

Transparentni drveni biokompoziti na bazi biopolimera

Kelava, Mislav Petar

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:237:771155>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-01**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Civil Engineering,
University of Zagreb](#)





GRAĐEVINSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

Mislav Petar Kelava

**TRANSPARENTNI DRVENI
BIOKOMPOZITI NA BAZI
BIOPOLIMERA**

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2023.



GRAĐEVINSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

Mislav Petar Kelava

Mentorica: izv. prof. dr. sc. Marijana Serdar

**TRANSPARENTNI DRVENI
BIOKOMPOZITI NA BAZI
BIOPOLIMERA**

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2023.

Transparentni drveni biokompoziti na bazi biopolimera

Sažetak:

Transparentni drveni biokompoziti na bazi biopolimera predstavljaju novu grupu održivih materijala koji spajaju drvo s bio-baziranim polimerima sa svrhom dobivanja funkcionalnih i poboljšanih optičkih te mehaničkih svojstava. U ovom radu istraženi su proces proizvodnje, svojstva (mehanička i optička) i potencijalne primjene ovih biokompozita s naglaskom na održivost. Unatoč izazovima ovi materijali obećavajući su za ekološki osvještano građenje i dizajn. Rad ističe njihov potencijal za velik utjecaj na industrije te promicanje i pokretanje zelenije budućnosti.

Ključne riječi:

transparentno drvo, biokompoziti, održivost, proizvodnja, svojstva, primjene, izazovi

Fully Bio-based transparent wood biocomposites

Abstract:

Bio-based transparent wood biocomposites are a sustainable innovation that merges wood with bio-based polymers for enhanced optical and mechanical properties. The manufacturing process, properties (both mechanical and optical), and potential applications of these biocomposites are examined, with a focus on sustainability. Despite challenges, these materials hold great promise for environmentally friendly and conscious construction and design. The paper underlines their potential to transform industries and kick-start a greener future.

Keywords:

transparent wood, biocomposites, sustainability, manufacturing, properties, applications, challenges

Contents

1. UVOD	1
1.1. IZAZOVI I CILJEVI ODRŽIVOG RAZVOJA	1
1.2. DRVO KAO ODRŽIV MATERIJAL	1
1.3. BIO-BAZIRANI POLIMERI	2
1.4. OPTIČKA I MEHANIČKA SVOJSTVA TRANSPARENTNIH DRVENIH BOKOMPOZITA	3
2. STRUKTURA DRVETA	3
2.1. DELIGNIFIKACIJA DRVETA	6
2.2. FUNKCIONALIZACIJA STANIČNE STIJENKE	7
3. TRANSPARENTNI DRVENI BOKOMPOZITI	9
4. BIOPOLIMERI ZA PRIPREMU TRANSPARENTNIH DRVENIH BOKOMPOZITA .	12
4.1. LIMONIN AKRILAT (LIMA)	14
5. PROIZVODNJA TRANSPARENTNIH DRVENIH BOKOMPOZITA NA BAZI BIOPOLIMERA	16
6. OPTIČKA SVOJSTVA TRANSPARENTNIH DRVENIH BOKOMPOZITA NA BAZI PLIMA-A	18
7. MEHANIČKA SVOJSTA TRANSPARENTNIH DRVENIH BOKOMPOZITA NA BAZI PLIMA-A	21
8. ZAKLJUČAK	22
9. LITERATURA	23

1. Uvod

21. stoljeće obilježeno je hitnom globalnom potrebom za održivim praksama razvoja koje mogu ublažiti nepovoljne učinke degradacije okoliša i klimatskih promjena. Ključni aspekt ovog nastojanja leže u razvoju znanosti o materijalima kako bi se stvorila inovativna rješenja koja su ekološki odgovorna i energetski učinkovita. U tom kontekstu, pojava transparentnih biokompozita od drva predstavlja značajan korak prema suočavanju s izazovima manjka resursa, emisijama ugljika i održivim arhitektonskim i funkcionalnim materijalima.

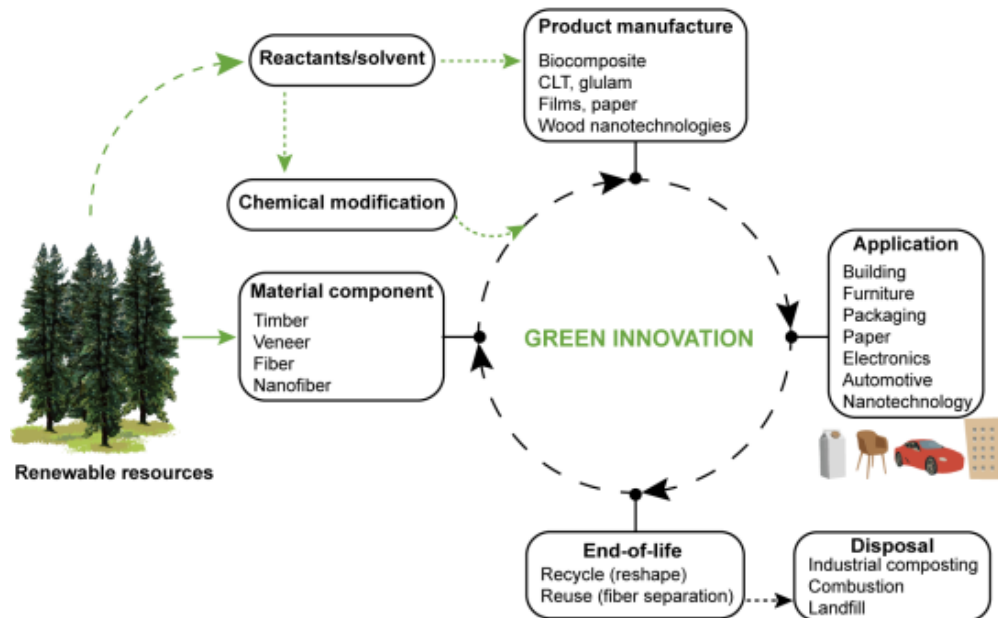
1.1. Izazovi i ciljevi održivog razvoja

Dnevni red za održivi razvoj za 2030. godinu, usvojen od strane Ujedinjenih naroda 2015. godine, definira 17 ciljeva održivog razvoja (eng. sustainable development goals, SDGs) koji zajednički obuhvaćaju nužnost odgovornog upravljanja resursima i ublažavanja klimatskih promjena [1]. Ti ciljevi ističu potrebu za prijelazom s ekonomija ovisnih o fosilnim gorivima na održive, istovremeno čuvajući ekosustave i umanjujući rizik klimatskih promjena. Brz rast emisija stakleničkih plinova, prije svega ugljičnog dioksida (CO₂), od industrijske revolucije potaknulo je pojavu tih izazova. Rastuće globalne temperature, nestabilna klima i poremećaji u ekosustavima naglašavaju hitnost usvajanja nisko-ugljičnih i obnovljivih alternativa.

1.2. Drvo kao održiv materijal

U tom kontekstu, drvo kao jedan od najstarijih građevinskih materijala poznat čovječanstvu, stoji pred značajnim “preporodom”. Njegova obnovljivost, biorazgradivost i sposobnost zadržavanja atmosferskog CO₂ tijekom rasta [2] čine ga idealnim kandidatom za održivu gradnju. Kao biološki kompozit, drvo je složena kombinacija celuloze, hemiceluloze i lignina, s izvrsnim mehaničkim i toplinskim svojstvima. Ono nosi potencijal za razvoj iz tradicionalnog građevinskog materijala u sofisticirani inženjerski materijal, posebno kada je integrirano s suvremenim

biopolimerima i naprednim tehnologijama izrade. Životni ciklus materijala na bazi drva prikazan na slici 1 uključuje rast i rušenje drveta, proizvodnju materijala i proizvoda na bazi drva, fazu korištenja te fazu odlaganja tj. reciklaže [3].



Slika 1: Životni ciklus biokompozita na bazi drva. Kako bi se mogao smatrati održivim mora postojati smanjenje u emisijama ugljičnog dioksida i potrošnje ukupne energije [3].

1.3. Bio-bazirani polimeri

Razvoj transparentnih biokompozita od drva interesantan je aspekt u širem spektru bio-baziranih materijala. Kako naglasak prelazi s konačnih fosilnih resursa na obnovljive i ekološki prihvatljive alternative, biopolimeri postaju ključni akteri. Ti polimeri, dobiveni iz obnovljivih izvora poput biljaka i mikroorganizama [4,5], obećavaju revolucionirati znanost o materijalima svojom svestranošću, smanjenim ugljičnim otiskom i sposobnošću podržavanja principa kružne ekonomije. Ovaj rad istražuje integraciju ovih biopolimera s drvetom s ciljem iskorištavanja njihovih svojstava u stvaranju održivih i transparentnih biokompozita visokih performansi.

1.4. Optička i mehanička svojstva transparentnih drvenih biokompozita

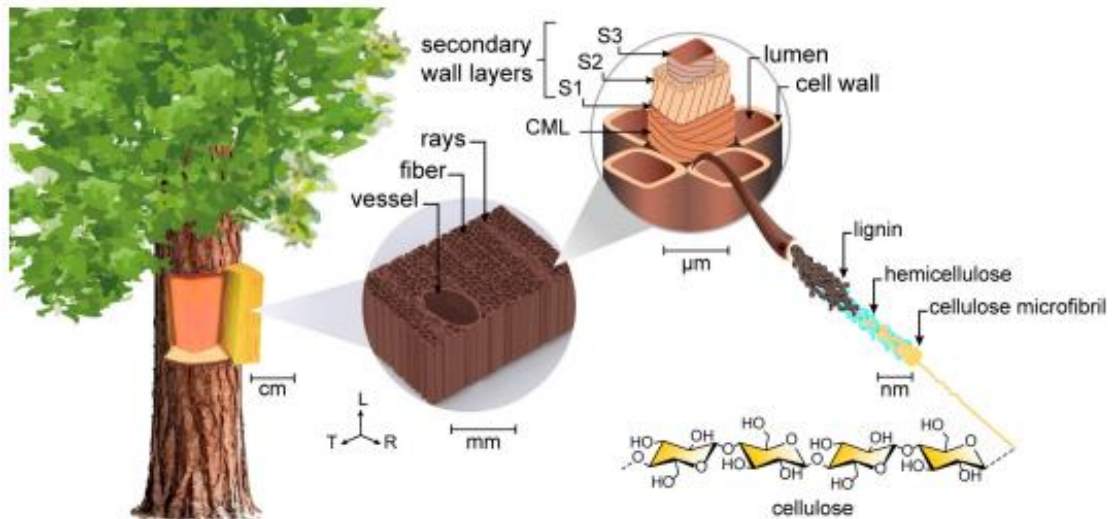
Transparentni biokompoziti od drva predstavljaju iznimnu paradigmu u održivoj arhitekturi i funkcionalnim materijalima. Jedinstvena kombinacija prirodne mehaničke snage drva i optičke jasnoće biopolimerne matrice pruža rijetku priliku za višenamjenske primjene uz održavanje ekološkog balansa. Visoka optička propusnost, niska toplinska provodljivost i mehanička čvrstoća zajedno doprinose privlačnosti transparentnih biokompozita od drva za razne primjene, od energetski učinkovitih prozora do novih elemenata unutarnjeg dizajna.

U nadolazećim odjeljcima ovog preglednog rada, istražiti će se struktura drveta, njegova kompozicija, svojstva te metode za modifikaciju i strategije za funkcionalizaciju drveta. Nakon toga istražiti će se mogući primjenjivi biopolimeri te njihova prikladnost za integraciju s drvetom radi stvaranja transparentnih biokompozita. Detaljno će se opisati metode uključene u stvaranju ovih biokompozita, uključujući impregnaciju monomera i in-situ polimerizacija. Naposljetku, proći će se detaljno kroz mehanička i optička svojstva takvih biokompozita, otkrivajući njihov potencijal za različite primjene i njihova uloga u održivoj arhitekturi i dizajnu.

2. Struktura drveta

Drvo je anizotropni stanični materijal sa definiranim raspodjelama komponenata na strukturnim razinama [6]. Struktura drveta proteže se od makroskale sa strukturom stabljike do mikroskale sa strukturom tkiva drveta pa sve do nanoskale i strukture slojeva staničnih stijenki i prirodnih biopolimera u drvetu (celuloza, hemiceluloza i lignin). Struktura tkiva drveta razlikuje se između vrsta tvrdog drva (golosjemenjače, lat. Gymnospermae) i mekog drva (kritosjemenjače, lat. Angiospermae), a varira i između individualnih vrsta unutar te podjele, jer drvo nastaje prirodnim procesom te se prilagođava okolini u kojoj raste [7]. Za razliku od vrsta mekih drva, vrste tvrdih drva posjeduju kompleksniju mikrostrukturu sa specijaliziranim stanicama. Na razini tkiva tvrdo drvo uglavnom sadrži žilne elemente (traheje, eng. vessel) i vlaknaste stanice

koje se protežu u uzdužnom smjeru. Stanice radijalnog parenhima (eng. ray parenchyma) također su prisutne i protežu se u radijalnoj ravnini okomito na prirastne prstene, čineći 5-30% volumena tkiva. Slika 2 prikazuje strukturu tvrdih vrsta drva.



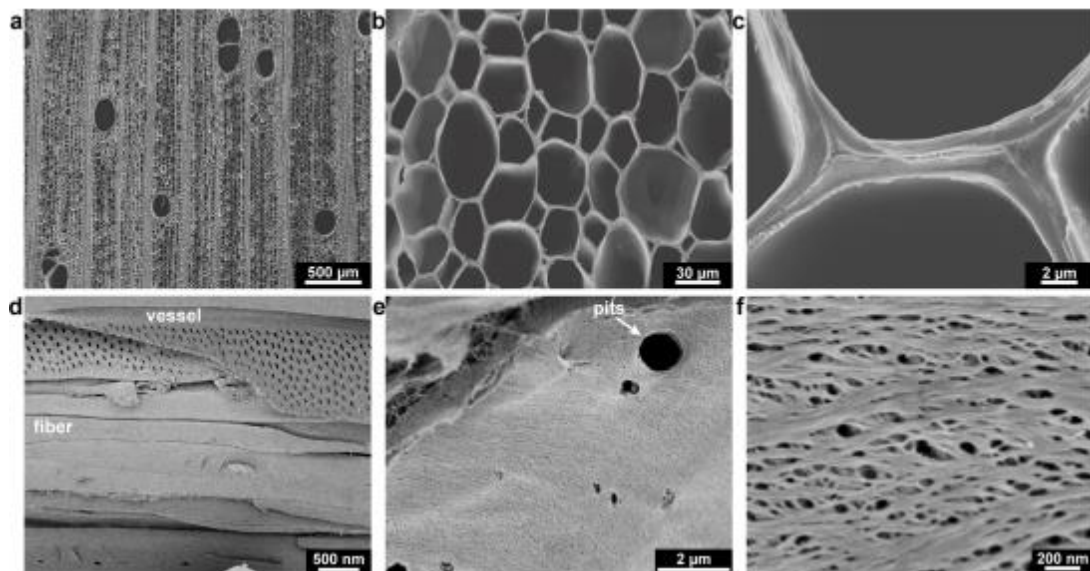
Slika 2: Hijerarhijska struktura tvrdih drva. Slika prikazuje tkivo tvrdog drveta i slojevite stanične stijenke u kojima su mikro vlakna celuloze ugrađena u matricu hemiceluloze i lignina.

Stanice drveta su izdužene i imaju šuplju cijevnu strukturu sa varirajućom debljinom stanične stijenke ovisno o njihovoj funkciji. Žilni elementi (traheje) su velike stanice sa otvorenim krajevima koje dopuštaju efektivan uzdužan prijenos vode i hranjivih tvari kroz drvo, dok su vlakna duga par milimetara, manja u promjeru, zatvorenih krajeva sa debljim staničnim stijenkama koje pružaju mehaničku čvrstoću. U vrstama drveta niske gustoće kao što je balza (*Ochroma pyramidale*) traheje su jako velike sa promjerom $\approx 250 \mu\text{m}$, vlakna su promjera $\approx 40 \mu\text{m}$, a debljina stanične stijenke je $\approx 1 \mu\text{m}$. Uspoređeno s time vrste drveta visoke gustoće kao breza (*Betula pendula*) imaju traheje sa promjerom $\approx 80 \mu\text{m}$, vlakna promjera $\approx 20 \mu\text{m}$, dok je debljina stanične stijenke $\approx 3 \mu\text{m}$. Tvrde vrste drveta su interesatne upravo zbog njihovih jedinstvenih mikrostrukturnih svojstava koje dopuštaju razvoj novih održivih materijala visokih performansi.

Stanična stijenka je složena slojevita struktura koja se može podijeliti na tri glavna dijela: srednja lamela, primarni sloj stijenke i tri sekundarna sloja stijenke (S1, S2, S3). Srednja lamela bogata ligninom pruža prijanjanje susjednih stanica te zajedno sa tankim primarnim slojem stijenke ($\approx 0.1 \mu\text{m}$) tvori složenu srednju lamelu (eng. compound middle lamella, CML). Slojevi stanične stijenke variraju u kemijskom sastavu i strukturalnoj kompoziciji te tvore prirodni nanostrukturni kompozit sastavljen

od orijentiranih mikrovlakana celuloze ugrađenih u matricu hemiceluloze i lignina [8]. Oko 50 % drveta sastoji se od celuloze koja je organski linearni polisaharid sa β -1,4 vezanim D-glukoznim jedinicama koje su složene u polukristalna mikrovlakna. Mikrovlakna celuloze imaju velik omjer širine i duljine gdje se širina kreće u rasponu od 3-15 nm, a duljina od 1-3 μ m [9]. U slojevima stanične stijenke S1 i S3 mikrovlakna celuloze orijentirana su okomito na os stanice dok su u sloju S2, koji sačinjava oko 80% debljine stijenke, mikrovlakna orijentirana paralelno sa osi stanice (± 10 - 30° odstupanja). Ovakva orijentacija mikrovlakana je ono što drvetu daje njegova anizotropna mehanička svojstva [10,11]. Biopolimeri u drvetu nejednoliko su poslagani kroz stanični stijenku u omjeru 40-50% celuloze, 25% hemiceluloze i 25-35% lignina [12].

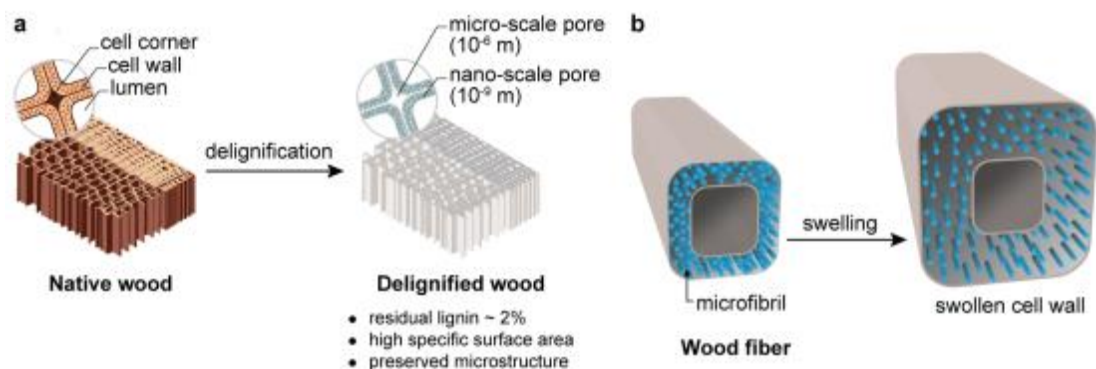
Osim njegove prirodne anizotropije i nanostrukture stanične stijenke drvo također posjeduje poroznost koja se na mikroskali manifestira u obliku šupljina u središtima stanica naziva lumen i pora između susjednih stanica koje se zovu jame, a na nanoskali se manifestira kao pore u staničnoj stijenci između vlakana celuloze. Struktura pora u staničnoj stijenci iznimno je osjetljiva na uvjete sušenja i kemijsko tretiranje stijenke, a više će se reći o tome kasnije. Struktura pora prikazana je na slici 3.



Slika 3: a-c) SEM slike poprečnog presjeka balze, d-f) SEM slike uzdužnog presjeka balze

2.1. Delignifikacija drveta

Izravna uporaba drveta, bez potrebe za energetski zahtjevnim metodama dezintegracije (npr. mehaničko izdvajanje celuloznih vlakana i nanovlakana), otvara još jednu priliku za održivi razvoj upravo zbog minimalnih ukupnih energetskih troškova pri proizvodnji nanostrukturnih materijala [13]. Takvi materijali dobivaju se raznim metodama kemijskog tretiranja strukture drveta i ugrađivanja drugih materijala kako bi se postigla specifična funkcija. Međutim niska propusnost guste stanične stijenke stvara izazov pri funkcionalizaciji drveta na nanoskali te su potrebni dodatni koraci kako bi se poboljšao pristup staničnoj stijenci. Efikasan pristup leži u djelomičnom i selektivnom uklanjanju komponenti drveta. Jedan od takvih postupaka bitan za proizvodnju transparentnih drvenih biokompozita je delignifikacija koja omogućuje potpuno ili djelomično uklanjanje lignina uz očuvanje anizotropne stanične strukture drva i strukture stanične stijenke na nanoskali [14-16]. Primjenjujući postupak delignifikacije selektivno se uklanja lignin uz zadržavanje celuloze i hemiceluloze. Uklanjanje lignina ujedno i stvara poroznost na mikroskali u srednjoj lameli, te unutar stanične stijenke na nanoskali što je prikazano na slici 4a [17-19].



Slika 4: a) Prikaz drva nakon i poslije delignifikacije (poroznost je stvorena na mikroskali i unutar stijenke na nanoskali), b) bubrenje stanične stijenke

Razni postupci delignifikacije mogu biti primjenjeni sa kemikalijama kao što su natrijev klorid [14], natrijev hipoklorit [20] i peroctena kiselina (PAA) [21]. Peroctena kiselina (PAA) je zanimljiva sa ekološkog stajališta pošto ne sadrži klor i direktno se dobiva iz dvije biokemikalije, octene kiseline i vodikovog peroksida [22-24]. Dobiveni uzorci delignificiranog drveta uobičajno imaju postotak lignina između 1-2% što je dovoljno za očuvanje nosivosti njihove unutarnje strukture. Takvi uzorci su interesantni zbog poboljšane pristupačnosti staničnoj stijenci i zbog velike specifične

površine (do 300 g/m² za nabubrene stanične stijenke) [25] što potpomaže ugradnji molekula ili neorganskih nanočestica u staničnu stijenkicu i pruža potencijal za funkcionalizaciju [21,26,27,28]. Drugi faktori bitni za uzeti u razmatranje koji potpomažu pristupačnosti staničnoj stijenci je bubrenje stijenke i postupci izmjene otapala (ispiranje uzorka) za očuvanje porozne nabubrene morfologije delignificiranog drveta. Sredstvo za bubrenje kao što je octena kiselina može se iskoristiti za dodatno širenje stanične stijenke što je prikazano na slici 4b. Delignificirana stanična stijenkica jako je osjetljiva na sušenje te je potrebno provesti sekvencijsku izmjenu otapala tj. potrebno je uzastopno isprati uzorak delignificiranog drveta otapalima umjesto vodom pošto direktno sušenje vode iz uzorka, kapilarnim silama može narušiti unutarnju stabilnost uzorka [29,30].

2.2. Funkcionalizacija stanične stijenke

Drvena nanotehnologija temeljena na održivim i funkcionaliziranim uzorcima delignificiranog drveta predstavlja rastuće istraživačko područje zbog potencijalnih primjena u širokom spektru područja [28]. Funkcionalizacija drveta uključuje kemijsku modifikaciju biopolimera stanične stijenke i ugradnju molekula niske molekularne težine ili neorganskih nanočestica. Kemijske modifikacije drva obično se postižu dodavanjem ili zamjenom kemijskih funkcionalnih skupina unutar stanične stijenke [31]. Biopolimeri stanične stijenke, posebno celuloza i hemicelulozni polisaharidi, sadrže brojne hidroksilne skupine koje služe kao reaktivna mjesta za funkcionalizaciju.

Strategije kemijske modifikacije stanične stijenke prvotno su razvijene radi postizanja dimenzijske stabilnosti i biološke otpornosti [32]. Iako bi korištenje kemijski netretiranog drva bilo ekološki najprihvatljivije, problem skupljanja i bubrenja uslijed promjene vlažnosti ograničava mehaničke performanse i otežava integraciju novih funkcionalnosti tj. funkcionalizaciju drveta. Drvo je prirodno higroskopno zbog broja hidroksilnih i kiselinskih funkcionalnih skupina koje su glavni čimbenici apsorpcije vlage [33]. Posebno valja istaknuti da postupak odstranjivanja lignina i povećanje propusnosti stanične stijenke uzrokuju povećanu osjetljivost na vlagu. Postoji nekoliko strategija za smanjenje apsorpcije vlage kao što je kemijska funkcionalizacija

zamjenom hidroksilnih skupina manje polarizirajućim funkcionalnim skupinama [34], bubrenje stanične stijenke kako bi se smanjio prostor za vlagu [35], križno povezivanje kako bi se ograničilo bubrenje [36,37], termički tretmani [38] itd...

Kemijska funkcionalizacija stanične stijenke može se izvesti primjenom metoda esterifikacije, eterifikacije ili graft-polimerizacije [39]. Česta metoda esterifikacije za postizanje dimenzijske stabilizacije drva je acetilacija, kojom se hidroksilne skupine pretvaraju u manje polarne acetilne skupine [40,41]. Drugi pristup djeluje putem efekta povećanja volumena i temelji se na impregnaciji monomera niske molekularne težine ili oligomera unutar stanične stijenke kako bi se smanjio raspoloživ prostor za vlagu [42,43]. In-situ polimerizacija ili graft-polimerizacija koriste se kako bi se uveli ili pričvrstili polimerni lanci unutar stanične stijenke, čime se postiže povećanje volumena [44-50]. Nadalje, funkcionalizacija stanične stijenke koristi se za prilagodbu sučelja u biokompozitima kako bi se poboljšala molekularna interakcija između celuloznog ojačanja i polimerne matrice [51].

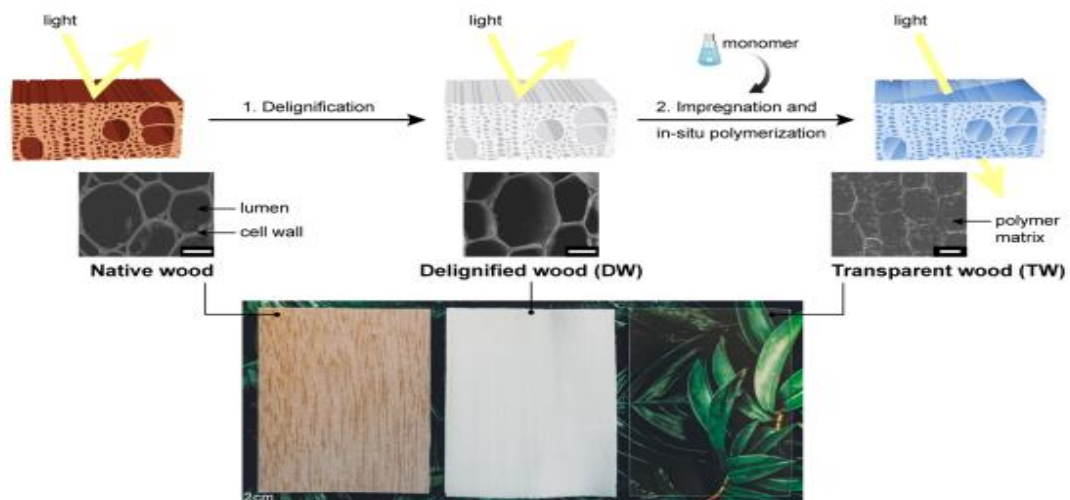
Istraživanje funkcionalizacije drveta potaknuto je razvojem drvene nanotehnologije [26]. Pristupi modifikaciji drva, koji se temelje na ugradnji polimera ili anorganskih komponenti bili su istraženi sa ciljem prilagodbe strukture drveta na različitim razinama (stanična stijenka, lumenski prostor) kako bi se postigla specifična funkcionalnost [28,52]. Na primjer, unošenje nanočestica u staničnu stijenku rezultiralo je stvaranjem drvno-anorganskih hibrida s poboljšanim svojstvima veće otpornosti na vatru [21,53,54,55], magnetizma [56,57] te sposobnosti pohrane energije [58-63].

Nedavna su istraživanja dovela do razvoja drvene nanotehnologije za funkcionalne primjene korištenjem ekološki prihvatljivih sintetičkih puteva [53,64]. Međutim i dalje postoje zabrinutosti u vezi s ekološkim utjecajem kemijskih metoda sinteze koje se često koriste, a koje se oslanjaju na tretmane koji negativno utječu na okoliš i uključuju opasna organska otapala i reagense dobivene iz petrokemijske proizvodnje. Ako su potrebni kemijski tretmani drveta za postizanje funkcionalizacije, onda bi oni trebali biti ekološki prihvatljivi. U posljednjih nekoliko godina istraživane su ekološke metode funkcionalizacije drveta [65]. Primjerice, istraživani su tretmani povećanja volumena stanične stijenke pomoću obnovljivih flavonoida [66], furfuralnog alkohola [67], limunske kiseline i poliola niske molekularne težine [68] kako bi se prilagodila

dimenzijska stabilnost. Još jedan ekološki prihvatljiv pristup uključuje sukcinilaciju uz korištenje bio-baziranog sukcinilnog anhidrida [69,70] kako bi se na površini celuloze uvele karboksilne skupine. Međutim mnoga izvješća o sukcinilaciji još uvijek se oslanjaju na toksične katalizatore i organska otapala [71-73]. Uz to primjenjeni su ekološki pristupi ugradnje polimera na površinu celuloze putem polimerizacije otvaranjem prstena biorazgradivih laktona [74-76]. Ipak, rijetki su izvještaji o modifikacijama drveta koji kombiniraju obnovljive reagense s ekološki prihvatljivim procesima [77,78].

3. Transparentni drveni biokompoziti

Kako je rečeno i prije transparentni drveni biokompoziti su nanostrukturni drveni materijali koji kombiniraju optičku jasnoću sa mehaničkim čvrstoćom odnosno sa nosivosti. Prva spomena o transparentnom drvetu pojavila se 1992. godine kada je istraživač Siegfried Fink izvjestio o njegovoj upotrebi za istraživanje morfologije drvene strukture [79]. Tek kasnije 2016. godine razvijeni su transparentni drveni biokompoziti za inženjerske svrhe s ciljem spajanja optičke propusnosti i strukturalne čvrstoće [80]. Materijal se dobiva dvofaznim postupkom koji uključuje uklanjanje kemijskih skupina koje apsorbiraju svjetlost unutar drveta, zatim impregnacije monomerima i in-situ polimerizacija kako bi se stvorio polimer s indeksom loma svjetlosti sličnim indeksu loma drvene stanične stijenke (slika 5).



Slika 5: Ilustracija pripreme transparentnih drvenih biokompozita. SEM slike prikazuju staničnu strukturu prirodnog drveta balze, delignificiranog drveta i transparentnog drvenog biokompozita.

U netretiranom drvetu, kromoforni skupovi lignina odgovorni su za 80-95% apsorpcije svjetla, dajući drvetu njegovu prirodnu smeđu boju [81,82], dok su celuloza i hemiceluloza optički bezbojni u vidljivom spektru. Kako bi se uklonili kromoforni skupovi koji apsorbiraju svjetlost mogu se provesti postupci delignifikacije ili izbjeljivanja s zadržavanjem lignina [83-86]. Delignifikacija je preferirana metoda, jer ne samo da pomaže u uklanjanju kromofornih skupova koji apsorbiraju svjetlo, već stvara poroznost na nanoskali unutar stanične stijenke što je korisno za daljnu funkcionalizaciju. S druge strane metoda zadržavanja lignina ima prednost u očuvanju mehaničke čvrstoće tretiranog uzorka drveta.

Nadalje, odabir impregnirajuće polimerne matrice značajno utječe na konačne optičke karakteristike transparentnog drveta. Ključno je da polimerna matrica ima dobro usklađeni indeks loma svjetla s delignificiranim uzorkom drveta (oko 1.54) [87] kako bi se smanjili efekti raspršivanja svjetla na granicama između faza s različitim optičkim svojstvima. Uobičajno polimerna matrica dobivena iz fosilnih resursa, kao što je polimetil metakrilat (PMMA) [80] epoksi smole [88] i tiol-en sustavi [89] koristi se za pripremu transparentnog drveta.

Transparentni drveni biokompoziti pokazuju privlačne fizičke karakteristike, uključujući nisku gustoću (1.2 g/cm^3), nisku toplinsku provodljivost ($\approx 0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ duž smjera vlakana) [90] te potencijal za modifikaciju istih [91-93]. Ovi kompoziti također iskazuju povoljna anizotropna mehanička i optička svojstva. Unatoč mehaničkoj krhkosti delignificiranog uzorka [80], učinak njegovog ojačanja pri integraciji sa polimernom matricom je značajan. Izvještaji o vrijednostima čvrstoće na rastezanje dosežu $\approx 270 \text{ MPa}$ s elastičnim modulom $\approx 20 \text{ GPa}$ u uzdužnom smjeru (paralelno s vlaknima) za transparentne drvene biokompozite dobivene iz tvrdih vrsta drveta [94]. Svojstva na rastezanje ovise o udjelu drveta [80], a korištenje tvrdih vrsta drveta preferira se za dobivanje poboljšanih mehaničkih karakteristika.

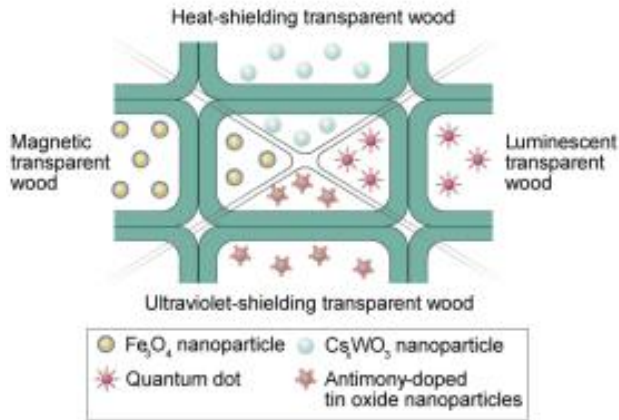
Optička svojstva transparentnog drveta su privlačna zbog mogućnosti postizanja visoke propusnosti ($\approx 90\%$ za debljinu od 1.5 mm) [92] i visoke maglovitosti ($\approx 80\%$ za debljinu od 1 mm) [90]. Ova jedinstvena optička svojstva transparentnog drveta potječu od anizotropne strukture drveta i efekata raspršivanja svjetla [95]. Na stupanj propusnosti utječe apsorpcija svjetla odnosno zaostali lignin unutar delignificiranog uzorka i količina raspršivanja svjetla unutar kompozita. Raspršivanje svjetla protječe iz interakcije na granicama dviju faza raličitih indeksa loma svjetlosti odnosno zbog neslaganja indeksa loma između delignificiranog drveta (stanične stijenke) i polimerne

matrice, zajedno sa nanometarskim defektima i nesavršenostima (npr. preostala poroznost i razdvajanje faza) koja također djeluju kao mjesta raspršivanja [96].

Postupci proizvodnje i dalje predstavljaju izazov u postizanju visoke optičke propusnosti za velike i debele strukture transparentnog drveta. S povećanjem debljine propusnost opada zbog povećane apsorpcije svjetla uzrokovane ekeftima raspršivanja [97]. Postizanje visoke propusnosti temelji se na pažljivom odabiru polimerne matrice, kemijskoj funkcionalizaciji za prilagodbu međufazne granice polimer-stanična stijenka te preciznoj kontroli nanostrukture pri difuziji monomera unutar stanične stijenke kako bi se osigurala niska razina defekata. Upotreba acetilacijskog tretmana stanične stijenke drva korisna je za poboljšanje propusnosti putem olakšavanja difuzije monomera u staničnu stijenku i time smanjenja mjesta za raspršivanje svjetlosti [92,98]. Kako bi se zaobišla ograničenja u debljini pri impregnaciji monomera moguće je proizvesti laminirane konstrukcije transparentnog drveta čime se može postići visoka optička propusnost uz mehaničke performanse [99,100].

Maglovitost je još jedan važan parametar optičkih svojstava transparentnog drveta i definira se kao svjetlost prosijana pod kutovima većim od 1.5° , a u praksi se odražava kao sposobnost jasnog uočavanja objekta kroz materijal. Iako transparentni drveni biokompoziti s povećanom maglovitosti pružaju prednosti za specifične primjene poput difuzne rasvjete i solarnih ćelija [101-103], nedavna istraživanja usmjerena su prema razvoju metoda za smanjenje maglovitosti. Npr. metodama kao što su acetilacija [92,104] i izbjeljivanje [89] kojima se povećava kompatibilnost na granicama polimer-stanična stijenka ili smanjenjem udjela drva [105].

Dodatna funkcionalizacija transparentnih drvenih biokompozita aktivnim molekulama ili anorganskim nanočesticama omogućava proširenje koncepta na inženjerske primjene. Višenamjensko transparentno drvo koje kombinira optičku propusnost s drugim funkcijama može biti dobiveno dodatkom treće faze u polimernu matricu ili staničnu stijenku (slika 6) [103,106-114]. Na primjer, dodatkom kvantnih točaka u polimernu matricu može se dobiti transparentno drvo s luminiscentnim svojstvima [103,112] ili dodatkom nanočestica koje apsorbiraju infracrveno zračenje može se dobiti transparentno drvo s toplinski otpornim svojstvima [109,113]. Glavni izazov pri dizajnu višenamjenskih biokompozita je postizanje difuzije komponenata unutar stanične stijenke kako bi se u potpunosti iskoristila struktura drveta i dobile najbolje performanse.



Slika 6: Prikaz višenamjenskog transparentnog drvenog biokompozita

Unatoč uspjesima u istraživanju i razvoju transparentnih drvenih biokompozita izazovi ostaju vezani uz prilagodbu optičkih i mehaničkih svojstava, razvoj ekoloških modifikacija i inženjerskih koncepata za održivi razvoj te dizajn transparentnih drvenih biokompozita za napredne primjene.

4. Biopolimeri za pripremu transparentnih drvenih biokompozita

Kako je i prije navedeno generalni pristup pripremi transparentnih drvenih biokompozita sastoji se prvo od uklanjanja svjetlosno apsorbirajućih kromofornih skupina iz drveta nakon čega slijedi infiltracija petrokemijskog polimera sa refraktivnim indeksom bliskim onom delignificiranog uzorka. Takvi petrokemijski polimeri su često PMMA ili komercijalne epoksidne smole [80,101]. Dok obnovljivi izvor kao drvo smanjuje ekološki utjecaj kompozita sveukupna održivost drvenih biokompozita može biti dodatno poboljšana zamjenom petrokemijske polimerne matrice. Polimerna matrica uobičajno sačinjava $\approx 70\%$ volumena transparentnog drveta, čak i kod tvrdih vrsta drva kao što je breza. Stoga kako bi izbjegli petrokemijske izvore i smanjili ugljični otisak bio-bazirane polimerne matrice su poželjne [115]. Treba uzeti u obzir da se ne sagledava biorazgradivi aspekt polimerne matrice zbog postavljenih zahtjeva za trajnosti i pretpostavke dugotrajnog korištenja u većini primjena transparentnog drveta, kao npr. u građevinama.

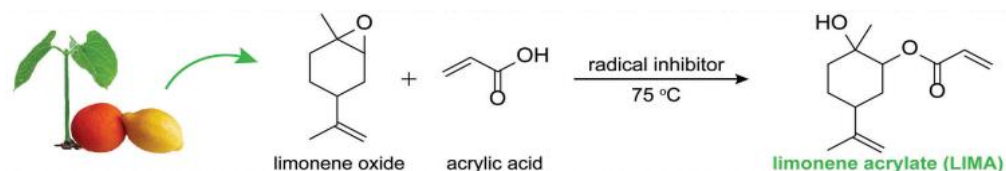
Biopolimeri mogu ponuditi mnoge prednosti u usporedbi s konvencionalnim polimerima iz fosilnih neobnovljivih izvora uključujući korištenje obnovljivih izvora,

ugljičnu neutralnost i nizak utjecaj na globalno zatopljenje [116]. U tom kontekstu terpeni su zanimljivi zbog mogućnosti sintetizacije održivih biopolimera [117-124]. Jedan takav ciklički terpen je limonen koji se jednostavno može izdvojiti iz industrijskog otpada ili iz ulja kore citrusa [125,126]. Procjenjuje se da je godišnje moguće dobiti 65 milijona tona limonena iz otpadnih kora citrusa [127,128]. Monomeri temeljeni na limonenu istraživani su za stvaranje novih biopolimera, kao što su polikarbonati, poliesteri, poliakrilati, poliamidi i poliuretani [122,123]. Međutim, samo ograničen broj ovih monomera pogodan je za modifikacijske procese in-situ polimerizacije za kompozite, često zahtijevajući uporabu toksičnih reaktanata ili katalizatora. Stoga postoji izražena potreba proizvodnje bio-baziranog monomera, gdje je strategija polimerizacije prilagođena celuloznim biokompozitima.

Montanari et al. prijavljuje sintetizaciju i korištenje novog monomera poznatog kao limonen akrilat (LIMA) [131], koji služi kao gradivna komponenta za stvaranje transparentnih drvenih biokompozita na bazi biopolimera. Impregniran je u delignificirane uzorke drveta, te je nakon polimerizacije dobiven transparentan i indeksom loma podudran poli (limonen akrilat) (PLIMA). Kombinacija delignificiranog uzorka i PLIMA-e rezultira mehanički snažnim i izrazito transparentnim biokompozitima. Mehanička i optička svojstva nadalje se mogu dodatno poboljšati prilagodbom interakcije vlakana celuloze i PLIMA-e na nanoskali putem zelene sukcinilacije stanične stijenke drva uporabom sukcinil anhidrida biološkog podrijetla. Sukcinilacija olakšava molekularnu interakciju između drva i PLIMA-e unutar stanične stijenke, omogućujući impregnaciju LIMA-e na nanoskali i kovalentno vezajući PLIMA za drvo. Konačni rezultat su transparentni drveni biokompoziti koji su u potpunosti biološkog podrijetla sa ne samo visokom optičkom propusnošću već i s najmanjom prijavljenom maglovitosti za uzorke debljine 1.2 mm, te s mehaničkom svojstvima koja se približavaju onima transparentnih drvenih biokompozita dobivenih na temelju petrokemijskih polimera. Ovakav pristup privlačan je za razvoj održivih i ekološki prihvatljivih građevinskih materijala za konstrukcijske primjene gdje priroda interakcije između drveta i PLIMA-e povoljno doprinosi visokim optičkim i mehaničkim performansama.

4.1. Limonin akrilat (LIMA)

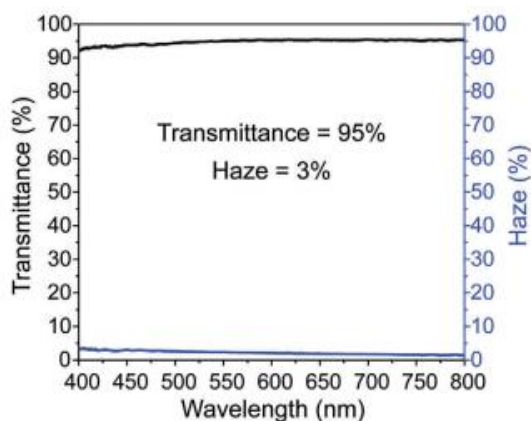
U transparentnim drvenim biokompozitima faza ojačanja sastoji se od polimerne matrice koja je impregnirana u porozni delignificirani drveni uzorak. Kako bi se biokompozit mogao iskoristiti u konstrukcijske svrhe idealno bi polimerna matrica trebala biti bazirana na obnovljivim izvorima; imati prilagodljivu i održivu sintezaciju; pokazivati povoljnu interakciju sa molekulama drveta; biti amorfna i optički transparentna sa staklenom tranzicijom iznad temperature od $T_g > 100^\circ$. Sa tog stajališta akrilni monomeri su idealni kandidati pošto pokrivaju većinu navedenih zahtjeva. Još jedna bitna prednost akrilnih monomera je to što polimerizacija akrila odgovara za proizvodnju kompozita te nije osjetljiva na preostalu vlagu u uzorku drveta. Kako prijavljuje Montanari et al. razvijena je nova vrsta bio-baziranog akrilnog monomera poznatog kao limonin akrilat (LIMA) [131]. Razvijeni LIMA sadrži tri funkcionalnosti: aktivirani alken koji potpomaže kinetičkoj propagaciji monomera, deaktivirani sekundarni alken za kasno stadijsko križno povezivanje i β -hidroksil za omogućavanje difuzije monomera u staničnu stijenku i kemijske reakcije sa suksinil anhidridnim karboksilima u suksiniliranom drvetu. Slika 7 prikazuje dijagram sintezacije monomera LIMA koji je baziran na limonen oksidu i akrilnoj kiselini.



Slika 7: Ilustracija sintezacije monomera limonen akrilat (LIMA)

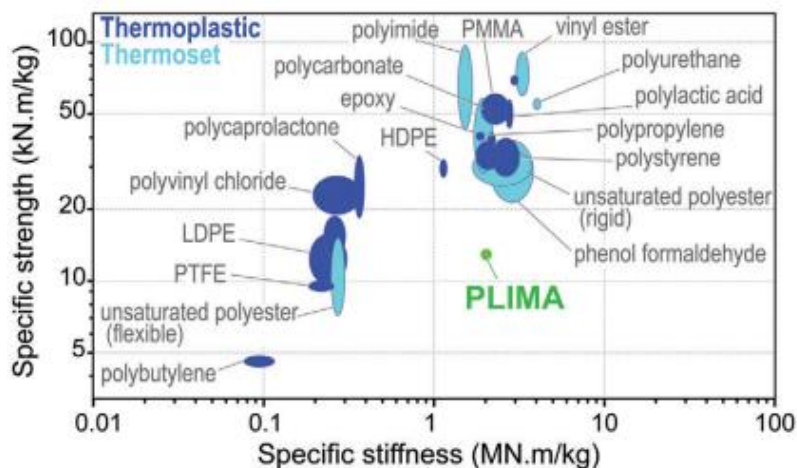
LIMA se sintetizira putem reakcije otvaranja prstena akrilacijom limonen oksida umjesto uobičajnog puta za akrile koji koristi acil kloride. Akrilna kiselina se može proizvesti iz obnovljivih izvora, bilo oksidacijom akroleina dobivenog iz glicerola ili izravnom dehidracijom mliječne kiseline i 3-hidroksipropionske kiseline. Limonen oksid se jednostavno dobiva oksidacijom samog limonena. Reakcija otvaranja prstena akrilacijom limonen oksida odrađuje se pod čistim uvjetima 3 h na 75°C nakon čega se provede ispiranje dobivog limonen akrilata sa Na_2CO_3 . Pri optimizaciji reakcije prijavljeno je da je moguće zaustaviti bilo kakvu neželjenu prije vremenu polimerizaciju dodatkom 1 mol% 4-metoksifenola.

LIMA se polimerizira kroz polimerizaciju slobodnih radikala sa radikalnim inicijatorom 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN), a kako je i prije navedeno ovaj proces nije osjetljiv na vlagu. Prisutnost deaktiviranog sekundarnog alkena unutar strukture monomera LIMA rezultira kasno stadijskim kemijskim križnim povezivanjem za vrijeme polimerizacije što vodi formaciji 3D mreže i povećanjem temperature staklene tranzicije. Rezultirajući biopolimer PLIMA ima temperaturu staklene tranzicije T_g od 131 °C. Visoki T_g je povoljan za primjene kompozita na povišenim temperaturama. Osim toga rezultirajući PLIMA ima povoljan indeks loma svjetlosti od 1.52 koji približe odgovara indeksu loma delignificiranog uzorka drveta (1.54) te dopušta optičku propusnost u uzorcima transparentnog drveta čak i do 95% uz jako malu maglovitost od 3% (slika 8). Optička svojstva PLIMA su usporediva sa petrokemijskim polimerima i otvara se mogućnost primjene kompozita u optičke svrhe.



Slika 8: Optička propusnost i maglovitost PLIMA-a

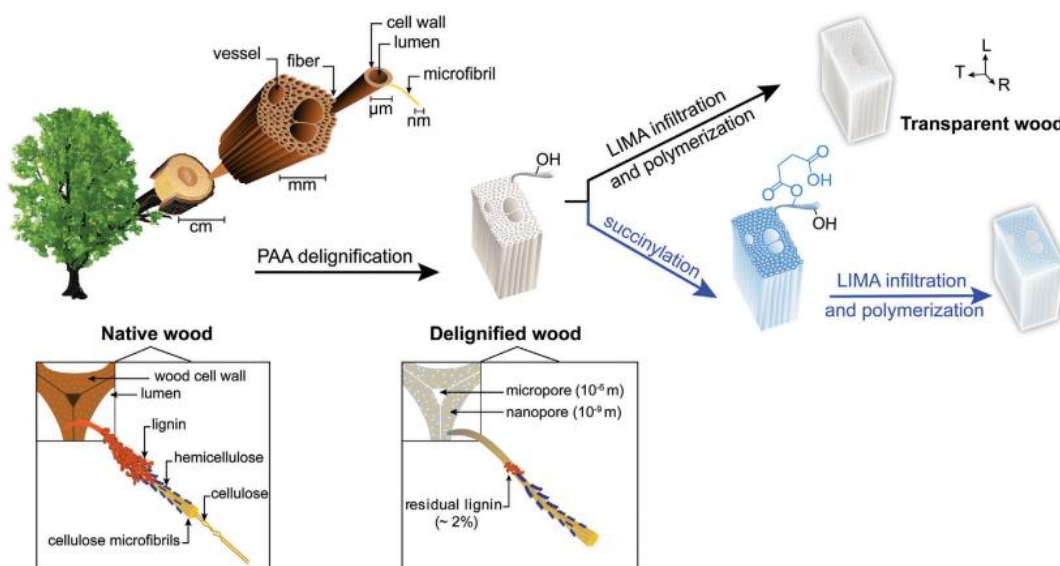
Uz već navedeno Youngov modul elastičnosti PLIMA iznosi 2 GPa što je povoljno za amorfne akrilne smole i čini PLIMA-u mehanički usporedivom sa drugim petrokemijskim polimerima. Međutim, PLIMA kao i drugi križno povezani polimeri je veoma krhka u jednoosnom stanju vlakna gdje je granica čvrstoće i granica popuštanja uvjetovana defektima unutar uzorka.



Slika 9: Mehanička svojstva biopolimera PLIMA-a uspoređena s drugim polimerima

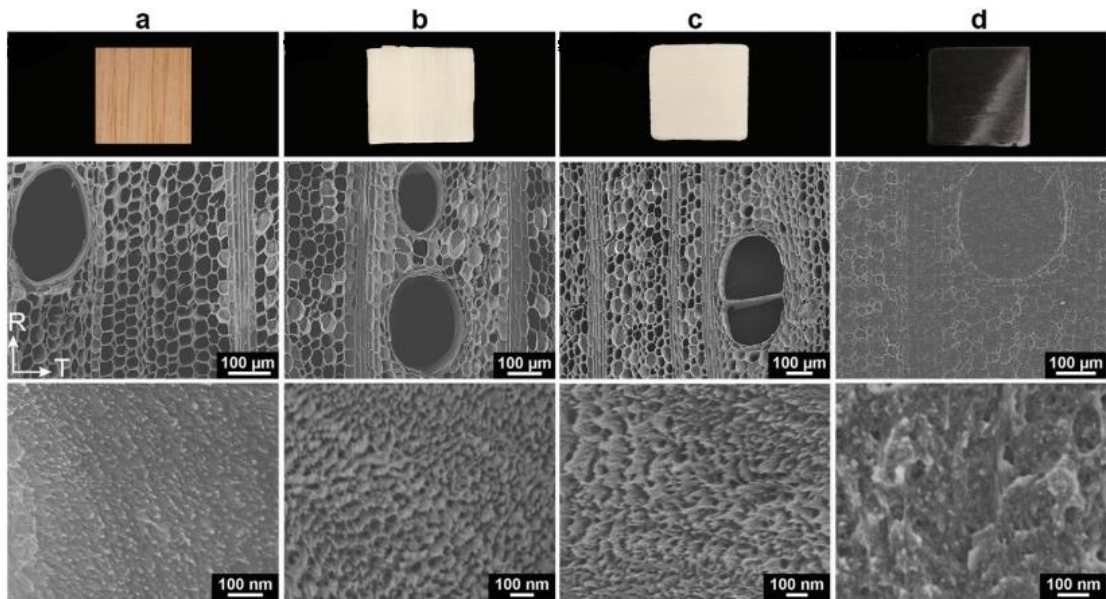
5. Proizvodnja transparentnih drvenih biokompozita na bazi biopolimera

U ovom poglavlju sumirirat će se proces koji je Montanari et al. koristila za dobivanje transparentnih drvenih biokompozita na bazi biopolimera [131]. Biokompoziti su proizvedeni impregnacijom tekućeg monomera LIMA i radikalnog inicijatora AIBN u delignificirani i delignificirani sukcinilirani uzorak drveta popraćeno zagrijavanjem kako bi se pokrenula polimerizacija. Slika 10 prikazuje dijagram za dobivanje dvije vrste materijala: transparentni drveni biokompozit bez sukcinilacije i sa sukcinilacijom.



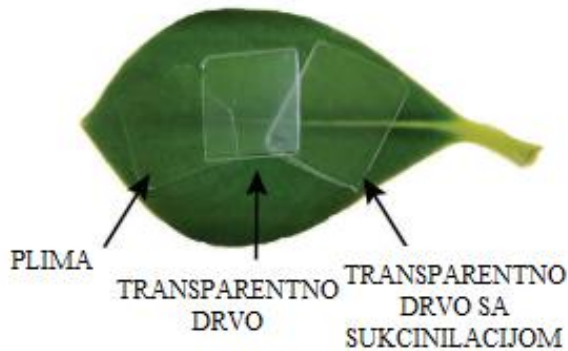
Slika 10: Shematska ilustracija koja prikazuje strukturu drveta i razne korake za pripremu transparentnih drvenih biokompozita na bazi biopolimera sa sukcinilacijom i bez.

Kako bi se proizvelo transparentno drvo prvo je potrebno uklanjanje lignina. Za to je korištena ekološki prihvatljiva metoda delignifikacije bazirana na peroctenoj kiselini (PAA) [21-24,130]. Nakon delignifikacije korištenjem peroctene kiseline rezultirajući uzorak drveta je bijele boje sa očuvanom strukturom (slika 11b). Na mikroskali efekt delignifikacije manifestira se kao pojava pora na mjestima koja su bila bogata sa ligninom, a to su rubovi stanica i unutar srednje lamele između stanica što je ujedno vidljivo i na slici 10. Formacija pora na nanoskali također je vidljiva na slici 11b.



Slika 11: SEM slike strukture a) prirodnog drveta b) delignificiranog drveta c) delignificiranog drveta sa sukcinilacijom d) transparentnog drvenog biokompozita na bazi biopolimera pripremljenog sa sukcinilacijom

U drugoj fazi radi smanjenja osjetljivost na vlagu i lakše impregnacije monomera moguća je provedba sukcinilacije novim ekološki prihvatljivim postupkom koji je razvila Montanari et al. [35]. Delignificirano drvo je esterificirano pod uvetima bez otapala 30 minuta koristeći sukcinil anhidrid koji je moguće dobiti iz obnovljivih izvora. Sukcinilirano delignificirano drvo je bezbojno sa očuvanom strukturom ali i puno boljim svojstvima koja potpomažu interakciji molekula drveta i PLIMA-e što krajnje rezultira biokompozitom boljih mehaničkih i optičkih svojstava (slika 11c). Posljednja faza pripreme transparentnog drveta uključuje infiltraciju LIMA monomera nakon čega slijedi polimerizaciju LIMA-e u PLIMA-u. Slika 11d prikazuje uspješnu impregnaciju PLIMA-e u traheje i lumenski prostor. Na slici 12 moguće je vidjeti izvrsnu optičku propusnost transparentnog drvenog biokompozita baziranog na PLIMA polimeru ali i moguće poboljšanje koje se dobiva dodatnim korakom sukcinilacije.

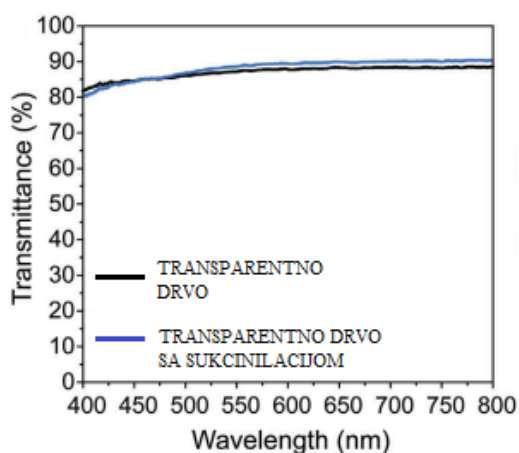


Slika 12: Prikaz optičke propusnosti PLIMA-e, transparentnog drveta pripremljenog sa PLIMA i transparentnog drveta pripremljenog sa PLIMA uz sukcinilaciju.

6. Optička svojstva transparentnih drvenih biokompozita na bazi PLIMA-a

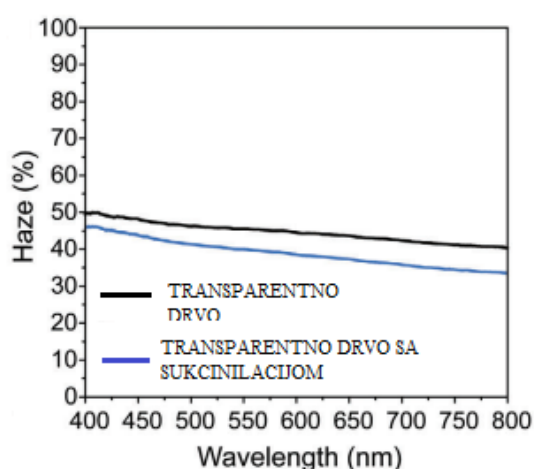
Optička svojstva (propusnost i maglovitost) ovise o uvjetima raspršivanja svjetla na granicama faza između PLIMA-a i drveta, raspršivanja unutar stanične stijenke (Rayleighovo raspršivanje na nanoskali) ali ovise i o količini defekata unutar biokompozita. Osim tih uvjeta visoka optička propusnost dvofaznog biokompozita svakako ovisi i o podudarnosti indeksa loma svjetla dvaju materijala, a kako je i prije navedeno PLIMA ima indeks loma 1.52 unutar vidljivog spektra što je veoma blisko indeksu loma delignificiranog drveta koji je 1.54 [87]. Takva bliska podudarnost pridonosi umanjenoj količini raspršivanja i odličnim optičkim karakteristikama transparentnog drveta na bazi PLIMA-a.

Dodatno poboljšanje optičkih svojstava moguće je postići dodatnim korakom sukcinilacije. Sukcinilacija rezultira biokompozitom koji kombinira visoku optičku propusnost s iznimno niskim zamagljenjem (raspršena svjetlost). Optička propusnost sukcinilirano transparentnog drveta pri 550 nm iznosi 89% što je veće od 87% transparentnog drveta na kojem nije provedena sukcinilacija (slika 13).



Slika 13: Optička propusnost 1.2 mm debelog uzorka transparentnog drveta pripremljenog sa PLIMA-om, sa i bez sukcinilacije

Količina podataka o maglovitosti (propuštena ali raspršena svjetlost) za sadašnje transparentne drvene biokompozite iznimno je mala. Sukcinilacija smanjuje raspršivanje svjetlosti i maglovitost. Rezultat toga je smanjena maglovitost u sukciniliranim uzorcima od 41% uspoređeno sa uzorcima bez sukcinilacije gdje je ono 46% (slika 14).

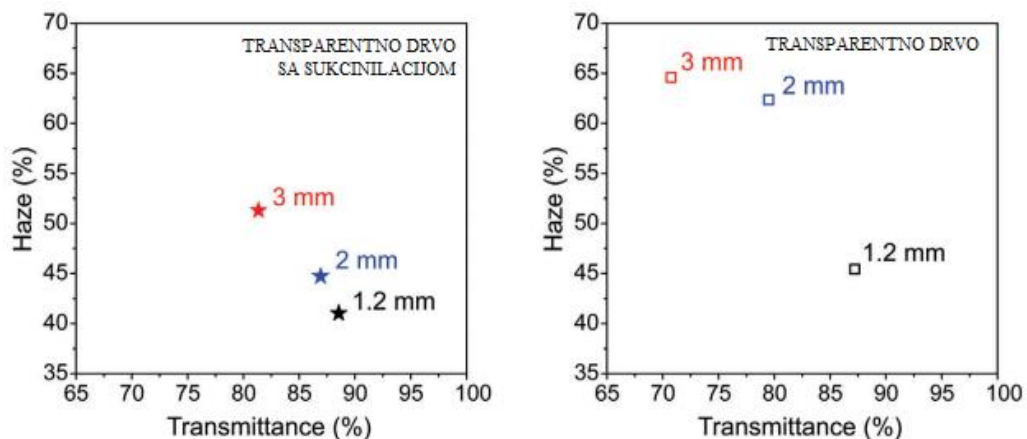


Slika 14: Maglovitost 1.2 mm debelog uzorka transparentnog drveta pripremljenog sa PLIMA-om, sa i bez sukcinilacije

Smanjenje maglovitosti pripisuje se manjoj količini nanostrukturnih defekata u staničnoj stijenci, čime se smanjuje Rayleighovo raspršivanje na nanoskali. Sukcinilirano transparentno drvo pokazuje nižu poroznost ($\approx 0\%$ naspram $\approx 1\%$ za nesukcinilirani uzorak) i vjerovatno je da je interakcija na molekularnoj razini između sukciniliranog delignificiranog drveta i PLIMA-a poboljšana u usporedbi s nepromjenjenim delignificiranim drvetom. Stoga su izvanredne optičke karakteristike sukciniliranog transparentnog drveta rezultat kombinacije poboljšane kompatibilnosti

između PLIMA-a i stanične stijenke drva s dobro integriranim sučeljem lumen-stanična stijenka, niskom razinom agregacije celuloznih vlakana i povoljnom difuzijom monomera LIMA unutar stanične stijenke prije polimerizacije.

Razlika u optičkoj propusnosti između sukciniliranog i nesukciniliranog uzorka povećava se s debljinom. Općenito, povećanje debljine drvenog uzorka rezultira većom apsorpcijom svjetlosti i time nižom propusnošću, zbog veće apsorpcije, kao i većeg broja defekata koji djeluju kao mjesta raspršivanja [97]. Sukcinilacija rezultira održanom visokom propusnošću i ograničenim povećanjem maglovitosti pri povećanju debljine uzorka. Pri debljini od 3mm sukcinilirano transparentno drvo pokazuje visoku propusnost (81%) i nisku maglovitost (51%). Nasuprot tome nesukcinilirano transparentno drvo pokazuje puno nižu optičku propusnost (71%) i veću maglovitost (65%) pri sličnoj debljini. Usporedba propusnosti i maglovitosti sukciniliranog i nesukciniliranog transparentnog drveta sa povećanjem debljine uzorka drveta vidljiva je na slici 15.



Slika 15: Usporedba propusnosti i maglovitosti pri povećanju debljine uzorka drveta za transparentno drvo sa i bez sukcinilacije.

U usporedbi s podacima o drugim prijavljenim transparentnim drvenim biokompozitima pripremljenim iz naftom dobivenih polimernih matrica, dobiveni biokompozit na bazi PLIMA-a je održiva i bio-bazirana alternativa s iznimno niskom maglovitosti i visokom propusnošću što se daljnje može poboljšati do izvrsnih razina korištenjem postupka sukcinilacije.

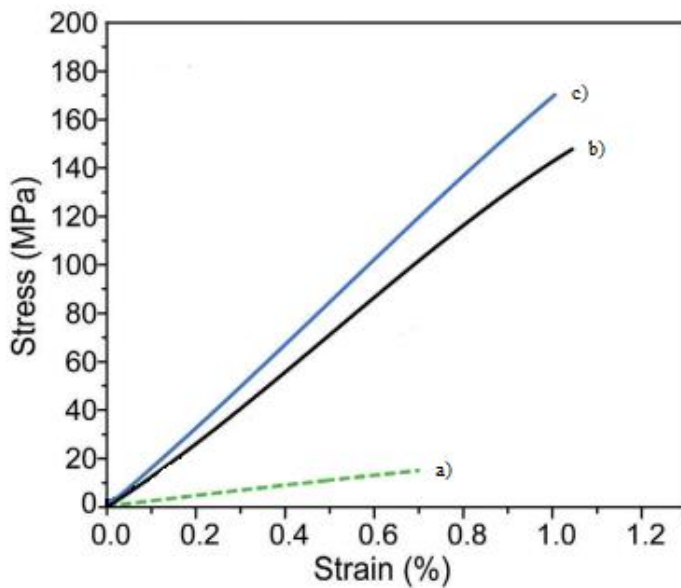
7. Mehanička svojstva transparentnih drvenih biokompozita na bazi PLIMA-a

Mehanička svojstva transparentnog drvenog biokompozita ovise o udjelu volumena drveta i karakteristikama interakcije drveta i polimerne matrice. Veći udio drveta povećava mehaničke karakteristike, ali pritom smanjujući optičku propusnost. Taj problem može se riješiti koristeći vrste drveta veće gustoće što dopušta korištenje optimalnog udjela volumena drveta i dopušta postizanje dobrih mehaničkih svojstava adekvatnih za primjene gdje je visoka razina performansi zahtjevana. Iz toga razloga Montanari et al. je pripremila uzorke transparentnog drveta od breze sa udjelom volumena drveta od 26%. Tablica 1 pokazuje jednoosna vlačna mehanička svojstva PLIMA-a, sukciniliranog te nesukciniliranog transparentnog drveta.

	VLAČNA ČVRSTOĆA [MPa]	MODUL ELASTIČNOSTI [GPa]	MAX. DEFORMACIJA [%]
PLIMA	14.9 ± 6.6	2.2 ± 0.4	0.7 ± 0.3
TRANSPARENTNO DRVO	146.6 ± 17.9	12.6 ± 1.7	1.2 ± 0.4
TRANSPARENTNO DRVO SA SUKCNILACIJOM	173.6 ± 14.5	17.3 ± 4.5	1.0 ± 0.2

Tablica 1: Vlačna mehanička svojstva PLIMA-a te sukciniliranog i nesukciniliranog transparentnog drveta pripremljenog od breze

Čak i bez sukcinilacije PLIMA matrica pokazuje dobru mehaničku funkciju te transparentno drvo doseže vlačnu čvrstoću od $\sigma_c \approx 147$ MPa te Youngov modul elastičnosti $E_c \approx 13$ GPa. Sukcinilacija rezultira još i boljim mehaničkim svojstvima gdje vlačna čvrstoća doseže $\sigma_c \approx 174$ MPa, a Youngov modul elastičnosti $E_c \approx 17$ GPa. Slika 16 pokazuje naponsko deformacijske krivulje za PLIMA, transparentno drvo bez sukcinilacije i transparentno drvo sa sukcinilacijom koje su sumarizirane u tablici 1. Ovi podaci bolji su od većine prijavljenih transparentnih drvenih biokompozita dobivenih petrokemijskim polimernim matricama i pokazuju potencijal ovakvih održivih potpuno bio-baziranih transparentnih drvenih biokompozita te njihov potencijal za primjenu u konstrukcijske i druge građevinske te arhitekturne svrhe.



Slika 16: Naponsko deformacijske krivulje a) PLIMA-a, b) transparentnog drveta bez sukcinilacije i c) transparentnog drveta sa sukcinilacijom

8. Zaključak

U potrazi za održivim materijalima i inovativnim rješenjima, ovaj rad istražio je područje transparentnih biokompozita od drva s posebnim naglaskom na njihovu izradu pomoću bio-baziranog monomera limonen akrilat (LIMA). Rad koji je učinjen od strane Montanari et al. otkrio je novu dimenziju u znanosti o materijalima, gdje se izvrsnost strukture drveta harmonično kombinira sa svestranošću već navedenog biopolimera, otvarajući prilike za ekološki prihvatljive alternative u raznim primjenama. Sintetizacija monomera limonen akrilat (LIMA) i njegova integracija u drvenu strukturu putem impregnacije i in-situ polimerizacije demonstrirali su izvedivost stvaranja transparentnih biokompozita od drva s kontroliranim nanostrukturama. Rezultirajući materijal pokazao je izvanrednu optičku jasnoću, mehaničku čvrstoću i toplinska svojstva, čineći ga privlačnim za primjene poput energetski učinkovitih prozora, konstrukcijskih materijala te inovativnih arhitekturnih rješenja. Osim toga pokazana je i ekološka prihvatljivost ovog potpuno bio-baziranog kompozita, njegova sposobnost umanjenja ugljičnog dioksida i mogućnost značajnog smanjenja ovisnosti o neodrživim alternativama što se usklađuje s globalnim ciljevima održivosti, poput ciljeva održivog razvoja Ujedinjenih naroda. Zaključno, transparentni drveni biokompoziti, s limonen akrilatom kao ključnim

sastojkom, predstavljaju obećavajući pravac za održive materijale i zelenu inovaciju. Njihova jedinstvena kombinacija prirodnih svojstava drva i prednosti biopolimera nudi konkretno rješenje za izazove našeg vremena.

9. Literatura

- [1] United Nations. Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development; 2015.
- [2] A. Bjelanović i V. Rajčić, Drvene konstrukcije prema europskim normama. Drugo izdanje. Zagreb, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagora-Zagorje d.o.o., 2007.
- [3] Sathre, R.; González-García, S. Life Cycle Assessment (LCA) of Wood-Based Building Materials. In *Eco-efficient Construction and Building Materials*; Elsevier, 2014; pp 311–337.
- [4] Gallezot, P. Process Options for Converting Renewable Feedstocks to Bioproducts. *Green Chem.* 2007, 9 (4), 295.
- [5] Isikgor, F. H.; Becer, C. R. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for the Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polym. Chem.* 2015, 6 (25), 4497–4559.
- [6] Fratzl, P.; Weinkamer, R. Nature's Hierarchical Materials. *Prog. Mater. Sci.* 2007, 52 (8), 1263–1334.
- [7] Speck, T.; Burgert, I. Plant Stems: Functional Design and Mechanics. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011, 41 (1), 169–193.
- [8] Sjöström, E. *Wood Chemistry*, 2nd ed.; Elsevier, 1993.
- [9] Sacui, I. A.; Nieuwendaal, R. C.; Burnett, D. J.; Stranick, S. J.; Jorfi, M.; Weder, C.; Foster, E. J.; Olsson, R. T.; Gilman, J. W. Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6 (9), 6127–6138.
- [10] Burgert, I.; Fratzl, P. Plants Control the Properties and Actuation of Their Organs through the Orientation of Cellulose Fibrils in Their Cell Walls. *Integr. Comp. Biol.* 2009, 49 (1), 69–79.
- [11] Donaldson, L. Microfibril Angle: Measurement, Variation and Relationships – A Review. *IAWA J.* 2008, 29 (4), 345–386.

- [12] Plomion, C.; Leprovost, G.; Stokes, A. Wood Formation in Trees. *Plant Physiol.* 2001, 127 (4), 1513–1523.
- [13] Oliaei, E.; Lindström, T.; Berglund, L. A. Sustainable Development of Hot-Pressed All-Lignocellulose Composites—Comparing Wood Fibers and Nanofibers. *Polymers (Basel)*. 2021, 13 (16), 2747.
- [14] Yano, H.; Hirose, A.; Collins, P. J.; Yazaki, Y. Effects of the Removal of Matrix Substances as a Pretreatment in the Production of High Strength Resin Impregnated Wood Based Materials. *J. Mater. Sci. Lett.* 2001, 20 (12), 1125–1126.
- [15] Frey, M.; Widner, D.; Segmehl, J. S.; Casdorff, K.; Keplinger, T.; Burgert, I. Delignified and Densified Cellulose Bulk Materials with Excellent Tensile Properties for Sustainable Engineering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10 (5), 5030–5037.
- [16] Li, J.; Chen, C.; Zhu, J. Y.; Ragauskas, A. J.; Hu, L. In Situ Wood Delignification toward Sustainable Applications. *Accounts Mater. Res.* 2021, 2 (8), 606–620.
- [17] Vitas, S.; Segmehl, J.; Burgert, I.; Cabane, E. Porosity and Pore Size Distribution of Native and Delignified Beech Wood Determined by Mercury Intrusion Porosimetry. *Materials (Basel)*. 2019, 12 (3), 416.
- [18] Grönquist, P.; Frey, M.; Keplinger, T.; Burgert, I. Mesoporosity of Delignified Wood Investigated by Water Vapor Sorption. *ACS Omega* 2019, 4 (7), 12425–12431.
- [19] Liang, R.; Zhu, Y.-H. H.; Wen, L.; Zhao, W.-W. W.; Kuai, B.-B. Bin; Zhang, Y.-L. L.; Cai, L.-P. P. Exploration of Effect of Delignification on the Mesopore Structure in Poplar Cell Wall by Nitrogen Absorption Method. *Cellulose* 2020, 27 (4), 1921–1932.
- [20] Mi, R.; Li, T.; Dalgo, D.; Chen, C.; Kuang, Y.; He, S.; Zhao, X.; Xie, W.; Gan, W.; Zhu, J.; et al. A Clear, Strong, and Thermally Insulated Transparent Wood for Energy Efficient Windows. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30 (1), 1907511.
- [21] Fu, Q.; Medina, L.; Li, Y.; Carosio, F.; Hajian, A.; Berglund, L. A. Nanostructured Wood Hybrids for Fire-Retardancy Prepared by Clay Impregnation into the Cell Wall. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9 (41), 36154–36163.
- [22] Yuan, Z.; Ni, Y.; Van Heiningen, A. R. P. Kinetics of Peracetic Acid Decomposition Part I : Spontaneous Decomposition at Typical Pulp Bleaching Conditions. *Can. J. Chem. Eng.* 1997, 75 (1), 37–41.
- [23] Albrecht, J. S. PhD Thesis: An Investigation of the Physical-Chemical Mechanism of Selective Delignification of Wood with Peracetic Acid, Lawrence University, 1971.
- [24] Teong, S. P.; Li, X.; Zhang, Y. Hydrogen Peroxide as an Oxidant in Biomass-to-Chemical Processes of Industrial Interest. *Green Chem.* 2019, 21 (21), 5753–5780.

- [25] Stamm, A. J.; Millett, M. A. The Internal Surface of Cellulosic Materials. *J. Phys. Chem.* 1941, 45 (1), 43–54.
- [26] Berglund, L. A.; Burgert, I. Bioinspired Wood Nanotechnology for Functional Materials. *Adv. Mater.* 2018, 30 (19), 1704285.
- [27] Keplinger, T.; Wittel, F. K.; Rüggeberg, M.; Burgert, I. Wood Derived Cellulose Scaffolds—Processing and Mechanics. *Adv. Mater.* 2020, 2001375, 2001375.
- [28] Kumar, A.; Jyske, T.; Petrič, M. Delignified Wood from Understanding the Hierarchically Aligned Cellulosic Structures to Creating Novel Functional Materials: A Review. *Adv. Sustain. Syst.* 2021, 5 (5), 2000251.
- [29] Yamasaki, S.; Sakuma, W.; Yasui, H.; Daicho, K.; Saito, T.; Fujisawa, S.; Isogai, A.; Kanamori, K. Nanocellulose Xerogels with High Porosities and Large Specific Surface Areas. *Front. Chem.* 2019, 7 (MAY), 1–8.
- [30] Han, X.; Ye, Y.; Lam, F.; Pu, J.; Jiang, F. Hydrogen-Bonding-Induced Assembly of Aligned Cellulose Nanofibers into Ultrastrong and Tough Bulk Materials. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7 (47), 27023–27031.
- [31] Hill, C. A. S. *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
- [32] Thybring, E. E.; Fredriksson, M. Wood Modification as a Tool to Understand Moisture in Wood. *Forests* 2021, 12 (3), 372.
- [33] Berthold, J.; Rinaudo, M.; Salmeñ, L. Association of Water to Polar Groups; Estimations by an Adsorption Model for Ligno-Cellulosic Materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 1996, 112 (2–3), 117–129.
- [34] Thybring, E. E.; Piqueras, S.; Tarmian, A.; Burgert, I. Water Accessibility to Hydroxyls Confined in Solid Wood Cell Walls. *Cellulose* 2020, 27 (10), 5617–5627.
- [35] Montanari, C.; Olsén, P.; Berglund, L. A. Interface Tailoring by a Versatile Functionalization Platform for Nanostructured Wood Biocomposites. *Green Chem.* 2020, 22 (22), 8012–8023.
- [36] Tarkow, H.; Stamm, A. J. Effect of Formaldehyde Treatments Upon the Dimensional Stabilization of Wood. *For. Prod. J.* 1953, 3 (2), 33–37.
- [37] Emmerich, L.; Bollmus, S.; Militz, H. Wood Modification with DMDHEU (1,3-Dimethylol-4,5-Dihydroxyethyleneurea) – State of the Art, Recent Research Activities and Future Perspectives. *Wood Mater. Sci. Eng.* 2019, 14 (1), 3–18.
- [38] Rautkari, L.; Hill, C. A. S.; Curling, S.; Jalaludin, Z.; Ormondroyd, G. What Is the Role of the Accessibility of Wood Hydroxyl Groups in Controlling Moisture Content? *J. Mater. Sci.* 2013, 48 (18), 6352–6356.

- [39] Habibi, Y. Key Advances in the Chemical Modification of Nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43 (5), 1519–1542.
- [40] Hill, C. A. S.; Jones, D.; Strickland, G.; Cetin, N. S. Kinetic and Mechanistic Aspects of the Acetylation of Wood with Acetic Anhydride. *Holzforschung* 1998, 52 (6), 623–629.
- [41] Rowell, R. M. Chemical Modification of Wood: A Short Review. *Wood Mater. Sci. Eng.* 2006, 1 (1), 29–33.
- [42] Stamm, A. J.; Seborg, R. M. Resin-Treated Plywood. *Ind. Eng. Chem.* 1939, 31 (7), 897–902.
- [43] Kajita, H.; Furuno, T.; Imamura, Y. The Modification of Wood by Treatment with Low Molecular Weight Phenol-Formaldehyde Resin: A Properties Enhancement with Neutralized Phenolic-Resin and Resin Penetration into Wood Cell Walls. *Wood Sci. Technol.* 2004, 37 (5), 349–361.
- [44] Bach, S.; Belgacem, M. N.; Gandini, A. Hydrophobisation and Densification of Wood by Different Chemical Treatments. *Holzforschung* 2005, 59 (4), 389–396.
- [45] Roy, D.; Semsarilar, M.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. Cellulose Modification by Polymer Grafting: A Review. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38 (7), 2046–2064.
- [46] Trey, S.; Jafarzadeh, S.; Johansson, M. In Situ Polymerization of Polyaniline in Wood Veneers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4 (3), 1760–1769.
- [47] Keplinger, T.; Cabane, E.; Chanana, M.; Hass, P.; Merk, V.; Gierlinger, N.; Burgert, I. A Versatile Strategy for Grafting Polymers to Wood Cell Walls. *Acta Biomater.* 2015, 11 (1), 256–263.
- [48] Ermeydan, M. A.; Cabane, E.; Gierlinger, N.; Koetz, J.; Burgert, I. Improvement of Wood Material Properties via in Situ Polymerization of Styrene into Tosylated Cell Walls. *RSC Adv.* 2014, 4 (25), 12981.
- [49] Cabane, E.; Keplinger, T.; Merk, V.; Hass, P.; Burgert, I. Renewable and Functional Wood Materials by Grafting Polymerization Within Cell Walls. *ChemSusChem* 2014, 7 (4), 1020–1025.
- [50] Cabane, E.; Keplinger, T.; Künniger, T.; Merk, V.; Burgert, I. Functional Lignocellulosic Materials Prepared by ATRP from a Wood Scaffold. *Sci. Rep.* 2016, 6 (1), 31287.
- [51] Herrera, N.; Olsén, P.; Berglund, L. A. Strongly Improved Mechanical Properties of Thermoplastic Biocomposites by PCL Grafting inside Holocellulose Wood Fibers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8 (32), 11977–11985.
- [52] Burgert, I.; Cabane, E.; Zollfrank, C.; Berglund, L. Bio-Inspired Functional WoodBased Materials – Hybrids and Replicates. *Int. Mater. Rev.* 2015, 60 (8), 431–450.

- [53] Merk, V.; Chanana, M.; Keplinger, T.; Gaan, S.; Burgert, I. Hybrid Wood Materials with Improved Fire Retardance by Bio-Inspired Mineralisation on the Nano- and Submicron Level. *Green Chem.* 2015, 17 (3), 1423–1428.
- [54] Zhang, L.; Xu, J.; Shen, H.; Xu, J.; Cao, J. Montmorillonite-Catalyzed Furfurylated Wood for Flame Retardancy. *Fire Saf. J.* 2021, 103297.
- [55] Guo, H.; Özparpucu, M.; Windeisen-Holzhauser, E.; Schlepütz, C. M.; Quadranti, E.; Gaan, S.; Dreimol, C.; Burgert, I. Struvite Mineralized Wood as Sustainable Building Material: Mechanical and Combustion Behavior. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8 (28), 10402–10412.
- [56] Merk, V.; Chanana, M.; Gierlinger, N.; Hirt, A. M.; Burgert, I. Hybrid Wood Materials with Magnetic Anisotropy Dictated by the Hierarchical Cell Structure. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6 (12), 9760–9767.
- [57] Trey, S.; Olsson, R. T.; Ström, V.; Berglund, L.; Johansson, M. Controlled Deposition of Magnetic Particles within the 3-D Template of Wood: Making Use of the Natural Hierarchical Structure of Wood. *RSC Adv.* 2014, 4 (67), 35678–35685.
- [58] Garemark, J.; Yang, X.; Sheng, X.; Cheung, O.; Sun, L.; Berglund, L. A.; Li, Y. TopDown Approach Making Anisotropic Cellulose Aerogels as Universal Substrates for Multifunctionalization. *ACS Nano* 2020, 14 (6), 7111–7120.
- [59] Song, H.; Xu, S.; Li, Y.; Dai, J.; Gong, A.; Zhu, M.; Zhu, C.; Chen, C.; Chen, Y.; Yao, Y.; et al. Hierarchically Porous, Ultrathick, “Breathable” Wood-Derived Cathode for Lithium-Oxygen Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8 (4), 1701203.
- [60] Peng, X.; Zhang, L.; Chen, Z.; Zhong, L.; Zhao, D.; Chi, X.; Zhao, X.; Li, L.; Lu, X.; Leng, K.; et al. Hierarchically Porous Carbon Plates Derived from Wood as Bifunctional ORR/OER Electrodes. *Adv. Mater.* 2019, 31 (16), 1900341.
- [61] Wan, J.; Song, J.; Yang, Z.; Kirsch, D.; Jia, C.; Xu, R.; Dai, J.; Zhu, M.; Xu, L.; Chen, C.; et al. Highly Anisotropic Conductors. *Adv. Mater.* 2017, 29 (41), 1703331.
- [62] Zhu, M.; Li, Y.; Chen, F.; Zhu, X.; Dai, J.; Li, Y.; Yang, Z.; Yan, X.; Song, J.; Wang, Y.; et al. Plasmonic Wood for High-Efficiency Solar Steam Generation. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8 (4), 1701028.
- [63] Chen, C.; Zhang, Y.; Li, Y.; Dai, J.; Song, J.; Yao, Y.; Gong, Y.; Kierzewski, I.; Xie, J.; Hu, L. All-Wood, Low Tortuosity, Aqueous, Biodegradable Supercapacitors with Ultra-High Capacitance. *Energy Environ. Sci.* 2017, 10 (2), 538–545.
- [64] Tu, K.; Puértolas, B.; Adobes-Vidal, M.; Wang, Y.; Sun, J.; Traber, J.; Burgert, I.; Pérez-Ramírez, J.; Keplinger, T. Green Synthesis of Hierarchical Metal–Organic Framework/Wood Functional Composites with Superior Mechanical Properties. *Adv. Sci.* 2020, 7 (7), 1902897.
- [65] Dong, Y.; Wang, K.; Li, J.; Zhang, S.; Shi, S. Q. Environmentally Benign Wood Modifications: A Review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8 (9), 3532–3540.

- [66] Ermeýdan, M. A.; Cabane, E.; Masic, A.; Koetz, J.; Burgert, I. Flavonoid Insertion into Cell Walls Improves Wood Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4 (11), 5782–5789.
- [67] Lande, S.; Westin, M.; Schneider, M. H. Eco-efficient Wood Protection. *Manag. Environ. Qual. An Int. J.* 2004, 15 (5), 529–540.
- [68] Kurkowiak, K.; Emmerich, L.; Militz, H. Wood Chemical Modification Based on BioBased Polycarboxylic Acid and Polyols – Status Quo and Future Perspectives. *Wood Mater. Sci. Eng.* 2021, 1–15.
- [69] Jiang, M.; Ma, J.; Wu, M.; Liu, R.; Liang, L.; Xin, F.; Zhang, W.; Jia, H.; Dong, W. Progress of Succinic Acid Production from Renewable Resources: Metabolic and Fermentative Strategies. *Bioresour. Technol.* 2017, 245, 1710–1717.
- [70] Dai, Z.; Guo, F.; Zhang, S.; Zhang, W.; Yang, Q.; Dong, W.; Jiang, M.; Ma, J.; Xin, F. Bio-based Succinic Acid: An Overview of Strain Development, Substrate Utilization, and Downstream Purification. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 2020, 14 (5), 965–985.
- [71] Hill, C. A. S.; Cetin, N. S. Surface Activation of Wood for Graft Polymerization. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2000, 20 (1), 71–76.
- [72] Li, W. Y. Y.; Jin, A. X. X.; Liu, C. F. F.; Sun, R. C. C.; Zhang, A. P. P.; Kennedy, J. F. F. Homogeneous Modification of Cellulose with Succinic Anhydride in Ionic Liquid Using 4-Dimethylaminopyridine as a Catalyst. *Carbohydr. Polym.* 2009, 78 (3), 389–395.
- [73] Xin, P.-P.; Huang, Y.-B.; Hse, C.-Y.; Cheng, H.; Huang, C.; Pan, H. Modification of Cellulose with Succinic Anhydride in TBAA/DMSO Mixed Solvent under CatalystFree Conditions. *Materials (Basel)*. 2017, 10 (5), 526.
- [74] Lönnberg, H.; Zhou, Q.; Brumer, H.; Teeri, T. T.; Malmström, E.; Hult, A. Grafting of Cellulose Fibers with Poly(ϵ -Caprolactone) and Poly(L-Lactic Acid) via RingOpening Polymerization. *Biomacromolecules* 2006, 7 (7), 2178–2185.
- [75] Olsén, P.; Herrera, N.; Berglund, L. A. Polymer Grafting Inside Wood Cellulose Fibers by Improved Hydroxyl Accessibility from Fiber Swelling. *Biomacromolecules* 2020, 21 (2), 597–603.
- [76] Hafrén, J.; Córdova, A. Direct Organocatalytic Polymerization from Cellulose Fibers. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26 (2), 82–86.
- [77] Burnard, M.; Posavčević, M.; Kegel, E. Examining the Evolution and Convergence of Wood Modification and Environmental Impact Assessment in Research. *iForest - Biogeosciences For.* 2017, 10 (6), 879–885.
- [78] Sandberg, D.; Kutnar, A.; Mantanis, G. Wood Modification Technologies - a Review. *iForest - Biogeosciences For.* 2017, 10 (6), 895–908.

- [79] Fink, S. Transparent Wood – A New Approach in the Functional Study of Wood Structure. *Holzforschung* 1992, 46 (5), 403–408.
- [80] Li, Y.; Fu, Q.; Yu, S.; Yan, M.; Berglund, L. Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance. *Biomacromolecules* 2016, 17 (4), 1358–1364.
- [81] Heitner, C. Light-Induced Yellowing of Wood-Containing Papers. In *Photochemistry of Lignocellulosic Materials*; 1993; pp 2–25.
- [82] Müller, U.; Rätzsch, M.; Schwanninger, M.; Steiner, M.; Zöbl, H. Yellowing and IRChanges of Spruce Wood as Result of UV-Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2003, 69 (2), 97–105.
- [83] Li, Y.; Fu, Q.; Rojas, R.; Yan, M.; Lawoko, M.; Berglund, L. Lignin-Retaining Transparent Wood. *ChemSusChem* 2017, 10 (17), 3445–3451.
- [84] Li, Y.; Fu, Q.; Yang, X.; Berglund, L. Transparent Wood for Functional and Structural Applications. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2018, 376 (2112), 20170182.
- [85] Qin, J.; Li, X.; Shao, Y.; Shi, K.; Zhao, X.; Feng, T.; Hu, Y. Optimization of Delignification Process for Efficient Preparation of Transparent Wood with High Strength and High Transmittance. *Vacuum* 2018, 158 (26), 158–165.
- [86] Li, H.; Guo, X.; He, Y.; Zheng, R. A Green Steam-Modified Delignification Method to Prepare Low-Lignin Delignified Wood for Thick, Large Highly Transparent Wood Composites. *J. Mater. Res.* 2019, 34 (6), 932–940.
- [87] Chen, H.; Montanari, C.; Yan, M.; Popov, S.; Li, Y.; Sychugov, I.; Berglund, L. A. Refractive Index of Delignified Wood for Transparent Biocomposites. *RSC Adv.* 2020, 10 (67), 40719–40724.
- [88] Zhu, M.; Song, J.; Li, T.; Gong, A.; Wang, Y.; Dai, J.; Yao, Y.; Luo, W.; Henderson, D.; Hu, L. Highly Anisotropic, Highly Transparent Wood Composites. *Adv. Mater.* 2016, 28 (26), 5181–5187.
- [89] Höglund, M.; Johansson, M.; Sychugov, I.; Berglund, L. A. Transparent Wood Biocomposites by Fast UV-Curing for Reduced Light-Scattering through Wood/Thiol-Ene Interface Design. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, acsami.0c12505.
- [90] Li, T.; Zhu, M.; Yang, Z.; Song, J.; Dai, J.; Yao, Y.; Luo, W.; Pastel, G.; Yang, B.; Hu, L. Wood Composite as an Energy Efficient Building Material: Guided Sunlight Transmittance and Effective Thermal Insulation. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6 (22), 1601122.
- [91] Wang, X.; Zhan, T.; Liu, Y.; Shi, J.; Pan, B.; Zhang, Y.; Cai, L.; Shi, S. Q. Large-Size Transparent Wood for Energy-Saving Building Applications. *ChemSusChem* 2018, 11 (23), 4086–4093.

- [92] Li, Y.; Yang, X.; Fu, Q.; Rojas, R.; Yan, M.; Berglund, L. Towards Centimeter Thick Transparent Wood through Interface Manipulation. *J. Mater. Chem. A* 2018, 6 (3), 1094–1101.
- [93] Mi, R.; Chen, C.; Keplinger, T.; Pei, Y.; He, S.; Liu, D.; Li, J.; Dai, J.; Hitz, E.; Yang, B.; et al. Scalable Aesthetic Transparent Wood for Energy Efficient Buildings. *Nat. Commun.* 2020, 11 (1), 3836.
- [94] Jungstedt, E.; Montanari, C.; Östlund, S.; Berglund, L. Mechanical Properties of Transparent High Strength Biocomposites from Delignified Wood Veneer. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2020, 133 (February), 105853.
- [95] Li, Y.; Vasileva, E.; Sychugov, I.; Popov, S.; Berglund, L. Optically Transparent Wood: Recent Progress, Opportunities, and Challenges. *Adv. Opt. Mater.* 2018, 6 (14), 1800059.
- [96] Vasileva, E.; Chen, H.; Li, Y.; Sychugov, I.; Yan, M.; Berglund, L.; Popov, S. Light Scattering by Structurally Anisotropic Media: A Benchmark with Transparent Wood. *Adv. Opt. Mater.* 2018, 6 (23), 1800999.
- [97] Chen, H.; Baitenov, A.; Li, Y.; Vasileva, E.; Popov, S.; Sychugov, I.; Yan, M.; Berglund, L. Thickness Dependence of Optical Transmittance of Transparent Wood: Chemical Modification Effects. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11 (38), 35451–35457.
- [98] Chen, P.; Li, Y.; Nishiyama, Y.; Pingali, S. V.; O'Neill, H. M.; Zhang, Q.; Berglund, L. A. Small Angle Neutron Scattering Shows Nanoscale PMMA Distribution in Transparent Wood Biocomposites. *Nano Lett.* 2021, 21 (7), 2883–2890. Ž
- [99] Fu, Q.; Yan, M.; Jungstedt, E.; Yang, X.; Li, Y.; Berglund, L. A. Transparent Plywood as a Load-Bearing and Luminescent Biocomposite. *Compos. Sci. Technol.* 2018, 164 (January), 296–303.
- [100] Wu, Y.; Wang, Y.; Yang, F. Comparison of Multilayer Transparent Wood and Single Layer Transparent Wood With the Same Thickness. *Front. Mater.* 2021, 8.
- [101] Zhu, M.; Li, T.; Davis, C. S.; Yao, Y.; Dai, J.; Wang, Y.; AlQatari, F.; Gilman, J. W.; Hu, L. Transparent and Haze Wood Composites for Highly Efficient Broadband Light Management in Solar Cells. *Nano Energy* 2016, 26, 332–339.
- [102] Li, Y.; Cheng, M.; Jungstedt, E.; Xu, B.; Sun, L.; Berglund, L. Optically Transparent Wood Substrate for Perovskite Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7 (6), 6061–6067.
- [103] Li, Y.; Yu, S.; Veinot, J. G. C.; Linnros, J.; Berglund, L.; Sychugov, I. Luminescent Transparent Wood. *Adv. Opt. Mater.* 2017, 5 (1), 1600834.

- [104] Foster, K. E. O.; Jones, R.; Miyake, G. M.; Srubar, W. V. Mechanics, Optics, and Thermodynamics of Water Transport in Chemically Modified Transparent Wood Composites. *Compos. Sci. Technol.* 2021, 208, 108737.
- [105] Jia, C.; Chen, C.; Mi, R.; Li, T.; Dai, J.; Yang, Z.; Pei, Y.; He, S.; Bian, H.; Jang, S. H.; et al. Clear Wood toward High-Performance Building Materials. *ACS Nano* 2019, 13 (9), 9993–10001.
- [106] Lang, A. W.; Li, Y.; De Keersmaecker, M.; Shen, D. E.; Österholm, A. M.; Berglund, L.; Reynolds, J. R. Transparent Wood Smart Windows: Polymer Electrochromic Devices Based on Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate) Electrodes. *ChemSusChem* 2018, 11 (5), 854–863.
- [107] Zhang, L.; Wang, A.; Zhu, T.; Chen, Z.; Wu, Y.; Gao, Y. Transparent Wood Composites Fabricated by Impregnation of Epoxy Resin and W-Doped VO₂ Nanoparticles for Application in Energy-Saving Windows. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12 (31), 34777–34783.
- [108] Samanta, A.; Chen, H.; Samanta, P.; Popov, S.; Sychugov, I.; Berglund, L. A. Reversible Dual-Stimuli-Responsive Chromic Transparent Wood Biocomposites for Smart Window Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13 (2), 3270–3277.
- [109] Yu, Z.; Yao, Y.; Yao, J.; Zhang, L.; Chen, Z.; Gao, Y.; Luo, H. Transparent Wood Containing CsXWO₃ Nanoparticles for Heat-Shielding Window Applications. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5 (13), 6019–6024.
- [110] Vasileva, E.; Li, Y.; Sychugov, I.; Mensi, M.; Berglund, L.; Popov, S. Lasing from Organic Dye Molecules Embedded in Transparent Wood. *Adv. Opt. Mater.* 2017, 5 (10), 1700057.
- [111] Gan, W.; Gao, L.; Xiao, S.; Zhang, W.; Zhan, X.; Li, J. Transparent Magnetic Wood Composites Based on Immobilizing Fe₃O₄ Nanoparticles into a Delignified Wood Template. *J. Mater. Sci.* 2017, 52 (6), 3321–3329.
- [112] Gan, W.; Xiao, S.; Gao, L.; Gao, R.; Li, J.; Zhan, X. Luminescent and Transparent Wood Composites Fabricated by Poly(Methyl Methacrylate) and γ -Fe₂O₃@YVO₄:Eu³⁺ Nanoparticle Impregnation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5 (5), 3855–3862.
- [113] Qiu, Z.; Xiao, Z.; Gao, L.; Li, J.; Wang, H.; Wang, Y.; Xie, Y. Transparent Wood Bearing a Shielding Effect to Infrared Heat and Ultraviolet via Incorporation of Modified Antimony-Doped Tin Oxide Nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.* 2019, 172 (January), 43–48.
- [114] Wang, L.; Liu, Y.; Zhan, X.; Luo, D.; Sun, X. Photochromic Transparent Wood for Photo-Switchable Smart Window Applications. *J. Mater. Chem. C* 2019, 7 (28), 8649–8654.
- [115] Narayan, R. Carbon Footprint of Bioplastics Using Biocarbon Content Analysis and Life-Cycle Assessment. *MRS Bull.* 2011, 36 (9), 716–721.

- [116] Miller, S. A. Sustainable polymers: opportunities for the next decade. *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 550-554.
- [117] A. Stamm, M. Tengdelius, B. Schmidt, J. Engström, P. O. Syrén, L. Fogelström, E. Malmström Chemo-enzymatic pathways toward pinene-based renewable materials. *Green Chem.* 2019, 21, 2720.
- [118] M. Winnacker, B. Rieger Recent progress in sustainable polymers obtained from cyclic terpenes: synthesis, properties, and application potential. *ChemSusChem.* 2015, 8(15), 2455-2471.
- [119] M. Firdaus, L. M. de Espinosa, and M. A. R. Meier Terpene-Based Renewable Monomers and Polymers via Thiol–Ene Additions. *Macromolecules.* 2011, 44 (18), 7253-7262.
- [120] M.R. Thomsett, T.E. Storr, O.R. Monaghan, R.A. Stockman, S.M. Howdle, Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids, *Green Mater.* 2016, 4, 115– 134.
- [121] Zhu, Y., Romain, C. & Williams, C. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature* 540, 354–362 (2016).
- [122] Wilbon, P. A., Chu, F., & Tang, C. (2012). Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(1), 8–37.
- [123] Sainz, M. F., Souto, J. A., Regentova, D., Johansson, M. K. G., Timhagen, S. T., Irvine, D. J., ... Howdle, S. M. (2016). A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings. *Polymer Chemistry*, 7(16), 2882–2887.
- [124] Peña Carrodegua, L., Martín, C., & Kleij, A. W. (2017). Semiaromatic Polyesters Derived from Renewable Terpene Oxides with High Glass Transitions. *Macromolecules*, 50(14), 5337–5345.
- [125] Jongedijk E, Cankar K, Buchhaupt M, Schrader J, Bouwmeester H, Beekwilder J. Biotechnological production of limonene in microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2016;100(7):2927-2938.
- [126] Fidalgo, A., Ciriminna, R., Carnaroglio, D., Tamburino, A., Cravotto, G., Grillo, G., ... Pagliaro, M. (2016). Eco-Friendly Extraction of Pectin and Essential Oils from Orange and Lemon Peels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 2243–2251.
- [127] Paggiola, G., Stempvoort, S. V., Bustamante, J., Barbero, J. M. V., Hunt, A. J., & Clark, J. H. (2016). Can bio-based chemicals meet demand? Global and regional case-study around citrus waste-derived limonene as a solvent for cleaning applications. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10(6), 686–698.

[128] Ciriminna, R., Lomeli-Rodriguez, M., Demma Carà, P., Lopez-Sanchez, J. A., & Pagliaro, M. (2014). Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. *Chem. Commun.*, 50(97), 15288–15296.

[129] Byrne CM, Allen SD, Lobkovsky EB, Coates GW. Alternating copolymerization of limonene oxide and carbon dioxide. *J Am Chem Soc.* 2004;126(37):11404-11405.

[130]] J. S. Albrecht, *An Investigation of the Physical-Chemical Mechanism of Selective Delignification of Wood with Peracetic Acid*, Lawrence University, Appleton, WI 1971.

[131] Montanari, C., Ogawa, Y., Olsén, P., & Berglund, L. A. (2021). High Performance, Fully Bio-Based, and Optically Transparent Wood Biocomposites. *Advanced Science*, 8(12), 2100559.