

# LIGNOCELLULOSE, EGENSKABER/ ANVENDELSER

af  
ANDERS BJÖRKMAN  
DTU, Institut for Kemiteknik  
Bygn, 229, 2800 Lyngby

## LIGNOCELLULOSE, PROPERTIES/UTILIZATIONS

*Key words: Lignocellulose, conifers, cellulose, hemicelluloses, lignin, ultra-structure, wood, pulping, paper, raw material.*

### Introduktion

Denne kortfattede oversigt behandler hovedsagelig den dominerende type af lignocellulose, nemlig træ, selv om halm i Danmark er et vigtigt råstof.

Træ og andre plantematerialer er en af menneskets vigtigste ressourcer, men til forskel fra sten, bronze og jern har vi aldrig haft en træalder; den har altid været der. Vi lever for tiden i en „fossil-periode“ med gas, olie og kul til lave priser, men denne gunstige situation nærmer sig en overgangsfase, hvor prislejet vil begunstige råstoffer fra biomassen. Betydningen af træ vil derfor kun vokse fremover til noget i retning af dominans blandt „renewable resources“. Dette gælder især træ som råstof til papir og cellulose og andre produkter, herunder flere fremstillet ved brug af organisk syntese, men også træ som konstruktionsmateriale. Træ og plantematerialer vil desuden blive udnyttet mere hensigtsmæssigt som energikilde. Grene, rødder og nåle/blade vil også blive brugt som råstof i stigende grad, men i dette skrift vil vi hovedsageligt beskæftige os med den vigtigste del: stammen.

I det følgende beskrives opbygningen af træ og af de indgående polymerer, idet de lavmolekylære bestanddele (harpikser m.v.) lades ude af betragtning. Blandt produkter af lignocellulose skal der gives en nærmere omtale dels af træ som sådant og dels af papir med særlig vægt på polymertekniske aspekter.

### Morfologi

Træ har fantastisk gode egenskaber til det ene formål, det er skabt til, d.v.s. at danne træer og skov, men træ kan være (mere eller mindre)

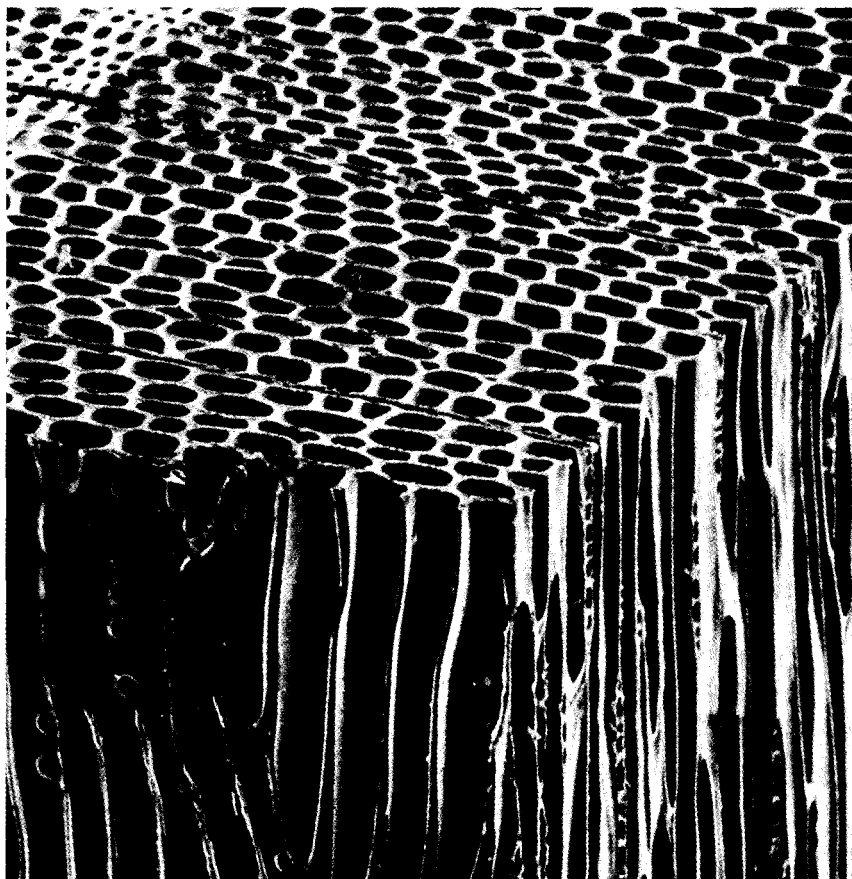


Fig. 1. Træ fra en art fyr i forstørrelse. Fladen til højre er orienteret tangentielt i stammen og man ser de små overskårne fibre i marvstrålerne mellem tracheiderne.

velegnet til menneskets mange udnyttelser. For at forstå problemerne ved udnyttelse af træ som sådant eller dets bestanddele, må man kende opbygningen af træ, både makromorfologien, bestanddelenes kemi og fysik samt – hvad der endnu er uopklaret – disses indbyrdes strukturelle relationer (ultrastrukturen). De bestanddele, der her er tale om, er cellulose, hemicelluloser og lignin.

Stammens tilvækst foregår i kambium, et tyndt lag af levende celler mellem bark og træ. Disse celler deler sig og „modnes“ til træfibre (eller bark). Disse fibre er ikke levende (ingen protoplasma) men til forskel fra hvad naturen ellers gør med døde celler indgår fibrene som en del af det hele og kan opnå en alder på flere tusinde år. I nåltræ udgøres fibre til 95% af 3-4 mm lange tracheider, der ligger i stammens længderetning, medens resten er små fibre, der

hovedsaglig danner de radielle såkaldte marvstråler (fig. 1). I løvtræ er tracheiderne kun 1 mm lange og der findes (vægtmæssigt og især volumenmæssigt) en stor del såkaldte karceller, som tjener til vandtransport, samt mange marvstråler (fig. 2). Udseendet af de forskellige fibre fremgår bedre af fig. 3, hvor disse er frilagt. I fortsættelsen vil diskussionen komcentreres om nåletræ og dets tracheider.

I fiberen er den levende protoplasma erstattet med et „tomrum“ (lumen) og fibrevæggen er normalt tynd i forhold til selve fiberdiameteren (3-7 hhv. 20-40  $\mu\text{m}$ ). Det styrkegivende grundelement i træstrukturen er området fra en fibers indre overflade til nabofibrens indre overflade, d.v.s. fra lumen til lumen. Når man studerer opbygningen hos den enkelte væg er det især to ting, det tiltrækker umiddelbar opmærksomhed: Fibervæggen består af to lag – en tynd

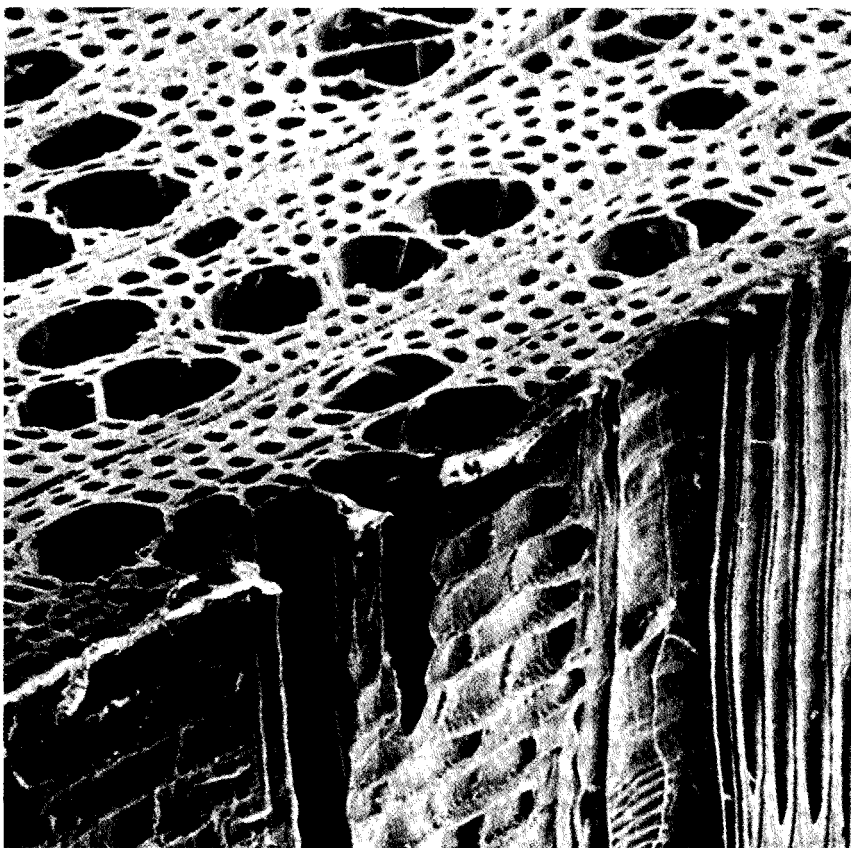


Fig. 2. Træ fra en art i bøg i forstørrelse. Man ser overskårne marvstråler, tracheider og kar, de to sidstnævnte orienteret i stammens længderetning.

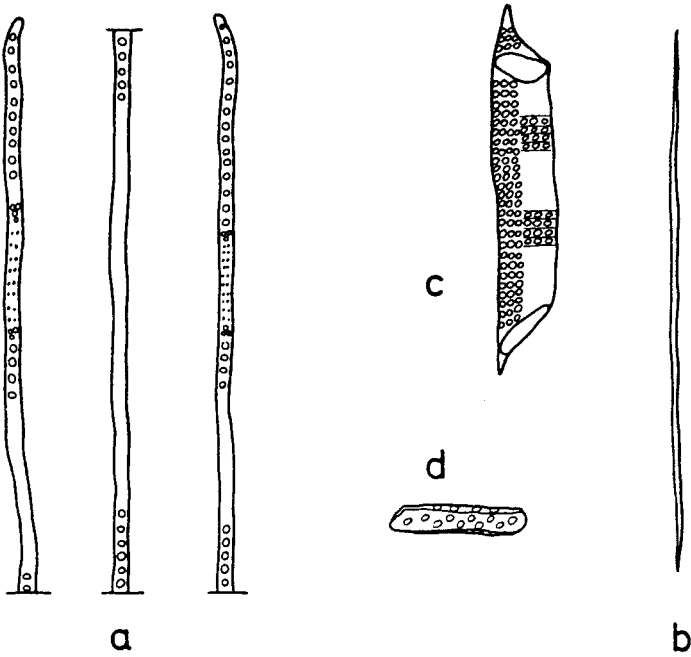


Fig. 3. Tegninger af træceller i forstørrelse. a) fiber (trakeid) fra fyr, b) fiber fra løvtræ, c) kar fra asp, d) celle fra marvstråle.

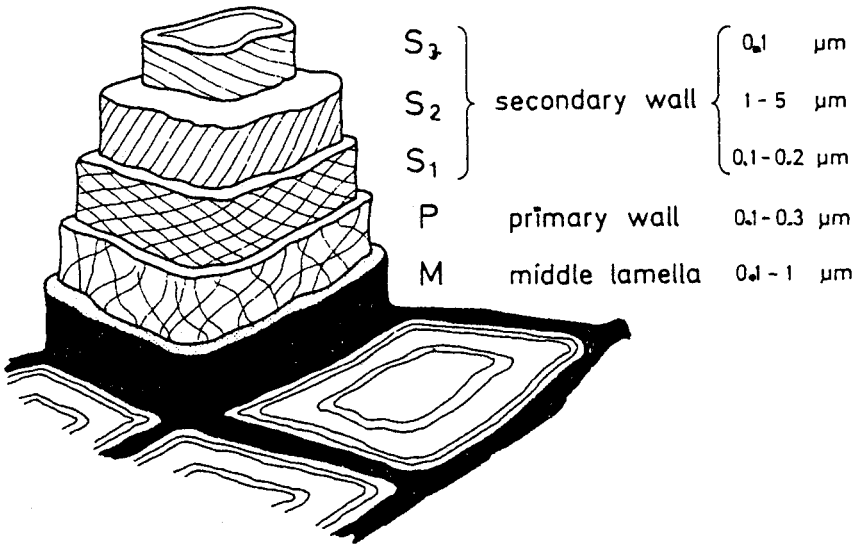


Fig. 4. Model af en nåltræsfiber i træstrukturen (De tynde linier er fibriller.)

primærvæg en sekundærvæg – og den indeholder såkaldte fibriller, der består af cellulosemolekyler (fig. 4). Langt de fleste fibriller findes i sekundærvæggen, hvor de er orienteret i fibernes længderetning. To fibre ligger således med primærvæggene mod hinanden, men der er mellem dem et tyndt lag, der har som en dominerende andel en af de andre hovedbestanddele, lignin. Dette stof ligesom den tredje hovedbestanddel – hemicelluloser – er ellers ret jævnt fordelt henover fibervæggen.

Det ville føre for langt her at diskutere den træstruktur, som fibrene danner med de mange morfologiske enkeltheder, men der skal peges på to velkendte forhold. Under den varme årstid dannes fibre med et tværsnit, der i princippet er cirkulært til kvadratisk, men når tilvæksten (celledelingen) går i stå, bliver fibrene mere og mere flade. Der sker ikke en tilsvarende omvendt opstart det følgende år, d.v.s. der dannes umiddelbart de „runde“ fibre. Den anden væsentlige enkelthed er de åbninger (porer) med „klap“, som findes i dobbeltvæggen fra lumen til lumen (fig. 5). Denne kommunikationsvej er vigtig for vandtransport.

### **Cellulose**

Dette stof udgør ca. 40% af træ og er opbygget af  $\beta$ -glukose til en polymer, som har den usædvanlige egenskab at være fuldstændig lineær og desuden meget højmolekylær med en polymerisationsgrad på ca. 100.000 (fig 6). Dertil kommer, at disse molekyler i den native cellulose ligger samlet til hvad man forestiller sig at være „elementarfibriller“, som er byggeelementer i de makrofibriller, som kan iagttages i fibervæggen.

Man kunne tro, at et molekyle med så mange hydroxylgrupper kunne være stærkt hydrofilt, men det er slet ikke tilfældet, til forskel fra cellulosens „søskende“ stivelse. Det vides nu, at cellulosens ret hydrofobe karakter skyldes tilbøjeligheden til at danne indre brintbroer hellere end at lade molekylet blive hydratiseret. Selve molekylet vender nærmest sine hydrofobe dele udad og er derfor ikke vandopløseligt. Det har været særdeles svært at finde opløsningsmidler. Molekylerne har derimod en stærk affinitet til hinanden, sådan at de ifølge en nu klassisk teori kan forenes med brintbroer under dannelse af krystallitter (fig.7). Med de lange molekyler har man forestillet sig at en elementarfibril næppe kan være 100% krystallinsk: Cellulosen i træ m.v. (cellulose I, der findes i to modifikationer) kan ikke fremstilles i laboratoriet, men den kan omdannes ved hjælp af alkali og ren ammoniak til andre former (II, III og IV).

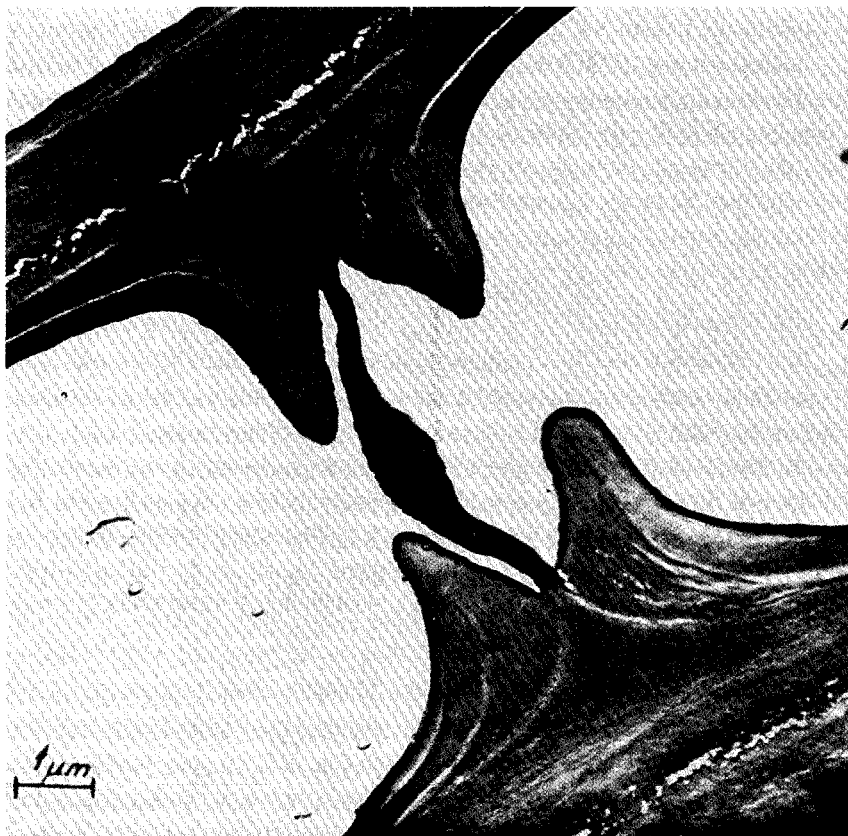


Fig. 5. Tværsnit af en pore mellem to fibre i grantræ.

For at bringe cellulose i opløsning kan man indføre substituer, f.eks. acetylgrupper, eller kompleksbinde hydroxylgrupperne til metal-joner, bl.a. Cu i ammoniakalisk kobberhydroxid opløsning. En (mere) ægte opløsning kan fås med N-metylmorfolin-N-oxid ved forhøjet temperatur. Ved udfældning kan molekylerne formes til sfærolitter, hvilket viser, at cellulose kan opføre sig som syntetiske polymerer.

Da glykosemolekylerne er forbundet „hoved til hale“ har cellulosemolekylerne en retning. Her rejser sig to fundamentale spørgsmål, dels hvorvidt alle cellulosemolekyler i native krystallitter ligger i samme retning eller halvdelen orienteret modsat, dels om dannelsen af krystallitter er et produkt af den biologiske proces eller kan gives en fysisk-kemisk forklaring. Det ser ud til, at molekylerne i naturen er ensrettede. Ifølge den nævnte klassiske forestilling består elementarfibrillerne af krystallinske (70%?) og amorfe områder, men denne

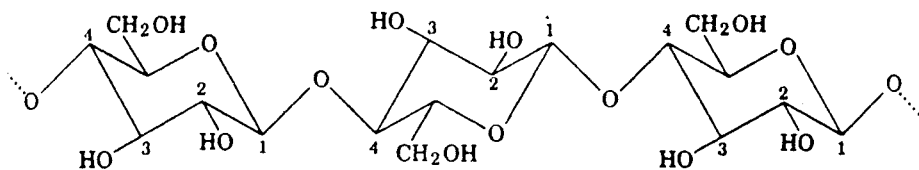


Fig. 6. Et segment af cellulosemolekylet.

„teori“ er ikke enerådende. Det kan tænkes, at elementarfibrillerne er 100% krystalline, men at det som i røntgenstråler opfattes som amorfte områder er elementarfibrillernes overflader. Det er endda foreslået, at fibrillerne er opbygget af „tråde“ af tre cellulosemolekyler, der danner „threestranded“ spiraler på lignende måde som ved DNA. Disse „tråde“ er evt. sammenføjet ved hjælp af hemicelluloser til fibriller. Cellulosefibrillerne har en styrke, der er sammenlignelig med stål, men vi ved altså endnu ikke præcis, hvad nativ cellulose er eller hvordan den dannes. (Det mærkelige er, at man en gang vidste langt mere om cellulose end om hemicelluloser og lignin, men cellulosen er rykket bagud i „viddenrækken“.)

### Hemicelluloser

Denne hovedbestanddel findes i en mængde af ca. 30% i nåletræ og noget mindre i løvtræ: Medens vi kun kender en slags cellulosemolekyler, findes der utallige hemicelluloser i naturen. Når det gælder træ, kan vi dog begrænse os til at nævne de to mest almindelige: glucurono (arabino) xylan (GX) og glucomannan (GM) (fig. 8).

Der er den forskel mellem disse to eksempler, at GX er en homopolymer, der har substituerter, medens GM er en copolymer (som desuden er substitueret). Sammensætningen af hemicelluloser blev klarlagt efter udviklingen af papirchromatografien, som muliggjorde både identificering og kvantitativ bestemmelse af de enkelte sukkerarter, som man får ved nedbrydning af polymerkæderne ved hjælp af hydrolyse. (Ved partiel hydrolyse fik man iøvrigt stumper, hvor rækkefølgen af sukkerarter i GM kunne fastlægges.)

Det er givet, at hemicelluloser af denne type næppe kan danne krystallitter i lighed med cellulose: Alligevel hævder man fra forskellig side, at hemicelluloser kan være orienterede i træ og man ved, at der ved fjernelse af substituentterne i GX (med alkalibehandling) opnås, at de xylankæder, der bliver tilbage, bliver mere lig cellulose, formentlig ved at have en større tilbøjelighed til at danne krystallinende områder.





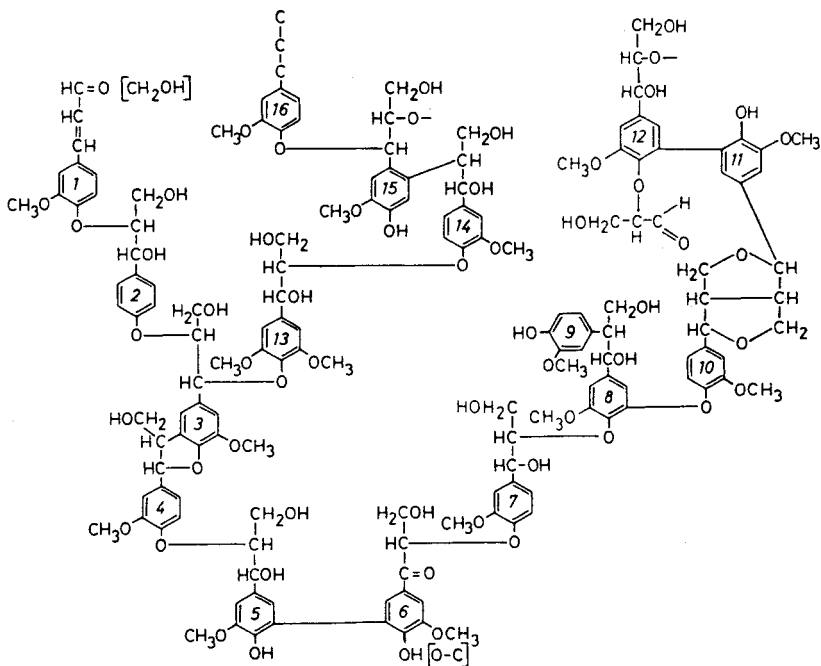


Fig. 9. De vigtigste principper for opbygning af et ligninmolekyle (nåletræ).

net. I slutningen af 50'erne fremkom dog den erkendelse, at kraftig formaling af tørt træ – dispergeret i en inert væske – åbner træstrukturen så meget, at man kan ekstrahere en tredje del til halvdelen af ligninet med neutrale opløsningsmidler, f.eks. dioxan (med lidt vand). Dette lignin fra finfordelt træ er næppe helt „nativt“, men det er påvist, at de kemiske forandringer under formalingen er ubetydelige. Man har endvidere kunnet nedbryde cellulose/hemicelluloser i det finformalede træ med enzymer, sådan at næsten al lignin blev frigjort.

Opklaringen af ligninets kemiske struktur og konformation har fulgt 4 linier:

- 1) Identificering og kvantitativ bestemmelse af substituentter og nedbrydningsprodukter.
- 2) Sammenligning af reaktionsforhold hos lignin og modelforbindelser.
- 3) Opbygning af lignin fra en af „monomererne“ koniferylalkohol, ved hjælp af dehydrogenerende enzymer.
- 4) Moderne spektroskopimålinger på træ (FTIR, NMR, AFM m.v.), kvantekemiske beregninger, fraktalteori, „molecular chemical calculations“ m.v. (især sidste 10-15 år).

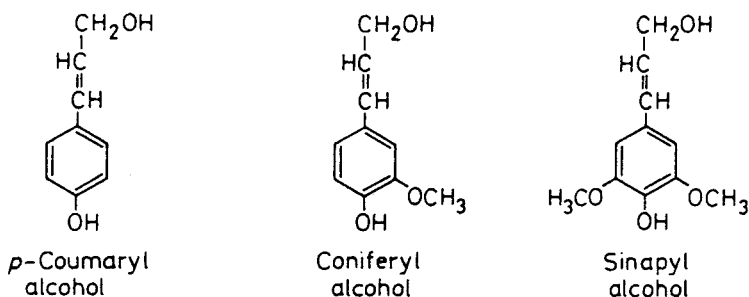


Fig. 10. „Monomere“ (monolignoler) for lignin. Sinapylalkohol indgår hovedsaglig i løvtræslignin.

Mistanken om at det er phenylpropanenheder som koniferylalkohol, der er „monomeren“ i lignin blev udtalt allerede før år 1900, men det varede længe inden alle stumper i dette gigantiske puslespil kunne placeres korrekt. Her skal kun vises den principielle opbygning af nåletræslignin (fig. 9). Der er ikke tale om et molekyle, kun om en illustration af de vigtigste strukturelle enkeltheder i en polymer, der er særdeles heterogen. Formentlig findes der ikke to ens molekyler i træ, og det kan endda hævdes, at det native lignin kan have en gigantisk molekulmasse. Phenylpropanenhederne er forbundet på mange forskellige måder, men disse kan alle forklares som resultat af dehydrogeneringsmekanismerne. Man kan ikke på få linier beskrive de mange strukturelle enkeltheder. Det er dog væsentligt at pege på en detalje, nemlig methoxylgrupperne. Medens der som regel er én gruppe på hver aromatisk ring – svarende til koniferylalkohol – findes der ringe med to grupper eller undertiden enkelte uden methoxylgruppe. Det betyder, at koniferylalkohol ikke er ene om rollen at være „monomer“ (fig. 10). Dette gælder især lignin fra løvtræer, som synes at være mere heterogent i sin natur og hvor methoxylindholdet (i gennemsnit) kan stige til ca. 1,5 pr. benzenring eller højere. Selv om forståelsen for ligninsystemets kemi er praktisk taget fuldstændig, mangler der endnu et sikkert kendskab til „systematikken“ i ligninstrukturen, til de molekulære konformationer og til de kemiske bindinger, der turde eksistere mellem lignin og hemicelluloser. Der er næppe nogen bindinger mellem lignin og cellulose (på grund af cellulosens separate placering i fibriller), men man har isoleret lignin-hemicelluloserkomplekser. Der skal ganske få kovalente bindinger til for at skabe en copolymer af disse to hovedbestanddele i træ sådan at de sammen danner et kompliceret 3-dimensionelt netværk. Selv om det native lignin skulle have en forholdsvis lav molekulmasse kan træ være opbygget af sådanne gigantiske copolymerer.

## Ultrastruktur og egenskaber hos træ

For helt af forstå egenskaberne hos træ må man være i stand til at beskrive morfologien helt ned på det molekylære niveau, den såkaldte ultrastruktur. Som allerede nævnt frembyder dette et problem allerede ved de ellers veldefinerede cellulosemolekyler, men det er tilfredsstillende at man kan konstatere eksistensen af elementarfibriller, selv om disses struktur endnu ikke kan beskrives helt præcist. Værre er det med den „matrix“ som dannes af lignin og hemicelluloser. Man kender den kemiske struktur og har en forestilling om konformationen for bestanddelene men det er endnu uklart, hvordan disses molekyler er beliggende i forhold til hinanden i fibervæggen. I fig. 11 vises et primitivt men dog illustrerende billede. Den såkaldte matrix er dog ikke homogen, idet lignin i højere koncentration har kunnet iagttages i fibervæggen som tynde koncentriske lag.

Man har sammenlignet træ med armeret beton, hvor cellulosefibrillerne skulle svare til jernet. Det er herved væsentligt at konstatere, at det ikke er jernet alene, det giver armeret beton dens styrke. Hvilke forudsætninger har så lignin-hemicelluloser for at være „beton“? Hvis vi ser på hemicelluloserne alene, så er de næppe stærke nok, da de med enkelte undtagelser næsten eller helt går i opløsning under påvirkning af det allestedsforekommende vand. Det er derimod kon-

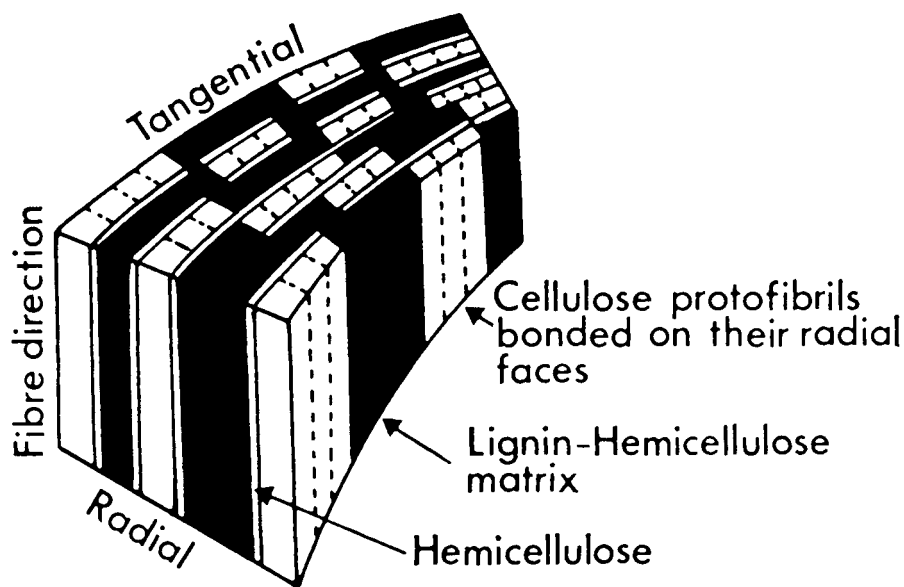


Fig. 11. Model for fibervæggen i træ (Kerr og Goring, 1975).

stateret, at et træ næppe ville være meget højere end 2 m, hvis der ikke fandtes lignin i fibervæggen. Der er ikke klarlagt, hvordan ligninet kan have denne effekt; måske har dets tredimensionale struktur, dets mindre følsomhed overfor vand og de kovalente bindinger mellem lignin og hemicelluloser tilsammen en afgørende betydning. Hvor dele af et træ er under særlig høj trykpåvirkning (trykved) vil der findes et forøget ligninindhold.

Træ er et stærkt materiale men dog på en helt anden måde end beton. Det fantastiske er, at træ kan gøres meget blødt, hvis det dyppes ned i ren, flydende ammoniak, som opløser flere brintbindinger end vand kan klare. At træ ikke derved går i opløsning, turde man kunne forklare dels ved egenskaberne hos cellulosefibrillerne (de krystalline områder), dels ved stærke, formentlig kovalente bindinger mellem lignin og hemicelluloser. For at bruge et moderne udtryk fra materialeteknologien kan man betegne træ som en komposit, der er så velbygget, at de separate bestanddele kun vanskeligt kan adskilles, hvad der i så tilfælde kræver en kemisk modificering og/eller nedbrydning. Et træliggende materiale kan man næppe fremstille syntetisk og man ved faktisk mindre om træpolymererne end om anden biomasse, især proteinerne.

Man kunne muligvis sammenligne træets opbygning med en „luftig“ jernkonstruktion, hvor de indgående dragere m.v. kun er punktsvejet til hinanden, sådan at der opnås en betydelig styrke, idet træ dog kan blive deformeret. Således kan fugtigt træ efter blødgøring ved opløsning af brintbroer efter opvarmning deformeres uden bruddannelse. (Derimod kan de indgående bygningsselementer skilles fra hinanden med (mange) slag med en svær hammer.) Det manglende kendskab til ultrastrukturen hos systemet lignin-hemicelluloser (matrix) turde være det svageste felt inden for trævidenskaben og denne aspekt udgør derfor et meget væsentligt område for forskning til gavn for den bedst mulige udnyttelse af træ. (Man kan måske betegne naturens opbygning af fibervæggen som „biomolecular engineering.“)

I de senere år har forskere fremlagt nye overvejelser og teorier om træfibervæggens egenskaber og opbygning. Det har skabt interesse at tage del i denne udvikling, selv om der mest er tale om spekulation.

En væsentlig viden er træpolymerernes forhold til vand i afhængighed af varme og fugtighed, der illustreres af fig. 12 og 13. Medens vand (givetvis) ikke påvirker den krystalline cellulose nævneværdigt,

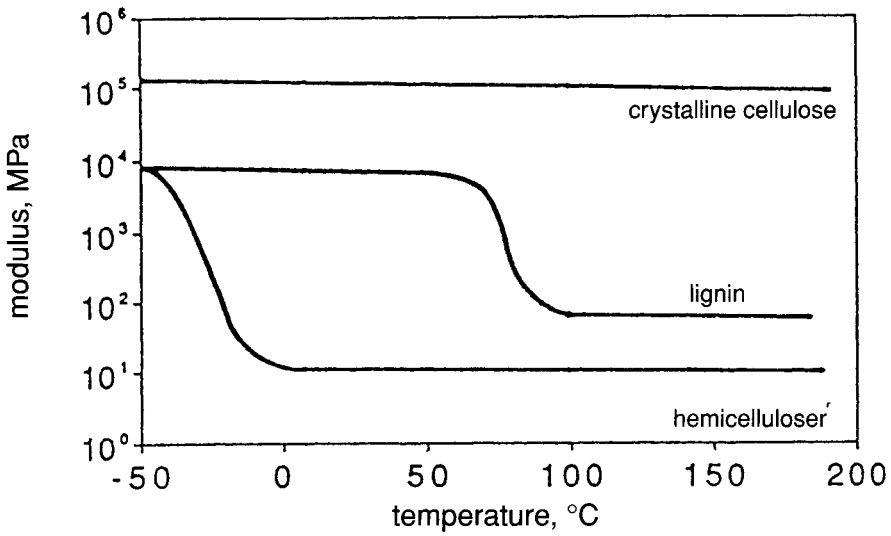


Fig. 12. Størrelsen af styrkemodulet hos polymererne i fugtigt træ i afhængighed af temperaturen.

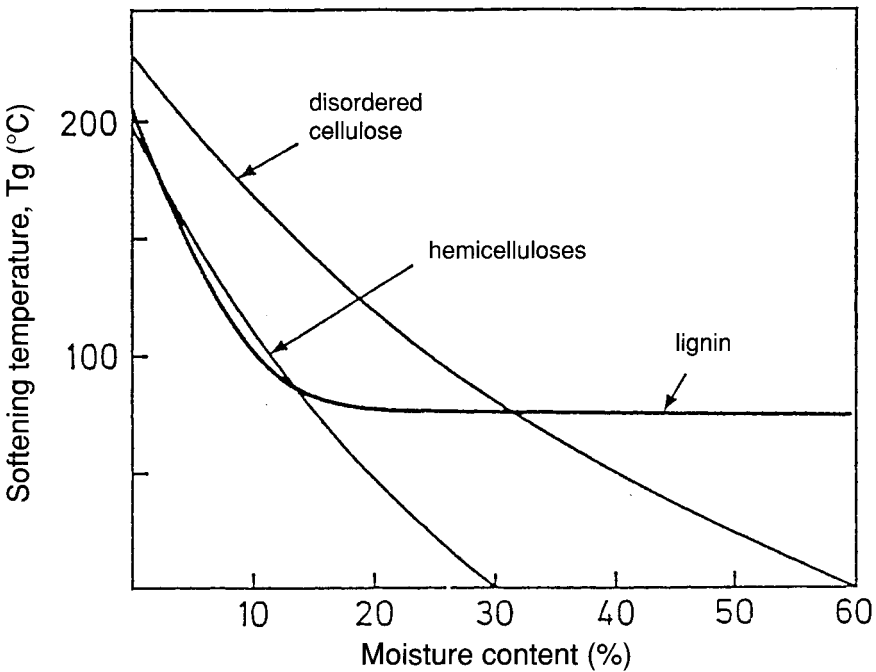


Fig. 13. Blødgørings temperaturen  $T_g$  i afhængighed af fugtindholdet i træ. Det fremgår at lignin er lige så hydrofilt som hemicelluloser op til ca 15% vand indhold men derefter ikke optager mere vand.

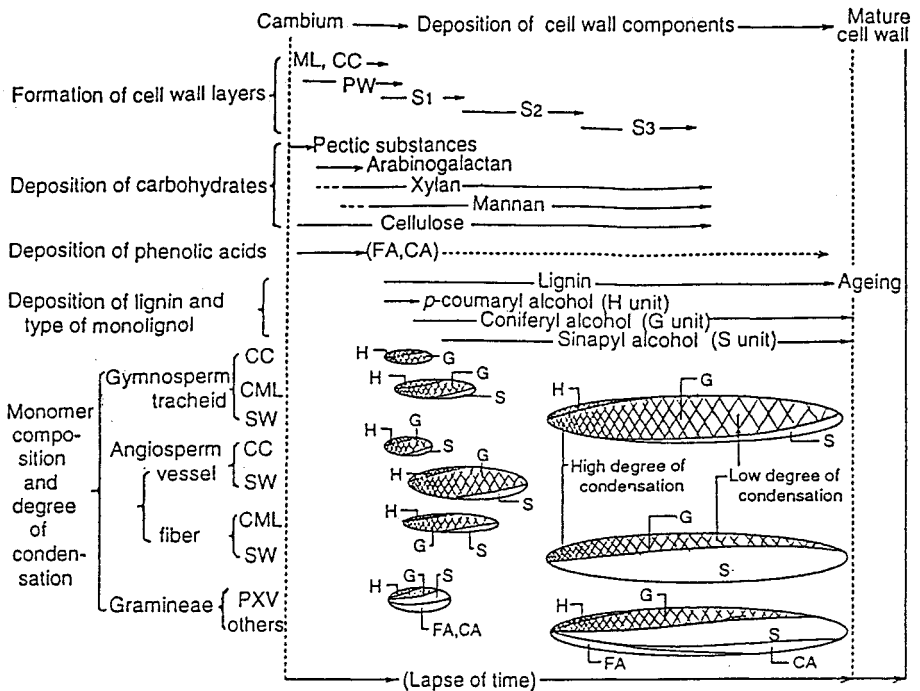


Fig. 14. En idéillustration af forbindelsen mellem aflejring af fibervæggens polymerkomponenter og dannelsen af ligninets heterogene struktur. Abscissen viser tidsforløbet og sekvensen af aflejringen af cellevægskomponenter ved differentieringen af cellevæggen fra en tidlig fase (kambium) til det endelige stadium (færdigudviklet cellevæg). Cellevæggens lag dannes succesivt i rækkefølgen midt-lamel (ML), primærvæg (PW), ydre, mellem- og indre væg (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>). Lignifiering starter og ender i rækkefølgen cellehjørner (CC, hvor flere celler „mødes“), „compound“ midt-lamel (CML, d.v.s. PW/ML/PW) og sekundærvæg (SW). „Monomererne“ p-coumaryl – (H), coniferyl – (G) og sinapyl – (S) alkohol indbygges i denne rækkefølge. Det lignin, der dannes i et tidligt stade, er altid mere kondenseret (tværbundet) end det der fremkommer senere. [I græsarter lignifieres væggen i protoxylem kar (PXV) tidligt. Ferulasyre (FA) indbygges tidligere end p-coumarinsyre (CA).]

falder styrkemodulet for hemicelluloser allerede under 0°C, medens ligninet svækkes i intervallet 50-100°C. Fig. 13 illustrerer, at lignin og hemicelluloser påvirkes ensartet af vand indtil en grænse, hvor ligninmolekylerne ikke kan „huse“ mere vand. (Der tales indimellem om hydrofobt lignin, men dette er en uheldig udtryksmåde).

Opbygningen i tiden af fibervæggen i fibre hos nåletræ (gymnosperm) og løvtræ (angiosperm) er illustreret i fig. 14. Det fremgår bl.a., at ligninet ikke har en konstant sammensætning i væggen og at

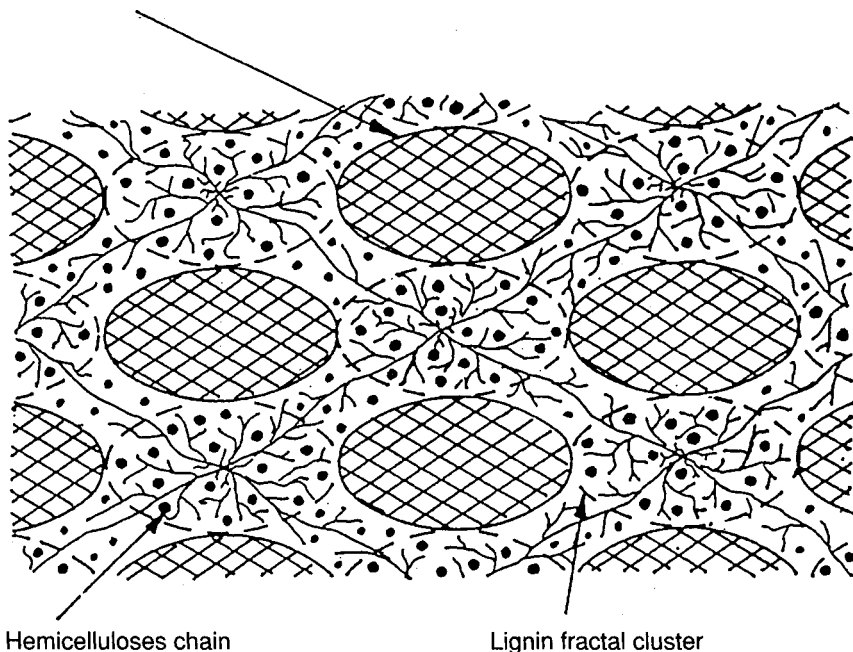
dannelsen af hemicelluloser er forskudt, hvilket betyder, at sammensætningen af „matrix“ (hemicelluloser og lignin) varierer.

To billeder fra lettiske forskere (fig. 15 og 16) fremstiller ligninet som et sammenhængende system, hvori hemicelluloser er indlejret. I fig. 16 er det angivet, at hemicelluloser for det meste ligger klods op ad cellulosens elementarfibriller men også (sammen med lignin) danner „broer“ mellem fibrillerne.

En japansk forsker har endda søgt at illustrere, hvordan cellevæggen opbygges biologisk (fig. 17). Elementarfibrillen vokser ud fra et „terminal complex“ i cellevæggen, medens hemicelluloser og lignin har sin oprindelse indefra cellen. Fig. 18 illustrerer den endelige „matrix“ mellem to fibriller, hvoraf det fremgår, at hemicelluloser og lignin orienterer sig mere eller mindre parallelt med cellulosemolekylerne.

Disse teorier, der er publiceret efter 1991, antyder at der er lang vej igen, inden vi vil kende den molekylære finstruktur i træ.

Cellulose elementary fibril



Hemicelluloses chain

Lignin fractal cluster

Fig. 15. Et principbillede for opbygning af træfibervæggen (Gravitis).

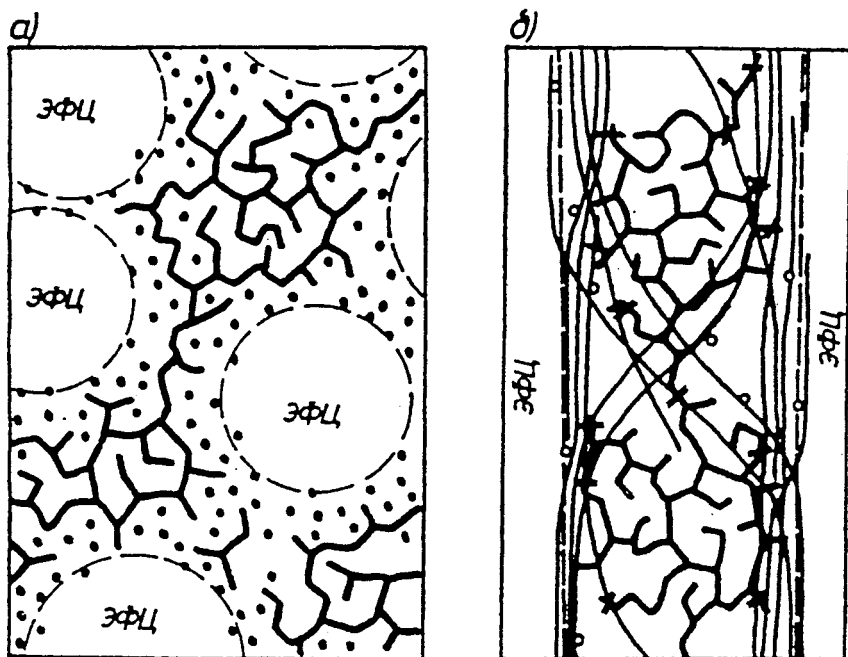


Fig. 16. Den molekulære opbygning af træfibervæggen (Erins), 3ØU er cellulosens elementarfibril, tykke linier angiver ligninmolekylet og punkter/tynde linier er hemicellulosemolekyler.

### Træ som materiale

Man kan som nævnt næppe tale om en træalder, da dette materiale altid har været brugt af mennesket, fordi det er et udmærket og lettilgængeligt materiale og desuden smukt (hvorfor<sup>2</sup>). Imidlertid er der ved at indtræde væsentlige ændringer i mønsteret for menneskets udnyttelse af træ. En basis for udnyttelsen har altid været og vil fortsat være det empiriske kendskab til træets egenskaber: Tidligere var dette kendskab i høj grad knyttet til håndværkertraditionen, „Mester“ vidste hvad der var muligt eller fornuftigt at gøre med et stykke træ. Den industrielle udnyttelse medfører, at de, der håndterer træet under bearbejdelsen, i langt mindre grad har en erfaring og iagttagelsesevne, som vil kunne sikre en optimal udnyttelse.

Man er derfor nødt til at kunne beskrive træ ved afprøvninger, som danner en fyldestgørende basis for konstruktionsarbejdet. Imidlertid møder man her flere hovedproblemer, nemlig træets heterogenitet både i makroskala, f.eks. knaster, og i mikroskala, idet træer vokser på uens måder. Som nævnt er træ til for at danne skov. I det øjeblik man begynder at skære en levende træstamme i stykker og tørre disse,



fremkommer forskellige problemer. Her skal kun erindres om, at dimensionsændringerne i radiel og tangentielt led ved tørring er forskellige, hvilket er årsag til de velkendte revnedannelser. Derimod sker det meget små ændringer i langsretningen. Dimensionsændringen i stammen ved tørring af naturligt træ kan f.eks. være 8% i tangentielt, 4% i radielt og 0.1% i aksiel led. (I radielt led ligger fibrene „på række“.)

Træets rheologi, d.v.s. dets opførsel under mekaniske påvirkninger, er på grund af træets komplekse morfologi og vort manglende kendskab til ultrastrukturen hovedsagelig en fænomenologisk viden. Der vil gå en rum tid, inden man kan forvente en kvantitativ forståelse af de rheologiske egenskaber og vi må leve med mange tommelfingerregler. Man må især have opmærksomheden rettet mod tidsfaktoren. Et stykke træ, som belastes, undergår krybning, som kan foregå i årevis, og træ udviser træthed i lighed med andre materialer. Derimod er der tilsyneladende ingen eller kun ringe træthed tilstede i det levende træ. Dette kan skyldes en form for „selvhealing“ af ultrastrukturen under hvileperioder, idet molekylerne finder tilbage til den „fødte“ konformation, der styres – i hvert fald delvist – af de termodynamiske love (cf. nedenfor).

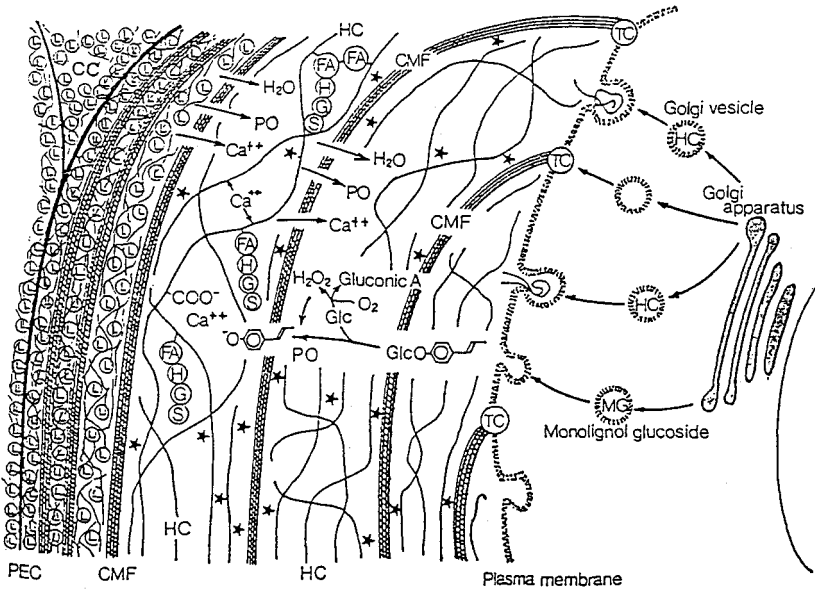


Fig. 17. En tænkt illustration af biogenesen af den lignificerede cellevæg. TC: terminalkompleks, CMF: cellulosemikrofibril, HC: hemicelluloser, L: lignin, PEC: pektinstoffer, PO: peroxidaser, FA, H, G, S: jfr. text fig. 14 \* hydrogenbinding.

Træ udviser også hysteres, d.v.s. en del af energien ved en mekanisk belastningscyklus „forbruges“ under dannelse af varme. Ved hjælp af såkaldt mekanisk konditionering kan denne hysteres formindskes, men efter en hvileperiode er den atter steget, d.v.s. molekylerne har delvis fundet tilbage til den „naturlige“ tilstand, hvilken forandring fremmes af polymerernes segmentbevægelser. Lignende fænomener optræder iøvrigt ved anvendelse af træ i musikinstrumenter. (Lyden kommer fra træet og ved at bruge bue og streng optimalt kan ultrastrukturen påvirkes til forbedring af lydets kvalitet. Hvis en violin ikke bruges i en periode forringes træets egenskaber „af sig selv“).

Træ er meget følsomt overfor ændringer i temperatur og vandindhold, hvilket skyldes, at den mekaniske styrke i overvejende grad er afhængig af hydrogenbindinger mellem molekylerne. Ved en ændring af temperatur eller vandindhold vil molekylerne ændre sine konformationer til en tilstand, der bestemmes af termodynamikken selv om fibervæggen er i en „påtvunget“ ligevægtstilstand. Således sker der en betydelig formindskelse af elasticitetsmodul og styrke, når tørt træ gøres vådt. I den periode de nævnte „termodynamiske“ konformationsændringer foregår, d.v.s. når de enkelte molekyler tvinges til at indtage en anden „stilling“, svækkes træstrukturen en smule. Således er krybningen i træ under svingende fugtindhold større end ved konstant fugt. Ligeledes vil et stykke træ, det udsættes for en bøjpvirkning under nedsænkning i et vandbad, undergå en større formforandring, hvis vandtemperaturen tillades at stige, end når påvirkningen fastholdes ved et konstant højere temperaturniveau.

Træ kvælder under indvirkning af vand. Om man mekanisk forhindrer denne volumenforøgelse, vil kvældningen ikke blive standset men sker i stedet indad, sådan at lumen bliver mindre. Molekylerne påtvinges imidlertid så drastiske konformationsændringer, at der sker en bestående forandring af strukturen. Efter tørring vil træet ikke længere vende tilbage til det oprindelige volumen; det er skrumpet ind. Dette fænomen er velkendt af alle, som har ladet øksen ligge ude i regnen, og senere, når skaftet er tørret, finder, at det sidder løst. Den „indre“ kvældning og resulterende skrumpning gør sig også gældende, når finér udsættes for vand og tørrer, d.v.s. en finérplade vil efter nogle fugtnings- og tørringscykler have en lidt mindre flades-tørrelse. (I finér er hvert lag drejet  $90^\circ$  i forhold til det foregående).

Man kan lave plader (board) m.v. af træ i lavere eller højere findeling og ved hjælp af et bindemiddel presse træsavsmulet og lign. sammen i varme.

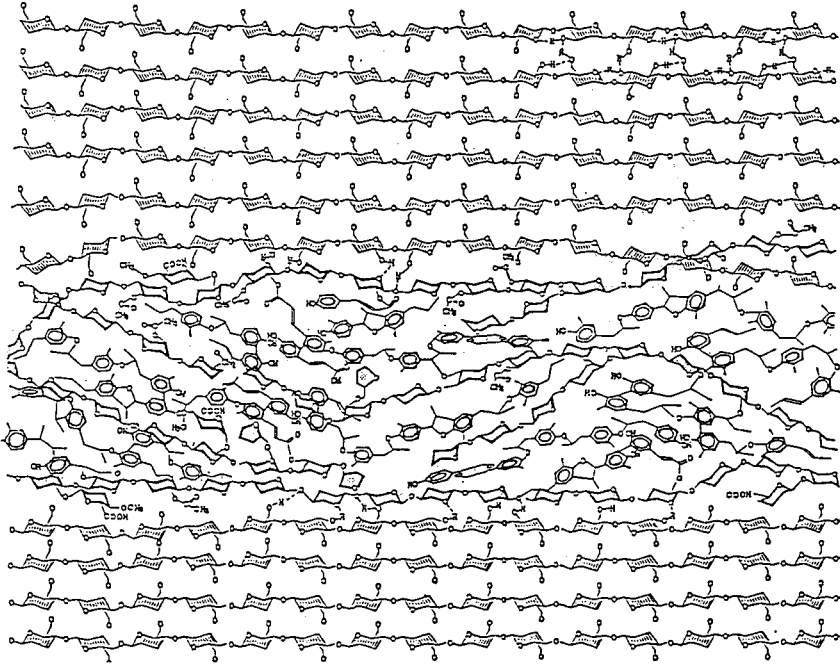


Fig. 18. Et forsøg til en strukturel model af den lignificerede cellevæg.

## Papir

Menneskets trang til at bruge forskellige materialer bliver ved med at vokse. Træ har vist sig at være særdeles anvendeligt til andet end blot som konstruktionsmateriale, nemlig i form af frigjorte fibre til papir, der bruges til den trykte kommunikation og til emballage af mange slags. Hvis det er at gøre vold på naturen at bruge tørt træ, er det en meget høj grad af "denaturalisering" at bruge de frigjorte fibre.

Frigørelsen af fibre kan principielt ske efter to hovedprincipper:

- 1) Det fugtige træ blødgøres ved opvarmning, der bevirker, at området med lignin og hemicelluloser, der binder fibre sammen, bliver svækket så meget ved at hydrogenbindinger spaltes, at fibre kan rives fra hinanden ved en kraftig mekanisk påvirkning.
- 2) Man nedbryder og ekstraherer en stor del af ligninet og en mindre del af hemicelluloserne ved kemisk påvirkning i en sådan grad, at fibre kan adskilles ved en ringe mekanisk bearbejdning (kemisk papirmasse).

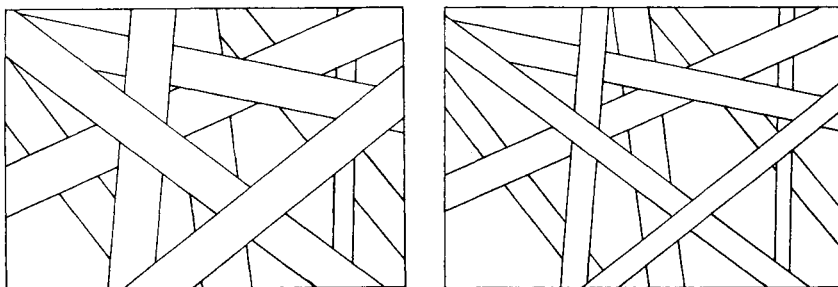


Fig. 19. Forandringer i fibernetværket under tørringen ved papirfremstilling.

Det første princip giver ret ringe fibre, der bruges bl.a. i avispapir, medens det andet princip medfører en vidtgående omdannelse af de naturlige træfibre til papirfibre. Disse kan have mange forskellige egenskaber, men man må altid huske, at der forbliver en vis relation til fibrenes oprindelige struktur og opgaver, og det er noget af et held, at plantematerialer kan omdannes til noget så bredt anvendeligt som papir. Vi har endda kunnet tilvejebringe den luksus det er at blege papirfibre til noget næsten helt hvidt. Dette kan ske ved brug af klor og klorforbindelser, som dog successivt (af miljøhensyn) erstattes med anden oxydation, f.eks. med ilt, hydrogenperoxid og ozon.

Papirfibreneres kvalitet afhænger dels af disses egen styrke, dels af evnen til at danne bindinger til hinanden. Som bekendt fremstilles papir fra en vandopslemning af fibre ved at en måtte af fibre (arket) dannes på et metalnet (viran), hvor fibreene ligger stort set i et antal parallelle plan. Fibrene bringes i kontakt med hinanden ved presning og danner et netværk, hvorefter arket tørres. Bindingerne mellem fibre kan karakteriseres både ved den specifikke styrke og bindingsarealets størrelse. For at man kan opnå en god kontakt mellem fibreene, bør disse have en vis blødhed (konformabilitet) og overfladen skal være velegnet til dannelse af bindinger fibre til fibre.

Disse egenskaber forbedres, når fibreene udsættes for den formaling i vandopslemning, som foregår i en mølle før papirfremstillingen. En eksakt forståelse af de relaterede forhold mangler desværre endnu. Der kan peges på, at fibreene kvælder og at der ved formalingen frigøres finstof (fiberfragmenter), som har betydning for dannelse af de omtalte bindinger. Imidlertid vil formalingen også kunne beskadige fibreene og man må derfor vælge en passende behandling, som giver en til formålet optimal afvejning af papiregenskaber.

Visse egenskaber hos træfibren finder man også hos papirfibren, f.eks. at sidstnævnte kvælder over tværsnittet men meget lidt i længderetningen. Dette får konsekvenser for tørringen under papirdannelsen, som illustreret i fig. 19. Fibrene krymper under tørringen samtidig med at der dannes bindinger, hvor fibrene krydser hinanden, men da krympningen ikke foregår i længderetningen, opstår der spændinger i bindingsfladen. Der vil også være andre former for anisotropi, bl.a. inden i fibervæggene, der komplicerer billedet og gør det vanskeligt at forstå for ikke at sige beregne papirets struktur og egenskaber.

De omtalte forhold skal uddybes med nogle enkeltheder vedr. papirdannelse og -egenskaber. Fig. 20 illustrerer hvordan en tykvægget, stiv fiber næppe kan fås ved at ændre sit tværsnit ved sammenpresning og tørring, medens tyndvæggede fibre kan blive til mere eller mindre flade bånd. Man har længe foretrukket lange, slanke fibre fra nåletræer, men korte fibre fra eukalyptus kan også give stærkt papir. Desuden er en iblanding af korte fibre, f.eks. fra birk, en fordel når man vil have en passende overflade til trykning.

Inden man kan udøve den nævnte sammenpresning af fibrene, må der være dannet et ark. Det sker på papirmaskinen ved at der suges luft gennem det primært dannede, vandholdige ark. Derved bliver fibrene „presset“ mod hinanden (jfr. fig. 21) ved de overfladekræfter, der optræder lokalt ved kontaktflader, idet der dannes vandmenisker med lille radius ( $r$ ). Disse kohæsiionskræfter er stærke nok til at give arket en „håndterlig“ styrke. Fig. 22 viser hvordan arkets styrke udvikles.

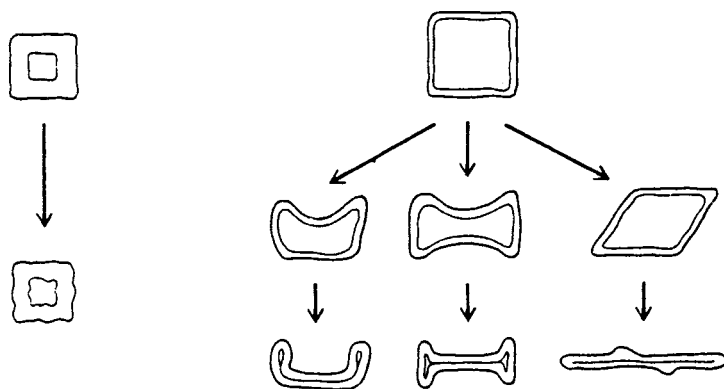


Fig. 20. Mulige forløb ved tørring af tyk- og tyndvæggede fibre.

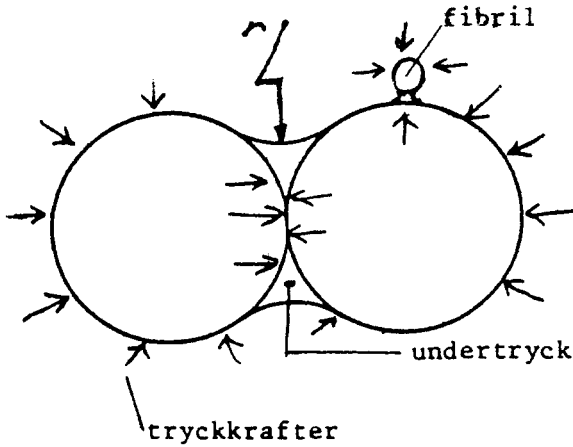


Fig. 21. Principlbillede for tiltrækning af fibre ved overfladekræfter.

Imidlertid bevirker udstrømningen af vand med de opslemmede fibre på papirmaskinen, at flere fibre vil være orienteret i bevægelsesretningen (Machine Direction) end tværs på denne (Cross Direction). Dette forhold medfører, at papirstyrken bliver anderledes i de to retninger, hvilket fremgår af fig. 23 („stress-strain“-kurver til brud).

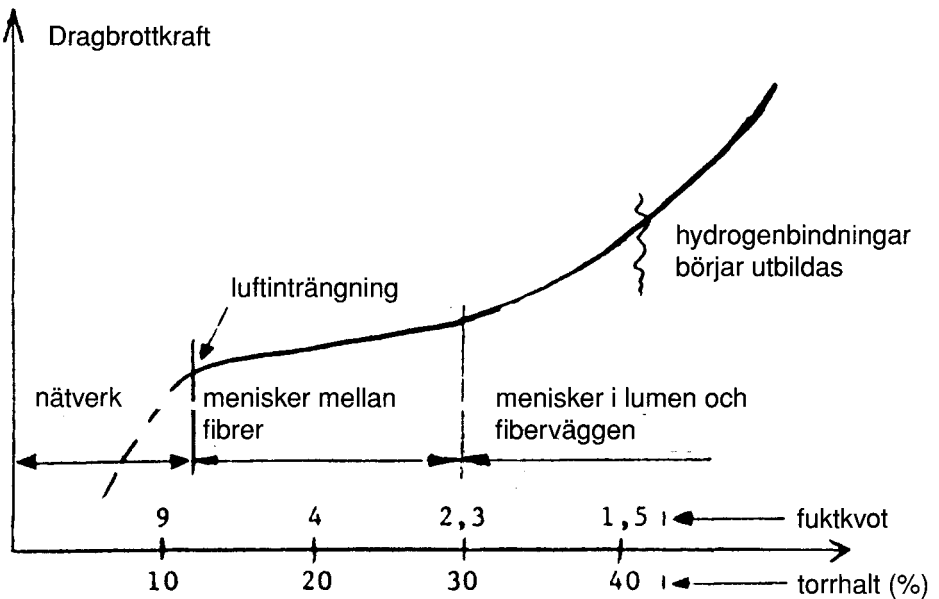


Fig. 22. Fremkomst af trækstyrke ved afvanding af et fibernetværk.

Figuren viser også, at styrkeegenskaberne bliver anderledes, hvis papirarket (papirbanen) tillades at krympe frit under tørringen end når den tørrer i en „låst“ form, endten ved et stærkt træk i papirbanen i maskinen eller ved fastholdning til en tørreflade. Papir, der tillades at krympe frit under tørringen, giver ved belastning en større forlængelse før brud, og denne lavere „skørhed“ kan være værdifuld i emballagepapir. Egenskaberne hos det færdige papir afhænger således både af fiberegenskaber og fremstillingsprocessen.

Netværksstrukturen hos papir bevirker, at „stress-strain“-forholdene (forlængelse ved belastning) er noget specielle, som vist i fig. 24. Den heltrukkede kurve, normalkurven, viser deformationsforløbet ved belastning af en papirstrimmel. De 3 „ellipser“ illustrerer, at det dynamiske elasticitetsmodul forøges langs „stress-strain“-kurven. Hvis belastningen fjernes (et stykke længere op på normalkurven), vil papiret have fået en vis forlængelse, der mindskes ved at der foregår relaksation til en „permanent“ deformation. Ved fornyet belastning vil forlængelsen nå frem til normalkurven og kunne fortsætte stort set som om der ikke var sket noget. Hvis forlængelsen fastholdes (til et senere tidspunkt), vil papiret relaksere sådan, at der skal mindre og mindre belastning til for at „bevare“ forlængelsen. Når belastningen derefter forøges, vil forløbet atter tilslutte sig normalkurven. Endelig, hvis belastningen holdes konstant, vil der indtræde en kryb-

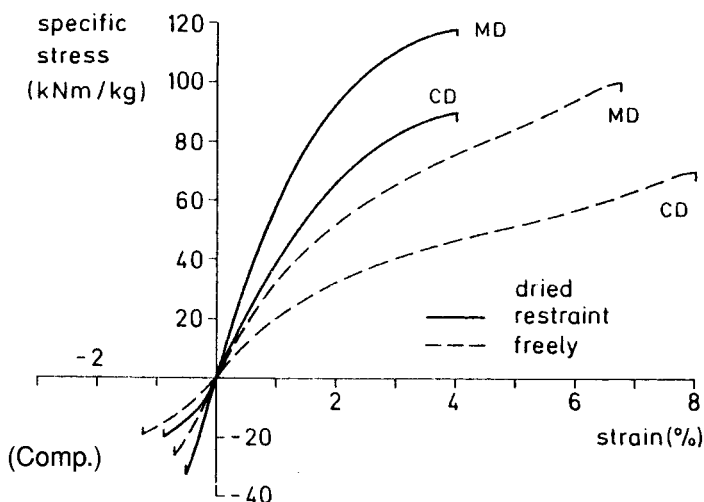


Fig. 23. Typiske „stress-strain“ kurver ved træk og kompression af papirark fremstillet fra kemisk papirmasse, tørret uden og med indspænding og målt ved 20°C og 50% rel. fugtighed. (MD og CD se tekst,).

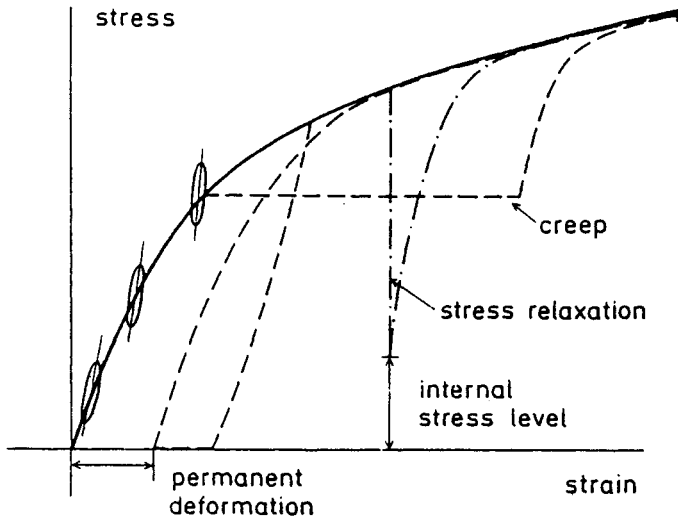


Fig. 24. Typiske „stress-strain“ sammenhæng ved papir, inkl. tidsafhængige egenskaber. Det indre spændingsniveau nås efter en uendelig relaksationstid (for „stress“). På lignende måde nås den permanente deformation efter en uendelig tid ved nul „stress“. Det dynamiske elasticitetsmodul forøges langs „stress-strain“ kurven. Ved alle deformationsforløb bliver papiret ved med at bryde ved en bestemt forlængelse.

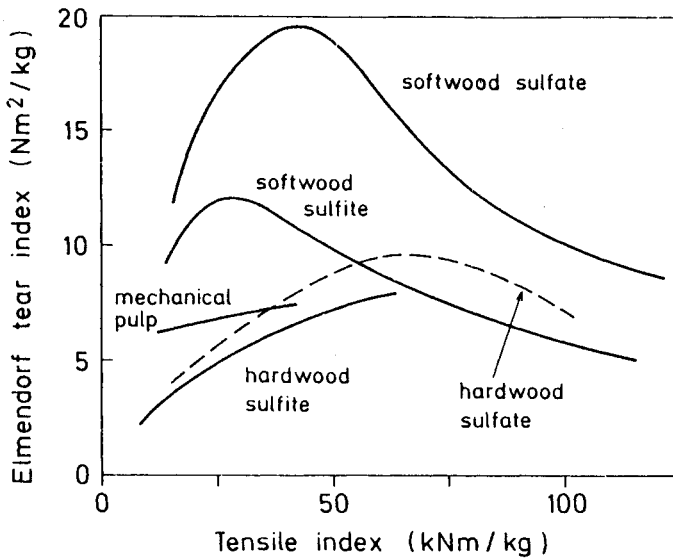


Fig. 25. Relationerne mellem rivestykke og trækstyrke ved et antal forskellige papirmasser.



ning, men ved en forøgelse af belastningen sker det som ellers, at forløbet til sidst følger normalkurven. En klar forståelse af disse grundlæggende forhold er idag en forudsætning for beskæftigelse med papir, skønt området endnu er præget af empiri.

De forskellige papirmasser har stærkt afvigende egenskaber og dette illustreres i fig.25 ved at sammenholde styrken ved brud (tensile index), som forøges monotont, med rivestyrken (tear index) som normalt har et maximum. Styrken hos de enkelte masser er varieret med at bruge forskellige tider for den ovennævnte styrkeskabende formaling af fibre, suspenderet i vand.

Det er langt fra alle former for papirprodukter, som udelukkende kræver højkvalitetsfibre, og der kan nævnes karton og bølgepap. Der gøres iøvrigt mange bestræbelser for at fremstille de ringere fibre, som fås hovedsagelig ved mekanisk separation i højt udbytte fra træ, i væsentligt forbedrede kvaliteter. Her kan nævnes den såkaldte termomekaniske masse, hvor fibre separeres mekanisk men ved højere temperatur og ved udnyttelse af den udviklede varme. Den mekaniske separation kan endvidere lettes ved en mindre kemisk påvirkning af ligninet under en forbehandling.

### **Lignocellulose som råstof**

Efterhånden som de fossile brændsler bliver vanskeligere tilgængelige og derved vil få en højere pris, vil betydningen af træ og andre plantematerialer som råstof vokse yderligere. Hvis vi ser bort fra træ som konstruktionsmateriale kan man spørge, om det er skove vi skal have eller vi hellere skal dyrke planter, der bedre udnytter solenergien til produktion af lignocellulose som kan give papirfibre eller produkter fra de indgående polymerer, herunder kemikalier. Imidlertid ville en vidtgående fjernelse af skoven globalt få alvorlige økologiske konsekvenser og det antages her, at skoven stort set skal bevares.

Det næste spørgsmål er så hvad skovene skal bruges til, hvordan de bedst udnyttes og hvor godt de vil strække til. Det er endnu store skovområder, hovedsagelig i troperne, der ikke udnyttes, og af den globale skovhugst bruges henimod halvdelen som brænde. Det kan således se ud til, at vi har store reserver, men vi skal huske, at brænde er en væsentlig faktor i ulandenes energihusholdning og der kan blive en alvorlig konkurrence mellem træ som energikilde (energiskov) og træ som råstof. Før eller senere vil træ blive en udpræget mangelvare, selv om det er en ressource, der fornyer sig til forskel fra de fossile brændsler.

Træ som konstruktionsmateriale præges jo normalt af, at det har en betydelig levetid, som desuden kan forøges på forskellig måde. Træ og anden lignocellulose som frisk råstof til papir er derimod på mange måder en sløsen med naturens gaver. På dette område har derfor genbrugstanken (returpapir) en god grobund og på længere sigt vil de økonomiske faktorer begunstige denne udvikling. Ved papirmassefremstillingen går imidlertid store dele af træet i opløsning. Den opløste træsubstans er et affaldsproblem mere end noget andet og den almindelige løsning af problemet er forbrænding, der også medfører en genvinding af kemikalier. Forbrændingsovnen er også tit det sted, hvor brugte fibre havner. Lignocellulose kan således før eller senere blive til energi.

Alle former for træaffald og andet affald fra biomassen, der ikke kan blive til fødevarer, kan på den anden side tjene samme formål som fossile brændsler, nemlig som råstof til syntesegas. Det kan desuden tænkes, at gamle og moderne former for pyrolyse evt. kombineret med hydrogenering, kan komme i anvendelse for at frembringe i hvert fald nogle af de produkter (og intermediater), som den petrokemiske industri er baseret på. Det vil imidlertid altid have en særlig interesse at vurdere, hvilke bestanddele af lignocellulose, som kan finde mere eller mindre direkte anvendelse.

Cellulose som sådan var engang en ret dominerende polymer, men har lidt under konkurrence fra de syntetiske polymerer. Det er dog overvejende sandsynligt, at cellulose kan få en renaissance, dels fordi man har lært at udnytte den bedre f.eks. til tekstiler, dels fordi der er muligheder for at modificere cellulose.

Det er mere uklart, hvor meget der kan komme ud af hemicelluloser og lignin. Det kan nævnes, at der f.eks. fremstilles xylyl (sødestof) fra xylose og vanillin fra lignin, men det er hidtil en ubetydelig del af den tilgængelige råvare, som bruges. Lignin-molekylet som sådant har i forskellige former fundet anvendelse, f.eks. som dispergeringsmiddel, men det er igen meget begrænset, hvad der bliver brugt. En væsentlig større udnyttelse af hemicelluloser og lignin bliver før eller senere aktuel; spørgsmålet er snarere hvornår end hvordan. Det samme kan siges for barkens vedkommende. Endelig har vi de utallige ekstraktivstoffer, hvoraf nogle, f.eks. fedtsyrer, fremkommer i betydelige mængder. Disse stoffer har fundet mange anvendelser og udgør en værdifuld om end forholdsvis lille råvarebasis.

Det „evige” råstof, lignocellulose, kan dog forventes at få en langt mere central placering i samfundet. Man må håbe, at de bevilgende myndigheder gør sig dette klart og satser mere på forskning af mange slags, der kan forøge vor viden om træ og andre plantematerialer og disses bestanddele. Det er også nødvendigt, at samarbejdet mellem træforskere styrkes. Hidtil har især de, der beskæftiger sig med det levende træ (biologer), de der arbejder med bestanddelenes kemi (trækemikere), de der studerer fysik eller ultrastruktur (træfysikere) og træteknologer i alt for ringe grad prøvet at lære noget af hinanden.

### **Summary**

The review deals mainly with conifers. Short outlines are given of the morphology and the constitution and molecular features of the main polymer constituents, cellulose, hemicelluloses and lignin. The roles of these polymers in the ultrastructure of the wood fibre wall is interpreted. The behaviour and theoretical understanding of wood as a material is exemplified. The conversion of wood to paper are discussed at some length. Finally the present status and the future potential of lignocellulose as raw material are analysed.

### **Figurreferencer**

- Fig. 3, 4, 20, 23, 24, 25: Salmén, L., 1985: Mechanical properties of wood fibres and paper, Kap. 10 i Cellulose Chemistry and its Applications. Ed. Nevil and Zeronian.
- Fig. 11: Kerr, A.J. og Goring, D.A.I., 1975: Cellul. Chem.Technol, 9, 563.
- Fig. 12, 13: Salmén, L.: Personlig meddelse.
- Fig. 14, 17, 18: Terashima, N. et al, 1993: Forage Cell Wall Structure & Digestibility, ASA-CSSA-SSSA, Madison WI, USA, 247.
- Fig. 15: Erins, P.: Personlig meddelse.
- Fig. 19, 21, 22: Wahren, D., 1973: Kompendium i Pappersteknik, Del. I, KTH, Stockholm