



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

# FUNKČNÍ TECHNICKÉ MATERIÁLY MODIFIKOVANÉ LIGNINEM Z VINAŘSKÉHO ODPADU

FUNCTIONAL TECHNICAL MATERIALS MODIFIED BY LIGNIN ISOLATED FROM WINERY BY-PRODUCTS

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Chovanec

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Adriána Kovalčík, Ph.D.

BRNO 2022

## **ABSTRAKT**

V tejto diplomovej práci bola skúmaná možnosť prípravy kompozitov epoxidovej živice s lignínom izolovaným z hroznových šupiek. Motiváciou práce bola možnosť znížiť objem bisfenolu A, ktorý sa dnes využíva pre syntézu väčšiny epoxidových živíc a ide o hlavný polutant životného prostredia. Kompozity boli pripravené zmiešaním komerčne dostupného diglycidyletheru bisfenolu A (DGEBA) so vzorkami lignínu. Na izoláciu lignínu bola využitá metóda rozvlákňovania v hydrotermálnom autokláve pomocou hydroxidu sodného. U vzorky hroznových šupiek bol stanovený obsah redukujúcich cukrov, lignínu a mastných kyselín a bolo zistené zloženie pomocou Fourierovej transformačnej infračervenej spektroskopie (FT-IR). Chemické a termálne vlastnosti izolovaného sóda lignínu boli porovnané s komerčným Kraft lignínom a boli analyzované pomocou elementárnej analýzy, FT-IR, termogravimetrickej analýzy a stanovením obsahu popola. Epoxidovaný lignín bol pripravený tromi metódami, ktoré boli porovnané na základe výťažnosti, epoxidového ekvivalentu a FT-IR. Pre prípravu kompozitov boli vybrané vzorky nemodifikovaného sóda lignínu a vzorky sóda lignínu a Kraft lignínu epoxidovaného v roztoku hydroxidu tetrabutylfosfónia. Prevedené experimenty ukázali, že izolovaný sóda lignín nebol vhodný na aditíváciu epoxidových živíc na rozdiel od Kraft lignínu. U pripravených kompozitov s homogénnou štruktúrou boli analyzované termálne a viskoelastické vlastnosti. Bolo zistené, že epoxid s pridaným epoxidovaným Kraft lignínom vykazoval nižšiu tuhosť materiálu a teplota skelného prechodu bola výrazne posunutá do nižších teplôt.

## **ABSTRACT**

In this thesis, the possibility of producing composites of epoxy resin and lignin isolated from grape skins was examined. The motivation was to reduce the amount of bisphenol A, which is nowadays used to produce most of the epoxy resins and is the main environmental pollutant. The composites were prepared by mixing commercial bisphenol A diglycidylether (DGEBA) with lignin samples. In this work, the sodium hydroxide pulping method in a hydrothermal autoclave was used to isolate lignin. The content of reducing sugars, lignin, and fatty acids in the sample of grape skins was determined and the chemical composition was determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The chemical and thermal properties of isolated soda lignin were compared with commercial Kraft lignin and analyzed by elemental analysis, FT-IR, thermogravimetric analysis, and ash content determination. Epoxidized lignin was prepared by three methods, which were compared based on yield, epoxide equivalent, and chemical composition. Samples of unmodified soda lignin and epoxidized soda and Kraft lignins were selected for the preparation of epoxy composites. Experiments have shown that isolated soda lignin was not suitable for the addition to epoxy resins, unlike Kraft lignin. Thermal and viscoelastic properties of the prepared composites with a homogeneous structure were analyzed. It was found that the epoxy composites with added epoxidized Kraft lignin showed lower material stiffness and the glass transition temperature was significantly shifted to lower temperatures.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ/KEY WORDS**

Sóda lignín, priemyselný odpad, kompozity, epoxidové živice, hroznové šupky

Soda lignin, industrial waste, composites, epoxy resins, grape skins

CHOVANEK, Martin. *Funkční technické materiály modifikované ligninem z vinařského odpadu* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138223>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Adriána Kovalčík.

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne, a že všetky použité literárne zdroje sú správne a úplne citované. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

Chcel by som poďakovať vedúcej mojej diplomovej práce doc. Ing. Adriáne Kovalčík Ph.D. a konzultantovi Ing. Pavlovi Vostrejšovi za ich cenné rady, čas, ochotu a trpezlivosť pri vypracovávaní tejto diplomovej práce.

Ďalej by som chcel poďakovať Ing. Radke Bálkovej PhD., a Ing. Martinovi Sztokowskemu PhD. za pomoc s metodikou a analýzami vzoriek a Ing. Jánovi Jančíkovi za pomoc s prípravou vzoriek.

# OBSAH

ABSTRAKT .....	2
Abstract .....	3
KLÚČOVÉ SLOVÁ/KEy words .....	3
PREHLÁSENIE .....	4
POĎAKOVANIE .....	4
1 ÚVOD .....	7
2 TEORETICKÁ ČASŤ .....	8
2.1 Hrozno a vinársky priemysel .....	8
2.2 Lignín 9	
2.3 Epoxidové živice .....	10
2.3.2 Vytvrdzovanie epoxidových živíc .....	14
2.4 Modifikácia epoxidových živíc lignínom .....	19
2.4.1 Epoxidácia lignínov .....	19
2.4.2 Kompozity epoxidových živíc s lignínom .....	24
3 CIEĽ PRÁCE .....	26
4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....	27
4.1 Použité chemikálie a pomôcky .....	27
4.1.1 Použité chemikálie a materiály .....	27
4.1.2 Použité pomôcky .....	28
4.2 Prístrojové vybavenie .....	28
4.3 Izolácia lignínu .....	30
4.3.1 Predpríprava vzorky hroznových výliskov na izoláciu lignínu .....	30
4.3.2 Izolácia sóda lignínu .....	30
4.4 Modifikácia lignínu epoxidáciou .....	31
4.4.1 Epoxidácia lignínu rozpustného v methanole .....	31
4.4.2 Epoxidácia lignínu (metóda 2) .....	31
4.4.3 Epoxidácia lignínu v roztoku hydroxidu tetrabutylfosfónia .....	31
4.5 Príprava kompozitov epoxidovej živice s lignínom .....	32
4.5.1 Optimalizácia podmienok zosieťovania .....	32
4.5.2 Príprava kompozitov epoxidovej živice s lignínom .....	33
4.6 Analýza vzoriek .....	33
4.6.1 Stanovenie obsahu lignínu (Klason lignín) .....	33

4.6.2	Transesterifikácia mastných kyselín .....	34
4.6.3	Stanovenie redukujúcich sacharidov pomocou kyseliny 3,5-dinitrosalicylovej	35
4.6.4	Stanovenie antioxidačnej aktivity .....	35
4.6.5	Test rozpustnosti .....	35
4.6.6	Stanovenie epoxidového ekvivalentu .....	35
4.6.7	Fourierova transformačná infračervená spektroskopia (FT-IR).....	36
4.6.8	Elementárna analýza .....	36
4.6.9	Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC) .....	36
4.6.10	Termogravimetrická analýza (TGA) .....	36
4.6.11	Dynamická mechanická analýza (DMA) .....	36
5	VÝSLEDKY a DISKUSIA .....	38
5.1	Charakterizácia vzorky hroznových šupiek.....	38
5.2	Charakterizácia izolovaného sóda lignínu .....	40
5.2.1	Výťažnosť procesu .....	40
5.2.2	Elementárna analýza .....	40
5.2.3	Fourierova transformačná spektroskopia .....	41
5.2.4	Termogravimetrická analýza.....	42
5.2.5	Antioxidačná aktivita .....	43
5.3	Charakterizácia vzoriek epoxidovaného lignínu. ....	43
5.3.1	Výťažnosť procesov .....	43
5.3.2	Fourierova transformačná infračervená spektroskopia .....	44
5.3.3	Stanovenie epoxidového ekvivalentu .....	47
5.3.4	Test rozpustnosti .....	47
5.4	Charakterizácia vzoriek kompozitov epoxidovej živice s lignínom.....	47
5.4.1	Termogravimetrická analýza kompozitov epoxidových živíc s lignínom .....	48
5.4.2	Diferenčná skenovacia kalorimetria .....	49
5.4.3	Dynamicko-mechanická analýza.....	49
6	ZÁVER .....	52
7	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV .....	53
8	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK .....	60

# 1 ÚVOD

V dnešnej dobe neustále sa zhoršujúcich klimatických podmietok sa stále viac kladie dôraz na obmedzenie využívania ropných produktov, znečisťujúcich životné prostredie. Najvyhovujúcejšou náhradou sú v súvisi s cirkulárnym hospodárstvom odpadové materiály, najmä z potravinárskeho priemyslu. V tomto priemyselnom odvetví totiž vzniká najviac nevyužitého odpadu, ktorý sa väčšinou využíva ako palivo, krmivo, či hnojivo. Tieto materiály majú však veľkú perspektívu, pokiaľ sú spracované pokročilejšími metódami. Príkladom môže byť biotechnologická produkcia karotenoidov zo srvátky pomocou karotenoidných kvasiniek alebo polyhydroxyalkanoátov z odpadného oleja.

Táto diplomová práca sa venuje spracovaniu odpadu vinárskeho priemyslu, ktorý je v Európe jedným z najviac rozvinutých priemyselných odvetví. Česká republika spolu so Slovenskom sú taktiež jedni z významných producentov vína a preto tu vzniká veľké množstvo nevyužitého odpadu, najmä výliskov.

Využitiu hroznových výliskov sa v minulosti venovalo viacero štúdií, ktoré však väčšinou využívali semená hroznových bobúľ. Táto práca je zameraná na zistenie možnosti využitia hroznových šupiek ako substrátu pre výrobu plnív na báze lignínu do polymérov, konkrétne epoxidových živíc. Vďaka vlastnostiam lignínu by takto pripravené kompozity mohli získať vyššiu odolnosť voči UV, lepšie antioxidačné vlastnosti, či lepšie mechanické vlastnosti.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Hrozno a vinársky priemysel

Hrozno je pre ľudstvo veľmi významná plodina, ktorá bola pestovaná pre výrobu vína už starovekými Grékmi a Rimanmi. V dnešnej dobe sú najzastúpenejšie tri druhy hrozna a to podľa oblasti, v ktorej sú pestované: Európska réva vínná (*Vitis Vinifera*), Severoamerická réva vínná (*Vitis labrusca* a *Vitis rotundifolia*) a Francúzske hybridné odrody. V dnešnej dobe sa hrozno okrem spracovania vo vinárskom priemysle využíva aj pre výrobu nápojov, sušeného hrozna alebo je konzumované ako ovocie, od čoho sa taktiež odvíjajú ďalšie odrody révy vínnej. Okrem toho, že hrozno obsahuje veľké množstvo nutrične významných látok (vitamíny, minerály, vlákninu a pod.), obsahuje aj fytochemikálie, z ktorých najvýznamnejšími sú polyfenoly. Tieto látky majú vďaka svojej polyfenolovej štruktúre výborné antioxidantné vlastnosti, sú schopné viazať UV žiarenie a majú priaznivé zdravotné účinky, čo bolo preukázané aj pri skúmaní tzv. „Francúzskeho paradoxu“ (French paradox). Z tejto skupiny sú hrozne navyše zastúpené flavanoidy, anthokyaníny, ligníny, fenolové kyseliny a pod. Polyfenoly sú v réve vínnej distribuované nerovnomerne, kedy najvyššie koncentrácie sa boli namerané v semenách (~2178,8 mg/g), šupkách (~376,6 mg/g), listoch (~351,6 mg/g) a v dužine (~23,8 mg/g). Množstvo polyfenolov v šupkách hrozna sa však líši v závislosti od odrody, zloženia pôdy, podnebia, geografického pôvodu a ďalších faktorov. [1-4]

Aj keď je v dnešnej dobe používané aj na výrobu iných komodít, väčšina dopestovaného hrozna je použitá na výrobu vína. Najväčšími producentmi vína v Európe sú Francúzsko, Španielsko a Taliansko. V Českej republike je väčšina produkcie situovaná na Morave, ročne je tu vyprodukovaných asi  $390 \cdot 10^5$  litrov vína, čomu ročne odpovedá asi 54 000 ton lignocelulóзовého odpadu, ktorý je väčšinou použitý ako hnojivo alebo krmivo, avšak vďaka vysokému obsahu polyfenolov sú skúmané rôzne využitia, ktorými by bol tento odpad valorizovaný. [4-9]



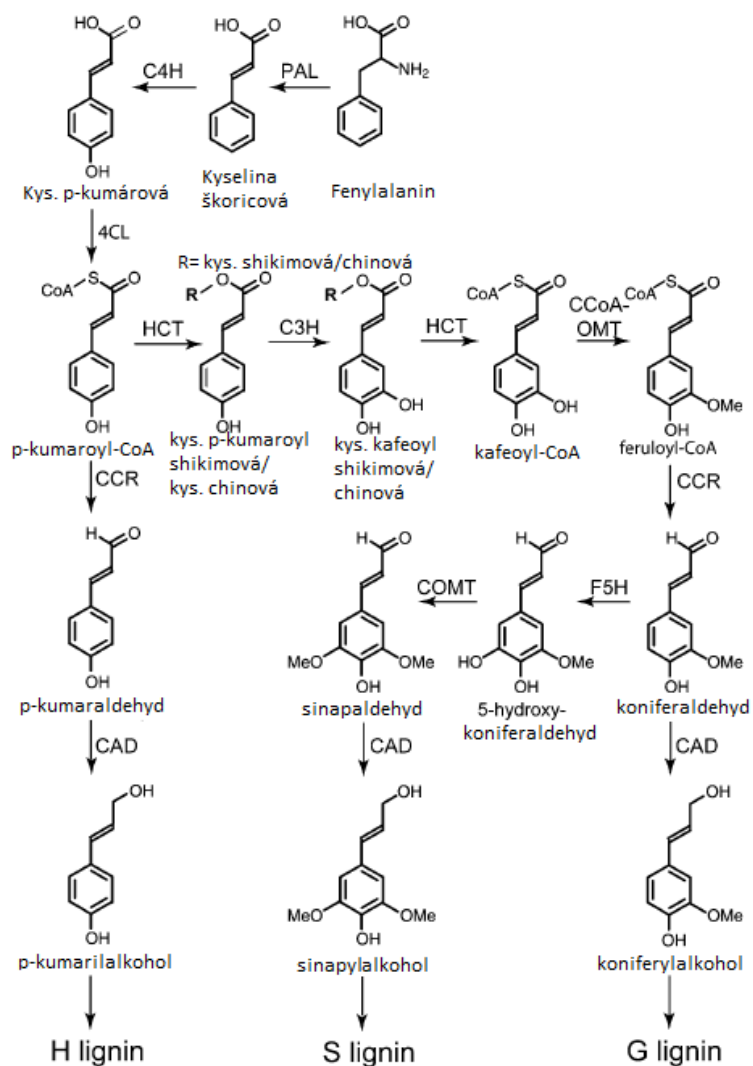
Obr. 1 Réva vínná [10]

## 2.2 Lignín

Ligníny sú amorfné biopolyméry, ktoré sú po celulóze a hemicelulóze tretie najrozšírenejšie na Zemi. Nachádzajú sa v bunkových stenách rastlín vo forme komplexu s celulózou a hemicelulózami, čím vytvárajú vyššie usporiadané štruktúry rastlinných pletív. Ligníny sú zložené z fenypropánových jednotiek s alifatickými reťazcami, ktoré sú substituované s rôznymi funkčnými skupinami. Najčastejšie sa tu vyskytujú hydroxylové (OH), karbonylové (C=O) a karboxylové (COOH) skupiny. Hlavnými stavebnými jednotkami lignínu sú monoméne jednotky hydroxycinamylalkoholov - koniferylalkohol, sinapylalkohol a *p*-kumarylalkohol, ktoré sú v rastlinách syntetizované z fenylalanínu. Tieto podjednotky sú potom polymerizované, čím vzniká finálna štruktúra lignínu a v nej sa nazývajú guaiacyl (G), syringyl (S) a *p*-hydroxyfenyl (H) (Obr. 2). V menšom počte sa v lignínoch nachádzajú aj iné stavebné podjednotky ako sú napr. koniferaldehyd, dihydrokoniferylalkohol, koniferylalkohol-9-acetát, kyselina ferulová a 5-hydroxykoniferylalkohol. Zastúpenie podjednotiek, veľkosť molekuly a jej vlastnosti závisia na rastline alebo časti rastliny, z ktorej bol lignín izolovaný a na spôsobe izolácie. [3, 11-14]

Vlastnosti lignínu sú ovplyvnené jeho pôvodom a spôsobom izolácie, preto sa ligníny rozdeľujú podľa týchto kritérií. Podľa pôvodu sa ligníny delia na ligníny mäkkého dreva (softwood), ligníny tvrdého dreva (hardwood) a ligníny jednoročných rastlín (grass). Podľa spôsobu izolácie sa ligníny delia na Kraft lignín, lignosulfáty, organosolv lignín, sóda lignín, C-lignín atď. C-lignín je novoobjaveným druhom lignínu, ktorý sa vyskytuje v obaloch semien vanilky a niektorých kaktusov. Ide o lineárny homopolymér pozostávajúci z katechylových podjednotiek, spojených benzyldioxánovou väzbou. V štruktúre C-lignínu teda absentujú voľne hydroxylové skupiny na benzénovom jadre, čo zvyšuje jeho stabilitu voči degradácii alkalickou oxidáciou. [12-14]

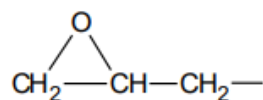
Lignín je považovaný za odpadový produkt papierenského priemyslu a dnes sa väčšinou používa ako palivo. S ohľadom na udržateľnosť však prebieha množstvo výskumov v oblasti valorizácie lignínu. Vďaka polyfenolickej štruktúre je schopný absorbovať UV žiarenie, vďaka čomu sa využívajú ako UV filtre v polyméroch, kde zároveň pôsobia ako výplňový materiál. U niektorých vzoriek lignínu bola zistená aj antimikrobiálna aktivita. Zároveň ide o zlúčeniny bohaté na uhlík, a preto sa používajú aj ako zdroj uhlíka pre uhlíkové vlákna. Navyše sú biokompatibilné a za prítomnosti špecifických húb aj biodegradovateľné. [3, 11, 15-17]



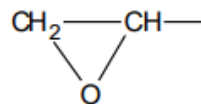
Obr. 2 Syntéza hydroxycinnamylalkoholov z fenylalaninu [16]

### 2.3 Epoxidové živice

Epoxidové živice sú skupina termosetových 3D polymérov, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú dve alebo viac epoxidových (oxiránových) skupín. Je možné ich rozdeliť do dvoch skupín, a to epoxidové živice obsahujúce glycidylové skupiny alebo epoxidové živice obsahujúce epoxidové skupiny (Obr. 3). [17, 18]



glycidylóv skupina (2,3-epoxypropylóv skupina)



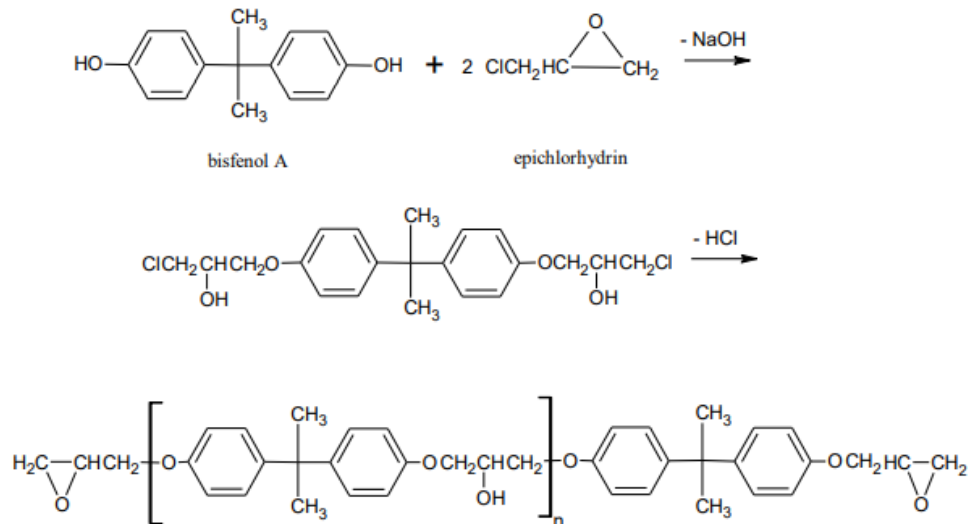
epoxidóv skupina

Obr. 3 Epoxidové skupiny v epoxidových živiciach [14]

Prvé zmienky o príprave epoxidových živíc sa objavili už v roku 1891, kedy s nimi prebiehali počiatočné pokusy. Za prípravu epoxidových živíc, bol v roku 1934 udelený patent, ktorý sa zaoberal prípravou epoxidových živíc kondenzáciou amínu obsahujúceho epoxidové skupiny. Prvé komerčné epoxidy boli ponúkané od roku 1946 a v dnešnej dobe sa už používajú v rôznych odvetviach priemyslu kvôli ich jedinečným vlastnostiam. Po vytvrdení vytvrdzovacím činidlom sú epoxidové živice silne rezistentné voči väčšine chemikálii, nepodliehajú korózii, majú dobré mechanické vlastnosti a termostabilitu, výborné adhezívne vlastnosti a fungujú ako izolanty voči elektrickému prúdu. [17-21]

### 2.3.1.1 Epoxidové živice na bázy bisfenolu A

Najčastejšia príprava epoxidových živíc spočíva v kondenzácii fenolovej hydroxylovej skupiny s epihalogénhydridom v alkalickom prostredí. Pre tento účel sú v dnešnej dobe využívané zlúčeniny bisfenol A (2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propán) a epichlórhydrín. Pri reakcii potom vznikajú epoxidové živice a nízkomolekulárne látky. Pri syntéze dochádza k dvom hlavným reakciám, a to adícia epoxidovej skupiny epichlorhydrínu na hydroxylovú skupinu bisfenolu A katalyzovaná alkalickým prostredím a následne odštiepenie chlorovodíku (Obr. 4). Epoxidová skupina môže byť zostat zachovaná alebo ďalej reaguje s hydroxylovou skupinou ďalšej molekuly DGEBA (diglycidylether bisfenolu A) za vzniku vysokomolekulárneho DGEBA. Vlastnosti DGEBA sa potom odvíjajú od množstva opakujúcich sa monomérov, kedy vysokomolekulárny DGEBA je v kvapalnom skupenstve s veľmi vysokou viskozitou alebo v tuhom skupenstve. S pridaním polyetylén glykolu je však možné selektívne syntetizovať nízkomolekulárny DGEBA, čo bolo potvrdené vo výskume pod vedením C. Yang. [17-18, 22-27]



Obr. 4 Syntéza diglycidyletheru bisfenoolu A [27]

### 2.3.1.2 Ostatné skupiny epoxidových živíc

V dnešnej dobe je viac než 90 % komerčne dostupných epoxidových živíc syntetizovaných z už spomínaného bisfenolu A, avšak je možné ich tvoriť aj z iných látok. Ďalšiu skupinu epoxidových živíc je možné syntetizovať z 3'-cyklohexenylmethyl-3-cyklohexenkarboxylátu s kyselinou peroctovou, čím vzniknú cykloalifatické epoxidové živice (CAE). Tieto epoxidové živice majú schopnosť absorbovať UV žiarenie, majú tiež výbornú termostabilitu a sú vynikajúcimi elektroizolantmi. [24, 27]

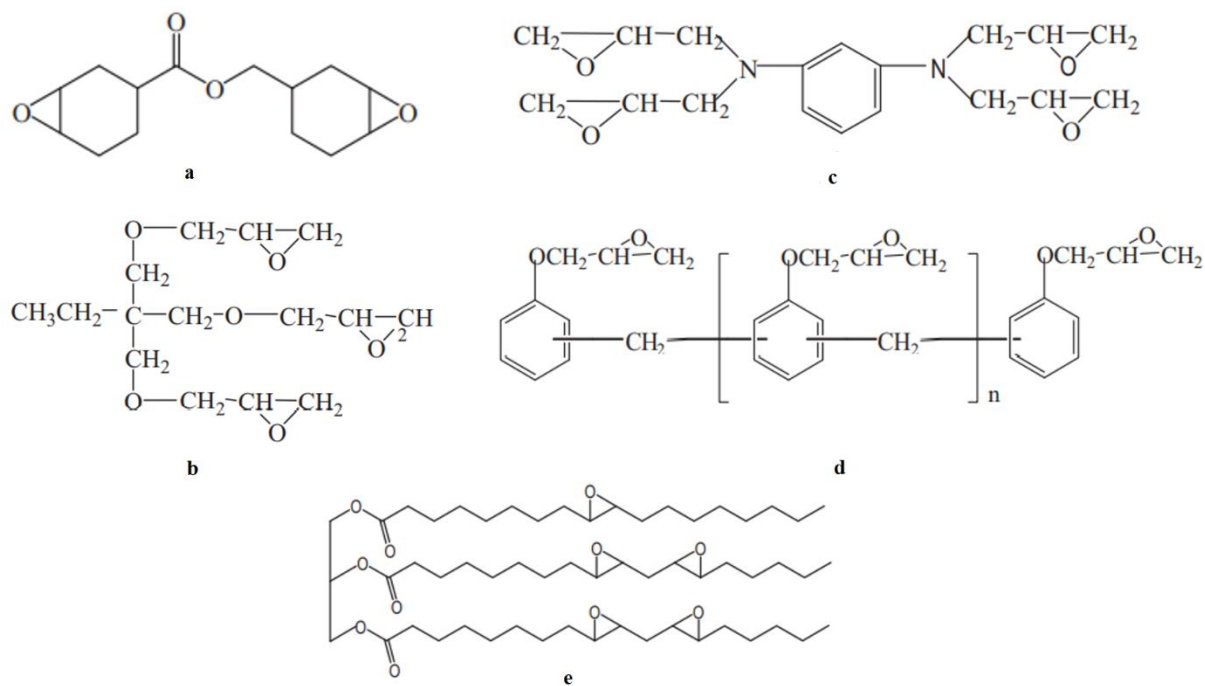
Epoxidové živice s tromi epoxidovými skupinami (trifunctional epoxy resins) sú syntetizované z trimethiolpropánu s epichlorhydrínom. Táto skupina epoxidových živíc má vďaka nízkej molekulovej hmotnosti nízku viskozitu a nevznikajú kryštály. Ich veľkou výhodou je, že je možné ich vytvrdzovať pri nízkych teplotách. [24, 25]

Epoxidové živice so štyrmi epoxidovými skupinami (tetrafunctional epoxy resins) sú syntetizované reakciou 1,3-diaminobenzénu alebo 4,4'-aminodifenylu s epichlorhydrínom. Vytvrdené epoxidy potom majú vysoký stupeň zosietenia, vďaka čomu majú vysokú termostabilitu, tuhosť v ťahu a tiež dokážu absorbovať UV žiarenie. [24, 26]

Novolakové epoxidové živice sú syntetizované reakciou novolakovej živice s epichlorhydrínom. Tieto epoxidové živice majú veľké množstvo epoxidových skupín, vďaka čomu majú po zosietení podobne ako epoxidové živice so štyrmi epoxidovými skupinami vysokú termostabilitu, ďalej sú inertné voči chemikáliám a rozpúšťadlám. [24]

Epoxidové živice na prírodnej báze sú kvôli ekológii v súčasnosti predmetom mnohých výskumov. Je možné ich syntetizovať z obnoviteľných zdrojov ako sú polysacharidy, tuky, proteíny a polyfenoly. Uvedené látky sú väčšinou odpadovými produktami priemyslu a preto ide o lacný a dostupný materiál, ktorý je zároveň biodegradovateľný. Výrobou epoxidových

živíc na báze alebo s prídavkom prírodných látok, konkrétne lignínu sa zaoberá aj táto práca. V minulosti sa výrobou epoxidových živíc z lignínu zaoberalo množstvo článkov, ako napr. výskum vedený Mao Nagatani, v ktorom boli syntetizované epoxidové živice zo sóda lignínu s vynikajúcimi vlastnosťami, podobnými DEGBA epoxidovým živiciam. Štruktúra všetkých vyššie popísaných typov epoxidových živíc je uvedená na Obr. 5. [24, 28]



Obr. 5 Štruktúra rôznych typov epoxidových živíc: a) CAE (cykloalifatické epoxidové živice), b) epoxidová živica s tromi epoxidovými skupinami, c) epoxidová živica so štyrmi epoxidovými skupinami, d) novolaková epoxidová živica, e) epoxidová živica na prírodnej báze [24]

### 2.3.1.3 Bisfenol A

Bisfenol A (BPA) je chemická látka, ktorá sa v dnešnej dobe využíva hlavne na výrobu polykarbonátových plastov, epoxidových živíc alebo sa pridáva ako aditívum do rôznych plastov. V štruktúre BPA prítomné benzénové jadrá, vďaka ktorým sú produkty z BPA vysoko tepelne stabilné a majú výborné mechanické vlastnosti. Kvôli jeho širokému využitiu v rôznych odvetviach (obaly potravín, ochranné technické filmy/nátery, zubné výplne atď.), sú BPA vystavení všetci ľudia a životné prostredie, preto sa jedná o jeden z najväčších polutantov. Mechanizmy účinku v tele sú rôzne, avšak mnohé z nich sa už podarilo opísať. Bisphenol A je štruktúrnym analógom estrogénu, kvôli čomu ovplyvňuje jeho funkcie v tele zahŕňujúcimi receptory citlivými na estrogén, ďalej môže inhibovať jeho funkciu, čím poškodzuje androgénne systémy. Ovplyvňuje tiež funkciu hormónov štítnej žľazy, vývoj a diferenciáciu nervového systému, narúša imunitný systém. Sekundárnymi vplyvmi BPA sú modifikácia enzýmovej expresie cytochrómu P450 a jeho aktivity a môže spôsobovať mutácie sérového proteínu. Do tela sa najčastejšie dostáva perorálne (90 %), ďalej cez respiračný systém

a transdermálne, zároveň bola potvrdená aj jeho schopnosť prechádzať do plodu počas vnútromaternicového vývoja a do materského mlieka. Kvôli uvedeným skutočnostiam sa jedná o jeden z najvýznamnejších toxínov. [27, 29, 30]

### **2.3.2 Vytvrdzovanie epoxidových živíc**

Pre praktické použitie sa najviac používajú zosieťované epoxidové živice, ktoré majú už uvedené vlastnosti, ako termostabilitu, dobré mechanické vlastnosti a pod. Ide o ireverzibilný proces, v ktorom z nízkomolekulárnych rozpustných alebo tavitelných epoxidových monomérov vznikajú nerozpustné a netaviteľné polyméry s trojrozmernou štruktúrou. Na zosietenie, teda tvorbu 3D sietí, sa používajú rôzne sieťovacie činidlá (vytvrdzovadlá), ktoré majú dva hlavné mechanizmy účinku. Buď ide o sieťovacie činidlo, ktoré pôsobí ako katalyzátor homopolymerizácie epoxidových monomérov alebo o sieťovacie činidlo s mechanizmom polyadície či kopolymerizácie. [17, 27]

#### **2.3.2.1 Rozdelenie sieťovacích činidiel**

Sieťovacie činidlá je možné rozdeliť podľa viacerých kritérií, a to podľa už spomenutého mechanizmu účinku, podmienok vytvrdzovania a podľa chemickej štruktúry.

Rozdelenie podľa podmienok vytvrdzovania:

- Pri laboratórnej teplote
- Pri zvýšenej teplote
- Foto - vytvrdzovanie

Rozdelenie podľa mechanizmu účinku:

- Polyadícia
- Kopolymerizácia
- Katalýza homopolymerizácie

Rozdelenie podľa chemickej štruktúry je uvedené v tabuľke č.1. [17, 27]

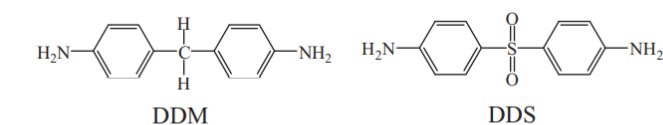
Tabuľka 1 Rozdelenie vytvrdzovadiel podľa chemickej štruktúry [27]

Skupina	Podskupina	Príklady
Vytvrdzovadlá obsahujúce dusík	Alifatické amíny a deriváty	Diethylentriamín (DETA) Triethylén triamín (TETA) Metaxyléndiamín (MXDA)
	Cykloalifatické amíny	1,8-methandiamín
	Aromatické polyamíny a deriváty	Meta-fenyléndiamín (MPA) 4,4'-Diaminodifienylmethan (DDM) 4,4'-Diaminodifenylulfon (DDS)
	Terciárne amíny, imidazoly	Benzyldimethylamín (BDMA) 1-(2-cyanoethyl)-2-ethyl-4-methylimidazole (2E4MZ-CN)
	Hyrazíny a hydrazidy	
Vytvrdzovadlá obsahujúce kyslík	Karboxylové kyseliny a anhydridy	Anhydrid kyseliny ftálovej (PA) Anhydrid kyseliny hydroftálovej (HHPA)
	Fenol-formaldehydové živice	Fenol-formaldehyd (P-F)
	Amino-formaldehydové živice	Amino-formaldehyd (A-F) Melamín-formaldehyd (M-F)
Vytvrdzovadlá obsahujúce síru	Polysufidy	
	Polymerkaptany	
Ostatné typy vytvrdzovadiel	Aminobórové trihalogenidové komplexy Kvartérne fosfóniové soli Katiónové soli	

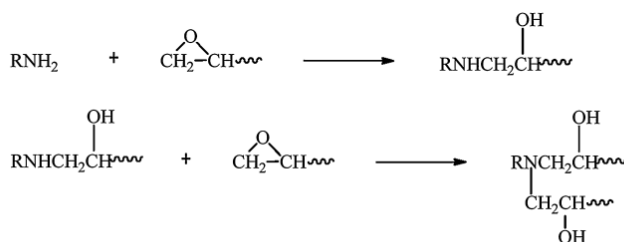
### 2.3.2.2 Sieťovacie činidlá obsahujúce dusík

Mechanizmom účinku alifatických, cykloalifatických a aromatických amínov je nukleofilná adícia (polyadícia) na epoxidovú, alebo glycidyllovú skupinu epoxidovej živice. Najčastejšie používanými sieťovacími činidlami obsahom dusíka sú 4,4'-Diaminodifienylmethan (DDM) a 4,4'-Diaminodifenylulfon (DDS), ktorých štruktúra a reakčný mechanizmus sú zobrazené na Obr. 6. Epoxidové živice zosieťované týmito typmi sieťovacích činidiel sú rezistentné voči organickým aj anorganickým kyselinám a mnohým iným látkam. Epoxidové živice

vytvrdzované alifatickými, cykloalifatickými a aromatickými amínmi pri vysokých teplotách sú obzvlášť významné hlavne vďaka ich vynikajúcim mechanickým vlastnostiam, ktoré si zachovávajú aj pri zvýšených teplotách. [17, 27]



Mechanizmus reakcie amínu s epoxidom



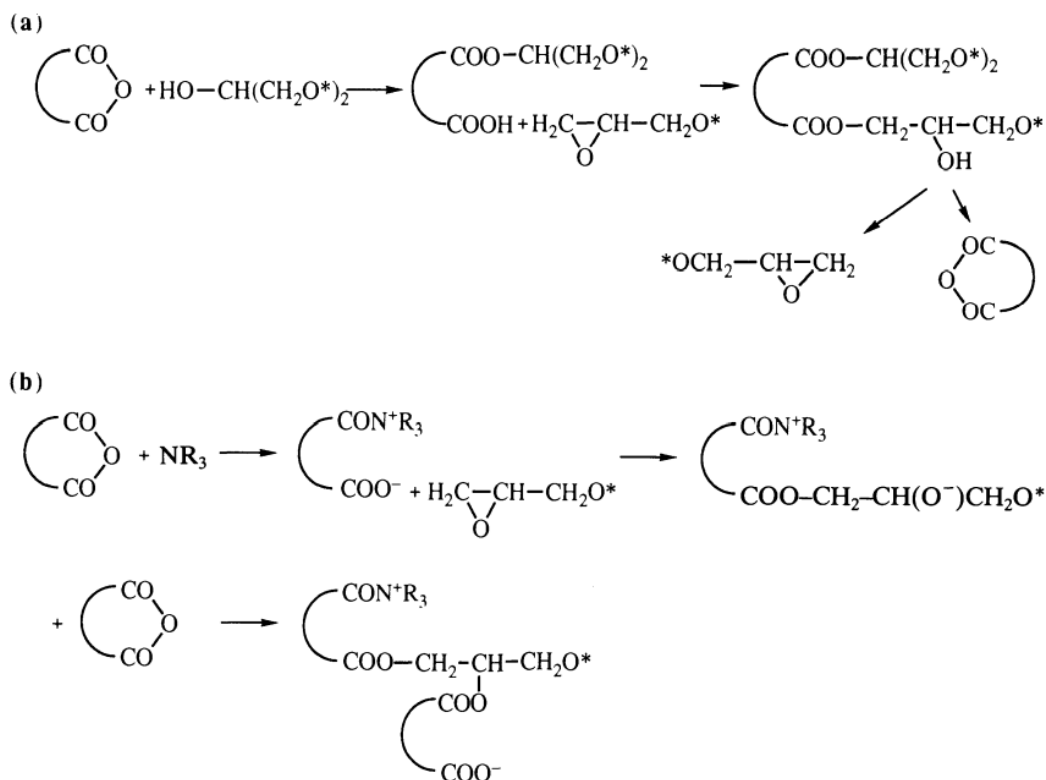
Obr. 6 Štruktúra a mechanizmus reakcie vytvrdzovadiel obsahujúcich dusík [22]

Mechanizmus účinku terciárnych amínov a imidazolov spočíva v katalýze. Katalyzovať môžu homopolymerizáciu samotných epoxidových živíc alebo kopolymerizáciu iných zosieťovadiel (polyamínov, anhydridov) s epoxidovou živicom; zároveň môžu fungovať ako aktivátory. Použitím hydrazínov a hydrazidov majú vzniknuté zosieťované epoxidové živice výborné mechanické a tepelné vlastnosti, dlhú životnosť a primeranú dobu spracovania. [17, 27]

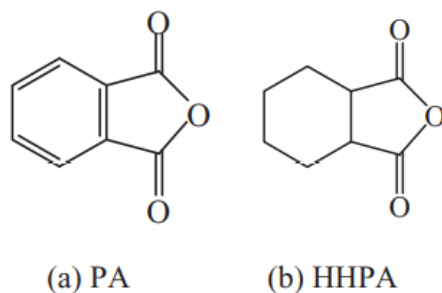
### 2.3.2.3 Sieťovacie činidlá obsahujúce kyslík

Aj keď je v prípade anhydridov mechanizmom zosieťovania taktiež polyadícia, mechanizmus reakcie je zložitejší kvôli konkurujúcim si reakciám, ktoré prebiehajú alebo neprebiehajú podľa toho, či je v reakčnej zmesi prítomný katalyzátor, či aktivátor (Obr. 7). Bez prítomnosti katalyzátora je anhydridový rozštiepený prostredníctvom hydroxylovej skupiny naviazanej epoxidovej živice, čím vzniká poloester. Karboxylová skupina poloesteru následne atakuje epoxidovú živicu za vzniku alkoholdiesteru, ktorý môže pokračovať v polymerizácii esterifikáciou s ďalším anhydridom alebo etherifikáciou s epoxidovou živicom. Pridaním katalyzátora, lewisovskej bázy (terciárny amín, imidazol), sa anhydridový kruh otvára v prvom kroku, a vznikajú karboxylátové ióny, ktoré následne reagujú s epoxidovou živicom za vzniku esterov. Tieto ďalej reagujú s ďalšou molekulou anhydridu za vzniku nového karboxylátového iónu, ktorý môže znovu atakovať epoxidovú živicu, čím postupne vzniká polyester. Takto pripravované epoxidové živice majú veľmi dlhú dobu spracovania, výborné elektrické vlastnosti, chemickú odolnosť a mechanické vlastnosti. Z anhydridov sú ako sieťovacie činidlá

najviac používané anhydrid kyseliny ftálovej (PA) a anhydrid kyseliny hydroftálovej (HHPA), reakčná schéma je uvedená na obrázku č.8. [17, 27]



Obr. 7 Mechanizmus vytvrdenia epoxidovej živice anhydridom: a) bez katalyzátora; b) katalýza lewisovskou bázou [17]



Obr. 8 Chemická štruktúra anhydridov: a) anhydrid kyseliny ftálovej, b) anhydrid kyseliny hydroftálovej [27]

Fenol-formaldehdyové živice majú tiež mechanizmus polyadície. Ide o zlúčeniny, ktoré vznikajú reakciou fenolu s formaldehydom. V závislosti na podmienkach sa potom vzniknuté fenolové živice delia na novolakové živice (kyslá katalýza) a rezolové živice (bázická katalýza). Oboje sa používajú na vytvrdzovanie práškových vysokomolekulárnych epoxidových živíc na báze BPA, ktoré majú potom vysoký stupeň zosietenia (rezolové

dosahujú vďaka polyesterifikácii vyšší stupeň zosietenia), vysokú odolnosť voči chemikáliám a mechanickému poškodeniu a výborné adhezívne vlastnosti. Podobné vlastnosti ako fenol-formaldehydové živice dosahujú aj amino-formaldehydové, avšak vytvrdzovaním pri teplote nad 150 °C je možné dosiahnuť ešte vyššie stupne zosietenia. [17]

#### **2.3.2.4 Siet'ovacie činidlá obsahujúce síru**

Thiolové alebo merkaptanové skupiny sú schopné reagovať s epoxidovou skupinou taktiež mechanizmom poyladície. Pri laboratórnej teplote je potrebné pre priebeh reakcie pridať katalyzátor, ktorý napomôže vytvoriť merkaptidové ióny. Pre polysulfidy sa najčastejšie ako katalyzátory využívajú primárne amíny, v prípade polymerkaptanov sa používajú silne bázičné terciálne amíny. Takto pripravované epoxidové živice sa najčastejšie používajú v stavebníctve vďaka výborným adhezívnym vlastnostiam a rýchlosti vytvrdzovania už nízkych teplotách. [17]

#### **2.3.2.5 Ostatné siet'ovacie činidlá**

Kvartérne fosfóniové soli, aminobórové trihalogenidové komplexy aj kationové soli fungujú na princípe katalýzy homopolymerizácie epoxidových živíc. Kvartérne fosfóniové soli sa navyše používajú aj ako katalyzátory pre vytvrdzovanie pomocou anhydridov. Epoxidové živice vytvrdzované pomocou týchto typov siet'ovacích činidiel sa používajú taktiež v stavebníctve, ďalej na výrobu elektrických súčiastok alebo na vákuovú impregnáciu rôznych materiálov. [17, 27]

#### **2.3.2.6 Siet'ovacie systémy**

Pod označením „siet'ovacie systémy“ sa rozumie nastavenie vhodných podmienok pre vznik trojdimenzionálneho dostatočne husto zosieteného polyméru pri reakcii epoxidovej živice so siet'ovacím činidlom. [27]

Pre vytvrdzovanie epoxidových živíc sa najčastejšie používajú alifatické a acyklické amíny, či polyamíny s nízkou molekulovou hmotnosťou. Epoxidové živice vytvrdené pri laboratórnej teplote majú nižšiu teplotu skleného prechodu, lepšiu odolnosť voči nárazom, flexibilitu a dobré elektrické vlastnosti. [27]

Epoxidové živice sa vo väčšine prípadov vytvrdzujú pri zvýšených teplotách. Prvým krokom je „predvytvrdenie“ (pre-curing), ktoré prebieha pri nižších teplotách, následne je teplota zvýšená na teplotu vytvrdenia (post-curing). Vzniknuté epoxidové živice majú vyššiu teplotu skleného prechodu, vyššiu odolnosť v ťahu, znášajú vyššie teploty a sú odolnejšie voči chemikáliám. Pre tento spôsob vytvrdenia a využívajú aromatické polyamíny, amhydridy, rezolové a amínové živice, hydrazíny a pod. [27]

V prítomnosti fotoiniciátora polymerizácie je možné epoxidové živice zasiet'ovať aj využitím infračerveného a ultrafialového žiarenia alebo ožarovaním lúčom elektrónov. Tento spôsob mnohonásobne znižuje časovú náročnosť vytvrdzovania, navyše sú produkty tohto spôsobu konzistentnejšie vo vlastnostiach a proces je jednoduchšie kontrolovateľný. [27]

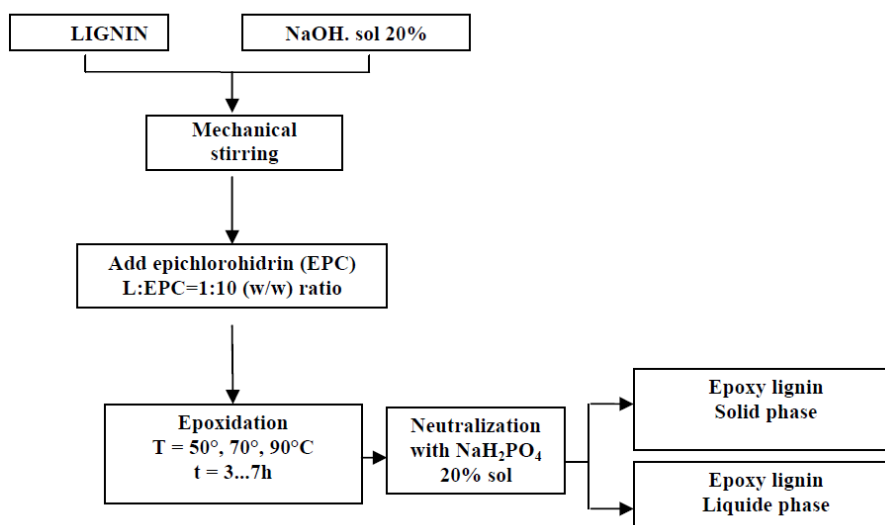
## 2.4 Modifikácia epoxidových živíc lignínom

### 2.4.1 Epoxidácia lignínov

Vďaka množstvu funkčných skupín v štruktúre lignínov, ktoré je možné epoxidovať, prebiehajú výskumy pre použitie epoxidovaných lignínov, ako náhradu za klasické epoxidové živice, vyrábané synteticky. [31, 34]

#### 2.4.1.1 Vplyv reakčných podmienok na epoxidáciu lignínu

Vo výskume vedenom Theodorom Malutanom bol sledovaný vplyv reakčných podmienok na vlastnosti epoxidovaného lignínu z rôznych zdrojov. Boli použité pšeničný slamový lignín (wheat straw lignin) ( $L_1$ ), Sarkanda trávový lignín (Sarkanda grass lignin) ( $L_2$ ) a hydroxymethylovaný Protobind 1000 lignín. Navyše boli pripravené ešte vzorky hydroxymethylovaných lignínov  $L_1$  a  $L_2$ . Reakcie prebiehali podľa schémy uvedenej na Obr. 9. Skúmanými reakčnými podmienkami boli pomer 20% roztoku NaOH ku hmotnosti lignínu, reakčná teplota, čas a nakoniec pomer epichlorhydrin/lignín. Týmto spôsobom boli pripravené vzorky epoxidovaných lignínov v dvoch fázach – hnedočervená tekutina, rozpustná vo vode a hnedočervená až hnedožltá, vo vode nerozpustná usadenina. Tieto dve fázy boli oddelené pomocou centrifugácie. [35]



Obr. 9 Reakčná schéma epoxidácie lignínu [31]

Pripravené vzorky boli následne analyzované pomocou termogravimetrie, UV spektroskopie, Fourierovej transformačnej spektroskopie (FTIR) a stanovením indexu epoxidácie. Index epoxidácie sa stanovuje titračne, titráciou nadbytočnej kyseliny pomocou NaOH podľa reakcie:



Výsledky analýzy vplyvu reakčných podmienok na index epoxidácie a výťažnosť, sú uvedené v tabuľke č.2. [35]

Tabuľka 2 Vplyv reakčných podmienok na index epoxidácie a výťažnosť procesu [35]

Vzorka	T [°C]	Pomer lignín/NaOH (m/m)	t [min.]	Epoxidový index [%]		Popol [%]
				Tuhá fáza	Kvapalná fáza	
Lignín izolovaný zo slamy	70	1:6	180	1,18	0,19	4,18
	70	1:3	180	1,76	0,60	1,31
	70	1:3	300	1,60	0,38	1,06
	70	1:3	420	1,44	0,32	0,77
	50	1:3	180	1,84	0,54	8,79
	90	1:3	180	1,09	0,07	1,09
Lignín izolovaný z cukrovej trstiny	70	1:6	180	1,21	0,21	4,65
	70	1:3	180	1,65	0,43	1,24
	50	1:3	180	0,49	0,12	9,71
Pb1000	70	1:6	180	1,14	0,20	9,62
	70	1:3	180	1,62	0,61	0,98
(L <sub>1</sub> H)E	70	1:3	180	1,27	0,39	1,68
(L <sub>2</sub> H)E	70	1:3	180	1,58	0,56	3,65
(Pb1000H)E	70	1:3	180	1,34	0,58	1,58

Najvyššia reaktivita bola zistená u vzorky Sarkanda lignínu izolovaného z trávy. Reakčný čas mal pozitívny vplyv na výťažnosť procesu, ale negatívny vplyv na index epoxidácie. Podmienky reakcie nemali významný vplyv na termostabilitu hydroxymetylovaného lignínu, ale epoxidácia znižovala termostabilitu všetkých produktov. [35]

#### 2.4.1.2 Epoxidovaný depolymerizovaný lignín

Výskum vedený Fatemeh Ferdossian sa zaoberal epoxidáciou a charakterizáciou depolymerizovaného organosolv lignínu, pretože ligníny s vysokou molekulovou hmotnosťou sú vo všeobecnosti nevhodné pre aplikáciu ako epoxidové živice. [34]

V prvom kroku bol depolymerizovaný organosolv lignín na menšie fragmenty. 50 g organosolv lignínu bolo spolu so 150 g acetónu umiestnených do reaktora, ktorý bol následne dvakrát prefúknutý dusíkom, aby bola zaistená inertná atmosféra. Reaktor bol potom natlakovaný vodíkom na tlak 100 bar, a obsah bol zahriaty na 350 °C za stáleho miešania na 1 h. Po hodine bol reaktor schladený pod prúdom vody, aby sa zamedzilo ďalšej reakcii. Acetón bol potom odstránený na rotačnej vákuovej odparke pri 50 °C. [34]

Epoxidácia depolymerizovaného lignínu prebiehala za alkalických podmienok a taktiež boli skúmané vplyvy rôznych faktorov (teplota – 50 °C, 70°C, 90 °C; čas – 3 a 5 h; molárny pomer epichlorohydrin/lignín – 1; 2; 4 a 10) na vlastnosti epoxidovaného lignínu. Epoxidácia prebiehala v 250ml banke, kde bolo naliate potrebné množstvo vody a epichlorohydrínu, zmes bola zahriata na danú teplotu a následne bol v priebehu 15 minút postupne pridávaný alkalický roztok depolymerizovaného organosolv lignínu. Po prebehnutí reakcie bol tuhý podiel epoxidovaného depolymerizovaného organosolv lignínu odfiltrovaný a vysušený. [34]

V danom procese bol pripravený epoxidovaný lignín, s nižšou molekulovou hmotnosťou, ktorý je vhodnejší pre tvorbu epoxidových živíc. Reakčné podmienky najviac ovplyvňoval pomer E/L, kedy so zvyšujúcim sa pomerom rástla výťažnosť procesu a klesala molekulová hmotnosť vzniknutého lignínu. [34]

#### **2.4.1.3 Akrylát epoxidovaného lignínu (Lignin epoxy acrylate)**

Štúdia od Ru Yan sa zaoberal tvorbou filmov, vytvrdzovaných pomocou UV žiarenia. Nejde o samotnú epoxidáciu lignínu, ale o esterifikáciu lignínu a ostatných komponent. Organosolv lignín bol najskôr esterifikovaný spolu s komerčnou epoxidovou živicom a následne bol produkt (LBE – lignin based epoxy) znovu esterifikovaný s akrylátom a následne bol LBEA vytvrdený. Bol skúmaný aj vplyv percentuálneho zastúpenia lignínu vo vzorkách. [36]

U všetkých vzoriek došlo pridaním lignínu ku zlepšeniu mechanických vlastností. Najlepšie vlastnosti vykazoval LBEA s 10 % lignínu, ktorého tvrdosť pri pencil skretch teste sa zvýšila na 3H a flexibilita stúpla na 5 mm. Navyše vzorky vykazovali dobrú termostabilitu. [36]

#### **2.4.1.4 Epoxidácia Kraft lignínu rozpustného v methanole**

Pre účely tvorby biopolyesterov bol vo výskume vedenom Jae Yeong Jung epoxidovaný Kraft lignín rozpustný v methanole. [28]

V prvom kroku bol Kraft lignín frakcionovaný na frakciu rozpustnú a nerozpustnú v methanole, pridaním lignínu do methanolu v pomere 15:1. Zmes bola miešaná po dobu 24 h a po uplynutí bola prefiltrovaná. Filtrát bol následne vysušený a produkt bol označený ako MSKL (methanol-soluble Kraft lignin). [28]

MSKL bol zmiešaný s epichlorhydrínom v hmotnostnom pomere 1:20 a reakčná zmes bola zahriata na 60 °C. Po dosiahnutí danej teploty bol pridaný tetrabutylamóniumbromid a zmes bola miešaná po dobu 6 h. Následne bol pridaný 50% roztok NaOH a zmes bola miešaná ďalších 12 h. Pre purifikáciu LDER (lignin-derived epoxy resin) bola vzniknutá zmes premytá benzénom a oddelená filtráciou. Do filtrátu bol v objemovom pomere 3.2 pridaný *n*-hexán a precipitát bol oddelený centrifugáciou. Následne bol *n*-hexán odparený na rotačnej vákuovej odparke. [28]

Tvorba biopolyesteru prebiehala v inertnej atmosfére (N<sub>2</sub>). Boli pridané 3 g LDER a bol pridaný anhydrid kyseliny ftálovej, ako rozpúšťadlo bolo použité DMF. V reakčnej nádobe bola vytvorená inertná atmosféra prefukovaním dusíkom po dobu 30 min. a následne bola zmes zahriata na 80 °C. Po dosiahnutí konštantnej teploty po dobu 10 minút bol ako iniciátor a katalyzátor polymerizácie po kvapkách pridávaný piperidín. Reakcia sa nechala bežať 12 hodín a produkt bol následne vytvrdený v peci pri 150 °C po dobu 12 hodín, kedy sa zároveň odparilo zvyšné rozpúšťadlo a došlo k zosieťovaniu. Zároveň bol vytvorený aj polyester z komerčne dostupnej epoxidovej živice z bisfenolu-A. [28]

Lignín epoxidovaný týmto spôsobom mal hydroxylové skupiny nahradené epoxidovými, čo bolo potvrdené pomocou FTIR a H-NMR. Biopolyester syntetizovaný z LDER vykazoval podobné termálne vlastnosti ako polyestery derivované z komerčných epoxidových živíc. [28]

#### 2.4.1.5 Epoxidácia a vytvrdenie sóda lignínu vo vodnom roztoku hydroxidu tetrabutylfosfónia

Napriek tomu, že ligníny sú rozpustné v roztokoch anorganických hydroxidov, ako KOH, NaOH a LiOH, avšak ani tieto, nedokážu rozpustiť dostatočné množstvo, aby boli modifikácie lignínu efektívne. Z tohto dôvodu bola vo výskume vedenom Mao Nagatani skúmaná rozpustnosť lignínu v iónových kvapalinách, čo sú roztoky solí obsahujúce organické ióny, a následná modifikácia lignínu epoxidáciou v daných rozpúšťadlách. [29]

Prvým krokom bola príprava samotných iónových kvapalín, kedy bola pripravená rada organických chloridov, bromidov a hydroxidov. Následne bola skúmaná rozpustnosť Klason lignínu a sóda lignínu vo všetkých roztokoch. Rozpustnosť lignínov v jednotlivých kvapalinách je uvedená v tabuľke č.3. [29]

Tabuľka 3 Rozpustnosť lignínu v rôznych ionových kvapalinách – [P<sub>6666</sub>] – tetrahexylfosfóniový kation, [P<sub>4444</sub>] – tetrabutylfosfóniový kation, [P<sub>2222</sub>] – tetraethylfosfóniový kation, [Pyr<sub>14</sub>] - butyl-N-methylpyrrolidiniový kation, [Mor<sub>14</sub>] - N-butyl-N-methylmorfiliov

Kation/koncentrácia roztoku i. kvapaliny	Maximálna rozpustnosť [%]		
	10 %	25 %	40 %
[P <sub>6666</sub> ]	10	-	-
[P <sub>4444</sub> ]	40	40	30
[P <sub>2222</sub> ]	40	-	-
[Pyr <sub>14</sub> ]	40	30	20
[Mor <sub>14</sub> ]	40	20	20
Na	20	20	10

Epoxidovaný lignín bol pripravený zmiešaním 2 g sóda lignínu, 9,25 g epichlorhydrínu a 11,8 g vodného roztoku hydroxidu tetrabutylfosfónia ([P<sub>4444</sub>]OH). Zmes bola jemne miešaná, kým sa nerozpustil všetok lignín a následne bola zahriata na 60 °C po dobu 4 hodín. Po štyroch hodinách bolo do 10 g vzniknutej zmesi pridaných 20 g dichlormethánu a 20 g vodného roztoku methanolu v pomere 1:1. Zmes bola scentrifugovaná, epoxidovaný lignín bol obsiahnutý v supernatante, ktorý bol zliaty a premytý roztokom methanolu. Nasledovala ďalšia centrifugácia a postup bol opakovaný celkom 6-krát. Výsledný produkt po sušení bol čierny prášok (L-EPO). [29]

Vytvrdenie epoxidovaného lignínu bolo prevedené rozpustením L-EPO, obsahujúceho 10 % [P<sub>4444</sub>]Cl, v dichlormetháne a pridaním ekvimolárneho množstva 4,4-methyldianilínu, čím bol obsah [P<sub>4444</sub>]Cl znížený na 9 %. Ďalej boli namiešané roztoky s vyšším obsahom [P<sub>4444</sub>]Cl, pridaním roztoku [P<sub>4444</sub>]Cl. Homogénna zmes bola potom vylíata do teflónovej formy, kde bola

sušená cez noc pri laboratórnej teplote a následne termálne vytvrdená. Pre zistenie vhodných podmienok pre vytvrdzovanie bola použitá DSC. Pre vzorku s obsahom 9 % [P<sub>4444</sub>]Cl prebiehalo vytvrdzovanie pri 80 °C po dobu 1 h a následne 110 °C na 2 h. [29]

V roztokoch lignínu v NaOH nebola pri rovnakom procese potvrdená žiadna epoxidácia lignínu, na rozdiel od [P<sub>4444</sub>]OH, čo potvrdzuje priaznivý vplyv [P<sub>4444</sub>] katiónov na epoxidáciu. Navyše bol sóda lignín v [P<sub>4444</sub>]OH veľmi dobre rozpustný. Filmy vykazovali veľmi dobré mechanické vlastnosti, vysokú pružnosť, s pretrhnutím pri 58 MPa, ktorá bola úmerná prídavku [P<sub>4444</sub>]Cl. [29]

#### 2.4.1.6 Epoxidovaný lignin-polypropylén oxid

Pre dosiahnutie vyššej rozpustnosti lignínu bola najskôr prevedená hydroxyalkylácia lignínu, ktorý bol potom rozpustný v bežných organických rozpúšťadlách. Boli skúmané dva druhy lignínov, a to alkali lignín a organosolv lignín. [37]

Hydroxyalkylácia prebiehala vysušením lignínu v toluéne v pomere 6 % pomocou azeotropickej destilácie, pred ktorou bola zmes zmiešaná s 50% roztokom KOH. Suspenzia draselného lignínu v toluéne bola preliata do tlakového reaktora, ktorý bol následne utesnený. Následne bola zvýšená teplota na 140 °C za stáleho miešania a po malých dávkach boli pridávané propylén a ethylén oxid. Po prvom prídavku propylénu poklesla teplota na 110 °C. Po dokončení reakcie bol reaktor vychladený a produkt bol preliaty do nádoby na vzorky. Podľa rozsahu modifikácie boli niektoré vzorky vo forme roztoku (strený a vysoký stupeň) alebo vo forme precipitátu, ktorý vznikol pri ochladení reakčnej zmesi (nízky stupeň modifikácie). Toluén bol zo vzoriek odseparovaný vákuovou destiláciou. [37]

Po hydroxyalkylácii nasledovala epoxidácia vzniknutých produktov. 25% roztok hydroxyalkylovaného lignínu v toluéne bol zmiešaný s 10-molárnym OH-ekvivalentom epicholhydrinu. V 24 h intervaloch boli pridávané dávky KOH do reakčnej zmesi. Po 120 hodinách bola reakcia ukončená pridaním suchého ľadu. Vzniknutá zmes bola scentrifugovaná, aby sa odseparovali zvyšné KCl a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Suchý produkt bol potom prevedený do polyethylénových nádob a bol skladovaný pri -20 °C. [37]

Pred vytvrdením boli vzorky frakcionované pomocou precipitácie v rozpúšťadlách, čím bol odstránený aj poly(propylen oxid) homopolymér, ktorý sa tvorí počas danej reakcie nevyhnutne, a boli odseparované frakcie s užším rozmedzím molekulových hmotností. Frakcionizácia spočívala v postupnom pridávaní hexánu do 10% roztoku epoxidovaného lignínu v acetóne, kým bol dosiahnutý pomer hexán/acetón 10:1. Vždy po precipitácii časti rozpusteného lignínu bol precipitát oddelený a pokračovalo sa v pridávaní hexánu. Ako prvé sa oddelili veľké molekuly kopolymérov s vysokým obsahom lignínu a postupne sa molekulová hmotnosť precipitovaných zložiek znižovala. Frakcie lignínu boli potom zosietené pomocou *m*-fenyléndiamidu (*m*-PDA). K lignínu rozpustenom v methylenchloride (20%) bol pridaný roztok *m*-PDA v THF (20%). Zmes bola vyliata do teflónových foriem vyložených hliníkovou fóliou a nechaná v digestore po dobu 24 h, aby sa odparilo rozpúšťadlo. [37]

## **2.4.2 Kompozity epoxidových živíc s lignínom**

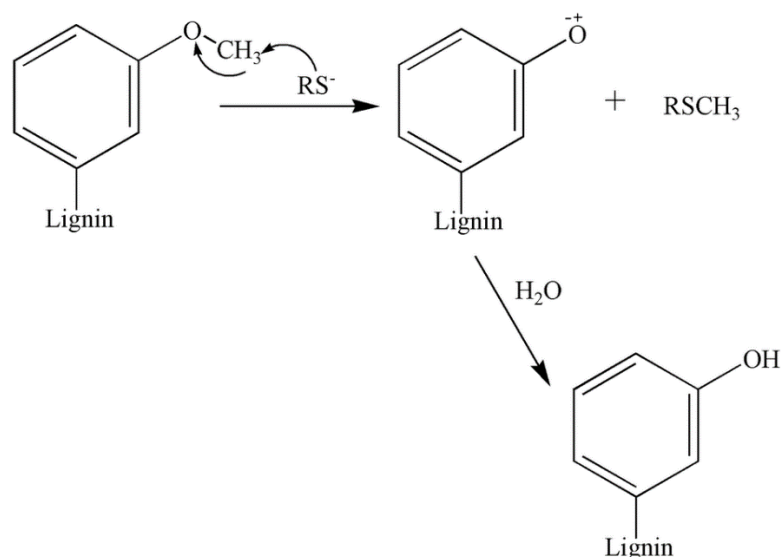
Pre komerčné aplikácie sú čisté epoxidové živice využívané iba zriedka. Najčastejšie sú kombinované s plnidlami alebo s inými polymérmi pre dosiahnutie požadovaných vlastností. Kombinovaním syntetických materiálov s prírodnými je možné zlepšiť degradabilitu či mechanické vlastnosti. Navyše sa bez potreby výroby syntetických plnidiel znižujú náklady a časová náročnosť. [3, 38]

Polymérne materiály môžu byť atakované molekulárnym kyslíkom, čím dochádza k oxidatívnej degradácii. K eliminácii tohto efektu sa v praxi používajú fenoly s objemnými funkčnými skupinami. Medzi najslubnejšie priemyselne aplikovateľné využitia lignínu patrí použitie ako nekovalentné plnidlo polymérnych materiálov, kde zároveň plní funkciu antioxidačného činidla. Navyše je možné modifikovať funkčné skupiny lignínu a tým dosiahnuť ideálne vlastnosti pre inkorporáciu do štruktúry rôznych polymérov. [3, 38-39]

### **2.4.2.1 Kompozit demethylovaného enzymaticky hydrolyzovaného lignínu s epoxidovou živicom**

Kvôli komplexnej molekulárnej štruktúre lignínu je reaktivita lignínu veľmi nízka, avšak je možné ju zvýšiť pomocou modifikácii. Vo výskume vedenom Fang Wang, bola pre zvýšenie reaktivity hydrolyzovaného lignínu využitá demethylácia, vďaka ktorej klesol počet methoxylových skupín, ktoré mohli byť následne nahradené hydroxylovými. [39]

Pre demethyláciu lignínu sú vo väčšine prípadov potrebné extrémne podmienky, ako vysoký tlak a teplota, čím sa zvyšujú náklady na vybavenie. V tomto bola demethylácia vykonaná pri miernych podmienkach a s využitím bežného laboratórneho vybavenia. Ako nukleofilné činidlo bol použitý 1-dodecylthiol a reakcia bežala pod dusíkovou atmosférou, s bázickým katalyzátorom (Obr. 10). [39]



Obr. 10 Reakčný mechanizmus demethylácie lignínu [39]

Demetylovaný lignín bol následne modifikovaný epoxidáciou reakciou s epichlorhydrínom v bázičkom prostredí pri 80 °C. Takto pripravený epoxidovaný lignín (LEPO) bol následne rozdispergovaný v komerčnej epoxidovej živici E-51, v pomere 1:20 a zmes bola vytvrdená. Vzniknutý kompozit vykazoval lepšie mechanické a termálne vlastnosti, kedy pevnosť v ťahu bola zvýšená o 27 % a predĺženie pri pretrhnutí bolo zvýšené o 34 %. Pomocou reologickej analýzy bola preukázaná vyššia elasticita a kohézia. [39]

#### 2.4.2.2 Kompozit nemodifikovaného Kraft lignínu s epoxidovou živicom

Vo výskume vedenom D. Feldman bol použitý nemodifikovaný Kraft lignín ako výplňový materiál epoxidovej živice na bázy bisfenolu A. Lignín bol pridaný priamo do diglicidyetheru bisfenolu A (DGEBA) v hmotnostných koncentráciách 10-40 %. Po vytvrdení boli vzorky analyzované pomocou testu pevnosti v šmyku, DSC, DMA a NMR. [40]

Testom pevnosti v šmyku bol zistený nárast adhezivity vo vzorkách, ktoré obsahovali do 30 % lignínu, najviac u vzorky s 20% podielom. Vzorky s obsahom lignínu viac ako 35 % mali nižšiu adhezivitu, ako komerčná epoxidová živica s oxidom kremičitým. Teploty skleneného prechodu boli stanovené pomocou DSC a DMA. Vzorky s vyšším obsahom lignínu ako 20 % mali dve teploty skleneného prechodu, čo naznačuje, že epoxidové živice sú s Kraft lignínom miesiteľné iba do 20% podielu lignínu. Táto skutočnosť bola potvrdená aj pomocou NMR, kedy bolo preukázané, že dochádza k reakcii medzi epoxidovou živicom a lignínom, čím dochádza k efektívnejšej inkorporácii lignínu do štruktúry polyméru. Prebytočný lignín už nie je schopný reagovať na molekulárnej úrovni, ale je schopný sa inkorporovať do štruktúry tak, že zmes má v celom objeme homogénne vlastnosti. [40]

### **3 CIEĽ PRÁCE**

Cieľom tejto diplomovej práce bolo preskúmanie vhodných modifikácii lignínu pre tvorbu kompozitov epoxidových živíc s lignínom. Lignín bol izolovaný z hroznových šúp odrody Aurélius z vinárstva Víno Malík.

Jednotlivé ciele boli zadané nasledovne.

1. Literárna rešerš zameraná na danú tému.
2. Izolácia lignínu z hroznových výliskov a jeho charakterizácia
3. Príprava kompozitov epoxidovej živice s lignínom a ich charakterizácia
4. Vyhodnotenie výsledkov a diskusia

## 4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 4.1 Použité chemikálie a pomôcky

#### 4.1.1 Použité chemikálie a materiály

Hroznové výlisky (Vino Malík, Úľany nad Žitavou, SR, zber september 2021, odroda Aurélius)

Alkali lignín (Low sulfonate content, Sigma-aldrich)

Hydroxid sodný (p.a., PENTA)

Kyselina chlór vodíková (35 % G.A., Lach-ner)

Epichlorhydrín (Sigma-Aldrich)

Vodný roztok hydroxidu tetrabutylfosfóna (40 %, Sigma-Aldrich)

Bromid tetrabutylamónia (99+ %, Acros Organics)

Dichlórmetán (Fluka)

Methanol (pure, Penta)

Benzén (p.a., Lachema)

Hexán (pure, Lach-ner)

Dihydrát kyseliny šťavelovej (p.a., Lach-ner)

Fenolftaleín (Lach-ner)

Ethanol (80 %)

Kyselina sírová (96 %, Penta)

2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazilone-6-sulfonic acid (Sigma-Aldrich)

Peroxodisíran draselný (Fluka)

Kyselina dinitrosalicylová (p.a., Chemapol)

Diglycidylether bisfenolu A (Sigma-Aldrich)

4,4'-diaminodifenyl methan (Sigma-Aldrich)

Tetrahydrofurán (Merck)

Chloroform (J.T. Baker)

#### **4.1.2 Použité pomôcky**

Sušiareň (Binder)

Soxterm (Gerhardt)

Kávový mlynček

Kuchynský mixér

Hydrotermálny autokláv

Magnetická miešačka s automatizovaným ohrevom (Stuart)

Membránová výveva (KNF)

Dialyzačné membrány (Spectra/por, 6-8 kD)

Lyofilizátor (Labconco Freezone 4.5)

Termostat

Vortex (Heidolph)

Teflónové formy pre odlievanie epoxidov

Rotačná vákuová odparka (IKA, RV06-ML)

Centrifúga (Hermle, Z 36 HK)

Vákuová sušiareň (MERCİ)

#### **4.2 Prístrojové vybavenie**

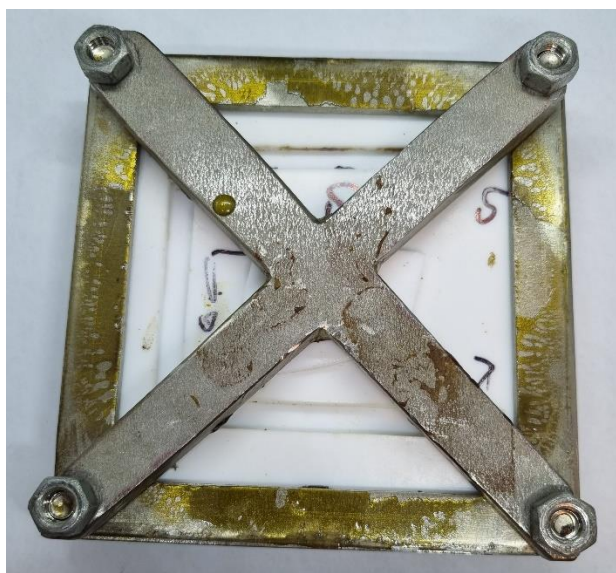
Prehľad prístrojového vybavenia pre izoláciu, modifikáciu a charakterizáciu lignínu a vzoriek kompozitov:

Hydrotermálny autokláv

Hydrotermálny autokláv bol vyrobený na zákazku pre moju bakalársku prácu v spolupráci s firmou ENSECO s.r.o. (Obr. 12)

Teflónové formy pre odlievanie epoxidov

Pre odlievanie vzoriek epoxidov a kompozitov epoxidu s lignínom boli vyrobené teflónové formy špecificky pre tento účel (Obr. 11).



Obr. 11 Teflónová forma pre odlievanie epoxidov

### **Elementárna analýza**

Pre stanovenie obsahu uhlíka, vodíka, dusíka a síry bol použitý CHNS analyzátor Euro Vector EA 3000.

### **Spektrometre**

Pre stanovenie obsahu redukujúcich cukrov v hroznových šupách pomocou DNS činidla, obsahu lignínu rozpustného v kyselinách a na stanovenie antioxidačných vlastností lignínu bol použitý spektrometer Spekol 1300.

Infračervené spektrum vzoriek lignínu a modifikovaných vzoriek bolo zmerané pomocou FTIR spektrometra Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA). Pre zmeranie infračerveného spektra vzoriek kompozitov epoxidovej živice s lignínom bol použitý spektrometer Nicolet i550 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA).

### **Plynový chromatograf**

Pre stanovenie obsahu mastných kyselín vo vzorke hroznových šúp bola použitá plynová chromatografia pomocou TRACETM 1300 Gas Chromatograph (Thermo Scientific, USA).

### **Termogravimetria**

Tepelná stabilita vzoriek bola zistená pomocou prístroja TGA Q500 (TA Instruments).

### **Diferenčná kompenzačná kalorimetria**

Teplota skleného prechodu vzoriek bola stanovená pomocou prístroja DSC 2920 Differential Scanning Calorimeter (TA Instruments).

## Dynamicko-mechanická analýza

Pre stanovenie mechanických vlastností vzoriek kompozitov epoxidovej živice s lignínom bol použitý prístroj TA RSA-G2.

### 4.3 Izolácia lignínu

#### 4.3.1 Predpríprava vzorky hroznových výliskov na izoláciu lignínu

Hroznové výlisky boli vysušené pri 40 °C. Pomocou sita boli potom šupky oddelené od semien a šupky boli rozomleté pomocou kávového mlynčeka na jemný prášok. Do celulózovej patry bolo navážených 30 g rozomletých hroznových šupiek, po navážení bola vzorka v patrone prikrytá vatou a umiestnená do extrakčnej nádoby pre prístroj Soxtherm. Následne bolo do nádoby cez kolonu naliatych 120 ml hexánu a nádoba bola umestnená do extraktora. Po extrakcii bola získaná vzorka odmastených hroznových šupiek (OS) a extraktu nepolárnych látok v hexáne (ES).

#### 4.3.2 Izolácia sóda lignínu

Z výliskov hrozna boli vyselektované šupky, ktoré boli ďalej sušené pri teplote 40°C počas 5 dní. Z vysušených šupiek bol extrahovaný olej pomocou hexánu podľa postupu Vostrejš a kol. 2020. Ďalej bol aplikovaný postup alkalickej hydrolyzy podľa v hydrotermálnom autokláve (Obr. 12). [3, 41]



Obr. 12 Hydrotermálny autokláv pre izoláciu lignínu

Týmto spôsobom bola pripravená vzorka sóda lignínu (SL).

## 4.4 Modifikácia lignínu epoxidáciou

Pre modifikáciu lignínu boli metódy testované najskôr na komerčne dostupnom Kraft ligníne na overenie účinnosti a výťažnosti metódy. Boli využité 3 spôsoby modifikácie, ktorých postupy sú uvedené v podkapitolách nižšie.

### 4.4.1 Epoxidácia lignínu rozpustného v methanole

Prvým krokom tejto metódy bola frakcionácia lignínu v methanole. Vzorka lignínu bola zmiešaná s methanolom v pomere 1:15 lignín:methanol (m/V) a miešaná po dobu 24 h pri laboratórnej teplote. Suspenzia bola následne prefiltrovaná filtráciou za zníženého tlaku a filtrát bol vysušený pri 40 °C v sušiarňi. Vzniknutý tmavohnedý prášok bol označený MK (Kraft lignín rozpustný v methanole). [28]

MK (1 g) bol rozpustený v epichlorhydríne v pomere 1:20 MK:epichlorhydrín (m/m) a roztok bol zahriaty na 60 °C. Po dosiahnutí teploty bolo do reakčnej zmesi pridaných 0,05 g a 0,1 g bromidu tetrabutylamónia (TBAB) a vzorky boli označené KE<sub>1</sub> respektive KE<sub>2</sub>. Po 6 h bola reakčná zmes ochladená na laboratórnu teplotu a po kvapkách bol za stáleho miešania pridaný 50% roztok NaOH. Zmes bola následne pri laboratórnej teplote miešaná 12 h. [28]

Výsledná zmes bola zmiešaná s 60 ml benzénu a bola oddelená filtráciou. Následne bol do filtrátu pridaný hexán v pomere 3:2 filtrát:hexán (V/V) a vzniknutý precipitát bol oddelený pomocou centrifugácie pri 10000 g po dobu 15 min. Supernatant bol odliaty a výsledný produkt bol vysušený pri 40 °C. [28]

Týmto spôsobom boli pripravené vzorky KE<sub>1</sub> a KE<sub>2</sub>, teda vzorky pripravené z Kraft lignínu. Vzorky sóda lignínu nebolo možné pripraviť pre jeho nerozpustnosť v methanole. Experiment bol vykonaný na nefrakcionovanej vzorke sóda lignínu, avšak po prečistení benzénom nebol vyextrahovaný žiadny modifikovaný lignín.

### 4.4.2 Epoxidácia lignínu (metóda 2)

Vzorka lignínu (1 g) bola rozpustená v epichlorhydríne v pomere 1:3 lignín:epochlorhydrín (m/m). Následne boli pridané 3 ml 2% roztoku TBAB a reakčná zmes bola zahriata na 60 °C. Po dosiahnutí potrebnej teploty bolo do reakčnej zmesi po kvapkách pridaných 12,5 ml 12% roztoku NaOH. Po 8 h bola zmes prefiltrovaná filtráciou za zníženého tlaku a premytá vodou. Filtračný koláč bol potom vysušený pri 50 °C. [43]

Týmto spôsobom bola pripravená vzorka KE<sub>3</sub>, teda vzorka pripravená z Kraft lignínu. Príprava vzorky zo sóda lignínu bola neúspešná, z dôvodu zachytenia produktu v štruktúre filtračného papiera.

### 4.4.3 Epoxidácia lignínu v roztoku hydroxidu tetrabutylfosfónia

Vzorka lignínu (0,5 g) bola rozpustená v 2,3 g epichlorhydrínu a 3 g 10% roztoku hydroxidu tetrabutylfosfónia ([P<sub>4444</sub>]OH). Následne bola reakčná zmes zahriata na 60 °C a reakcia bežala po dobu 4 h. Po skončení reakcie bolo do zmesi pridaných 11,5 g dichlórmetanu a 11,5 g

roztoku methanolu 1:1 voda:methanol (V:V). Zmes bola potom scentrifugovaná pri 10000 g a 4 °C po dobu 15 min. Následne bol odpipetovaný supernatant, k produktu bolo pridaných ďalších 11,5 g roztoku methanolu, zmes bola premiešaná pomocou vortexu a znovu scentrifugovaná. Tento krok bol opakovaný 6-krát. Výsledný produkt bol vysušený pri 50 °C. [29]

Týmto spôsobom boli získané vzorky KE<sub>4</sub> a SE, teda vzorky epoxidovaného Kraft lignínu a sóda lignínu.

## 4.5 Príprava kompozitov epoxidovej živice s lignínom

### 4.5.1 Optimalizácia podmienok zosieťovania

Pre prípravu vzoriek vhodných pre mechanické testy bolo potrebné optimalizovať metódu vytvrdzovania tak, aby nedochádzalo k tvorbe bublín v štruktúre epoxidovej živice a zároveň aby vzorka vplyvom príliš vysokej teploty nedegradovala. Spolu s metódami zosieťovania, boli optimalizované aj formy pre odlievanie vzoriek tak, aby odolali podmienkam pri vytvrdzovaní.

Do kádinky bolo navážených 10 g diglycidyletheru bisfenolu A (DGEBA) a bolo pridaných približne 10 ml tetrahydrofuránu (THF). Po kompletnom rozpustení DGEBA bolo do zmesi pridané ekvimolárne množstvo 4, 4'-diaminodifenyl methanu (DDM). Po kompletnom rozpustení DDM boli vzorky vytvrdzované podľa podmienok uvedených v tabuľke č.4.

Tabuľka 4 Podmienky vytvrdzovania epoxidových živíc

Predúprava	Teploty a čas	Citácia
-Vyliatie do formy -Odparenie THF pri 50 °C vo vákuovej sušiarni	110 °C 10 min. 150 °C 2 h 180 °C 3 h	[44]
-Vyliatie do formy -Odparenie THF pri laboratórnej teplote -Ponechané pri laboratórnej teplote do vytvrdnutia	110 °C 10 min. 150 °C 2 h 180 °C 3 h	-
-Vyliatie do formy -Odparenie THF pri 50 °C vo vákuovej sušiarni	60 °C 2 h 80 °C 3 h 120 °C 1 h	[43]
-Odparenie THF pri 50 °C vo vákuovej sušiarni v kádinke -Vyliatie do formy	60 °C 2 h 80 °C 3 h 120 °C 1 h	[43]
-Odparenie THF pri 50 °C vo vákuovej sušiarni v kádinke -Vyliatie do formy	50 °C do vytuhnutia (cca 7 h) 120 °C 1 h 150 °C 1 h	-

## 4.5.2 Príprava kompozitov epoxidovej živice s lignínom

Kompozity boli pripravené zmiešaním vzoriek modifikovaného lignínu (KE<sub>4</sub> a SE) a nemodifikovaného lignínu (SL) s DGEBA. Podiel lignínu v kompozite činil 20 %.

Navážka vzorky lignínu (0,45 g) bola rozsuspendovaná v 1 ml 1, 4-dioxanu miešaním na magnetickej miešačke po dobu 24 h. Následne bola zmes naliata do varnej banky s guľatým s 40 ml chloroformu a zmes sa miešala 1 h. Do ďalšej kádinky bolo navážených 1,78 g DGEBA a bolo pridaných približne 5 ml THF a ekvimolárne množstvo DDM (látkové množstvo DGEBA + látkové množstvo epoxidových skupín na 1 g vzorky).

Reakčná zmes DGEBA so zosieťovacím činidlom bola po dávkach pridaná k rozpustenej vzorke lignínu a zmes sa miešala 10 minút. Chloroform spolu THF boli odparené pomocou rotačnej vákuovej odparky s vodnou výevou. Po odparení rozpúšťadiel ostala vo varnej banke viskózna kvapalina, ktorá bola zriedená pridaním malého množstva THF a bola preliata do 25ml kádinky. THF bolo následne odparené vo vákuovej sušiarne vyhriatej na 50 °C. Po kompletnom odparení rozpúšťadla bola zmes vyliata do formy a umiestnená do sušiarne vyhriatej na 50 °C. Po zatvrdnutí vzoriek bola teplota zvýšená na 120 °C na 1 h a následne na 150 °C na 1 h, čím bol proces zosietenia dokončený.

Vzorky boli po ochladení na laboratórnu teplotu vybraté z formy a boli označené (KKE, KSE, KS).

## 4.6 Analýza vzoriek

### 4.6.1 Stanovenie obsahu lignínu (Klason lignín)

Boli navážené dve vzorky OS po 1 g ± 0,1 g. Následne bolo po kvapkách za stáleho miešania tyčinkou a chladenia v ľadovej lázni so soľou pridaných 15 ml 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po kompletnom zmáčaní roztokom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> boli vzorky temperované na 20 °C po dobu 2 h, pričom boli každých 5 minút premiešané. Následne boli vzorky kvantitatívne prevedené do 1000ml Erelmeyerových baniek a doplnené na objem 575 ml, čím bola dosiahnutá koncentrácia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 %. Vzorky boli zahriate k bodu varu na 4 h, pričom boli každých 10 min. premiešané a bol udržiavaný konštantný objem pridávaním horúcej destilovanej vody. Po uplynutí časového intervalu boli vzorky ochladené na laboratórnu teplotu a dekantované cez noc. [45]

Zároveň bola navážená vzorka pre stanovenie vlhkosti, ktorá bola umiestnená do sušiarne a vysušená do konštantnej hmotnosti. [45]

Do vzorkovníc bolo opatrne, bez nasatia usadeniny, odobratých 25 ml z každej vzorky (roztok látok rozpustných v kyseline – RL). Následne bola zmes prefiltrovaná filtráciou za zníženého tlaku cez nuč s fritou (S3), ktorá bola predtým vysušená do konštantnej váhy a zvážená na analytických váhach. Vzorky boli niekoľkokrát premyté destilovanou vodou, aby pH vo filtračnom koláči bolo neutrálne. Po filtrácii boli nuče s fritou umiestnené do sušiarne vyhriatej na 105 °C, vysušené do konštantnej hmotnosti a zvážené. [45] - [46]

Vzorky supernatantu boli 10-krát zriedené a bola zmeraná ich absorbančia pri 205 nm. Ako blank bol použitý 3% roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [46]

Zastúpenie nerozpustného lignínu v hroznových šupkách bolo vypočítané podľa vzorca:

$$w_{\text{n lignín}} = \frac{m_{\text{frita+lignín}} + m_{\text{frita}}}{m_{\text{šupky}} - (m_{\text{šupky}} \cdot w_{\text{vlhkosť}})} (\%)$$

Zastúpenie rozpustného lignínu v hroznových šupkách bolo vypočítané podľa vzorca:

$$w_{\text{r lignín}} = \frac{A_{205} \cdot F_{\text{zr.}} \cdot V}{a \cdot l \cdot (m_{\text{šupky}} - m_{\text{šupky}} \cdot w_{\text{vlhkosť}})} \cdot 100 (\%)$$

kde:

- „a“ je koeficient zhášania lignínu (110 g/l·cm)
- „l“ je dĺžka optickej dráhy (1 cm)

#### 4.6.2 Transesterifikácia mastných kyselín

Celý objem vzorky ES bol preliaty do varnej banky s guľatým dnom a pomocou rotačnej vákuovej odparky bol odparený všetok hexán. Do vialky bolo navážených 5-10 mg extraktu, ku ktorým boli pridané 2 ml hexánu a zmes bola po dobu 5 min. vortexovaná. Následne bola zmes scentrifugovaná a hexanová fáza bola odobratá do vialky a bolo pridaných 1,8 ml transesterifikačnej zmesi. Zmes bola potom temperovaná na 85 °C po dobu 2 h. Zmes bola potom preliata do 5ml vialky a boli pridaných 0,5 ml roztoku NaOH a 1 ml hexánu pre HPLC. Po pretrepaní bolo odpipetovaných 0,1 ml hornej (hexánovej) fázy do vialky a bolo pridaných 0,9 ml hexánu pre HPLC. Obsah mastných kyselín bol stanovený pomocou plynovej chromatografie na prístroji TRACETM 1300 Gas Chromatograph (Thermo Scientific, USA). Parametre merania sú uvedené v tabuľke č. 5.

Tabuľka 5 Podmienky analýzy pomocou plynového chromatografu (GC)

Kapilárna kolóna	Zebtron ZB-FAME, 30 m x 0,25 mm x 0,20 μm
Dávkovanie	Autosampler Thermo Scientific AI 1310
Objem nástreku vzorky	1 μm
Pomer nástreku deliča toku	10
Konštantný prietok nosného plynu (H <sub>2</sub> )	1 ml/min.
Detektor	FID (Plameňovo ionizačný detektor)
Teplota	250 °C
Prietok	Vzduch 350 ml/min., make-up N <sub>2</sub> 30 ml/min., H <sub>2</sub> 35 ml/min.

#### 4.6.3 Stanovenie redukujúcich sacharidov pomocou kyseliny 3,5-dinitrosalicylvej

Činidlo bolo pripravené rozpustením 2 g kyseliny 3,5-dinitrosalicylvej (DNS) v 100 ml destilovanej vody a 40 ml 2M roztoku NaOH. Do pripraveného roztoku bolo následne pridaných 60 g vlnanu sodno-draselného a objem bol doplnený destilovanou vodou na 200 ml.

Do troch skúmaviek bolo napipetovaných po 0,5 ml RL a 0,5 ml činidla DNS. Roztoky boli následne inkubované vo vodnej lázni pri teplote 70 °C po dobu 10 min. Vzorky boli potom ochladené na laboratórnu teplotu a bolo pridaných 10 ml destilovanej vody. Obsah sacharidov bol premeraný pomocou spektrofotometra pri 540 nm proti slepej vzorke.

Pre vytvorenie kalibračnej krivky boli pripravené štandardné roztoky glukózy s koncentráciou 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 a 3,0 g/l. Štandardy boli potom zmerané rovnakým postupom ako vzorky.

#### 4.6.4 Stanovenie antioxidačnej aktivity

Antioxidačná aktivita lignínu bola stanovená metódou založenou na eliminácii radikálov ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazilone-6-sulfonic acid). Radikálový kation bol pripravený reakciou 7mM roztoku ABTS s 2,45 mM peroxidisíranom draselným v tme po dobu 12 h.

Pred analýzou bol roztok ABTS<sup>•+</sup> nariadený ethanolom tak, aby jeho absorbanca pri 734 nm bola  $0,70 \pm 0,02$ . Bol pripravený roztok lignínu vo vode s koncentráciou 1 g/l, z ktorého bolo následne pipetovaných 20 µl do skúmavky a boli pridané 2 ml roztoku ABTS<sup>•+</sup>. Absorbanca bola zmeraná v čase 0 a 10 min, pričom medzi meraniami boli vzorky uchovávané v tme za laboratórnej teploty.

#### 4.6.5 Test rozpustnosti

Rozpustnosť SE bola skúmaná pre 6 rozpúšťadiel a to: methanol, 1,4-dioxán, dichlórmetan, chloroform, THF a voda. Do vialiek bolo navážených po 10 mg vzorky SL a bolo napipetovaných po 5 ml rozpúšťadiel. Zmes sa nechala miešať po dobu 24 h a následne bola po usadení nerozpustených reziduí vyhodnotená rozpustnosť.

#### 4.6.6 Stanovenie epoxidového ekvivalentu

Množstvo epoxidových skupín bolo stanovené titráciou prebytku kyseliny chlór vodíkovej. Do Erlenmeyerovej baky bolo navážených 100 mg vzoriek epoxidovaného lignínu (KE<sub>1-4</sub> a SE) a bolo napipetovaných 10 ml 0,1M HCl. Zmes sa nechala miešať na trepačke po dobu 15 min. Následne boli pridané 3 kvapky 1% roztoku fenolftaleínu v ethanole a zmes bola titrovaná 0,1M roztokom NaOH do slabého ružového sfarbenia pretrvávajúceho viac ako 15 sekúnd. Roztok NaOH bol štandardizovaný na 0,05M roztok kyseliny šťavelovej. [35]

Látkové množstvo epoxidových skupín na gram vzorky bolo vypočítané pomocou vzťahu:

$$mn_{epo} = c_{HCl}(\text{počiatok}) \cdot V_{HCl} - c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$$

#### **4.6.7 Fourierova transformačná infračervená spektroskopia (FT-IR)**

Infračervené spektrum vzoriek Kraft lignínu, SL, KE<sub>1-4</sub> a SE bolo zmerané pomocou spektrometra Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA). KBr bol vyžíhaný a skladovaný v exsikátore. Vzorky boli vysušené pri 105 °C do konštantnej hmotnosti a následne boli skladované v exsikátore. Bolo navážených 280 – 300 mg KBr, ktorý bol následne rozotretý na trecej miske. Ku KBr bolo pridaných 5 – 10 mg vzorky a zmes bola rozotieraním na trecej miske zhomogenizovaná. Následne bolo navážených 200 ± 10 mg zmesi, ktorá bola zlisovaná do tablety. Spektrum bolo zaznamenané v rozmedzí 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> pri 64 skenoch.

#### **4.6.8 Elementárna analýza**

Elementárne zloženie vzoriek Kraft lignínu a SL bolo zistené pomocou CHNS analyzátora Euro Vector EA 3000. Vzorky boli uzavreté do cínových kapsúl po 0,5–1,5 mg a boli umiestnené do spaľovacej pece pri 980 °C s kyslíkom ako spaľovacím plynom a héliom ako nosným plynom. Elementárne zloženie bolo určené pomocou tepelne vodivostného detektora (TDC). Kalibračné krivky C, H, N a S boli zmerané pre štandardizačnú vzorku sulfanilamidu. Percentuálne zastúpenie kyslíka bolo vypočítané z rozdielu zastúpenia CHPS a popola vo vzorke po stanovení obsahu popola.

#### **4.6.9 Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC)**

Pre zistenie teploty skleného prechodu vzoriek pripravených kompozitov boli zanalyzované pomocou DSC 2920 Differential Scanning Calorimeter (TA Instruments). Vzorky boli uzavreté do hliníkových kapsúl po 8 – 10 mg a boli umiestnené do mernej cely prístroja. Následne bola spustená analýza v troch krokoch (ohrev – chladenie – ohrev). V prvom kroku došlo k zahrievaniu rýchlosťou 10 °C/min. do 120 °C, nasledovalo chladenie a ďalší ohrev rýchlosťou 10 °C/min. do 120 °C

#### **4.6.10 Termogravimetrická analýza (TGA)**

Termálne vlastnosti všetkých vzoriek boli zanalyzované pomocou termogravimetrie. Do hliníkového kelímka boli uzavretých približne 5 mg vzorky a zahrievaných od 25 °C po 500 °C, s rýchlosťou ohrevu 10 °C·min<sup>-1</sup>. Pre analýzu bol využitý prístroj TGA Q5000IR (TA Instruments, USA) vo vzduchovej atmosfére s prítokom vzduchu 30 ml·min<sup>-1</sup>.

#### **4.6.11 Dynamická mechanická analýza (DMA)**

Pre analýzu mechanických vlastností kompozitov bol využitý prístroj RSA G2 (TA Instruments) trojbodovým ohybom. Vzorky kompozitov a štandardu, boli zmerané konštantnej deformácii 0,002 % a frekvencii 1 Hz, s rýchlosťou ohrevu 3 °C/min. do teploty 120 °C.

Tabuľka 6 Označenie vzoriek

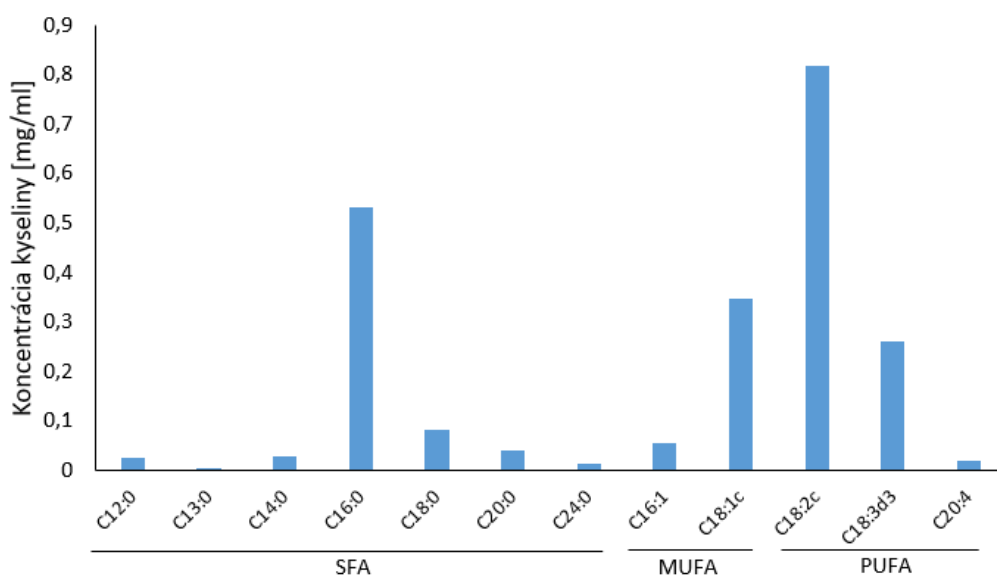
<b>Označenie vzoriek</b>	<b>Popis vzorky</b>
OS	Odmastené hroznové šupky
ES	Extrakt hroznových šupiek v hexáne
SL	Sóda lignín z hroznových šupiek
MK	Kraft lignín rozpustný v methanole
KE <sub>1-4</sub>	Vzorky epoxidovaného Kraft lignínu
SE	Vzorka epoxidovaného sóda lignínu
RL	Látky rozpustne v kyseline
KKE	Kompozit epoxid/epoxidovaný Kraft lignín
KSE	Kompozit epoxid/epoxidovaný SL
KS	Kompozit epoxid/SL

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 5.1 Charakterizácia vzorky hroznových šupiek

Vo vzorke hroznových šupiek bol skúmaný obsah mastných kyselín, lignínu a redukujúcich sacharidov. Zároveň bolo zmerané infračervené spektrum pomocou FT-IR, pre približné stanovenie zloženia vzorky.

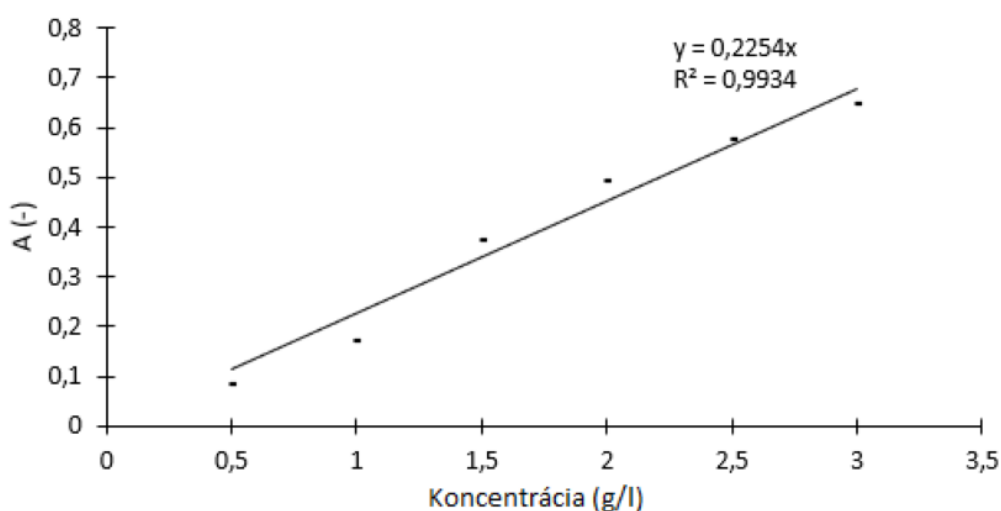
Pomocou plynovej chromatografie bol celkový obsah lipidov stanovený na 2,73 % a celkový obsah mastných kyselín na 2,13 mg/ml. Percentuálne zastúpenie jednotlivých druhov mastných kyselín bolo: 31,29 % SFA, 19,11 % MUFA a 49,60 % PUFA. Zastúpenie mastných kyselín podľa charakteru reťazca je uvedené na obrázku č.13.



Obr. 13 Zastúpenie mastných kyselín v hroznových šupkách

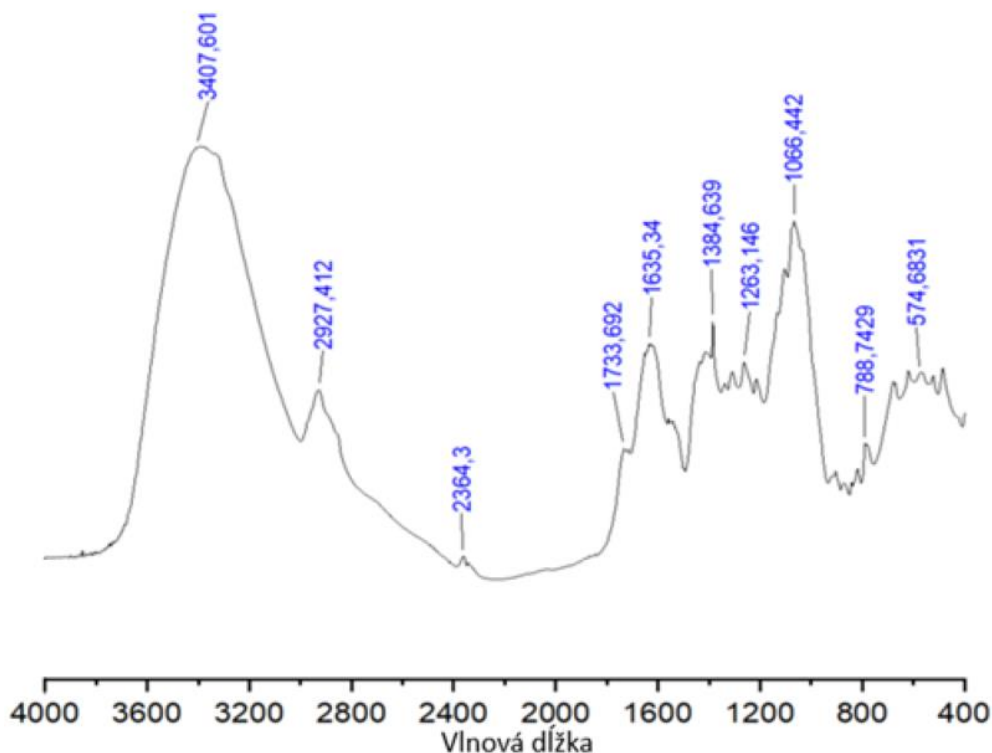
Obsah lignínu stanovený izoláciou Klason lignínu bol stanovený celkovo štyrikrát, pričom priemerná koncentrácia lignínu nerozpustného v kyselinách bola 19,36 % a koncentrácia rozpustného lignínu bola 3,28 %. Celkový obsah lignínu v hroznových šupkách bol stanovený na 22,64 %. Vlhkosť vzoriek bola stanovená v priemere na 2,65 %.

Obsah redukujúcich sacharidov bol vypočítaný z kalibračnej krivky (Obr. 14). Koncentrácia sacharidov v roztoku bola stanovená na 0,58 g/l, teda 0,34 g redukujúcich sacharidov na 1 g hroznových šupiek.



Obr. 14 Kalibračná krivka pre výpočet obsahu sacharidov

Fourierovou transformačnou spektroskopiou bolo stanovené zloženie vzorky OS, ktoré je uvedené na obrázku č.15. Vibrácie v rozmedzí  $900 - 670 \text{ cm}^{-1}$  a  $3070 - 3010 \text{ cm}^{-1}$  indikujú prítomnosť aromatických zlúčenín, teda pravdepodobne fenolových látok, pretože v spektre je prítomný výrazný peak pri  $1310 - 1410 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristický pre fenoly a terciárne alkoholy. Obsah primárnych, sekundárnych a terciárnych alkoholov, teda polysacharidov a fenolových látok potvrdzujú vibrácie C-O väzieb v rozmedzí  $1050 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ , ohyby väzby na OH skupine pri vlnových dĺžkach  $1260 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ . Prítomnosť jednoduchých cukrov potvrdzujú peaky pri  $1725 - 1740 \text{ cm}^{-1}$  a  $2700 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ , ktoré sú charakteristické pre aldehydy. Prítomnosť proteínov potvrdzuje peak pri  $1635 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristický pre primárne amíny. [47]



Obr. 15 Infračervené spektrum vzorky hroznových šupiek

## 5.2 Charakterizácia izolovaného sóda lignínu

### 5.2.1 Výťažnosť procesu

Izolácia lignínu z hroznových šupiek v hydrotermálnom autokláve dosahovala výťažnosť v priemere 0,4986 g na 15 g vzorky, pričom obsah lignínu vo vzorke bol 22,64 %. Výťažnosť procesu teda činila 14,68 %.

### 5.2.2 Elementárna analýza

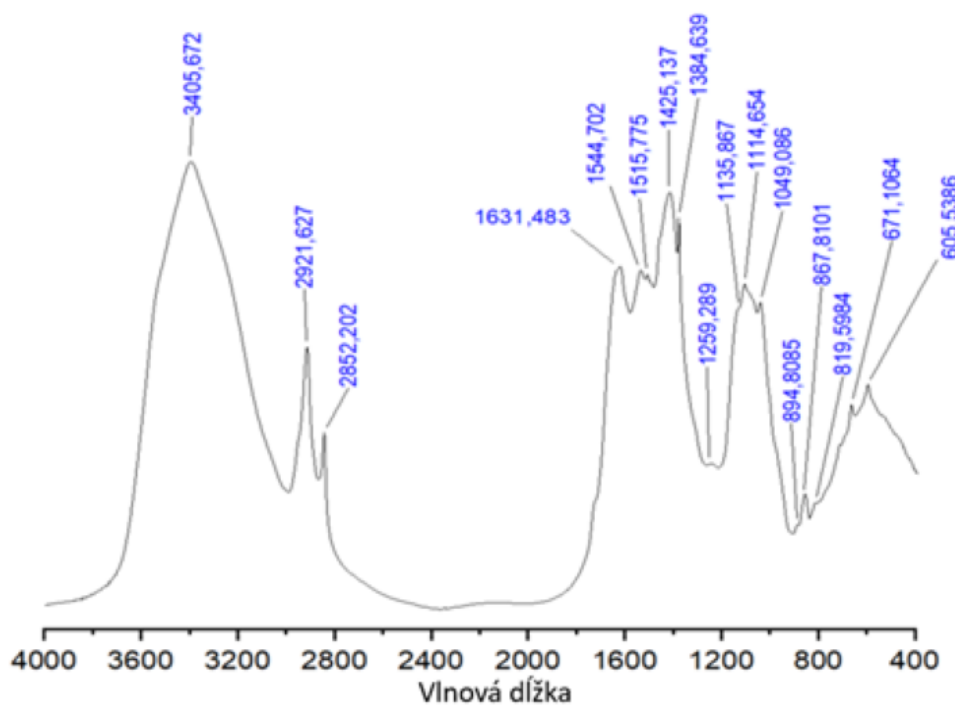
Pomocou elementárnej analýzy bol vo vzorkách sóda lignínu a Kraft lignínu zistený obsah uhlíka, vodíka, dusíka, síry. V kombinácii elementárnej analýzy s TGA bol potom stanovený obsah popola a kyslíka. Výsledky analýzy sú znázornené v tabuľke č.7. Obsah dusíka vo vzorke sóda lignínu naznačuje možnú kontamináciu proteínmi/aminokyselinami. Zastúpenie uhlíka namerané pomocou elementárnej analýzy sa v literatúre pohybuje v rozmedzí 62,1 – 70,4 %, čo je v porovnaní so vzorkou SL vyššie o viac ako 18 %. Zároveň je vo vzorke prítomný dusík (3,2 %) a zvýšený podiel vodíka (13,4 %). Dusík sa podľa literatúry vo vzorkách lignínu nenachádza alebo je prítomný iba v koncentráciách do 0,5 %. Vodík je prítomný v koncentráciách 5,1 – 7,3 %. Z tohto je možné súdiť, že izolovaný lignín bol kontaminovaný sacharidmi a proteínmi. [52-54]

Tabuľka 7 Zastúpenie prvkov vo vzorkách lignínu

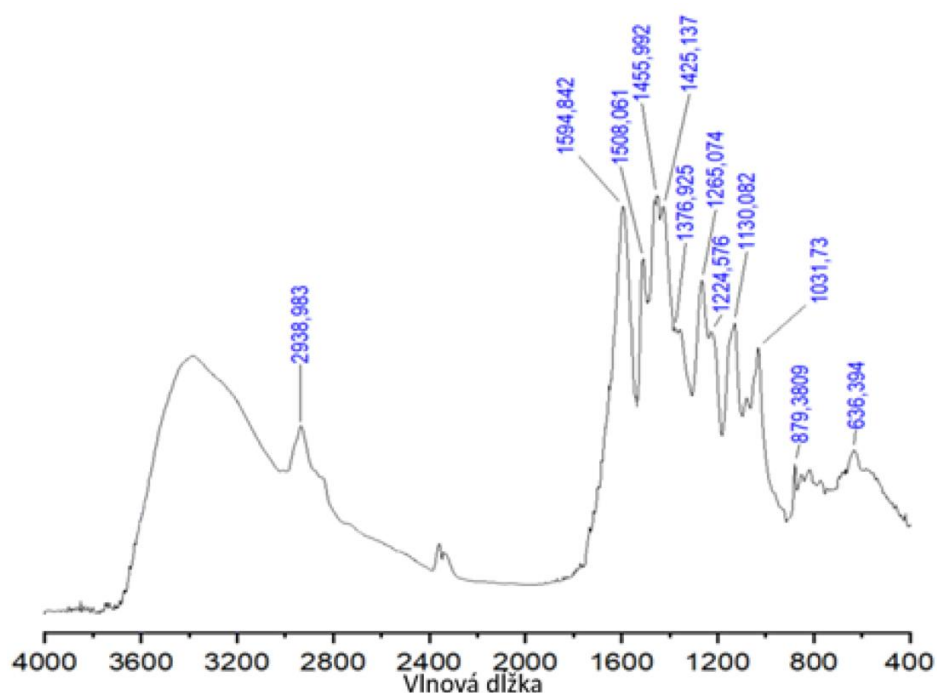
	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]	Popol [%]
Kraft lignín	52,764	9,321	0	25,448	14,754
Sóda lignín	43,993	13,462	3,169	16,076	20,703

### 5.2.3 Fourierova transformačná spektroskopia

Štruktúra lignínov bola určená pomocou Fourierovej transformačnej infračervenej spektroskopie v KBr tabletách. Spektrá oboch vzoriek sú znázornené na obrázkoch č.16 a 17 . Obe vzorky vytvárali vibrácie v rozmedzí  $900 - 670 \text{ cm}^{-1}$  a  $3070 - 3010 \text{ cm}^{-1}$ , ktoré sú charakteristické pre deformačné vibrácie C-H väzieb v aromatických kruhoch, ďalej vibrácie pri  $1510 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristické pre väzby C=C-C v aromatických jadrách, čo dokazuje prítomnosť aromátov v štruktúre. Vibrácie vzoriek pri vlnových dĺžkach  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  a  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  značia prítomnosť primárnych, sekundárnych a terciárnych alkoholov, konkrétne ohybov C-O väzieb. Tieto peaky môžu indukovať kontamináciu polysacharidmi. Vibrácie pri vlnových dĺžkach  $1150 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  môžu byť zároveň popísané aj ako ohyby C-O väzieb etherov s alkylovým reťazcom, čo taktiež zodpovedá štruktúre lignínu. Prítomnosť etherov s aromatickým reťazcom potvrdzujú vibrácie pri  $1270 - 1230 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrácia väzieb pri vlnových dĺžkach  $1300 - 1420 \text{ cm}^{-1}$  indukuje prítomnosť karboxylátov. Prítomnosť alifatických reťazcov bola potvrdená vďaka vibráciám väzieb pri  $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristických pre kmity C-H väzieb  $\text{CH}_2$  skupín. Metylové skupiny sú určené vibráciami pri  $1470 - 1430 \text{ cm}^{-1}$  (C-H) a  $2850 - 2815 \text{ cm}^{-1}$ , kedy dochádza k deformácii C-H väzieb methoxy skupiny. V spektre sóda lignínu sa navyše vyskytoval peak pri  $1631 \text{ cm}^{-1}$ , čo potvrdzuje kontamináciu amínmi, teda pravdepodobne aminokyselinami. [3] , [47] - [48]



Obr. 16 Infračervené spektrum sóda lignínu



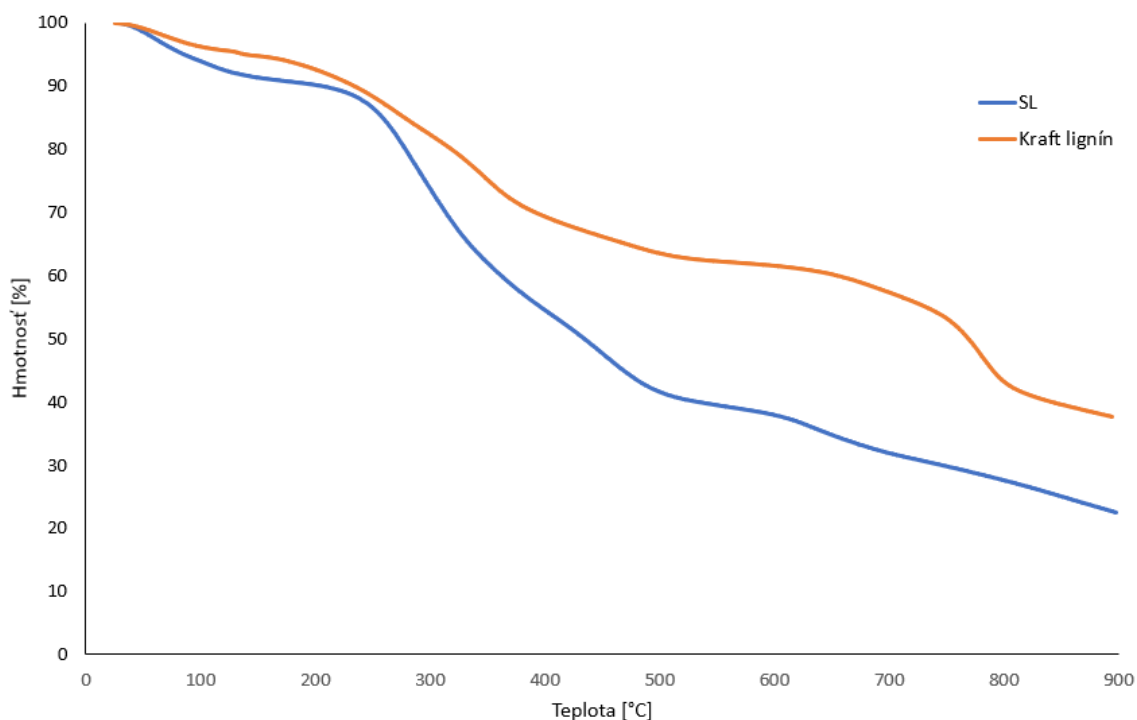
Obr. 17 Infračervené spektrum Kraft lignínu

#### 5.2.4 Termogravimetrická analýza

Tepelná stabilita vzoriek lignínu bola zistená pomocou termogravimetrickej analýzy, s rýchlosťou ohrevu 10 °C/min. do teploty 900 °C. Na obrázku č.18 sú znázornené termogravimetrické krivky vzoriek, jednotlivé parametre vzoriek sú uvedené v tabuľke č.8. TGA sóda lignínu potvrdila kontamináciu veľkým množstvom hemicelulózy, kvôli hodnote  $T_{max}$  pri 288,98 °C, čo je charakteristická teplota dekompozície hemicelulózy. Z tohto dôvodu bude v ďalšom výskume taktiež potrebné metódu izolácie sóda lignínu optimalizovať. [52-54]

Tabuľka 8 Termálne vlastnosti vzoriek lignínu

Vzorka	$T_{Onset}$ [°C]	$T_{Max}$ [°C]	Hmotnosť pri 400 °C [%]
Kraft lignín	137,88	783,55	69,61
Sóda lignín	120,1	288,98	54,51



### 5.2.5 Antioxidačná aktivita

Antioxidačná aktivita sóda lignínu bola stanovená metódou reakcie s roztokom radikál katiónu ABTS<sup>+</sup> bola stanovená na 1,44 mmol/g (Trolox equivalent/ml<sub>lignín</sub>), čo sa približne zhoduje s literatúrou. Antioxidačné vlastnosti lignínu sú silne závislé na spôsobe izolácie a botanickom pôvode, preto sa môžu od seba líšiť. [55-56]

## 5.3 Charakterizácia vzoriek epoxidovaného lignínu.

### 5.3.1 Výťažnosť procesov

Jednotlivé metódy epoxidácie lignínu boli porovnané podľa výťažnosti vzťahnutej na navážku vzorky lignínu. Najefektívnejšia metóda pre epoxidáciu lignínu bola epoxidácia v roztoku hydroxidu tetrabutylfosfónia. Výsledky sú uvedené v tabuľke č.9.

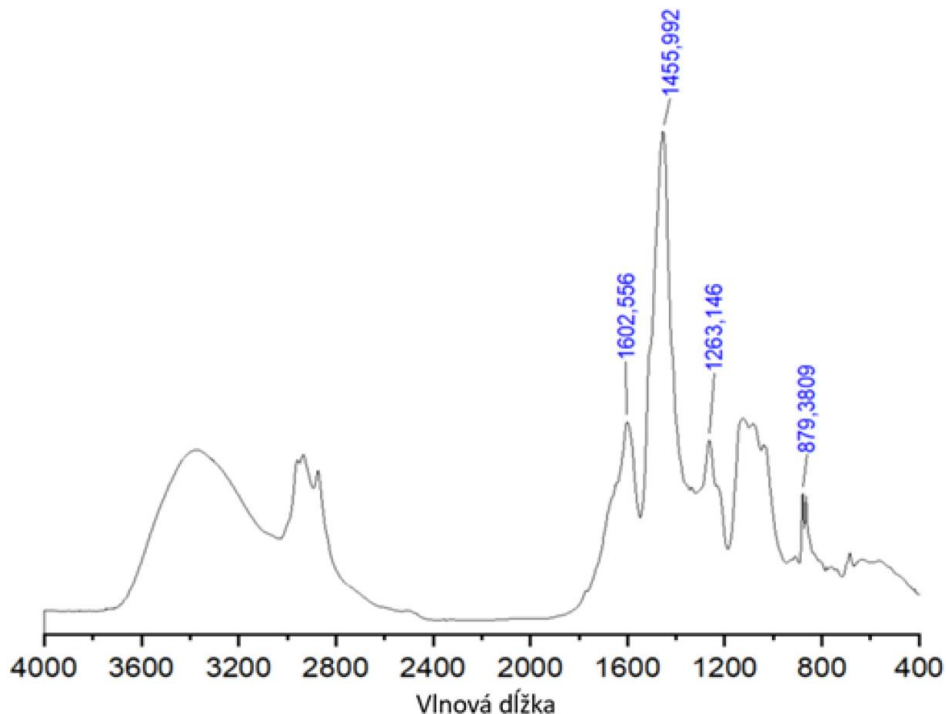
Tabuľka 9 Výťažnosť metód epoxidácie

Metóda/produkt	Navážka nemodifikovaného lignínu [g]	Výťažok [g]
KE <sub>1</sub>	MK – 0,5004 g	0,2184 g
KE <sub>2</sub>	MK – 0,5011 g	0,2836 g
KE <sub>3</sub>	Kraft lignín – 0,5007 g	0,4011 g
KE <sub>4</sub>	Kraft lignín – 0,5001 g	0,4528 g
SE	SL – 0,5010 g	0,4821 g

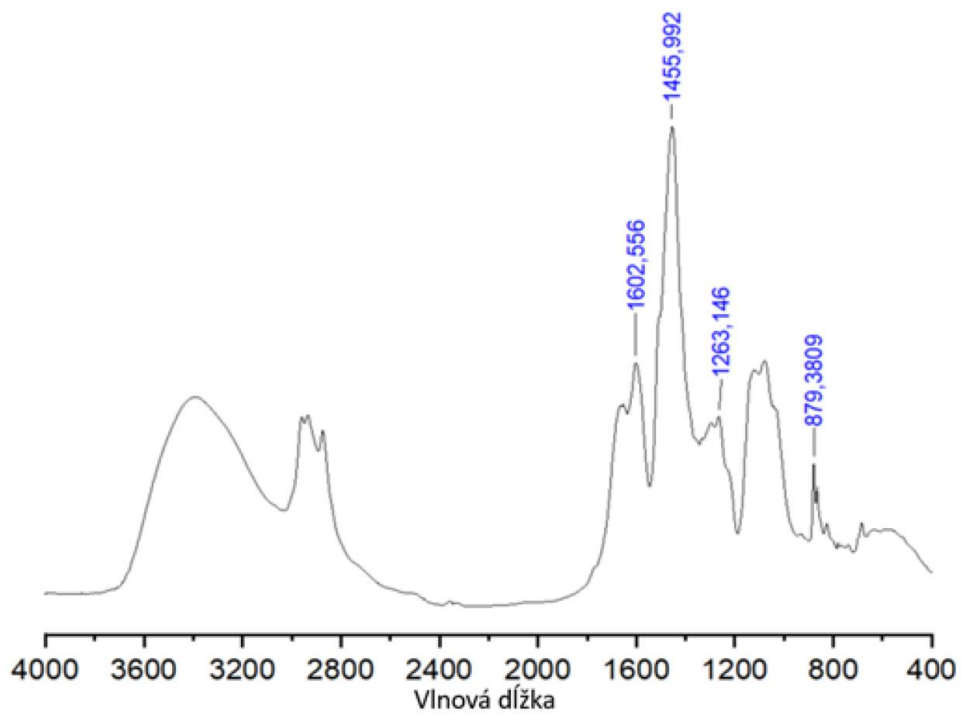
### 5.3.2 Fourierova transformačná infračervená spektroskopia

Zmeny v štruktúre lignínu po modifikácii epoxidáciou boli stanovené pomocou Fourierovej transformačnej infračervenej spektroskopie v KBr tabletách. Infračervené spektrá vzoriek epoxidovaného lignínu (KE<sub>1-4</sub> a SE) sú znázornené na obrázkoch č.19 - 23. Spektrá vzoriek KE<sub>1</sub> a KE<sub>2</sub> sa od čistého Kraft lignínu odlišujú najviac, pretože pre vytvorenie týchto vzoriek bola použitá frakcia Kraft lignínu rozpustná v methanole. U všetkých vzoriek epoxidovaného Kraft lignínu (KE<sub>1-4</sub>) v porovnaní s nemodifikovaným Kraft lignínom došlo k zvýšeniu intenzity signálu pri vlnových dĺžkach 800 – 890 cm<sup>-1</sup> a zároveň ~1250 cm<sup>-1</sup>, charakteristických pre epoxidové skupiny. Zároveň došlo k zníženiu intenzity signálu pri 1550 – 1610 cm<sup>-1</sup>, charakteristickej pre karboxyláty a 3200 – 3570 cm<sup>-1</sup>, charakteristickej pre hydroxylové skupiny, čím bola potvrdená väzba epichlórhydrínu na hydroxylové skupiny. [3, 45-46]

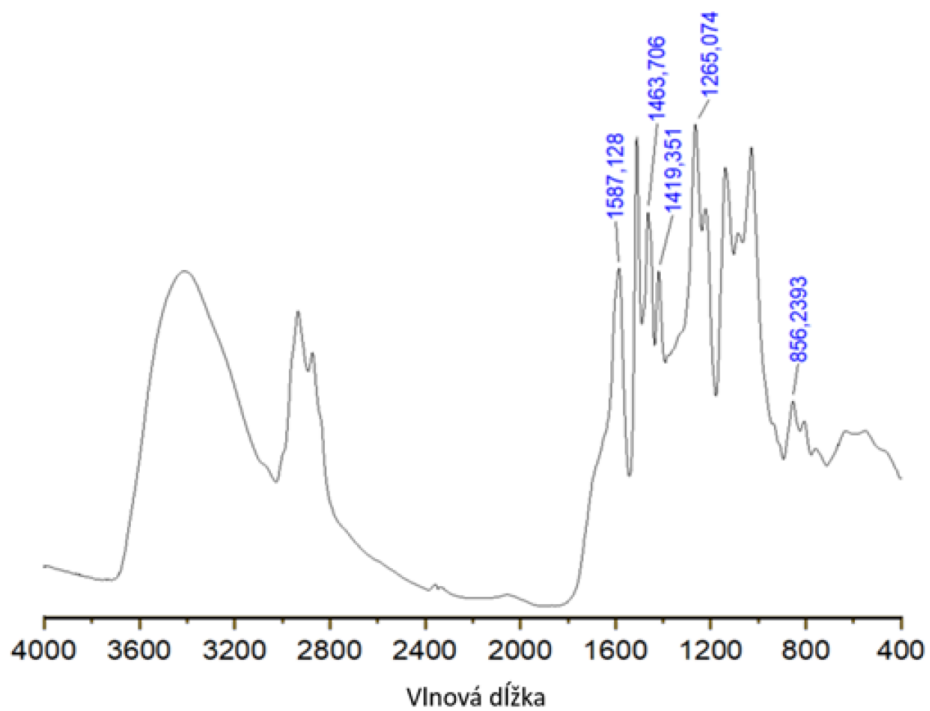
U vzorky SE došlo k najväčšiemu nárastu intenzity signálu pri 800 – 890 cm<sup>-1</sup> a mierneho nárastu pri ~1250 cm<sup>-1</sup>, čo spolu s poklesom intenzity signálu pri 3200 – 3600 cm<sup>-1</sup> a 590 – 720 cm<sup>-1</sup>, charakteristickej pre hydroxylové skupiny, dokazuje efekívnu väzbu epichlórhydrínu na lignín. Na rozdiel od ostatných vzoriek, došlo u vzorky SE k zvýšeniu intenzity signálu pri vlnovej dĺžke 1770 – 1815 cm<sup>-1</sup>, charakteristickej pre halidy kyselín. Maximálny nárast bol zaznamenaný u vzoriek KE<sub>4</sub> SE. [3, 45-46]



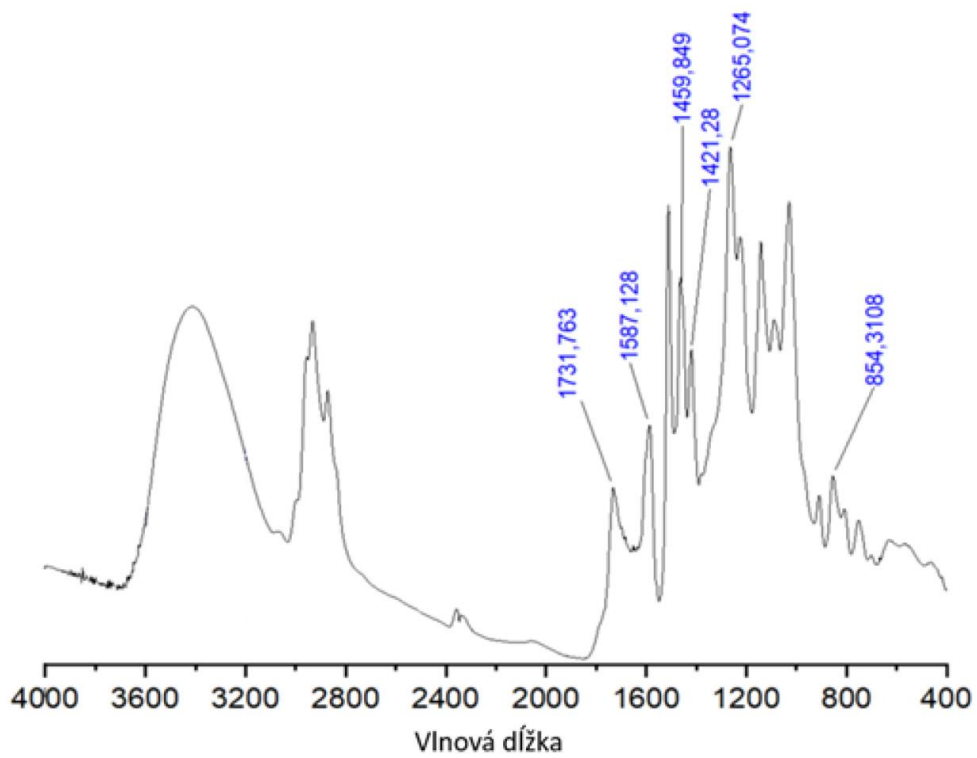
Obr. 18 Infračervené spektrum vzorky KE<sub>2</sub>



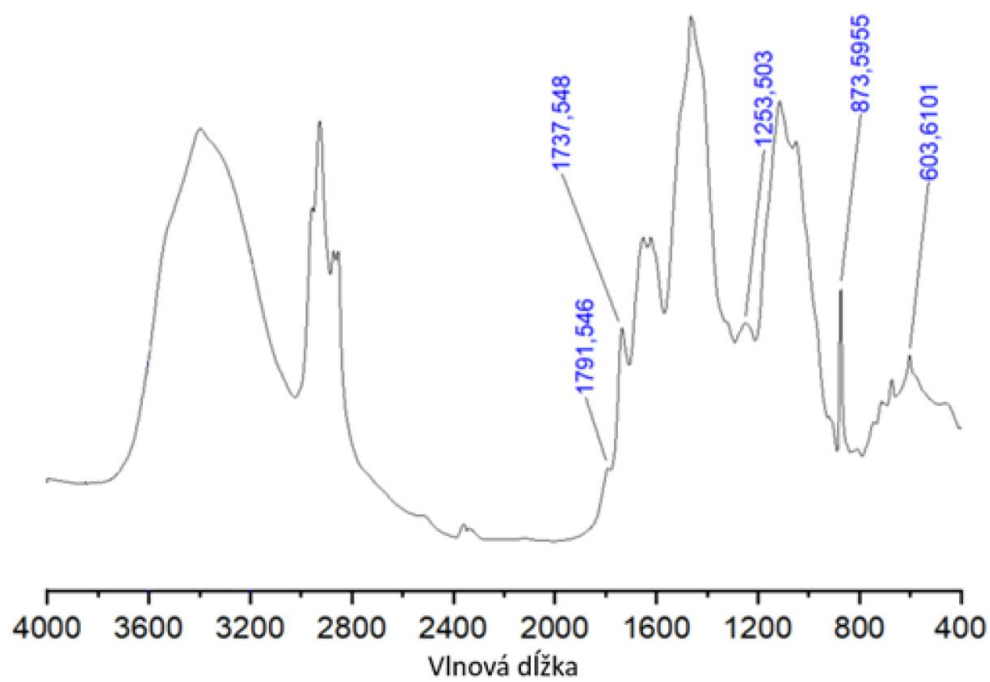
Obr. 19 Infračervené spektrum vzorky KE<sub>2</sub>



Obr. 20 Infračervené spektrum vzorky KE<sub>3</sub>



Obr. 21 Infračervené spektrum vzorky KE<sub>4</sub>



Obr. 22 Infračervené spektrum vzorky SE

### 5.3.3 Stanovenie epoxidového ekvivalentu

Množstvo epoxidových skupín modifikovaného lignínu bolo zistené pomocou titrácie. Výsledky analýzy vzoriek sú uvedené v tabuľke č.10. Z výsledkov vyplýva, že najefektívnejšia metóda epoxidácie lignínu je epoxidácia v roztoku hydroxidu tetrabutylfosfónia, čo potvrdila aj FT-IR. Zároveň bola pomocou tejto metódy dosiahnutá najvyššia výťažnosť. Z týchto dôvodov boli pre tvorbu kompozitov s epoxidovou živicom použité vzorky KE<sub>4</sub> a SE. [35]

Tabuľka 10 Epoxidový ekvivalent vzoriek modifikovaného lignínu

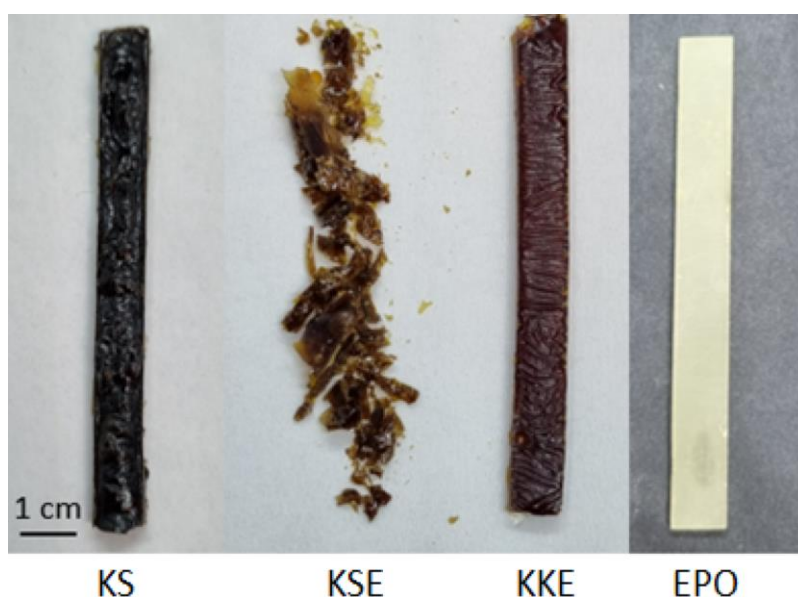
Vzorka	Epoxidový ekvivalent [mmol/g]
KE <sub>1</sub>	0,2543
KE <sub>2</sub>	0,2661
KE <sub>3</sub>	0,5516
KE <sub>4</sub>	0,6746
SE	3,3123

### 5.3.4 Test rozpustnosti

Pomocou testu rozpustnosti bolo vybrané vhodné rozpúšťadlo epoxidovaného lignínu pre tvorbu kompozitov. Pre tento účel nebolo potrebné lignín úplne rozpustiť, iba vytvoriť dostatočne malé častice. Vhodné rozpúšťadlo muselo byť zároveň prchavé, aby bolo možné ho odpariť. Najlepšiu rozpustnosť mal lignín v 1,4-dioxáne, následne v chloroforme a vode. Ako rozpúšťadlo bol zvolený chloroform, pre nízku schopnosť odparovania 1-4-dioxánu.

## 5.4 Charakterizácia vzoriek kompozitov epoxidovej živice s lignínom

Vybranými postupmi sa podarilo vytvoriť vzorky kompozitov epoxidovej živice s lignínom, ktoré sú znázornené na obrázku č.24. Vzorky vytvorené zo sóda lignínu (KS a KSE) boli nehomogénne, obsahovali veľké množstvo vzduchových bublín a boli krehké. Vzorka KSE sa pri vyťahovaní z formy rozpadla. Tieto vlastnosti mohli byť zapríčinené kontaminujúcimi proteínmi/aminokyselinami, ktoré mohli vplyvom vysokej teploty začať degradovať, čím dochádzalo k vytvoreniu bublín. Vo vzorkách sa však nevyskytovali zhluky lignínu a odhliadnuc od vzniknutých bublín sa materiály javili ako homogénne. Vzorka KKE bola homogénna, bez bublín a aj po vytvrdení bola pomerne elastická. Pre mechanické testy bola po opracovaní použitá iba vzorka KKE.



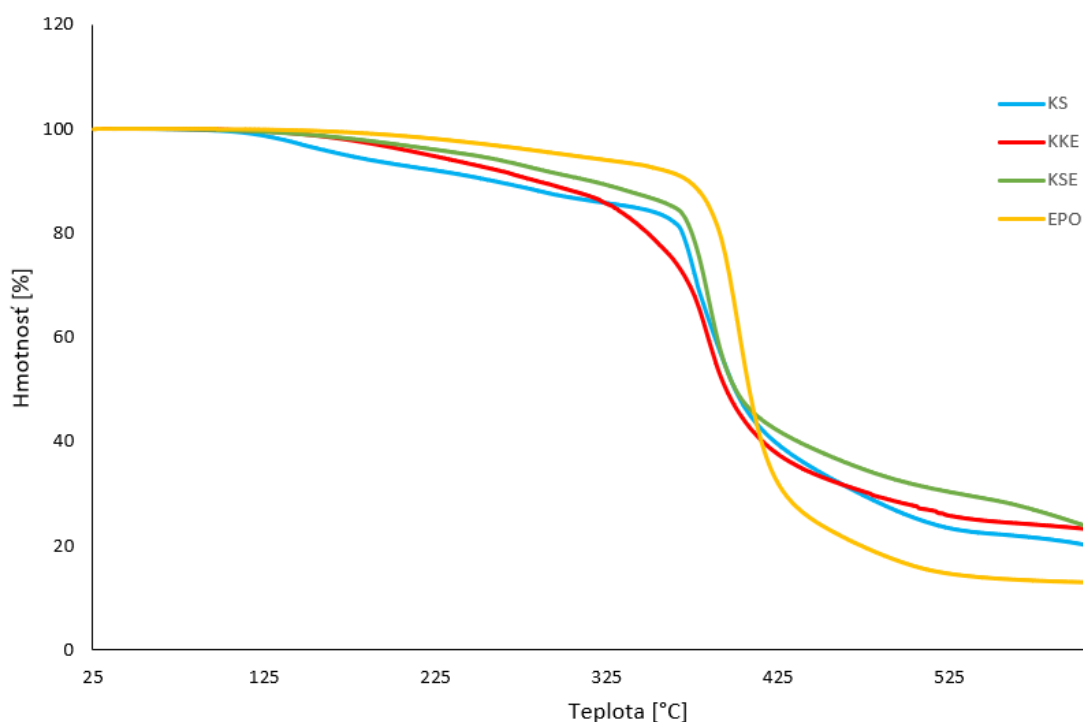
Obr. 23 Vzorky kompozitov

#### 5.4.1 Termogravimetrická analýza kompozitov epoxidových živíc s lignínom

Termogravimetrická analýza bola využitá pre stanovenie a porovnanie tepelnej stability vzoriek a jej porovnanie so štandardom. Termogramy pripravených vzoriek sú znázornené na obrázku č.25, jednotlivé parametre vzoriek sú uvedené v tabuľke č.11. Z nameraných dát vyplýva že pridaním lignínu sa tepelná odolnosť epoxidu zhoršila a to najviac u vzorky SE, kde sa teplota počiatku degradácie znížila až o 103 °C, čo je spôsobené nízkou teplotou počiatku degradácie lignínu, ktorá bola u sóda lignínu nižšia kvôli kontaminácii. Prídavok lignínu zapríčinil aj zníženie  $T_{max}$ , avšak nie výrazne u všetkých vzoriek  $\sim 20$  °C.

Tabuľka 11 Termálne vlastnosti kompozitov epoxidovej živice s lignínom

Vzorka	$T_{Onset}$ [°C]	$T_{Max}$ [°C]	Hmotnosť pri 400 °C [%]
EPO	220,3	400,1	65,6
KKE	139,3	384,3	46,2
KSE	109,5	373,8	49,6
KS	110,3	385,1	49,7



Obr. 24 Termogravimetrická analýza vzoriek kompozitov a štandardu, KS – kompozit sóda lignínu s epoxidom, KKE – kompozit epoxidovaného Kraft lignínu s epoxidom, KSE – kompozit epoxidovaného sóda lignínu s epoxidom, EPO – komerčný epoxid

#### 5.4.2 Diferenčná skenovacia kalorimetria

Pomocou diferenčnej skenovacej kalorimetrie (DSC) bola stanovená teplota skelného prechodu vzoriek kompozitov. Výsledky sú uvedené v tabuľke č.12. Výsledky indikujú, že prídavok epoxidovaného lignínu spôsobil zníženie hodnoty teploty skelného prechodu ( $T_g$ ). Obidva ligníny mali na epoxidové živice zmäčkový účinok.

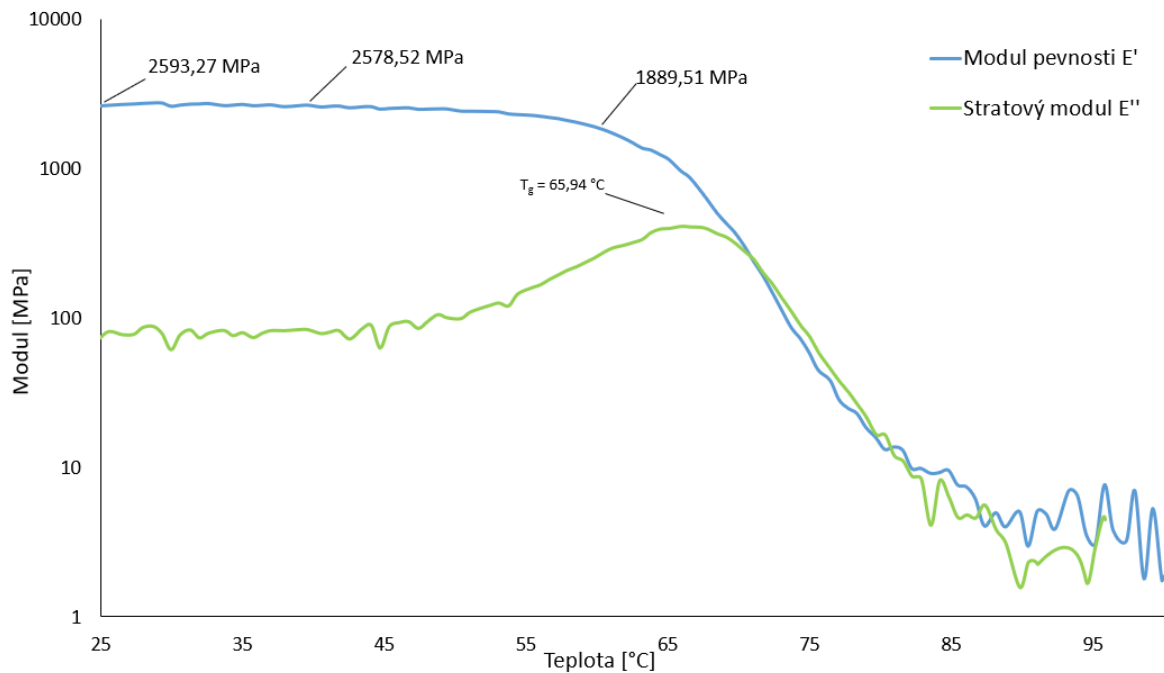
Tabuľka 12 Hodnoty skelného prechodu kompozitov

Vzorka	Teplota skelného prechodu [°C]
EPO	65,1
KKE	54,3
KSEO	64,1
KS	61,2

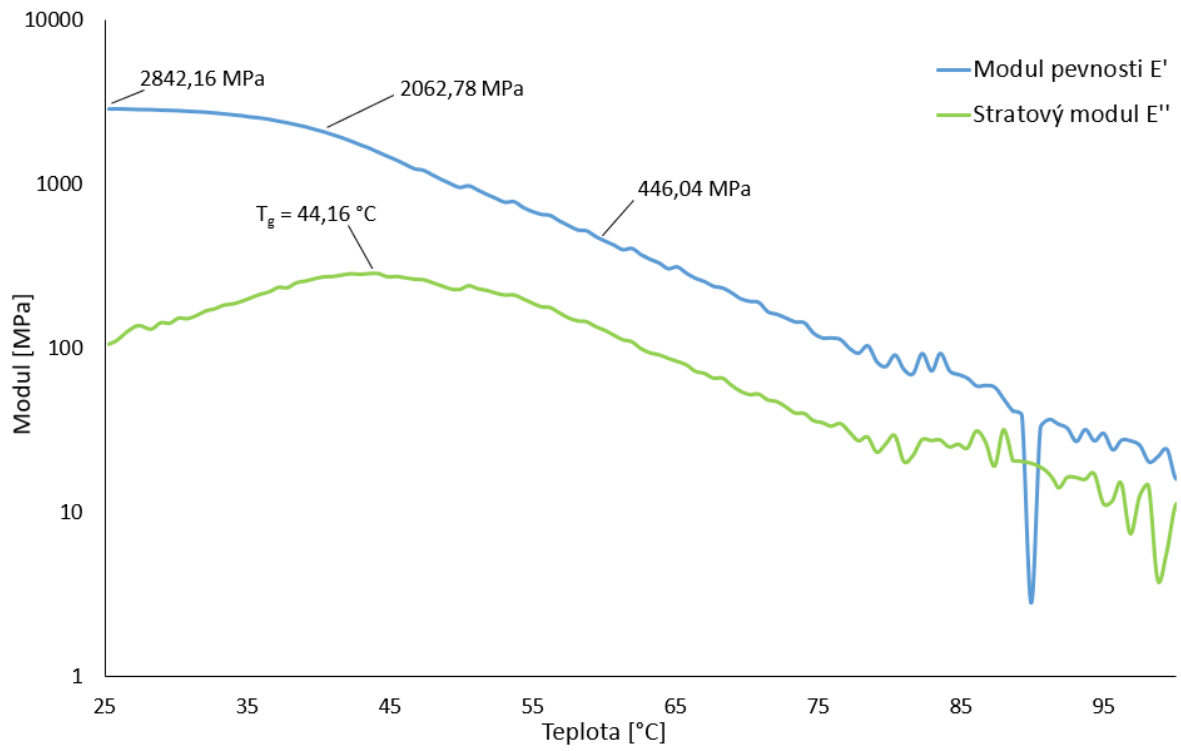
#### 5.4.3 Dynamicko-mechanická analýza

Mechanické vlastnosti spolu so skelným prechodom kompozitu KKE a štandardu (EPO) boli stanovené pomocou dynamicko-mechanickej analýzy. Výsledky DMA sú znázornené na

obrázkoch č.25 a 26. Prídavkom epoxidovaného Kraft lignínu bola dosiahnutá zvýšená pevnosť vzorky pri laboratórnej teplote. Ale kvôli posunu teploty skelného prechodu z 65,9°C na 44,1°C kompozit postupne so zvyšujúcou sa teplotou strácal tuhosť. Posun  $T_g$  do nižších teplôt môže znamenať, že u kompozitu nedošlo k ukončeniu vytvrdzovacieho procesu. Teplota skelného prechodu vzorky KKE nameraná pomocou DMA sa od hodnoty nameranej prostredníctvom DSC líšila o viac ako 10 °C, čo súvisí s iným princípom stanovenia skelného prechodu. DMA metóda je pre stanovenie teploty skelného prechodu oveľa citlivejšia v porovnaní s DSC metódou.



Obr. 25 DMA vzorky EPO



Obr. 26 DMA vzorky KKE

## 6 ZÁVER

Táto diplomová práca bola zameraná na izoláciu a charakterizáciu lignínu z hroznových šupiek, jeho modifikáciu a použitie pre tvorbu kompozitov s DGEBA, kde by plnil funkciu plniva. Epoxidové živice sa využívajú v rôznych odvetviach, či už v elektronike ako izolanty alebo v obalových materiáloch pre potraviny. Pre ich výrobu sú v dnešnej dobe využívané ropné produkty a náhradou časti týchto látok lignínom, by sa znížila záťaž životného prostredia a cena, keďže sa jedná o odpadný produkt.

Experimentálna časť bola rozdelená na dva okruhy. V prvej časti bola zanalyzovaná vzorka hroznových šupiek odrody Aurelius z vinárstva Víno Malík, Úľany nad Žitavou, SR. Pre zistenie zloženia vzorky bola využitá analýza obsahu mastných kyselín pomocou GC, ďalej stanovenie celkového obsahu lignínu (Klason lignín), stanovenie redukujúcich sacharidov pomocou činidla DNS a FTIR. Z hroznových šupiek bol potom izolovaný lignín metódou sodného rozvlákňovania, ktorý bol následne charakterizovaný spolu s komerčným Kraft lignínom. Následne boli pre zlepšenie inkorporácie do štruktúry epoxidovej živice vzorky lignínu modifikované epoxidáciou. Pre modifikáciu lignínu boli využité tri metódy. Ich efektivita bola následne porovnaná pomocou FTIR a stanovenia epoxidového ekvivalentu. Prítomnosť epoxidových skupín bola potvrdená u všetkých vzoriek, infračervené spektrum každej modifikovanej vzorky obsahovalo peaky charakteristické pre oxiránové kruhy. Epoxidácia bola najefektívnejšia metódou epoxidácie v roztoku hydroxidu tetrabutylfosfónia, ktorá dosahovala najvyššiu výťažnosť a najvyšší epoxidový ekvivalent.

V druhej časti boli pripravené kompozity zo vzoriek KE, SE a SL, ktoré boli následne charakterizované pomocou FTIR, TGA, DSC a DMA. Pre prípravu kompozitov bolo nutné vybrať ideálne rozpúšťadlo pre vzorku SE, ktorá sa rozpúšťala problematicky. Z toho dôvodu bol na vzorke SE vykonaný test rozpustnosti a ako rozpúšťadlo bol zvolený chloroform. Následne boli optimalizované podmienky pre vytvrdzovanie epoxidov na komerčnom DGEBA a bola vyrobená teflónová forma pre odlievanie epoxidových živíc. Po optimalizácii metódy boli pripravené vzorky kompozitov (KKE, KSE a SL) spolu so štandardom. Vzorky vytvorené pridaním sóda lignínu obsahovali veľké množstvo vzduchových medzier a preto boli pre mechanické testovanie nepoužiteľné. Vzorka KKE dosahovala pri laboratórnej teplote vyššiu pevnosť v ohybe avšak pri zahrievaní došlo k jej prudkému poklesu. U všetkých vzoriek došlo k zníženiu počiatkovej teploty degradácie ako aj teploty maximálnej degradácie, zároveň došlo k zníženiu  $T_g$ .

Keďže bol sóda lignín izolovaný z hroznových šupiek kontaminovaný hemicelulózami a proteínmi a kompozity vytvorené z neho mali nevyhovujúce vlastnosti, bude potrebné metódu izolácie a modifikácie potrebné optimalizovať v ďalšom výskume.

## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] XIA, En-Qin, Gui-Fang DENG, Ya-Jun GUO a Hua-Bin LI. Biological Activities of Polyphenols from Grapes. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2010, 11(2), 622-646 [cit. 2021-12-04]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms11020622
- [2] DOHADWALA, Mustali M. a Joseph A. VITA. Grapes and Cardiovascular Disease. *The Journal of Nutrition* [online]. 2009, 139(9), 1788S-1793S [cit. 2021-12-04]. ISSN 0022-3166. Dostupné z: doi:10.3945/jn.109.107474
- [3] VOSTREJS, Pavel, Dana ADAMCOVÁ, Magdalena Daria VAVERKOVÁ, et al. Active biodegradable packaging films modified with grape seeds lignin. *RSC Advances* [online]. 2020, 10(49), 29202-29213 [cit. 2021-12-04]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D0RA04074F
- [4] HERNÁNDEZ-HIERRO, José Miguel, Natalia QUIJADA-MORÍN, Leticia MARTÍNEZ-LAPUENTE, Zenaida GUADALUPE, Belén AYESTARÁN, Julián C. RIVAS-GONZALO a M. Teresa ESCRIBANO-BAILÓN. Relationship between skin cell wall composition and anthocyanin extractability of *Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo at different grape ripeness degree. *Food Chemistry* [online]. 2014, 146, 41-47 [cit. 2021-12-04]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2013.09.037
- [5] BISSON, Linda F., Andrew L. WATERHOUSE, Susan E. EBELER, M. Andrew WALKER a James T. LAPSLEY. The present and future of the international wine industry. *Nature* [online]. 2002, **418**(6898), 696-699 [cit. 2021-12-04]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature01018
- [6] ZACHAROF, Myrto-Panagiota. Grape Winery Waste as Feedstock for Bioconversions: Applying the Biorefinery Concept. *Waste and Biomass Valorization* [online]. 2017, **8**(4), 1011-1025 [cit. 2020-07-22]. DOI: 10.1007/s12649-016-9674-2. ISSN 1877-2641. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12649-016-9674-2>
- [7] MAICAS, Sergi a José Juan MATEO. Sustainability of Wine Production. *Sustainability* [online]. 2020, 12(2) [cit. 2020-07-22]. DOI: 10.3390/su12020559. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/2/559>
- [8] PAVLOUŠEK, Pavel a Pavla BUREŠOVÁ. *Vše, co byste měli vědět o víně: --a nemáte se koho zeptat*. Praha: Grada, 2015. ISBN 978-80-247-4351-6.
- [9] *Vína z Moravy, vína z Čech* [online]. Brno: Vinařský fond, 2004 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: <https://www.wineofczechrepublic.cz>

- [10] Réva vinná, réva skalní, réva pobřežní... ale která je ta pravá? In: *Www.hledamvino.cz* [online]. [cit. 2020-07-22]. Dostupné z: <https://www.hledamvino.cz/rev-a-vinna-reva-skalni-reva-pobrezni-ktera-ta-prava/>
- [11] HATAKEYAMA, Hyoe a Tatsuko HATAKEYAMA. Lignin Structure, Properties, and Applications. ABE, Akihiro, Karel DUSEK a Shiro KOBAYASHI, ed. *Biopolymers* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, 2009-8-26, s. 1-63 [cit. 2021-05-10]. 8 Advances in Polymer Science. DOI: 10.1007/12\_2009\_12. ISBN 978-3-642-13629-0. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/12\\_2009\\_12](http://link.springer.com/10.1007/12_2009_12)
- [12] CHEN, Fang, Yuki TOBIMATSU, Daphna HAVKIN-FRENKEL, Richard A. DIXON a John RALPH. A polymer of caffeyl alcohol in plant seeds. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2012, **109**(5), 1772-1777 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1120992109
- [13] CHEN, Fang, Yuki TOBIMATSU, Lisa JACKSON, Jin NAKASHIMA, John RALPH a Richard A. DIXON. Novel seed coat lignins in the Cactaceae: structure, distribution and implications for the evolution of lignin diversity. *The Plant Journal* [online]. 2013, **73**(2), 201-211 [cit. 2022-04-24]. ISSN 09607412. Dostupné z: doi:10.1111/tpj.12012
- [14] LI, Yanding, Li SHUAI, Hoon KIM, et al. An “ideal lignin” facilitates full biomass utilization. *Science Advances* [online]. 2018, **4**(9) [cit. 2022-04-24]. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.aau2968
- [15] NASEEM, Amina, Shazia TABASUM, Khalid Mahmood ZIA, Mohammad ZUBER, Muhammad ALI a Aqdas NOREEN. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*[online]. 2016, **93**, 296-313 [cit. 2021-05-10]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813016311692>
- [16] VANHOLME, Ruben, Brecht DEMEDTS, Kris MORREEL, John RALPH a Wout BOERJAN. Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiology* [online]. 2010, **153**(3), 895-905 [cit. 2021-05-10]. DOI: 10.1104/pp.110.155119. ISSN 0032-0889. Dostupné z: <http://www.plantphysiol.org/lookup/doi/10.1104/pp.110.15511>
- [17] Ellis B. Chemistry And Technology Of Epoxy Resins. 1st ed. Springer Netherlands; 1993. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-6389-1\\_4](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-6389-1_4). Accessed May 10, 2022.
- [18] PENN, L. S. a H. WANG. Epoxy Resins. PETERS, S. T., ed. *Handbook of Composites* [online]. Boston, MA: Springer US, 1998, 1998, s. 48-74 [cit. 2022-

05-10]. ISBN 978-0-412-54020-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4615-6389-1\_4

- [19] GREGOROVA, Adriana. Lignin: Antibacterial Properties. *Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials* [online]. Taylor & Francis, 2015, 2016-01-27, s. 4328-4334 [cit. 2019-12-18]. DOI: 10.1081/E-EBPP-120050006. ISBN 1-4398-9879-0. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/E-EBPP-120050006>
- [20] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.
- [21] GANNON, John A. History and Development of Epoxy Resins. SEYMOUR, Raymond B. a Gerald S. KIRSHENBAUM, ed. *High Performance Polymers: Their Origin and Development* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, 1986, s. 299-307 [cit. 2021-12-05]. ISBN 978-94-011-7075-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-7073-4\_29
- [22] SCHLACK, P.; FARBENINDUSTRIE, I. G. German Patent. US Patent, 1938, 2: 136-928.
- [23] YANG, Chao a Zhen-Guo YANG. Synthesis of low viscosity, fast UV curing solder resist based on epoxy resin for ink-jet printing. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, 129(1), 187-192 [cit. 2021-12-05]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.38738
- [24] NI, Yong, Sixun ZHENG a Kangming NIE. Morphology and thermal properties of inorganic–organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Polymer* [online]. 2004, **45**(16), 5557-5568 [cit. 2021-12-05]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2004.06.008
- [25] Wang, C.-S., & Lee, M.-C. (1998). Synthesis and modification of a naphthalene-containing trifunctional epoxy resin for electronic applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(10), 1907–1921. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19981205)70:10<1907::aid-app5>3.0.co;2-y
- [26] Lee, M.-C., Ho, T.-H., & Wang, C.-S. (1996). Synthesis of tetrafunctional epoxy resins and their modification with polydimethylsiloxane for electronic application. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(1), 217–225. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19961003)62:1<217::aid-app25>3.0.co;2-0
- [27] JIN, Fan-Long, Xiang LI a Soo-Jin PARK. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2015, 29, 1-11 [cit. 2021-12-05]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026
- [28] JUNG, Jae Yeong, Chang-Ho PARK a Eun Yeol LEE. Epoxidation of Methanol-Soluble Kraft Lignin for Lignin-Derived Epoxy Resin and Its Usage in

the Preparation of Biopolyester. *Journal of Wood Chemistry and Technology* [online]. 2017, 37(6), 433-442 [cit. 2021-12-05]. ISSN 0277-3813. Dostupné z: doi:10.1080/02773813.2017.1310901

- [29] NAGATANI, Mao, Akiko TSURUMAKI, Koudai TAKAMATSU, Hiromu SAITO, Nobuhumi NAKAMURA and Hiroyuki OHNO. 2019. Preparation of epoxy resins derived from lignin solubilized in tetrabutylphosphonium hydroxide aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. **132**, 585-591. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813019310980>
- [30] AMJAD, Shehreen, Md Saidur RAHMAN a Myung-Geol PANG. Role of Antioxidants in Alleviating Bisphenol A Toxicity. *Biomolecules* [online]. 2020, 10(8) [cit. 2021-12-05]. ISSN 2218-273X. Dostupné z: doi:10.3390/biom10081105
- [31] TEJADO, A., C. PEÑA, J. LABIDI, J.M. ECHEVERRIA a I. MONDRAGON. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology* [online]. 2007, **98**(8), 1655-1663 [cit. 2022-05-10]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2006.05.042
- [32] WETHERILL, Yelena B., Benson T. AKINGBEMI, Jun KANNO, et al. In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action. *Reproductive Toxicology* [online]. 2007, 24(2), 178-198 [cit. 2021-12-05]. ISSN 08906238. Dostupné z: doi:10.1016/j.reprotox.2007.05.010
- [33] KIM, Yong Hwan, Eun Suk AN, Seung Young PARK a Bong Keun SONG. Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from a renewable resource and curing of epoxide-containing polycardanol. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* [online]. 2007, **45**(1-2), 39-44 [cit. 2021-12-05]. ISSN 13811177. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcatb.2006.11.004
- [34] FERDOSIAN, Fatemeh, Zhongshun YUAN, Mark ANDERSON a Chunbao XU. CHEMICALLY MODIFIED LIGNIN THROUGH EPOXIDATION AND ITS THERMAL PROPERTIES. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*. 2012, **2012**(4), 11-16.
- [35] MALUTAN, Teodor, Raluca NICU a Valentin I. POPA. LIGNIN MODIFICATION BY EPOXIDATION. *BioResources*. 2008, **2008**(4), 1371-1376. ISSN 1930-2126.
- [36] YAN, Ru, Dalei YANG, Niaona ZHANG, et al. Performance of UV curable lignin based epoxy acrylate coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2018, 116, 83-89 [cit. 2021-12-05]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2017.11.011

- [37] HOFMANN, Klaus a Wolfgang G. GLASSER. Engineering Plastics from Lignin. 21. 1 Synthesis and Properties of Epoxidized Lignin-Poly (Propylene Oxide) Copolymers. *Journal of Wood Chemistry and Technology* [online]. 1993, 13(1), 73-95 [cit. 2021-12-05]. ISSN 0277-3813. Dostupné z: doi:10.1080/02773819308020508
- [38] ZHANG, Chaoqun, Hongchao WU a Michael R. KESSLER. High bio-content polyurethane composites with urethane modified lignin as filler. *Polymer* [online]. 2015, **69**, 52-57 [cit. 2022-04-24]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2015.05.046
- [39] WANG, Fang, Juntao KUAI, Hengshi PAN, Nana WANG a Xinbao ZHU. Study on the demethylation of enzymatic hydrolysis lignin and the properties of lignin-epoxy resin blends. *Wood Science and Technology* [online]. 2018, **52**(5), 1343-1357 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0043-7719. Dostupné z: doi:10.1007/s00226-018-1024-z
- [40] FELDMAN, D., D. BANU, A. NATANSOHN a J. WANG. Structure-properties relations of thermally cured epoxy-lignin polyblends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. **42**(6), 1537-1550 [cit. 2022-04-24]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1991.070420607
- [41] SVÄRD, Antonia, Rosana MORIANA, Elisabet BRÄNNVALL a Ulrica EDLUND. Rapeseed Straw Biorefinery Process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2019, **7**(1), 790-801 [cit. 2022-05-11]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.8b04420
- [42]
- [43] GOUVEIA, Julia R., Guilherme E. S. GARCIA, Leonardo Dalseno ANTONINO, Lara B. TAVARES a Demetrio J. DOS SANTOS. Epoxidation of Kraft Lignin as a Tool for Improving the Mechanical Properties of Epoxy Adhesive. *Molecules* [online]. 2020, **25**(11) [cit. 2022-04-28]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules25112513
- [44] ASADA, Chikako, Sunita BASNET, Masaya OTSUKA, Chizuru SASAKI a Yoshitoshi NAKAMURA. Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2015, **74**, 413-419 [cit. 2022-04-30]. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.12.039
- [45] *Acid-Insoluble Lignin In Wood And Pulp*. 2nd ed. Peachtree Corners, GA: Standard Specific Interest Group; 2006.
- [46] Cost Action Fp0901 Round Robins Of Lignin Samples: Part 1: Lignin Contn. Stockholm, Sweden: INNVENTIA AB; 2011.

- [47] NANDIYANTO, Asep Bayu Dani, Rosi OKTIANI a Risti RAGADHITA. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science and Technology* [online]. 2019, **4**(1), 97-118 [cit. 2022-05-04]. ISSN 2527-8045. Dostupné z: doi:10.17509/ijost.v4i1.15806
- [48] SAMMONS, Rhea J., David P. HARPER, Nicole LABBÉ, Joseph J. BOZELL, Thomas ELDER a Timothy G. RIALS. Characterization of Organosolv Lignins using Thermal and FT-IR Spectroscopic Analysis. *BioResources*. 2013, **2013**(8), 2752-2767.
- [49] PINELO, Manuel, Anis ARNOUS a Anne S. MEYER. Upgrading of grape skins: Significance of plant cell-wall structural components and extraction techniques for phenol release. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 2006, **17**(11), 579-590 [cit. 2022-05-09]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2006.05.003
- [50] YU, Jianmei a Mohamed AHMEDNA. Functional components of grape pomace: their composition, biological properties and potential applications. *International Journal of Food Science & Technology* [online]. 2013, **48**(2), 221-237 [cit. 2022-05-09]. ISSN 09505423. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2621.2012.03197.x
- [51] RIBEIRO, L.F., R.H. RIBANI, T.M.G. FRANCISCO, A.A. SOARES, R. PONTAROLO a C.W.I. HAMINIUK. Profile of bioactive compounds from grape pomace (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) by spectrophotometric, chromatographic and spectral analyses. *Journal of Chromatography B* [online]. 2015, **1007**, 72-80 [cit. 2022-05-09]. ISSN 15700232. Dostupné z: doi:10.1016/j.jchromb.2015.11.005
- [52] Xiao-hong L, Shu-bin W. Chemical Structure and Pyrolysis Characteristics of the Soda-Alkali Lignin Fractions. *BioResources*. 2014(9(4):6277-6289. [https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_09\\_4\\_6277\\_Li\\_Wu\\_Chemical\\_Structure\\_Pyrolysis](https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_09_4_6277_Li_Wu_Chemical_Structure_Pyrolysis). Accessed May 9, 2022.
- [53] MOUSAVIOUN, P. a W.O.S. DOHERTY. Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Industrial Crops and Products* [online]. 2010, **31**(1), 52-58 [cit. 2022-05-09]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2009.09.001
- [54] GONG, Weihua, Zhuoya XIANG, Fayin YE a Guohua ZHAO. Composition and structure of an antioxidant acetic acid lignin isolated from shoot shell of bamboo (*Dendrocalamus Latiforus*). *Industrial Crops and Products* [online]. 2016, **91**, 340-349 [cit. 2022-05-09]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2016.07.023
- [55] FELDMAN, D., D. BANU, A. NATANSOHN a J. WANG. Structure-properties relations of thermally cured epoxy-lignin polyblends. *Journal of*

*Applied Polymer Science* [online]. **42**(6), 1537-1550 [cit. 2022-05-09]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1991.070420607

- [56] GONG, Weihua, Zhuoya XIANG, Fayin YE a Guohua ZHAO. Composition and structure of an antioxidant acetic acid lignin isolated from shoot shell of bamboo (*Dendrocalamus Latiforus*). *Industrial Crops and Products* [online]. 2016, **91**, 340-349 [cit. 2022-05-11]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2016.07.023
- [57] DONG, Xin, Meidui DONG, Yingjian LU, Alexandra TURLEY, Tony JIN a Changqing WU. Antimicrobial and antioxidant activities of lignin from residue of corn stover to ethanol production. *Industrial Crops and Products* [online]. 2011, **34**(3), 1629-1634 [cit. 2022-05-11]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2011.06.002

## 8 ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

<b>G</b>	- Guaiacyl
<b>S</b>	- Syringyl
<b>H</b>	- <i>p</i> -hydroxyfenyl
<b>DGEBA</b>	- Diglycidylether bisfenolu A
<b>CAE</b>	- Cykloalifatické epoxidové živice
<b>BPA</b>	- Bisfenol A
<b>DETA</b>	- Diethylentriamín
<b>TETA</b>	- Triethylentriamín
<b>MXDA</b>	- Metaxylendiamín
<b>MPA</b>	- Meta-fenyléndiamín
<b>DDM</b>	- 4,4'-diaminodifenylmethan
<b>DDS</b>	- 4,4'-diaminodifenylylsulfón
<b>PA</b>	- Anhydrid kyseliny ftálovej
<b>HPA</b>	- Anhydrid kyseliny hydroftálovej
<b>P-F</b>	- Fenol-formaldehyd
<b>A-F</b>	- Amino-formaldehyd
<b>M-F</b>	- Melamín-formaldehyd
<b>L<sub>1</sub></b>	- Lignín izolovaný zo slamy
<b>L<sub>2</sub></b>	- Lignín izolovaný z cukrovej trstiny
<b>FTIR</b>	- Fourierova transformačná spektroskopia
<b>LBE</b>	- Lignin based epoxy
<b>LBEA</b>	- Kompozit LBE s akrylátom
<b>MSKL</b>	- Methanol soluble Kraft lignin
<b>LDER</b>	- Lignin derived epoxy resin
<b>NMR</b>	- Nukleárna magnetická rezonancia
<b>L-EPO</b>	- Epoxidovaný lignín
<b>LEPO</b>	- Epoxidovaný lignín
<b>DMA</b>	- Dynamicko-mechanická analýza
<b>DSC</b>	- Diferenčná kompenzačná kalorimetria
<b>TGA</b>	- Termogravimetria
<b>OS</b>	- Odmastené hroznové šupky
<b>ES</b>	- Extrakt hroznových šupiek v hexáne
<b>SL</b>	- Soda lignín izolovaný z hroznových šupiek
<b>MK</b>	- Kraft lignín rozpustný v methanole

<b>TBAB</b>	- Bromid tetrabutylamónia
<b>KE<sub>1</sub></b>	- Epoxidovaný Kraft lignín (metóda 1)
<b>KE<sub>2</sub></b>	- Epoxidovaný Kraft lignín (metóda 2)
<b>KE<sub>3</sub></b>	- Epoxidovaný Kraft lignín (metóda 2)
<b>[P<sub>4444</sub>]OH</b>	- Hydroxyd tetrabutylfosfónia
<b>KE<sub>4</sub></b>	- Epoxidovaný Kraft lignín (metóda 3)
<b>SE</b>	- Epoxidovaný soda lignín
<b>THF</b>	- Tetrahydrofurán
<b>KKE</b>	- Kompozit DGEBA a epoxidovaného Kraft ligínu
<b>KSE</b>	- Kompozit DGEBA a epoxidovaného soda lignínu
<b>KS</b>	- Kompozit DGEBA a soda lignínu
<b>RL</b>	- Roztok látok rozpustných v kyseline
<b>HPLC</b>	- Vysokoúčinná kvapalná chromatografia
<b>FID</b>	- Plameňový ionizačný detektor
<b>TDC</b>	- Tepelne vodivostný detektor