a da se ne narušavaju ostala željena svojstva konačnog proizvoda. Na kraju rada autori

zaključuju da se inovacijama u nanotehnologiji povezanima sa obnovljivim izvorima nanokristalne celuloze predviđa razvitak novih materijala koji nisu štetni za okoliš.

2.2.2. Celulozni bionanokompoziti - priprema, svojstva, primjena

U uvodnom dijelu svog rada autori Siqueira, Bras i Dufresne (2010) navode količinu proizvedenih vlakana u iznosu od 35 milijuna tona godišnje. Brojka prikazuje potencijal koji imaju bionanokompoziti što se tiče izvora sirovine. Nadalje, prikazuju kemijsku strukturu celuloze i njenih polimorfa, metode izolacije nanokristalnih dijelova gdje se kiselom hidrolizom otapaju amorfni dijelovi, a ostaju kristalne strukture unutar same celuloze. Nadalje, autori daju definiciju bionanokompozita koja navodi da su to materijali kojima punilo koje se dodaje u matricu ima jednu dimenziju manju od 100 nm.

Kompoziti na celuloznoj bazi su u sve većem centru pozornosti radi već dobro znanih svojstava kao što su mala gustoća, obnovljivi izvori sirovine za njihovu proizvodnju, niska energetska potrošnja, dobra specifična svojstva i biorazgradivost. Međutim, nanoceluloza ima nedostatke kao što su upijanje vlage, slabo kvašenje, nekompatibilnost sa većinom polimernih matrica i temperaturna ograničenja. Naime, prilikom uporabe lignoceluloznih materijala pri temperaturama višim od 220 °C oni su počinju raspadati. Unatoč tome, autori navode da je prednost nanoceluloze što ima veliku specifičnu površinu i jako dobra mehanička svojstva. Autori su u radu obradili i istraživanja drugih autora koja govore kako se povećanjem postotnog udjela nanokristalne celuloze u brojnim matricama znatno povećavaju mehanička svojstva kompozita. Iz tog razloga postoji povećan interes za nanocelulozu kao punilo. Ta svojstva posebno su tražena u ambalažnoj industriji. Danas se većina ambalaže radi ne razgradivim petrokemijskim polimerima. Postoji tendencija razvijanja novih materijala koji su razgradivi, a imaju dobra zaštitna i uporabna svojstva. U tu grupu svrstavaju se bio nano kompozitni materijali iz drvne celuloze.

2.2.3. Priprema nanokompozita ojačanih kristalima na bazi polisaharida

U svom radu Dufresne (2010) opisuje neke od postupaka dobivanja polisaharidnih kristal navodeći i kako je potencijal nanokompozita u različitim područjima istraživanja i primjene vrlo obećavajuć i privlači sve više investicija. Kako je jedna od metoda za izolaciju i pripremu suspenzija polisaharidnih nanokristala kiselom hidrolizom biomase, nastaje problem homogenog dispergiranja nanočestica unutar polimerne matrice. Stoga autor navodi neke od solucija za pripremu stabilnih i pravilno dispergiranih snjesa matrica i nano punila. Konkretno radi se o:

- Polimerni lateks - postupak dobivanja tvrdog filma nano kompozita može se dobiti mješanjem i lijevanjem vodene suspenzije i praćenjem evaporacije vode pri temepreraturi koja je veća od temperature kristalizacije polimera. Tijekom ispravanja vode, čestice polimera približavaju se te se na kraju dodiruju i deformiraju. Veze između čestica nestaju lančanom difuzijom tvoreći kontinuirani polimerni film koji sadrži dispergirane polisaharidne nanodijelove. Alternativne metode su liofiulizacija otopina i njihovo vruće prešanje.
- Polimeri dispergirani i topivi u vodi - nakon otapanja i dispergiranja polimera u otopini, otopina se može pomiješati sa vodenom suspenzijom polisaharidnih kristala te se evaporacijom vode stvara film. Isto tako može se podvrgnuti metodama liofilizacije ili vrućeg prešanja. Kao primjer ovakvog načina pripreme nano kompozitnih smjesa autor navodi nanokompozite sa vodootpornom poliuretanskoom matricom ojačanom malom dozom nanokristala dobivenih iz škroba.
- Ne vodeni sistemi - osim vodenih sistema postoje i alternatinvne metode koje podrazumijevaju dispergiranje nanočestica u adekvatnom organskom mediju. Kod ovakvih sistema nastoji se napraviti površinska kemijska modifikacija nanočestica. Glavni zadatak je smanjiti njenu površinsku energiju kako bi se nanočestice lakše dispergirale unutar ne polarne matrice.
- Ekstruzija i impregnacija - jako je malo radova objavljeno na temu postupka ekstruzije polisaharidnih nanokristala. Naime, hidrofilna priroda polisaharida uzrokoje nepovratno nagomilavanje tijekom sušenja u ne polarnoj matrici radi formacije dodatnih vodikovih veza između amorfnog dijela nanočestica. Stoga se, tijekom ekstruzije polimera upumpavaju suspenzije nanočestica u polimer.
- Elektrorotacija - rotacija elektrostatičnih fibrila se naziva elektrorotacija. Ova svestrana metoda ima mogućnost pripreme fibrila od nekoliko mikrona pa sve do 100 nm. Ova metoda izlači pozitivno nabijene čestice uz električni naboj te ih gura u određeni kolektor (matricu). Kod ove metode nije potrebna dodatni kemijski tretman ili primjena visoke temperature.
- Višeslojni filmovi - ova metoda pripreme filmova vrši se na način da se negativno nabijene površine slažu jedna na drugu. Metoda je opisana kao adsorpcija pozitivnog ili negativnog naboja tvari koja se potapa u otapalo. Nakon toga nano čestice se moče sa preostalim otapalom te se na površini stvara sloj naboja bilo pozitivan ili negativan te je tvar spremna za sljedeći korak, odnosno uslojavanje.

3. Cilj rada

Osnovni ciljevi ovoga rada je priprema bio nano kompozita te utvrđivanje njegovih toplinskih svojstava. U radu će biti prikazan tijek pripreme kompozita kroz sve faze od određivanja kemijskog sastava sirovine do rezultata ispitivanja toplinskih svojstva bio nano kompozita. Cilj rada realiziran je kroz slijedeće faze:

- određivanje kemijskog sastava drva crne johe,
- izolacija celuloze i njena acetilacija,
- priprema nanoceluloznog punila,
- izrada bio nano kompozita,
- ispitivanje toplinskih svojstava uzoraka na DSC uređaju,
- analiza rezultata ispitivanja i donošenje zaključaka o utjecaju dodatka punila na ispitana svojstva bio nano kompozitnih materijala.

4. Materijal i metode istraživanja

4.1. Osnovni materijal

Osnovni materijal korišten u ovom radu je usitnjeno drvo crne johe. Crna joha (*Alnus glutinosa* [L.] Gaertn.) je listopadno stablo iz porodice brezovki (Betulaceae). Naraste do 25 metara, krošnja je jajasto pupasta. Deblo je vitko, kora mu je u mladosti glatka i zelenkasto smeđa a u starijih primjeraka crvenkasta i snažno ispucana na ljuske, debela do 2 cm. Korijen je dobro razvijen, nema glavnu žilu ali bočni korijenovi su snažni i dobro razvijeni. Grane su horizontalne i tanke, mlade grančice i mladi listovi su ljepvljivi, pupovi su također ljepljivi a prekriveni su sa dvije smeđeljubičaste ljuske. Listovi su obrnuto jajasti, dugi 4-10 cm, široki 3-7 cm, kožasti, goli, tamnozeleni i sjajni, tupih vrhova, sitno nazubljeni, s donje strane vidljive su izražene žile čime se jasno vidi lice i naličje lista podijeljeno u plohe i u pazušcima žila su crvenkastosmeđe dlakavi. Smješteni su na 15-20 mm dugim peteljkama i prolistavaju u travnju. Cvjetovi su jednodomni, rastu u pazušcima listova. Muški cvjetovi skupljeni su u crvenosmeđim visećim resama dugim do 5 cm i formirani su već u jesen. Ženiski cvjetovi nalaze se pored njih grupirani po 3-4 u male, okruglaste rese. Rastu u pazušcima listova. Cvatu 10-15 dana prije listanja u razfoblju od veljače do travnja kada ispuštaju milijune zrnaca peludi koje raznosi vjetar. Plodovi su mali češeri, jajasti su, veličie 1-2 cm, građeni su od zadebljalih i odrvenjelih ljuski, nalaze se na drškama, dozrijevaju u rujnu. Sjemenke su oko 2-4 mm dugi, usko okriljeni, spljošteni oraščići. Češeri ostaju još neko vrijeme visjeti na stablu kroz zimu i proljeće i nakon što izbace sjemenke (https://www.plantea.com.hr/crna-joha/).

4.2. Metode istraživanja

4.2.1. Određivanje kemijskog sastava

4.2.1.1. Ekstraktivne tvari

Ekstrakcija je proces u kojem se difuzijom određenog otapala nastoji izjednačiti koncentracija otapala i tvari koja se ekstrahira kako bi produkt ekstrakcije prešao u otapalo. U ovom slučaju napravljena je sukcesivna ekstrakcija slijedećim vrstama otapala:

- smjesom Toluena i etanola u volumnom omjeru 2:1 – ekstrakcijom ovom smjesom otapala ekstrahirana je većina ekstraktivnih tvari,
- diklorometano – kod ove vrste otapala dobivene su manje vrijednosti sadržaja ekstraktivnih tvari iz razloga što diklorometan otapa samo masti, ulja i ostale ne hlapljive komponente,
- destiliranom vodom – voda otapa spojeve ne topive u prethodna dva navedena otapala (nepolarno otapalo).

Proces je izvršena u Soxhletovom uređaju proizvođača BEHR, model Behrotest R 256 S. Prije ekstrakcije tikvice su stavljenje na sušenje do konstante mase. Zatim je izvagana masa tikvica i tuljca sa točnošću 0,1 mg. Nakon toga u tuljac je umetnuto po 5 grama uzorka usitnjenog drva crne johe i zatvoreno celuloznom vatom. Pripremljen tuljac umetnut je u eksikator te se preko uzorka ispušta 200 ml otapala. Proces traje 8 sati te se odvija pri temperaturi od otprilike 100 °C što ovisi o tipu primijenjenog otapala. Nakon toga tikvice su stavljene u sušionik na 103±2°C i sušene su do kontante mase. Izolacija i prikaz rezultata izvršen je prema TAPPI-jevoj ispitnoj metodi T 204 cm - 97- Topive ekstraktivne tvari iz drva i pulpe. Postotno učešće ekstraktivnih tvari određeno je prema izrazu:

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

AT – učešće ekstraktivnih tvari [%]
a – masa prazne tikvice [g]
b – masa tikvice sa osušenim ekstraktivnim tvarima [g]
c – masa apsolutno suhog uzorka [g]

4.2.1.2. Holoceluloza

Određivanje sadržaja holoceluloze izvodilo se kloritnom metodom prema Wiseu u tekućem mediju. Odvagnuto je 10 g uzorka bez ekstraktivnih tvari u staklenu čašu od 1000 ml u koju se ulilo 320 ml destilirane vode te se smjesa zagrijavala na 70 °C. Zatim se u pravilnim vremenskim periodima od po sat vremena u čašu s uzorkom 5 puta dodavalo 3,6 g natrijevog klorita i 2,4 ml octene kiseline. Smjesa se konstantno miješala i zagrijavala pomoću elektromagnetske miješalice proizvođača IKA C-MAG tip HS 7. Ukupno trajanje reakcije iznosilo je 6 sati. Nakon reakcije smjesa je ohlađena te filtrirana primjenom adekvatnog filtar papira. Uzorak je zatim osušen te se izračunao sadržaj holoceluloze prema izrazu:

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

HC – učešće holoceluloze [%]
a – masa praznog filtar papira [g]
b – masa filtar papira s holocelulozom [g]
c – masa apsolutno suhog uzorka [g]

4.2.1.3. Celuloza

Određivanje sadržaja celuloze izvodilo se kuhanjem 1 g uzorka bez ekstraktvnih tvari i smjese dušične kiseline i etanola u omjeru 1:4. Odvagnuto je 1 g uzorka u staklenu tikvicu te se 4 puta dodavalo po 25 ml smjese dušične kiseline i etanola sve do izbjeljenja taloga. Nakon toga smjesa se neutralizirala kipućom destiliranom vodom sve dok uzorak nije izgubio kiseli miris. Zatim je uzorak osušen u sušioniku na 103±2 °C. Nakon sušenja uzorak je usitnjen mlinom i prosijan preko sita. Sadržaj celuloze izračunao se prema izrazu:

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

C – učešće celuloze [%]
a – masa praznog lončića za filtriranje [g]
b – masa lončića za filtriranje s celulozom [g]
c – masa apsolutno suhog uzorka [g]

4.2.1.4. Celulozni polimorfi I, II, III

Odvagano je 1,5 g uzorka celuloze i isti je kvantitativno prenesen u visoku čašu od 400 ml u koju se dodalo 75 ml 17,5% natrijevog hidroksida (NaOH) temperiranog na 25 °C. Čaša je zatim poklopljena satnim staklom i stavljena u vodenu kupelj na temperaturu od 25 °C kroz nekoliko minuta, kako bi sve čestice jednakomjerno upile rekacijski medij. Nakon nekoliko minuta u čašu se dodalo 25 ml otopine 17,5% NaOH tako da je sveukupni volumen tekućeg medija bio 100 ml. Zabilježeno je vrijeme prvog dodatka reagensa i nakon točno 30 min od prvog dodatka NaOH reakcijska smjesa se razblažila dodatkom 100 ml destilirane temperirane na 25 °C. Čaša s razblaženom smjesom potom se vratila u kupelj na dodatnih 30 min. Po isteku ukupno 60 minuta reakcije uzorak je filtriran uz odbacivanje prvih 10-20 ml filtrata. Zatim je prikupljeno 100 ml analitičkog filtrata iz kojeg su se određivala učešća pojedinih polimorfa. Učešća pojedinih polimorfa određena su kako slijedi:

I. Celulozni polimorf I – u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml odpipetirao je se 25 ml filtrata i 10 ml otopine 0,5 N kalijevog dikromata. Zatim je u tikvicu uz konstantno mješanje oprezno dodano 50 ml koncentrirane (96 %) sumporne kiseline. Takva (vruća) otopina ostavljena 15 min na sobnoj temperaturi nakon čega se u tikvicu dodalo 50 ml destilirane vode. Reakcijska smjesa zatim je ohlađena na sobnu temperaturui u nju se dodalo 2 do 4 kapi Ferroin indikatora nakon čega je uslijedila titracija smjese s 0,1 N otopinom amonij-željezo (II) sulfata do pojave ljubičastog obojenja. Na kraju je napravljena titracija sljepe probe gdje se umjesto filtrata u Erlenmeyerovu tikvicu dodalo 12,5 ml 17,5% natrijevog

hidroksida i 12,5 ml destilirane vode. Učešće celuloznog polimorfa I određeno je prema izrazu:

$$\% = 100 - \frac{6.85 \times (V_2 - V_1) \times N \times 20}{A \times W}$$

V_1 – volumen titriranog filtrata [ml]
V_2 – volumen titrirane sljepe probe [ml]
N – točni normalitet otopine amonij-željezo (II) sulfata
A – volumen filtrata korištenog u oksidaciji [ml]
W – masa apsolutno suhog uzorka [g]

II. Celulozni polimorfi II i III – odpipetirano je 50 ml filtrata i kvantitativno prebačeno u cilindar za mješanje od 100 ml sa čepom. Zatim je u cilindar dodano 50 ml 3N sumporne kiseline i dobro promješano. Cilindar je zatim stavljen u vodenu kupelj i zagrijan na 70 °C kako bi se polimorf II koagulirao. Nakon par minuta, cilindar je izvađen iz kupelji i preko noći ostavljen da bi se koagulirani polimorf II u potpunosti sedimentirao, a otopina razbistrila. Zatim je u Erlemeyerovu tikvicu od 300 ml odpipetirano 50 ml čiste tekućine na koju se dodalo 10 ml 0,5 N kalijevog dikromata i nakon toga 90 ml koncentrirane sumporne kiseline. Vruća otopina u Erlemeyerovoj tikvici ostavljena je 15 minuta da se ohladi te se zatim titrirala 0,1 N otopinom amonij-željezo (II) sulfata do pojave ljubičastog obojenja. Na kraju je napravljena titracija slijepe probe koja se sastojala iz 12,5 ml 17,5% NaOH, 12,5 ml destilirane vode i 25 ml sumporne kiseline Učešće celuloznog polimorfa III određeno je prema izrazu:

$$\% = [6{,}85(V_4 - V_3) \times N \times 20\}/[25 \times W]$$

V_3 – volumen utrošen za titraciju filtrata nakon sedimentacije polimorfa II [ml]
V_4 – volumen titrirane sljepe probe [ml]

Učešće celuloznog polimorfa II određeno je prema izrazu:

$$\% = 100 - (\%polimorf\ I + \%polimorf\ III)$$

4.2.1.5. Lignin

Određivanje sadržaja lignina izvršeno je acetil-bromidnom metodom. Odvagano je 0,01 g uzorka koji je apsolutno suh. Uzorak je prenešen u 15 ml vialu te je pomješano se 5 ml 25 % otopine acetil bromida u octenoj kiselini. Viala se zatim zatvorila te se zagrijava na 70 °C kroz

30 min. Poslije se sadržaj viale preneio u volumetrijsku tikvicu od 100 ml u kojoj se nalazilo 10 ml NaO, 25 ml ledene octene kiseline, 1 ml 7,5 M hidroksilamina koja se do oznake napunila octenom kiselinom. Uz uzorak paralelno je pripremljena i slijepa proba koja ima isti postupak pripreme ali bez uzorka. Na kraju procesa spektrometrijski se odredila apsorpcija pri valnoj duljini od 280 nm. Sadržaj lignina određen je prema izrazu:

$$L_{a-b} = \frac{100 \times ABS \times V}{b \times a \times w \times 1000}$$

ABS – absorbancija očitana pri 280 nm
V – volumen uzorka [ml]
b – duljina prolaska zrake svjetlosti [cm]
a – koeficijent ekstinkcije
w – masa uzorka [g]

4.2.2. Acetilacija celuloze

Acetilacija celuloze vršila se u u staklenoj čaši volumena 1000 ml. U čašu se odvagalo 20 g celuloze koja je kroz 1 minutu tretirana sa 100 ml octene kiseline i 200 ml toluena. Kao katalizator dodano je 1 ml perklorne kiseline. Smjesa se konstantno mješala na elektromagnetskoj mješalici. Nakon isteka od 1 minute u smjesu je dodano još 100 ml anhidrida octene kiseline i mješano dodatnih 44 minute. Ukupno trajanje reakcije iznosilo je 45 minuta, a nakon isteka reakcije u smjesu je dodano 200 ml deionizirane vode. Mješanje smjese nastavljeno je još 3 minute. Dobiveni celulozni acetat filtriran je preko ljevka uporabom filter papira. Nakon filtracije pomješan, filtrat je dva puta ispran s 200 ml etilnog alkohola i 200 ml deionizirane, te filtriran, a sve s ciljem otklanjanja zaostale osctene kiseline u uzorku. Takav celulozni acetat ostavljen je kroz 24 sata na sobnoj temperaturi da bi otparile zaostale kemikalije. Nakon toga stavljen je u sušionik na sušenje pri 40 °C kroz 48 sati, nakon čega se uzorak se samljeo u mlinu radi daljnje potrebe rada.

4.2.2.1. Određivanje stupnja acetilacije

Stupanj acetilacije određen je proračunski na osnovi rezultata određivanja postotka acetilnih skupina u uzorku pripremljenog CA. Postupak određivanja postotka acetilnih skupina izvršen je u skladu s odrednicama norme ASTM D817-96 (2010) Standardne ispitne metode ispitivanja celuloznog acetata propionata i celuloznog acetata butirata (Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate Propionate and Cellulose Acetate Butyrate). U dvije Erlenmeyerove tikvice zapremine 300 ml, kvantitativno je odmjereno točno 1,9± 0,05 g celuloznog prethodno sušenog točno 2 sata na temperaturi od 105±3 °C. U dodatne dvije tikvice odvagnuta je ista količina kalij-

hidrogen-ftalata korištenog za slijepu probu, koja se provodila paralelno uz tijek ispitivanja acetata. Uzorci acetat i ftalata pravilno su raspršeni po dnu tikvica u koje je zatim pipetom dodano 70 ml acetona, nakon čega su čestice uzoraka nakvašene laganim mješanjem sadržaja u tikvicama. Tako pripremljene tikvice s uzorcima zatvorene su brušenim staklenim čepom i ostavljene stajati na sobnoj temperaturi kroz 10 minuta. Po isteku navedenog vremena u tikvice je dodano 30 ml dimetil sulfoksida i iste su uz povremeno mješanje ostavljene do potpunog otapanja čestica acetata i ftalata. Za mješanje korištena je eletromagnetska mješalica proizvođačam IKA. Nakon otapanja čestica u tikvice je dodano 50 ml acetona i nakon dodatnog mješanja u trajanju od 5 min u tikvice je dodano i 30 ml otopine 1 N NaOH. Pritom je došlo do precipitacije regenerata celuloze, nakon čega su tikvice zatvorene brušenim čepom i uz povremeno miješanje ostavljene na sobnoj temperaturi kroz 2 sata, unutar kojih se odvijao proces saponifikacije. Istekom navedenog vremena u tikvice je dodano 100 ml vruće deionizirane vode i razblažene smjese miješane su kroz 2 minute, nakon čega su im dodane 3-4 kapi indikatora na bazi fenolftaleina. U konačnici otopine su titrirane sa sulfatnom kiselinom koncentracije 0,5 mol/l do gubitka blago rozog obojenja. Postotno učešće acetilnih skupina izračunato je prema izrazima:

$$\%acetil = \frac{\left[\left(D-C\right)\times N_a - \left(B-A\right)\times N_b + P\right]\times 0{,}04305}{W}\times 100$$

$$P = \frac{G\times H}{204{,}2}\times 1000$$

A – utrošak otopine NaOH za titraciju uzorka [ml]
B – utrošak otopine NaOH za titraciju slijepe probe [ml]
N_b – normalitet otopine NaOH
C – utrošak otopine H_2SO_4 za titraciju uzorka [ml]
D – utrošak otopine H_2SO_4 za titraciju slijepe probe [ml]
N_a – normalitet otopine H_2SO_4
P – miliekvivalenti kalij-hidrogen-ftalata
G – masa kalij-hidrogen-ftalata [g]
H – faktor čistoće kalij-hidrogen-ftalata
W – masa uzorka CA [g]

Stupanj acetilacije određen je na osnovi vrijednosti učešća acetilnih skupina i izračunat prema izrazu:

$$DS = \frac{3{,}86\times \%acetil}{102{,}4 - \%acetil}$$

DS – stupanj acetilacije
% acetil – učešće acetilnih skupina [%]

Otopine kemikalija za titraciju kvantitativno su pripremljene u točno određenim koncentracijama iz ampula, čime je u potpunosti uklonjen faktor subjektivnosti istraživača i potencijalni faktor nepreciznosti mjernih uređaja (vaga). Na taj način dodatno je olakšano računanje % acetil budući da tako pripremljene kemikalije imaju normalitet 1, pa nema potrebe za dodatnom standardizacijom i korekcijom normaliteta otopina.

4.2.3. Priprema nanoceluloze

Nanoceluloza je pripremljena iz prethodno usitnjenog uzorka drva crne johe u formi strugotina (izrađene korištenjem kružne pile). Prije same pripreme nano čestica uzorak drva crne johe izbijeljen je smjesom vodikova peroksida i ledene octene kiseline u volumnom omjeru 1:1. 300 ml takve smjese kemikalija dodano je na 5 g uzorka u adekvatnoj staklenoj posudi (bočici od 500 ml) koja je zatim stavljena u temperiranu vodenu kupelj kroz 8 sati na temperaturi od 100 °C. Istekom navedenog vremena, a djelovanjem reakcijske smjese drvo je u potpunosti izbijeljeno budući da je ligni i dio ekstraktivnih tvari prešao u otopinu. Nakon toga smjesa kemikalija je pažljivo dekantirana, a izbijeljeni uzorak koji je ostao u bočici ispran je nekoliko puta sa po 300 ml destilirane vode. Nakon toga u smjesu izbijeljenog drva i vode u bočici dodao se natrijev karbonat kako bi se neutralizirala eventualno zaostala octena kiselina. Nakon toga drvo je ponovno isprano i mehaničkim putem (trešnjom bočice s uzorkom u malo vode) razvlaknjeno u individualna vlakanca. Dobivena vlakanca filtrirana su preko polipropilenskog sita i sušena kroz 24 sata na temperaturi od 40 °C. Tako pripremljena sirovina korištena je u daljnjem procesu pripreme nano celuloze.

Nakon pripreme vlakana usljedio je tretman vlakana natrijevom lužinom, djelomično modificirom metodom ranije opisanom od strane autora Li, Wang i Liu (2011). Ovim korakom željelo se oslabiti amorfni dio celuloze kako bi kasnijim procesom bilo lakše dobiti veći prinos nanoceluloze, odnosno dobiti mikrokristaličnu celulozu. U staklenu čašu od 400 ml odvagano je 10 g uzorka na kojeg se dolilo 100 ml 1N NaOH. Čaša se zatvorila laboratorijskim parafilmom i postavljena je u kupelj temperiranu na 80 °C kroz 2 sata. Nakon toga u djelomično nabubren uzorak dodano je 100 ml dimetil sulfoksida i uzorak u čaši ostavljen je dodatnih 2 sata u kupelji na 80 °C. Po isteku navedenog vremenena dobiveni uzorci mikrokristalične celuloze filtrirani su preko filtar lončića i sušeni u sušioniku kroz 24 h na temperaturi od 70 °C.

Prethodno pripremljena i preddtretirana vlakna (mikrokristalična celuloza) zatim su tretirana sa 64 % sulfatnom kiselinom s ciljem odvajanja amorfnih od kristalnih područja, odnosno

izdvajanja nano celuloznih čestica. Konkretno 25 g mikrokristalične celuloze tretirano je s 250 ml sulfatne kiseline u ultrazvučnoj kupelji Elma, uz dodatno mješanje nadstolnom mješalicom IKA. Temperatura reakcije kontrolirana je i iznosila je 45 °C. Nakon 30 minuta reakcije, mliječno bijela otopina nano čestica razrijeđena je s 3000 ml destilirane vode kako bi se zaustavila reakcija. Tako pripremljena nanoceluloza ostavljena je preko noći kako bi se dio neizreagirale mikrokristalične celuloze sedimentiralo (sl. 5).



Slika 5. *Mikrokristalična celuloza u sedimentu i pripremljena nano celuloza u otopini*

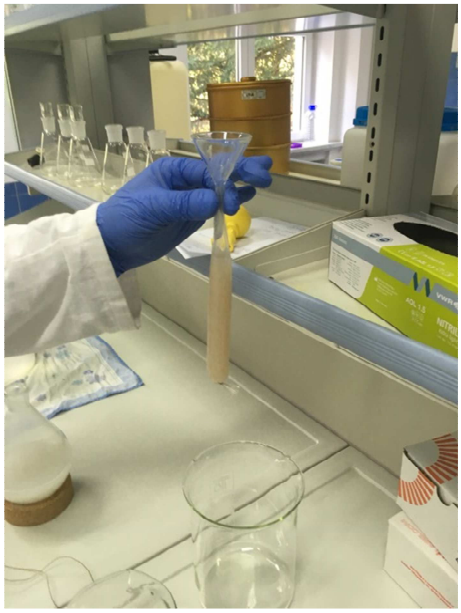
Pažljivim dekantiranjem nano celuloza je zatim odvojena od mikrokristalične i prebačena u dijalizacijske membrane. S obzirom na to da je količina tekućine (vode) po dijalizi bila razmjerno velika (> 400 ml), s ciljem pripreme koncentriranih otopina nano celuloze, a primjenom rotacijskog uparivača, volumen smjese čestica i vode reduciran je na otprilike 50 % početnog. Pri tom je korišten rotacijski uparivač proizvođača IKA, uz brzinu rotacije od 10 min^{-1}, temperaturu kupelji od 80 °C, pri tlaku od 800 mbar (sl. 6).

Po ugušćivanju s ciljem izdvajanja zaostale sulfatne kiseline i općenito kemikalija (funkcionalnih grupa) vezanih na strukturu nano celuloznih čestica izvršena je laboratorijska dijaliza. Pritom su korištene laboratorijske memebrane Spectrapor 5 (propusnost 12-14 kD), proizvođača Spectrumlabs, a kao medij za dijalizu korištena je obična voda. Membrane s uzorkom nanoceluloze (sl. 7) zatvorene su špagom i potopljene u čaši 3000 ml čaši do vrha punoj obične vode. Tako pripremljeni uzorci dijalizirani su kroz nekoliko dana ispod slabog mlaza obične vode. Konduktivitet i pH vrijednosti vode u čaši povremeno su mjereni s cilje određivanja kraja reakcije, točnije postizanja neutralne pH vrijednosti. Po postizanju neutralne

pH vrijednosti uzorci u dijalizacijskim membranama izvađeni su iz čaše, a sadržaj membrana kvantitativno je prebačen u laboratorijsku tikvicu s brušenim grlom od 500 ml.



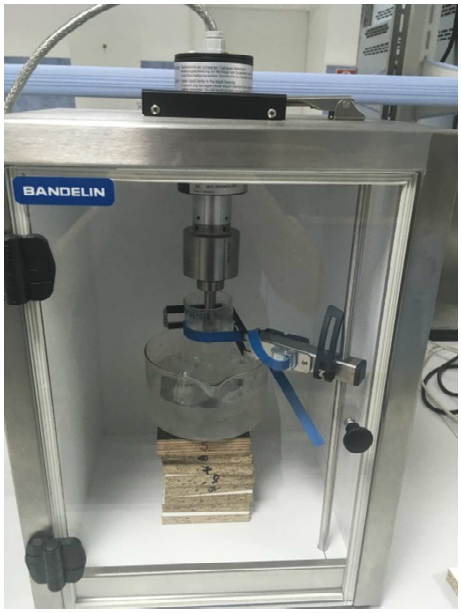
Slika 6. *Ugušćivanje uzoraka nano celuloze uporabom rotacionog uparivača*



Slika 7. *Punjenje dijalizacijskih membrana smjesom vode i nano celuloze*

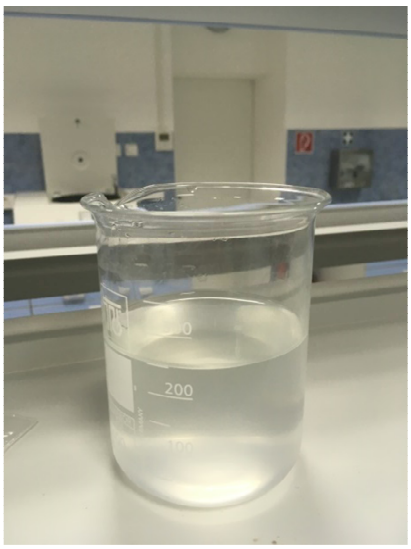
S ciljem pravilnog dispergiranja čestica nano celuloze smjesa vode i čestica dodatno je homogenizirana na ultrozvučnom homogenizatoru Bandelin Sonoplus HD 3200 (sl. 8), korištenjem sonde TT 13 i rozete RZ 3 zapremine 110 ml. Homegenizacija je izvršena pri 80 % snage uređaja (amplituda) pri čemu je energija predana sustavu iznosila 136 231 kJ. Pri

homogenizaciji uzorak je hlađen ledom, a homogenizacija je izvršena kroz cikluse od 4×5 min homogenizacije uz pauzu od 5 min između svakog ciklusa.



Slika 8. *Homogenizacija uzorka nanoceluloze na ultrazvučnom homogenizatoru*

Homogenizirana smjesa vode i nano celuloze (sl. 9) zatim je ponovno tretirana na rotacijskom uparivaču s ciljem izmjene otapala. Naime, celulozni acetat nije moguće otopiti u destiliranoj vodi i stoga je vodu trebalo zamijeniti prikladnim otapalom. Kao otapalo određen je N,N dimetil-formamid, a izmjena otapala izvršena je primjenom rotacijskog uparivača, uz ranije navedene uvjete rada uparivača i vakuum pumpe.

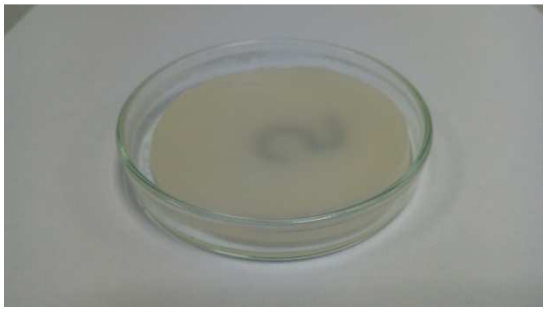


Slika 9. *Homogenizirana smjesa vode i nano celuloze*

Prije izrade bio nano kompozitnih materijala gravimetrijskom metdom određeno je učešće nano čestica u poznatom volumenu otopine. Poznati volumeni otopina (1 ml) u laboratorijskim staklenim epruvetama sušeni su do konstantne mase na temperaturi od 35 °C.

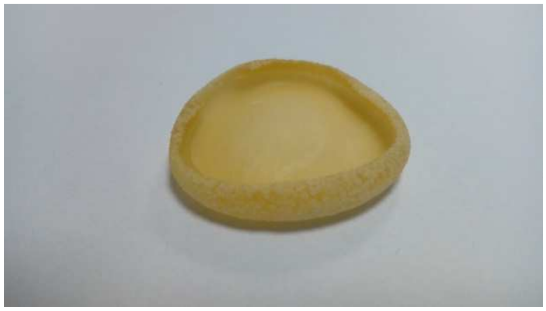
4.2.4. Izrada bio nano kompozitnih materijala

Bio nano kompozitni materijali izrađeni su metodom lijevanja. Ukupno je izrađeno 5 kompozitnih materijala. Točnije, kompozitni materijal bez čestica nano punila i 4 kompozitna materijala s 5, 10, 15 i 20 % dodatka nano celuloze u odnosu na masu celuloznog acetata. Kompozitni materijali izrađeni su otapanjem 10 g celuloznog acetata u 200 ml N,N dimetil-formamida i punjenjem tako rastopljene polimerne matrice određenom količinom čestica. Pripremljene smjese čiste matrice i otapala, odnosno matrice, punila i otapala lijevane su u staklene Petrijeve posudice, pri čemu je masa u individualnoj posudici prije sušenja iznosila točno 30 g. Nakon lijevanja posudice su poklopljene i ostavljene na ambijentalnom tlaku i temperaturi kroz 30 dana s cilje otparavanja otapala. Uslijed toga došlo je do formacije prilično neočekivane forme gela (sl. 10).



Slika 10. *Gel forma bio nano kompozitnog materijal*

Kasnijim dosušivanjem u sušioniku (3 dana, 25 °C) kompoziti su postali kruti (sl. 11). Ipak kako se to može zamjetiti na slici 11, kompoziti nisu bili sasvim pravilno formirani. Naime, uslijed procesa naglog hlapljenja otapala unutarnja naprezanja u materijalu, uzrokovala su njihovu destrukciju. Destrukcija se očitovala u smislu formacije valovite površine i povijanju rubova kompozita prema unutrašnjosti. Navedena pojava najvjerojatnije je uzrokovana snažnim peptizacijskim procesom uslijed hlapljenja otapala, a dodatno je potaknuta razmjerno velikim udjelima čestica punila u strukturi materijala. Naime, iako je postotno učešće čestica zapravo nisko, valja imati na umu da se radi o česticama na nano skali, velike brojnosti i iznimno velike specifične površine.



Slika 11. *Kruta forma bio nano kompozitnog materijal nakon sušenja*

4.3. Analitička oprema i metode

4.3.1. FT-IR spektrometrijska analiza

Infracrvenim spektrometrijskim (FTIR) uređajem proizvođača Shimadzu, tip 8400 S (sl. 12) generiran je spektralni pregled (sken, od engl. Scan) uzoraka celuloze i celuloznog acetata. Rad FTIR uređaja baziran je na mjerenju smanjenja intenziteta elektromagnetskog zračenja uslijed apsorbancije (logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja i propuštenog zračenja kroz uzorak) pri prolasku zrake infracrvene (IC) svjetlosti kroz ispitivanu tvar. Pri tome apsorbirano IC zračenje, zbog male energije, rezultira samo promjenama vibracijske i rotacijske energije molekula ispitivane tvari. Posljedično, uslijed apsorbancije svjetlosti na različitim valnim duljinama, nastaje tzv. spektralni otisak (od engl. Spectral fingerprint) definiran vrijednostima frekvencija pri kojima ispitivani materijal apsorbira svjetlost i intenzitetom apsorpcije. Tako dobiveni spektralni sken, neovisno radi li se o apsorbanciji 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 isti može identificirati.



Slika 12. *Spektrometrijski uređaj Shimadzu FTIR 8400 S*

FTIR analiza uzoraka u praškastom stanju provedena je metodom KBr pelete (pastile). Izrada peleta promjera 13 mm vršena je u PIKE Die Kit cilindru, primjenom prikladne 10 t

laboratorijske preše. Pri pripremi uzorka isti je najprije usitnjen analitičkim mlinom i ručno prosijan preko sita otvora oka 0,125 mm. Iz mase prosijanih čestica uzorka, vaganjem je odmjereno 10 mg reprezentativnog uzorka. Uzorku u keramičkom mužaru zatim je dodano 300 mg kalij-bromida (KBr) spektroskopijske čistoće, i smjesa je mehanički (ručno) homogenizirana uporabom prikladnog keramičkog tučka. Za jedan sken, trećina homogenizirane smjese, laboratorijskom spatulom prenesena je u Die Kit cilindar i pod tlakom od 200 bar, prešana kroz 5 minuta. Po isteku navedenog vremena tlak u preši je otpušten i tvrda, transparentna peleta je mehanički istisnuta iz cilindra. Postavljanjem tako dobivene pelete u magnetski nosač istih, umetanjem nosača u FTIR 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, a kasnijom manipulacijom u računalnom programu izvršene su korekcije u vidu izračuna srednje vrijednosti, uklanjanja utjecaja vlage i CO2 iz zraka, odnosno zaglađivanja područja niske rezolucije (šumovi).

4.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija analitička je metoda utvrđivanja toplinskih svojstava materijala, praćenjem razlike toplinskog toka između ispitivanog i referentnog uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Pri tome, uslijed zagrijavanja uzorka kroz određeno vrijeme dolazi do promjena njegove strukture očitovanih kao egzotermne (uzorak oslobađa toplinu) ili endotermne (uzorak prima toplinu) reakcije. U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišten je heat flux DSC uređaj 6000, proizvođača Perkin Elmer (sl. 13), opremljen Intracooler SP rashladnim uređajem istog proizvođača. Intracooler uređaj bitan je sastavni dio sustava DSC analizatora, obzirom da se upravo njegovim korištenjem ostvaruje pravilna, računalnim programom, od strane ispitivača definirana brzina zagrijavanja/hlađenje uzorka.



Slika 13. *DSC uređaj Perkin Elmer 6000*

DSC analiza bio nano kompozitnih materijala na dva uzorka za svaku ispitivanu smjesu, izvršena je u atmosferi dušika (N_2) uz protok od 20 ml/min, zagrijavanjem i hlađenjem uzoraka mase ≈ 5 mg, odvagnutog s točnošću od 0,1 mg, u zatvorenoj aluminijskoj posudici od 30 do 315 °C brzinom od 20 °C/min. Referentni uzorak pritom je predstavljala prazna posudica. Navedeni raspon i režim kontroliranog podizanja i spuštanja temperature određeni su na osnovi probnih snimanja.Na osnovi krivulja toplinskog toka dobivenih zagrijavanjem uzoraka određena je temperatura staklastog prijelaza (Tg, od engl. Glass transition temperature), entalpija procesa taljenja uzorka (ΔHm) i temperatura taljenja uzorka (Tm, od engl. Melting temperature). Iz krivulja toplinskog toka hlađenja uzoraka određena je temperatura kristalizacije (Tc, od engl. Temperature of crystallization) i entalpija kristalizacije (ΔHc). Dodatno je na osnovi vrijednosti entalpije procesa taljenja i entalpije kristalizacijen izračunata vrijednost kristalnosti materijala (X_c).

5. Rezultati

5.1. Kemijski sastav

Tablica 3. *Srednje vrijednosti učešća ekstrktivnih tvari drva crne johe*

Ekstraktivne tvari (toluen/etanol) (%)	**Ekstraktivne tvari** (diklorometan) (%)	**Ekstraktivne tvari** (voda) (%)
5,10	0,85	5,04

Tablica 4. *Srednje vrijednosti učešća lignina i polisaharidnog dijela drva crne johe*

Lignin (%)	**Holoceluloza** (%)	**Celuloza** (%)	**Polimorf I** (%)	**Polimorf II** (%)	**Polimorf III** (%)
25,32	84,31	47,64	65,51	24,92	9,57

Napomena: *Učešće celuloze izraženo je u odnosu na uzorak holoceluloze iz koje je izolirana. Učešća polimorfa I, II i II izražena su u odnosu na uzorak celuloze iz koje su izolirani.*

Kako je moguće primjetiti iz tablice 3 učešća ekstraktivnih tvari ekstrahiranih smjesom toluena i etanola i onih ekstrahiranih destiliranom vodom značajno se ne razlikuju. Ovakav odnos vrijednosti posljedica je provođenja eksperimenta na uzorku drva crne johe koji je prilično dugo otkoran stajao u laboratoriju. U prilog tomu ide i činjenica da je količina ekstraktivnih tvari ekstrahiranih diklorometanom zaista niska, a poznata je stvar da sadržaj tvari ekstrahiranih tim otapalom (masti, voskovi, zasićene masne kiseline, stearini, terpeni) iznimno ovisi o tome ispituje li se kemijski sastav svježe oborenog stabla ili onog koje se već duže vrijeme prirodno suši. Pritom se niže vrijednosti bilježe u slučaju drva koje je velikim dijelom prirodno osušeno. Ipak, indikativno je da drvo crne johe sadrži nisku količinu ekstraktivnih tvari što je u skladu sa literaturno dostupnim podacima (Fengel i Wegener, 1989; Španić i sur., 2018).

Iz podataka u tablici 4 može se vidjeti kako je dominantna komponenta drva johe celuloza, a da je slijede hemiceluloze (razlika učešća holoceluloze i celuloze; 36,67 %) i lignin. Pritom je u strukturi celuloze dominantan polimorf I, kao najčišći oblik celuloze, strukturom najsličniji industrijski pripremljenoj mikrokristaličnoj celulozi. S obzirom na to se kao sirovina za pripremu nano čestica u pravilu koristi što čišća mikrokristalična celuloza, na osnovi rezultata ispitivanja možemo zaključiti da je drvo crne johe kemijskim sastavom povoljno za pripremu punila na bazi nano celuloze. Visoko učešće polimorfa I, odnosno α celuloze također je garancija izolacije visoko kvalitetne sirovine za sintezu celuloznog acetata visokih vrijednosti učešća acetilnih skupina i stupnja acetilacije (DS). Svakako je zanimljivo i relativno visoko učešće β celuloze, odnosno polimorfa II koji je toplinski najstabilniji polimorf celuloze i koji je u određenim uvjetima moguće precipitacijom izdvojiti iz otopine, čime se sirovinska baza za izradu toplinski vrlo postojanih bio nano kompozita može dodatno povećati.

5.2. Analiza procesa acetilacije

Tablica 5. *Karakteristične vrijednosti odnosa masa prije i nakon procesa acetilacije*

Masa atro celuloze (g)	**Sadržaj vode celuloze** (%)	**Masa atro acetata** (g)	**Sadržaj vode acetata** (%)	**Porast mase** (g)	**Porast mase** (%)
19,99	6,41	23,64	6,08	3,65	18,25

Napomena: *vrijednosti sadržaja vode celuloze i acetata izraženi su kao srednje vrijednosti tri mjerenja*

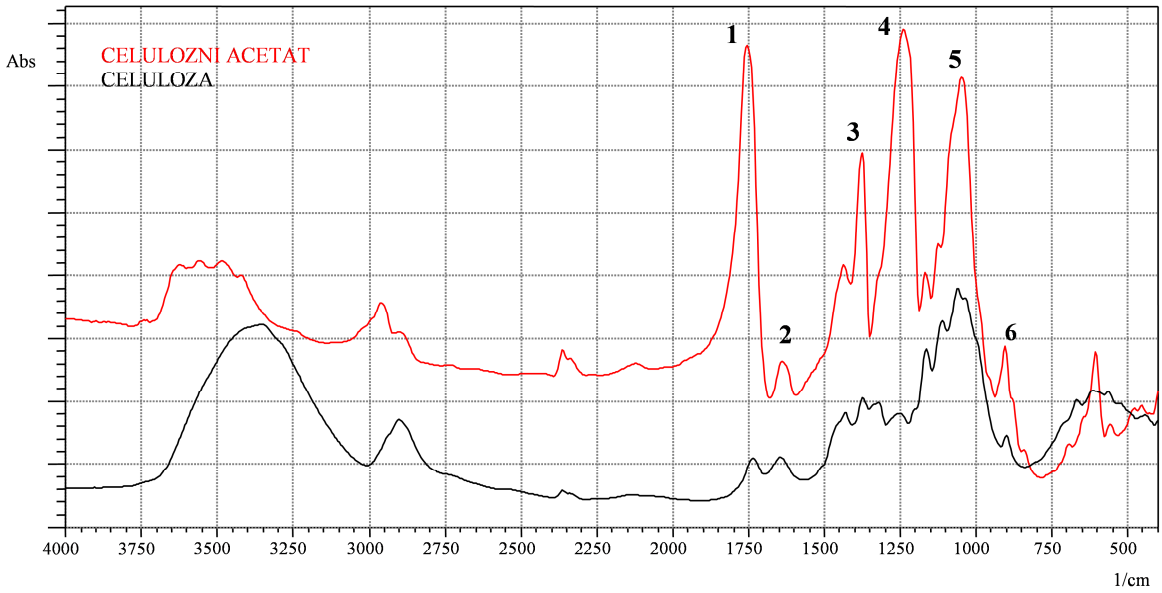
Tablica 6. *Kvantitativna analiza procesa acetilacije*

Masa celuloze (g)	**Masa acetata** (g)	**Porast mase** (g)	**Porast mase** (%)	**Acetilne skupine** (%)	**DS**
18,72	22,20	3,49	18,64	43,75	2,87

Napomena: *vrijednosti učešća acetilnih skupina i DS izraženi su kao srednje vrijednosti dva mjerenja*

Rezultati prikazani u tablicama 5 odnose se na karakterizaciju procesa acetilacije u praktičnom smislu, točnije pri zrakosuhom stanju celuloze i acetata, dok su oni u tablici 6 dobiveni svođenjem sadržaja vode na apsolutno suho stanje, uz što su usko vezani podaci o proračunatom učešću acetilnih skupina, odnosno stupnju acetilacije (DS). Stoga, kvantitativna analiza procesa acetilacije i kemijskog sastava konačnog produkta obuhvaća zbirno tumačenje prikazanog u navedene dvije tablice.

Dobra kontrola laboratorijskih procesa i pohrane celuloze i acetata vidljiva je iz iznosa sadržaja vode koji se gotovo ne mijenjaju prije i nakon acetilacije. S obzirom na to da u procesu acetilacije acetilne skupine zamjenjuju bočne OH skupine celuloze, u slučaju niskog sadržaja vode, a uslijed visoke reaktivnost inicijalno prisutnih slobodnih OH skupina, u sintetiziranom acetatu prisutno je vrlo mnogo acetilnih skupina. Posljedica toga je vrlo visoka vrijednost DS (max. iznos je 3) koja opet rezultira problemom topljivosti sintetiziranog acetata u komercijalnim otapalima. Ovaj problem je prilikom izrade nano kompozita riješen uporabom N,N dimetil-formamida kao jakog polarnog otapala za celulozni acetat, čija je mješljivost s nano celulozom dobivenom procesom kisele hidrolize zadovoljavajuća. Iz tablica 5 i 6 vidljiv je i porast mase na relaciji celuloza-acetat, no to je lako objašnjivo uvođenjem teških acetilnih skupina u strukturu acetata. No, taj porast je manji od 20 % što je u granicama normalnog porasta mase kod acetata s visokim udjelom acetilnih skupina i gotovo sigurno nije posljedica prisustva zaostale octene kiseline iz procesa acetilacije. Kako bi se potonje navedena tvrdnja i dokazala, provedena je FT-IR analiza celuloze i acetata (sl. 14), iz koje je jasno vidljivo da na FT-IR vrpci acetata nema pikova slabog intenziteta u rasponu valnog broja između 1840-1760 cm^{-1}. Naime, prisustvo pikova u potonje navedenom području ukazalo bi na manjkavost procesa ispiranja acetata, budući da je to područje vibracije molekula octene kiseline.



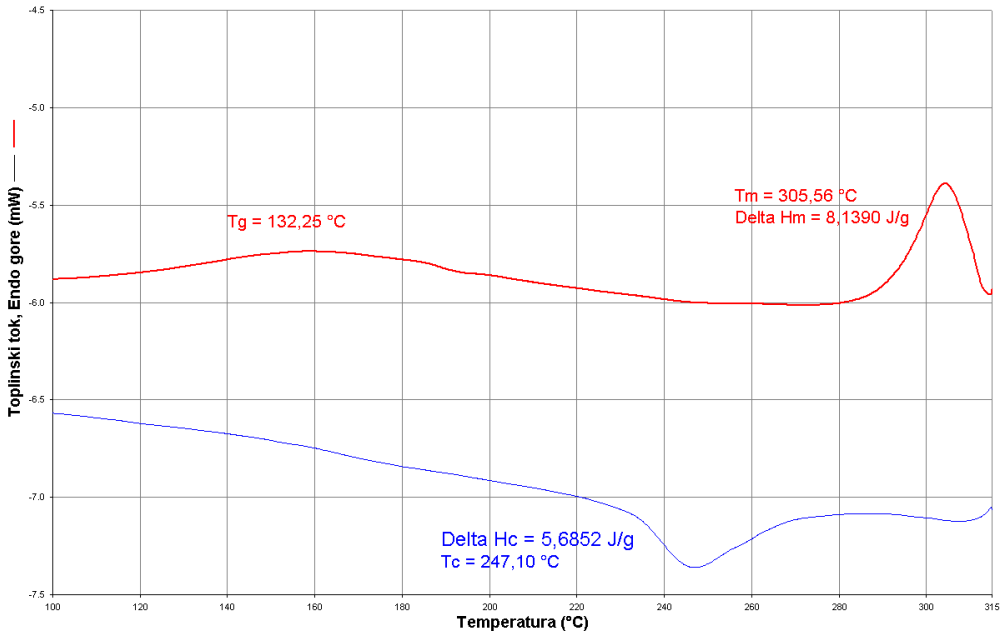
Slika 14. *FT-IR vrpce celuloze i celuloznog acetata*

Na osnovi prikazanog na slici 14 može se konstatirati i prisustvo pikova karakterističnih za vibracije određenih grupa i veza prisutnih u acetatu. Točnije, lako je uočiti karakteristične acetatne pikove. Osnovni acetatni pik je onaj formiran pri 1757 cm^{-1} (1) i povezan je uz vibracije C=O veza karbonilinih skupina acetata. Pik formiran pri 1374 cm^{-1} (3) povezan je uz formacije C-H veza u metilnim skupinama, a oni pri 1237 i 1052 cm-1 (4 i 5) indiciraju vibracije C-O veza u zaostalim acetilnim skupinama acetata. Prisustvo i vrlo visok intenzitet navedenih pikova neminovna je potvrda prijelaza celuloze u celulozni acetat. No, zamjetno povećanje intenziteta pika pri 902 cm^{-1} (6), povezanog uz glikozidne veze ukazuje na degradaciju makromolekule celuloze procesom acetilacije. Formacija ovog pika posljedica je odabrane metode izolacije celuloze za koju je utvrđeno kako uzrokuje djelomičnu razgradnju strukture polisaharida, koju je smjesa kemikalija korištenih pri acetilaciji dodatno intenzivirala. Pik pri odnosno 1645 cm^{-1} (2) vezan je uz vibracije O-H veza iz apsorbirane vode, čije prisustvo je utvrđeno i gravimetrijski.

5.3. Toplinska svojstava bio nano kompozitnih materijala

Tablica 7. *Sumarni rezultati DSC analize bio nano kompozita*

Učešće nanočestica (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
0	132,25	305,56	247,10	8,1390	5,6852	4,17
5	135,33	306,04	245,10	11,6562	5,4450	11,12
10	133,73	306,57	246,27	6,9949	4,5769	4,57
15	140,19	306,88	246,93	10,1173	4,4937	11,25
20	137,36	308,23	253,77	9,4086	4,5228	10,38



Slika 15. *DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja uzorka čiste polimerne matrice*

Rezultati ispitivanja toplinskih svojstava bio nano kompozitnih materijala navedeni su u tablici 7, iz koje je vidljivo da je tendencija promjena vrijednosti svih ispitivanih karakterističnih temperatura procesa barem u jednom dijelu ovisna o karakteristikama individualno odabranih uzoraka. Naime, iako su vrijednosti T_g, T_m i T_c za sve ispitivane kompozite distribuirane u relativno uskim rasponima (ovisno o svojstvu), promjena njhovih vrijednosti nije linearna i ne slijedi trend povećanja učešća čestica punila. Ova tvrdnja dodatno je potvrđena značajnim rasipanjem vrijednosti stupnja kristalizacije koja ne raste linearno s povećanjem dodatka punila apsolutno kristalne strukture. Dodatno, može se zaključiti da distribucija čestica u kompozitima nije bila pravilna (ne homogena smjesa), što bi svakako u daljnjem laboratorijskom radu trebalo ispraviti. Ipak, ovakve vrijednosti i vrlo uski rasponi promatranih temperatura procesa, te zamjetan minimalni utjecaj čestica punila na njihove vrijednosti ne treba čuditi. Nano celulozna punila prvenstveno imaju utjecaja na mehanička i eventualno optička svojstva kompozita.

6. Zaključak

Na temelju provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata mogu se donijeti slijedeći zaključci:

- pri izolaciji nano čestica vrlo je bitna kontrola procesa i pravilno proveden preddtretman celuloze otopinom NaOH,
- priprema nano celuloze kiselom hidrolizom rezultira česticama visokog površinskog naboja i niske pH vrijednosti i stoga ih je potrebno dugo dijalizirati,
- iako dijalizirane, nano čestice je teško mehaničkim putem pravilno dispergirati u polimernoj matrici ,
- odabrano otapalo povoljno je za otapanje celuloznog acetata i kompatibilno je s nano česticama celuloze, no hlapljenjem otapala iz izlijanog kompozita dolazi do prevelike peptizacije i narušavanja strukture kompozita,
- toplinska svojstva drvnih bio nano kompozitnih materijala direktno su uvjetovana disperzijom čestica punila i strukture individualno odabranih uzoraka za ispitivanje,
- u budućem laboratorijskom radu trebalo bi dodatno optimizirati kako proces pripreme nano celuloze tako i izrade i karakterizacije drvnih bio nano kompozitnih materijala.

7. Literatura

1. Antonović, A., 2007: Kemija drva. Skripta, Šumarski fakultet, Zagreb.
2. Dufresne, A., Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. Molecules, 15: 4111-4128.
3. Fengel, D.; Wegener, G., 1989: Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Verlag Kessel, Remagen, Germany.
4. George, J.; Sabapathi, S. N., 2015: Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. Nanotechnology, Science and Applications, 8: 45-54.
5. Klemm, D.; Schmauder, H.-P.; Heinze, T., 2004: Cellulose. In: „Biopolymers, vol. 6. Polysaccharides II: polysaccharides from eukaryotes“. de Baets, S.; Vandamme, E.; Steinbüchel , A. (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 275-319.
6. Li, W.; Wang, R.; Liu, S., 2011: Nanocrystalline cellulose prepared from softwood Kraft pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis. Bioresources, 6(4): 4271-4281.
7. Rowell, R. M.; Pattersen, R.; Han, J. S.; Rowell, J. S.; Tshabalala, M. A., 2005: Cell Wall Chemistry. In: „Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites“. Rowell, R. M. (ed.), CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 37-52.
8. Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A., 2010: Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. Polymers, 2: 728-765.
9. Španić, N., 2014: Karakterizacija biokompozitnih drvnih materijala pripremljenih sintetiziranjem acetilirane celuloze i celuloznih polimorfa. Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb.
10. Španić, N.; Jambreković, V.; Klarić, M., 2018: Basic chemical composition of wood as a parameter in raw material selection for biocomposite materials. Cellulose Chemistry and Technology, 52 (3-4): 163-169.
11. Špoljarić, Z., 1985: Osnovne nauke o drvu i izrada proizvoda iz masivnog i usitnjenog drva. Skripta, Šumarski fakultet, Zagreb.
12. *** ASTM, 2010: D 817-96 – Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate Propionate and Cellulose Acetate Butyrate.
13. *** TAPPI, 1997: T 204 cm-97 – Solven extractives of wood and pulp.
14. https://www.plantea.com.hr/crna-joha