

Puu-19.210 Puun rakenne ja kemia

Puun ominaisuudet

Luennon 13 oppimistavoitteet I

- ◆ Ymmärrät, että puu on anisotrooppinen materiaali, eli sen ominaisuudet (lujuus, sorptio, yms.) ovat erilaisia tangentin-, säteen- ja pituussuuntaan.
- ◆ Ymmärrät, mitä puuaineksen hygroskooppisuus tarkoittaa ja mitä tarkoitetaan sorptiolla.
- ◆ Tiedät, että puun sorptio riippuu puun komponenttien eli puupolymeerien sorptioista.
- ◆ Käsität, kuinka ja miksi selluloosamikrofibrillien orientaatio vaikuttaa kuidun turpoamiseen ja kutistumiseen.

Luennon 13 oppimistavoitteet II

- ◆ Ymmärrät, mistä puun lujuusominaisuudet ovat peräisin eli pystyt selittämään ns. kuormaa kantavien kuitujen mallin.
- ◆ Tunnet käsitteen viskoelastisuus ja ymmärrät, kuinka myös puumateriaali voi olla viskoelastista.
- ◆ Pystyt selittämään, mitä tarkoitetaan lasittumislämpötilalla.
- ◆ Osaat kertoa, miten lämpötila ja kosteus vaikuttavat lasittumislämpötilaan.
- ◆ Ymmärrät, miksi puuntyöstössä ja mekaanisen massan valmistuksessa on tärkeää ottaa huomioon puupolymeerien lasittumislämpötilat.

PUUAINEKSEN OMINAISUUDET

- ◆ Puu on anisotrooppinen materiaali – sen ominaisuudet poikkeavat toisistaan pituus-, säteen- ja tangentin suuntaan.
- ◆ Puusolut ovat anisotrooppisia – niiden ominaisuudet poikkeavat toisistaan pituus-, säteen- ja tangentin suuntaan.

PUUSOLUJEN OMINAISUUDET

- ◆ Puun materiaaliominaisuudet ovat peräisin:
 - morfologia
 - puun eri solukkojen, kuten reaktiipuun, sydänpuun, vuosilustojen, esiintyminen, määrä ja sijainti
 - anatomia
 - solutyypit ja niiden suhteet sekä solujen rakenne ja ominaisuudet
 - kemiallinen koostumus
 - soluseinän komponentit ja muut komponentit
- ◆ Puusolujen aineominaisuudet riippuvat
 - Selluloosamikrofibrillien järjestäytyminen
 - Selluloosamikrofibrillien välisen aineksen ominaisuuksista

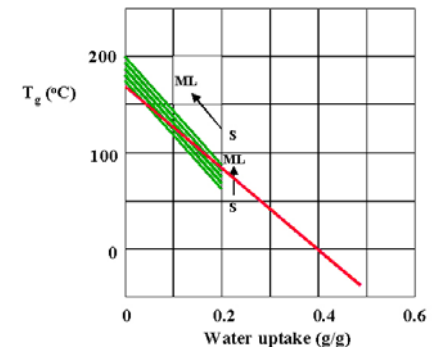
LASITTUMISLÄMPÖTILA eli LASIPISTE (T_g)

- ◆ T_g on lämpötila, jossa polymeerinen materiaali muuttuu lasimaisesta eli amorfisesta kumimaisesta tilaan.
- ◆ Lämpötilassa T_g makromolekyylit voivat siirtyä toisiinsa nähden.
- ◆ Pehmitin (esim. vesi tai uuteaineet) vaikuttaa eikiteisen eli amorfisen polymeerin lasittumislämpötilaan.

LASITTUMISLÄMPÖTILA

- ◆ Lämpötilan noustessa muutosta ilmenee ligniinissä, hemiselluloosissa ja selluloosan eikiteisillä alueilla.
 - kuivan, amorfisen selluloosan T_g n. 230°C
 - hemiselluloosan T_g 180°C
 - ligniinin T_g 200°C
- ◆ Kosteuspitoisuus ei muuta selluloosan mikrofibrillien lasittumislämpötilaa, mutta ligniinin ja hemiselluloosien T_g riippuu vesipitoisuudesta.

LASITTUMISLÄMPÖTILA



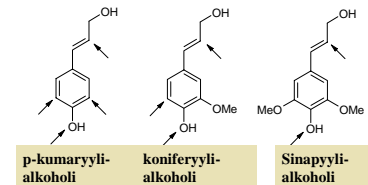
Vesimäärän (water uptake) vaikutus ligniinin (vihreä) ja hemiselluloosien (punainen) lasittumislämpötilaan (T_g).

LASITTUMISLÄMPÖTILA

- ◆ Hemiselluloosat voivat absorboida runsaasti vettä (vain soluseinän huokoisuus rajoittaa absorptiota) ja siksi T_g voi olla hyvin alhainen
 - Tästä syystä elävät puut hauraita ovat vain hyvin alhaisissa lämpötiloissa ($< -40\text{ °C}$)
- ◆ Hydrofobisuudestaan johtuen ligniini voi sitoa vain rajallisen määrän vettä
 - Tämän seurauksena elävän puun soluseinän ligniini pehmenee $50 - 100\text{ °C}$ lämpötilassa
 - Välilamellin vesipitoisuus on rajallisempi ja siksi sen T_g on $\sim 170\text{ °C}$

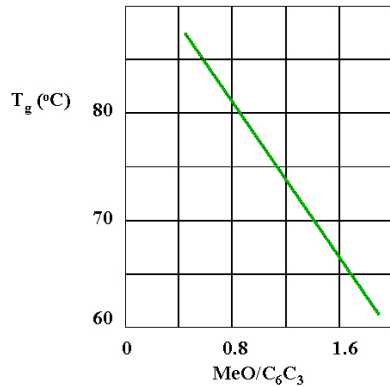
LASITTUMISLÄMPÖTILA

- ◆ Jäykkä verkosto tarvitsee enemmän energiaa lasittumislämpötilan saavuttamiseen.
- ◆ Joustavarakenteisen polymeerin lasittumislämpötila on alhaisempi
- ◆ Ligniinin metoksyyliryhmien määrä (verkottumisaste) vaikuttaa merkittävästi verkoston joustavuuteen.



LASITTUMISLÄMPÖTILA

Ligniinin metoksyylipitoisuuden vaikutus lasittumislämpötilaan.



LASITTUMISLÄMPÖTILA

- ◆ Puun lasittumislämpötilan (T_g) määrää välilamellin ligniinin T_g
- ◆ Kun puuta lämmitetään yli 170 °C , niin siitä tulee taipuisa ja mukautuva johtuen välilamellin ligniinin pehmenemisestä.
- ◆ Mikäli puuta muokataan uudelleen yli 170 °C lämpötilassa, puumateriaali säilyttää uuden muotonsa jäähtymisen jälkeenkin.

Lasittumislämpötila - Sovelluksia

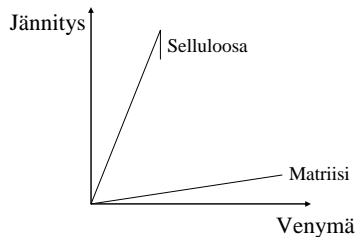
- ◆ Hionnassa (GW) ja kuumahierteen (TMP) valmistuksessa ($T < 120\text{ °C}$) välilamellin ligniini säilyy lasimaisena ja siksi kuituuntuminen tapahtuu P tai S kerroksissa.
 - Pinnan (sitoutumis-) ominaisuudet ovat peräisin näiden kerrosten matriisista.

Lasittumislämpötila - Sovelluksia

- ◆ Ligniinin sulfonointi kemikumahierreprosessissa (CTMP) alentaa ligniinin hydrofobisuutta ja siten myös välilamelliligniinin lasittumislämpötilaa.
- ◆ Tässä tapauksessa kuituuntuminen tapahtuu välilamellissa.
 - Pinnan (sitoutumis-) ominaisuudet ovat peräisin sulfonoidusta välilamellista.
- ◆ Ilman sulfonointia tapahtuva puun kuituuntuminen välilamellin kohdalta on mahdollista $\sim 180\text{ °C}$ lämpötilassa.
 - Pinnan (sitoutumis-) ominaisuudet ovat peräisin käsittelemättömästä välilamellista.
 - Tässä tapauksessa korkeaa lämpötilaa ($\sim 180\text{ °C}$) tarvittaisiin myös paperivalmistuksessa.

VISKOELASTISUUS JA LUJUUS

- ◆ Selluloosan mikrofibrillit antavat puusoluille niiden lujuuden
- ◆ Puusolujen viskoelastiset ominaisuudet ovat peräisin puumatriisista ja ne riippuvat merkittävästi kosteuspitoisuudesta.



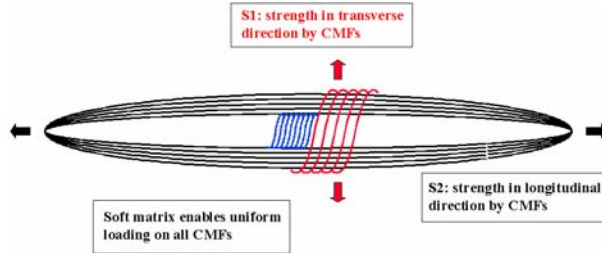
VISKOELASTISUUS JA LUJUUS

- ◆ Selluloosamikrofibrillien ominaisuudet vastaavat kiteisen selluloosan ominaisuuksia
 - Tämä johtuu selluloosan korkeasta kiteisyydestä ($\sim 80\%$)
- ◆ Mikrofibrillien orientaatio säätelee puukuitujen lujuutta. Selluloosamikrofibrillit, jotka ovat samansuuntaisesti solun akseliin nähden antavat solulle sen pituussuuntaisen lujuuden.
 - Selluloosamikrofibrillit, jotka ovat suuntautuneet kohtisuoraan solun akselia vastaan, antavat solulle sen poikkisuuntaisen lujuuden.



Kuormaa kantavien kuitujen malli

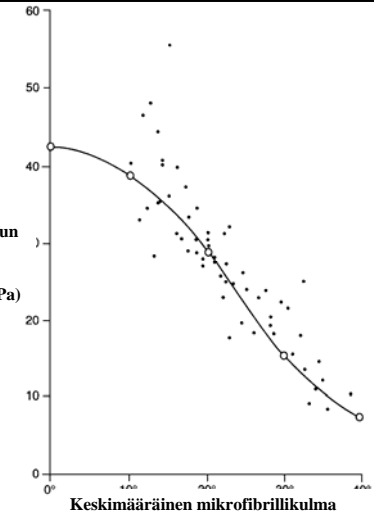
VISKOELASTISUUS JA LUJUUS



- ◆ Kuormaa kantavien kuitujen malli.

Kevätpuukuidun soluseinän kuidusuuntainen jäykkyys mikro fibrillikulman funktiona. (Cave, 1968)

Kevätpuusolun soluseinän aksiaalinen jäykkyys (GPa)



VISKOELASTISUUS JA LUJUUS

- ◆ Puuaines on kimmoisaa eli elastista tiettyyn rajaan asti. Kimmokerroin kuvaa tätä rajaa.
- ◆ Mikro fibrillien suuntainen kimmokerroin riippuu lähes ainoastaan selluloosan polymeeriketjun suuntaisesta jäykkyydestä.

Soluseinän polymeerien kimmokertoimia, (määrät polymeerit).

Polymeeri	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)
Selluloosa	134	27,2
Hemiselluloosa	0,02	0,01
Ligniini	0,06	0,06

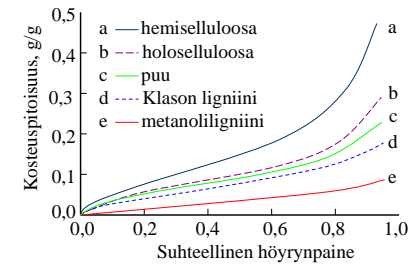
VISKOELASTISUUS JA LUJUUS

- ◆ Eristetty puusolu ei ainoastaan pitene aksiaalisen vetokuormituksen alaisena vaan myös kiertyy mikro fibrillikulman anisotropiasta johtuen.
- ◆ Naapurisoluihstaan johtuen puusolut eivät voi vapaasti kiertyä.
- ◆ Sydänpuun uuteaineet voivat toimia puun soluseinien ligniinin pehmittäjinä (plastisoimisaine) tai jäykistysaineena, ja uuteaineet vaikuttavat siten pääasiallisesti puun puristuslujuuteen.

SORPTIO JA KUTISTUMINEN

- ◆ Yksittäisten puulajien kutistumis- ja veden sorptio-ominaisuudet poikkeavat huomattavasti toisistaan, mikä johtuu puulajien rakenteesta ja koostumuksesta.
- ◆ Puun pääaineosat poikkeavat toisistaan sorptiokapasiteetin ja myös oletettavasti kutistumiskertoimien johdosta.
- ◆ Puun kutistuminen ja turpoaminen liittyvät läheisesti puun hygroskooppisuuteen ja sorptiokäyttäytymiseen. Yleisesti ottaen voidaan sanoa, että puulajit, jotka ovat hygroskooppisempia kutistuvat myös enemmän.

SORPTIO JA KUTISTUMINEN



Puun ja puun aineosien sorptioisotermit.

SORPTIO JA KUTISTUMINEN

- ◆ Hemiselluloosat ovat hygroskooppisimpia ja ligniini vähiten hygroskooppinen puupolymeeri.
- ◆
- ◆ Runsaasti hemiselluloosia sisältävät puulajit ovat hyvin hygroskooppisia, kun taas runsaasti ligniiniä sisältävien lajien kokonaissorptiokapasiteetti on alhaisempi.
- ◆ Soluseinässä olevat sydänpuun uuteaineet alentavat kuitujen kyllästyspistettä.

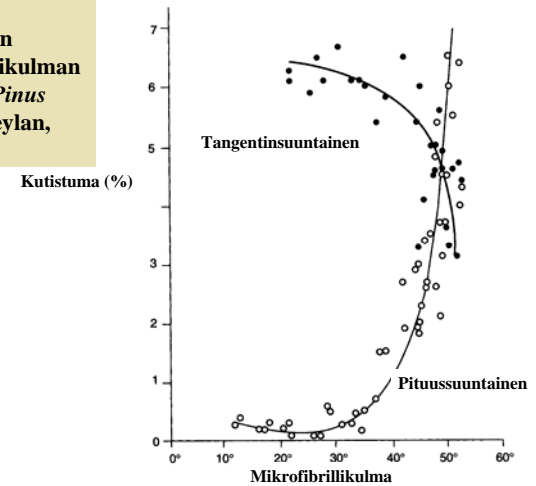
SORPTIO JA KUTISTUMINEN

- ◆ Puun tilavuuden kutistumisen on havaittu suurenevan suhteellisen tiheyden kasvaessa.
- ◆
- ◆ Suuremman suhteellisen tiheyden omaavan puun soluseinät ovat paksumpia.
 - Paksumpien seinien kutistuminen ja turpoaminen (noin solun keskiontelon kokoluokkaa) johtaa suurempiin dimensiomuutoksiin.

SORPTIO JA KUTISTUMINEN

- ◆ Yksittäisten soluseinän kerrosten kutistumapotentiaali on anisotrooppinen.
 - Selluloosamikrofibrillien muutokset ovat pieniä.
 - Kun matriisiin tulee kosteutta se turpoaa ja kutistuu, kun rakenteesta poistuu kosteutta.
 - Kerroksen, jonka mikrofibrillien välinen kulma on vakio, kutistuvuus on huomattavasti suurempi kohtisuoraan kuin mikrofibrillien suuntaisesti.
- ◆ Erityisesti havupuilla pituussuuntainen kutistuminen on riippuu lähes ainoastaan vain soluseinän kutistumisesta.
- ◆ Säteen- ja tangentin suuntainen kutistuminen riippuu merkittävästi myös anatomisista tekijöistä.

Puusolun kutistuminen mikrofibrillikulman funktiona (*Pinus jeffreyi*) (Meylan, 1968)



SORPTIO JA KUTISTUMINEN

- ◆ Puun aineosien erilainen käyttäytyminen vaikuttaa myös puun lämpöstabilisoitumiseen.
- ◆ Käsittely jättää vähemmän hygroskooppisen ligniinin pääosin koskemattomaksi, kun taas jotkin hemiselluloosien ryhmät lohkeavat pois.
- ◆ Tämän seurauksena puun hygroskooppisuus pienenee ja puusta tulee hauraampi. Samalla puun turpoamis- ja kutistumisasteet pienenevät.

Puun, massan ja puun aineosien kemiallinen muokkaaminen

Puu, massa ja puupolymeerejä voidaan muokata, jos halutaan muuttaa niiden ominaisuuksia. Useimmat kemialliset modifikaatiot tähtäävät esterien ja eetterien muodostumiseen.

KOMPONENTTI	TAVOITTELTU OMINAISUUS
I. PUUPOLYMEERI	
Esteri	Liukoisuus orgaanisiin liuottimiin; biohajoavuus;
Eetteri	Vesiliukoisuus / turpoaminen
II. PUU	
Esteri	Dimensio-, väri- ja lahoamisstabiliteetti; lämpömuokattavuus
Eetteri	Merkityksetön (paitsi bentsyyli: lämpömuokattavuus)
III. MASSA	
Esteri	Dimensio- ja värästabiliteetti (board fibers) sitoutuminen
Eetteri	Turpoaminen (sorptio); värästabiliteetti

YHTEENVETO

- ♦ Ligniinin T_g on suuri, koska sen vedensitomiskyky on alhainen
- ♦ Hemiselluloosat voivat absorboida paljon vettä, ja näin niiden T_g voi olla hyvin alhainen
- ♦ Hemiselluloosamatriisi pääosin säätelee puun sitkeyttä
- ♦ Puun muovautuvuus riippuu välilamellin ligniinin pehmenemisestä.
- ♦ Puun ja puukuitujen lujuus on peräisin selluloosan mikrofibrilleistä.
- ♦ Puun ja puukuitujen alhainen dimensiostabiileetti johtuu hemiselluloosamatriisin vedensidontakyvystä.