

Marko Laitinen

# LIGNIINI POLYMEERIMATERIAALIEN LUJITE- JA TÄYTEMATERIAALINA

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Kandidaatintyö  
Lokakuu/2019

# TIIVISTELMÄ

Marko Laitinen: Ligniini polymeerimateriaalien lujite- ja täytemateriaalina  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Materiaalitekniikka  
10/2019

---

Ligniini on erittäin yleinen biopolymeeri, puulajin mukaan sen osuus puun kokonaismassasta on jopa 20-30 massaprosenttia. Massan valmistusprosessin aikana erotetaan suuret määrät ligniiniä, jota oikein prosessoituna voitaisiin käyttää lujite- ja täytemateriaalina. Perinteisessä paperin ja kartongin valmistuksessa ligniini erotetaan massasta ja poltetaan. Ligniinillä on lujia mekaanisia ominaisuuksia ja oikein käsiteltynä sitä voitaisiin käyttää biopohjaisena materiaalina.

Tämä kandidaatintyö pyrkii selvittämään, miten ligniiniä voidaan käyttää polymeerimateriaalien lujite- ja täytemateriaalina. Työ on kirjallisuusselvitys, jossa tutustutaan ligniinin esiintymiseen luonnossa, sekä ligniinin kemialliseen rakenteeseen. Lisäksi työssä käydään läpi puunjalostuksen prosesseja, joissa ligniini erotetaan sellusta, sekä näiden prosessien vaikutus ligniinin ominaisuuksiin. Työ sisältää katsauksen materiaali- ja tuote-esimerkeistä.

Öljypohjaisten muovien määrää voitaisiin vähentää ja niiden lujittamiseen voitaisiin käyttää biopohjaista ligniiniä. Huonoja puolia ligniinille ovat sen huono dispersio useimmille polymeereille ja suurina pitoisuuksina mekaaninen hauraus johtuen fenolirenkaista. Ligniiniä olisi runsaasti saatavilla, prosessien helpottuessa se saataisiin hyötykäyttöön polttamisen sijaan.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. LIGNIINI.....	2
2.1 Ligniini puiden rakenteessa.....	2
2.2 Ligniinin sidokset.....	5
3. LIGNIININ EROTUS PUUNJALOSTUKSESSA.....	7
3.1 Mekaaninen prosessi .....	7
3.2 Kemiallinen prosessi .....	8
3.3 Puolikemiallinen prosessi.....	10
3.4 Prosessien vertailua.....	10
4. LIGNIININ KERÄÄMINEN .....	12
4.1 Erotus luonnonliuottimilla (organosolv).....	13
4.2 Muita erotusmenetelmiä.....	13
5. LIGNIININ KÄYTTÖKOHTEET .....	15
5.1 Ligniinin valmistelu käytettäväksi.....	15
5.2 Kestomuovit .....	16
5.3 Biopolymeerit .....	25
6. ESIMERKKITUOTTEET .....	26
6.1 Arboform© .....	26
6.2 Jalostettu hiilikuitu.....	26
6.3 Polyuretaanivaaho .....	27
7. YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT .....	28
LÄHTEET .....	30

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

<i>EVA</i>	Etyleeni-vinyyli asetaatti
<i>HS-</i> <i>massa%</i>	Vetysulfidi
<i>OH-</i>	<i>Massaprosentti</i>
<i>PA</i>	Hydroksidi
<i>PAN</i>	Polyamidi
<i>PE</i>	Polyacrylonitriili
<i>PEO</i>	Polyeteeni
<i>PET</i>	Polyetyleenioksidi
<i>PE-HD</i>	Polyetyleenitereftalaatti
<i>PE-LD</i>	Korkeatiheyksinen polyeteeni
<i>PHB</i>	Matalatiheyksinen polyeteeni
<i>PLA</i>	Polyhydroksibutyyraatti
<i>PP</i>	Polylaktidi
<i>PS</i>	Polypropeeni
<i>PUR</i>	Polystyreeni
<i>PVC</i>	Polyuretaani
	Polyvinylikloridi

# 1. JOHDANTO

Ligniini on puuston ja kasvillisuuden keskeinen ja tärkeä rakenneaine. Yhdessä polysakkaridien, selluloosan ja hemiselluloosan kanssa, ligniini muodostaa suurimman osan puun sisäisestä rakenteesta. Ligniini sitoo puumassassa hemiselluloosan ja selluloosan yhteen nauhamaisella rakenteellaan, lujittaen rakennetta ja tihentäen massaa. Puulajin mukaan, ligniiniä on 20 – 30 % puun massaprosentista ja se tuo puuhun keltaisen värin [3, s. 29]. Ligniiniä erottuu paperi ja kartonki teollisuudessa käytettävän massan valmistuksessa. Ligniini on haitaksi paperintuotannon prosessissa, sillä ligniini sitoo selluloosan ja hemiselluloosan vaikeuttaen erotusprosessia. Vuosittain noin 50 miljoonaa tonnia ligniiniä käytetään energiantuottoon puunjalostuksen yhteydessä [13]. Tutkimuskysymyksenä tässä kandidaatintyössä on, voiko ligniiniä hyödyntää polymeerimateriaalien lujite- ja täytemateriaalina.

Ligniinin mekaaniset ominaisuudet ovat orgaaniselle materiaalille poikkeuksellisen hyvät ja rakenteeltaan ligniini muistuttaa raakaöljypohjaista polymeeriä. Ligniinin erottaminen ja jalostaminen käyttökelpoiseen muotoon ovat suurimmat haasteet sen käyttämiseksi polymeeripohjaisten materiaalien lujite- ja täytemateriaalina. Ligniinin epäsäännöllinen rakenne vaikeuttaa erotusprosessien kehittämistä. Erotettaessa ligniiniä puu- tai kasvikuiduista, ligniiniä pilkotaan, jolloin sen mekaaniset ominaisuudet heikkenevät. Ligniinin erottamiseksi mustasta lipeästä on kehitetty useita menetelmiä, kuten ”LignoBoost” ja ”LignoForce System”- menetelmät. LignoForce Systemiin tutustutaan tarkemmin kappaleessa 4. Kraft menetelmällä tuotetusta ligniinistä valmistetaan myös biopolttoaineita, joita voidaan käyttää tehtaan sisäisesti, tai jalostaa käytettäväksi muualla. Tässä työssä keskitytään Kraft ligniinin käyttämiseen täyte- ja lujitemateriaalina ja siihen tutustaan tarkemmin kappaleessa 3.2.

Työ on kirjallisuusselvitys, jossa on lisätty omia päätelmiä ja havaintoja selvityksen pohjalta. Työssä keskitytään ligniinin merkitykseen puunjalostuksen prosesseissa, ligniinin erilaisiin erotus- ja jalostustapoihin, sekä vertaillaan, millaisia mekaanisia ominaisuuksia ligniinin seostaminen polymeereihin tuo.

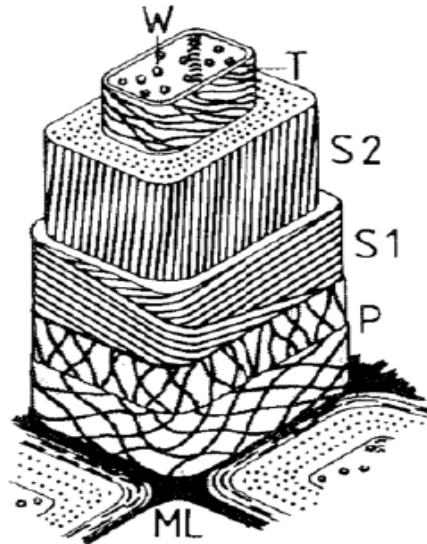
## 2. LIGNIINI

Ligniini on amorfinen ja orgaaninen polymeeri, jonka mekaaniset ominaisuudet ovat tarpeeksi lujat, jotta sitä voidaan käyttää lujitteena. Ligniini toimii puun ja kasvien rakennetta lujittavana liimana, jonka määrä vaihtelee puu- ja kasvilajikohtaisesti. [3] Tässä luvussa tarkastellaan tarkemmin ligniinin rakenteeseen ja selvitetään, mistä ligniinin mekaaniset ominaisuudet johtuvat.

### 2.1 Ligniini puiden rakenteessa

Puiden solut ovat heterogeenisiä ja ne koostuvat polymeerisistä matriiseista, niitä lujittavista rakennekomponenteista, sekä erilaisiin toiminnallisiin tehtäviin tuotetuista komponenteista. Ligniini on orgaaninen polymeeri, joka luokitellaan lujittaviin rakennekomponentteihin puiden soluissa. Solujen sisäiset ja ulkoiset rakenne-erot määrittävät mekaaniset ominaisuudet ja niiden eron eri puulajien välillä. Pehmeillä puulajeilla viitataan havupuihin, joiden solurakenne koostuu pitkistä kuiduista, esimerkiksi mänty [3, s. 28]. Kovia puulajeja ovat lehtipuut, joissa solurakenne on havupuiden rakennetta lyhyempi, minkä seurauksena puun rakenne on kovempi. Esimerkkejä kovista lehtipuista ovat tammi ja jalava [3, s. 18].

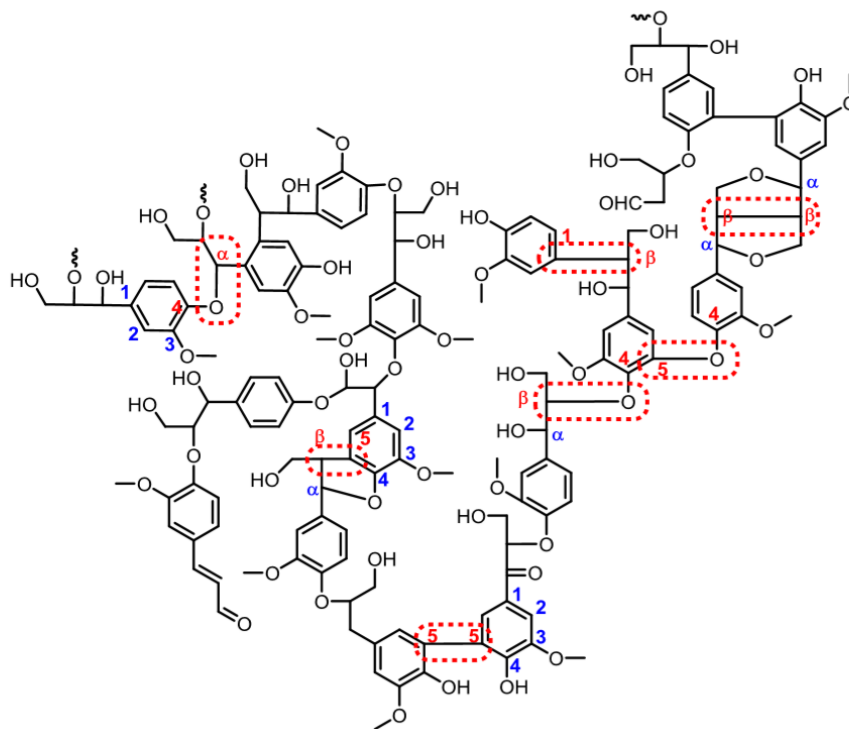
Pehmeän rakenteen omaavissa puulajeissa on pääsääntöisesti suurempi määrä tracheideja (tracheids), eli putkimaisia nesteiden kuljettamiseen erikoistuneita soluja, jotka luovat pehmeämmille puille niille ominaisen pitkäkuituisen rakenteen [3, s. 19]. Ligniini toimii solujen välisenä liimana. Suurimmat ligniinipitoisuudet ovat välilamellisissa ja primääriseinässä, jotka on esitetty puun solun rakenteessa kuvassa 1 [3, s. 32]. Veden kuljettamiseen erikoistuneet putkisolut takaavat pehmeämmissä puulajeissa yhdenmu-kaisemman rakenteen solujen erikoistuessa tarkemmin tietyille osa-alueille, johtuen säännölliseen rakenteeseen [3, s. 19]. Kovissa puulajeissa on vähäinen määrä nesteitä kuljettavia soluja, sillä perussolut osallistuvat myös nesteiden kuljettamiseen. Tämän vuoksi perussolujen määrä on kovissa puulajeissa pehmeitä puulajeja korkeampi [3, s. 21].



**Kuva 1.** Havainnollistava kuva puun solurakenteesta. ML= Vällilamelli (*Middle Lamella*), P= Primääriseinä (*Primary wall*), S<sub>1</sub>= Sekundäärisen seinämän uloin kerros (*Outer layer of the secondary wall*), S<sub>2</sub>= Sekundäärisen seinämän keskimmäinen kerros (*Middle layer of the secondary wall*), S<sub>3</sub> (T)= Sekundäärisen seinämän sisimmäinen kerros (*Inner layer of the secondary wall*), W= Kyhmykerros (*Warty layer*). [3, s. 26]

Kovilla puulajeilla ei esiinny varsinaisia nesteiden kuljettamiseen erikoistuneita soluja, vaan nestettä siirretään huomattavasti lyhempiä matkoja kohti- ja vaakasuoraan orientoituneissa perussoluissa (longitudinal- and ray parenchyma cells) [2], [3, s. 20]. Niimensä mukaisesti säiliösolut (vessel elements) lähinnä varastoivat nestettä paikallisesti solujen käytettäväksi, eivätkä täten osallistu merkittävässä määrin nesteiden varsinaiseen kulkeutumiseen puun sisässä. Yksittäinen säiliösolu voi olla jopa usean metrin mittainen, ja vastaa merkittävässä määrin muiden solujen elintoiminnoista itse ollessaan eloton [3, s. 21].

Ligniini on amorfinen polymeeri, jossa fenolipropaanirenkaat muodostavat ligniinin muuten ketjuuntuneeseen rakenteeseen vahvan, kolmiulotteisen muodon, kuten kuva 2 havainnollistaa. Fenolipropaani rengasyksiköt kiinnittyvät satunnaisesti ligniinin ketjumaiseen runkoon ilman systemaattista kaavaa [3, s. 39]. Ligniinin rakenne eroaa merkittävästi muista puiden solujen makromolekyylisistä rakenteista. Toisin kuin puiden hiilihydraateilla, ligniinin rakenne ei ole säännöllinen, vaikkakin yleinen perusrakenne ligniinillä kuitenkin on. Fenolirenkaat lujittavat ligniinin rakennetta, ja suurilla fenolirengaspitoisuuksilla ligniini käyttäytyy hauraan materiaalin tavoin. [23, s. 55]

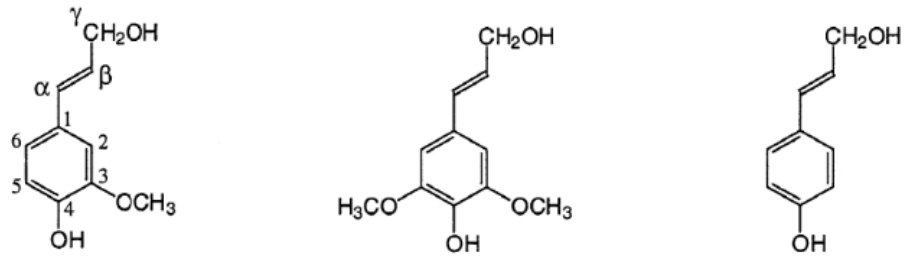


**Kuva 2.** Kuvassa on esitetty suuntaa antava rakenne ligniinille, ja kuvaan on korostettu yleisimmät ligniinissä havaitut sidokset. [16, s. 14]

Luonnossa esiintyvä ligniini voidaan jakaa kolmeen erilaiseen pääryhmään: pehmeissä puissa, kovissa puissa ja ruohokasveissa esiintyvään ligniiniin. Pääryhmät sisältävät kolme erilaista rakenneosaa, joiden määrä vaihtelee pääryhmittäin ja kasvilajikohtaisesti. [3, s. 40], [23]

Pehmeiden puiden ligniiniä kutsutaan gualacyyliseksi ligniiniksi, ja niiden rakenteesta havaitaan suurimman osan koostuvan havupuualkoholiryhmistä (trans-coniferyl alcohol) ja noin kymmenyksen verran ruohokasvialkoholista (trans-p-Coumaryl alcohol). Kovien puulajien ligniinit, (guabacyl-styringyl lignins), koostuvat puoliksi havupuualkoholista ja puoliksi lehtipuualkoholista (trans-sinapyl alcohol). [3, s. 40] Kuvassa 3 on esitetty kolme ligniinille tyypillistä rakenneosaa, joiden keskinäinen suhde ligniinissä luo rakenteelliset erot ligniinin pääryhmien mekaanisille ominaisuuksille. Myös ruohokasvien ligniinissä havaitaan kovien puulajien tapaan lehtipuuligniinin rakennetta, vaikkakin niiden rakenteessa havaitaan myös joitain aromaattisia ryhmiä. [3, s. 40], [23]





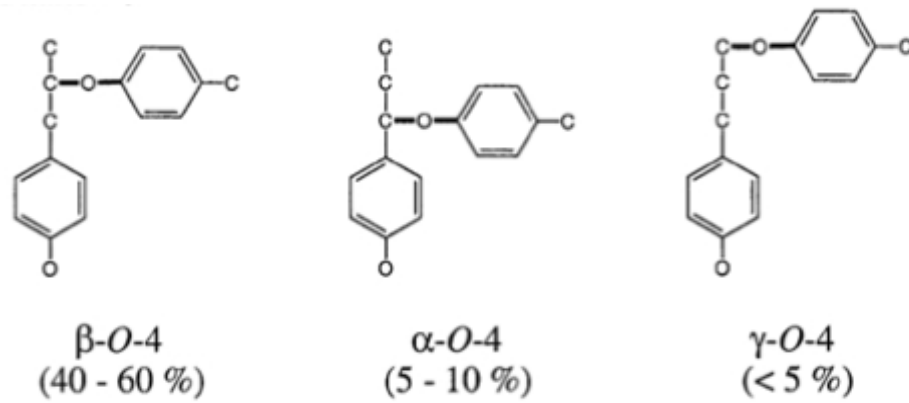
*trans*-Coniferyl alcohol    *trans*-Sinapyl alcohol    *trans*-*p*-Coumaryl alcohol

**Kuva 3.** Kuvassa on esitetty kolme ligniinin rakenneosaa, jotka määrittävät ligniinin rakenteellisia ominaisuuksia. [3, s. 39]

Ligniinin lähde ja sen myötä ligniinin rakenne määrittävät ligniinin mekaaniset ominaisuudet. Ligniinin jalostuksessa tulee erityisesti huomioida aromaattisten yhdisteiden määrä ja niiden sitoutuminen ligniinin ketjussa.

## 2.2 Ligniinin sidokset

Ligniiniin rakenteellisten osien sitoutuminen toisiinsa tapahtuu eetterisidoksilla, tai suorilla, hiiliatomien välisillä kovalenttisilla sidoksilla toisiinsa. Eetterimäinen happisiltarakenne on yleisin havaittu rakenne niin kovien kuin pehmeidenkin puulajien ligniinissä [3, s. 41]. Happisiltainen rakenne on nimetty β-O-4 rakenteeksi, joka tunnustetaan spektroskooppisesti rakenteensa vuoksi. Kuvassa 4 on esitetty yleisimmän, β-O-4 rakenteen lisäksi rakenteen lyhyempi α- ja pidempi γ-rakenteet. Toiminnallisten ryhmien kiinnittyminen ligniinin pääketjuun vaihtelee puulajeittain, mutta myös sijainti puussa vaikuttaa ligniinin rakenteeseen. Ligniiniä on vaikea erottaa puusta ilman rakenteen hajottamista. Tästä syystä ligniinin todellista rakennetta ja sen myötä ligniinin molekyyliä ei tiedetä varmasti [3, s. 41].



**Kuva 4.** Kuvassa on kolme yleistä ligniinin rakenneosien sitoutumistapaa. Rakenteiden alla on keskimääräinen sidoksen prosentuaalinen osuus ligniiniketjun sidoksista.

[3, s. 41]

Elektronimikroskoopilla otetuista kuvista on havaittu, että ligniinin rakenne muistuttaa pyöreitä, halkaisijaltaan tyypillisesti 10- 100 nm kokoisia kappaleita [3, s. 41]. Mekaanisilta ja rakenteellisilta ominaisuuksiltaan ligniini muistuttaa korkean moolimassan termoplastista polymeerimateriaalia, mikä on johdonmukaista ottaen huomioon ligniinin toiminnallisen roolin puussa. Kuva ligniinistä seostettuna polyamidin 11 (PA11) kanssa on esitetty kuvassa 5.

## 3. LIGNIININ EROTUS PUUNJALOSTUKSESSA

Puunjalostuksessa käytetään yleisesti kolmea erilaista jalostusmenetelmää: mekaanista, kemiallista ja puolikemiallista. Jokainen jalostusprosessi alkaa puuaineksen kuorinnalla, puhdistuksella ja hienontamisella. Vaikka puolikemiallisessa ja kemiallisessa jalostusprosessissa sellun erotus tapahtuu kemikaalisesti, tulee puuaines hakettaa liuosta varten. Jalostusmenetelmät pyrkivät samaan lopputulokseen: puhtaaseen selluun ja erottuihin puukuituihin.

Mekaanisessa erottamisessa ligniinin rakenne rikotaan mekaanisesti korotetussa lämpötilassa, jolloin sitoutuminen ligniinin ja puumassan välillä saadaan heikennettyä. Mekaanisessa prosessissa massaan jäänyt ja pilkkoutunut ligniini lujittaa massaa. Ligniinin pilkkominen ei estä massan värjäytymistä, ja mekaaninen erotus vaatii aina valkaisuprosessin osaksi prosessointilinjaa, jos tavoitteena on valkoinen tuote. Puunjalostuksen aikana ligniini pilkkoutuu, jolloin ligniinimolekyylien molekyylimassa pienenee. [4]

### 3.1 Mekaaninen prosessi

Mekaanista massaa tuotetaan teollisesti usealla eri menetelmällä, joista yleisimmät ovat hierre (grinding) ja hioke (refining). Hiokkeella valmistettu massa on hyvä optisilta ominaisuuksiltaan, mutta heikko mekaanisilta ominaisuuksiltaan. Hierteen massa puolestaan on laadultaan lujaa, mutta heikko valonsironnassa, mikä vaikuttaa tuotteen pinnan kirkkauteen [22]. Mekaaniselle erottamiselle tavoitteena on erottaa kuidut rikkomatta niiden rakennetta, sillä kuitujen rikkoutuminen johtaa rakenneteen heikentymiseen. Mekaanisessa erottamisessa tulee myös huomioida välilamelli ja soluseinä, joista hienoaines kuoritaan käytettäväksi, ja soluseinä kuitutetaan massaksi [22, s. 19]. Välilamelli ja soluseinä on esitetty 2, kuvassa 1.

Mekaanisen erottamisen prosesseissa veden osuus pyritään pitämään yli 33 massa% puun massan kuivapainosta, jolloin 20 °C lämpötilassa hemiselluloosa ja selluloosa ovat pehmentyneessä tilassa. Ligniini puolestaan pehmenetään ja erotetaan massasta erikseen, sillä sen monimutkainen ja pitkäketjuinen rakenne kasvattaa pehmenemiseen vaikuttavaa lämpötilaa selluloosaa ja hemiselluloosaa korkeammalle. Ligniinin ja hemiselluloosan jäädessä osaksi valmistuvaa massaa, mekaanisen prosessin massansaanto

prosessiin syötetyn puumassaan nähden on esitellyistä prosesseista suurin, yli 90% [3, s. 61].

### 3.2 Kemiallinen prosessi

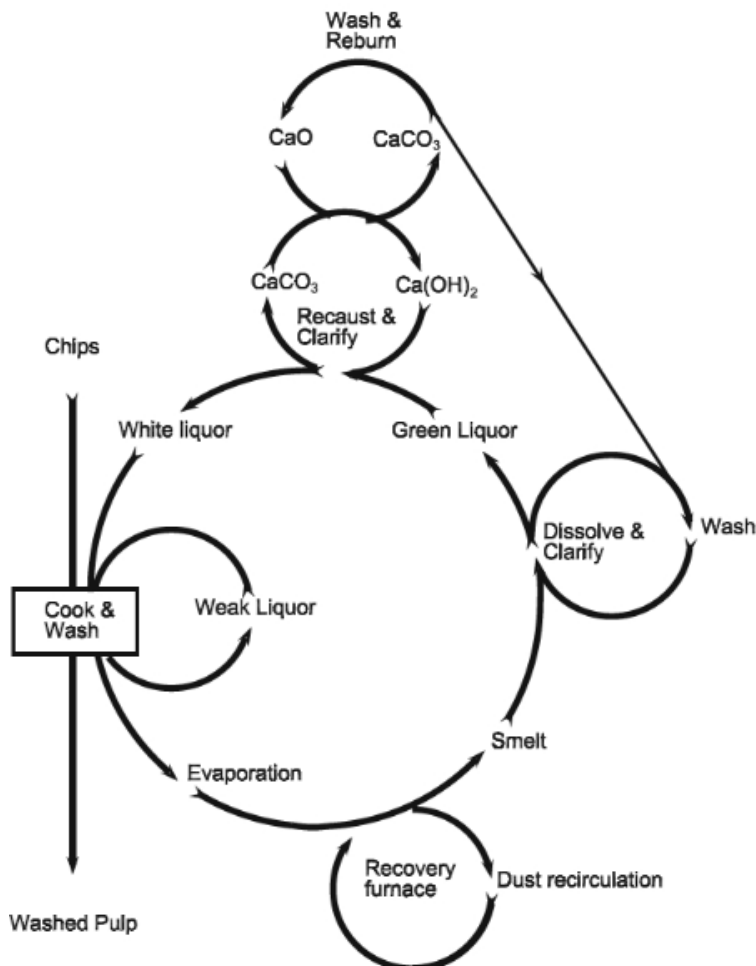
Kemiallisessa erotusprosessissa voidaan massanlähteenä käyttää puusta haketettuja lastuja tai sahanpurua. Mekaanisesta erottamisprosessista poiketen kemiallinen prosessi käyttää massan tarkempaan pienentämiseen kemiallisia reaktioita mekaanisen työstämisen sijasta. Yleisin kemiallinen erotusprosessi sisältää Kraft-prosessin.

Kraft prosessissa puulastut upotetaan happamaan, puulastujen kuituja ligniinistä erottavaan hydroksidi (OH-) vetysulfidi (HS-) liuokseen [23, s. 203]. Seos koostuu uudesta liuoksesta, sekä uudelleen käytettäväksi ohjatusta liuoksesta. Lastuja upotettaessa seoksen lämpötila on noin 80-100°C. Ensimmäistä kertaa käytettävää liuosta kutsutaan ”valkoiseksi lipeäksi” (White liquor) ja uudelleen käytettävää liuosta ”mustaksi lipeäksi” (Black liquor) [23, s 203-204]. Kraft-prosessi on esitetty kuvassa 5.

Tärkeimpänä osana kemiallista erottamista on erottaa puun solujen keskilamellista ja soluseinämistä tarpeeksi ligniiniä, jotta selluloosa ja hemiselluloosa eivät pysy sitoutuneena toisiinsa [23]. Kemiallisessa erotusprosessissa on kiinnitettävä huomiota puuaineksen tasaiseen jakautumiseen, jotta tuotettu massa on homogeenista, eikä joukossa ole käsittelemättömiä kappaleita [22]. Tasainen massa on edellytys hyvälaatuiselle paperille ja kannattavalle erotusprosessille. Puulajeille ominaiset rakenne-erot korostuvat kemiallisessa erotuksessa. Pehmeät ja pitkäkuituisten puulajit ovat haluttuja paperinjalostuksen raaka-aineita lopputuotteisiin saatavien ominaisuuksien vuoksi. Prosessin parametreista ja kemikaaleista riippuen kemiallisen prosessin saanto prosessiin syötetyn massan suhteen vaihtelee 35 – 60 massa% suuruusluokassa. [3, s. 61].

Kemiallisen erottamisen pohjana voi olla erottaminen emäksisissä, neutraaleissa tai happamissa olosuhteissa. Ligniinin poisto emäksillä tapahtuu siten, että emäs reagoi ligniinin fenoliryhmän kanssa hajottaen ligniinin rakenteen. Happamissa oloissa tapahtuva ligniinin erottaminen perustuu ligniinin kemiallisen rakenteen muuttamiseen veteen hajoavaksi bentsyylialkoholin ja alkyylieetteri ryhmien avulla. Neutraalin erotusmenetelmän toiminta perustuu sulfaatin sitoutumiseen ligniinin rakenteeseen, jolloin muodostuu hydrofiilisiä sulfaatteja, jotka liukenevat rikkoen ligniinin. [23]

Pilkotut lastut ohjataan kemialliseen seokseen, josta muodostuu lipeä. Kemiallisen erottamisen aikana ligniini pyritään poistamaan mahdollisimman tehokkaasti vaurioittamatta pitkäketjuisia kuituja. [23]

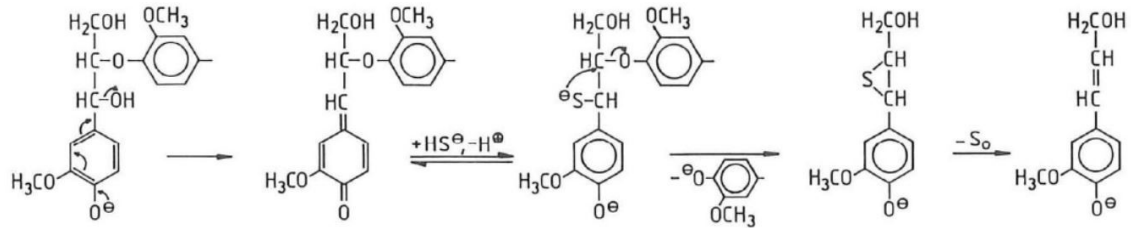


**Kuva 5.** Kuvassa on havainnollistettu Kraft prosessin kemikaalien, sekä puulastujen kiertoa prosessissa. [23, s. 204]

Lastujen upottamisen jälkeen seos lämmitetään 160-170°C lämpötilaan. Tyypillisesti Kraft prosessi tarvitsee 3,5- 5 tonnia liuotinta yhtä puutonnaa kohden. Valkoisen lipeän muodostumisen aikana ligniini pilkkoutuu natriumhydroksidin ja natriumsulfaatin anioneiden reagoidessa toistensa kanssa kemiallisissa reaktioissa.

Pilkkoutunut ligniini hajotetaan edelleen pienemmiksi osiksi irrottamalla ligniinin fenolirenkaat vahvojen emästen avulla. Fenolirenkaiden irrottamisen jälkeen ligniinin liukoi-

suus veteen kasvaa [23, 14]. Fenolirenkaiden erottaminen perustuu kappaleessa 2 esitettyyn beeta-Aryyl ( $\beta$ -O-4) rakenteen rikkomiseen, joka on esitetty kuvassa 6.  $\beta$ -rakenne kattaa puulajeittain vaihdellen 40- 60 % ligniinin sidoksista.



**Kuva 6.** Kuvassa on esitetty fenoliryhmän nelivaiheinen erottaminen  $\beta$ -O-4 ligniiniestä. [23, s. 210]

Hapan, hajottamon liuos kierrätetään uudelleenlämmityksen kautta, jolloin seoksen lämpötilaa tasoitetaan ja hallitusti korotetaan. Uudelleenkierrätettävää liuosta kutsutaan vihreäksi lipeäksi (Green liquor). Kun puulastuista on liuotettu tarpeeksi puukuitujen seosaineita, massa ohjataan pesun kautta jalostuslinjoille. Lipeä poltetaan usean erotusvaiheen jälkeen, joiden aikana ligniini poistuu. Massasta erotettu osa, joka sisältää ligniiniä poltetaan ja käytetään energiantuottoon tehtaan sisäisesti. [23]

### 3.3 Puolikemiallinen prosessi

Puolikemiallisessa erotusprosessissa yhdistyy mekaaninen ja kemiallinen erottaminen. Erotuksen aikana käytetään eri happamuusasteisia liuoksia ja mekaanista työstöä selluloosan ja ligniinin erottamiseen. Erottaminen alkaa lastujen liuottamisella kemiallisesti, jonka jälkeen kuidut erotetaan mekaanisella työstöllä. Puolikemiallisen erottamisen etuna mekaaniseen erottamiseen on ligniinin liuottaminen massasta, jolloin lopputuote voidaan valkaista kirkkaammaksi. [4] Puolikemiallisen prosessin saanto prosessiin syötetystä massasta vakiintuu hieman alle 90% [3, s. 61].

### 3.4 Prosessien vertailua

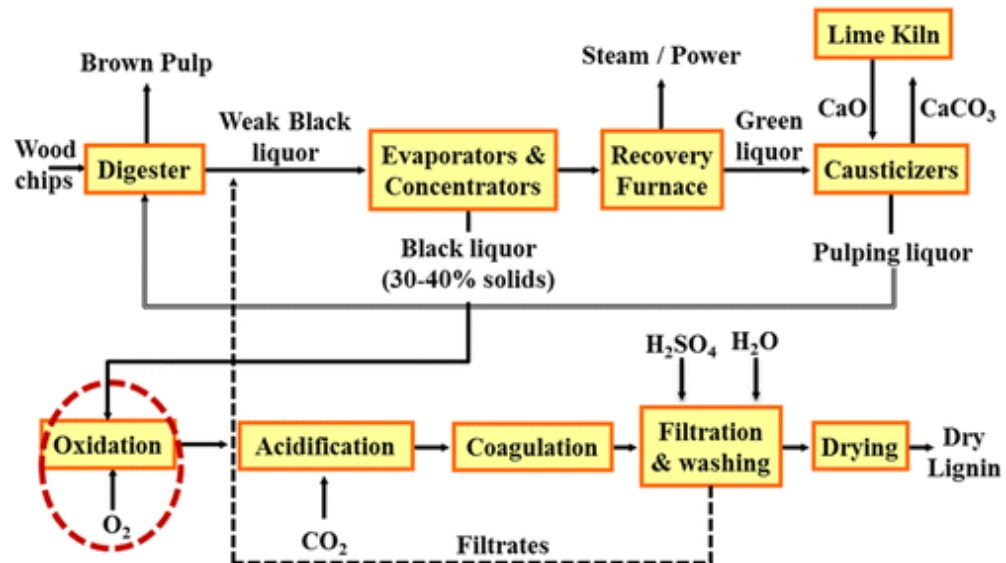
Mekaanisen erottamisen etuja kemialliseen erottamiseen ovat sen halpa hinta yksikköä kohden ja prosessin yksinkertaisuus. Massanvalmistuksen kannalta ajatellen mekaanisella erottamisella paperille saadaan hyvä valonsironta ja sileä pinta. Massan saanto on

korkea, eli lähes kaikki materiaali pystytään jalostamaan massaksi. Mekaaninen erottaminen vaatii korkealaatuista raakapuuta prosessiinsa ja kuluttaa paljon energiaa. Mekaaninen erottaminen altistaa kuidut suurille rasituksilla erottamisprosessin aikana, joka johtaa välttämättömästi kuitujen pilkkoutumiseen. Lyhemmät kuidut eivät ole lujuudeltaan pitkien veroisia, mutta tuottavat tasaisemman massan ja sen kautta pienemmän pinnankarheuden.

Kemiallisesti erotettava sellu on jalostettu pitkälle ja sen käyttö on mekaanista erottamista yleisempää. Kemiallisesti erotetun sellun mustasta lipeästä pyritään erottamaan aiempaa tehokkaammin liuennutta ligniiniä hyötykäyttöön.

## 4. LIGNIININ KERÄÄMINEN

Ennen varsinaisen ligniinin erotusprosessin alkamista mustasta lipeästä haihdutetaan vettä. Kuvassa 7 on esitetty FPInnovationin ja Noramin yhteistyönä Kanadassa kehitetyn LignoForce- menetelmän edeltävät ja samanaikaiset vaiheet ligniinin erottamiseksi massan valmistusprosessissa. LignoForce menetelmässä mustan lipeän emäksisyyttä täytyy laskea, jotta erotusprosessin aikana lopputuotteeseen ei jää liiallisia määriä terveydelle haitallisia yhdisteitä. Emäksisyyttä lasketaan lisäämällä seokseen hiilidioksidia tai rikkihappoa. Ligniinin erotuksen aikana systeemin lämpötilaa pidetään korotettuna noin 60–80 °C:ssa. Hapatetusta mustasta lipeästä koaguloidaan ligniiniä, joka erotetaan mekaanisesti siivilöimällä seosta. Koottu ligniinipitoinen sakka huuhdotaan rikkihapon ja veden seoksella epäpuhtauksien poistamiseksi. Epäpuhtauksien huuhtomisen jälkeen ligniini kuivatetaan ja käsitellään joko käytettäväksi biopolttoaineena tai täytemateriaalina polymeerimateriaaleille. FPInnovationin ja NORAMin toimesta LignoForce- menetelmään lisättiin mustan lipeän hapettaminen, jonka avulla prosessissa saadaan kiinteää ligniiniä, jonka rikkiyhdisteiden määrä on vähäinen. [15]



**Kuva 7.** Kuva havainnollistaa LignoForce- menetelmän toimintaperiaatetta. Hapetus (Oxidation)-vaiheen (ympyröity) lisääminen vähensi huomattavasti vaarallisten yhdisteiden määrää lopputuotteessa. [15].

Ligniinin pilkkoutuu kraft prosessin aikana, jolloin mustasta lipeästä erotettavalle ligniinille muodostuu heikommät mekaaniset ominaisuudet, kuin ilman synteettisiä liuoksia



erotettavalle ligniinille. Mekaanisesti heikompaa ligniiniä voidaankin käyttää täyteaineena halvemmille ja matalampien vaatimustason komposiittituotteille. Tällaisia käyttökohteita ovat esimerkiksi ligniinillä vahvistetut polyuretaanivaahdot [27].

#### **4.1 Erotus luonnonliuottimilla (organosolv)**

Luonnonliuottimilla (organosolv) erottaminen on toistaiseksi laboratorioissa ja testilinjoiilla käytetty menetelmä erottaa erittäin puhdasta ligniiniä kasvien ja puiden kuduista [14]. Ligniinin lähteenä käytettävä kasvi tai puuainekset hienonnetaan mekaanisesti hyvin hienoksi. Erottamisessa käytetään orgaanisia ja polaarisia liuottimia, korotettua lämpötilaa, sekä kovaa painetta ligniinin erottamiseksi. Käytetyimpiä liuottimia ovat etanoli, metanoli, muurahaishappo ja etikkahappo [14, s. 621]. Lopputuotteena erottuvan ligniinin ominaisuudet vaihtelevat suuresti käytettävän liuottimen mukaan.

Tämän hetken käytetyin prosessi luonnonliuottimilla erottamisessa on Alcell- prosessi, jossa erottamiseen käytetään noin 50 %:sta etanoli/vesiliuosta [14, s. 622]. Luonnonliuottimilla valmistetulla ligniinillä on puhtautensa vuoksi paremmat mekaaniset ominaisuudet Kraft prosessilla erotettuun ligniiniin verrattuna. Kappaleessa 5 on vertailtu luonnonliuottimilla valmistettujen ligniinien mekaanisia ominaisuuksia seostettuna Polyamidi 11:sta.

#### **4.2 Muita erotusmenetelmiä**

Muita erotusmenetelmiä ovat muun muassa sulfiittierottaminen ja soodaerottaminen. Sulfiittierotuksessa puulastut liotetaan metallisulfiittihauteeseen, jossa ligniini reagoi liuoksen sulfiitin, sekä useiden kemikaalien ja metallisten ionien kanssa. Kemiallisten reaktioiden myötä ligniini pilkkoutuu irti selluloosasta ja muodostaa uusia sidoksia liuoksen kemikaalien, esimerkiksi rikin, kanssa. Uusien kemiallisten sidosten muodostuttua ligniini muuttuu veteen liukenevaksi lignosulfiitiksi [16]. Sellun lähteen mukaan sulfiittierotuksella erotetun lignosulfiittien molekyylimassa on Kraft -ja luonnonliuosmenetelmillä erotettujen ligniinien massaa suurempi, mutta sulfiittimenetelmässä seostuvien metallien suuren pitoisuuden vuoksi lignosulfaatit eivät sovellu lujittaviksi materiaaleiksi [16].

Soodaerotuksessa sellun tuottamiseen käytetään raaka-aineena tyypillisesti puun sijasta viherkasveja [16]. Soodaerotus muistuttaa Kraft prosessia, mutta emäksisten liuottimien lisäksi hauteeseen lisätään orgaanista, aromaattisia yhdisteitä sisältävää katalysaattoria

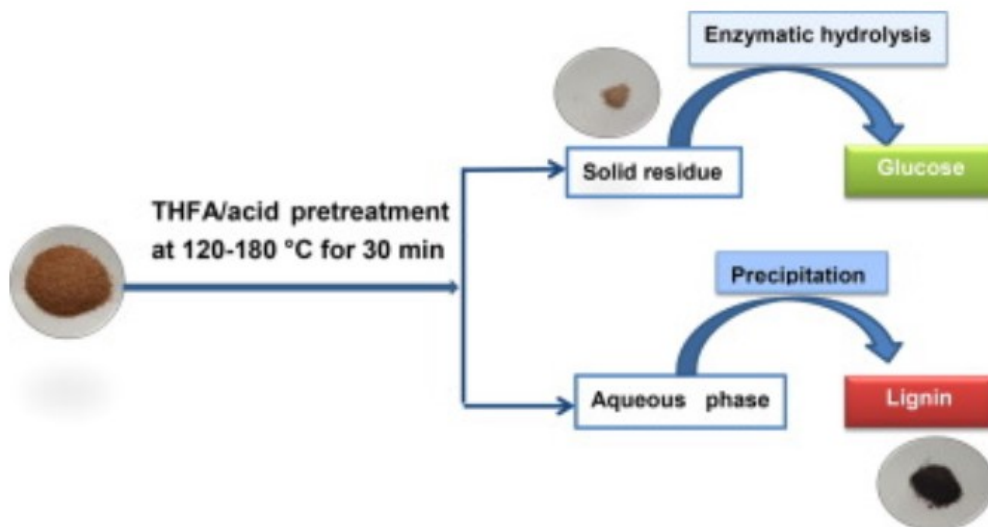
[16]. Soodaerotuksella erotettua ligniiniä on hankala kerätä talteen jalostettavaksi liuoksen suuren karboksyylihappokonsentraation vuoksi [16]. Sulfiittierotukseen verrattuna, soodaerotuksen sivutuotteena syntyy molekyylimassaltaan kevyttä, mutta puhtaampaa ligniiniä, joka soveltuu paremmin lujitusmateriaaliksi.

## 5. LIGNIININ KÄYTTÖKOHTEET

Teollisista prosesseista erotettu ligniini on osoittanut käyttökelpoiseksi vaihtoehdoksi polymeeripohjaisten materiaalien lujite- ja täytemateriaalina. Täytemateriaalina käytettävää ligniiniä ei yleensä jalosteta pidemmälle, vaan ligniini seostetaan seokseen sellaisenaan. Ligniini on uusiutuva ja sitä kannattaisi käyttää polttamisen sijaan joko täytteenä ja lujitteena, tai täysin korvaamaan öljypohjaisia muoveja. Ligniini muodostaa kestumuvien kanssa seostettaessa vetysidoksia. Vetysidosten määrä määräytyy polymeerin aktiivisten hydroksidiryhmien mukaan. Suuri hydroksidiryhmien määrä polymeerissä johtaa ligniinin parempaan sekoittumiseen ja kiinnittymiseen polymeerin kanssa, jolloin saavutetaan mekaanisesti lujempi tuote. Ligniini on myös kestumuveja halvempaa ja täten ligniinin seostaminen osaksi polymeeriä laskee kappaleen raaka-ainekustannuksia. [25] Esimerkkituotteita esitellään kappaleessa 6.

### 5.1 Ligniinin valmistelu käytettäväksi

Sellusta ja luonnonliuottimilla erotettua ligniiniä on jalostettava ennen sen käyttöä lujittavana monomeerina tai polyolina polymeerituotteissa. Jalostusmenetelmiä on useita, joista eräs on hydrolyysimenetelmä. Tässä työssä käsitellään vain hydrolyysimenetelmää. Menetelmässä ligniini käsitellään ligniinin lähteen mukaan erilaisilla hapoilla korotetussa lämpötilassa, jonka jälkeen liuoksen kahden eri faasin osat erotetaan toisistaan Kuvan 8 mukaisesti.



**Kuva 8.** Havainnollistava kuva ligniinin hydrolyysistä. [20]

Käyttökohteissa, joissa ligniiniä käytetään vain täytemateriaalina, ei hydrolyysiä välttämättä vaadita, vaan ligniiniä voidaan käyttää kuivatettuna sellaisenaan [17]. Tällaisia käyttökohteita ovat esimerkiksi jo aikaisemmin mainitut polyuretaanivaahdot, joilla ei ole lainkaan mainittavaa kuormankantokykyä ja jalostamattoman ligniinin lisääminen seokseen lujittaa vaahtoa [27]. Kappaleessa 6.3 esitellään kraft ligniinillä lujitettua polyuretaania.

## 5.2 Kestomuovit

Ligniiniä voidaan käyttää kestomuovien täyte- ja lujitemateriaalina. Eri kestomuovien seostaminen ligniinin kanssa vaatii erilaisia kemiallisia käsittelyjä, eikä muovien rakenne välttämättä ole yhteensopiva polaarisen ja rakenteeltaan epäsäännöllisen ligniinin kanssa. Ligniini on hydrofobinen, eli sen rakenne hylkii vettä, tästä on sekä hyötyä että haittaa. Veden hylkiminen vaikeuttaa ligniinin seostamista polymeereihin, mutta voi olla hyödyksi käyttökohteessa estämässä rakenteen vettymistä.

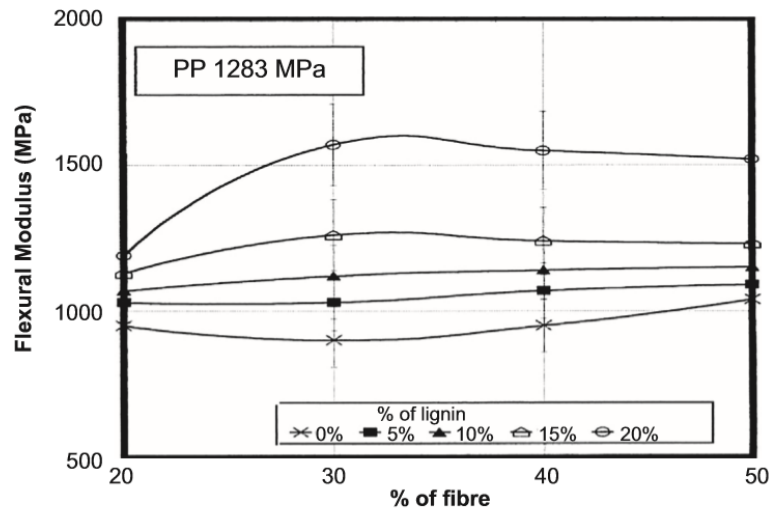
Ligniini muodostaa polyolefiinien polyeteenin (PE) ja polypropeenin (PP) kanssa heikkoja sidoksia. Polyolefiineissä ei tyypillisesti ole polaarisia osia, vaan usein molekyyli on apolaarinen. Ligniini on puolestaan polaarinen ja aromaattinen polymeeri, jolloin sidokset ligniinin ja polyolefiinien välillä jäävät heikoiksi, dispersiivisiksi sidoksiksi. [14, s. 625]

Vahvojen sidosten syntymiseen ligniinin ja kestomuovin välille vaaditaan vetysidoksia, joita muodostuu ligniinin vedyn ja kestomuovin happiatomin reagoidessa. Ligniini muodostaa vetysidoksia seostettaessa polyetylenioksidin (PEO) kanssa [25]. Kestomuovit, joissa happiryhmää ei ole, muodostavat vain heikkoja sidoksia ligniinin kanssa, jolloin lujittava vaikutus jää heikompien, polaaristen vuorovaikutusvoimien varaan.

### 5.2.1 Polypropeeni

Polypropeeni on valtamuovi, jota käytetään pakkaus- ja muovituotemateriaalina. Tässä kappaleessa tarkastellaan ligniinin soveltuvuutta käytettäväksi polypropeenin lujite- ja täytemateriaalina. Tarkastelun pohjana olevassa tutkimuksessa käytettiin kraft prosessin mustasta lipeästä erotettua ligniiniä. Ligniini oli seostettaessa jauhemaisessa muodossa [5].

Seostettaessa polypropeenä kookoksesta erotettuun ligniiniin, havaittiin taivutuslujuuden kasvavan alkuperäiseen, puhtaaseen polypropeeniin verrattuna [5, s. 1485]. Tulokset seostettavan ligniinin määrästä seoksessa on esitetty kuvassa 9. Tutkimuksessa havaittiin, ettei ligniinin seostaminen polypropeeniin lujita tai heikennä seoksen vetolujuutta alkuperäiseen verrattuna.



**Kuva 9.** Kuvassa on esitetty PP/ligniini seoksen taivutusjäykkyyden muutoksia ligniinin massa% seoksessa muunnellen. [5, s. 1485]

Kuvasta 9 voidaan todeta Kraft-ligniinin lujittavan jonkin verran, muttei sellaisenaan merkittävästi polypropeenä. Ligniiniä seostettiin PP/kitosaani seokseen, jotta voitaisiin arvioida ligniinin käyttäytymistä muiden orgaanisten lujitteiden kanssa [6]. Kitosaani on orgaaninen lujite, jota esiintyy äyriäisten kuoreissa. PP/kitosaani seoksen havaittiin heikentävän kappaleen veto- ja murtolujuutta kitosaanin osuuden kasvaessa. Kun seosta täytettiin orgaanisesti erotetulla ligniinillä, havaittiin ligniinin lujittavan seosta ja parantavan sekä veto- ja murtolujuutta, että Youngin moduulia ja iskutheyttä. Tutkimuksessa osoitettiin ligniinin sopivan synteettisten polypropeeni seosten lujitemateriaalina ja toimivan lujitteena muiden orgaanisten lujitteiden kanssa. [6]

## 5.2.2 Polyeteeni

Tässä kappaleessa tarkastellaan Polyeteenin kahden eri tiheyksisen tuotteen, korkea-tiheyksisen polyeteenin (High Density Polyethylene, PE-HD):n ja matalatiheyksisen polyeteenin (Low Density Polyethylene, PE-LD):n yhteensopivuutta ligniinin kanssa. PE-HD:stä ja ligniinistä esteröintisynteetillä valmistettujen kappaleiden mekaaniset ominai-

suudet ovat heikkoja, joten voidaan todeta, etteivät ne tällä menetelmällä ole yhteensopivia [7]. Vapaaradikaalimenetelmällä seostetun ligniinin puolestaan havaitaan kiinnittyvän PE-HD:n kanssa vahvemmin ja seostaminen lujittaa mekaanisia ominaisuuksia [7]. Näillä kahdella menetelmällä valmistettujen kappaleiden testituloksia tarkastelemalla havaitaan vapaaradikaalimenetelmän tuotteiden olevan myös vakaampia lämpökäsittelylle, kuin esteröintisynteeseillä valmistetut kappaleet.

PE-LD/ligniini seoksen havaitaan käyttäytyvän samankaltaisesti, kuin PE-HD/ligniini seos. PE-LD/ligniini seoksen mekaanisia ominaisuuksia voidaan parantaa, kun seoksen polyeteeniin seostetaan ensin Etyleeni-vinyyli asetaattia (EVA):ta. EVA:n lisääminen seokseen, jossa ligniiniä on yli 20 massa%, lujittaa vetolujuutta kaksinkertaiseksi ja lisää murtovenymää 13- kertaiseksi verrattuna seokseen, johon ei ollut lisätty EVA:a. Polyeteenin huono sitoutuminen ligniinin kanssa selittyy polyeteenin kemiallisesta rakenteesta. Polyeteeni on rakenteeltaan suoraketjuinen polyolefiini, jossa ei ole useita ligniinin sitoutumiseen tarvittavia reaktiivisia sidoksia. Suoran rakenteensa vuoksi polyeteenissä ei havaita myöskään mekaanista, ketjujen keskenään kietoutumisesta johtuvaa lujittumista. [8]

### **5.2.3 Polystyreeni**

Polystyreeniin (PS) seostettavan ligniinin seostamisen ongelmaksi osoittautuu näiden kahden materiaalin huono yhteensopivuus. Polystyreenissä ei ole sopivia kemiallisia sidoksia, joihin ligniini voisi muodostaa vetysidoksia. PS/ligniini seoksista havaitaan, että ligniini ei lujita Polystyreenin veto- ja murtolujuutta, mutta sen lisääminen seokseen parantaa taivutus- ja vääntölujuutta [9]. Tulokset PS/ligniini seoksen mekaanisista ominaisuuksista on esitetty taulukossa 1.

**Taulukko 1.** Taulukkoon on kirjattu Polystyreenin ja ligniinin seosten mekaanisia ominaisuuksia, ligniinin massa% osuutta seoksessa vaihdellen. [21]

Sample	Lignin Content	Tensile Modulus (MPa)	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Flexural Modulus	Torsional Modulus
PS10	0%	1216	27.5	2.6	2.29	0.85
PS8	20%	1143	20.1	1.9	2.82	1.06
PS6	40%	1088	13.2	1.4	3.06	1.19
PS4	60%	1047	8.1	0.9	3.44	1.29
PS2	80%	990	6.8	0.8	4.10	1.41

Polystyreeni, jota kompaudoidaan styreeni-etyleeni-butyleeni kopolymeerilla, parantaa ligniinin ja PS välistä adheesiota [9]. Styreeni-Butyleeniä sisältävän seoksen testin tuloksista (taulukko 2) havaitaan, että kopolymeerin osuuden lisääminen seoksessa parantaa veto- ja murtolujuutta, mutta samanaikaisesti heikentää taivutus- ja vääntölujuutta.

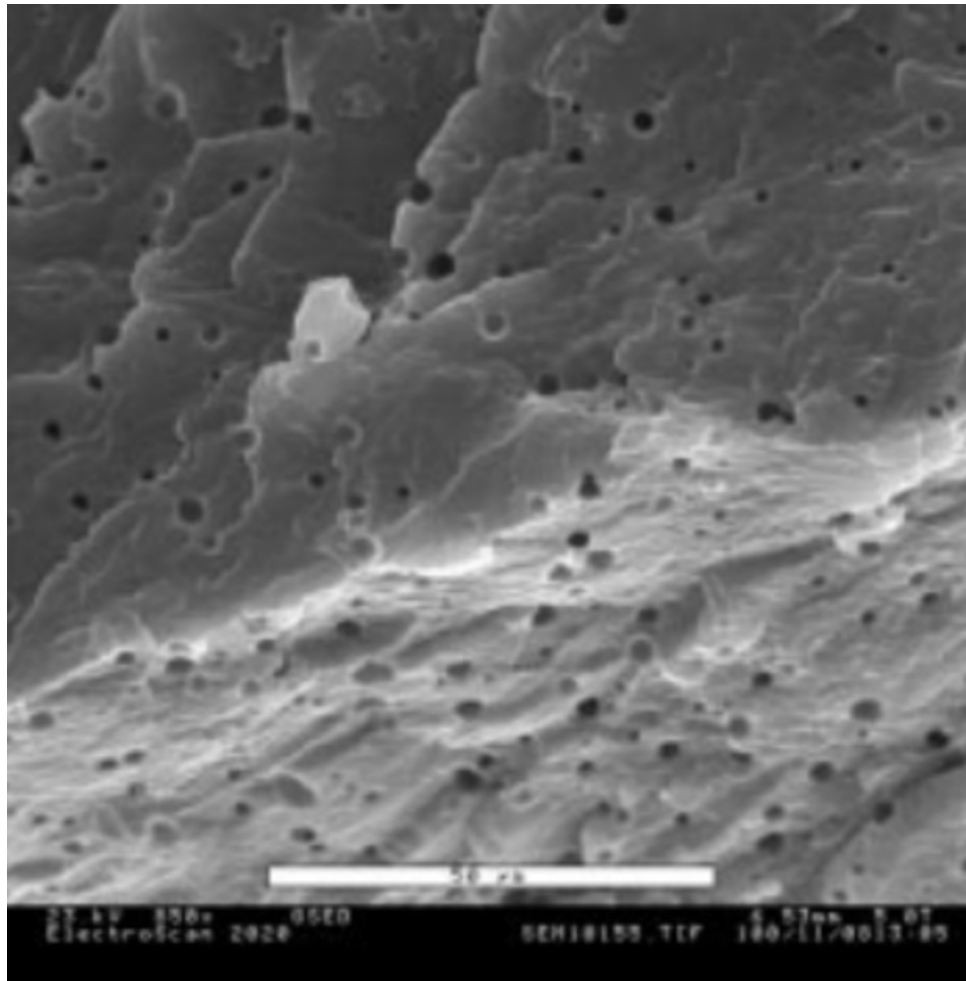
**Taulukko 2.** Taulukossa on esitetty PS / ligniini seoksen mekaanisia ominaisuuksia, johon on lisätty kopolymeeriä eri massaosuuksilla. Ligniinin osuus on 60 massa%. [21]

Sample	Compatibilizer Content	Tensile Modulus (MPa)	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Flexural Modulus	Torsional Modulus
PS4	0%	1047	8.1	0.9	3.44	1.29
PS4-S1	1%	1116	8.3	0.8	3.74	1.21
PS4-S2	2%	1066	9.8	1.2	3.61	1.11
PS4-S5	5%	933	13.2	2.0	1.76	0.56

## 5.2.4 Polyamidi

Polyamidit (PA) ovat tunnettuja mekaanisesti erittäin vahvoista aramidikuiduista. Tässä kappaleessa tarkastellaan PA/ligniini seoksen ominaisuuksia käyttäen lähteenä tutkimusta, jossa PA 11:sta seostettiin kolmea erilaista ligniiniä. Tutkimuksessa käytetyistä ligniineistä yksi oli valmistettu luonnonliuotinmenetelmällä ja kaksi Kraft prosessin mustasta lipeästä. Luonnonliuotinmenetelmällä valmistetusta Alcell- ligniineistä ja mustasta lipeästä erotetuista, Abaca ja Sisal Kraft-ligniineistä, kompaudoitiin ja ruiskupuristettiin

mittauksissa käytettäviä kappaleita PA11:sta kanssa [10]. Tutkimuksessa keskityttiin ligniinipartikkelien jakaantumiseen seoksessa, sekä komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin. Ligniinin sekoittumista polymeeriin näytetään kuvassa 10.



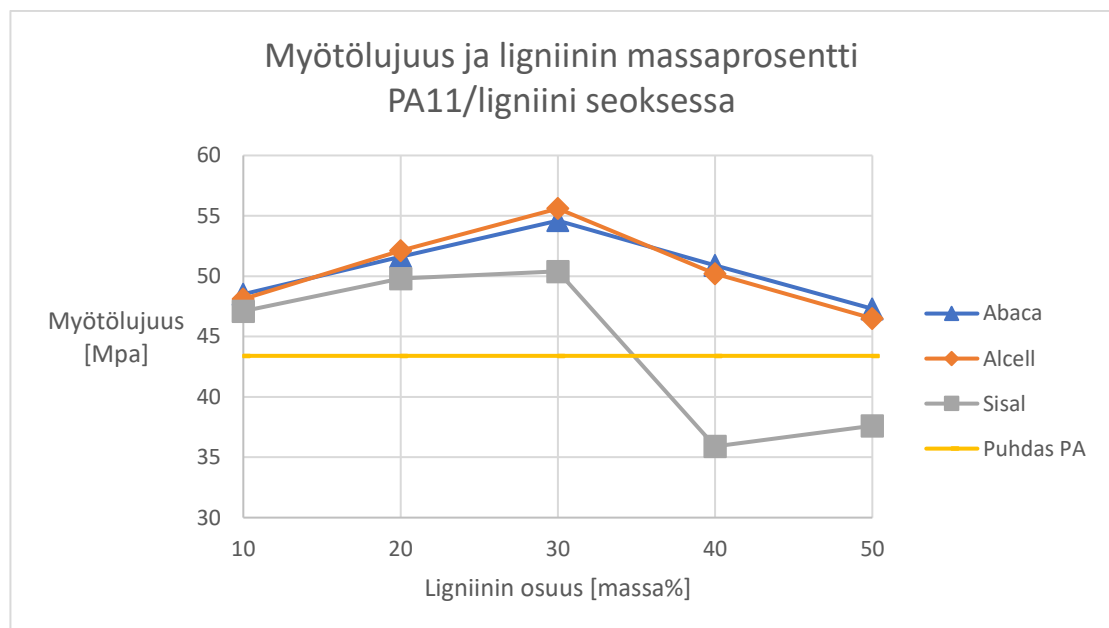
**Kuva 10.** Kuvassa on pyyhkäiselektronimikroskoopilla otettu kuva sisäl kasvun ligniinillä seostetusta PA11:sta. Kuvassa mustat pisteet ovat ligniinin jälkeensä jättämiä reikiä, kooltaan 2-7 mikrometriä, ja harmaa massa PA11:ta. Ligniini kattaa 10 massa% seoksesta. [10]

Ligniinin dispersiota komposiitissa tutkittiin pyyhkäiselektronimikroskoopin avulla, havainnot dispersiosta on esitetty kuvassa 10. Kuvasta havaittiin ligniinin rikkovan PA11 rakennetta tekemällä komposiitin rakenteeseen reikiä ja vajoamalla syvemmälle komposiittiin [10]. Ligniinin vajoaminen syvemmälle seokseen ja kerääntyminen pieneen tilavuuteen heikentää seoksen mekaanisia ominaisuuksia. Vetysidosten muodostuminen ligniinin ja kestopuovin välille edesauttaa ligniinin levittymistä tasaisesti matriisiin. Mikäli



ligniini ei kykene muodostamaan sidoksia seostettavan polymeerin kanssa, ligniini ei leivity ja tuloksena on mekaanisesti hauraita alueita matriisissa, joihin ligniini kerääntyy. [25]

Seostettaessa ligniiniä PA11 kanssa, havaitaan myötölujuuden ja Youngin moduulin kasvavan ligniinin määrän kasvaessa [10]. Seostettavat Sisal, moolimassaltaan 1030 g/mol, ja Abaca, moolimassaltaan 890 g/mol, ovat mustasta lipeästä erotettuja ligniinejä. Alcell ligniini on erotettu luonnollisten liuottimien menetelmällä Alcell kasvista [10]. Ligniinin määrän ja laadun vaikutuksia PA/ligniini seoksen mekaanisiin ominaisuuksiin nähdään kuvasta 11.



**Kuva 11.** Kolmesta eri kohteesta erotetun ligniinin ja PA11:sta valmistetun komposiitin myötölujuus ligniinin massaprocentin kasvaessa. Kuvaaja on tehty taulukon 3 arvoilla.

Samalla kun ligniinin osuuden kasvattaminen komposiitissa lujittaa rakennetta, iskukestävyys ja murtomyötymä laskee. Toisinaan ligniiniä seostettaessa toisen materiaalin kanssa, seostettavalla materiaalilla ei ole rakenteessaan tarpeeksi suurta määrää reaktiivisia osia, jotta kaikki ligniinin fenolirenkaat voitaisiin sitoa yhteiseksi matriisiksi. Tällöin fenolirenkaita jää sitoutumatta, jolloin matriisi on hauraampi. Vertaillen kolmea molekyyli­massaltaan erilaista ligniiniä, havaitaan ligniinin molekyyli­massan ja sen massaprocentin johdonmukainen vaikutus myötölujuuteen [10]. Sisal ligniinin nopea putoaminen myötölujuuden suhteen selittyy kuvan 10 avulla, jossa havaitaan kuinka huono dispersio

Sisal ligniinin ja polyamidin välillä on. Taulukkoa 3 tarkastelemalla havaitaan mekaanisten ominaisuuksien muutokset PA/ligniini komposiitissa.

Youngin moduulin kasvaa lineaarisesti ligniinin määrän kasvaessa, myötölujuudella on huippuarvo noin 30 massa% kohdalla. Taulukon 3 arvoista voidaan päätellä ligniinin haurastuttavan merkittävästi seoksen rakennetta yli 30 massa%:n osuuksilla. Samanaikaisesti, kun myötölujuus lähenee huippuaan, havaitaan murtomyötymän laskevan merkittävän nopeasti.

**Taulukko 3.** Taulukossa on esitetty kolmen eri lähteestä peräisin olevan ligniinin vaikutukset PA/ligniini komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin erilaisilla massa%. [10]

Lignin Type	Lignin Content	Molecular Weight of Lignin	Young's Modulus (MPa)	Yield Stress (MPa)	Elongation at Break (%)	Notched Izod Impact strength ( $\text{kJ m}^{-2}$ )
Neat	0		1420	43.4	140	4.5
Abaca	10	780	1620	48.5	85	3.5
Alcell	10	890	1590	48.1	71	3.6
Sisal	10	1030	1590	47.1	53	1.1
Abaca	20	780	1750	51.6	30	2.4
Alcell	20	890	1780	52.1	25	2.3
Sisal	20	1030	1680	49.8	14	1.5
Abaca	30	780	1890	54.6	15	1.5
Alcell	30	890	1860	55.6	13	1.3
Sisal	30	1030	1860	50.4	5	0.8
Abaca	40	780	2070	50.9	8	1.3
Alcell	40	890	2030	50.2	7	1.1
Sisal	40	1030	2030	35.9	2	0.8
Abaca	50	780	2110	47.3	4	1.0
Alcell	50	890	2190	46.5	5	1.0
Sisal	50	1030	2320	37.6	2	0.8

Iskukestävyyden nopea huonontuminen ligniinillä seostettaessa selittyy huonolla dispersiolla seoksessa. Ligniinin sijoittuminen suuriksi keskittymiksi komposiitissa heikentää polyamidin ja ligniinin välisiä sidoksia, jolloin muuten homogeeniseen rakenteeseen syntyy heterogeenisiä alueita, jotka haurastuttavat komposiitin mekaanisia ominaisuuksia. Amorfisen alueen ja osakiteisen alueen rajapinta muodostuu noin 30 massa% kohdalle, jolloin komposiitin murtumiskäyttäytyminen muuttuu. Taulukosta 3 havaitaan, kuinka ligniinin lisääminen seoksessa laskee nopeasti seoksen murtomyötymää [10].

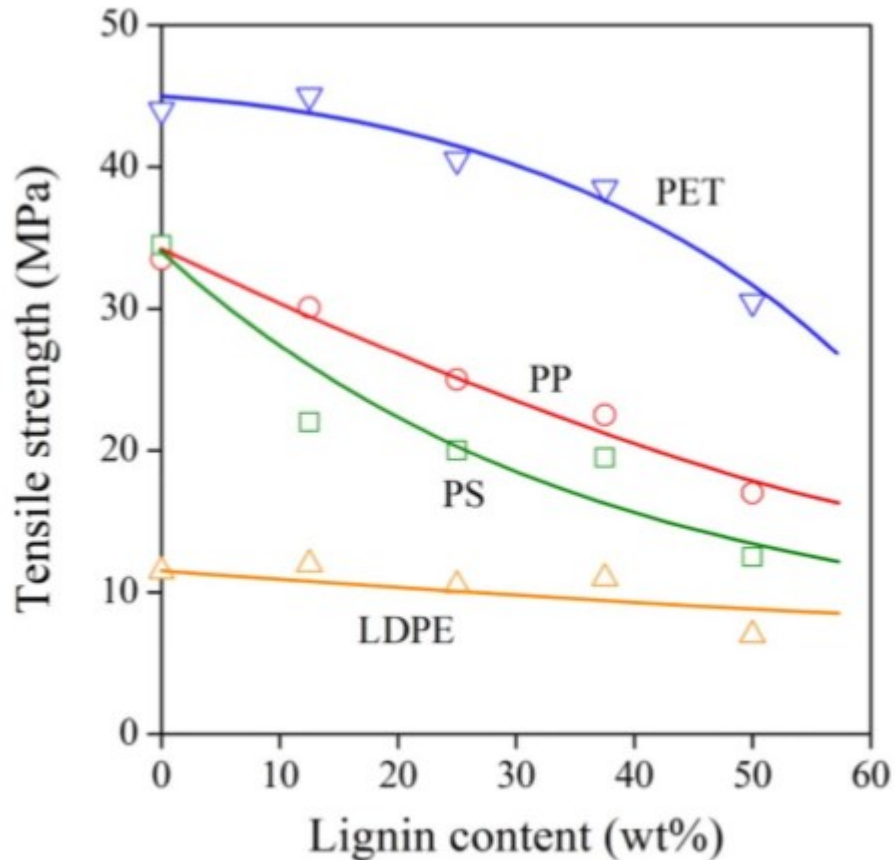
### 5.2.5 Polyvinyylikloridi

Polyvinyylikloridista (PVC) ja ligniinistä valmistettujen seosten ominaisuuksia tutkiessa on havaittu ligniini parantavan PVC/ligniini seoksen myötölujuutta, ja esikäsitteilyn avulla myös lämmönkestoa, verrattuna puhtaaseen PVC:hen [11, 12]. Kuten tämän työn kapaleessa 2 on todettu, jäykät fenoliryhmät ligniinissä lujittavat rakennetta, mutta liian suurina määrinä ne luovat hauraita heterogeenisiä alueita seokseen. PVC/ligniini seoksen tapauksessa matalan molekyyli­massan ligniinin lujittavat ominaisuudet ovat molekyyli­massaltaan korkeampaa ligniiniä paremmat. Molekyyli­massaltaan korkeamman ligniinin ongelma on sen huono dispersio seoksessa, jolloin seokseen jää hauraampia heterogeenisiä alueita.

### 5.2.6 Kestomuovien vertailua

Ligniinin erotusmenetelmä ja alkuperä vaikuttavat merkittävästi ligniinin ja ke­stomuovin seoksen mekaanisiin ominaisuuksiin. Tyypillisesti Kraft menetelmästä erotettu ja jalostettu ligniini on mekaanisilta ominaisuuksiltaan luonnollisten liuosten menetelmällä valmistettua ligniiniä huonompaa. Kraft ligniinillä lujitettujen polymeerien myötölujuuden muutosta havainnoidaan suhteessa ligniinin määrään kuvassa 12.

Molekyyli­massalla, sekä ligniinin puhtaudella on suuri merkitys ligniinin lujittaviin ominaisuuksiin. Kuvasta 11 voidaan todeta molekyyli­massaltaan raskaamman Abaca ligniinin lujittavan lähes kevyemmän Alcell ligniinin verran, joka oli valmistettu luonnollisten liuosten menetelmällä. Mikäli Alcell ligniinin molekyyli­massainen ligniini olisi valmistettu Kraft erotetusta ligniinistä, sijoittuisi se lujittavan luonteensa puolesta Abaca ja Sisal Kraft-ligni­niinien väliin.



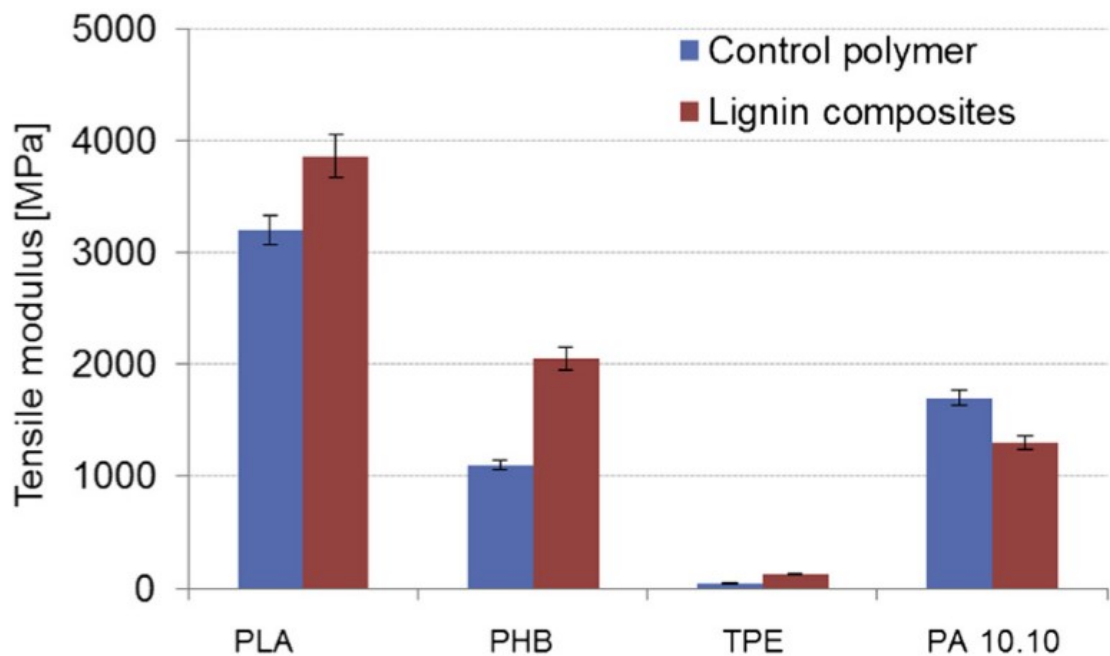
**Kuva 12.** Kuvassa on vertailtu Kraft ligniinin vaikutusta kestomuovien myötölujuuteen. [14, s. 625]

Kestomuveja lujittaessa ligniinillä, kestumuovin ja ligniinin yhteensopivuus vaikuttaa paljon lopputuotteeseen. Kuten kuvasta 12 voidaan todeta, polyolefiinit polyeteeni ja polypropeeni eivät seostu hyvin polaarisen ligniinin kanssa, kun taas amorfinen ja lineaarinen polyetyleenitereftalaatti (PET) vaikuttaa seostuvan ja luovan vahvoja sidoksia ligniinin kanssa. Ligniinin ja kestumuovin välistä adheesiota voidaan parantaa seostusaineilla, kuten polystyreenissä styreeni-etylenei-butyleeni kopolymeerilla, jonka avulla seoksen mekaaniset ominaisuudet paranevat merkittävästi. Ligniiniä lujitettavan polyeteenin lujittumisen apuna voidaan käyttää EVA:ta, jolloin polyeteeni lujittuu merkittävästi lujemmaksi. Kenties samanlaista menetelmää voidaan käyttää lujittamisen apuna myös polypropeenille.

### 5.3 Biopolymeerit

Ligniiniä voidaan käyttää biopolymeerien lujite- ja täytemateriaalina. Biopolymeerien käyttö on kasvussa ja uusia materiaaleja kehitetään korvaamaan perinteisiä raakaöljypohjaisia muoveja. Lupaavia biopolymeerisiä käyttökohteita ovat polylaktidi (PLA) ja polyhydroksibutyraatti (PHB).

Ligniinin seostaminen PLA:n ja PHB:n lujittaa merkittävästi biopolymeerien rakennetta, kuten kuvasta 13 voidaan todeta [18, s. 161]. Biopolymeereillä havaitaan tapahtuvan samanlaista lujittumista kuin kestumuoveilla. Ligniinin seostaminen aiheuttaa kuitenkin ongelmia seostettaessa suurina määrinä, jolloin biopolymeerin rakenne muuttuu hauraksi.



**Kuva 13.** Kuvassa on vertailtu ligniinillä lujitettujen polymeerien myötölujuuden muutosta seostamattomiin polymeereihin. Lähteessä ei ole määritetty ligniinin osuutta seoksissa. [18, s. 161]

Biopolymeerit tulevat olemaan eräs tärkeimpiä sovelluskohteita ligniinin käyttöä ajatellen. Lisätutkimusta tulee tehdä, ennen kuin ligniiniä voidaan käyttää tehokkaasti biopohjaisten polymeerien kanssa. Tuotannon suuntautuessa jatkuvasti kohti vihreämpiä arvoja, biopohjaisten materiaalien kysyntä ja tuotanto tulee kasvamaan.

## 6. ESIMERKKITUOTTEET

### 6.1 Arboform©

Saksan Fraunhofer instituutin kehittämä Arboform© on patentoitu menetelmä valmistaa biopolymeeristä komposiittia selluloosasta, ligniinistä ja luonnollisista lisäaineista. Tuotteena on täysin biohajoava komposiitti, jolla on hyvät mekaaniset ominaisuudet. Menetelmää kutsutaan nestepuu menetelmäksi (Liquid wood), jota käyttäen tuotteita voidaan ruiskuvalaa ja prosessoida ekstruuderilla. Kuvassa on esimerkki, millaisiin käyttökohteisiin Arboformia© voi käyttää. [18].



**Kuva 14.** Kuvassa on Arboform© menetelmällä valmistetut kuulokkeet. [14]

Arboform© koostuu useista erilaisista ligniineistä, joita seostetaan kappaleen massaan noin kolmannes. Komposiitissa ligniini toimii matriisimateriaalina, jota lujitetaan luonnokuiduilla. Biopohjaisten lisäaineiden avulla biopohjaisesta seoksesta saadaan helposti muokattava. Täysin biopohjainen komposiitti on varteenotettava haastaja korvaamaan öljystä valmistettuja valtamuoveja.

### 6.2 Jalostettu hiilikuitu

Ligniini soveltuu hyvin hiilikuidun raaka-aineeksi. Ligniinin korkea hiilipitoisuus, sen saatavuus ja uusiutuvuus ovat houkuttelevia ominaisuuksia hiilikuidun valmistusmateriaaliksi korvaamaan synteettisiä Polyacrylonitriilejä (PAN). Luonnollisten liuosten menetelmällä erotettua ligniiniä kokeiltiin hiilikuidun valmistusmateriaaliksi. Hiilikuidun valmista-

minen vaatii erittäin puhdasta ligniiniä, jota voidaan tällä hetkellä erottaa vain luonnollisten liuosten menetelmällä [1]. Ligniinistä valmistettua hiilikuitua voidaan käyttää lujittavana materiaalina komposiittituotteissa.

Ligniinistä jalostettava hiilikuitu voidaan käyttää myös auto- ja lentokonealuudessa. Ruotsalainen The RISE institutes Inventia on arvioinut, että lähitulevaisuudessa voidaan kehittää energiatehokas tapa valmistaa hiilikuitua ligniinistä, jolla voitaisiin korvata autoteollisuudessa käytettävän metallin määrää. Henkilöautojen painoa voitaisiin vähentää jopa useilla sadoilla kilogrammoilla, jolloin autojen päästöt vähenisivät merkittävästi. [26]

### 6.3 Polyuretaanivaaho

Polyuretaanista (PUR) valmistettuja vaahtoja voidaan lujittaa ligniinillä. Vaahtojen lujite-materiaaliksi voidaan käyttää mekaanisesti heikompilaatuista kraft-menetelmällä erotettua ligniiniä. [27]



**Kuva 15.** Kuvassa esitellään ligniinillä lujitetun polyuretaanivaahdon palautumista mekaanisesta rasituksesta. [27, s. 501]

Vaahtomateriaaleista valmistettaville tuotteille ei voida asettaa suuria mekaanisia rasituksia kestäviä vaatimuksia, ja tästä syystä myös heikompilaatuinen ligniini toimii vaahdon lujitteena. Tyypillisesti ligniiniä seostetaan noin 10 massa% seokseen, jo sillä määrällä seos lujittuu merkittävästi. Polyuretaanivaahdot ovat erinomaisia eristemateriaaleja, ja myrkytön ligniini on erinomainen lujitevaihtoehto mekaanista lujuutta vaativiin käyttökohteisiin. [27]

## 7. YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT

Ligniinillä on suurta potentiaalia käytettäväksi polymeerimateriaalien lujite- ja täytemateriaalina. Taulukkoon 4 on koottu tässä työssä esiteltyjen polymeerien yhteensopivuus ligniinin kanssa. Taulukossa on myös oman harkintani mukaisesti mahdollisia esimerkituotteita, joissa ligniinin ja polymeerin seosta voitaisiin käyttää. Ligniinin saatavuus massanvalmistuksen oheistuotteena luo erinomaisen lähtökohdan käyttää tätä luonnon omaa polymeeriä korvaamaan ja lujittamaan paljon käytettyjä öljypohjaisia valta- muoveja. Suurimmat vaikeudet ja esteet ligniinin suuremmalle käytölle tuotteiden valmistuksessa luo ligniinin erotusmenetelmien monimutkaisuus ja ligniinin rakenteen heikentyminen erotusprosesseissa.

**Taulukko 4.** Taulukossa on arvioitu ligniinin yhteensopivuutta ja mahdollisia käyttökohteita tässä työssä esitellyille polymeereille.

Polymeeri	Yhteensopivuus ligniinin kanssa	Ligniinin vaikutus	Mahdollisia käyttökohteita
PP	Huono	Täyte	Kevyen mekaanisen rasituksen pakkaukset
PA	Hyvä	Lujittava	Pakkaukset
PS	Huono	Täyte	Kertakäyttöastiat
PUR	Hyvä	Lujittava	Eristevaahdot
PVC	Huono	Täyte	Putket
PE	Huono. Paranee lisäämällä EVA:ta	Täyte, EVA:n kanssa lujittava	Kevyen mekaanisen rasituksen pakkaukset
PLA	Hyvä	Lujittava	Biohajoavat pussit
PHB	Hyvä	Lujittava	Biohajoavat astiat

Mustasta lipeästä erotettava Kraft ligniini on nykyisin määrällisesti suurin ligniinin lähde, mutta sen jalostaminen käytettäväksi luo omat haasteensa. Luonnonliuos menetelmällä



valmistettu ligniini on laadullisesti puhtainta, ja sen lujittava vaikutus polymeerien kanssa seostettaessa on Kraft ligniinejä suurempi. Ligniinin puhtaus on vaatimus myös hiilikuidun tuottamiselle. Suuri määrä ligniiniä seoksessa ja komposiitissa haurastuttaa seoksen mekaanisia ominaisuuksia fenoliryhmien luonteen vuoksi.

Nykyisin ligniinillä täytettäviä ja lujitettavia tuotteita ovat arjen kestopuoviset tuotteet, kuten roskakorit, muovipullot ja huonekalut, joille ei ole suuria mekaanisia vaatimuksia. Ligniinistä on mahdollista jalostaa hiilikuitua, joka mahdollistaa kevyiden ja erittäin lujien kappaleiden valmistamisen. Tällä hetkellä hiilikuidun tuottaminen ligniinistä on työlästä, eikä valmistettava kuidun määrä mahdollista tuotantoa käytettäväksi suuressa mittakaavassa. Tulevaisuudessa ligniinillä lujitettuja ja täytettyjä tuotteita voi olla lähes missä polymeerituotteessa tahansa.

## LÄHTEET

- [1] N. Meek, D. Penumadu, O. Hosseinaei, D. Harper, S. Young, T. Rials, Synthesis and characterization of lignin carbon fiber and composites, *Composites Science and Technology*, Volume 137, 2016, pp. 60–68
- [2] D. Fengel, G. Wegener, *Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin, Germany, 1989, pp. 6–25
- [3] P. Stenius, 2000, *Papermaking Science and Technology, Forest Products Chemistry*, pp. 12–54
- [4] P.A. Ciullo, *Industrial Minerals and Their Uses - A Handbook and Formulary - 5.1.3 Semi-Chemical Pulping*, 1996. William Andrew Publishing/Noyes.
- [5] Rozman. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites, 1996. 36, pp 1483-1494.
- [6] F. A. Tanjung, S. Husseinsyah, K. Hussin, Chitosan-filled polypropylene composites: the effect of filler loading and organosolv lignin on mechanical, morphological and thermal properties. *Fibers and Polymers* 15 (4), 2000, 800.
- [7] L. Hu, T. Stevanovic, D. Rodrigue. Unmodified and esterified kraft lignin-filled polyethylene composites: compatibilization by free-radical grafting. *Journal of Applied Polymer Science* 132 (7), 2015, 41484.
- [8] Alexy, Modification of lignine polyethylene blends with high lignin content using ethylene-vinylacetate copolymer as modifier. *Journal of Applied Polymer Science* 94, 2004, 1855.
- [9] M. R. Barzegari, A. Alemdar, Y. Zhang, D. Rodrigue, Mechanical and rheological behavior of highly filled polystyrene with lignin. *Polymer Composites* 33 (3), 2012, 353.
- [10] H. Nitz, H. Semke, R. Mulhaupt, Influence of lignin type on mechanical properties of lignin-based compounds. *Macromolecular Materials and Engineering* 2001, 286, 737.
- [11] F. Liu, K. Xu, M. Chen, D. Cao, The rheological and mechanical properties of PVC-lignin blends. *International Polymer Processing* 27 (1), 2012a, 121.
- [12] F. Liu, K. Xu, M. Chen, D. Cao, Thermal stability of PVC-lignin blends miscibilized by poly(ethylacrylate-co-acrylic acid). *CIESC Journal* 63 (10), 2012b, 3324.
- [13] A. S. Klett, P.V. Chappell, M. C. Thies, Recovering ultraclean lignins of controlled molecular weight from Kraft black-liquor lignins, *Chemical Communications*, 2015, pp 12687-12874.
- [14] D. Kun, B. Pukánszky, *European Polymer Journal* Volume 93, 2017, pp 618–641.

- [15] L. Kouisni, A. Gagné, K. Maki, P. Holt-Hindle, M. Paleologou, 2016, LignoForce System for the Recovery of Lignin from Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile, and Product Characterization
- [16] H. Chung, N. R. Washburn, Lignin in Polymer Composites, Extraction and Types of Lignin, 2016, pp 13–19
- [17] D.Nedelcu, Composites Part B: Engineering, 2016, pp 84–89.
- [18] A. Al. Mamun, Lignin Reinforcement in Bioplastic Composites, 2016
- [19] Xu, Bioresource Technology, 2019, pp 489–492.
- [20] E. M. Fernandes, I. M. Aroso, J. F. Mano, J. A. Covas, R, L, Reis. Functionalized cork-polymer composites (CPC) by reactive extrusion using suberin and lignin from cork as coupling agents. Composites: Part B. 67, 2013, 371.
- [21] J. Heonyoung, Use of acetylated softwood kraft lignin as filler in synthetic polymers, 2012.
- [22] B. Lönnberg, Papermaking Science and Technology, Mechanical Pulping, 2009, pp 18–22
- [23] P. Fardim, Papermaking Science and Technology, Chemical Pulping Part 1, 2011, pp 55–58, 202–230
- [24] G. Cazacu, Industrial Crops and Products, 2004, pp 261-273
- [25] J. F. Kandla, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, pp 395-400
- [26] The rise insitutes -kotisivu, sivustolla käyty 10.10.2019. Saatavissa: <http://www.innventia.com>
- [27] S. Wang, Highly Resilient Lignin-Containing Polyurethane Foam, 2018, pp 496-503