

Tekniikan kandidaatintyö

Ligniini biotaloudessa

Lappeenranta 2015

Kalle Kakko

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

LUT School of

Kemiatekniikan koulutusohjelma

Kalle Kakko

Ligniini biotaloudessa

2017

Kandidaatintyö

Tarkastajat: Mari Kallioinen

Ohjaaja: Mari Kallioinen

Avainsanat: Ligniini, biopolymeeri, sulfaattiligniini, lignosulfonaatit, hiilikuitu

Tiivistelmä

Ligniini on kasvisolujen rakennusaine ja yksi luonnon yleisimmistä biopolymeereista. Aromaattisena biopolymeerina se voi korvata useita nykyisin käytettyjä öljypohjaisia kemikaaleja. Tämän työn tavoitteena on ollut arvioida ligniinin mahdollisia käyttökohteita ja valmistusprosesseja. Työn kirjoittamista varten on tutkittu aiheesta olemassa olevaa kirjallisuutta.

Työssä on esitelty lyhyesti erilaisia biomassan pilkkomiseen käytettäviä menetelmiä, joilla voidaan valmistaa ligniiniä esimerkiksi selluloosatuotteiden sivutuotteena. Näistä menetelmistä merkittävin on selluteollisuuden sulfaattimenetelmä. Sulfaattimenetelmästä syntyy ligniinipitoista liuosta kutsutaan mustalipeäksi. Työssä on käyty läpi erilaisia menetelmiä erottaa ligniiniä mustalipeästä. Myös biopolttoaineteollisuus on mahdollinen merkittävä ligniinin teollinen lähde tulevaisuudessa.

Ligniinin käyttökohteet voi jakaa kolmeen osa-alueeseen; ligniini polymeeriseoksissa, ligniinistä valmistetut kemikaalit ja ligniinistä sellaisenaan tai muokattuna valmistetut tuotteet. Tässä työssä on esitelty useita esimerkkejä jokaisesta osa-alueesta.

Uusiutuviin raaka-aineisiin pohjautuvassa taloudessa ligniinin hyödyntämisellä on merkittävä rooli. Ligniiniä voidaan käyttää korvaamaan öljypohjaisia materiaaleja esimerkiksi muoveissa tai aromaattisten kemikaalien valmistuksessa. Eräs arvokkaimmista mahdollisista ligniinin sovelluksista olisi hiilikuitu, jota voidaan käyttää lentokoneissa ja autoissa.

Abstract

Lignin is a building material of plant cells and one of the most common biopolymers in nature. Because it is an aromatic biopolymer it can replace many of the oil-based chemicals used today. This work's objective has been to estimate possible applications and sources for lignin. Information for this work has been gathered by studying existing literature of the subject.

This work briefly presents different methods for separating lignin from biomass. These methods can also be used to produce lignin for example as a byproduct of cellulosic products. Kraft process is the most important of these methods. It is commonly used by the pulp industry. Kraft process produces black liquor which is a liquor with a high lignin content. This work goes through different methods for separating lignin from black liquor. The biofuel industry could be another mayor lignin source in the future.

Applications for lignin can be categorized to 1) blends with another polymer, 2) chemicals derived from lignin and 3) products made from complete lignin. This work presents several examples from each category.

Lignin utilization will have an important role in an economy based on renewable resources. Lignin can be used to replace oil based materials that are used, for example, in plastics or in manufactory of aromatic chemicals. One of the most valuable applications for lignin in the future could be carbon fiber which can be used in planes or cars.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	6
2 MATERIAALIT JA MENETELMÄT	6
3 LIGNIININ RAKENNE	7
4 LIGNIININ TEOLLISET LÄHTEET	8
4.1 SULFAATTIMENETELMÄ	8
4.2 SULFIITTIMENETELMÄ	9
4.3 MUUT LIGNIININ TUOTANNON MENETELMÄT	10
4.4 LIGNIININ EROTTAMINEN MUSTALIPEÄSTÄ	12
5 LIGNIININ SOVELLUKSET	14
5.1 LIGNIININ POLYMEERISEOKSET	15
5.1.1 LIGNIININ JA KERTAMUOVIEIN SEOKSET	16
5.1.2 LIGNIININ JA KESTOMUOVIEIN SEOKSET	18
5.1.3 LIGNIININ JA ELASTOMEERIEIN SEOKSET	20
5.1.3 LIGNIININ JA BIOPOLYMEERIEIN SEOKSET	21
5.2 KEMIKAALIEIN VALMISTUS LIGNIINISTÄ	25
5.3 HIILIKUIDUN VALMISTUS LIGNIINISTÄ	26
6 LIGNIINILAATUJEN SOVELTUVUUDEN ARVIONTI	27
7 JOHTOPÄÄTÖKSET	29
LÄHDELUETTELO	31

1 JOHDANTO

Maailman öljyvarat hupenevat, ilmastonmuutos kiihtyy ja sosiaalinen media korostaa yritysten imagon tärkeyttä. Ekologisuus ja kestävä kehitys mukainen toiminta ovat yhä tärkeämpiä yrityksille ja valtioille. Kuitenkin yhteiskunta on yhä monessa suhteessa riippuvainen öljypohjaisista tuotteista kuten bensiinistä ja erilaisista muoveista. Fossiilisten polttoaineiden ja niiden johdannaisten käyttöä on pyritty vähentämään maailmanlaajuisesti.

Öljypohjaisten kemikaalien korvaajiksi on tutkittu erilaisia uusiutuvia raaka-aineita kuten ligniiniä. Ligniini on puun kuitujen sidosaine, jota on lignoselluloosapohjaisessa biomassassa jopa kolmannes [1]. Ligniini on lupaava tulevaisuuden raaka-aine, koska sitä on runsaasti saatavilla ja sillä on ainutlaatuinen aromaattinen rakenne. Ligniiniä on mahdollista tuottaa selluteollisuuden sivutuotteena suuria määriä.

Metsäteollisuudella on tärkeä osa Suomen taloudessa. Suomen kokonaisteollisuustuotannosta noin 20 %:a koostuu metsäteollisuudesta [2]. Jalostetut ligniinituotteet voisivat olla kilpailuetu Suomen metsäteollisuudelle, mutta tämä vaatii ligniinin käytön nopeaa omaksumista ja innovaatiota. Kattava tutkimus ligniinistä ja sen erilaisten sovellusten arviointi on hyvin tärkeää, jotta ligniiniä voitaisiin hyödyntää mahdollisimman tehokkaasti.

Tässä työssä perehdytään ligniinin valmistustapoihin ja mahdollisiin käyttökohteisiin.. Työn tavoitteena on selvittää, miten ligniiniä voidaan valmistaa ja mitkä seikat rajoittavat ligniinin käyttöä. Lisäksi työssä arvioidaan ligniinin sovellusten mahdollisuuksia.

2 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Työn kirjoittamista varten on tutkittu olemassaolevaa materiaalia aiheesta kuten tieteellisiä artikkeleita, patenteja, kirjallisuutta ja yritysten verkkosivuja.

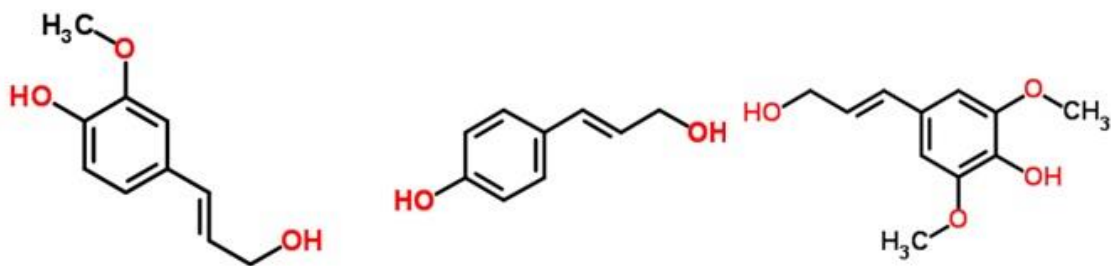
Tieteellisten artikkelien hakuun on käytetty LUT Finna -aineistohakua. Tiedonhaku on tehty käyttämällä yksinkertaisia hakusanoja kuten ”lignin protein blends”. Jos hakutuloksia on ollut paljon, haku on usein rajattu sisältämään mahdollisimman uutta tutkimusta.

3 LIGNIININ RAKENNE

Ligniini on yleisnimitys ryhmälle heterogeenisiä aromaattisia polymeereja, joita esiintyy enimmäkseen kasvisolun sisemmässä soluseinässä [3]. Ligniini sitoo soluseinän selluloosakuituja toisiinsa ja suojaa niitä muun muassa mikrobeilta [1,3].

Kovissa kasvirakenteissa, kuten puun rungossa, on enemmän ligniiniä kuin esimerkiksi ruohossa tai heinässä. Puut sisältävät ligniiniä noin 20–30 massaprosenttia. Muiden kasvien ligniinipitoisuudet ovat yleisesti tätä pienempiä. Esimerkiksi vehnässä ligniiniä on noin 15–20 massaprosenttia. [1]

Ligniinin yleisimmät monomeerit ovat p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi (kuva 1) [4]. Ligniinin heterogeeninen rakenne johtuu sen biosynteesin viimeisestä vaiheesta, jossa näiden kolmen alkoholin radikaalit yhdistyvät sattumanvaraisesti. [5]



Kuva 1

Ligniinin monomeerit, vasemmalta oikealle: p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi [6,7,8].

Ligniinissä toistuvat yksiköt ovat guajasyyli (G), syringyyli (S) ja p-hydroksifenyli (H). Yksiköiden suhteelliset määrät vaihtelevat suuresti kasvilajeittain. Esimerkiksi kuusen (G:S:H = 95:1:15) ja pyökin (G:S:H = 56:40:4) ligniinit ovat rakenteeltaan hyvin erilaisia. Rakenteet vaihtelevat paitsi lajien myös kudostyyppin ja puun iän mukaan. [5] Toistuvien yksiköiden välillä voi muodostua useita erilaisia sidoksia [4], mistä johtuu ligniinin kolmiulotteinen rakenne.

4 LIGNIININ TEOLLISET LÄHTEET

Koska ligniiniä esiintyy runsaasti kasveissa, sitä on mahdollista tuottaa suuria määriä. Pelkästään paperi- ja selluteollisuuden on arviotu pystyvän tuottamaan 50 miljoonaa tonnia ligniiniä vuodessa vuonna 2004 [9]. Jotta ligniini saadaan erotetuksi muusta biomassasta, se joudutaan pilkkomaan pienemmiksi ketjuiksi, mikä vaikuttaa ligniinin ominaisuuksiin kuten moolimassaan. Koska käytetty erotusprosessi vaikuttaa ligniinin ominaisuuksiin merkittävästi, ligniinilaadut nimetään käytetyn erotusmenelmän mukaan (kuva 3). [10]

Sellunvalmistus perustuu ligniinin erottamiseen lignoselluloosapohjaisesta biomassasta. Koska ligniini on aikeisemmin nähty pelkästään sellunvalmistuksen vähäarvoisena sivutuotteena, erotusprosesseja ei ole optimoitu valmistetun ligniinin kannalta. [10]

4.1 SULFAATTIMENETELMÄ

Sulfaattimenetelmä on ylivoimaisesti yleisin teollinen ligniinin erottamiseen biomassasta käytetty menetelmä. Sulfaattimenetelmää käytetään paperiteollisuudessa ja sillä tuotetaan 95 % maailman sellusta [9]. Erotusprosessi tapahtuu valkolipeäksi kutsutussa liuoksessa, joka valmistetaan natriumhydroksidista (NaOH) ja natriumsulfidissa (Na₂S). Liuoksessa vaikuttavat tärkeimmät kemikaalit ovat hydroksidi- ja vetysulfiitti-ionit, jotka aiheuttavat ligniinin pilkkoutumisen [5]

Sellunvalmistuksen sivutuotteena syntyvää liuosta kutsutaan mustalipeäksi, jonka ligniinipitoisuus on noin 30–40 massaprosenttia kuiva-aineesta. Ligniinpitoisuus kasvaa

keittoajan mukana. [12] Yleensä mustalipeä poltetaan sellutehtaalla energiaksi. Vuonna 2015 Suomessa teollisuuden energiantuotannosta 39 460 GWh tuotettiin puunjalostusteollisuuden jäteliemistä [13].

Sellunvalmistusprosessi on kolmivaiheinen ja eri vaiheiden mustalipeästä erotetut ligniinit poikkeavat koostumukseltaan toisistaan. Myöhempien vaiheiden ligniini on muun muassa pienempää moolimassaltaan ja sisältää enemmän fenoliryhmiä [11].

Ligniinin erottamista mustalipeästä on tutkittu kauan, koska mustalipeän polttaminen voi muodostua hidastavaksi tekijäksi sellunvalmistusprosessissa, kun mustalipeän polttoprosessi ei ole tarpeeksi tehokas [14]. Puhtaan ligniinin tuottaminen myyntiin tai polttoaineeksi voi olla tämänkin takia hyödyllistä sellutehtaille, sillä se voi mahdollistaa sellunvalmistusprosessin nopeuttamisen.

Sulfaattimenetelmällä tuotettu ligniini eli sulfaattiligniini sisältää tioliryhmiä ja on hyvin hydrofoobista. [10]

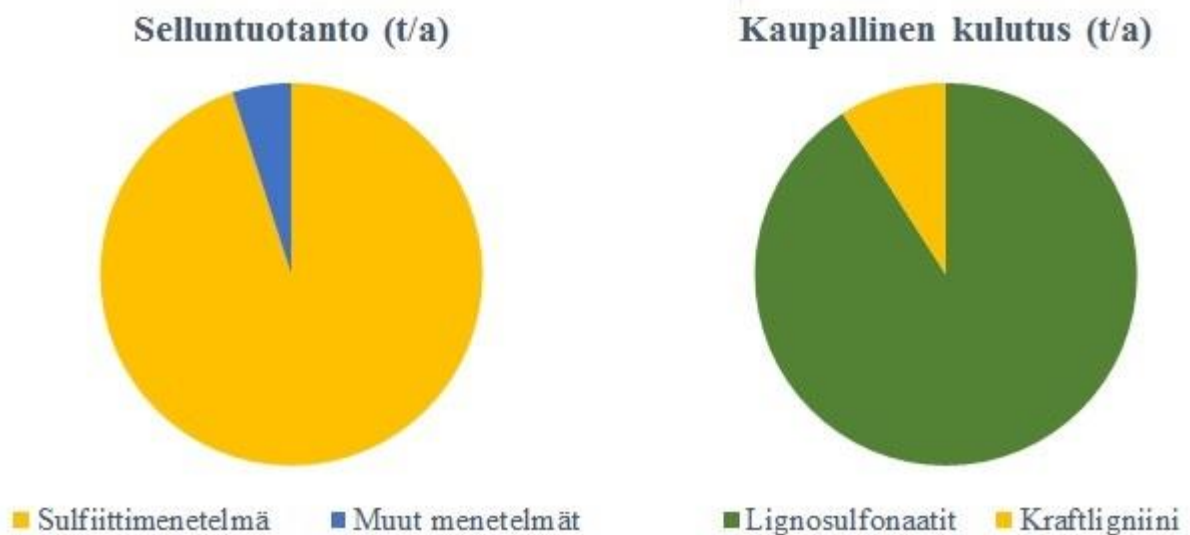
4.2 SULFIITTIMENETELMÄ

Sulfiittimenetelmä oli pitkään yleisin sellunvalmistusmenetelmä. Alkuperäinen prosessi perustui kalsiumvetysulfiittiin ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), joka liukenee veteen vain hyvin happamissa olosuhteissa. Sulfiittimenetelmän suosio alkoi laskea 1950-luvulla, kun menetelmässä käytettävien happamien liuosten ympäristövaikutuksiin alettiin kiinnittää enemmän huomiota. Nykyään menetelmässä käytetty kalsium korvataan usein magnesiumilla, jolloin liuoksen ei tarvitse olla yhtä hapanta. [5]

Sulfiittimenetelmällä tuotettu sellu ei ole yhtä laadukasta kuin sulfaattimenetelmällä tuotettu sellu. Toisaalta sulfiittimenetelmä on sulfaattimenetelmää nopeampi, minkä takia sulfiittimenetelmä on yhä suosituin menetelmä tuottamaan sellua, jota ei käytetä paperinvalmistukseen. [5] Tälläisen sellun ei tarvitse olla yhtä puhdasta. Sitä käytetään esimerkiksi viskoosin ja sellofaanin valmistukseen [15].

Sulfiittimenelmällä tuotettua ligniiniä kutsutaan lignosulfonaatiksi, koska se sisältää sulfonaattiryhmiä (HSO_3^-). Lignosulfonaatit eroavat ominaisuuksiltaan huomattavasti muista ligniineistä. Ne ovat esimerkiksi hyvin veteen liukenevia. [10]

Vaikka sulfaattimenetelmä on yleisin sellunvalmistusmenetelmä, lignosulfonaatteja myydään huomattavasti enemmän kuin muita ligniinejä, mikä on esitetty kuvassa 2 [9]. Lähes kaikki sulfaattiligniini poltetaan sellutehtaalla, mutta lignosulfonaateilla on useita kaupallisia käyttökohteita. Niitä käytetään esimerkiksi betonin lisäaineena, missä ne auttavat muita lisäaineita leviämään. Lignosulfonaatteja käytetään myös öljynporauksessa vähentämään veden pintajännitystä. Lignosulfonaateista voidaan valmistaa useita arvoikkaita kemikaaleja kuten synteettistä vaniljaa. [10]



Kuva 2 Eri sellunvalmistusmenetelmien osuudet selluntuotannossa ja sulfaattiligniinin ja lignosulfonaattien suhde ligniinien kaupallisessa kulutuksessa

4.3 MUUT LIGNIININTUOTANNON MENETELMÄT

Soodaprosessi (emäksinen hydrolyysi) kehitettiin vuonna 1845. Se oli ensimmäinen kemiallinen sellunvalmistusmenetelmä. Se ei ole yhtä tehokas kuin sulfaattiprosessi. Soodaprosessia käytetään edelleen valmistamaan sellua pehmeistä raaka-aineista kuten heinistä ja ruohosta.

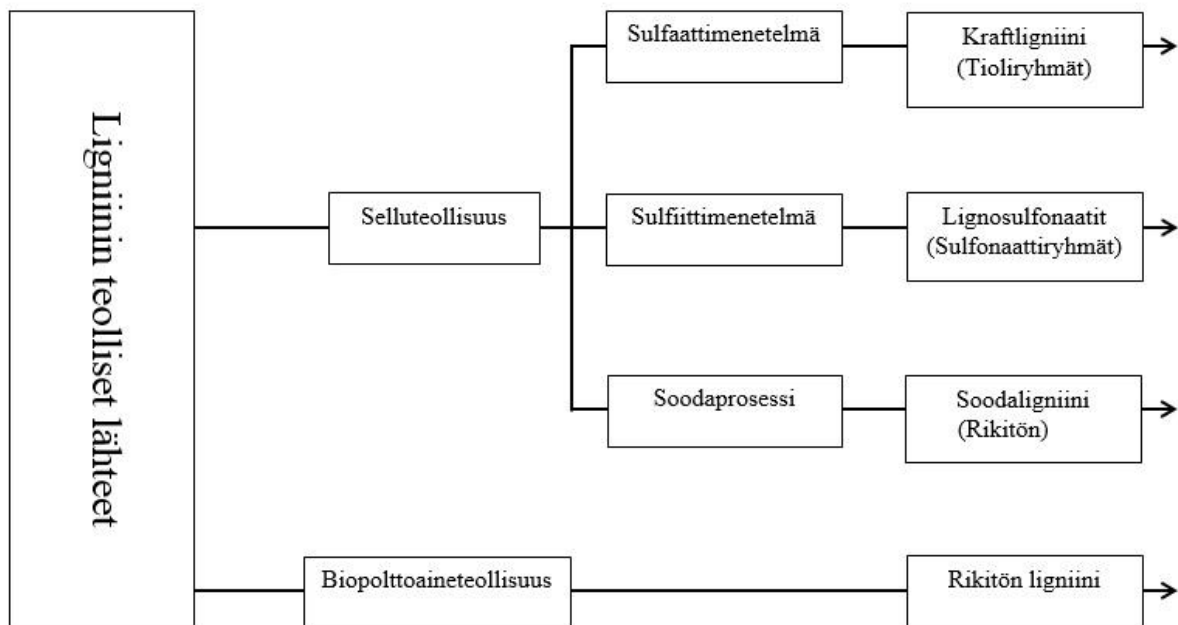
Soodaprosessi on yleinen erityisesti alueilla, missä ei ole metsiä sellunvalmistukseen, kuten Pohjois-Afrikassa [16]. Prosessista saatu ligniini eli soodaligniini on hyvin puhdasta eikä sisällä rikkiä. [10] Muuten se muistuttaa sulfaattiligniiniä.

Kuvassa 3 on esitetty ligniinin mahdolliset teolliset lähteet ja erilaisia ligniinin valmistusmenetelmiä. Tulevaisuudessa paperiteollisuuden lisäksi toiseksi suureksi ligniinin teolliseksi lähteeksi on ennustettu biopolttoaineteollisuutta.

Biopolttoaineita voidaan tuottaa esimerkiksi maanviljelystä syntyneistä biojätteistä. Ligniini on biopolttoaineteollisuuden mahdollinen sivutuote. Ligniinin taloudellinen hyödyntäminen saattaa olla yksi edellytys, sille että biopolttoaineteollisuudesta voidaan tehdä kannattavaa. Biopolttoaineiden kuten etanolin valmistuksessa voidaan käyttää useita menetelmiä, joita ei käytetä yleisesti selluteollisuudessa. Tällaisia menetelmiä ovat muun muassa höyryräjähdys, erilaiset kuumavesiuutot, heikkoihin happoihin perustuvat menetelmät (vrt. sellunvalmistuksessa käytetään vahvoja happoja) ja ammoniakkiin perustuvat menetelmät. [17]

Orgaanisia liuottimia käytetään ligniinin valmistuksessa, kun lopputuotteeksi halutaan hyvin puhdasta ligniiniä. Menetelmä ei ole yleisessä käytössä, koska sillä tuotettu sellu on liian huonolaatuista paperiteollisuudelle. [10] Orgaanisten liuottimien käyttö on myös arvioitu liian kalliiksi biopolttoaineiden valmistusta varten korkeiden raaka-aine kustannusten takia [17]. Toisaalta orgaanisilla liuottimilla valmistetun ligniinin (Organosolv lignin, OL) ominaisuudet ovat muista ligniinilaaduista poikkeavia. Esimerkiksi OL:n lasittumislämpötila on huomattavasti muita ligniinilaatuja pienempi. Jos OL:lle keksitään arvokkaita käyttökohteita, se voisi kompensoida menetelmän suurempia valmistuskustannuksia.

Lähiaikoina on keksitty uusi joukko ligniinin erottamiseen sopivia, erilaisiin ioneihin perustuvia, liuottimia. [10] Eräs lupaava tähän joukkoon kuuluva liuotin on 1-butyyl-3-metyyliimidatsoliumikloori -liuos. [18]



Kuva 3 Ligniinin teolliset lähteet, paperiteollisuudessa käytetyt menetelmät ja menetelmistä syntyvä ligniini. Biopoltoaineteollisuudessa saatetaan käyttää useita menetelmiä.

4.4 LIGNIININ EROTTAMINEN MUSTALIPEÄSTÄ

Sellunvalmistusmenetelmät keskittyvät ligniinin eristämiseen muusta biomassasta, mutta prosessin sivuvirtana saatu ligniini ei ole vielä puhdasta ja tarvitsee jatkojalostusta ligniinin käyttökohteen mukaisesti. Menetelmät ligniinin puhdistamiseksi vaihtelevat prosessien välillä. Jos esikäsittelyssä käytetään orgaanisia liuottimia, ligniini voidaan saostaa alentamalla liuoksen pH:ta, liuottimien konsentraatioita tai liuoksen lämpötilaa [19]. Lignosulfonaatit voidaan uutaa veteen, mutta samalla veteen liukenee hiilihdraatteja [5]. Tässä osiossa keskitytään ligniinin erottamiseen mustalipeästä, koska sulfaattimenetelmää käyttävä paperiteollisuus on alihyödynnetty ligniinin lähde (kuva 2).

Perinteinen ja yksinkertainen keino ligniinin erottamiseksi mustalipeästä on liuoksen pH:n laskeminen. Sulfaattimenetelmällä tuotetun mustalipeän pH on hyvin korkea noin 13–14. Ligniini

alkaa saostua mustalipeästä jo kun pH on noin 10,5. Tämä pH voidaan saavuttaa esimerkiksi hiilidioksidikäsitteilyn avulla. [20]

Ligniinin saostamisessa pH:lla on suuri vaikutus ligniinin saantoon ja puhtauteen. Ligniinin saanto mustalipeästä hiilidioksidilla saostamalla on alhainen (noin 15–20 %). Toisaalta erotetun ligniinin puhtaus on korkea (> 95 %). Mustalipeän pH:ta voidaan laskea vielä esimerkiksi rikkihapon avulla. Tällöin liuksesta saostuu enemmän hiilihydraatteja, mutta ligniinin saannoksi voidaan saada jopa 85 % kun liuoksen pH on 2,5. [11]. Alkuaineanalyysit osoittavat, että ligniinin rikkipitoisuus voi olla 2–3 kertaa pienempi ja moolimassa noin 2 kertaa suurempi, jos saostaminen tehdään 10,5 pH:ssa verrattuna saostamiseen 2,5 pH:ssa [21]. Jos ligniiniä aiotaan käyttää kaupallisesti, saostamisen suunnittelussa täytyy ottaa huomioon ligniinin laatuvaatimukset suunnitellulla markkina-alueella.

Ligniinin erottaminen mustalipeästä sellutehtaalla ei ole vielä kovin yleistä. Erotusprosessien käyttö on kuitenkin yleistynyt. Ligniinin erottamiseksi mustalipeästä on patentoitu kaksi merkittävää menetelmää: LignoBoost ja LignoForce. Molempia menetelmiä sovelletaan teollisessa mittakaavassa.

Yksinkertaistettuna, LignoBoost-menetelmä koostuu toistuvista hapotus- ja suodatusprosesseista. Patentissa mainitaan hiilidioksidin ja rikkihapon mahdollinen käyttö. [22] Ensimmäinen täysikokoinen LignoBoostia käyttävä sellutehdas avattiin 2013 North Carolinassa [23]. Tehtaan omistava yritys, Domtar, ilmoittaa myymälleen ligniinille puhtaudeksi 95 %:a. [24]. Stora Enson Sunilan sellutehdas on Suomen ensimmäinen puhdasta ligniiniä sivutuotteena valmistava tehdas. Yrityksen mukaan ligniinillä on korvattu 70 % meesauunissa käytetystä maakaasusta, mikä on pienentänyt tehtaan hiilidioksidipäästöjä 27 t/a. [25] Sunilan tehtaassa käytetään LignoBoost-menetelmää [26].

LignoForce on LignoBoostin kanssa kilpaileva menetelmä. LignoForcen suurin ero LignoBoostiin on se, että LignoForce-menelmässä mustalipeä hapetetaan ennen pH:n laskemista hiilidioksidilla [27]. West Fraser on ilmoittanut vuonna 2014 rakentavansa täysikokoisen LignoForce-erotusprosessin Hiltoniin Kanadaan [28].

Ligniinin erottamista mustalipeästä on tutkittu myös $(\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ -kemikaalilla, jonka on ajateltu olevan ympäristöystävällisempi vaihtoehto vahvoilla hapoilla. Tällä kemikaalilla erotetun ligniinin ominaisuuksien on todettu olevan lähellä vertailukohtana käytetyn kaupallisen sulfaattiligniinin ominaisuuksia. [29] Vuonna 2015 tehdyssä tutkimuksessa on vertailtu $(\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ -kemikaalia ja rikkihappoa ligniinin erottamisessa öljypalmun biomassasta. Ligniinin saanto todettiin hiukan paremmaksi rikkihappoa käyttämällä. [18]

Ligniinin saostamista on tutkittu myös menetelmällä, jossa liuoksen pH:ta lasketaan membraaniavusteisella elektrolyysillä. Vuonna 2013 tehdyssä tutkimuksessa on vertailtu membraani- ja rikkihappomenetelmää ligniinin saostumisessa. Membraanimenetelmällä saatiin erotettua sakkaa vähemmän kuin rikkihapolla. Membraanimenetelmä vaikuttaisi kuitenkin olevan ympäristöystävällisempi, koska erotusprosesseista jäljelle jäävän liuoksen COD (chemical oxygen demand) oli pienempi membraanimenetelmällä kuin rikkihappomenetelmällä. [30]

5 LIGNIININ SOVELLUKSET

Ligniiniä on runsaasti saatavilla ja sen tuotanto- ja raaka-ainekustannukset ovat usein pienempiä kuin öljypohjaisilla raaka-aineilla, koska ligniiniä voidaan valmistaa rinnakkain selluloosatuotteiden kanssa. Sen kolmiulotteinen ja aromaattinen rakenne tekevät siitä ainutlaatuisen täysin uusiutuvan raaka-aineen. Ligniiniä voidaan hyödyntää sellaisenaan tai siitä voidaan valmistaa pilkkomalla erilaisia aromaattisia kemikaaleja. Ligniinin käyttöä sellaisenaan on tutkittu muun muassa aurinkovoiteissa ja teollisena voiteluaineena [16,31]. Vuonna 2004 tehty tutkimus listaa viisi mahdollista markkina-aluetta ligniinille [9] :

- Materiaalit
- Terveyden edistys
- Bioperäiset tuholaismyrkyt ja stabilointiaineet
- Rehut
- Viljely

Ligniinin käyttöä joissain sovelluskohteissa voivat rajoittaa sen haju tai väri. Teollisesti valmistettu ligniini voi sisältää vaihtelevia määriä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä tai rasvahappoja, joilla on voimakas haju. Ligniinin hajua voidaan lieventää esimerkiksi superkriittisellä CO₂ -uutolla, mikä poistaa ligniinistä osan haisevista yhdisteistä. Uuton on osoitettu lieventävän ligniinin hajua. [32]

Luonnossa esiintyvä ligniini on usein lähes täysin väritöntä, mutta teollisesti sulfaatti- tai sulfiittimenetelmällä tuotettu ligniini on usein ruskean sävyinen, mikä voi tehdä ligniinituotteista epämiellyttäviä käyttää kuluttajille. Ligniiniä voidaan kuitenkin valkaista useilla menetelmillä, kuten UV-säteilytyksellä tetrahydrofuraaniliuoksessa. Valkaisu vaikuttaa ligniinin rakenteeseen, joten mahdolliset muutokset käyttöominaisuuksissa täytyy ottaa huomioon. [33] Valkaisu- ja hajunpoistoprosessit lisäävät luonnollisesti ligniinituotteen valmistuskustannuksia.

5.1 LIGNIININ POLYMEERISEOKSET

Tässä osiossa käsiteltävät polymeeriseokset on esitetty taulukossa I. Taulukossa I on myös erilaisia käyttötarkoituksia ligniinille. Ligniinin UV-säteilyltä ja mikrobeilta suojaavat ominaisuudet, kolmiulotteinen rakenne ja biohajoavuus tekevät siitä otollisen lisäaineen erilaisille muoveille, kumeille tai biopolymeereille. Ligniinillä voidaan myös korvata monia öljypohjaisia kemikaaleja sen aromaattisen rakenteen takia.

Taulukko I Ligniinin polymeeriseoksia ja erilaisia käyttötarkoituksia ligniinille seoksissa

Materiaali	Ligniinin kanssa sekoitettavat polymeerit	Ligniinin käyttötarkoitus polymeeriseoksessa:
Kertamuovit	Fenoli- ja epoksihartsit	<ul style="list-style-type: none"> • Öljypohjaisten kemikaalien korvaaminen
Kestomuovit	Polyolefiinit ja polyvinyylit	<ul style="list-style-type: none"> • Materiaalin suojaaminen UV-säteilyltä • Prosessoinnin helpottaminen • Materiaalin muuttaminen biohajoavaksi
Elastomeerit	Luonnonkumi ja synteettinen kumi	<ul style="list-style-type: none"> • Ekologisten renkaiden valmistus
Biopolymeerit	Proteiinit, tärkkelys, polyhydroksidialkanoaatit ja polylaktidi	<ul style="list-style-type: none"> • Biomuovien valmistus

5.1.1 LIGNIININ JA KERTAMUOVIEIN SEOKSET

Kertamuovit eli silloittuvat tekniset polymeerit ovat rakenteeltaan verkkomaisia ja suuria polymeereja. Kertamuoveja ei voi muotoilla lämmön avulla kuten kestumuoveja. [34] Ligniinin soveltumista korvaamaan erilaisia kertamuoveissa käytettäviä fossiilisia lisäaineita on tutkittu paljon. Ligniini on rakenteeltaan yhteensopiva useiden kertamuovien kanssa, minkä takia ligniinillä voidaan korvata suuriakin osuuksia kertamuoveista.

5.1.1.1 FENOLIHARTSIT

Fenolihartsit ovat väliuotepolymeereja, jotka syntyvät fenolien ja aldehydien reagoitessa. Yleensä valmistuksessa käytetään fenolia ja formaldehydiä, jolloin fenolihartsia kutsutaan novalakaksi tai resolihartsiksi. Kun fenolihartsi reagoi kypsytyksineen kanssa, syntyy lopputuote eli fenolimuovi. Fenolihartseja käytetään muun muassa liimojen ja lakkojen valmistuksessa. [34]

Fenolihartsin ja ligniinin rakenteet muistuttavat toisiaan, joten ligniinin on ajateltu soveltuvan korvaamaan osa hartsista [35]. Fenolit valmistetaan pitkälti fossiilisista kemikaaleista, minkä takia uusiutuva ligniini olisi ekologinen korvike. Lisäksi formaldehydi on karsinogeeni, jota voi vapautua huoneeseen huonekaluista, jotka on käsitelty novalakalla. Novalakan osittainen korvaaminen ligniinillä tutkitusti vähentää näitä päästöjä. [36].

Osittain ligniinistä valmistettujen hartsien ominaisuuksien on todettu olevan samalla tasolla tai joskus parempiakin kuin kaupallisten hartsien [10]. Ligniinin ja novalakan sekoitusten monet ominaisuudet kuten taipumislämpötila, lasittumislämpötila, mekaaniset ominaisuudet ja sähkön eristyskyky ovat pelkkää novalakkaa parempia. Toisaalta vesitiiviys on ligniiniseoksissa heikompi, mitä voidaan selittää sillä, että vesi pystyy läpäisemään materiaalin ligniinin ja novalakan liitoskohdista. Lignosulfonaatin käyttö hartsissa moninkertaistaa hartsin veden imukyvyn soodaligniinin käyttöön verrattuna, mikä rajoittaa lignosulfonaatin käyttöä hartseissa. [37]

Ligniini on melko hyvin yhteensopivaa fenolihartsien kanssa, mutta ligniinien heterogeenisyys heikentää yhteensopivuutta [37]. Kuitenkin katalyyttien avulla jopa 30 %:a fenolihartsista voidaan korvata ligniinillä ilman, että hartsista valmistetun liiman tarttumiss ominaisuudet kärsivät merkittävästi. Ligniini-fenolihartsiliiman ominaisuudet voivat olla jopa huomattavasti normaalia liimaa parempia, jos valmistuslämpötila on normaalia korkeampi (180 °C). Varjopuolena on, että liiman valmistuskustannukset ovat suurempia korkeassa valmistuslämpötilassa. [38]

5.1.1.2 EPOKSIHARTSIT LIGNIINISTÄ

Epoksihartsit ovat väliuotepolymeereja, joista saadaan kypsyttämällä epoksimuoveja. Epoksimuovit ovat sitkeitä ja kestävät hyvin lämpöä, vettä ja kemikaaleja. Epoksihartseista tehdään kappaletuotteita, pinnotteita ja liimoja. [34]

Epoksihartsien valmistuksessa käytetään yleisesti bisfenoli-A:ta (BFA) ja epikloorihydriiniä [34]. BFA on öljypohjainen kemikaali ja ligniini on ehdokas sen korvikkeeksi. Ligniini on yhteensopiva epoksihartsien kanssa, koska se pystyy muodostamaan epoksi-hydroksidi -sidoksia [39]. Ligniinistä voidaan valmistaa osittain tai kokonaan uusiutuvia epoksihartseja, joiden ominaisuudet vaihtelevat käytetyn ligniinin tyypin mukaan. Valmistuksen aktivointienergia on pienempi sulfaattiligniinillä kuin OL:llä. Sulfaattiligniinistä valmistettujen hartsien terminen kestävyys on myös parempi. [40]

BFA voidaan korvata kokonaan ligniinillä, jolloin saadaan ekologisia epoksihartseja, joista on tutkimusolosuhteissa valmistettu lujitemuoveja. Näiden muovien mekaaniset ominaisuudet ovat kuitenkin huonompia kuin puhtaasti BFA-pohjaisten muovien. Ligniinistä valmistetut epoksihartsit sopivat paremmin sekoitettaviksi perinteisiin epoksihartseihin. Näistä sekoituksista valmistetut lujitemuovit on todettu huomattavasti normaalia paremmiksi mekaanisilta ominaisuuksiltaan, kun ligniiniepoksihartseja on muovissa 25–50 massaprosenttia. [41]

Eräs epoksihartsien ongelma on, että ne murtuvat helposti. Muokattua ligniiniä voidaan hyödyntää valmistamaan kestävämpiä hartseja. Pienen määrän (1 m-%) muokattua ligniiniä on havaittu jopa kaksinkertaistavan hartsin murtolujuuden. [42]

5.1.2 LIGNIININ JA KESTOMUOVIIEN SEOKSET

Kestomuovit eli termoplastiset polymeerit ovat lineaarisia tai haarautuneita polymeereja, joita voidaan uudelleenmuotoilla. [34] Ligniinin ja kestomuovien seokset eivät ole yhtä kestäviä kuin ligniinin seokset kertamuovien kanssa.

5.1.2.1 POLYOLEFIINIEN JA LIGNIINIEN SEOKSET

Yli puolet käytetyistä muoveista ovat polyolefiineja, jotka koostuvat suorista tai haarauneista eteeneistä. Yleisimpiä polyolefiineja ovat polyeteeni ja -propeeni. Koska polyolefiinit ovat puhtaita hiilivetyjä, niitä voidaan kierrättää ja niiden palamisesta ei muodostu myrkyllisiä savukaasuja. Erilaisia käyttökohteita polyolefiineille ovat muun muassa kalvot, putket, ruiskupuristus ja päällystys. [34] Polyolefiinien suuren markkinaosuuden takia ligniinin käyttö niiden lisäaineena olisi suuri markkina-ala ligniinille.

Ligniini voi toimia ekologisena UV-stabilointiaineena polyolefiineissa. Ligniini on UV-säteilyn estokyvyltään verrattavissa nykyisin käytössä oleviin kalliisiin UV-stabilointiaineisiin (HAL) [38]. Toisaalta ligniinin on osoitettu huonontavan muovin mekaanisia ominaisuuksia huonon yhteensopivuuden takia. Ennen ligniinin käyttöönottamista polyolefiinien lisäaineena polymeeriseoksille täytyy kehittää parempia valmistusmenetelmiä. [43]

Muoviroska on suuri ongelma nyky-yhteiskunnassa. Muovi haittaa useita ekosysteemejä, kuten vesistöjä. Tämän takia biohajoavuus on hyvin haluttu ominaisuus muoveissa. Ligniinin lisääminen polyolefiiniin lisää sen biohajoavuutta. Valkolaho, *Phanerochaete chrysosporium*, on sieni, joka pystyy hajottamaan ligniiniä, koska se tuottaa ligniiniä hajottavia entsyymejä. Valkolaho kykynee hajottamaan myös jonkin verran polyolefiinia, jos polyolefiiniin on sekoitettu ligniiniä. [44]

5.1.2.2 POLYVINYYLIEN JA LIGNIININ SEOKSET

PVC eli polyvinyylikloridi on hyvin yleinen kestopuovi. Sillä on useita käyttökohteita, joista merkittävimpiä ovat putket, profiilit ja kalvot. [34] Eräs syy PVC:n yleisyyteen on, että sitä on helppo muokata erilaisilla lisäaineilla [45].

Silika on yleinen polyvinyylien lisäaine, joka voidaan korvata osittain ligniinillä. Silikan ja ligniinin seos PVC:n lisäaineena laskee muovin pehmenemislämpötilaa enemmän kuin pelkkä

silika. Tämän takia ligniinisilikaseoksen käyttö PVC:n lisäaineena voisi laskea PVC:n valmistuskustannuksia. On havaittu, että seosta voidaan lisätä noin 10 massaprosenttia ilman, että muovin mekaaniset ominaisuudet huononevat merkittävästi. [45]

Polyvinyylialkoholi (PVA) on hauras, veteen liukeneva aine. Ligniinin on havaittu lisäävän PVA:n vetolujuutta yli 200 %:a ja parantavan sen termisiä ominaisuuksia matalissa lämpötiloissa (alle 326 °C). Lisäksi ligniini suojaa muovia valolta, hapelta ja hiilidioksidilta. PVA:n vetolujuus kasvaa ligniinipitoisuuden mukana kunnes ligniiniä on noin 15 massaprosenttia. [46]

5.1.3 LIGNIININ JA ELASTOMEERIEN SEOKSET

Elastomeerit ovat runsaasti venyviä materiaaleja, jotka palautuvat venyttämisen jälkeen nopeasti alkuperäiseen muotoonsa. Elastomeereistä valmistetaan kumeja, joista käytetyimpiä ovat luonnonkumi (NR) ja synteettinen butadieenikumi (SBR). Kumien merkittävin sovellusalue on rengasteollisuus. [34]

Kumeissa käytetään usein lisäaineita ominaisuuksien parantamiseksi. Öljyvalmisteinen hiilimusta ja silika ovat yleisempiä lisäaineita, joille ligniinin on arveltu voivan soveltua mahdolliseksi korvikkeeksi [39]. Ligniini ei kuitenkaan ole itsessään yhteensopiva kumien kanssa, minkä takia ligniinin lisäksi kumiin tarvitsee lisätä toista lisäainetta parantamaan ligniinin ja kumin kiinnittyvyyttä. Esimerkiksi kopolymeri PB-g-PPFS on tähän tarkoitukseen sopiva lisäaine. [47]

Koska useimmat ligniinit sisältävät runsaasti hydroksidiryhmiä, ne kykenevät muodostamaan epoksi-hydroksidi -sidoksia. Tätä ominaisuutta on hyödynnetty muun muassa parantamaan nitrilikumin (NBR) ja ligniinin yhteensopivuutta käyttämällä epoksihartsia. Tutkimuksessa epoksihartsin on osoitettu parantavan ligniini-kumin mekaanisia ominaisuuksia ja lisäämään materiaalin öljynhylkimiskykyä. [39]

Myös silikan ja ligniinin sekoitusta on tutkittu kumien mahdollisena lisäaineena. Aiheesta tehdyn tutkimuksen mukaan sekoitussuhteella 20/30 (ligniini/silika), voitaisiin kumiin saada molempien lisäaineiden hyviä ominaisuuksia ilman, että mekaaniset ominaisuudet kärsivät huomattavasti. Ligniinin lisääminen parantaa esimerkiksi renkaiden ikääntymistä ja vähentää halkeilua. [48]

Ligniinin ja kumin kiinnittävyyttä voidaan lisäaineiden lisäksi parantaa muokkaamalla kumin tai ligniinin rakennetta. Esimerkiksi luonnonkumia on muokattu lisäämällä siihen epoksiryhmiä, minkä on ajateltu parantavan yhteensopivuutta ligniinin kanssa. [49].

Lignosulfonaattien käytöstä kumin lisäaineena on haettu patentti jo 1940-luvulla [50]. Lähiaikoina (2010) The Goodyear Tire & Rubber Company on hakenut patentin renkaista, joissa on mukana muokattua lignosulfonaattia [51]. Edellä mainitulla yrityksellä on käynnissä projekti, jonka tarkoituksena on kehittää entistä ekologisimpia renkaita, jotka sisältävät enemmän uusiutuvia materiaaleja [52].

5.1.4 LIGNIININ JA BIOPOLYMEERIEN SEOKSET

Biohajoavat polymeerit hajoavat esimerkiksi sienten tai kosteuden vaikutuksesta pienimolekyylisiksi yhdisteiksi. Biomuovit ovat uusiutuvista raaka-ainelähteistä valmistettuja biohajoavia polymeereja. [34] Biomuoveille on arveltu olevan runsaasti sovelluskohteita esimerkiksi lääke- tai pakkausteollisuudessa. Biomuovit voivat tarjota ekologisen vaihtoehdon perinteisille muoveille monilla muillakin aloilla.

Biohajoavat polymeerit voidaan jakaa neljään ryhmään [34, 53] :

- Luonnonpolymeerit: esim. tärkkelys, ligniini ja proteiinit.
- Biomassasta mikro-organismien avulla valmistetut: esim. polyhydroksialkanaaatti
- Synteettisesti biomassasta valmistetut: esim. polylaktidi
- Synteettiset öljystä valmistetut: esim. polyesterialamidi

5.1.4.1 PROTEIINIEN JA LIGNIININ SEOKSET

Proteiniit ovat lupaava raaka-aine biomateriaaleiksi. Proteiinia on runsaasti saatavilla esimerkiksi jätevesissä (5 %) ja biojätteissä [54]. Ligniinistä, proteiinista ja formaldehydistä on valmistettu pakkausmateriaaliksi sopivaa biohajoavaa muovia. Ligniinin pääasiallinen tarkoitus muovissa on suojata sitä UV-säteilyltä. Valmistetun muovin on ajateltu sopivan kasviviljelmien suojeluun, missä se hajoaa itsekseen, joten sitä ei tarvitse erikseen kerätä pellolta. Muovi on osoittanut tutkimuksissa hyvää veden, UV:n ja mikrobien sietokykyä. [55]

Eräs biopolymeerien ongelma on, että ne imevät vettä ja kosteutta itseensä herkästi. Ligniinin sekoittaminen proteiiniin vahvistaa sen rakennetta lisäämällä rakenteiden välisiä kemiallisia siltoja. Hydrofobisen ligniinin sekoittaminen proteiiniin vahvistaa sen kykyä hylkiä vettä. Esimerkiksi ligniininen lisääminen kalaproteiinista valmistettuun muoviin on vähentänyt sen turpoamista vedessä yli 40 %. Samalla muovin elastisuus ja vetolujuus ovat parantuneet [54]

Ligniini ja proteiini eivät itsestään muodosta tarpeeksi vahvoja sidoksia keskenään, minkä takia mukaan voidaan lisätä lisäainetta. Luonnonkumin käyttäminen tähän tarkoitukseen lisäaineena on patentoitu [10]. Lisäaineena voidaan käyttää myös glyserolia tai formaldehydiä [54].

5.1.4.2 TÄRKKELYKSEN JA LIGNIININ SEOKSET

Tärkkelys on hyvin yleinen biopolymeeri, minkä takia se on herättänyt mielenkiintoa biomuovien raaka-aineena. Tärkkelyksestä kehitettyjen materiaalien mekaaniset ominaisuudet ja kosteudensietokyky ovat kuitenkin huonoja. Tärkkelys rakentuu hyvin pitkistä lineaarista ketjuista, minkä takia sen kestävyys voisi parantua sekoittamalla siihen ainetta, jolla on kolmiulotteinen rakenne. Tämän takia ligniinin on ajateltu sopivan tärkkelyksen lisäaineeksi. [56]

Ligniinistä ja tärkkelyksestä valmistetuilla biokalvoilla voisi olla hyviä sovelluksia esimerkiksi ruuan pakkauksissa ja lääketieteellisyydessä. Biohajoavia kalvoja voisi käyttää esimerkiksi

lääkkeiden pakkauksina ja automaattisina lääkkeen säännöstellijöinä elimistössä. Tällaisia ohuita kalvoja on valmistettu tärkkelyksestä ja ligniinistä glyserolin avulla. Käytetty ligniini oli peräisin hasselpähkinän kuorista. Pieni ligniinimäärä ($0,02 \text{ g}_{\text{ligniini}} / 1 \text{ g}_{\text{tärkkelys}}$) paransi kalvon mekaanisia ominaisuuksia. Kalvojen turpoamista vedessä voitiin säädellä liuoksen pH:n avulla, mikä on hyödyllinen ominaisuus lääkesovelluksissa. [56]

Hydrofobisen ligniinin ja hydrofiilisen tärkkelyksen välillä on yhteensopivuus ongelmia. Biokalvojen tutkimuksessa havaittiin, että kun kalvon ligniini pitoisuus oli $0,024 \text{ g}_{\text{ligniini}}/\text{g}_{\text{tärkkelys}}$ murtovenymä nelinkertaistui verrattuna $0,02 \text{ g}_{\text{ligniini}}/\text{g}_{\text{tärkkelys}}$ ligniini pitoisuuteen [56]. Ligniinipitoisuus lisää tärkkelyksen liukoisuutta veteen ja materiaalin turpoamista vedessä. Tämä voidaan selittää sillä, että vedessä ligniinin ja tärkkelyksen välinen tila kasvaa, koska aineet käyttäytyvät eritavoilla vedessä. [47,48] Tällä käytöksellä voi kuitenkin olla myös hyviä puolia, sillä polymeerimatriisista osittain irtoava ligniini voi toimia kalvoa suojaavana antioksidanttisena pinnoitteena [48]. Suuri pitoisuus ligniiniä (2–10 m-%) toimii tärkkelyksessä pehmittimenä ja kasvattaa muovin murtovenymää ja huonontaa muita mekaanisia ominaisuuksia [56,57].

Termogrammanalyysit osoittavat, että ligniini pitoisuus vähentää tärkkelysmateriaalin painonmenetystä pienissä lämpötiloissa ($< 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ja suurissa lämpötiloissa ($> 300\text{--}350 \text{ }^{\circ}\text{C}$) [56,57]. Ligniinin on myös havaittu lisäävän tärkkelysmateriaalin antioksidanttisia ominaisuuksia [57].

Tärkkelyksen ja ligniinin käyttäytyminen vaihtelee erilaisten ligniinilaatujen kanssa. Sulfaattiligniinin metanoliliuokaisen osan on jopa todettu vähentävän tärkkelyskalvon liukoisuutta veteen niinkin suurella sekoitussuhteella kuin 80/20. Kalvon mekaaniset ominaisuudet ovat myöskin pysyneet samoina, mikä poikkeaa muista tuloksista toisilla sulfaattiligniinin osilla. [58]

5.1.4.3 POLYHYDROKSIDIALKANOAATTIEN JA LIGNIININ SEOKSET

Polyhydroksidialkanoaatit (PHA) ovat biohajoavia ja bioperäisiä polyestereitä, joita saadaan biomassan käymisreaktioista. PHA:t eivät liukene veteen ja niillä on ajateltu olevan potentiaalia pakkausmateriaalina, koska ne estävät hapen, hiilidioksidin ja veden läpikäymistä. Ongelmia muovituotteiden valmistuksessa aiheuttavat etenkin PHA:n jäykkyys ja hauraus. [10]

Polyhydroksidibutanaatti (PHB) on yksi yleisimmistä PHA:ista. PHB:n suurin ongelma materiaalina on sen taipumus muodostaa hyvin suuria kiteitä, mikä haittaa sen käsittelyä. Koska sen lasittumislämpötila on melko matala (5 °C), PHB on hyvin hauras jo huonelämpötilassa. PHB:n valmistusta hankaloittaa vielä se, että sen sulamis- ja hajoamislämpötilat ovat hyvin lähellä toisiaan [59]. Ligniini jauhe voi tutkitusti pienentää muodostuvien kiteiden kokoa ja kasvattaa niiden määrää. [60] Haittapuolena ligniini heikentää PHB:n biohajoamista [59]. Soodaligniinin on havaittu hidastavan PHB:n hajoamista korkeissa lämpötiloissa [61].

Ligniinistä voidaan myös tuottaa PHA:ta biosynteesillä. *Cupriavidus basilensis* – bakteerin on osoitettu voivan tuottaa PHA:ta pelkästä ligniinistä ilman esikäsittelyä. Tutkimuksessa saatu saanto ($0,0037 \text{ g}_{\text{PHA}} / (\text{g}_{\text{ligniini}} \times \text{d})$) on vielä liian pieni teolliseen käyttöön. Bakteerin geneettinen muokkaus tai entsyymien käyttö voisi parantaa saantoa. [62]

5.1.4.4 POLYLAKTIDIN JA LIGNIININ SEOKSET

Polylaktidi (PLA) on uusiutuva ja biohajoava muovi, jota voidaan tuottaa esimerkiksi polymeroimalla maitohappoa, jota saadaan hiilihydraattien käymisreaktiosta. PLA on herättänyt kiinnostusta muun muassa pienien tuotantokustannuksien takia. Sillä voisi olla käyttökohteita muun muassa lääke- ja pakkausteollisuudessa [53].

PLA on hyvin hauras materiaali, mikä vaikeuttaa sen prosessointia. Ligniinin lisäämisellä on ollut vaihtelevia tuloksia PLA:n mekaanisiin ominaisuuksiin. Materiaalin vetolujuus heikkenee yleensä ligniinin lisäyksestä. Ligniinin lisääminen vähentää PLA:n kiteytymisastetta, toisin kuin ligniinin ja PHB:n seoksissa. [53,63]. Vetolujuuden pieneneminen voi johtua siitä, että ligniinin

epäsymmetrinen muoto keskittää kuormitusta epätasaisesti PLA -ketjuun. [53] Tämä ilmiö voisi selittää myös esimerkiksi ligniinin ja tärkkelyksen seoksien vetolujuuden vähenemisen.

Ligniinin muokkaaminen sisältämään enemmän ketoniryhmiä parantaa sen yhteensopivuutta PLA:n kanssa. Muokatun ligniinin on havaittu kasvattavan PLA:n venymistä ja vetolujuutta [63]

Ammonium polyfosfaatin ja ligniinin sekoittamisen PLA:n kanssa on todettu kasvattavan PLA:n palokestävyyttä merkittävästi. Ligniini voi siis toimia PLA:ssa palonestoaineena [64]. Ligniini tummentaa PLA:n väriä huomattavasti ja vaikuttaa hidastavan sen hajoamista (samoin kuin PHB:n kanssa) . OL toimii huomattavasti parempana lisäaineena kuin rikkiä sisältävä ligniini suurissa ligniinipitoisuuksissa (>10 m-%). [63]

5.2 KEMIKAALIEN VALMISTUS LIGNIINISTÄ

Bioöljyä valmistetaan kuumentamalla biomassaa nopeasti korkeaan (500–600 °C) lämpötilaan. Bioöljyä voidaan käyttää sellaisenaan polttoaineena tai jatkojalostaa esimerkiksi metanoliksi. Menetelmässä syntyy satoja erilaisia orgaanisia yhdisteitä kuten lyhyitä ligniinistä pilkkoutuneita polymeereja eli pyrolyyttisiä ligniinejä ($M = 650\text{--}1300$ g/mol). Bioöljystä jopa 27 massaprosenttia voi olla pyrolyyttisiä ligniinejä. Pyrolyyttiset ligniinit aiheuttavat ongelmia bioöljyn jatkojalostuksessa, minkä takia niiden erottaminen bioöljystä voisi olla kannattavaa. [66] Pyrolyysillä pilkotut ligniinit sisältävät normaalia enemmän aromaattisia ryhmiä, minkä takia niitä voitaisiin käyttää aromaattisten hiilivetyjen valmistuksessa. Esimerkiksi tolueenia, jota nykyisin tuotetaan öljystä, voidaan valmistaa myös ligniinin katalyyttisellä pyrolyysillä. [67]

Kerosiini, jota käytetään lentokoneiden polttoaineena, koostuu noin 70 %:sesti suorista, haarautuneista ja rengasmaisista hiilivedyistä. Aromaattisia hiilivetyjä on kerosiinista alle 25 %. [68] Aromaattiset yhdisteet ja sykloalkaanit ovat välttämättömiä lentokoneiden polttoaineille, mutta normaaleissa biopolttoaineissa niitä ei ole tarpeeksi. Ligniini on mahdollinen tässä

tarvittavien aromaattisten yhdisteiden raaka-aine. Haaste on löytää oikeat katalyytit ja menelmat tarvittavien kemikaalien tehokkaaseen tuotantoon. [69]

Ligniinin hajoamistuotteita voidaan mahdollisesti hyödyntää bioperäisten hyönteismyrkkujen kehityksessä. Nykyisin käytetyt synteettiset hyönteismyrkyt perustuvat öljypohjaisiin kemikaaleihin. Hyönteismyrkyissä käytetyt kemikaalit voivat olla haitallisia ihmisille ja eläimille. Hyönteismyrkkujen kehitys on jatkuvaa kilpailua hyönteisen vastustuskykyä vastaan, minkä takia tarve uusille hyönteismyrkyille on jatkuva. Bioperäiset hyönteismyrkyt voisivat olla synteettisiä myrkyjä ekologisempi ja turvallisempi vaihtoehto. [65]

Ligniinistä voitaisiin valmistaa lievästi myrkyllisiä tuholaismyrkyjä, sillä siitä tuotettu bioöljy on myrkyllisempää kuin selluloosasta tai hemiselluloosasta tuotettu öljy. Ligniinipohjaiset tuholaismyrkyt olisivat halpoja tuottaa ja vaarattomia ihmisille, mutta hyvin kaukana nykyisten tuholaismyrkkujen tehokkuudesta. [65]

5.3 HIILINKUIDUN VALMISTAMINEN LIGNIINISTÄ

Hiilikuitu on materiaali, joka valmistetaan ohuista hiililangoista. Hiilikuidun hiilipitoisuus on korkea (yli 90 %). Hiilikuidulle ominaista materiaalina ovat korkea vetolujuus ja mooduli sekä pieni tiheys. [70]

Globaali markkinaennuste hiilikuidulle on 23,11 miljardia US\$ vuonna 2011 ja 38 miljardia US\$ vuonna 2024 [71]. Hiilikuitua voidaan soveltaa esimerkiksi auto- ja lentokoneteollisuudessa. Tällä hetkellä hiilikuitua valmistetaan lähinnä öljyvalmisteisesta polyakrylinitriilistä (PAN). Valmistuksen raaka-aine kustannukset ovat hyvin korkeita - jopa 51 % kokonaistuotantokustannuksista. [70,72]

Pelkän ligniinin muokkaaminen ohuiksi säieiksi meltspinning -kehräysmenetelmällä on haastavaa sen monimutkaisen rakentaa takia. Ratkaisuksi kehräyksen ongelmiin voidaan käyttää muokattua ligniiniä tai lisäaineita. Esimerkiksi butaanihapporyhmien lisääminen ligniiniin rakenteessa on parantanut valmistetun hiilikuidun ominaisuuksia [73].

Ligniinin lisäaineena on tutkittu useita öljyvalmisteisia kemikaaleja, mutta ekologisempi vaihtoehto on esimerkiksi polylaktidi (PLA). PLA:n ongelma on, että se haihtuu helposti valmistuksessa, mikä tekee pieniä reikiä hiilisäkeisiin ja heikentää niiden lujuutta [70]. Eräs uusista menetelmistä hiilikuidun valmistuksessa on hiilinanoputkien käyttö. Nanoputket ligniinin seassa ovat parantaneet tutkimuksissa hiilikuidun ominaisuuksia merkittävästi; 0,5 massaprosenttia nanoputkia voi parantaa hiilikuidun vetolujuutta jopa 69 % [74]. Koska ligniinin puhtaus on hyvin tärkeää hiilikuidun valmistuksessa, orgaanisilla liuottimilla valmistetun rikittömän ligniinin on havaittu soveltuvan muita ligniinilaatuja paremmin hiilikuitumateriaaliksi. Tähän vaikuttaa myös se, että OL:n lasittumislämpötila on huomattavasti pienempi kuin muilla ligniineillä, minkä takia sen kehräys onnistuu paremmin [75].

Tärkeimmät vaiheet hiilikuidun tuotannossa ligniinistä ovat kehräys ja lämpökäsittely runsas happisessa tilassa. Hiilikuiduntuotannossa käytettävän ligniinin tulisi olla puhdasta. Lisäksi sen lasittumislämpötilan T_g ja sulamislämpötilan T_s tulisi olla mahdollisimman lähellä toisiaan. Jotta ligniinin kehräys onnistuu, sen T_s -lämpötilan täytyy olla tarpeeksi pieni. Toisaalta jos ligniinin T_g on hyvin pieni, lämpökäsittely on liian hidasta, jotta tuotannosta voitaisiin tehdä kannattavaa.

Vielä ei ole löydetty ligniiniä, jonka termodynaamiset ominaisuudet olisivat tarpeeksi hyvät taloudellisesti kannattavaa hiilikuitutuotantoa varten. Toisaalta OL:n tuottamiseen on kehitetty parempia menetelmiä, joilla tuotettu ligniini sopii entistä paremmin hiilikuidun raaka-aineeksi. Toinen ratkaisu voisi olla ligniinille sopivampien hiilikuidun valmistusmenetelmien kehittäminen. [76]

6 LIGNIINILAATUJEN SOVELTUVUUDEN ARVIOINTI

Ligniinin ominaisuudet vaihtelevat valmistustavan mukaan, minkä takia on tärkeää arvioida erilaisten ligniinilaatujen soveltumista erilaisiin käyttökohteisiin.

Taulukko II

Erialaisten ligniini-laatuojen mahdollisia käyttökohteita

Ligniinityyppi	Mahdollisia käyttökohteita
Sulfaattiligniini	Liimat, pinnoitteet
Soodaligniini	Pakkaukset
Lignosulfonaatit	Renkaat
OL	Hiilikuitu
Pyrolyyttiset ligniinit	Aromaattiset kemikaalit
Ligniini biojätteistä	Biomuovit

Taulukossa II on ehdotettu kullekin tässä työssä käsitellylle ligniini-laadulle soveltuva käyttökohde. Sulfaattiligniini on nykyisin eniten saatavilla oleva ligniini-laatu. Sitä saadaan paperiteollisuuden erotusprosesseista. Jatkojalostuksen on edullista tapahtua mahdollisimman lähellä raaka-aineen valmistuspaikkaa. Tämän takia sulfaattiligniiniä voisi olla järkevää hyödyntää muissa metsäteollisuuden tuotteissa. Sulfaattiligniinistä ja hartseista voidaan valmistaa liimoja vanerilevyihin tai pinnoitteita erilaisiin puutavaratuotteisiin. Lisäksi hartseihin voidaan sekoittaa suuria (jopa 30 m-%) pitoisuuksia ligniiniä.

Soodaligniinin muut ominaisuudet voivat olla hyvin samankaltaisia sulfaattiligniinin kanssa, mutta ainakin tiettyjen soodaligniinien haju on huomattavasti lievempi kuin sulfaattiligniinin [38]. Lievän hajun takia soodaligniinituotteet ovat miellyttävämpiä yksityiselle kuluttajalle. Tämän takia soodaligniiniä voitaisiin hyödyntää esimerkiksi ruokien tai lääkkeiden pakkauksissa. Toisaalta soodaligniiniä voidaan käyttää pitkälti samalla tavalla kuin sulfaattiligniiniä. Sulfaattiligniinistä ja soodaligniinistä voidaan valmistaa esimerkiksi voiteluaineita paikalliselle teollisuudelle [16].

Lignosulfonaattia myydään jo suuria määriä [9] ja sen käyttökohteet eroavat muista ligniineistä muun muassa lignosulfonaatin hydrofiilisyyden takia. Perinteisten käyttökohteiden lisäksi lignosulfonaatti on saanut huomiota rengasmateriaalina.

Orgaanisten liuottimien käyttöä ligniinien erottamiseen on pidetty liian kalliina muihin bioöljyn valmistusmenetelmiin verrattuna [17]. Toisaalta uudet valmistusmenetelmät ovat parantaneet orgaanisten liuottimien käytön kannattavuutta [76]. Lisäarvoa orgaanisille liuottimille biopolttoaineteollisuudessa voi tuoda se, että tuotettu ligniini on korkealaatuista. Hiilikuitu voisi olla arvokas sovellutus OL:lle tulevaisuudessa.

Bioöljyn valmistuksessa biomassasta pyrolyysillä ligniini pilkkoutuu pieniksi ketjuiksi. Koska ketjut ovat jo valmiiksi moolimassaltaan pieniä, niistä voisi olla edullisinta valmistaa erilaisia aromaattisia kemikaaleja. Lisäksi biopolttoaineteollisuudessa tuotettu ligniini ei sisällä rikkiä, mikä on edullista kemikaalien valmistuksen kannalta, koska rikkiyhdisteitä ei tarvitse erottaa erikseen ligniinistä.

Biojätteistä voidaan tuottaa sekä biopolttoaineita että biopolymeereja kuten PLA:ta tai PHA:ita. Etanolin valmistuksessa syntyvää ligniiniä olisi käytännöllistä hyödyntää edellä mainittujen biopolymeerien kanssa. Esimerkiksi biojätteen taloudellisesta hyödyntämisestä PLA:sta ja kiivin kuorista eristetystä ligniinistä on valmistettu ekologisia lusikkaveitsiä Uudessa-Seelannissa [77].

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Ligniini on heterogeeninen polymeeri, jonka ominaisuudet vaihtelevat raaka-aineen ja talteenottomenetelmän mukaan. Etenkin lignosulfonaatit poikkeavat muista ligniineista merkittävästi. Ligniiniä voidaan valmistaa valtavia määriä (yli 50 miljoonaa tonnia vuosittain) sellu- tai biopolttoaineteollisuuden sivutuotteena.

Ligniiniä voidaan hyödyntää monissa materiaaleissa. Ligniini voi esimerkiksi parantaa materiaalin mekaanisia ominaisuuksia tai suojata sitä UV-säteilyltä. Useissa käyttökohteissa ligniini korvaa aikaisemmin käytettyjä öljypohjaisia kemikaaleja. Ligniinin käyttöä rajoittavat sen haju ja väri, mutta näitä ominaisuuksia on mahdollista parantaa. Jopa hydrofoobiset ligniinit huonontavat usein polymeeriseoksien vedenhylkimiskykyä.

Hartseihin voidaan sekoittaa suuriakin määriä ligniiniä. Suorien polymeeriketjujen vetolujuus yleisesti heikkenee ligniinipitoisuuden kasvaessa. Tämä voi johtua siitä, että ligniinin muoto keskittää kuormitusta kapealle alalle. Hiilikuidun taloudellinen valmistus ligniinistä on hankalaa ligniinin termodynaamisten ominaisuuksien takia, mutta kehitystä valmistuksen helpottamiseksi on tapahtunut.

Erilaisten ligniinien käyttökohteiden todellista kannattavuutta on hankalaa arvioida ennen ensimmäisiä käytännön kokeiluja. Kiinnostus ligniiniä kohtaan on selvästi kasvanut maailmalla, mistä kertovat muun muassa ensimmäiset sulfaattiligniiniä erottelevat sellutehtaat. Nyky-yhteiskunta on riippuvainen monista öljypohjaisista polttoaineista ja raaka-aineista, joille ligniini on hyvä tai jopa ainoa korvike. Tämän takia ligniinin laaja-alainen hyödyntäminen on edellytys täysin uusiutuviin raaka-aineisiin pohjautuvalle biotaloudelle.

LÄHDELUETTELO

- (1) McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, , Vol.83(1), pp.37-46.
- (2) Tilastokeskus. 2016. Vuoden 2015 teollisuustuotannon arvo 77,8 miljardia euroa [verkkodokumentti]. [Viitattu 2.4.2017]. Saatavilla http://www.stat.fi/til/tti/2015/tti_2015_2016-11-30_tie_001_fi.html.
- (3) Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J. & Boerjan, W. 2010. Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant physiology*, Vol.153(3), pp.895-905.
- (4) Ralph, J., Lundquist, K., Brunow, G., Lu, F., Kim, H., Schatz, P., Marita, J., Hatfield, R., Ralph, S., Christensen, J. & Boerjan, W. 2004. Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids. *Phytochemistry Reviews*, Vol.3(1), pp.29-60.
- (5) Sixta, H. 2006. Handbook of pulp : Volume 1. Weinheim : Wiley-VCH.
- (6) Chemspider. Coniferol [verkkodokumentti]. [Viitattu 2.4.2017]. Saatavilla <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1266063.html?rid=71ec0bfb-f315-48c1-87fa-22a0d88670cf>.
- (7) Chemspider. Paracoumaryl alcohol [verkkodokumentti]. [Viitattu 2.4.2017]. Saatavilla http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4444166.html?rid=56cc7351-b0b2-43b4-aaf2-bc6e0e52d754&page_num=0.
- (8) Chemspider. Sinapyl alcohol [verkkodokumentti]. [Viitattu 2.4.2017]. Saatavilla <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4444145.html?rid=faee24dc-6079-4f73-ba12-7c95bc5a2100>.
- (9) Gosselink, R.J.A., de Jong, E., Guran, B. & Abächerli, A. 2004. Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops & Products*, Vol.20(2), pp.121-129.
- (10) Doherty, W.O.S., Mousavioun, P. & Fellows, C.M. 2011. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops & Products*, Vol.33(2), pp.259-276.
- (11) Alekhina, M., Ershova, O., Ebert, A., Heikkinen, S. & Sixta, H. 2015. Softwood sulfaatti lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. *Industrial Crops & Products*, Vol.66, pp.220-228.
- (12) Alén, R., Noopila, T., Hupa, M. 1989. Mustalipeän kemiallinen koostumus ja poltto-ominaisuudet. Espoo : Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT). VTT Tutkimuksia 642.

- (13) Tilastokeskus. 2016. Liitetaulukko 1. Teollisuuden energiankäyttö energialähteittäin vuonna 2015. [Viitattu: 1.4.2017]. Saatavilla http://www.stat.fi/til/tene/2015/tene_2015_2016-11-03_tau_001_fi.html.
- (14) Loufti, H., Blackwell B. & Uloth, V. 1991. Lignin recovery from sulfaatti black liquor: preliminary process design. *Tappi Journal*, Vol.74(1), pp.203.
- (15) Nippon Paper Industries. Pulp [verkkodokumentti]. [Viitattu 1.4.2017]. Saatavilla <http://www.npchem.co.jp/english/product/dp/index.html>.
- (16) Nadji, H., Bedard, Y., Benaboura, A., Rodrigue, D., Stevanovic, T. & Riedl, B. 2010. Value-added derivatives of soda lignin from alfa grass (*Stipa tenacissima*). I. Modification and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.115(3), pp.1546-1554.
- (17) Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M. & Ladisch, M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, Vol.96(6), pp.673-686.
- (18) Mohtar, S.S., Tengku Malim Busu, T.N.Z., Md Noor, A.M., Shaari, N., Yusoff, N.A., Bustam@Khalil, M.A., Abdul Mutalib, M.I. & Mat, H.B. 2015. Extraction and characterization of lignin from oil palm biomass via ionic liquid dissolution and non-toxic aluminium potassium sulfate dodecahydrate precipitation processes. *Bioresource Technology*, Vol.192, pp.212-218.
- (19) Lora, J. & Glasser, W. 2002. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol.10(1), pp.39-48.
- (20) Nagy, M., Kosa, M., Theliander, H. & Ragauskas, A. J. 2010. Characterization of CO₂ precipitated Sulfaatti lignin to promote its utilization. *Green Chemistry*, Vol.12(1), pp.31-34.
- (21) Alekhina, M., Erdmann, J., Ebert, A., Stepan, A. & Sixta, H. 2015. Physico-chemical properties of fractionated softwood sulfaatti lignin and its potential use as a bio-based component in blends with polyethylene. *Journal of Materials Science*, Vol.50(19), pp.6395-6406.
- (22) Ohman, F., Theliander, H., Tomani, P. & Axegard, P. 2010. Method for separating lignin from black liquor, a lignin product, and use of a lignin product for the production of fuels or materials. US20100325947.
- (23) Valmet. LignoBoost - lignin from pulp mill black liquor [verkkodokumentti]. [Viitattu 1.4.2017]. Saatavilla <http://www.valmet.com/products/pulping-and-fiber/chemical-recovery/lignin-separation/>.

- (24) Domtar. BioChoice™ Description and Applications [verkkodokumentti]. [Viitattu 1.4.2017]. Saatavilla <http://www.domtar.com/en/pulp/lignin/10387.asp?location=SecondaryNav>.
- (25) Stora Enso. Ligniini on tulevaisuutta [verkkodokumentti]. [Viitattu 1.4.2017]. Saatavilla <http://www.storaenso.com/lang/finland/about/Pages/Ligniini-on-tulevaisuutta.aspx>.
- (26) Valmet. Valmet-supplied LignoBoost plant now handed over to Stora Enso's Sunila mill in Finland [verkkodokumentti]. [Viitattu 1.4.2017]. Saatavilla <http://www.valmet.com/media/news/press-releases/2015/valmet-supplied-lignoboost-plant-now-handed-over-to-stora-ensos-sunila-mill-in-finland/>.
- (27) Kouisni L. & Paleologou, M. 2011. Method for separating lignin from black liquor. US20110297340.
- (28) West Fraser. 2014. FPInnovations and West Fraser Welcome NRCan Investment Towards Innovative Lignin Separation Process [verkkodokumentti]. [Viitattu 1.4.2017]. Saatavilla <http://www.westfraser.com/investors/news/news-releases/fpinnovations-and-west-fraser-welcome-nrcan-investment-towards-innovative-lignin-separation-process>.
- (29) Luong, N., Binh, N., Duong, L., Kim, D., Kim, D., Lee, S., Kim, B., Lee, Y. & Nam, J. 2012. An eco-friendly and efficient route of lignin extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis. *Polymer Bulletin*, Vol.68(3), pp.879-890.
- (30) Jin, W., Tolba, R., Wen, Ji., Li, K. & Chen, A. 2013. Efficient extraction of lignin from black liquor via a novel membrane-assisted electrochemical approach. *Electrochimica Acta*, Vol.107, pp.611-618.
- (31) Qian, Y., Zhong, X., Li, Y. & Qiu, X. 2017. Fabrication of uniform lignin colloidal spheres for developing natural broad-spectrum sunscreens with high sun protection factor. *Industrial Crops & Products*, Vol.101, pp.54-60.
- (32) Reynolds, W., Baudron, V., Kirsch, C., Schmidt, L.M., Singer, H., Zenker, L., Zetzl, C. & Smirnova, I. 2016. Odor-Free Lignin from Lignocellulose by Means of High Pressure Unit Operations: Process Design, Assessment and Validation. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol.88(10), pp.1513-1517.
- (33) Wang, J., Deng, Y., Qian, Y., Qiu, X., Ren, Y. & Yang, D. 2016. Reduction of lignin color via one-step UV irradiation. *Green Chemistry*, Vol.18(3), pp.695-699.
- (34) Seppälä, J. 2001. Polymeeriteknologian perusteet. 5. ed. Helsinki: Otatieto.
- (35) Stewart, D. 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*, Vol.27(2), pp.202-207.

- (36) Ang, A.F., Ashaari, Z., Bakar, E.S. & Ibrahim, N.A. 2017. Possibility of enhancing the dimensional stability of jelutong (*Dyera costulata*) wood using glyoxalated alkali lignin-phenolic resin as bulking agent. *European Journal of Wood and Wood Products*, pp.1-14.
- (37) Kimura, H., Ohtsuka, K., Matsumoto, A., Ougi, T., Ishibashi, Y. & Yamano, K. 2015. High Performance Phenolic Resin Based on Untreated Natural Herbaceous Lignin. *Polymers & Polymer Composites*, Vol.23(8), pp.525-533.
- (38) Gosselink, R.J.A., Snijder, M.H.B., Kranenbarg, A., Keijsers, E.R.P., de Jong, E. & Stigsson, L.L. 2004. Characterisation and application of NovaFiber lignin. *Industrial Crops & Products*, Vol.20(2), pp.191-203.
- (39) Yu, P., He, H., Jiang, C., Jia, Y., Wang, D., Yao, X., Jia, D. & Luo, Y. 2016. Enhanced oil resistance and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/lignin composites modified by epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.133(4).
- (40) Ferdosian, F., Yuan, Z., Anderson, M. & Xu, C. 2015. Sustainable lignin-based epoxy resins cured with aromatic and aliphatic amine curing agents: Curing kinetics and thermal properties. *Thermochimica Acta*, Vol.618, pp.48-55.
- (41) Ferdosian, F., Zhang, Y., Yuan, Z., Anderson, M., Xu, C. 2016. Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins. *European Polymer Journal*, Vol.82, pp.153-165.
- (42) Liu, W., Zhou, R., Goh, H.L.S., Huang, S. & Lu, X. 2014. From waste to functional additive: toughening epoxy resin with lignin. *ACS applied materials & interfaces*, Vol.6(8), pp.5810-5817.
- (43) Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., D'Auria, M. & Vetere, T. 2004. Physical properties of straw lignin-based polymer blends. *Polymer*, Vol.45(12), pp.4159-4169.
- (44) Mikulášová, M., Košíková, B., Alexy, P., Kačík, F. & Urgelová, E. 2001. Effect of blending lignin biopolymer on the biodegradability of polyolefin plastics. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Vol.17(6), pp.601-607.
- (45) Klapiszewski, L., Pawlak, F., Tomaszewska, J. & Jesionowski, T. 2015. Preparation and Characterization of Novel PVC/Silica-Lignin Composites. *Polymers*, Vol.7(9), pp.1767-1788.
- (46) Xu, G., Ren, S., Wang, D., Sun, L., Fang, G. 2013. Fabrication and Properties of Alkaline Lignin / Poly (Vinyl Alcohol) Blend Membranes. *BioResources*, Vol.8(2).
- (47) Bahl, K., Swanson, N., Pugh, C. & Jana, S.C. 2014. Polybutadiene-g-poly(pentafluorostyrene) as a coupling agent for lignin-filled rubber compounds. *Polymer*, Vol.55(26), pp.6754-6763.

- (48) Yu, P., He, H., Jia, Y., Tian, S., Chen, J., Jia, D. & Luo, Y. 2016. A comprehensive study on lignin as a green alternative of silica in natural rubber composites. *Polymer Testing*, Vol.54, pp.176-185.
- (49) Jiang, C., He, H., Yao, X., Yu, P., Zhou, L. & Jia, D. 2015. In situ dispersion and compatibilization of lignin/epoxidized natural rubber composites: reactivity, morphology and property. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.132(23).
- (50) Browning, W.C & Richter, S.J. 1950. Method for reinforcing polymeric butadiene synthetic rubber with lignosulfonate. US2533632.
- (51) Benko, D.A., Hahn, B.R., Cohen, M.P. Shawn, M.D. & Cicotte, K.N. 2014. Functionalized lignin, rubber containing functionalized lignin and products containing such rubber composition. US8664305.
- (52) Good Year. Life+: ECO2 Tyre Tech [verkkodokumentti].[Viitattu 1.4.2017]. Saatavilla http://www.goodyear.eu/corporate_emea/our-responsibilities/innovation/life-project.jsp.
- (53) Kumar, R., Maiti, S.N. & Ghosh, A.K. 2016. Crystallization, Morphological and Mechanical Response of Poly(Lactic Acid)/Lignin Based Bio-Degradable Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.55(5), pp.475-485.
- (54) Sakunkittiyut, Y., Kunanopparat, T., Menut, P. & Siriwattanayotin, S. 2013. Effect of sulfaatti lignin on protein aggregation, functional, and rheological properties of fish protein-based material. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.127(3), pp.1703-1710.
- (55) Arancibia, M.Y., López-Caballero, M.E., Gómez-Guillén, M.C. & Montero, P. 2014. Release of volatile compounds and biodegradability of active soy protein lignin blend films with added citronella essential oil. *Food Control*, Vol.44, pp.7-15.
- (56) Çalgeris, İ., Çakmakçı, E., Ogan, A., Kahraman, M.V. & Kayaman-Apohan, N. 2012. Preparation and drug release properties of lignin–starch biodegradable films. *Starch - Stärke*, Vol.64(5), pp.399-407.
- (57) Espinoza Acosta, J.L., Torres Chávez, P.I., ; Ramírez-Wong, B., Bello-Pérez, L.A., Vega Ríos, A., Carvajal Millán, E., Plascencia Jatomea, M. & Ledesma Osuna, A.I. 2015. Mechanical, thermal, and antioxidant properties of composite films prepared from durum wheat starch and lignin. *Starch - Stärke*, Vol.67(5-6), pp.502-511.
- (58) Baumberger, S., Lapierre, C., Monties, B. 1998. Utilization of Pine Sulfaatti Lignin in Starch Composites: Impact of Structural Heterogeneity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.46(6), pp.2234-2240.

- (59) Zibiao L., Jing Y. & Xian J.L. 2016. Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future. *NPG Asia Materials*, Vol.8(4), p.e265.
- (60) Weihua, K., He, Y., Asakawa, N. & Inoue, Y. 2004. Effect of lignin particles as a nucleating agent on crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.94(6), pp.2466-2474.
- (61) Mousavioun, P., Doherty, W.O.S. & George, G. 2010. Thermal stability and miscibility of poly(hydroxybutyrate) and soda lignin blends. *Industrial Crops & Products*, Vol.32(3), pp.656-661.
- (62) Shi, Y., Yan, X., Li, Q., Wang, X., Liu, M., Xie, S., Chai, L. & Yuan, J. 2017. Directed bioconversion of Sulfaatti lignin to polyhydroxyalkanoate by *Cupriavidus basilensis* B-8 without any pretreatment. *Process Biochemistry*, Vol.52, pp.238-242.
- (63) Gordobil, O., Egiúés, I., Llano-Ponte, R. & Labidi, J. 2014. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*, Vol.108, pp.330-338.
- (64) Réti, C., Casetta, M., Duquesne, S., Bourbigot, S. & Delobel, R. 2008. Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol.19(6), pp.628-635.
- (65) Hossain, M.M., Scott, I.M., Mcgarvey, B.D., Conn, K., Ferrante, L., Berruti, F. & Briens, C. 2013. Toxicity of lignin, cellulose and hemicellulose-pyrolyzed bio-oil combinations: Estimating pesticide resources. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.99, pp.211-216.
- (66) Tang, Z., Zhang, Y. & Guo, Q. 2010. Catalytic hydrocracking of pyrolytic lignin to liquid fuel in supercritical ethanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.49(5), pp.2040-2046.
- (67) Zhao, Y., Deng, L., Fu, Y., Guo, Q., Liao, B., Guo, Q. 2010. Aromatics production via catalytic pyrolysis of pyrolytic lignins from bio-oil. *Energy and Fuels*, Vol.24(10), pp.5735-5740.
- (68) The American Petroleum Institute & Petroleum HPV Testing Group. 2010. Kerosene/jet fuel category assessment document [verkkodokumentti]. [Viitattu 1.4.2017]. Saatavilla <http://www.petroleumhpv.org/petroleum-substances-and-categories/~media/37A083A569294403AD230CB504AB17A6.ashx>.
- (69) Cheng, F. & Brewer, C.E. 2017. Producing jet fuel from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.72, pp.673-722.

- (70) Wang, S., Li, Y., Xiang, H., Zhou, Z., Chang, T. & Zhu, M. 2015. Low cost carbon fibers from bio-renewable Lignin/Poly(lactic acid) (PLA). *Composites Science and Technology*, Vol.119, pp.20-25.
- (71) Anon. 2016. Global Carbon Fiber Composite Market. Acmite Market Intelligence.
- (72) Thunga, M., Chen, K., Grewell, D. & Kessler, M.R. 2014. Bio-renewable precursor fibers from lignin/polylactide blends for conversion to carbon fibers. *Carbon*, Vol.68, pp.159-166.
- (73) Ding, R., Wu, H., Thunga, M., Bowler, N. & Kessler, M.R. 2016. Processing and characterization of low-cost electrospun carbon fibers from organosolv lignin/polyacrylonitrile blends. *Carbon*, Vol.100, pp.126-136.
- (74) Wang, S., Zhou, Z., Xiang, H., Chen, W., Yin, E., Chang, T. & Zhu, M. 2016. Reinforcement of lignin-based carbon fibers with functionalized carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, Vol.128, pp.116-122.
- (75) Ding, R., Wu, H., Thunga, M., Bowler, N. & Kessler, M.R. 2016. Processing and characterization of low-cost electrospun carbon fibers from organosolv lignin/polyacrylonitrile blends. *Carbon*, Vol.100, pp.126-136.
- (76) Baker, D.A. & Rials, T.G. 2013. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.130, pp.713-728.
- (77) Graichen, F.H.M., Grigsby, W.J., Hill, S.J., Raymond, L.G., Sanglard, M., Smith, D.A., Thorlby, G.J., Torr, K.M. & Warnes, J.M. 2016. Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. *Industrial Crops & Products*.