

Lignin, fra brændsel til binder

Det biobaserede alternativ til fossile aromater.



Af Harald Silau^{1,2}, Alicia G. Garcia¹, John M. Woodley³, Kim Dam-Johansen¹ og Anders E. Daugaard²

¹ Coast, Kemiteknik, DTU

² Dansk Polymer Center, Kemiteknik, DTU

³ Prosys, Kemiteknik, DTU

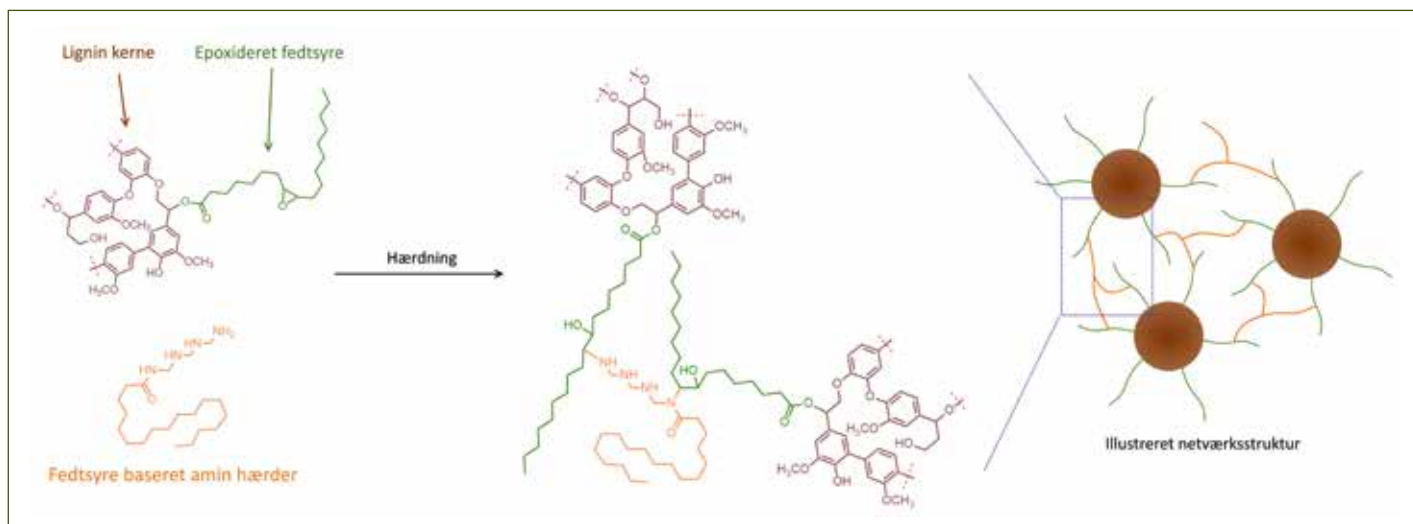
For at kunne gå en fossil oliefri fremtid i møde, er det nødvendigt at finde biobaserede alternativer, som kan erstatte de fossile oliebaseerede aromatiske byggeblokke såsom hydroquinone, ftalsyre og bisfenol A. Lignin, som er et biprodukt fra papirindustrien, har i de seneste 50 år været udnævnt som en essentiel komponent i den grønne omstilling, grundet dets aromatiske struktur, tilgængelighed og biobaserede oprindelse, men indtil

videre er lignins potentiale ikke kommet til fulde. Dette skyldes dets høje molekylvægt, forgrenede struktur samt begrænsede opløselighed i solventer og bliver derfor på nuværende tidspunkt primært brugt som brændsel. Ved brug af kemisk modifikation af lignin kan opløseligheden ændres signifikant og dermed åbne op for lignins brug som aromatisk og styrkegivende byggeblok.

Den grønne aromatiske byggeblok

Lignin blev opdaget tilbage i 1813, og navnet er inspireret af det latinske ord "lignum", som oversat betyder træ. Lignin udgør mellem 20-30 procent af plantemateriale og er det styrkegivende bindemiddel, som holder sammen på

cellulose og hemicellulose i plantecellevæggen [1]. Den kemiske struktur er baseret på et højt forgrenet netværk af aromatiske monomerer (se faktaboks på side 29), som bærer mange ligheder med netværksstrukturer i bisfenol A-baserede epoxysystemer. Bisfenol A fremstilles i dag fra fossile olier og benyttes på nuværende tidspunkt som hovedkomponent i en lang række plast- og malingprodukter grundet dens styrke, hårdheds- og resistensgivende egenskaber, hvilket tilskrives dens høje aromaticitet. Udover at bisfenol A er baseret på fossile olier, er den også rapporteret hormonforstyrrende [2], hvilket er en udfordring i nogle applikationer. Der er derfor en stor interesse for at finde fornybare alternativer til bisfenol A, som kan anvendes til ►



Figur 1. Illustration af netværk bestående af den epoxymodificerede lignin hærde med en fedtsyre-baseret amin. Den øgede mobilitet fra fedtsyrerne tillader hærkning af epoxy-netværket, mens de aromatiske kerner af lignin bidrager til termomekanisk styrke.

fremstilling af de materialer, vi fortsat har stort behov for.

Da lignins struktur minder om netværksstrukturen i epoxysystemer, samt indeholder en stor mængde styrkegivende aromaticitet, kan lignin være en del af løsningen i den grønne omstilling og udfasningen af fossile aromatiske byggeblokke. Da lignin fra naturens side er en biopolymer med høj molekylvægt og tæt struktur [3], er det nødvendigt at funktionalisere strukturen for at tilføre den ønskede reaktivitet samt for at sikre en tilstrækkelig opløselighed af systemet. Hvis epoxygrupperne bliver placeret for tæt på den aromatiske struktur, kan det være besværligt at hærde sy-

stemet, da mobiliteten og opløseligheden falder, i takt med at hærningen forløber [4]. For at overkomme denne hindring er det derfor nødvendigt at placere epoxygrupperne i den rette afstand fra lignins aromatiske struktur for at sikre god mobilitet under hele hærdeforløbet.

En biobaseret lignin-epoxy

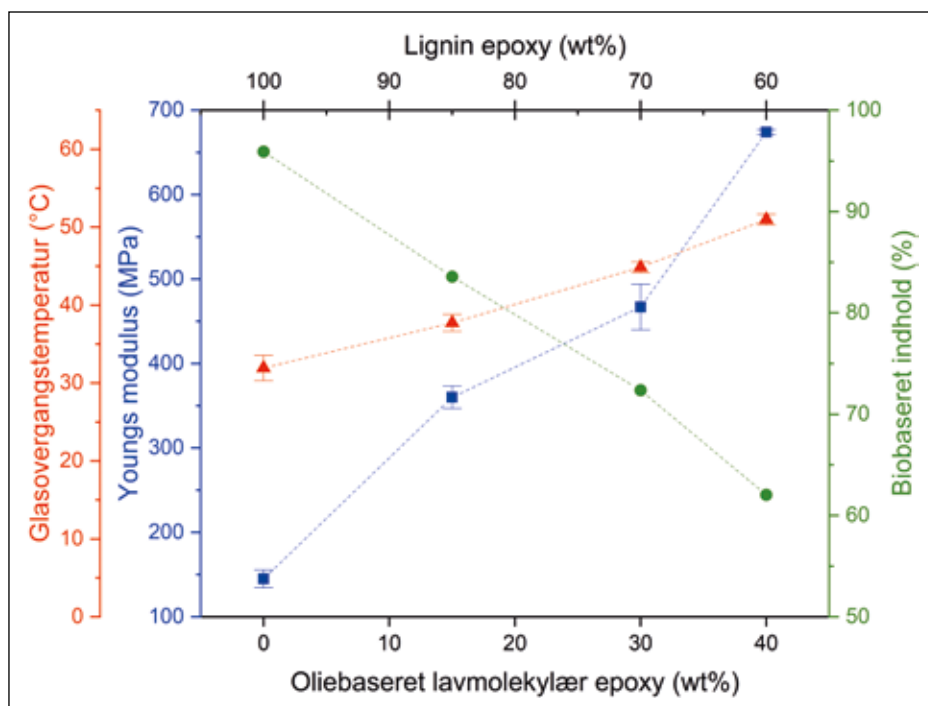
For at opnå et ligninbaseret epoxysystem, som kan erstatte fossile epoxider, er det vigtigt at anvende materialer, som er rigt tilgængelige, helst bæredygtige, samt har en lav indkøbspris. Dette er nødvendigt for at kunne konkurrere med de fossile alternativer, og derved gøre den biobaserede overgang attraktiv. Ud

fra disse kriterier kunne umættede fedtsyrer fra rapsolie være en god kandidat, da disse kan epoxideres og enkelt kobles til lignin. Herved opnås en lignin epoxy-binder bestående af en styrkegivende aromatisk kerne med epoxygrupper i et fleksibelt miljø som vist i figur 1. Ved at anvende epoxiderede fedtsyrer øges hydrofobiciteten af molekylet signifikant, hvilket yderligere sikrer fuld opløselighed i en række organiske solventer, som er en af udfordringerne i at udnytte lignins potentiale. I eksemplet her er der anvendt en biobaseret fedtsyre amin hæder, som ligeledes er et biprodukt fra skovindustrien. Herved demonstreres muligheden for at anvende flere biobaserede byggeblokke, samt at holde det biobaserede indhold højt.

I et hærde epoxy-netværk bestående af den styrkegivende og aromatiske epoxy lignin opnås et biobaseret indhold på 97wt%, et Youngs modul på 130MPa og en glasovergangstemperatur på 32°C. Til sammenligning ville et netværk, baseret på fedtsyrer uden den aromatiske lignin-kerne, have 100 gange lavere mekaniske egenskaber og være elastisk selv under frysepunktet [5]. Herved ses det, at lignins egenskaber fra naturen, som en højt forgrenet og aromatisk styrkegivende byggeblok, kan anvendes til at forstærke epoxy-netværk af normalt høj fleksibilitet.

Forstærkning af epoxy-netværket

Selvom lignin bidrager med øget termomekanisk styrke, blødgør fedtsyrerne stadig det samlede netværk signifikant. I epoxy-applikationer, hvor en øget mekanisk styrke og højere temperatur er påkrævet, er det nødvendigt at forstærke det ligninbaserede epoxy-netværk



Figur 2. Termomekaniske egenskaber af den biobaserede lignin epoxy forstærket med en fossil olie-baseret epoxy.

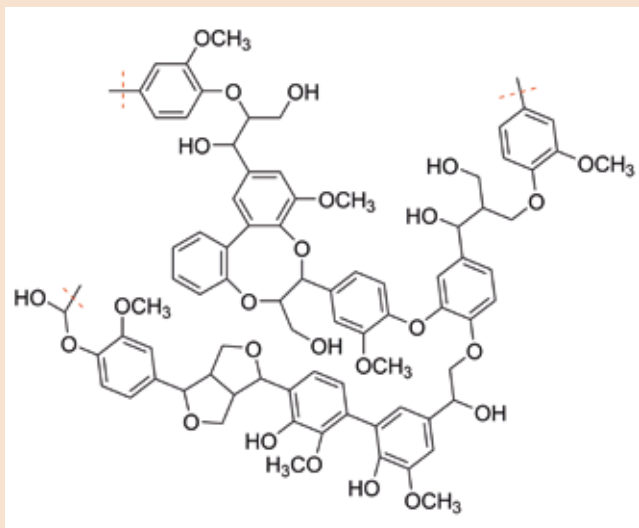
yderligere. I de tilfælde hvor det rene biobaserede system ikke er stærkt nok, vil det være muligt at lave hybridsystemer med et lavere biobaseret indhold og forstærke det med fossile oliebaseerede lavmolekylære epoxider, som vist i figur 2. Herved øges tætheden af det kemiske netværk samt skabes aromatisk overlap mellem de to typer aromatiske bindere. Ved at udskifte 40wt% af den ligninbaseerede epoxy med en fossil oliebaseeret lavmolekylær epoxy kan Youngs-modulet forøges med 520 procent til 680MPa og glasovergangen øges til 52°C. Dette koster naturligvis på det biobaserede indhold, men demonstrerer muligheden for at tune epoxy-netværket, hvor der så må findes en balance mellem egenskaber og niveauet af biobaseret indhold.

Potentialet af ligninbaseerede epoxy-netværk

Som et led i den grønne omstilling af aromatiske byggeblokke kan lignin være en del af løsningen, som her vist i applikationen med biobaserede epoxy-netværk. Afhængig af applikationen kan det aromatiske epoxy lignin-netværk tunes til at reducere mængden af fossile aromatiske byggeblokke, men ultimativt vil det være en balance i at designe epoxy-netværket mod en given applikation. For eksempel kunne et blødt epoxy-netværk være brugbart til at absorbere stød, mens hårdere netværk vil være bedre til at modstå skrammer. Lignin som et biobaseret materiale rummer stort potentiale grundet den aromatiske kemiske struktur, og her er givet et bud på, hvordan

Lignin er en biopolymer syntetiseret i naturen fra tre aromatiske monomer, som danner et højt forgrenet netværk som set nedenfor med molekylvægte op mod 100.000 g/mol. I naturen agerer lignin som en aromatisk og styrkegivende komponent i plantecellevæggen, som gennem hydrogenbindinger holder sammen på cellulose og hemicellulose.

I dag er råproduktet lignin et biprodukt fra papir-



industrien med en årlig produktion på cirka 50 millioner tons, hvoraf cirka 98 procent indgår som en del af energinetværket ved afbrænding for at producere elektricitet, grundet den lave mængde brugbare materialer der direkte kan ekstraheres [6]. Lignin har endnu ikke fundet de store applikationer inden for industrien, men grundet dets aromatiske struktur og bæredygtige oprindelse kan lignin i fremtiden være en del af den grønne omstilling inden for flere områder [7].

lignin kan omdannes fra brændsel til binder med god opløselighed, som kan indgå som en del af en mere biobaseret fremtid.

Anerkendelse

Forfatterne vil gerne takke Hempel Fonden for finansiel støtte til CoaST, Hempel Fondens Coatings, Science and Technology Center, som projektet er udført under.

E-mail:

Harald Silau: hasil@kt.dtu.dk

Anders Egede Daugaard: adt@kt.dtu.dk

Kim Dam-Johansen: kdj@kt.dtu.dk

Referencer

1. Argyropoulos, D.S. & Menachem, S.B. Lignin. Biopolym. from Renew. Resour. 292-322 (1998) doi:10.1007/978-3-662-03680-8_12.
2. Rochester, J.R. Bisphenol A and human health: A review of the literature. Reproductive Toxicology vol. 42 132-155 (2013).
3. Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J. & Boerjan, W. Lignin Biosynthesis and Structure. Plant Physiol. 153, 895-905 (2010).
4. Gouveia, J.R., Garcia, G.E.S., Antonino, L.D., Tavares, L.B. & Dos Santos, D.J. Epoxidation of kraft lignin as a tool for improving the mechanical properties of epoxy adhesive. Molecules 25, 2513 (2020).
5. Pansumdaeng, J., Kuntharin, S., Harnchana, V. & Supanchaiyamat, N. Fully bio-based epoxidized soybean oil thermosets for high performance triboelectric nanogenerators. Green Chem. 22, 6912-6921 (2020).
6. Demuner, I.F., Colodette, J.L., Demuner, A.J. & Jardim, C.M. Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. BioResources 14, 7543-7581 (2019).
7. Karlsten, E. Fra lignin til olie med mikrobølger, Dansk Kemi, 92, 28-30 (2011).

ApodanNordic PharmaPackaging A/S
 Kigkurren 8M • 2300 Copenhagen S • Denmark
 +45 3297 1555
 packaging@apodanpharma.dk • www.apodanpharma.dk
 Established in 1962