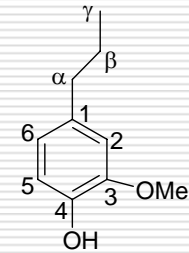


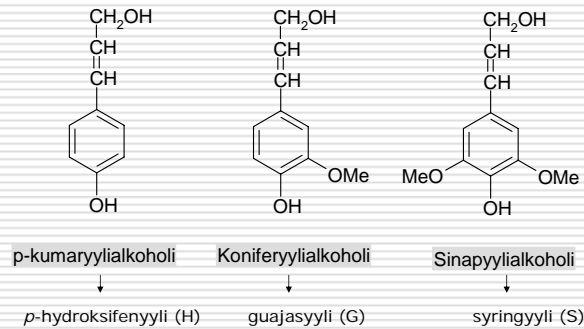
LIGNIININ RAKENNE JA OMINAISUUDET

16.2.2006

Hiiliatomien nimeäminen



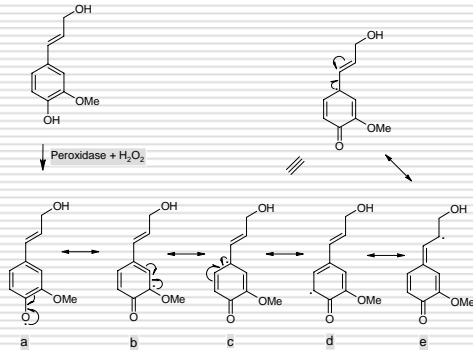
Ligniinin prekursorit (monomeerit)



Ligniinin biosynteesi

- Peroksidaasin ja vetyperoksidin läsnäollessa prekursorista muodostuu resonanssistabiloitu fenoksiradikaali.
- Kaksi radikaalia kytkeytyy, jolloin muodostuu dimeeri.
- Yleisin sidostyyppi on β -O-4 sidos.

Fenoksiradikaalit



Ligniinin yleisimmät sidokset

- a+d ⇒ 4-O-5 (diaryyleetteri)
- a+e ⇒ β-O-4 (aryyleetterisidos)
- d+e ⇒ β-5 (fenyylikumaraani)
- d+d ⇒ 5-5' (bifenyylä)
- e+e ⇒ β-β (pinoresinoli)

Soluseinän lignifioituminen

- Soluseinän biosynteesissä muodostuu ensin hiilihydraattipitoinen soluseinä, ja vasta sen jälkeen alkaa lignifioituminen.
- Lignifioituminen alkaa solukulmista, edeten välilamelliin, primääriseinään ja lopuksi sekundääriseinään.
- Monomeerijakauma on erilainen soluseinän eri kerroksissa.

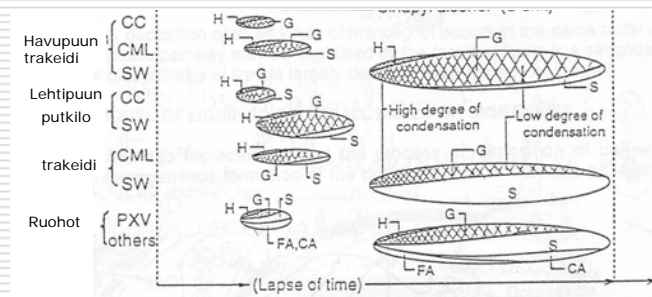
Lignifioituminen - 1

- Lignifioitumisen alkuvaiheessa muodostuu eniten p-hydroksifenyylirakenteita.
 - Näiden pitoisuus solukulmissa, välilamellisissa ja primääriseinässä on suhteellisen korkea.
 - Muodostunut ligniini on haarautunutta ja sisältää paljon hiili-hiilisiidoksia (kondensoitunutta ligniiniä).

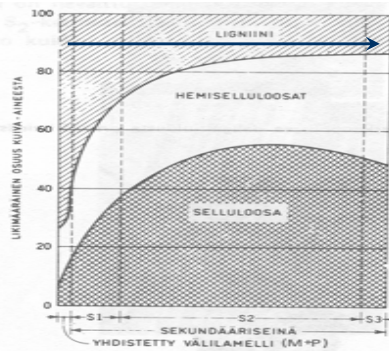
Lignifioituminen - 2

- Lignifioitumisen seuraavissa vaiheissa muodostuu guajasyylliligniiniä.
 - Näitä rakenteita on paljon S-kerroksessa.
- Lehtipuusoluihin muodostuu myös syringyyli rakenteita.
 - Ligniini on vähemmän haarautunutta.

Lignifioituminen



Soluseinän koostumus



H-rakenteiden määrä laskee -> ligniinin haaroittuneisuus pienenee -> reaktiivisuus paranee.

Ligniinin järjestäytyneisyys

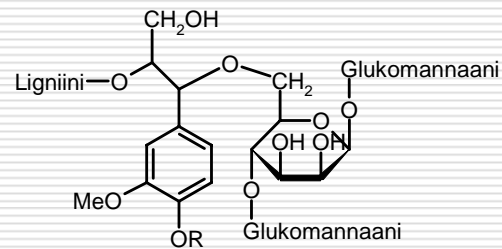
- Soluseinän biosynteesissä selluloosamikrofibrillit muodostavat järjestäytyneen rakenteen.
- Hemiselluloosat muodostuvat mikrofibrillien väliin, ja ne suuntautuvat jokseenkin samansuuntaisesti selluloosan kanssa.
- Myöhemmin polymeroituvan ligniinin voi havaita noudattavan samanlaista suuntautuneisuutta selluloosan ja hemien kanssa.

Ligniini-hiilihydraattisidokset

Ligniini-hiilihydraattisidokset

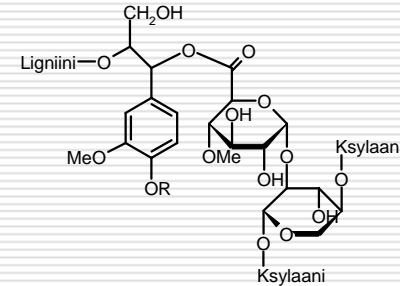
- Soluseinän biosynteesissä ligniini muodostuu hiilihydraattien jälkeen.
- Ligniinien polymeroituessa, voi ligniiniin sitoutua myös hiilihydraatteja.
- Tämä johtaa ligniini-hiilihydraattisidosten (LC-sidosten) muodostumiseen.

Esimerkki ligniini-hiilihydraattisidoksesta



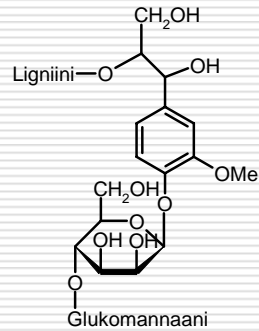
Eetterisidos ligniinin ja glukomannaanin välillä.

Esimerkki ligniini-hiilihydraattisidoksesta



Esterisidos ligniinin ja ksylaanin välillä.

Esimerkki ligniini- hiilihyaattisidoksesta



Glykosidinen sidos ligniinin
ja glukomannaanin välillä.

LC-sidokset

- ❑ LC-sidokset ovat haitallisia sellunkeiton kannalta.
- ❑ LC-sidokset pyritään katkaisemaan keiton aikana, jotta hiilihyaattihäviöt olisivat mahdollisimman pieniä.
- ❑ Uusia haitallisia LC-sidoksia on kuitenkin todettu muodostuvan.

Ligniinin polymeeriominaisuudet

Molekyyllipaino

Polymeerien molekyylipaino

- ❑ M_n = lukukeskimääräinen molekyylipaino

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

- ❑ M_w = painokeskimääräinen molekyylipaino

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

- ❑ PD = polydispersiteetti

$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Esimerkki 1

□ Polymeeri, jossa on 20 molekyyliä

- ✖ 5 kpl 8000 g/mol
- ✖ 10 kpl 10 000 g/mol
- ✖ 5 kpl 12000 g/mol

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{5 \cdot 8000 + 10 \cdot 10000 + 5 \cdot 12000}{5 + 10 + 5} = \frac{200000}{20} = 10000 \text{ (g/mol)}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{5 \cdot 8000^2 + 10 \cdot 10000^2 + 5 \cdot 12000^2}{5 \cdot 8000 + 10 \cdot 10000 + 5 \cdot 12000} = \frac{2250000000}{200000} = 10200 \text{ (g/mol)}$$

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{10200}{10000} = 1,02$$

Esimerkki 2

□ Polymeeri, jossa on 20 molekyyliä

- ✖ 4 kpl 100 g/mol
- ✖ 5 kpl 1 000 g/mol
- ✖ 7 kpl 8 000 g/mol
- ✖ 3 kpl 30 000 g/mol
- ✖ 1 kpl 48 600 g/mol

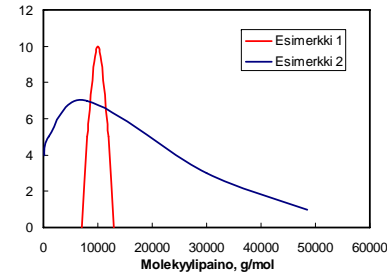
$$\bar{M}_n = \frac{4 \cdot 100 + 5 \cdot 1000 + 7 \cdot 8000 + 3 \cdot 30000 + 1 \cdot 48600}{4 + 5 + 7 + 3 + 1} = \frac{200000}{20} = 10000 \text{ (g/mol)}$$

$$\bar{M}_w = \frac{4 \cdot 100^2 + 5 \cdot 1000^2 + 7 \cdot 8000^2 + 3 \cdot 30000^2 + 1 \cdot 48600^2}{4 \cdot 100 + 5 \cdot 1000 + 7 \cdot 8000 + 3 \cdot 30000 + 1 \cdot 48600} = 27575 \text{ (g/mol)}$$

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{27575}{10000} = 2,76$$

Molekyylipainot

Molekyylien lkm

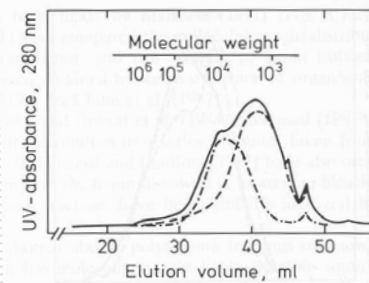


Molemmilla polymeereillä
 $M_n = 10\ 000 \text{ g/mol}$

Polymeerillä 1
 $M_w = 10\ 200 \text{ g/mol}$
 PD = 1,02

Polymeerillä 2
 $M_w = 27\ 575 \text{ g/mol}$
 PD = 2,76

Ligniinin molekyylipaino



Natiivi ligniini (MWL):
 ~ 20 000 g/mol
 PD 2-3

Sulfaattiligniinit (keitossa
 liuennut ligniini):
 ~ 3000-5000 g/mol
 PD 3-4

- Kuusi MWL
- Mäntysulfaattiligniini
- Koivusulfaattiligniini

Ligniinin polymeraatioaste

Polymeraatioaste (degree of polymerisation)

$$DP = \frac{M}{M_{\text{fenyylipropaniisyksikkö}}} = \frac{M}{(150...182)\text{g/mol}}$$

Yhden fenyylipropaniisyksikön molekyylipaino riippuu ligniinin rakenteesta (erit. guajasyyli vs. guajasyyli-syringyylliligniini) sekä mahdollisista rakennemuutoksista (esim. hapettuminen).

Ligniinin liukoisuus

Ligniinin liukoisuus

- Liukoisuutta voidaan arvioida kahden parametrin avulla
 - Vetysidosten muodostamiskyky, $\Delta\mu$
 - Hildebrandin liukoisuusparametri, δ
- Kokeellisesti on voitu todeta, että ligniinin liukoisuus on parhaimmillaan kun $\Delta\mu$ on mahdollisimman suuri ja δ on noin 11.

Ligniinin liukoisuus eri liuottimiin

	δ	$\Delta\mu$	Liukoisuus
Eetteri	7,5	0,19	Ei liukene
Dioksaani	10,0	0,14	Osittain
Pyridiini	10,7	0,27	Osittain
Etanoli	12,7	Korkea	Ei liukene
Metanoli	14,3	0,28	Ei liukene
Vesi	23,4	Korkea	Ei liukene

Ligniinin liukoisuus

- Ligniinin liuottaminen on vaikeaa, mutta edellytyksenä delignifioinnin ja ligniinin rakenneanalyysin onnistumiseksi.
- Ligniinin liukoisuutta voidaan edistää modifioimalla ligniinin rakennetta.
- Mm. sellun valmistuksen aikana ligniinin molekyylikoko pienenee ja samalla siihen muodostuu liukoisuutta lisääviä ryhmiä, kuten fenolisia OH-ryhmiä ja COOH-ryhmiä.

Ligniinipitoisuuden määrittäminen

Ligniinipitoisuuden määrittämissuomenetelmät

- Kappaluku
- Klooriluku
- Kokonaisligniini
 - Klason-ligniini (l. gravimetrinen ligniini)
 - Happoliukoinen ligniini

Ligniinipitoisuuden määrittäminen

- 1) Määrittäminen
- 2) Periaate
- 3) Mille näytteille menetelmä soveltuu?
- 4) Tarvittava näytemäärä (g kuiva-ainetta)
- 5) Arvioitu analyysiaika, kun näytteen kuiva-ainepitoisuus tunnetaan
- 6) Mahdollisia virhelähteitä