

PRIMJENA NANOTEHNOLOGIJE U INDUSTRIJAMA BAZIRANIM NA SEKTORU ŠUMARSTVA*

NANOTECHNOLOGY APPLICATIONS IN THE FOREST-BASED INDUSTRIES*

Ivica GRBAC¹, Renata OJUROVIĆ²

SAŽETAK: Nanotehnologija odnosi se na proučavanje i tehnike obrade materijala dimenzija od 1–100 nanometara, pri čemu su fizikalna, kemijska ili biološka svojstva fundamentalno različita od materije znatnog obujma. Boljim razumijevanjem i kontrolom materije na takovim razinama otvaraju se novi putovi u području razvoja proizvoda. Stalna istraživanja i razvoj u području poboljšanja svojstava proizvoda industrija baziranih na sektoru šumarstva, potrebna su kako bi se zadovoljile buduće potrebe i osigurali proizvodi po prihvatljivim cijenama. Ovaj rad podrobno opisuje jedno područje interesa istraživanja i razvoja nanotehnologije. Istraživanje i razvoj u nanotehnologiji ima veliko značenje za rentabilnu i održivu proizvodnju novih generacija materijala temeljenih na drvu te usmjeravanju društva prema gospodarstvu temeljenom na biomasi. Nanostupanjaska znanost primjenjiva je i u mnogim drugim gospodarskim sektorima te omogućuje razvoj novih tehnologija širokog komercijalnog potencijala, primjerice, materijala s nanostrukturom, nanostupanjaskih proizvodnih procesa i nanoelektronike. Međutim, za potpuno ostvarenje takvih aplikacija potrebite su investicije u znanost i tehniku proizvodnje koje će stvarati nove tehnologije, a industriji omogućiti proizvodnju naprednijih i troškovno konkurentnih proizvoda. Nužna fundamentalna i primijenjena istraživanja i razvoj u području nanotehnologije, drvna, kao i ostale industrije bazirane na sektoru šumarstva, sama u cijelosti ne može preuzeti jer su ona često složena, skupa, dugoročna i riskantna. Potrebna su integrirana partnerstva i angažmani koji uključuje Vladu, sveučilišta i industriju.

Ključne riječi: nanotehnologija, industrije bazirane na sektoru šumarstva, mehanička svojstava drva, nanoindentacija

1. UVOD – Introduction

Riječ **nano**, grčkog porijekla, označava sasvim malu veličinu (**nanos**, **patuljak**), a u tehničkom smislu $\text{nano} = 10^{-9}$. Riječ **tehnologija**, također grčkog porije-

kla, označava znanost o načinima prerade sirovina u gotove proizvode.

Pod pojmom **nanotehnologija** podrazumijeva se istraživanje i razvoj tehnologije na atomskoj, molekularnoj ili makromolekularnoj razini zbog fundamentalnog razumijevanja materijala te zbog kreiranja i korištenja struktura, uređaja i sustava koji imaju nova svojstva i funkcije upravo zbog svoje male veličine. Istraživanje i razvoj nanotehnologije uključuje kontroliranu manipulaciju nanoskopskim strukturama i njihovu integraciju u veće komponente materijala, sustave i arhitekture. Nova, razlikovna svojstva i funkcije primijećuju se na

* Dio članka preveden (engleski); Moon, R. J., R. Frihart, T. Wegner, 2006: "Nanotechnology applications in the Forest Products Industry", Journal "Forest Products", Vol. 56. No. 5, The natural resource for the Forest products industry, Atlanta: 7 pp.

¹ Prof. dr. sc. Ivica Grbac, redoviti profesor na Sveučilištu u Zagrebu, Šumarski fakultet; pomoćnik ministra poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva; ivica.grbac@mps.hr

² Renata Ojurović, dipl. ing. drvne industrije, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva, Uprava za drvenu industriju, Zagreb; renata.ojurovic@mps.hr

kritičnoj skali dužine tipično ispod 100 nanometara te se u nanotehnološke proizvode ubrajaju svi materijali, uređaji i sustavi koji sadrže dijelove manje od 100 i veće od jednog nanometra.

Nanotehnologija predstavlja pravi izazov 21. stoljeća u kojemu interdisciplinarnost i isprepletenost suvremene znanosti i tehnologije dolazi do punog izražaja. Osim ideje stvaranja minijaturnih strojeva koji su u stanju obavljati vrlo složene operacije na atomskoj razini, pod pojmom nanotehnologije podrazumijeva se i minijaturizirana elektronika, tehnologija tankih filmova i kompozitnih materijala. Tehnologija sićušnih čestica je već omogućila velik napredak u proizvodnji materijala. Radi se na sintezi materijala s novim mehaničkim ili električnim svojstvima. Nanostrukturirani materijali ponašaju se bitno različito od današnjih mikrostrukturiranih. Primjerice, mnogo sitnija zrna u strukturi rezultiraju većom gustoćom, nekoliko puta višim vrijednostima mehaničkih svojstava (elastičnost, čvrstoća i tvrdoća), kao i neočekivanim kombinacijama drugih svojstava. Sve se više proizvođača okreće nanotehnologiji i u svoje "konvencionalne" proizvode ugrađuju nanotehnološke materijale, kako bi poboljšali njihove karakteristike. Već danas postoji više od 400 proizvoda na tržištu na kojima je primijenjena nanotehnologija.

Nanotehnologija postala je jedan od "znanstvenih" čimbenika ekonomskog rasta. Bez obzira na to koliko je danas nanotehnologija u svakodnevnoj uporabi, ova će tehnologija u bliskoj budućnosti u potpunosti redefinirati način na koji živimo. Procjenjuje se da bi nanotehnologija do 2015. godine mogla pokrenuti gospodarsku "revoluciju" vrijednu milijarde dolara, doslovno u svim sektorima gospodarstva. Također, smatra se da će nanotehnologija dovesti do novih materijala,

novih uređaja, novih proizvoda i novih industrija, pa prema tomu i do novih radnih mjesta. Kao potvrdu istoga, navodimo podatak da je danas u svijetu zaposleno oko 20.000 ljudi u nanotehnologiji, a predviđa se 2 milijuna zaposlenih u idućih 15 godina (*Izvor: US National Science Foundation, NSF*).

Iako posjeduje jedinstvene estetske kvalitete, najvažnije obilježje drva su njegove mehaničke **osobine** → **svojstva (značajke)**. Te su **osobine** → **svojstva (značajke)** jednako važne za **puno** → **masivno** drvo, kompozitni proizvod, drvenu konstrukciju, kutiju od valovitog kartona ili list papira. Nanotehnologija nudi potencijal za preobrazbu drvne industrije i ostalih industrija baziranih na sektoru šumarstva u gotovo svim područjima, od proizvodnje sirovina do novih pristupa u proizvodnji drvnih konstrukcija i materijala temeljenih na drvu, novih primjena kompozitnih i papirnih proizvoda te novih generacija funkcionalnih lignoceluloza na nanostupanjskoj razini.

Druga potencijalna uporaba nanotehnologije uključuje razvoj "inteligentnih" proizvoda na bazi drva i papira koji sadrže mnoštvo nano-osjetnika za mjerenje sile, opterećenja, razine vlažnosti, temperature, tlaka, kemijskih emisija te napada gljivica koje uzrokuju truljenje drva. Ugrađivanjem funkcionalnosti na površine lignoceluloze na nanostupanjskoj razini mogle bi se otvoriti nove mogućnosti u području farmaceutskih proizvoda, elektronskih naprava iz lignoceluloze i ostalo. Nanotehnologija se može upotrijebiti za poboljšanje prerade materijala temeljenih na drvu u proizvode s poboljšanim svojstvima uklanjanja vode i ponovnog vlaženja; smanjenu uporabu energije u postupku sušenja te označavanje vlakana i čestica za ciljano poboljšanje svojstava u procesu obrade.

2. PROGRAM NANOTEHNOLOŠKIH ISTRAŽIVANJA U INDUSTRIJAMA BAZIRANIM NA SEKTORU ŠUMARSTVA Forest-Based Industries Nanotechnology Research Agenda

Trenutni globalni program nanotehnoloških istraživanja u industrijama baziranim na sektoru šumarstva obuhvaća sljedeća područja tehnoloških potreba: 1) Promicanje koncepta biorafinerije; 2) Pozitivan utjecaj na okoliš; 3) Razvoj sljedeće generacije postupaka ekstrakcije i uporabe vlakana; 4) Stvaranje novih značajnih proizvodnih tehnologija; 5) Promicanje naprednih pro-

izvoda od drva; i 6) Razvoj tehnološki napredne radne snage. Istraživanje i razvoj u domeni fundamentalnih istraživanja¹ koncentriraju se u područja: 1) Analitičke metode u označavanju nanostrukture; 2) Nanostrukture staničnih stijenki; 3) Nanotehnologija u osjetnicima, obradi i nadzoru obrade; 4) Polimerni kompoziti i nano-ojačani materijali; i 5) Samosklapanje i biomimetika².

3. CILJ RADA – Purpose

Preostali dio ovoga rada opisuje fundamentalno istraživanje u kojemu se koristi označavanje mehaničkih svojstava na submikrometarskoj razini (pomoću nano-

indentacije) i modeliranje strukturnih svojstava u istraživanju nanostupanjskih kemijskih i mehaničkih interakcija između temeljnih polimera drva (celuloza,

¹ Fundamentalna istraživanja motivirana su ponajprije porivom znanstvenika da otkrivaju nove spoznaje i zakonitosti te ih objašnjavaju. Za rezultate fundamentalnih istraživanja obično nema izravno zainteresiranih naručitelja, pa ih najčešće financira država.

² Biomimetika ili biomimikrija, tehnološki pristupi koji imitiraju biologiju i biološke sustave kao što su virusi, stanice, biomolekularni motori i slično. Ideja biomimetike je izgradnja nanostrojeva, čiji dizajn je inspiriran prirodnim "strojevima" i strukturama.

hemiceluloza i lignin). Rezultati takovog istraživanja pomoći će u razumijevanju mehaničkih i kemijskih svojstava drva i omogućiti poboljšana mehanička svojstva drva, spojnih mjesta, bubrenja/utezanja i drugih

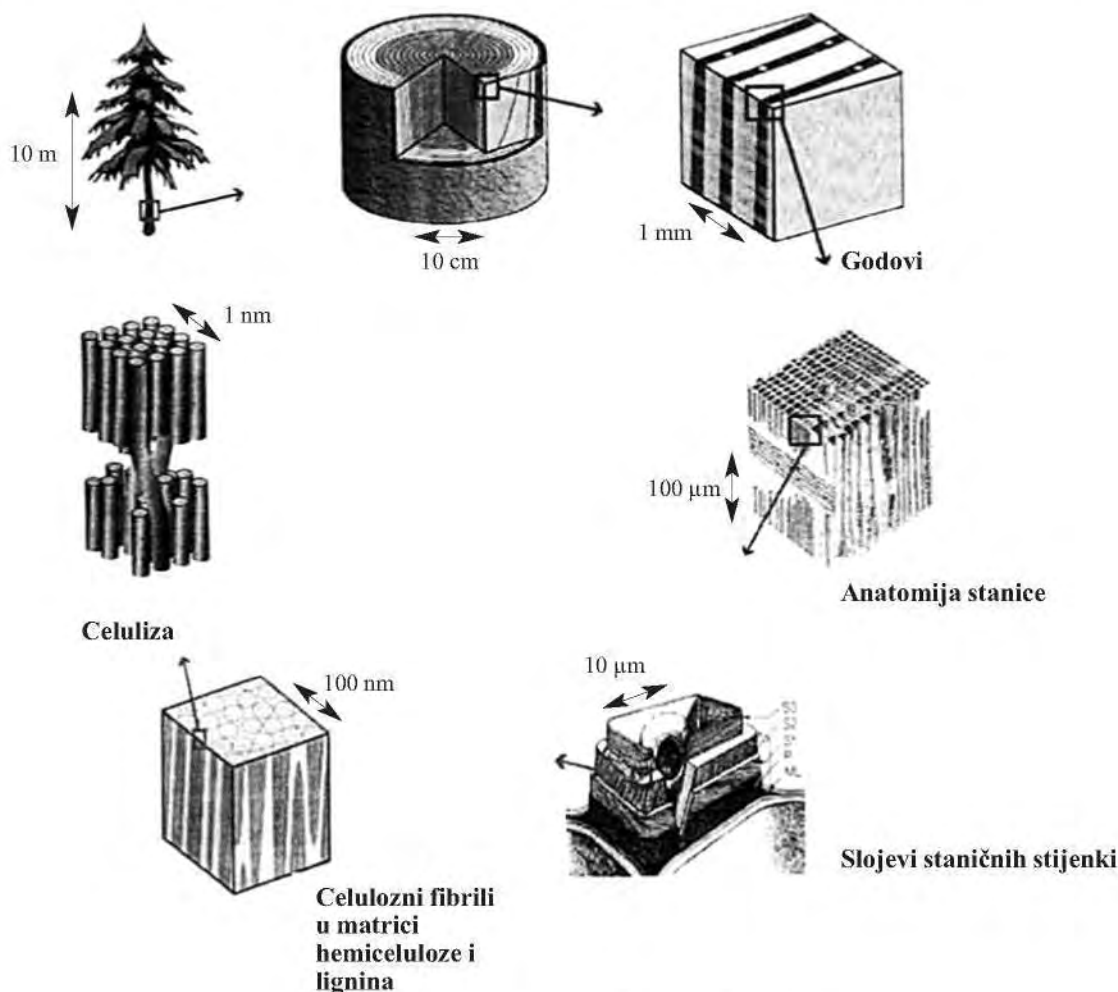
značajki. Uspijemo li razumjeti magiju prirode, možda ćemo biti u stanju koristiti genetske, biološke ili kemijske promjene u dizajnu proizvoda od drva umjesto pučke uporabe onoga što je nam je priroda dala.

4. UPORABA NANOINDENTACIJE U FUNDAMENTALNIM ISTRAŽIVANJIMA DRVA Using Nanoindentation for Basic Wood Research

4.1. Struktura drva – Structure of Wood

Najvažnije obilježje drva su njegova mehanička svojstva, posebice njegova neobična sposobnost visoke mehaničke čvrstoće i visokog omjera čvrstoća/težina→gustoća uz zadržavanje elastičnosti kao

protuteže velikim promjenama veličine zbog bubrenja i utezanja. Te su jedinstvene osobine→svojstva (značajke) drva izravna posljedica njegove hijerarhijske unutarnje strukture (Slika 1).



Slika 1. Hijerarhija unutarnje strukture drva
Figure 1 Hierarchical Wood Structure

Struktura drva proteže se kroz mnoge ljestvice veličine: metar za opis cijelog drva; centimetar za opis struktura u poprečnom presjeku drva (srce→srčika, srž, bijel i kora); milimetar za opis godova (rano i kasno drvo); deseci mikrometara za opis anatomije stanica; mikrometar za opis strukture slojeva unutar staničnih stijenki; deseci nanometara za opis konfiguracije celuloznih fibrila u matrici hemiceluloze i lignina; te

nanometar za opis molekulske strukture celuloze, hemiceluloze i lignina i njihove kemijske interakcije. Ukupna svojstva drva rezultat su interakcija unutar i između svake ljestvice veličine. Prema tomu, za potpuno razumijevanje cjelovite reakcije drva na opterećenje ili određeni okoliš potrebno je razumjeti svojstva i karakteristike iste na svakoj ljestvici veličine.

Iako se drvo već tisućama godina koristi kao konstrukcijski materijal, njegova kemijska složenost i hijerarhijska arhitektura sprječavale su znanstvenike u razumijevanju i kontroli uporabnih svojstva drva. Postignut je značajan napredak u razumijevanju mehaničkih svojstava **punog**→**masivnog** drva, izoliranih vlakana te celuloznih fibrila. Međutim, potrebno je provesti još mnoga istraživanja u području svojstava staničnih stijenki, interakcija među razinama staničnih stijenki te svojstava i interakcija u nanostupanjskim domenama (celuloza, hemiceluloza i lignin).

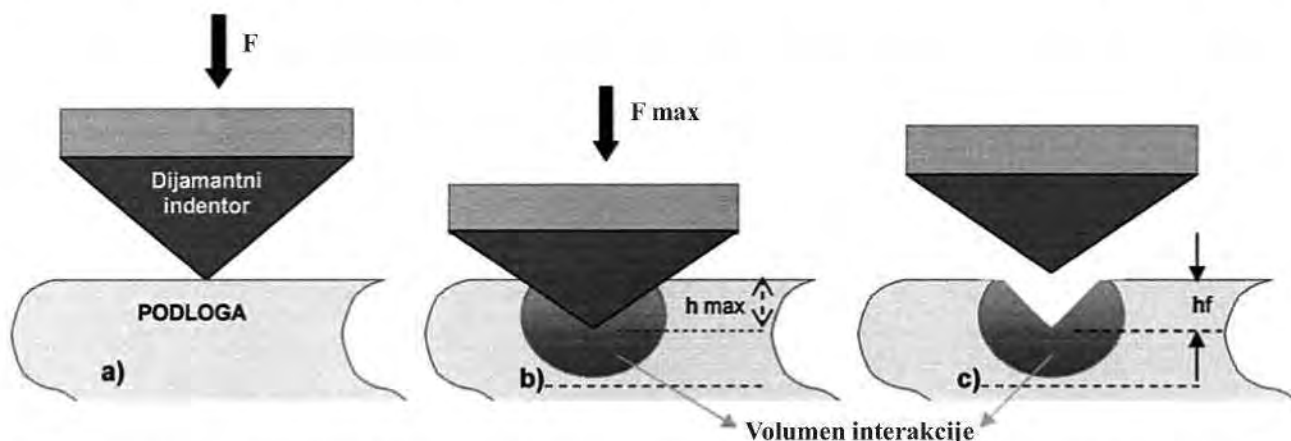
4.2. Tehnike nanoindentacije – Nanoindentation Techniques

Mehanička svojstva materijala uobičajeno se određuju uporabom tehnika indentacije zbog jednostavnosti i brzine izvođenja testova. Osnovna pretpostavka svih testova indentacije je utiskivanje tvrdog materijala određenog oblika (zubac za urezivanje = indentor) u površinu mekšeg materijala (podloge) dovoljnom silom za postizanje deformacije istoga (Slika 2). Svojstva koja se mjere indentacijom opisuju deformaciju volumena materijala ispod indentora (volumen interakcije). Deformacija se može izraziti u nekoliko načina: elastičnost, visoka elastičnost, plastičnost, puzanje i lom. Ti načini deformacije opisani su sljedećim svojstvima: modul elastičnosti, modul relaksacije, tvrdoća, brzina puzanja i čvrstoća loma. Određivanje tih svojstava omogućuje postupak opisa reakcije materijala na uvjete opterećenja, što pomaže u predviđanju uporabnih svojstava materijala.

Elastična deformacija je privremena deformacija do koje se dolazi trenutno nakon primjene ili oslobađanja

Tehnološki napredak u području instrumentacije pomaže nam popuniti nepoznanice. Mikroskop atomske sile (AFM)³ naširoko se koristi u istraživanju topografije površine i nekih svojstava površine (npr. kemija i reaktivnost). Međutim, samo nam postupak nanoindentacije omogućuje mjerenje mehaničkih svojstava. U sljedećim sekcijama opisane su tehnike nanoindentacije, kako se mogu primijeniti na drvo i što od njih možemo naučiti.

opterećenja, a opisuje se modulom elastičnosti. Visoko-elastična deformacija je privremena deformacija ovisna o vremenu, a opisuje se modulom relaksacije. Plastična deformacija je trajna deformacija, gdje tvrdoća opisuje otpornost materijala na trajnu deformaciju. Puzanje je trajna deformacija ovisna o vremenu, a opisuje se brzinom puzanja. Do loma dolazi kada se materijal više ne može deformirati niti jednim drugim mehanizmom te se lomi iznutra kako bi oslobodio primijenjeno opterećenje. Čvrstoća loma opisuje kritično stanje u kojem nastaje lom. U primjeru indentacije prikazane na Slici 2b, podloga ima dovoljnu deformabilnost za prilagodbu obliku indentora (tj. bez loma), a ukupna deformacija istiskivanja ima obilježja i elastične i plastične deformacije. Nakon uklanjanja opterećenja (Slika 2c) elastična deformacija se vraća u prijašnje stanje, a trajna deformacija ostaje. Ako je materijal visoko elastičan, tada će se konačna deformacija istis-



Slika 2. Slijed postupka indentacije: a) indentor dolazi u kontakt s površinom uzorka; b) urezuje se u površinu uzorka; i c) povlači se s površine, ostavljajući trajni urez.

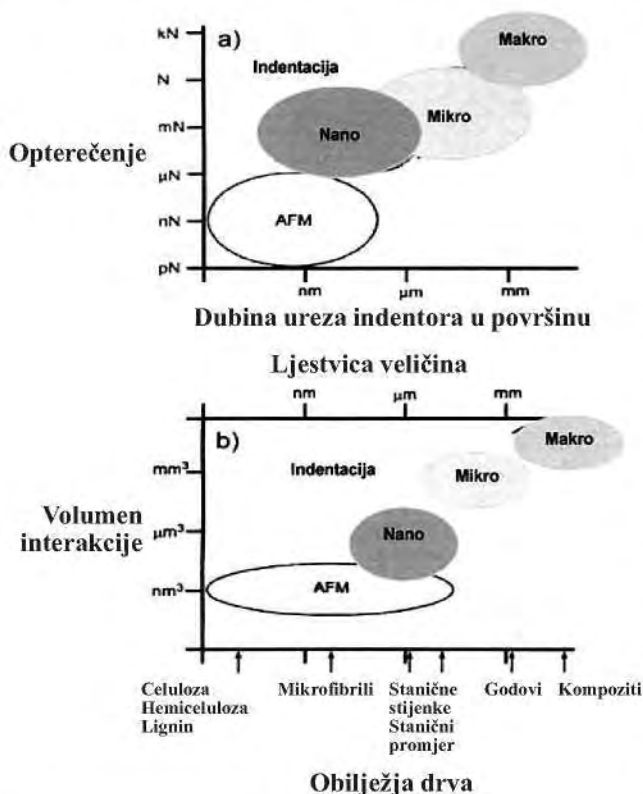
Figure 2 The sequence of indentation: a) indenter tip makes contact with sample surface; b) is pressed into the sample surface and c) is retracted from the surface, leaving a permanent indent

³ Mikroskop atomske sile (AFM), naprava namijenjena promatranju površina, ne nužno vodljivih. Ovo je glavna prednost AFM-a prema skenirajućem tunelirajućem mikroskopu koji se može primijeniti za promatranje isključivo vodljivih materijala i njihovih površina.

kivanja (hf) nastaviti smanjivati još neko vrijeme nakon uklanjanja opterećenja. Ako je materijal podložan puzanju, tada će hf ovisiti o primijenjenom profilu opterećenje/vrijeme, poput brzine opterećenja i segmentima zadržavanja.

Evolucija tehnike indentacije razvijala se u smjeru smanjivanja veličine volumena interakcije, čime je omogućeno mjerenje mehaničkih svojstava malih dijelova. Međutim, smanjivanjem opterećenja indentacije odgovarajuća smanjenja dubine prodiranja indentora i volumena interakcije značit će da izmjerenim mehaničkim svojstvima sve više dominira materijal na samoj površini.

Slika 3 shematski prikazuje približan raspon primijenjene sile, površinu otiska (urez) koju je ostavio indentor, volumen interakcije i veličinu dijela koji se mogu izmjeriti makroindentacijom (*Tehnike Brinell i Rockwell*), mikroindentacijom (*Tehnike Vickers i Knoop*), nanoindentacijom i AFM mikroskopom. Obično se AFM mikroskopija ne koristi kao tehnika indentacije, međutim, AFM mikroskop može se koristiti kao nanoindentor za ispitivanje mehaničkih svojstava materijala u prvih nekoliko nanometara od površine. Ali zbog teškoća u preciznom kalibriranju opterećenja, pomaka i oblika indentora kod AFM mikroskopa primjena ovih instrumenata za precizna mjerenja nalik nanoindentaciji i dalje je visoko specijalizirana tehnika. Češće se AFM mikroskop



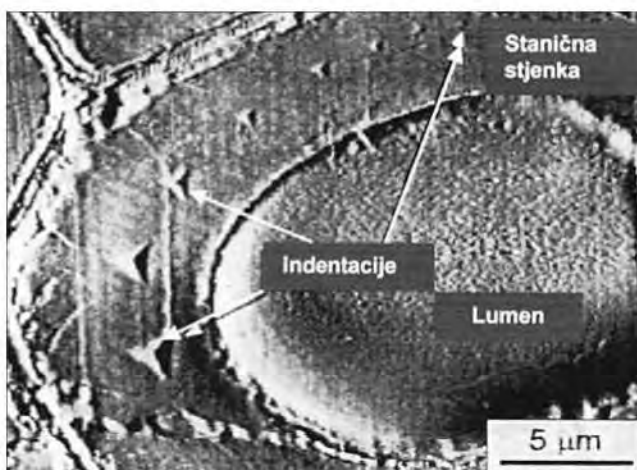
Slika 3. Shematski prikaz približnih raspona a) primijenjenog opterećenja u odnosu na površinu otiska indentora; te b) interakcija volumena u odnosu na veličine mjernog objekta (kao i veličine mjerenog obilježja drva) kod makroindentacije, mikroindentacije, nanoindentacije i mikroskopske atomske sile (AFM).

Figure 3 Schematic representation of the approximate ranges of a) applied load versus measurable feature sizes (and wood feature size) for macroindentation, microindentation, nanoindentation and AFM

koristi paralelno s tehnikama nanoindentacije te priskrbuje informacije o površinskoj topografiji i kemijske informacije, a uključuje se u Slici 3 kao referenca.

Makroindentacija koristi se indentorom relativno velikog promjera (10-milimetarska kugla kod testiranja po Brinellu), visokim opterećenjima i dubokom indentacijom pa se mehanička svojstva mjere na temelju većeg volumena interakcije, obično u širokom rasponu staničnih struktura, pri čemu će vrijednosti tvrdoće biti otprilike razmjerna gustoći drva. Ova tehnika mjerenja mehaničkih svojstava može se izravno primijeniti na ponašanje drvenog poda na udarac (poput padajućeg predmeta) ili ogrebotine (poput stolice koja se kliže). Slično tomu, mikroindentacija koristi indentor manjeg promjera s nižim opterećenjem pa je i odgovarajući volumen interakcije manji. Ova vrsta mjerenja mehaničkih svojstava može se izravno primijeniti na oštre abrazivne čestice (poput pijeska, zemlje i stakla) koje udaraju na ili grebu površinu drva.

Kod nanoindentacije mnogo manja primijenjena opterećenja dovesti će do osjetno manjeg volumena interakcije te se mogu mjeriti mehanička svojstva osjetno manjih predmeta. Međutim, za razliku od makro i mikroindentacije, dobiveni rezultati teže se dovode u vezu s fizikalnim svojstvima **punog** → **masivnog** drva. Volumen interakcije u tom je slučaju dovoljno malen da na izmjerena mehanička svojstva ne utječu hijerarhijske strukture drva višeg reda veličine (strukture stanične stijenke, godova i ostalo). Ali na njih i dalje utječu ultrastrukture (strukture matrice fibrila) i interakcija polimerne komponente drva. Nanoindentacijom se mogu izmjeriti mehanička svojstva unutar stanične stijenke,



Slika 4. Snimak AFM-om pokazuje seriju od osam indentacija unutar podsloja S2 stanične stijenke. Strelice pokazuju prvu i posljednju indentaciju u seriji, a smanjena veličina indentacije posljedica je manjeg maksimalnog opterećenja kod svake sljedeće indentacije.

Figure 4 AFM's image showing a series of eight indents within the S2 layer of a cell wall. The arrows point to the first and last indents in the series, where the decreasing indent size resulted from the lower maximum applied load for each indent

posebice S2 (srednji podsloj sekundarnog sloja) i **intercelularnog sloja**→**središnje lamele**, što omogućuje izravni proučavanje interakcije između polimernih komponenti drva uz smanjenje utjecaja hijerarhijske strukture drva (Slika 4).

Nanoindentacija, koja se također naziva i indentacija s očitavanjem dubine, koristi osjetnike visoke razlučivosti i aktivatore za neprestano praćenje i nadzor primijenjenog opterećenja te pomaka tijekom utiskivanja i izvlačenja indentora iz materijala.

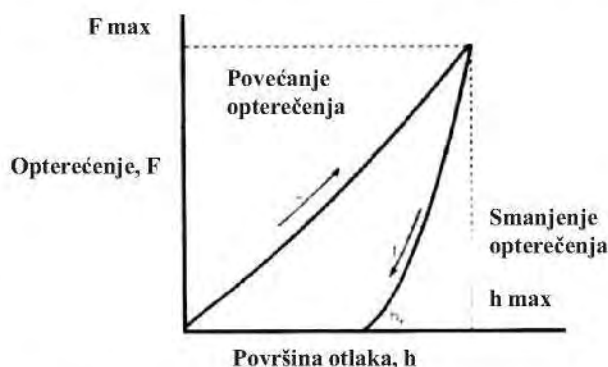
Dijamant je materijal koji se najčešće koristi za izradu indentora zbog visoke čvrstoće i modula elastičnosti, što smanjuje doprinos istoga za urezivanje izmjerenoj deformaciji pomaka. Oblik indentora može biti različit, ali se obično koristi trostrani piramidni zubac (poput Berkovich indentora) stvarnog polumjera vrška od 10–100 nm. Tijekom postupka indentacije, primijenjeno opterećenje (F) i **površina**→**utisnuće, dubina, prodor** indentora (h) istovremeno se bilježe (Slika 5) te se iz podataka sila/pomak mogu izračunati modul elastičnosti, modul relaksacije, tvrdoća i puzanje.

Nanoindentacija se naširoko koristi za mjerenje svojstava tvrdih materijala, poput metala i keramike te za tanke keramičke premaze za zaštitu od habanja na **duktilnim**→**rastezljivim** metalima.

4.3. Istraživanje bioloških svojstava – Biological- Based Research

Drvo ima sofisticiranu hijerarhijsku arhitekturu, a nanoindentacija omogućava postupak za ispitivanje mehaničkih svojstava na razini stanične stijenke te razini ispod nje. Stanične stijenke drva izgrađene su od nekoliko slojeva i **intercelularnog sloja**→**središnje lamele**, a svaki od njih ima različite omjere volumnih udjela celuloze, hemiceluloze, lignina te kut fibrila celuloze. Zbog tih promjena u sastavu i unutarnjoj strukturi mehanička svojstva svakog sloja također će biti različita, a nanoindentacija omogućava izravno mjerenje razlika u mehaničkim svojstvima. Korištenjem nanoindentacije za istraživanje mehaničkih svojstava drva počelo je krajem 90-tih godina prošlog stoljeća, ali je količina objavljenih stručnih članaka o ovoj temi ograničena. Prve studije o nanoindentaciji ispitivale su utjecaj nekoliko bioloških obilježja na tvrdoću i modul elastičnosti, posebice kod slojeva staničnih stijenki, usmjerenja unutar stanične stijenke, razna drvenasta tkiva te stupanj lignifikacije. Do tada su mehanička svojstva mjerena samo iz poprečnih presjeka staničnih stijenki drva.

Ispitivanja svojstava pojedinačnog sloja stanične stijenke usredotočila su se na podsloj S2 i na **intercelu-**



Slika 5. Shematski prikaz zabilježene krivulje sila/pomak dobivene nanoindentacijom.

Figure 5 Schematic showing the recorded load-displacement curve of nanoindentation

Nanoindentacija također se koristi kod drva i polimera, međutim, posebno se u obzir moraju uzeti svojstva visoke elastičnosti i puzanja koja nisu nužno predviđena u standardnim postupcima korištenim za tumačenje podataka sila/pomak. Osim toga, nužna je posebna pozornost radi minimiziranja oštećenja površine do kojih može doći tijekom pripreme uzorka, zato što će takvo oštećenje izmijeniti reakciju površine na postupak indentacije.

larni sloj→**središnju lamelu**. Podsloj S2 je bogat celulozom i posjeduje ultrastrukturu koja odražava jednosmjerni vlaknom ojačani matricni kompozitni materijal u kojemu su fibrili celuloze faza za očvršćivanje (smjer okomit na poprečni presjek), a matricu čine hemiceluloza i lignin. Nasuprot toga, **intercelularni sloj**→**središnja lamela** je bogat ligninom s minimalnim udjelom celuloze.

Provedena nanoindentacija (Wimmer i suradnici 1997) na kasnom drvu crvene smreke (*Picea rubens* Sarg.) otkrila je kako je prosječna vrijednost modula elastičnosti podsloja S2 gotovo dvostruko veća od onoga kod **intercelularnog sloja**→**središnje lamele**, a prosječna tvrdoća podsloja S2 oko 10 % veća od one kod **intercelularnog sloja**→**središnje lamele**. Ti su rezultati pokazali kako je nanoindentacija dovoljno osjetljiva za mjerenje razlika između mehaničkih svojstava različitih slojeva stanične stijenke. Također je istaknuto kako razlike u sastavu i ultrastrukturi unutar stanične stijenke mogu utjecati na mehanička svojstva. Eksperimentalni podaci potom se mogu koristiti kao ulazni parametri kod modeliranja mehaničkih svojstava stanične stijenke i cijelih stanica drva.

Nanoindentacija također se koristi za ispitivanje utjecaja različitih lokacija unutar stanične stijenke na mehanička svojstva. Izvori anizotropije⁴ stanične stijenke mogu biti posljedica promjena kuta fibrila celuloze,

⁴ Anizotropija (grč.), osobine→svojstva (značajke) nekih tijela da u raznim smjerovima imaju različita fizikalna svojstva, npr. elastičnost, indeks loma svjetlosti, magnetizacija, toplinska vodljivost i dr. Anizotropna tijela su obično kristali, drvo i neke vlaknaste tvari.

omjera debljine stanične stijenke te šupljina ili drugih struktura u staničnoj stijenci. Ti rezultati mogu naznačiti doprinos anizotropije svojstava stanične stijenke na izmjerenu anizotropiju **punog**→**masivnog** drva.

Primjerice, Wimmer i suradnici ispitivali su utjecaj **tangentno**→**tangencijalno** i radijalno usmjerenih staničnih stijenci (poprečni presjek) na mehanička svojstva podsloja S2. Otkrili su kako su čvrstoća i modul elastičnosti slični na te dvije lokacije, što upućuje na minimalan doprinos anizotropiji **punog**→**masivnog** drva.

Nanoindentacija se koristi i za ispitivanje svojstava podsloja S2 različitih drvenastih tkiva. Godovi su jedno od dramatičnijih obilježja drva koji se u drvu vide makroskopski. Razlike u svojstvima ranog i kasnog drva opsežno su istraživani na razini **punog**→**masivnog** drva ili makroskopskoj razini, gdje se povećanje mehaničkih svojstava kasnog drva objašnjava pomoću veće gustoće ili većom masom stanične stijenke po jedinici volumena. Uporabom nanoindentacije na smreki, Wimmer i suradnici otkrili su kako je prosječni modul elastičnosti kasnog oko 55 % veći od ranog drva, a prosječna tvrdoća kasnog oko 30 % veća od ranog drva. Izmjerene razlike mehaničkih svojstava upućuju na razliku u sastavu, ultrastrukтури ili na interakciju između celuloze-he-

miceluloze-lignina u ranom, odnosno kasnom drvu. Bez obzira na specifične mehanizme, ovaj rezultat upućuje kako promjene svojstava u nanostupanjskim domenama unutar tkiva stanične stijenke kod ranog i kasnog drva mogu doprinijeti promjeni mehaničkih svojstava **punog**→**masivnog** drva.

Kod razvoja stanica drva isprva nastaje porozna struktura celuloza-hemiceluloza, nakon čega unutar te strukture slijedi lignifikacija. Ako se pretpostavi kako je kod odraslih stanica lignifikacija dovršena, a kod nedozrelih stanica lignifikacija još nije dovršena, tada se usporedbom ta dva slučaja može procijeniti utjecaj volumnog udjela lignina na mehanička svojstva. Provedena je nanoindentacija (Gindl i suradnici 2002) na podsloju S2 poprečnih presjeka stanica drva norveške smreke (*Picea abies* (L.) Karst.) u kojima je sadržaj lignina odraslih stanica drva dvaput veći od onog u nedozrelim stanicama. Studija je otkrila kako je modul elastičnosti razvijene stanice drva 22 % viši, a tvrdoća 26 % viša od onih kod nedozrele stanice drva. Ta studija pokazala je kako stupanj lignifikacije mijenja mehanička svojstva staničnih stijenci. Osim toga, ista je pokazala kako nanoindentacija može pomoći u procjeni biološkog razvoja drvenastog tkiva.

4.4. Razvoj primjenjiv na proizvode – Products-Based Research

Mnogi programi nanotehnologije usredotočeni su na fundamentalna istraživanja koja su nekoliko razina udaljeni od razvoja proizvoda. Međutim, postoje nedvojbene mogućnosti kako nanotehnologija može značajno utjecati na poboljšanje uporabnih svojstava proizvoda ili na promjenu smjera razvoja proizvoda. U nastavku su razmotrena dva slučaja: povećanje mehaničkih svojstava i spajanje lijepljenjem.

Izrada podova zahtijeva površine otporne na habanje i udarce. Općenito, otpornost na habanje neke površine povećava se s povećanjem čvrstoće i modula elastičnosti. Sljedeći postupci mogu povećati otpornost na habanje promjenom svojstava drva radi poboljšanja mehaničkih svojstava: ugušćivanje drva, kemijska pro-

mjena drva te impregnacija drva pomoću smola. U slučaju impregnacije, povećanje mehaničkih svojstava može biti posljedica ispunjavanja mikroskopskih staničnih šupljina, difuzije u stanične stijenke ili kombinacije tih dvaju postupaka.

Za drugi slučaj postoje analitičke tehnike za mjerenje difuzije polimernih komponenti u stanične stijenke. Međutim, samo nanoindentacija može osigurati jasan postupak procjene jesu li navedene polimerne komponente promijenile svojstva stanične stijenke. Razumijevanjem načina promjene mehaničkih svojstava, daljnji razvoj postupka promjene može se prilagoditi posebnim zahtjevima mehanizma otvrdnjavanja.

4.4.1. Primjer nanoindentacije – The Example of Nanoindentation

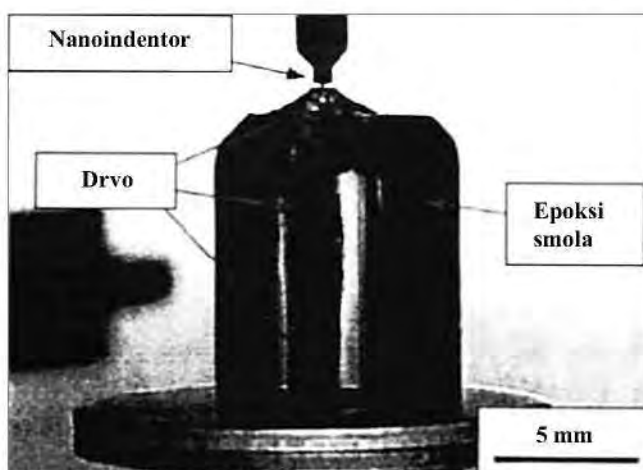
U nastavku je opisan primjer postupka za spojeve zasnovane na melaminu, koji se koriste za promjenu drva radi povećanja mehaničkih svojstava te za poboljšanje površinske adhezije. Pokazalo se (Miryet i suradnici 1995) kako europska bukva modificirana melaminom ima tvrdoću po Brinellu dva do tri puta veću od one kod drva koje nije obrađeno. Međutim, zbog velikog volumena interakcije kod tehnike indentacije po

Brinellu, nemoguće je odrediti jesu li promjene svojstava posljedica ispunjenih staničnih šupljina drva ili promjena mehaničkih svojstava u staničnim stijenkama. Analitičke tehnike poput spektroskopije⁵ gubitka energije elektrona, UV-mikroskopije i infracrvene spektroskopije, potvrdile su kako melamin može difundirati u sve slojeve stanične stijenke, međutim, nije postojala eksperimentalna potvrda kako se time mijenjaju svojstva stanične stijenke. Nanoindentacija je pokazala (Gindl i suradnici 2002) kako stanične stijenke izmijenjene melaminom imaju povećanje modula elastičnosti od 33 % te povećanje tvrdoće od 115 %. Nedvojbeno

⁵ Spektroskopija je analiza linija spektra svjetla emitiranog od pobuđenog atoma, kada njegov elektron prelazi kroz orbitalu. Iz ovih se linija može izračunati energija i udaljenost između elektronskih orbitala.

je pokazala kako se melaminskom obradom drva poboljšavaju mehanička svojstva staničnih stijenki. Na temelju tog saznanja, daljnji razvoj navedenog postupka obrade vjerojatno će se usredotočiti na poboljšavanje svojstava staničnih stijenki.

Ljepila se u drvnj industriji naširoko koriste za spajanje različitih površina u proizvodima poput lamelnog drva, furnira, panel ploča, konstrukcijskih kompozita, OSB ploča i iverice. Korišteno ljepilo mora imati sposobnost raspršiti i prenijeti opterećenje po cijeloj granici spoja, što ovisi o elastičnosti ljepila te prodiranju ljepila u podpovršinu drva. Razumijevanjem konkretnog mehanizma nastanka veze i mehanizma rasprši-



Slika 6. Vršak nanoindentora dolazi u kontakt s drvenim uzorkom veličine šibice, koji je zaliven u epoksi smolu. Izloženo drvo na vrhu obloge od smole mikroatomski je odrezano, čime se dobiva glatka površina za nanoindentaciju.

Figure 6 Nanoindenter tip makes contact with a matchstick-sized wood sample encased in epoxy mount top surface has been microtomed, providing a smooth surface for nanoindentation

ZAKLJUČAK – Conclusion

Postupak nanoindentacije drva zapravo je tek u začetku. Objavljeno je tek nekoliko stručnih radova, iako i oni već upućuju na potencijalna područja uporabe nanoindentacije u istraživanju i razvoju proizvoda industrija baziranih na sektoru šumarstva. Nanoindentacijom se mogu istraživati interakcije između celuloze-hemiceluloze-lignina što omogućuje novu perspektivu u ocjeni ponašanja određenog biološkog obilježja na određeni okoliš, a može se i steći uvid u načine zaštite imovine od propadanja. Osim toga, nanoindentacija može biti korisna za mjerenje promjena mehaničkih svojstava u fazi početnog propadanja (gljivični mehanizmi raspadanja lignoceluloze) što može dovesti do boljeg razumijevanja mehanizama drva te razvoja boljih sustava zaštite. Interakcije ultravioletne radijacije i kratkovalnih zraka vidljive svjetlosti mogu uzrokovati fotodegradaciju lignoceluloznih materijala, a razumi-

jevanja opterećenja i prijenosa po granici spoja budući razvoj proizvoda može se prilagoditi određenom mehanizmu i time postići trajniji spoj. Primjer takvog istraživanja je rad autora Gindla i suradnika (2004) u kojemu je nanoindentacija korištena za proučavanje mehaničkih svojstava u području granice spoja.

Uporabom UV-mikroskopije pokazano je kako se fenol-formaldehidna smola (PF) raspršila u stanične stijenske, a polimer metilen difenil-diizocijanatna smola (pMDI) nije. Sukladno tomu, nanoindentacijom je otkriveno kako stanične stijenske impregnirane PF smolom imaju veću tvrdoću i modul elastičnosti od onih bez PF smole, a stanične stijenske u slučajevima obrade pMDI smolom nisu se značajno promijenile. Kod granice spoja u slučajevima obrade PF smolom utvrđeno je kako tvrdoća stanične stijenske i modul elastičnosti opadaju kao funkcija udaljenosti od granice spoja, sve do oko 100 μm , kada svojstva stanične stijenske postaju slična svojstvima nemodificiranih staničnih stijenki. Budući da pMDI nije penetrirao niti promijenio svojstva stanične stijenske, mehanička svojstva ostaju konstantna kao funkcija udaljenosti od granice spoja. Kod tih vrsta ljepila, tipična debljina granice spoja iznosi <100 μm , a područje na koje djeluje difuzija PF smole je razmjerno veliko i značajno će utjecati na ponašanje pod opterećenjem granice spoja. Za očekivati je kako će mehaničko ponašanje granica spoja dobivenih pomoću pMDI i PF biti jako različito, međutim, doprinos istog konačnim svojstvima loma granice spoja još uvijek nije izvjestan. Studija je pokazala kako se nanoindentacija može koristiti za procjenu svojstava u području spoja, a budući razvoj proizvoda može se usredotočiti na mehanička svojstva u blizini granice spoja radi maksimiziranja trajnosti istoga.

jevanje takve mehaničke razgradnje na nanostupanjskoj razini može omogućiti uvid ili novi pristup u razvoju površina otpornih na svjetlo. Razumijevanjem načina kako kemijske reakcije tijekom promjene drva mijenjaju mehaničke interakcije celuloze, hemiceluloze i lignina, mogao bi se steći uvid u postupke razvoja novih postupaka kemijske obrade.

Postupak nanoindentacije drva zahtijevat će poboljšanja u području tehnika nanoindentacije, analize podataka i pripreve uzoraka. Poboljšanje dizajna indentora i tehnika primjene opterećenja zajedno s poboljšanim tumačenjem krivulje sila/pomak (Slika 5) omogućiti će povećanu preciznost 1) deformacije ovisne o vremenu; 2) mjerenja svojstava loma; i 3) utjecaje anizotropne ultrastrukture u volumenu interakcije na izmjerena svojstva. Jednako važna bit će nužna poboljšanja u postupku pripreve ultra-glatkih površina potrebitih za nanoinden-

taciju. Tehnike pripreme površine na površinu mogu djelovati čitavim nizom mehanizama oštećivanja: mehaničko, toplinsko, kemijsko ili njihovom kombinacijom. Ponašanje oštećene površine na nanoindentaciju bit će različito od neoštećene površine.

Naša sposobnost razumijevanja određene pojave usko je povezana s našim tehnikama vrednovanja. Nanoindentacija omogućava mjerenje mehaničkih svojstava na submikronskoj razini, što se ne može postići drugim analitičkim tehnikama. Zbog toga uporaba nanoindentacije za proizvode industrija baziranih na sektoru

šumarstva ima ogroman potencijal. Kada se koristi paralelno s drugim analitičkim tehnikama, nanoindentacija će omogućiti potpunije razumijevanje određene pojave i tako otvoriti nove puteve istraživanja i razvoja u optimizaciji određenog svojstva. Navedeni primjeri stalnog istraživanja u području nanoindentacije tek su mali dio ukupne slike istraživanja i razvoja u području nanotehnologije. Partnerstvo između industrije, sveučilišta i Vlade mogu pokretati daljnja istraživanja, a nove su primjene na vidiku.

LITERATURA – References

- Gindl, W., H. S. Gupta, 2002: “Cell-wall hardness and Young’s modulus of melamine-modified spruce wood by nano-indentation”, *Composites Part A* 33(8): 1141–1145.
- Gindl, W., H. S. Gupta, C. Grünwald, 2002: “Lignification of spruce tracheid secondary cell walls related to longitudinal hardness and modulus of elasticity using nanoindentation” *Can. J. Bot* 80(10): 1029–1033.
- Gindl, W., T. Schöberl, 2004: “The significance of the elastic modulus of wood, cell walls obtained from nanoindentation measurements”, *Composites Part A* 35(12): 1345–1349.
- Gindl, W., T. Schöberl, G. Jeronimidis, 2004: “The interphase in phenol-formaldehyde and polymeric methylene diphenyldi-isocyanate glue lines in wood”, *Inter. J. Adhesion and Adhesives* 24(4): 279–286.
- Grbac, I., 2005: “The Development of Wood Industry in Croatia”, Conference on “The future of the furniture industry in an enlarged Europe”, Brussels: 1–7.
- Grbac, I., 2006: “Sustainable Development of Industrial Wood Processing of the Republic of Croatia”, “Forestry and Industrial Wood Processing-The Republic of Croatia in the 21 Century”, Inno-va Wood General Assembly, Roma: 1–4.
- Grbac, I., 2006: “Development Scenario for Forest Products Industries”, International Conference on Nanotechnology, Atlanta: 1–2.
- Grbac, I., R. Ojurović, 2006: *Budućnost drvne industrije u proširenoj Europi*, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva, Zagreb: 270 pp.
- Miroy, F., P. Eymard, A. Pizzi, 1995: “Wood hardening by methoxymethyl melamine”, *Holz als Roh-Werkstoff* 53(4): 276 pp.
- Moon, R. J., R. Frihart, T. Wegner, 2006: “Nanotechnology applications in the FPI”, *Journal “Forest Products”*, Vol.56. No.5, The natural resource for the Forest products industry, Atlanta: 7 pp.
- Wimmer, R., B. N. Lucas, 1997: “Comparing mechanical properties of secondary wall and cell corner middle lamella in spruce wood”, *IAWA J.* 18(1): 77–88.
- Wimmer, R., T. Y. Tsui, W. C. Oliver, 1997: “Longitudinal hardness and Young’s modulus of spruce tracheids secondary walls using nanoindentation technique”, *Wood Sci. Tech.* 31(2): 131–141.
- *** Technology Platform initiative by the European Forest-based Sector-Vision 2030, (2005) www.forestplatform.org.
- *** NSET, National Science, Engineering and Technology, a subcommittee of the National Science and Technology Council, 2000.

SUMMARY: Nanotechnology is the study and engineering of matter at the dimensions of 1 to 100 nanometers, where the physical chemical, or biological properties are fundamentally different from those of the bulk material. By expanding our understanding and control of matter at such levels, new avenues in product development can be opened. Continued R&D on forest products is essential for product property improvement that will meet future needs and provide products at reasonable costs. Nanotechnology R&D is criti-

cally important to the economical and sustainable production of new generations of forest-based materials and to help move society toward a biomass-based economy. Nanoscale-based science has applications across nearly all economic sectors and allows the development of new technologies with broad commercial potential, such as nanostructured materials, nanoscale-based manufacturing processes, and nanoelectronics. However, to fully achieve these potential applications, investments must be in the science and engineering that will enable creation of new technologies and enable industry to produce more advanced and cost-competitive products.

Key words: nanotechnology, forest-based industries, mechanical properties of wood, nanoindentation