



ITÄ-SUOMEN YLIOPISTO
*Luonnontieteiden ja
metsätieteiden tiedekunta*

SELLULOOSAN NANOVIIKSIEN JA NIIDEN POLYETEENIKOMPOSIITTIE VALMISTAMINEN

Janne Karhe

Pro gradu -tutkielma

Kemian laitos

Materiaalikemia

397/2012

Pro gradu-tutkielma

28.2.2012

Opiskelija: Janne Karhe
Ohjaajat: Prof. Tuula Pakkanen
FT Mika Suvanto

Itä-Suomen yliopisto
Kemian laitos
Materiaalikemia

SELLULOOSAN NANOVIIKSIEN JA NIIDEN POLYETEENIKOMPOSIITTIEIN VALMISTAMINEN

TIIVISTELMÄ

Tutkimuksen tarkoituksena oli valmistaa rikkihappohydrolyysillä mikrokiteisestä selluloosasta nanoviiksiä, sekä analysoida niitä infrapunaspektroskopiolla ja pyyhkäisyläpäisyelektronimikroskopiolla (STEM). Lisäksi tavoitteena oli kokeilla nanoviiksiä polyeteenikomposiitin valmistuksessa.

Synteesejä tehtiin yhteensä 15 kappaletta, joiden aikana pyrittiin optimoimaan reaktioolosuhteita sekä tuotteen puhdistamista. Muutetut olosuhteet olivat reaktiolämpötila ja –aika sekä lähtöainemäärä. Nanoselluloosaviikisien valmistuksessa suurimmaksi ongelmaksi muodostui reagoimattoman lähtöaineen jääminen tuotteeseen epäpuhtautena, jonka poistamiseen reaktio-olosuhteiden optimoinnissa kiinnitettiin huomiota. Optimoitavat olosuhteet olivat reaktiolämpötila ja –aika, lähtöaineen määrä sekä tuotteen puhdistusvaiheiden aikana tehdyt sentrifugoinnit. Reagoimattoman lähtöaineen määrää saatiin vähennettyä optimoinnin seurauksena.

Nanoselluloosaa sisältävää polyeteenikomposiittia valmistettiin kaksoisruuviekstruusio-menettelmää käyttäen siten, että komposiitissa oli mukana kytkentäaineena maleiiniahybridillä käsiteltyä polyeteeniä. Saadulle komposiitille suoritettiin vetolujuustestaus. 5 % nanoviiksiä sisältävällä komposiitilla kimmomoduli kasvoi noin 26 – 31 % riippuen suoritetaanko vertailu puhtaaseen vai kytkentäaineelliseen polyeteeniin. Samalla komposiitin murto- ja vetolujuus vähenivät hieman, kun taas venymä pieneni huomattavasti.

SISÄLLYSLUETTELO

1.	Selluloosa ja nanoselluloosa	1
1.1.	Rakenne	1
1.2.	Nimistö	4
1.3.	Nanoselluloosan valmistus	5
1.3.1.	Lähtöaineet	5
1.3.2.	Selluloosan puhdistaminen	6
1.3.3.	Mekaaniset menetelmät	7
1.3.4.	Kemialliset menetelmät	7
1.3.5.	Liuottaminen	8
1.3.6.	Esimerkki valmistuksesta	8
1.4.	Nanoselluloosan edut ja ongelmat	9
1.5.	Nanoselluloosan sovellukset	10
1.6.	Nanoselluloosan analysointi ja tarkastelu	11
2.	Komposiitit	12
2.1.	Yleistä komposiiteista	12
2.2.	Selluloosan pinnan muokkaus	13
2.3.	Komposiittien valmistus	14
2.4.	Muovikomposiitit	16
2.4.1.	Liuosvalu	16
2.4.2.	Kuumapuristus	17
2.4.3.	Ekstruudaus	18
2.4.4.	Muita valmistustapoja	18
2.5.	Biokomposiitit	18
2.6.	Sähköä johtavat komposiitit	19
3.	Kokeellinen osuus	20
3.1.	Tutkimuksen tavoite	20
3.2.	Reagenssit ja laitteet	20
3.3.	Happohydrolyysit	20
3.4.	Saantojen mittaukset	26
4.	Analyysit	28
4.1.	SEM- ja STEM-mittaukset	28
4.1.1.	MCC:n määrä eri synteesiolosuhteilla	33
4.2.	Silmämääräinen tarkastelu	39
4.3.	IR-mittaukset	40
5.	Komposiittien valmistus	42
5.1.	Lämmönkestävyystestit	42
5.2.	Vetolujuustestit	45
6.	Johtopäätökset ja pohdinta	48
	Kiitokset	50
	Viitteet	51
	Liitteet	55

LYHENTEET

AFM	Atomivoimamikroskopia
BC	Bakteeriperäinen selluloosa, bacterial cellulose
CNW	Selluloosananoviiksi, cellulose nanowhisker
DMF	Dimetyyliformamidi
HDPE	Korkeatiheyksinen polyeteeni
IR	Infrapuna
LDPE	Pienitiheyksinen polyeteeni
MALLS	Monikulma-laservalon sironta
MCC	Mikrokiteinen selluloosa, microcrystalline cellulose
MFC	Mikrofibrilloitu selluloosa, microfibrillar cellulose
NFC	Nanofibrilloitu selluloosa, nanofibrillar cellulose
p-%	Painoprosentti
PE	Polyeteeni
PEgMA	Maleiininhydridillä oksastettu korkeatiheyksinen polyeteeni
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskopia
STEM	Pyyhkäisyläpäisyelektronimikroskopia
TEM	Läpäisyelektronimikroskopia
TEMPO	2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini-1-oksyyliiradikaali

1. SELLULOOSA JA NANOSSELLULOOSA

Selluloosa on luonnon yleisin polymeeri, ja sitä esiintyy kaikkialla ympärillämme.¹⁻⁴ Kaikkein yleisin selluloosan lähde on kasvien soluseinät, mutta selluloosaa on myös levissä ja joissain eläimissä kuten meressä elävissä vaippaeläimissä.^{1,5} Lisäksi selluloosaa syntetisoivat tietyt bakteerit.¹ Vuosittainen selluloosan tuotto luonnossa on huomattavan suuri ja sitä voidaankin ajatella ehtymättömänä raaka-aineena.^{1,6} Selluloosa eristettiin ja sen kaava määritettiin ensimmäisen kerran 1838 ranskalaisen kemistin Anselme Payenin toimesta.² Myöhemmin 1870 selluloosaa käytettiin ensimmäisen kestopuuvon, selluloidin valmistukseen.²

Selluloosan osuus pensaissa on noin 30 %, puissa noin 40 – 50 %, nilakasveissa kuten pellavassa, ramissa ja hampussa 65 – 70 % ja puuvillakuiduissa jopa 90 %.¹ Kasvikuidut eivät ole puhdasta selluloosaa ja ne voidaankin luokitella lignoselluloosaisiksi materiaaleiksi.^{7,8} Nimitys tulee siitä, että ne koostuvat selluloosan lisäksi ligniinistä ja hemiselluloosasta.⁷ Puhtaalla selluloosalla ei ole makua tai hajua, se on hydrofiilinen, kiraalinen ja biohajoava materiaali.² Selluloosa ei liukene veteen eikä orgaanisiin liuottimiin, mutta hajottamalla selluloosa kyllin pieniin osiin voidaan muodostaa dispersioita liuottimiin.²

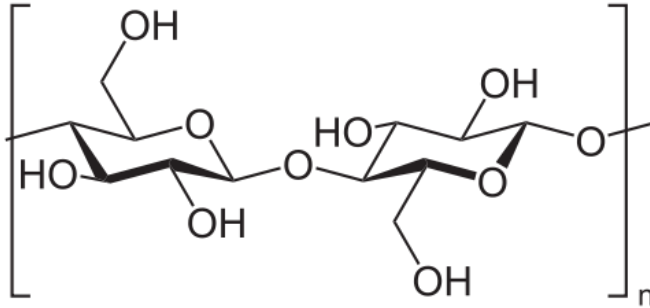
Selluloosa luokitellaan polysakkaridiksi, ja selluloosan yleinen kaava on $(C_6H_{10}O_5)_n$.⁹ Se voidaan hajottaa korkean konsentraation happokäsittelyllä korkeassa lämpötilassa.² Selluloosalla on hyviä ominaisuuksia joita halutaan hyödyntää, esim. mekaanisia ominaisuuksia, pientä tiheyttä, biohajoavuutta ja helppoa saatavuutta.¹⁰ Öljyvarojen loppuessa öljypohjaisille materiaaleille tarvitaan korvaajia, ja biopolymeerit ovat yksi vaihtoehto korvaajiksi.^{11,12}

Puhuttaessa nanoteknologiasta viitataan materiaaleihin, joilla ainakin yksi dimensio on luokkaa 1 – 100 nm.¹⁰ Selluloosa koostuu hyvin pitkistä polymeeriketjuista läpimittaan nähden ja varsinaiset kuidut koostuvat useista tällaisista polymeeriketjuista jotka ovat vetysidoksilla liittyneet toisiinsa. Tällainen rakenne antaa kokonaisrakenteelle paljon lujuutta, joka voidaan helposti todeta vaikka puissa.⁵ Sopivalla käsittelyllä selluloosakuituja voidaan pilkkoa ohuemmaksi, jolloin saadaan yksittäisiä nanopartikkeleita, esimerkiksi vaippaeläimistä valmistettuja selluloosan nanoviiksejä.⁵

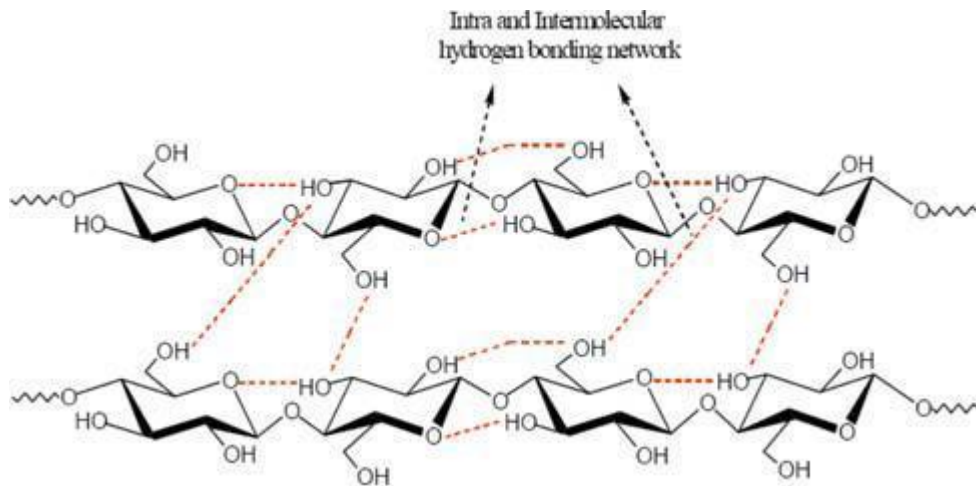
1.1. RAKENNE

Selluloosa on polysakkaridi, jolla on hieman monimutkaisempi kokonaisrakenne.² Selluloosa on D-glukopyranoosiyksiköistä koostuva lineaarinen polymeeri ja yksittäiset yksiköt ovat kiinnittyneet toisiinsa 1,4- β -glykosididoksilla.^{1,2,5-7} Selluloosan rakenne on esitettyä kuvassa 1. Edellinen D-glukopyranoosi on siis liittynyt 1. hiilestään happisillalla seuraavan yksikön 4. hiileen. Polymeeriketjua voidaan kuvata niin että joka

toinen yksikkö on kääntynyt muihin nähden ylösalaisin. Tällainen sidostyyppi antaa polymeeriketjulle hyvin lineaarisen rakenteen.² Samalla ekvatoriaaliset hydroksyyli-ryhmät suuntautuvat pois päin polymeerirungosta ja pystyvät helposti muodostamaan vetysidoksia ympäristönsä kanssa (Kuva 2).² Vetysidosten myötä lineaariset ketjut tarttuvat toisiinsa ja muodostavat kiteisiä alueita. Suuren hydroksyyli-ryhmämäärän vuoksi koko selluloosa on hyvin hydrofiilinen.⁷

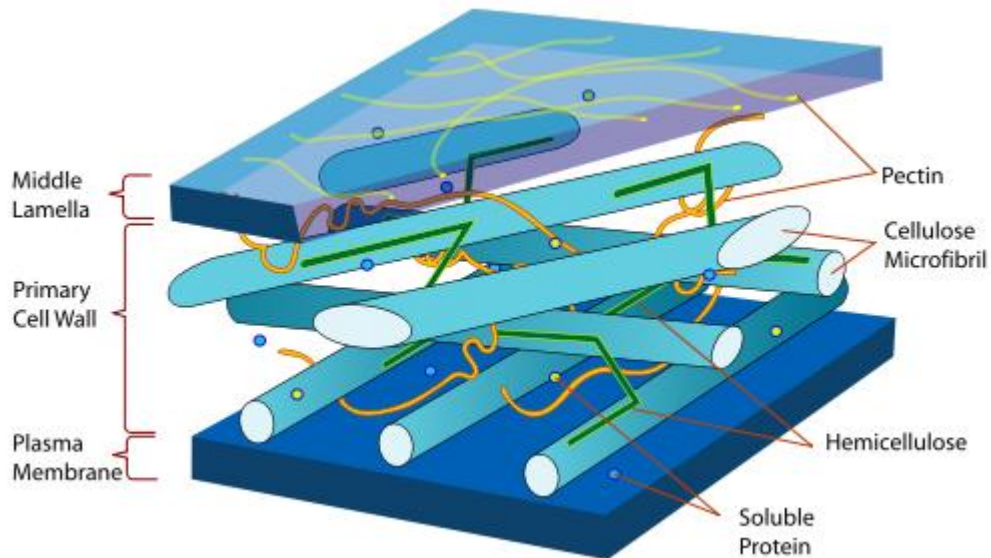


Kuva 1. Selluloosan rakenne.¹³



Kuva 2. Selluloosan muodostamat vetysidokset.²

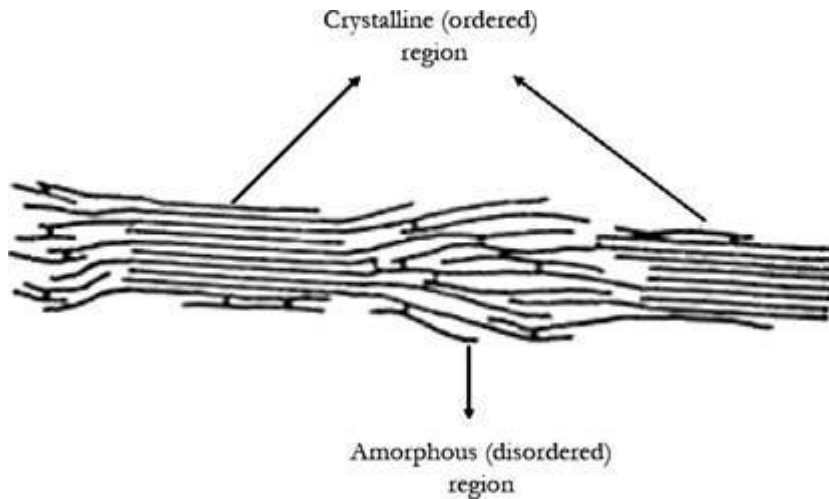
Hienontamaton kasvikuitu on itse asiassa yksittäinen pitkä kasvisolu ja niiden koko sekä muoto vaihtelee alkuperän mukaan.¹ Puusta saatavat kuidut ovat usein noin 1 – 3 mm pitkiä ja ovat litteitä ligniininpoiston jälkeen.¹ Puuvillan kuidut ovat jopa 2 cm pitkiä ja kiertyneitä, kun taas nilakasvien kuidut ovat suunnilleen samanpituisia mutta ovat suoria ja pyöreitä.¹ Kasvikuitujen leveys on useimmissa tapauksissa noin 15 – 30 μm , josta soluseinää on 4 – 6 μm .¹ Soluseinä koostuu mikrofibrillikimpuista, jotka ovat kooltaan noin 2 – 20 nm leveitä ja noin 1 μm pituisia, nämä edelleen sisältävät järjestäytyneitä ja amorfisia osuuksia.^{1,6,7} Kokonaisuudessaan kasvikuudit koostuvat selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä ja pienemmissä määrin muutamasta muusta komponentista (Kuva 3).^{2,6} Hemiselluloosa on erilaisista syklistä sakkarideista koostuva ja muodostaa haarottuneen amorfisen rakenteen.⁶ Ligniini on fenyylipropaani-yksiköistä koostuva amorfinen polymeeri, joka toimii kasvikuiduissa sidosaineena.^{5,6}



Kuva 3. Kasvisolujen soluseinän yleinen rakenne.¹⁴

Selluloosa biosyntetisoidaan suoraan mikrofibrilleiksi, jotka koostuvat sekä järjestäytyneistä alueista sekä epäjärjestyneemmistä eli amorfisista alueista, jotka molemmat ovat suunnilleen koko mikrofibrillin levyisiä (Kuva 4).^{1,2,6,7,9} Järjestäytyneiden alueiden osuus on noin 60 – 80 %.¹ Selluloosan polymeeriketju voi olla noin 1000 - 30000 glukoosiyksikköä pitkä, vaihteluvälin suuruus johtuu siitä, että eri selluloosalähteet eivät muodosta täsmälleen samansuuruisia ketjuja.^{1,7} Yksittäinen polymeeriketju jatkuu useiden järjestäytyneiden ja epäjärjestäytyneiden alueiden läpi ja näin ollen antaa rakenteelle jonkin verran lujuutta.¹ Järjestäytyneiden osuuksien pituus on noin 50 – 150 nm ja epäjärjestäytyneillä osuuksilla pituus on noin 25 – 50 nm, riippuen kuitujen alkuperästä.¹

Kokonaisuutena mikrofibrillit sisältävät usein virheitä: huokosia, halkeamia, pakkautumisvirheitä, muuta fibrillia ohuempia kohtia sekä muita yleisiä kidevirheitä.¹ Järjestäytyneissä osuuksissa virheiden määrä on huomattavasti pienempi kuin amorfisissa osuuksissa ja tästä syystä amorfiset osuudet ovatkin alttiimpia mekaanisille ja kemiallisille rasituksille.^{1,5,7} Samasta syystä kiteiset alueet antavat mikrofibrilleille lujuutta ja estävät fibrillien liukenemisen liuottimiin.² Epäjärjestyneissä alueissa hydroksyyliiryhmät eivät ole sidottuina kokonaan muihin selluloosaketjuihin vaan ne muodostavat helposti vetysidoksia esim. liuotinmolekyylien kuten veden kanssa. Tästä johtuen selluloosa helposti imee vettä itseensä ja turpoaa, muttei kuitenkaan liukene kiteisten alueiden takia.²



Kuva 4. Selluloosan mikrofibrillin kiteiset ja amorfiset alueet.²

1.2. NIMISTÖ

Nanoselluloosaan ja selluloosaan liittyy useita erilaisia termejä. Eri selluloosatyypin kokovertailua on esitetty taulukossa 1.

Tutkimuksissa ja artikkeleissa on käytetty fibrilliä kuvaamaan pitkiä ja ohuita selluloosamateriaaleja, tosin paperinvalmistuksessa fibrilliä on käytetty selluloosakuiduissa kiinni oleville ohuille selluloosäsäikeille.⁵ Tästä johtuen tutkimuksessa on nykyään pyritty siirtymään nanokuituihin vaikka fibrilli-termiä näkee artikkeleissa huomattavissa määrin.⁵ Nanokuidut määritellään polymeeriyksiköiden perusryhminä, joiden läpimitta on kymmenien nanometrien skaalalla ja ne ovat osa kuitujen tai säikeiden verkostoa.⁵

Läpimittansa nähden hyvin pitkiä ja suorita selluloosakiteitä kutsutaan viiksiksi. Nimitys tulee elektronimikroskooppikuvista, joissa tällaiset kiteet muistuttavat hyvin paljon esim. kissan viiksikarvoja.⁵ Yleisiä synonyymejä ovat nanosauvat, sauvamaiset selluloosan mikrokiteet ja nanolangat.^{5,15} Ne ovat pääsääntöisesti noin 2 – 20 nm leveitä ja pituudeltaan 100 – 600 nanometriä tai yli yhden mikrometrin, lähteestä riippuen.^{3,5} On myös mahdollista että biosynteesissä kiteistä on tullut leveämpiä, kun vierekkäiset kiteet ovat kiinnittyneet toisiinsa.⁵ Täydelliselle selluloosakiteelle on arvioitu noin 150 GPa:n suuruinen kimmomoduli ja noin 10 GPa:n vetolujuus.^{3,5,7,16} Nanoviiksille kimmomoduli vaihtelee 100 ja 150 GPa:n välillä ja vetolujuus on noin 7 GPa.^{3,5,7,16}

Mikrofibrilloituneella selluloosalla (microfibrillar cellulose, MFC) tai nanofibrilloituneella selluloosalla (nanofibrillar cellulose, NFC) tarkoitetaan nanoselluloosaa jossa yksittäiset selluloosaketjut eivät ole erillään toisistaan, vaan ovat sitoutuneina ainakin pieneltä matkalta.^{3,5,15} Kun kyseessä on vieläkin hieman isompia selluloosaketjujen kiteisten alueiden kasautumia, käytetään nimitystä mikrokiteinen selluloosa (microcrystalline cellulose, MCC).^{5,15}

Taulukko 1. Erityyppisten selluloosien kokoja.³

Selluloosarakenne	Läpimitta [nm]	Pituus [nm]	Pituus-leveys suhde [L/d]
Mikrofibrilli	2-10	>10000	>1000
Mikrofibrilloitu selluloosa (MFC)	10-40	>1000	100-150
Selluloosan nanoviiksi	2-20	100-1000	10-100
Mikrokiteinen selluloosa (MCC)	>1000	>1000	~1

1.3. NANOSELLULOOSAN VALMISTUS

Käytännössä nanoselluloosan valmistus koostuu hyvin usein useiden eri menetelmien yhdistelmästä. Valmistus aloitetaan ensin puhdistamalla selluloosaa erottelemalla ligniiniä, hemiselluloosaa ja muita pienempiä komponentteja halutusta lähtöaineesta. Tämän jälkeen selluloosalle voidaan käyttää kemiallista erottelua, mekaanista erottelua, kuitujen osittaista liuottamista tai ultraäänikäsittelyä.¹ Pääsääntöisesti mitä hienojakoisempiin ja pienempiin selluloosarakenteisiin pyritään, sitä monivaiheisempia prosesseja valmistukselta vaaditaan. Käytetyistä menetelmistä, olosuhteista ja lähtöaineesta riippuu millaista nanoselluloosaa lopputuotteena saadaan.^{8,17,18} Esimerkiksi jotkut tutkijat ovatkin yhdistäneet kemiallisen käsittelyn, mekaanisen hienontamisen ja homogenisoinnin sekä vedellä kyllästetyn materiaalin murskaamisen nestetyössä.⁵

1.3.1. LÄHTÖAINEET

Nanoselluloosan valmistukseen on useita erilaisia lähtöaineita. Pääsääntöisesti lähtöaineet pyritään valitsemaan joko niiden helpon saatavuuden tai saadun nanoselluloosan ominaisuuksien perusteella. Muun muassa seuraavia materiaaleja on tutkittu: puut, useat eri viljelykasvit kuten vehnä ja peruna, sokeriruoko, puuvilla, hamppu, pellava, silkkiäispuu, bakteerivalmisteinen selluloosa ja vaippaeläimistä saatava selluloosa, lisäksi regeneroitua selluloosaa on myös tutkittu.^{2,3,5,15,16,19} Koska puuta on saatavilla kaikkialla ja kohtuullisen halpaan hintaan, se on ilmeinen vaihtoehto yhdeksi nanoselluloosan lähteeksi. Puun ja monen luonnonkasvin haittapuolena on tosin niiden sisältämä ligniini ja hemiselluloosa, jotka pitää poistaa nanoselluloosan valmistuksen yhteydessä. Tästä syystä puun käyttö nanoselluloosan valmistuksessa useimmiten lähtee liikkeelle jo valmiiksi prosessoidusta selluloosasta, josta ligniiniä ja hemiselluloosaa on poistettu. Tällaisia vaihtoehtoja ovat esim. mikrokiteinen selluloosa ja puusellu.⁵

Kaikkialla maailmassa on viljelykasveja, joista usein jää mahdollisesti nanoselluloosan valmistuksessa hyödynnettävissä olevia jätteitä. Tällaisia ovat esimerkiksi banaani ja öljypalmu.^{3,19} Lisäksi viljelykasveissa mikrofibrillit ovat usein helpommin irrotettavissa perusrakenteesta puuhun verrattuna, jossa selluloosa on kohtuullisen tiukasti pakattuna.³ Viljelykasveja, niiden osia tai kuituja voidaan useimmiten hankkia helposti ja halpaan

hintaan, joka myös suosii niiden käyttöä. Tiettyjä viljelykasveja, kuten puuvillaa ja nilakasveja (hamppu, sisal, pellava), suositaan sillä niissä on rakenteessa vähemmän ligniiniä sekä hemiselluloosaa ja niiden kuidut ovat parempilaatuisia kuin puulla.^{3,5}

Nanoselluloosaa voidaan myös saada tietyistä eläimistä tai bakteereista. Meressä elävät vaippaeläimet (tunicate) ovat kooltaan 5 – 10 cm kokoisia ja ne kasvattavat itselleen noin 1 cm paksun selluloosavaipan.² Tämä vaippa on hyvin puhdasta selluloosaa ja kasveista poiketen se ei sisällä ligniiniä tai hemiselluloosaa.⁵ Lisäksi tämä selluloosa sisältää hyvin vähän rakennevirheitä ja siitä syystä vaippaeläimiä alettiin tutkia selluloosan lähtöaineena jo 90-luvun puolivälissä.⁵

Tietyt bakteerit voivat valmistaa selluloosaa, usein verkkomaiseen muotoon. Bakteeriperäinen selluloosa (bacterial cellulose, BC) eroaa jonkin verran kasvien tuottamasta siten, ettei se sisällä ligniiniä tai hemiselluloosaa ja on melkein puhdasta selluloosaa.³ Lisäksi bakteeripohjainen selluloosa on hyvin kiteistä, arviolta jopa 84 – 89 %, ja BC:llä on jopa 8000 glukoosiyksikön polymerointiaste.³ Muodostaan johtuen massaansa nähden BC voi säilyttää suuria määriä vettä ja sillä on kohtuullisen suuri elastinen moduli verrattuna makroskaalan luonnonkuituihin.³ Joissain tapauksissa BC:n leveys on nanoluokkaa ilman sen puhdistamista.⁵ Bakteeripohjaista selluloosaa käytetään erityisesti lääketieteen tarkoituksiin.⁵

1.3.2. SELLULOOSAN PUHDISTAMINEN

Selluloosan puhdistaminen on usein nanoselluloosan valmistuksen ensimmäisiä toimenpiteitä. Kaikkein yleisin tapa ligniinin poistoon on sellunkeitto, jossa materiaali käsitellään korkeassa lämpötilassa paineen alaisena natriumhydroksidilla ja natriumsulfidilla.⁵ Tällöin ligniini depolymeroituu ja lopulta liukenee. Lisäksi myös hemiselluloosaa hydrolysoituu jossain määrin.⁵ Vaihtoehtoisesti ligniiniä voidaan poistaa 1) happikäsittelyllä, 2) alkali-, peroksidi- ja typpihappokäsittelyllä, sekä 3) natriumbisulfaatti- ja natriumkloraattikäsittelyllä.^{5,6} Alustavan ligniininpoiston jälkeen kuidut valkaistaan kemiallisesti, jolloin loputkin ligniinit poistuvat kuiduista ja tuotteena on jo huomattavasti puhtaampaa selluloosaa.⁵ Saadut kuidut ovat noin 1 – 3 mm pitkiä ja niiden pituus-leveys suhde vaihtelee 50:1 ja 100:1 välillä riippuen lähtöaineesta.⁵

Kuitujen puhdistamisen jälkeen voidaan käyttää useita eri tapoja pienempien selluloosapartikkelien ja kuitujen valmistukseen, riippuen millaista lopputuotetta halutaan. Lopullisen nanoselluloosan dimensiot riippuvat pitkälti käytetyn selluloosan lähtöaineesta ja prosessointimenetelmän olosuhteista, kuten ajasta ja lämpötilasta.⁸

1.3.3. MEKAANISET MENETELMÄT

Mekaanisilla menetelmillä voidaan hienontaa selluloosaa ja muodostaa pienempiä kuituja. Tällöin selluloosakuidut hajoavat ja tuloksena on pienempiä mikro- tai nanofibrillejä.^{1,5,8} Hienonnus voidaan tehdä jauhamalla selluloosakuituja esim. vesiliuoksena erilaisten telojen, levyjen ja myllyjen läpi.⁵ Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää selluloosaliuoksen suihkuttamista pienen suulakkeen läpi korkealla paineella, tai korkean intensiteetin ultraäänikäsittelyä.⁵ Myös on mahdollista tehdä hienonnus esim. huhmareella ja hiertimellä nestetypellä jäädytetylle selluloosan vesiliuokselle.⁵ Materiaalin hienontumista voidaan tarkkailla mm. miten nopeasti vesi valuu kuitukerroksesta läpi.⁵

Mekaanista hienontamista käytetään usein muiden jatkokomenetelmien esivaiheena ja erityisesti valmistamaan mikrofibrilloitua selluloosaa (MFC).^{3,8,20} MFC:tä nykyään valmistetaan hyvin samankaltaisella menetelmällä kuin ensimmäisillä kerroillakin: selluloosaa hienonnetaan mekaanisesti kuljettamalla sitä korkealla paineella erilaisia esteitä ja pintoja sisältävän homogenisoijan läpi, jonka jälkeen tuotos dispergoidaan liuottimeen.^{3,8} MFC:tä voidaan valmistaa myös kryomurskaamalla.³ MFC:n valmistusta on kokeiltu helpottaa alkalisella esikäsittelyllä, jolloin selluloosa ei enää sitoudu yhtä lujasti ligniiniin.³ Haittapuolena liiallinen käsittely hydrolysoi myös selluloosakuituja pienemmiksi.³ MFC:n kuitujen leveys vaihtelee 10 ja 100 nm välillä, ja niiden pituus on usein mikrometriluokassa.⁸

Myös höyryräjäytystä on käytetty nanokuitujen muodostukseen selluloosan kuiduista.^{18,19} Menetelmässä materiaalia kyllästetään höyryllä korkeassa paineessa, jonka jälkeen painetta lasketaan hyvin nopeasti. Näin ollen kuituihin tiivistynyt vesi nopeasti höyrystyy ja laajenee, jonka myötä kuidut hajoavat pienemmiksi. Höyryräjäytystä voidaan käyttää myös kuitujen esikäsittelyssä, sillä selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini eroavat ainakin osittain toisistaan.

1.3.4. KEMIAALLISET MENETELMÄT

Kemiallinen hienontaminen tapahtuu yleensä happokäsittelyllä.^{2,4,5,7-9,11,17,18,20,21} Voimakkaat hapot rikkovat selluloosan D-glukopyranoosiyksiköiden välisiä happisilloja aloittaen amorfisista alueista mikrofibrillissä, koska siellä selluloosaketjut eivät ole niin tiukkaan pakattu kuin kiteisillä alueilla. Lisäksi hydrolyysi pilkkoo kuiduista jäljellä olevaa pektiiniä ja hemiselluloosaa.⁸ Amorfiset alueet voidaan myös rikkoa entsymaattisesti.^{3,5} Amorfisten alueiden hajottua jää jäljelle selluloosan kiteiset alueet, joita usein kutsutaan viiksiksi. Tosin tässä vaiheessa viikset ovat vielä tiukasti kiinni toisissaan vetysidosten myötä.

Vetysidoksia voidaan rikkoa käyttämällä happohydrolyysiin rikkihappoa, jolloin selluloosan pintaan tulee käsittelyssä sulfaattiryhmiä, pinta saa negatiivisen varauksen ja viikset hylikivät toisiaan.^{7,8,17} Jos hydrolyysi tehdään jollain muulla hapolla, esim.

suolahapolla, veteen tehty nanoviiksisuspensio ei ole yhtä stabiili kuin rikkihapolla ja ajan myötä viikset paakkuuntuvat liuokseen.⁷ Tästä syystä rikkihapo onkin yleisin happo, jolla hydrolysointi tehdään.

Normaalisti käytetyt olosuhteet valmistettaessa selluloosan nanoviiksiä happohydrolyysissä ovat 60 – 65 % H₂SO₄, noin 45 °C lämpötila ja 30 min – 2 h aika.^{5,22} Jos happohydrolyysin olosuhteet ovat miedommat, tai aika on lyhyempi, muodostuu mikrokiteistä selluloosaa (microcrystallized cellulose, MCC), josta vain amorfiset alueet on poistettu ja kiteiset alueet ovat melkein alkuperäisessä muodossa.⁷ Valmiit nanoviikset ovat leveydeltään 3 – 20 nm ja pituudeltaan 100 nm muutamiin mikrometreihin.^{2,4,7,9,16} Viiksen pituus-leveys suhde on yleensä 10 – 100, mutta suhde ja muut dimensiot vaihtelevat huomattavasti lähtöaineesta ja hydrolyysin olosuhteista riippuen.^{7,8,11,16,18} Yleisesti puusta saadaan lyhyempiä nanoviiksiä ja vaippaeläimistä kohtuullisen pitkiä.⁴ On myös valmistettu useiden satojen nanometriä läpimittaisia pallomaisia selluloosan nanopartikkeleita turvottamalla puuvillan kuituja ennen happohydrolyysiä.^{4,17} Selluloosan pinnalle on myös kemiallisesti yritetty muodostaa toisiaan hylkivä varaus oksastamalla esim. karboksylaatti- ja aldehydiryhmiä, jolloin selluloosakuidut hajoaisivat pienemmiksi.^{3,7}

1.3.5. LIUOTTAMINEN

Liuottamista on myös kokeiltu erilaisin olosuhtein.^{1,5} Puhtaat selluloosakuidut tai MCC ei varsinaisesti liukene yleisiin liuottimiin, joten pääsääntöisesti liuottamista käytetään esivalmisteluna muille menetelmille.^{5,7} On raportoitu liuottimella turvotetun mikrokiteisen selluloosan olevan helpompi pilkkoa nanokuiduiksi.⁵ Esimerkiksi N,N-dimetyyliasetamidia ja litiumkloridia on käytetty.⁵ Myös elektrospinnausta on kokeiltu, jolloin konsentroitua polymeeriliuosta ekstruudataan voimakkaan sähkökentän läpi.⁵ Ionisia liuoksia on kokeiltu komposiittien valmistukseen muutamassa tutkimuksessa.⁵ Viime aikoina on todettu olevan mahdollista liuottaa valmiita nanoviiksiä joihinkin orgaanisiin liuottimiin kuten dimetyyliformamidiin (DMF), josta voidaan jatkaa komposiittien valmistukseen.^{7,23}

1.3.6. ESIMERKKI VALMISTUKSESTA

Esimerkki nanoviiksen valmistamisesta:⁸

- Selluloosakuituja pesusienikurkusta (*Luffa Cylindrica*) esikäsiteltiin keittämällä 4 p-% NaOH liuoksessa 80 °C lämpötilassa 2 tunnin ajan, toistettiin kolme kertaa.
- Kuidut valkaistiin käyttämällä asetaattipuskuria, tislattua vettä ja 1,7 p-% kloriittiliuosta 80 °C lämpötilassa 2 tunnin ajan, toistettiin neljästi.

- Happohydrolyysi 65 p-% rikkihapolla 50 °C lämpötilassa 40 min ajan. Kuitujen määrä hydrolyysissä 4 – 6 p-%.
- Viikset pestiin, sentrifugoitiin, dialysoitiin ja homogenisoitiin.

1.4. NANOSELLULOOSAN EDUT JA ONGELMAT

Nanoselluloosalla ja sen käytöllä on useita hyviä puolia. Selluloosa on uusiutuva, ympäristöystävällinen, halpa ja luja materiaali.^{2,5,7,16-18,24,25} Lisäksi kuidulla on suuri pinta-ala massaa ja tilavuutta kohden, sekä pieni tiheys eivätkä kuidut laajene lämpötilan muuttuessa merkittävästi.^{2,7,12,18,24} Nanoselluloosan pinnalla on huomattava määrä hydroksyyli-ryhmiä, joita voidaan käyttää oksastamaan erilaisia ryhmiä selluloosan pinnalle.^{2,7} Myös selluloosaa työstettäessä käytettyjen laitteistojen kuluminen on kohtuullisen vähäistä.^{2,7,24}

Nanoselluloosa sopii hyvin komposiitteihin vahvistavaksi aineeksi, sillä se voi tuoda matriiseihin lisää lujuutta jo kohtuullisen pienillä määrillä. Epäorgaanisilla komposiiteilla on ongelmana niiden hävittäminen elinkaarensa lopussa, selluloosapitoisten komposiittien hävittäminen on huomattavasti helpompaa.^{2,7,24} Selluloosa sopii myös kokonsa puolesta hyvin täytteeksi, kun pyritään tekemään läpinäkyviä komposiitteja. Kunhan vahvistavat täytteet ovat kooltaan alle kymmenesosan näkyvän valon aallonpituudesta, ei niiden pitäisi haitata matriisin läpinäkyvyyttä.³ Lisäksi selluloosatuotteilla on jonkin verran ääntä ja lämpöä eristäviä ominaisuuksia.^{7,24}

Hyvistä puolista huolimatta nanoselluloosalla ja sen käytöllä on myös joitain ongelmia, joista iso osa liittyy sen käyttöön komposiiteissa. Selluloosa on biopolymeeri eikä sillä ole vain yhtä lähdettä joka tuottaisi tasalaatuista selluloosaa. Eri lähteistä saatu selluloosa eroaa toisistaan joissain tapauksissa merkittävästi.²⁴ Nanoselluloosan valmistaminen tehokkaasti kasvikuuduista muodostaa yhä haasteita.¹¹ Myös nanoselluloosakomposiittien valmistamiseen ei ole vielä olemassa vakiintunutta tapaa.

Selluloosalla on kehittynyt hydrofiilinen pinta, joka helposti muodostaa vetysidoksia ympäristönsä kanssa. Suurimman osassa tapauksia tämä tarkoittaa selluloosakuitujen tarrautumista toisiinsa ja hyvin heikkoa liukenemistä ei-polaarisiin liuottimiin, myös nanopartikkelien tapauksessa.^{1,2,7,12,20,24,25} Modifioimattomat ja sulfonoimattomat nanoviikset eivät muodosta pitkäkestoisia stabiileja suspensioita edes veden kanssa. Koska iso osuus käytetyistä polymeereistä ei ole polaarisia, nanoselluloosan sekoittaminen polymeerimatriisiin komposiiteissa on hankalaa, erityisesti ekstrudauksella.¹² Jos täyteaineen sekoittuminen matriisiin on huono, komposiitti tulee saamaan vain pienen osan komponenttien potentiaalisista ominaisuuksista ja komposiitti ei ole kovinkaan tehokas.⁷ Dispersio-ongelmia voidaan korjata jossain määrin selluloosan pinnan muokkauksella, mutta tämä on kallista selluloosan suuresta pinta-alasta johtuen.⁵

Selluloosa on luonnostaan hyvin hygroskooppista ja tämä tuo omat ongelmansa mukanaan.^{5,7,20,24} Imiessään vettä, selluloosa turpoaa ja sen mekaaniset ominaisuudet huononevat. Tästä seuraa selluloosakomposiittien heikkeneminen ja niihin muodostuu pieniä rakoja selluloosapartikkelien alueelle. Nanoselluloosan huono tarttuvuus ja kostuvuus yleisiin polymeerimatriiseihin edesauttaa veden kertymistä. Heikolla tarttuvuudella matriisiin jää diffuusiokanava vedelle, tai se voi muodostua mekaanisen kulutuksen myötä. Veden imeytymistä voidaan estää jos selluloosa koteloidaan kokonaan matriisin sisään tai käyttämällä vain sen verran selluloosaa jotta saavutetaan halutut ominaisuudet.

Lignoselluloosaiset materiaalit hajoavat noin 220 – 230 °C lämpötilassa, joka rajoittaa käytettäviä polymeerimatriiseja komposiiteissa.^{7,20} Tämän myötä komposiittien valmistuksessa ei voida ylittää kovinkaan paljoa 200 °C lämpötilaa ja käytettävät kestonmuovimatriisit on valittava siten, etteivät niiden sulamispisteet ylitä tätä lämpötilaa. Sopivia matriiseja ovat esim. polyeteeni, polypropeeni, polyvinylikloridi ja polystyreeni, jotka kattavat ison osuuden muoviteollisuuden raaka-aineista.⁷ Lisäksi happohydrolyysissä rikkihapon vaikutuksesta selluloosan pinnalle tulee sulfaattiryhmiä, jotka madaltavat hajoamislämpötilaa.^{5,12} Vaihtoehtoisesti esim. asetyloinnilla pintamuokatut nanokuidut ovat osoittaneet hieman parempaa lämpötilakestävyyttä.⁵

1.5. NANOSSELLULOOSAN SOVELLUKSET

Nanoselluloosan komposiitteja vahvistavat ominaisuudet antavat sille useita erilaisia käyttökohteita. Myös nanoselluloosan kohtuullisen pieni tiheys suosii sen käyttöä tukirakenteena. Nanoselluloosan käyttöä tutkitaan mm. paperin valmistuksessa, lääketieteessä, kosmetiikassa, antureissa ja optiikassa.^{1,2,5,6}

1. Nanoselluloosaa käytetään parantamaan materiaalien mekaanisia ominaisuuksia, erityisesti lujuutta. Lisäksi materiaalien joustavuutta, murtumislujuuutta ja yleistä kestävyyttä pyritään parantamaan nanoselluloosalla.⁵
2. Koska nanoviikset ovat hyvin ohuita, eivät ne haittaa valon läpäisyä ja tästä syystä nanoviiksiä on kokeiltu optisissa sovelluksissa.⁵ On esim. valmistettu puhtaasta nanoselluloosasta läpinäkyviä kalvoja. Myös nanokuitujen väriä ja heijastavuutta on pyritty muokkaamaan.
3. Selluloosan nanokomposiitteja on myös käytetty sulkukalvojen valmistukseen.⁵ Tällaisia ovat esim. ruokaa suojaavat sulkukalvot jotka estäisivät bakteerien ja joidenkin kaasujen läpäisyn, mutta olisivat samalla myös syötäviä. Tällöin kalvoja ei tarvitsisi poistaa ennen ruuan syömistä, ja kalvojen käyttö olisi käytännöllistä. Sulkukalvoissa tosin haittaa nanoviiksien ohut rakenne, jonka myötä ne soveltuvat heikommin estämään kaasujen tai veden läpäisyä.

4. Nanoselluloosaa on hyödynnetty sähkönjohtavien materiaalien valmistuksessa.⁵ Selluloosan pinnalle on lisätty eri varauksellisten polyelektrolyyttien muodostamia kerroksia tai π -konjugoituja polymeerejä, jolloin yksittäiset kuidut johtavat jonkin verran sähköä. Myös ionijohtuvuutta on tutkittu ja parannettu.
5. Nanoselluloosaa on kokeiltu lääketieteen sovelluksissa esim. fluoresoivina indikaattoreina.⁵ Lisäksi on tutkittu voitaisiinko nanoselluloosan huokoista rakennetta käyttää eräänlaisena pohjana, jolle uutta kudosta tai luuta voisi kasvaa. Tämän kaltainen aine voitaisiin luokitella eräänlaiseksi nanokomposiitiksi. Myös hydrogeelejä on valmistettu esim. lääkkeiden kuljetukseen kehon sisälle.
6. Nanoselluloosaa on myös kokeiltu hyödyntää elektroniikassa.⁵ Lähivuosina on kehitetty paperista elektronisia sovelluksia, kuten paristoja ja ”älytarroja”. Näissä tapauksissa komponenteista pyritään tekemään mahdollisimman pieniä ja nanoselluloosa voi edesauttaa tätä.
7. Keraamien valmistuksessa voidaan käyttää nanoselluloosaa muodostamaan nanohuokosia lopulliseen tuotteeseen.⁵ Jos valmistuksessa nanoselluloosaa sekoitetaan materiaaliin, nanoselluloosa palaa pois kuumennuksessa jättäen tuotteeseen pieniä huokosia. Tämä tosin tarkoittaa että materiaali voidaan luokitella nanokomposiitiksi vain ennen kuumennusta, eikä varsinainen lopputuote siis ole nanomateriaalia.

1.6. NANOSSELLULOOSAN ANALYSOINTI JA TARKASTELU

Nanoselluloosan ja sen komposiittien tarkasteluun voidaan käyttää useita eri menetelmiä.

- Pyyhkäisyelektronimikroskopiaa (SEM) voidaan käyttää nanoselluloosan yleisen morfologian, kuten muodon, koon, kokojakauman, homogeenisuuden, tyhjien paikkojen ja kerrostuneisuuden sekä täyteaineen dispersion, kasautumien ja mahdollisen suuntautumisen tutkimiseen.^{2,5,7}
- Transmissioelektronimikroskopiaa (TEM) voidaan käyttää yleiseen rakenteen tarkasteluun, kuten koon ja muodon tutkimiseen.^{2,5}
- Atomivoimamikroskopiaa (AFM) voidaan käyttää nanoselluloosan koon määrittämiseen.^{2,5}
- Monikulma-laservalon sirontaa (MALLS) voidaan myös hyödyntää suurien partikkelimäärien ja niiden koon sekä pituus-levyys suhteen tarkasteluun.⁵
- Myös valon hajontaa ja pintapuolista silmämääräistä tarkastelua voidaan käyttää, esim. ilmakuplien etsintään komposiittifilmistä.^{5,37}

2. KOMPOSIITIT

2.1. YLEISTÄ KOMPOSIITEISTA

Komposiitilla tarkoitetaan tietynlaista materiaalia, joka koostuu useammasta kuin yhdestä komponentista, siten että komponenteilla on toisistaan eroavia ominaisuuksia. Yhdistelemällä useampaa ainetta, voidaan yrittää saada eri komponenttien haluttuja ominaisuuksia lopputuotteeseen. Komposiitteja esiintyy nykyään teollisessa käytössä, kuten muovikomposiitteja jotka sisältävät lasikuituja, hiilikuituja ja joitain luonnonkuituja.²⁶ Komposiittien makroskaalan ominaisuudet riippuvat tekijöistä, kuten koostumuksesta, komponenttien ominaisuuksista sekä täyteaineen dispersiosta, geometriasta ja vuorovaikutuksesta matriisin kanssa.²⁷ Nanokokoisten täyteaineiden uskotaan tuovan uusia ominaisuuksia komposiitteihin, verrattuna makroskaalan täyteaineisiin.^{5,8} Usein nanokoon täyteaineet ovat epäorgaanisia ja siitä syystä niillä on ongelmia esim. muokattavuuden sekä bioyhteensopivuuden kanssa, koska epäorgaaniset täyteaineet ovat harvemmin biohajoavia.²⁸ Lisäksi komposiittimateriaaleja on vaikea kierrättää useiden eri komponenttien vuoksi.²⁴ Näistä syistä on ollut kasvavaa kiinnostusta käyttää nanoselluloosaa komposiiteissa täyteaineena, jonka luonnollinen rakenne on valmiiksi nanokoossa ja se on täysin biohajoava materiaali.

Nanoselluloosalla voidaan parantaa matriisien mekaanisia ominaisuuksia.^{1,2,5,9,26,29,30} Hyvin sekoitettuna selluloosan nanoviikset muodostavat koko matriisin läpi ulottuvan verkoston, jossa nanoviikset menevät hiukan limittäin ja pitävät rakenteen kasassa vetysidoksilla. Tällöin voidaan saavuttaa parannuksia matriisin vetolujuudessa, Youngin modulissa, pinta- ja optisissa ominaisuuksissa, termostabiilisuudessa aina selluloosan hajoamislämpötilaan saakka, sekä estää matriisin hajoaminen mikrotasolla. Lisäksi voidaan pienentää komposiitin tiheyttä, sekä hillitä kaasujen ja hiilivetyjen läpäisevyyttä komposiitin läpi. Lisäksi nanoselluloosa voi entisestään parantaa biohajoavien komponenttien hajoamisnopeutta kun mietitään ympäristöystävällisempiä komposiitteja.¹

Komposiitin ominaisuuksien parantamiseen tarvitaan suhteellisen vähän nanoviiksiä, ja huomattavia tuloksia onkin saavutettu käyttämällä vain muutamaa painoprosenttia komposiitin kokonaispainosta. Nanoselluloosaa on kokeiltu myös korvaamaan joitain aikaisemmin käytössä olleita täyteaineita, kuten lasikuitua. Normaalit kasv kuidut sisältävät kohtuullisen paljon amorfista selluloosaa, joka on alttiimpi muutoksille veden imeytyessä. Nanoviiksillä ei pitäisi olla yhtään amorfisia alueita ja tästä syystä veden vaikuttaessa nanoviikset muuttavat rakennettaan huomattavasti vähemmän kuin normaalit kasv kuidut.

Nanoselluloosaa on jo käytetty valmistamaan komposiitteja vesiliukoisten polymeerien, kestomuovien, erilaisten lateksien ja kumiin kanssa. Kuitenkin parhaita tuloksia on saatu käytettäessä vesiliukoisia polymeerejä kuten polyvinyylialkoholia, polyoksi-

etyleenä, plastisoitua tärkkelystä ja käytettäessä polymeerien vesidispersioita, esim. luonnollista kumilateksia ja synteettisiä ko-polymeerejä.²⁹ Tämä johtuu nanoselluloosan hydrofiilisestä luonteesta, jonka seurauksena viiksien dispersio on parhaimmillaan vesiliuoksissa.^{7,31} Nanoviiksien pintaa voidaan muokata oksastamalla siihen haluttuja ryhmiä tai käyttämällä erilaisia pinta-aktiivisia aineita, jolloin nanoviiksien dispersio orgaanisissa liuottimissa paranee. Toisaalta vesiliuosten käyttö vähentää orgaanisten liuottimien käyttöä, joka suuremmassa teollisessa mittakaavassa parantaa menetelmien ympäristöystävällisyyttä.

Komposiitteja valmistettaessa pitää varmistaa että nanoviikset ovat hyvin sekoittuneet ympäri matriisia.^{2,5,10,32} Sekoittumista haittaa selluloosan hydrofiilisyys ja näin ollen yhteensopivuus ei-polaaristen matriisien kanssa on heikko. Sekoittumista voidaan parantaa erinäisillä pinta-aineilla ja selluloosan pinnan modifioinnilla. Sivuketjuina voidaan käyttää esim. hydrofobisia sivuketjuja. Selluloosan hydrofiilisyys myös voi mahdollistaa veden kerääntymisen komposiittiin, vaikka matriisi olisi kokonaisuudessaan hydrofobinen.⁵

2.2. SELLULOOSAN PINNAN MUOKKAAMINEN

Selluloosan pinta on luonnostaan hydrofiilinen ja sillä on omat vaikutuksensa matriisien valintaan. Näin ollen useiden yleisten hydrofobisten muovien käyttö on rajoitettua muokkaamattoman nanoselluloosan kanssa. Lisäksi veden imeytyminen selluloosaan on haitallista useille eri sovelluksille, joten on pyritty muokkaamaan selluloosaa hydrofobisemmaksi. Toisaalta myös joissain tapauksissa on pyritty muokkaamaan selluloosaa myös hydrofiilisemmäksi, jolloin voidaan entisestään parantaa yhteensopivuutta tiettyihin matriisityyppeihin. Yleisesti täyteaineen kostuvuus on tärkeää, jotta voisi muodostua hyvä kiinnittyminen matriisiin ja täyteaineen välille.⁵

Yksi tapa muokata selluloosapintaa hydrofiilisemmäksi, on muodostaa sen pinnalle ionisia ryhmiä, kuten karboksyylihappo- tai sulfaattiryhmiä.⁵ Sulfaattiryhmiä muodostuu selluloosan pinnalle happohydrolyysin yhteydessä, jos käytettynä happona on rikkihappo. Karboksyylihapporyhmiä voidaan lisätä pinnalle käyttäen esim. 2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini-1-oksyyliiradikaalia (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical, TEMPO).⁵ Karboksyylihappomuokatut pinnat ovat huomattavan negatiivisesti varautuneita matalassa pH:ssa, ja tällöin on mahdollista muodostaa polyelektrolyyttikerroksia nanoviiksien ympärille.⁵ Happiplasmakäsittelyä, sekä maleiini- ja sukkiiniini-anhydridin oksastusta on käytetty parantamaan nanoselluloosan vuorovaikutusta polyolefiinien kanssa.⁵ Tosin näissä viimeksi mainituissa kyse on selluloosapinnan sijaan enemmänkin matriisin pinnan muokkaamisesta hydrofiilisemmäksi.

Selluloosan pinnan muuttamista hydrofobisemmaksi voidaan tehdä esteröinnillä, asetyloinnilla ja silanoinnilla.^{5,21} Selluloosan pinnan muokkauksen reaktiot pääsääntöisesti käyttävät vapaita hydroksyyliiryhmiä, joita selluloosalla on runsaasti. Silaaniin pohjautuvat reagenssit vaativat reaktioon vettä, jotta SiOR-ryhmät

hydrolysoituvat osittain korkeammassa lämpötilassa ja pystyvät reagoimaan selluloosan kanssa.⁵ Näin selluloosaan voidaan liittää monia erilaisia ryhmiä. Oksastettuja sivuketjuja on joissain tapauksissa käytetty suoraan polymeroinneissa.⁵

On kuitenkin huomioitavaa, että pinnan muokkaus muuttaa nanoselluloosaa jonkin verran ja sen myötä sopivuus haluttuun sovellukseen voi laskea tietyn pisteen jälkeen.^{5,29} Onkin esitetty että johdannaisten määrällä on tietty optimitaso, jolloin niistä saadaan kohtuullisen suuri hyöty ennen kuin haittavaikutukset tulevat merkittäviksi.⁵ Johdannaisten käytöllä on myös todettu olevan heikentävä vaikutus nanoviiksien kykyyn vahvistaa matriisia.^{7,29,33} Tämä todennäköisesti johtuu siitä että kiinnitetty sivuketjut haittaavat selluloosan kykyä muodostaa vetysidoksia ympäristönsä kanssa. Käytettyjä aineita ovat mm. alkenyyilisukkinyliyanhydridi, isosyanaatit, maleoitu polypropeeni (polypropeenia jonka pinnalle on oksastettu maleiininhydridiä), poly(ϵ -kapolaktoni), palmitoyylikloridi ja klorosilaani.^{21,27,29,34}

Myös pinta-aktiivisia aineita on käytetty parantamaan nanoviiksien sopivuutta hydrofobisiin matriiseihin.⁵ Tällä tarkoitetaan molekyyliä, joilla toinen pää on hydrofobinen ja toinen hydrofiilinen. Käytettäessä molekyylit asettuvat siten, että hydrofiilinen pää on kohti selluloosaa ja hydrofobinen jää ulospäin parantaen interaktioita hydrofobisen ympäristön kanssa. Vesiliukoisia pinta-aineita on kohtuullisen helppo lisätä selluloosaan, mutta haittapuolena ne voivat huuhtoutua pois veden mukana jos valmis tuote joutuu kosketuksiin veden kanssa. Yleinen haittapuoli pinta-aktiivisten aineiden käytössä on selluloosan huomattavan suuri pinta-ala massaa kohden, jonka vuoksi pinta-aktiivisten aineiden kulutus on suurta.⁷ Myös polyelektrolyyttejä sekä eri varauksista koostuvia polyelektrolyyttimonikerroksia on kokeiltu.⁵

2.3. KOMPOSIITTIEIN VALMISTUS

90-luvun aikana on alettu tutkimaan mahdollisuuksia valmistaa mekaanisesti vahvoja komposiitteja, joissa toisena komponenttina on ollut korkean pituus-leveys suhteen omaavia nanopartikkeleja.¹⁶ On arvioitu että nanokuitujen pituus-leveys suhde tulisi olla vähintään 50, jotta täyteaine olisi hyvin tehokas.⁵ Komposiitteja valmistettaessa on huolehdittava että kyseinen valmistustapa sopii käytetylle täyteaineelle, eikä täyteaine vahingoitu missään menetelmän vaiheessa.⁵ Käytettyjä täyteaineita ovat olleet esim. savi, silika, hiilinanoputket ja nanoselluloosa.¹⁶ Yleisiä komposiittien valmistustapoja on neljää eri tyyppiä: seostamista, sekoittamista, imeyttämistä sekä suihkuttamista.⁵ Ensimmäinen vaihe kaikissa tapauksissa on sekoittaa täyteaine ja matriisi hyvin keskenään.⁷

Liutinvalu on yleisin tapa valmistaa komposiitteja.¹¹ Tässä menetelmässä lähtöaineet liuotetaan johonkin liuottimeen, jonka jälkeen ne sekoitetaan keskenään. Tätä seuraa kyseisen seoksen valaminen muottiin, josta liuotin haihdutetaan pois ja tuote kuivataan.^{11,25} Liuotinvalua voi seurata jälkikäsitteilyä, kuten tyydyttymättömän

matriisiin ristosilloittamista.⁷ Muita yleisesti käytettyjä tapoja ovat 1) lähtöaineiden sekoittaminen, liuottimen poisto kylmäkuivauksella ja tuotteen kuumapuristus, sekä 2) kuten kohta 1, mutta ennen kuumapuristusta materiaali ekstruudataan.⁷ Ekstruudauksella tarkoitetaan kuivan matriisin ja täyteaineen sekoittamista, tiivistämistä paineessa, kuumentamista ja työntämistä pienen suuttimen läpi korkealla paineella.⁵

Nanokokoisia komponentteja sisältävät komposiitit eivät ole osoittaneet kovinkaan optimaalista suorituskykyä verrattuna teoreettisiin arvioihin.⁵ Tämä johtuu nanokomponenttien taipumuksesta kasautua lopullisessa tuotteessa, vaikka täyteaineen tulisi levittäytyä matriisiin tasaisesti jotta päästäisiin mahdollisimman lähelle teoreettisia arvoja. Ns. perkolaatioteoria (percolation theory) ennustaa nanokomposiittien ominaisuuksissa maksimiparannuksen juuri silloin kun täyteaine muodostaa jatkuvan rakenteen koko komposiitin läpi.^{5,7} Tämän jälkeen nanotäyteaineen lisääminen ei paranna enää materiaalin ominaisuuksia, vaan mahdollisesti jopa huonontaa matriisin ominaisuuksia. Teoria on todettu käytännössä tutkimuksessa, jossa polyvinyylialkoholilla havaittiin noin 2,5-kertainen kasvu lujuudessa kun tätekuitujen osuus oli 5 %.⁵ Myöhempi kuitujen lisääminen matriisiin ei enää tuonut lisäparannuksia lujuuteen. Näin ollen täyteaineen sekoittaminen hyvin matriisiin on oleellista lujan komposiitin luomisessa. Täyteaineen dispersiota voidaan parantaa käyttämällä matriisina veteen liukenevaa polymeeriä tai lateksia, eli polymeeripartikkeleista veteen tehtyä suspensiota.⁷

Hyvin yleinen tapa nanoselluloosan käyttöön komposiiteissa on nanoselluloosan sekoittaminen veteen vesiliukoisen matriisin kanssa tai ekstruudaamalla muovimatriisin kanssa.^{5,11,25} Viime aikoina on todettu olevan mahdollista valmistaa muokkaamattomista selluloosan nanoviiksistä suspensioita joihinkin orgaanisiin liuottimiin, kuten dimetyyliformamidiin, dimetyylisulfoksidiin ja N-metyylipyrrolidiniin.^{7,16,25} Sekoittaminen orgaanisiin liuottimiin edellyttää nanoviiksien kylmäkuivausta ja seoksen ultraäänikäsittelyä, jotta nanoviikset leviäisivät tasaisesti.¹⁶ Voidaan myös käyttää joitain pintamuokkausmenetelmiä tai pinta-aktiivisia aineita parantamaan nanoviiksien sopivuutta orgaanisiin liuottimiin.

Kokeiltuja matriiseja nanoviiksistä sisältävien komposiittien valmistuksessa ovat esim. polyetylenioksidi, polyvinyylikloridi, poly(beta-hydroksioktanoaatti), tärkkelys, polypropyleeni, polykaprolaktoni, etyleenioksidi/epiklorohydriini-ko-polymeeri, polystyreeni, polybutadieeni, polyvinyylialkoholi, poly(butyylimetakrylaatti) ja erilaiset polyuretaanit.¹⁶ Ekstruudausmenetelmää on pyritty parantamaan käyttämällä pientä määrää pinta-aktiivista ainetta parantamaan nanoviiksien sekoittumista tosin vaihtelevalla menestyksellä.⁵ Ekstruudauksen haittapuolena on selluloosan mahdollinen heikkeneminen.⁵ Syyksi heikkenemiseen epäillään lämpöhajoamista tai selluloosakuitujen pilkkoutumista menetelmän aikana.⁵

Nanoselluloosaa sisältävien komposiittien mekaaniset ominaisuudet riippuvat kolmesta asiasta: 1) nanoviiksien lähtöaineesta ja valmistustavasta riippuvasta pituus-levyys suhteesta (L/d), 2) prosessointitavasta, ja 3) käytetystä matriisista.⁷ Mitä suurempi

pituus-leveys suhde on, sitä paremmin käytetyt nanoviikset kykenevät vahvistamaan matriisia.⁷ Prosessointitavasta on tutkimuksissa arvioitu, tosin hieman kiistellysti, että järjestys eniten vaikuttavasta vähiten merkittävään on ekstruusio < kuumapuristus < haihdutus.⁷ Epäiltyjä syitä ovat viiksi-viiksi vuorovaikutukset, täyteaineen levittäytyminen sekä matriisiin ja täyteaineen kerrostuminen prosessoinnissa. Matriisin valinta on tärkeä, sillä yleensä komposiiteissa pyritään suosimaan matriisi-täyte vuorovaikutusta, mutta nanoviiksien tapauksessa on huomattu täyte-täyte vuorovaikutusten antavan parempia tuloksia. Jos nanoviikset muodostavat mieluummin vetysidoksia matriisin kanssa kuin keskenään, ei komposiittiin muodostu rakennetta tukevaa nanoviiksiverkostoa ja lopullisen tuotteen mekaaniset ominaisuudet voivat jäädä keskinkertaisiksi.

2.4. MUOVIKOMPOSIITIT

Muovikomposiiteilla tässä yhteydessä tarkoitetaan komposiitteja, joissa toinen komponentti on nanoselluloosa ja toinen on jonkinlainen kesto- tai kertamuovi. Valtaosa muovikomposiiteista valmistetaan liuosvalulla, jota joissain tapauksissa seuraa myöhempiä työvaiheita. Lisäksi ekstruudausta, kuumapuristusta ja erilaisia polymerointeja käytetään.

2.4.1. LIUOSVALU

Liuosvalulla nanoselluloosasta on valmistettu komposiitteja seuraavien kestumuovien kanssa: styreenilateksin, styreeni-butyyliaakrylaattiseoksen, selluloosan-asetaattibutyraatin, poly(vinyylialkoholi-ko-vinyyliaasetatin), polykaprolaktonin, polyuretaanien, akryylilateksien, etyylivinyylialkoholin kopolymeerien, polyvinyylialkoholin, polyvinyylidikloridin, polyhydroksyylialkanoaatin, polyoksieteenin, LiClO₄-käsitellyn eteenioksidiepiklorohydrin, ataktisen polypropeenin, tyydyttymättömän polyeetterin, poly(styreeni-ko-heksyyliakrylaatin), polyvinyyliaasetatin, polybutyylimetakrylaatin, poly(metyylivinyylieetteri-ko-maleiinihapon), polyeteenin, poly(hydroksibutyraatin).^{2,3,5,10,11,20,26-29,31,32,35}

Varsinaiset työmenetelmät ovat pääsääntöisesti seoksen valmistaminen komponenteista, sekoitus, siirto muotteihin ja liuottimen haihdutus. Useita muunnelmia magneettikentästä korkeaan paineeseen on käytetty.⁵ Yleisin liuotin on vesi, mutta myös joitain orgaanisia liuottimia on käytetty. Normaali nanoselluloosan määrä komposiiteissa on 0,5 – 5 p-%. Liuosvalussa teflonmuotit ovat hyvin suosittuja.

Eräissä tutkimuksissa pyrittiin vahvistamaan muotonsa muistavia polyuretaani-polymeerejä nanoviiksillä.³² Tulokseksi saatiin parannettua jäykkyyttä polyuretaanille, mutta komposiitin alkuperäisen muodon palautumiseen rasituksen jälkeen vaikuttaa enemmän matriisi kuin täyteaine.³² Liuottimena käytettiin DMF:ää, johon nanoviikset sekoitettiin ultraäänikäsittelyllä.³² Myös selluloosan suspensioiminen DMF:ään ennen

sekoitusta polyoliin ja isosyanaattiin on käytetty nanovahvistetun polyuretaanin valmistuksessa.⁵ Polykaprolaktonikomposiittien valmistuksessa nanoselluloosan pintaa muokattiin N-oktadekyyli-isosyanaatilla, jotta matriisin ja täyteaineen vuorovaikutus parantuisi.²⁰ Poly(styreeni-ko-heksyyliakrylaatti)komposiitit valmistettiin miniemulsiopolymeroinnilla, jossa polymeroinnissa oli läsnä myös nanoviikset.²⁹ Tätä seurasi liuosvalu, jotta lopputuotteeksi saataisiin komposiittifilmejä.²⁹

Ataktisten polypropeenikomposiittien yhteydessä testattiin eroja seuraavien kolmen välillä: kasautuneet nanoviikset toluenissa, maleoidulla polypropeenilla pintamuokatut nanoviikset sekä nanoviikset, joiden kanssa käytettiin polyoksietyleeni-9-fenyylieetterin fosforoitua esteriä pinta-aktiivisena aineena.²⁷ Kun liuottimena käytettiin kuumaa toluenia ennen liuosvalua, edellä mainituista muokkaamattomat ja pintamuokatut nanoviikset eivät levinneet matriisiin kunnolla, ja parhaaksi todettiin pinta-aktiivista ainetta sisältävät nanoviikset.²⁷

Polyvinyylisetaatista ja polybutyylimetakrylaatista on kokeiltu valmistaa liuosvalulla komposiitteja, joiden tarkoituksena on reagoida ympäristön muuttuvien olosuhteiden mukaan.³¹ Komposiitilla on normaalisti jäykkä rakenne, mutta veden lisäys vaikuttaa selluloosan muodostamiin vetysidoksiin heikentäen niitä. Tällöin komposiitin yksittäiset osat pääsevät liikkumaan ja materiaalin jäykkyys alenee. Veden poistolla voidaan jälleen kääntää muutos toiseen suuntaan ja materiaalista tulee jälleen jäykkä.

Seuraavia kertamuoveja on käytetty liuosvalussa: ristosilloitettuja tyydyttymättömiä polyeettereitä, epoksihartseja, fenoli-formaldehydihartsia, melamiiniformaldehydihartsia ja akrylihartseja.^{3,16,23,27} Ristosilloitettuja tyydyttymättömiä polyeettereitä on valmistettu sekoittamalla matriisi, nanoviikset ja fotoinitiaattori, jota seurasi liuosvalu ja ristosilloittaminen UV-valolla.²³

Yleisesti liuosvalujen lopputuotteissa oli havaittavissa paremmat mekaaniset ominaisuudet kuin puhtailla matriiseilla. Nanoviiksistä ja polyvinyylialkoholista valmistetuissa komposiiteissa saatiin aikaiseksi suurempi vetolujuus ja parempi termostabiilisuus.¹⁰ Polyuretaanikomposiiteissa oli jo 0,4 p-% nanoviiksimmäällä havaittavissa suuria parannuksia vetolujuudessa, Youngin modulissa sekä murto-
lujuudessa.³⁵ Epoksihartseilla havaittiin huomattavaa mekaanista parannusta, joka erottui selvästi lasisiirtymäpisteen yläpuolella.¹⁶

2.4.2. KUUMAPURISTUS

Kuumapuristuksella on valmistettu komposiitteja nanoselluloosan kanssa mm. seuraavista polymeereistä: polyuretaanit, polyeteenin, polypropeenin, polykaprolaktonin ja styreenilateksin kopolymeerejä.^{2,3,36,37} Polyuretaanifilmeissä ja polykaprolaktonissa käytettiin mikrofibrilloitua selluloosaa nanoviiksien sijaan.³ Isotaktisesta polypropeenista valmistettiin komposiitteja sekoittamalla polypropeeni ja nanoviikset 110 °C tolueniin, tätä seurasi liuottimen haihdutus ja kuumapuristus.³⁶ Liuosvalulla

valmistettujen ataktisten polypropeenien tavoin tutkimuksessa kokeiltiin kolmea erilaisia nanoviiksiä, jotka olivat kasautuneita nanoviiksiä, kasautuneita polypropeenilla oksastettuja nanoviiksiä, sekä polyoksietyleni-9-fenyylieetterin fosforoitua esterinä pintana sisältäneet nanoviikset.³⁶ Pinta-aktiivista ainetta sisältäneet nanoviikset todettiin antavan parhaan tuloksen, tosin kaikilla havaittiin jonkin verran parannusta mekaanisiin ominaisuuksiin.³⁶ Polypropeenista on myös kokeiltu valmistaa komposiitteja puristamalla 200 °C lämmöllä nanoviiksiä kahden polypropeenikiekon väliin.³⁷

2.4.3. EKSTRUUDAUS

Ekstruudauksella nanoselluloosakomposiitteja on valmistettu mm. seuraavien polymeerien kanssa: eritiheyksiset polyeteenit ja styreenilateksin kopolymeerien.^{2,25,38} LDPE-komposiittien kanssa nanoviiksiä pintamuokattiin esteröimällä erikokoisia orgaanisia happoklorideja sen pinnalle.²⁵ Kun happokloridien ketjut olivat kyllin pitkiä, havaittiin parannusta materiaalin venyvyyteen ennen murtumista.²⁵ LDPE- ja styreenilateksikomposiiteissa ekstruudausta seurasi kuumapuristus.^{2,25} Polyeteeni-komposiiteissa hienonnetun nanopulverin pinnalle oksastettiin metyylietakrylaattia ennen ekstruudausta.³⁸

2.4.4. MUITA VALMISTUSTAPOJA

Muita tapoja nanoselluloosakomposiittien valmistukseen on myös käytetty. Silika-komposiitteja on valmistettu siten että nanoselluloosa liuotettiin dimetyyliasetamidin litiumkloridia sisältävään liuokseen, jonka jälkeen se spinnauspäällystettiin piikiekolle.³⁹ On myös valmistettu polyuretaanivaahdosta ja nanoviiksistä komposiitteja sekoittamalla aineet keskenään ennen uretaanin polymerointia.⁴⁰ Tällöin matriisin mekaaniset ominaisuudet paranivat, kuten myös matriisin termostabiilisuus.⁴⁰

2.5. BOKOMPOSIITIT

Koska nanoselluloosa on melkein poikkeuksetta biolähtöistä, kaikki nanoselluloosaa sisältävät komposiitit ovat tietyllä tapaa biokomposiitteja. Biokomposiiteilla tarkoitetaan tässä yhteydessä komposiitteja, joiden toinen komponentti on nanoselluloosa ja toinen on myös biopohjainen materiaali. Biokomposiittien valmistukseen voidaan käyttää hyvin pitkälle samoja menetelmiä kuin nanoselluloosan muovikomposiitteihin ja liuosvalu on hyvin yleinen.

Nanoselluloosasta on liuosvalulla valmistettu komposiitteja muun muassa seuraavien materiaalien kanssa: tärkkelys, luonnonkumilateksi, silkkifibroini (luonnonsilkin toinen pääproteiini), ksylaani (soluseinissä esiintyvä hemiselluloosa), makroskaalan selluloosa, kitosaani, selluloosa-asetatibutyraatti, poly(hydroksialkanoaatti), poly(laktaattihappo).

Odotettavasti näissä tutkimuksissa saavutettiin kohtuullisista jopa huomattaviin parannuksiin materiaalin mekaanisissa ominaisuuksissa. Ksylaanikomposiiteissa vertailtiin suolahapolla ja rikkihapolla hydrolysoituja nanoviiksiä, ja rikkihapolla valmistetut todettiin paremmiksi.⁴¹ Joissain tutkimuksissa mitattiin myös saatujen komposiittifilmien termostabiilisuutta, jota nanoselluloosan todettiin parantaneen.⁴² On myös kokeiltu valmistaa fenolista ja nanoselluloosasta komposiitteja, siten että nanoselluloosaa on esikäsitelty entsyymaattisella TEMPO-hapetuksella (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical, TEMPO).⁴⁸ Hapettamisen jälkeen komponentit sekoitettiin, jota seurasi fenolin polymerointireaktio.

Biopohjaisia nanoselluloosakomposiitteja on myös yritetty valmistaa kuuma-puristuksella ja ekstruusiolla, ja joissain tapauksissa myös useampaa eri menetelmää saman lopputuotteen valmistukseen.^{2,12,20,24,33}

2.6. SÄHKÖÄ JOHTAVAT KOMPOSIITIT

Sähkönjohtavat polymeerit kärsivät kohtuullisen paljon kaikista virheistä niiden rakenteessa.⁴⁹ Tämä johtuu siitä että sähkönjohtavuus useimmiten syntyy konjugoiduista π -rakenteesta ja näin ollen virhe ketjussa heikentää sähkönjohtavuutta huomattavan paljon. Koska virheiden määrä on suoraan verrannollinen polymeeriketjujen pituuteen, yleensä suositaan lyhyempiä ketjuja sähkönjohtavien materiaalien valmistuksessa. Tosin tämä tuo omat ongelmansa sillä lyhyemmät ketjut eivät kietoudu toisiinsa ja näin ollen niiden mekaaniset ominaisuudet ovat useimmiten heikompia kuin normaalien polymeerien. On pyrittykin valmistamaan vahvistettuja komposiittirakenteita, jotka yhdistäisivät sähkönjohtavuuden mekaanisesti vahvaan materiaaliin.

- Mikrofibriiloitua selluloosaa on käytetty sähkönjohtavien komposiittien valmistukseen.^{3,50} Yhdessä tapauksessa MFC:tä päällystettiin polypyrrolilla, siten että polymerointi suoritettiin MFC:n läsnä ollessa.⁵⁰
- Nanoviiksiä on käytetty komposiittien valmistukseen liuosvalulla polyoksiteenin sekä etyleenioksidi-epiklorohydrini-ko-polymeerien kanssa.^{30,51} Jälkimmäisen tapauksessa myös suoritettiin kuumapuristus filmille. Lisäksi liuosvalua on käytetty polyaniliini- sekä poly(p-fenyleenieynyleeni)komposiitteihin, joissa vahvistavana täytteenä ovat olleet sulfonoidut nanoviikset.⁴⁹ Liuosvalu tehtiin muodostamalla nanoviiksistä seos muurahaishappoon, jonne polymeeri lisättiin ennen valua. Kaikissa tapauksissa saavutettiin mekaanista parannusta lopullisille komposiittifilmeille.

3. KOKEELLINEN OSUUS

3.1. TUTKIMUKSEN TAVOITE

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää aikaisempaan kirjallisuuteen pohjautuen sopivat synteesiolosuhteet selluloosan nanoviiksien valmistamiseksi rikkihappohydrolyysillä. Tuotteiden laatua oli määrä tutkia käyttäen apuna infrapunaspektroskopiaa, pyyhkäisyelektroni- (SEM) sekä pyyhkäisyläpäisyelektronimikroskopiaa (STEM). Saatuja tuotteita kokeiltiin käyttä polyeteenikomposiitin valmistukseen.

3.2. REAGENSIT JA LAITTEET

Työssä käytetyt reagenssit ovat esitettynä taulukossa 2 ja käytetyt laitteet taulukossa 3. Reagenssit käytettiin valmistajalta saadussa muodossa ilman erillisiä puhdistuksia.

Taulukko 2. Reagenssit.

Kemikaali	Laatu	Valmistaja
Mikrokit. selluloosa Avicel PH-102	Partikkelikoko 100 µm	FMC Corporation
Rikkihappo	95 - 97 %	Merck
Kytentäaine Polybond 3009	Maleiininhydriidiä 1 p-%	Chemtura

Taulukko 3. Laitteet.

Laite	Valmistaja ja malli
Ultraäänipesuri	FinnSonic m03
Kylmäkuivain	Heto Powerdry LL 1500
Elektronimikroskooppi	Hitachi S-4800

3.3. HAPPOHYDROLYYSIT

Selluloosan happohydrolyyseyä tehtiin yhteensä 15 kappaletta. Selluloosan nanoviiksien valmistus aloitettiin mikrokiteisestä selluloosasta, jossa selluloosakuiduista pitäisi olla jäljellä vain järjestäytyneitä kiteisiä alueita. Reaktioissa käytettiin rikkihappoa, jonka avulla nanoviiksien pinta saa negatiivisen varauksen ja nanoviikset hylkivät toisiaan. Muunnellut olosuhteet olivat lähtöaineen määrä, reaktion lämpötila ja aika sekä mikrokiteistä selluloosaa poistava esisentrifugointi.

Happohydrolyyseyssä käytetyn työohjeen perusrunko on seuraavanlainen: Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin reaktioastiana käytettyyn dekkaan joko 2,5 tai 5 grammaa. Lisättiin mittalasilalla 25 ml ionivaihdettua vettä, magneettisauva ja dekka siirrettiin jäävesihauteeseen. Tämän jälkeen dekkaan lisättiin tipoitain 95 – 97 % rikkihappoa

mittalasisista varoen ettei liuos kuumentunut liikaa. Jää-vesihaude vaihdettiin tavalliseen vesihauteeseen ja aloitettiin lämmitys. Reaktiossa käytettiin noin 500 rpm sekoitusta, 130, 195 tai 260 min reaktioaikaa ja 44 °C, 55 °C tai 60 °C lämpötilaa. Reaktio lopetettiin poistamalla lämmitys ja lisäämällä dekkaan jäämurskaa, kunnes sulaneen liuoksen tilavuus vastasi noin kaksinkertaisesti alkuperäisen rikkihappoliuoksen tilavuutta eli noin 100 ml.

Reaktiosta saatu liuos siirrettiin sentrifugointia varten koeputkiin ja joissain synteeseissä niille suoritettiin esisentrifugointi. Tämän jälkeen rikkihapon poistamiseksi liuosta sentrifugoitettiin 5300 rpm 30 min, jonka jälkeen kirkas supernatantti vaihdettiin ionivaihdettuun veteen ja sakka suspensioitiin uudelleen spaattelilla. Sentrifugointi toistettiin kunnes liuos jäi sameaksi eli noin 4 - 5 kertaa.

Sentrifugointia seurasi dialyysi jäljelle jääneen rikkihapon poistamiseksi. Dialyysilet-kuna oli käytössä SpectralLabsin Spectra/por dialysis membrane 4 (MWCO 12-14000, flat width 25 mm). Vastaliuoksena dialyysissä oli ionivaihdettua vettä, joka vaihdettiin kahdesti päivässä. Vedenvaihtoja tehtiin noin viisi alun ja lopun välissä, jonka aikana vastaliuoksen pH asettui noin kuuteen. Tuoteliuoksen pH:ksi jäi noin 3,5.

Dialyysin jälkeen tuoteliuos siirrettiin 100 ml erlenmayeriin. Mahdollisen aggregoitumisen poistamiseksi suspensio ultraäänikäsiteltiin 10 minuutin ajan käyttäen laitteena FinnSonic m03:sta. Käsittelyn ajaksi erlenmayer pakattiin dekkaan jäämurskan sekaan. Käsittelyn aikana laitteen oman lämpömittarin lukema nousi suurimmillaan 26 °C:een. Suspensioon lisättiin noin 5 tippaa kloroformia bakteerikasvuston estämiseksi ja tuote säilöttiin jääkaappiin.

Mikrokiteinen selluloosa on valkoista ja sen myötä liuos reaktion alussa on myös valkoista. Reaktion edetessä liuos vaihtaa väriä keltaisen kautta kohti keltaisen ruskeaa. Sentrifugoinnissa liuoksessa oleva keltainen väri jää supernatanttiin ja sentrifugoinnin jälkeen tuoteliuos on valkoista. Väri ei erityisemmin muutu enää dialyysin aikana vaan jää valkoiseksi. Reaktion jälkeen suspensio oli samean maitomainen eikä olomuoto erityisemmin muutu puhdistuksen aikana. Joissain synteeseissä värit ja olomuodot poikkesivat näistä.

Synteesi 1, perussynteesi:

Tavoitteena oli testata valitun synteesiohjeen toimivuutta ns. perusolosuhteilla. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 5,0003 g ja reaktiossa olosuhteet olivat 44 °C, 130 min ja 500 rpm.

Reaktio lopetettiin käyttämällä 50 ml kylmää vettä jääpalojen sijaan. Sentrifugoinnissa käytettiin normaaleja lasisia koeputkia, jotka eivät kestäneet 5300 kierrosta minuutissa. Tämän seurauksena kymmenestä koeputkesta menetettiin neljä. Korvaavina putkina käytettiin paksuseinäisiä ja teräväpohjaisia lasisia koeputkia. Dialyysi tehtiin seitsemän

vuorokauden aikana, mutta vastaliuoksen lopullinen pH ei merkittävästi muuttunut ensimmäisten kolmen päivän jälkeen. Tämän perusteella noin kolmen päivän kestoinen dialyysi on tarpeeksi pitkä rikkihapon poistoon. Dialyysin aikana voitiin havaita kiintoaineen kertymistä letkun alapäähän, joka kertoo mikrokiteisen selluloosan läsnäolosta.

Synteesi 2, perussynteesi:

Perusolosuhteilla valmistettu hydrolyysi toistettiin pohjatason määrittämiseksi. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 5,0003 g ja reaktion olosuhteina käytettiin 44 °C, 130 min ja 500 rpm.

Reaktio lopetettiin käyttämällä 50 ml kylmää vettä. Tarkastelun perusteella kylmä tai viileä vesi ei riitä jäähdyttämään reaktioliuosta ja jäämurska olisi paljon tehokkaampi tapa jäähdytykseen reaktion lopussa. Sentrifugoinnissa kymmenestä paksuseinäisestä koeputkesta menetettiin kaksi.

Synteesi 3, perussynteesi:

Kolmas perusolosuhteilla valmistettu hydrolyysi. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 4,0000 g ja reaktion olosuhteina oli 44 °C, 130 min ja 500 rpm.

Käytetty mikrokiteisen selluloosan määrä on vain 4 grammaa, koska paksuseinäisiä koeputkia oli käytettävissä vain kahdeksan kappaletta. Pienemmän MCC:n määrän takia myös vettä ja rikkihappoa käytettiin vähemmän, molempia 20 millilitraa 25:n sijaan. Reaktio lopetettiin käyttämällä jäätä ja liuos viilentyi huomattavasti enemmän kuin kylmää vettä käytettäessä. Sentrifugoinnissa menetettiin kahdeksasta putkesta kolme kappaletta. Synteesissä 1-3 saatujen havaintojen perusteella voidaan todeta, ettei lasiset koeputken kestä 5300 rpm sentrifugointia ja paremmin kestävät putket ovat välttämättömiä. Synteesi 3 oli viimeinen synteesi, jossa käytettiin lasisia koeputkia, lopuissa synteesissä putket korvattiin suurilla g-voimia kestäville muovisilla koeputkillä.

Synteesi 4, reaktio ja puhdistus yhden päivän aikana:

Synteesit 1-3 tehtiin siten että reaktio oli yhtenä päivänä ja sentrifugointi toisena päivänä. 4. synteesin tarkoituksena oli selvittää onko sillä mitään vaikutusta tehdäanko reaktio ja sentrifugointi samana vai eri päivänä. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 4,9997 g ja olosuhteina oli 44 °C, 130 min ja 500 rpm.

Kyseessä ensimmäinen synteesi jossa oli käytössä muoviset koeputket, joilla sentrifugointi sujui ongelmitta. Päällisin puolin synteesi 4:n tuote ei eronnut millään tavalla perusreaktioista.

Synteesi 5, esisentrifugointi 1600 rpm:

Koska aikaisemmissa synteeseissä oli huomattu mikrokiteisen selluloosan läsnäolo lopullisessa tuotteessa, synteessissä MCC:tä pyrittiin poistamaan suorittamalla esisentrifugointi. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 5,0002 g ja käytetyt olosuhteet olivat 44 °C, 130 min ja 500 rpm.

Reaktion jälkeen yritettiin poistaa hydrolysoimatonta lähtöainetta tuoteluoksesta ennen rikkihapon poistamista. Tämä tapahtui 1600 rpm 3 min sentrifugoinnilla, jolloin tuoteluokseen jääneet suuremmat MCC:n kappaleet pitäisi päätyä koeputkien pohjalle ja nanoviiksien jäädä liuokseen. Koeputkiin ei muodostunut selvää sakkaa, mutta raskaampien kappaleiden oletettiin päätyneet koeputkien pohjalle. Sentrifugoinnin jälkeen putkien samea sisältö pipetoitiin toisiin koeputkiin, kuitenkin niin että putkien pohjalle jätettiin noin 0,5 cm liuosta. Tämän jälkeen rikkihapon poistamista jatkettiin normaalilla 5300 rpm sentrifugoinnilla.

Synteesi 6, esisentrifugointi 2500 rpm:

Synteesin tavoitteena oli parantaa mikrokiteisen selluloosan poistamista esisentrifugoinnilla. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 4,9998 g ja reaktion olosuhteina käytettiin 44 °C, 130 min ja 500 rpm.

Esisentrifugointiin käytettiin 2500 rpm ja 3 minuutin aikaa. Kierros-luku oli riittävän korkea sakan muodostumiseen, kuitenkin niin että liuos jäi myös sameaksi. Liuos siirrettiin tyhjiin koeputkiin ja sakka jätettiin pois. Tämän jälkeen rikkihapon poistoa jatkettiin normaalisti.

Synteesi 7, 60 °C lämpötila:

Aikaisemmista synteeseistä otetuissa STEM-kuvissa voitiin nähdä hyvin pieniä mikrokiteisen selluloosan kappaleita, jotka eivät olleet täysin hydrolysoituneet. Testattiin korkeampaa lämpötilaa hydrolyysissä, jos se auttaisi pilkkomaan viimeisetkin MCC:n kappaleet tuotteesta. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 5,0004 g ja olosuhteina oli 60 °C, 130 min ja 500 rpm.

Reaktion aikana liuoksen väri muuttui aikaisempia synteesejä nopeammin keltaiseksi ja edelleen tummemmaksi. Lopullinen väri oli tumman ruskea, joka selkeästi poikkesi muista synteeseistä. Sentrifugoinnissa vedenvaihdon jälkeen sakan sekoittaminen uudelleen oli ehkä hieman helpompaa kuin aikaisemmissa synteeseissä, joka on merkki mahdollisesta muutoksesta tuotteessa. Puhdistusten jälkeen tuotteen väri jäi aikaisemmista synteeseistä poiketen tumman ruskeaksi.

Synteesi 8, 55 °C lämpötila:

Synteesin tavoitteena nähdä saataisiinko 60 °C:ta pienemmällä lämpötilan nostolla parempia tuloksia kuin synteesissä 7. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 4,9996 g ja käytetyt olosuhteet olivat 55 °C, 130 min ja 500 rpm.

Reaktion aikana liuos muuttui jälleen perussynteesejä ruskeammaksi, tosin ei yhtä voimakkaan ruskeaksi kuin synteesissä 7. Puhdistukset eivät pystyneet poistamaan tuoteliuoksen väriä kokonaan ja liuos jäi vaalean ruskeaksi.

Synteesi 9, kaksinkertainen reaktioaika:

Koska lämpötilan nosto ei antanut haluttuja tuloksia, kokeiltiin parantaako reaktioajan pidentäminen hydrolyysin tehoa. Mikrokiteistä selluloosaa käytettiin 4,9995 g ja muut olosuhteet olivat 44 °C, 260 min ja 500 rpm.

Reaktion lopussa liuos oli väriltään ruskehtavaa, joka poikkesi perusreaktioista. Kuitenkaan liuos ei ollut yhtä tummaa kuin synteesissä 7, vaan oli enemmänkin vertailukelpoinen synteesin 8 kanssa. Rikkihapon poiston yhteydessä myös liuoksen väri heikkeni ja lopullinen väri oli vain hieman ruskehtava.

Synteesi 10, puolikas lähtöainemäärä:

Synteesillä haluttiin testata parantaisiko pienempi MCC:n konsentraatio hydrolyysin tehoa. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 2,5002 g ja reaktion olosuhteet olivat 44 °C, 130 min ja 500 rpm.

Aivan reaktion alussa oli havaittavissa lievää geeliytymistä, joka häytti sekoitusta. Sekoitusta jouduttiin nostamaan asteittain ja 500 rpm saavutettiin kuitenkin hyvin nopeasti eikä tällä näyttäisi olevan vaikutusta reaktion kulkuun. Odotetusti sentrifugoinnissa sakan sekoittaminen uudelleen oli huomattavasti helpompaa kuin aikaisemmissa synteeseissä. Lopullinen tuoteliuos oli muihin synteeseihin verrattuna laimean näköinen ja kohtuullisen väritön. Muista tuotteista poiketen liuksesta näkyi läpi ja myös lievä sininen sävy oli havaittavissa.

Synteesi 11, esisentrifugointi 3000 rpm:

Aikaisempien esisentrifugoitujen synteesituotteiden STEM-kuvissa oli yhä havaittavissa pieniä MCC:n kappaleita, joten testattiin saadaanko niiden määrää pienennettyä voimakkaammalla esisentrifugoinnilla. Mikrokiteistä selluloosaa käytettiin 4,9998 g ja olosuhteet olivat 44 °C, 130 min ja 500 rpm.

Esisentrifugointi tehtiin käyttämällä 3000 rpm ja 3 minuutin aikaa. Ulkoisesti ero synteessissä 6 käytettyyn 2500 rpm esisentrifugointiin on käytännössä mitätön. Sakan muodostumisen lisäksi myös liuos jäi yhä sameaksi.

Synteesi 12, puolitoistakertainen reaktioaika:

Synteesin tavoitteena oli tutkia voidaanko reaktioaikaa pidentää ilman että lopullinen tuote muuttuu ruskean väriseksi, kuten tapahtui synteessissä 9 jossa käytössä oli kaksinkertainen reaktioaika. Mikrokiteistä selluloosaa käytettiin 5,0000 g ja reaktion olosuhteet olivat 44 °C, 195 min ja 500 rpm.

Tuotteen puhdistamisen jälkeen tuoteliuokselle jäi vain hyvin lievä ruskeahko sävy, jonka pystyi erottamaan vertailulla perussynteeseistä saatuihin tuotteisiin.

Synteesi 13, puolitoistakertainen reaktioaika ja esisentrifugointi 3000 rpm:

Synteesin tarkoituksena oli testata eri olosuhteita samassa reaktiossa. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 5,0003 g ja muut olosuhteet olivat 44 °C, 195 min ja 500 rpm.

Suoritettiin esisentrifugointi 3000 rpm ja 3 minuutin aikaa. Pidemmästä reaktioajasta huolimatta muodostui selvä sakka ja loppuliuos jäi sameaksi. Lopullisella tuotteella ei merkittävää ulkonäöllistä eroa perusreaktioihin.

Synteesi 14, puolikas lähtöainemäärä, puolitoistakertainen reaktioaika ja esisentrifugointi 3000 rpm:

14. synteesi on kuten synteesi 13, paitsi käytössä on vain puolikas lähtöainemäärä. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 2,5005 g ja muut olosuhteet olivat 44 °C, 195 min ja 500 rpm.

Esisentrifugointi 3000 rpm 3 minuuttia. Pienemmästä ainemäärästä johtuen sakkaa ei muodostunut, mutta koeputkien pohjalle jätettiin noin 0,5 cm ja loput liuoksesta siirrettiin uusiin koeputkiin. Normaalin sentrifugoinnin välissä sakkojen sekoittaminen osoittautui hyvin helpoksi. Dialyysiä valmisteltaessa yksi käytetyistä letkuista lipesi suljettaessa ja sen seurauksena menetettiin noin 1/6 reaktion tuotteesta. Lopullinen tuoteliuos oli hyvin laimean näköinen ja hieman sinisen sävyinen. Kaikista synteeseistä saaduista tuotteista tämä oli kaikkein läpinäkyvin.

Synteesi 15, puolikas lähtöainemäärä ja esisentrifugointi 3000 rpm:

Kuten synteesi 14 mutta normaalilla reaktioajalla. Mikrokiteistä selluloosaa punnittiin 2,4997 g ja muut olosuhteet olivat 44 °C, 130 min ja 500 rpm.

Esisentrifugointi 3000 rpm 3 minuuttia, jolloin muodostui selvä sakka ja liuos jäi sameaksi. Lopullinen liuos vastasi pääpiirteiltään muita puolikkaalla ainemäärällä valmistettuja synteesejä, mutta jostain syystä tuoteliuos jäi hieman sameammaksi kuin synteessissä 10 ja 14.

3.4. SAANTOJEN MITTAUKSET

Synteesituotteiden saantoja mitattiin kylmäkuivaamalla noin ¼ synteesin lopussa saadusta liuksesta ja punnitsemalla tämä. Saadut tulokset ovat esitettynä taulukossa 4.

Perussynteeseissä 1 – 3 saannot jäivät noin 30 % tietämille, kun taas synteessissä 4 saanto oli noin 40 %. On syytä huomioida koeputkien rikkoontuminen ensimmäisissä kolmessa synteessissä, joten tällä perusteella odotettu saanto rikkihappohydrolyysistä on todennäköisemmin noin 40 % luokkaa. Esisentrifugoinnin käyttäminen pudottaa saannon noin 20 – 30 prosenttiin, riippuen siitä miten tehokasta kierrosnopeutta on käytetty. Toisin sanoen hydrolysoimattoman lähtöaineen osuus tuotteessa voi olla jopa puolet perussynteisien kokonaissaannosta.

Reaktiolämpötilan nostaminen ei vaikuta kovinkaan paljoa saantoon, vaan se säilyy noin 40 prosentissa. Reaktioajan pidentämisen vaikutuksesta on hankalampaa havaita yleistä suuntaa: 260 minuutin ajalla saanto putoaa noin 30 prosenttiin, mutta 195 minuutin ajalla saanto on melkein 50 %. Synteeseissä 13 ja 14 esisentrifugointi tuntui olevan vallitseva saantoon vaikuttanut tekijä ja niiden saannot jäivätkin noin 20 % tietämille. Synteesin 14 saanto olisi voinut olla hieman korkeampikin jos dialyysiletkun lipeämistä ei olisi tapahtunut.

Taulukko 4. Synteisien olosuhteet ja saannot.

Synteesi	m(MCC) [g]	Lämpötila [°C]	Aika [min]	Esifuugaus [rpm]	Saanto-%
1	5,0003	44	130		26,9
2	5,0003	44	130		28,8
3	4,0000	44	130		33,1
4	4,9997	44	130		42,9
5	5,0002	44	130	1600	31,4
6	4,9998	44	130	2500	21,6
7	5,0004	60	130		37,3
8	4,9996	55	130		45,9
9	4,9995	44	260		29,3
10	2,5002	44	130		27,2
11	4,9998	44	130	3000	19,5
12	5,0000	44	195		48,3
13	5,0003	44	195	3000	21,1
14	2,5005	44	195	3000	22,4
15	2,4997	44	130	3000	16,4

4. ANALYYSIT

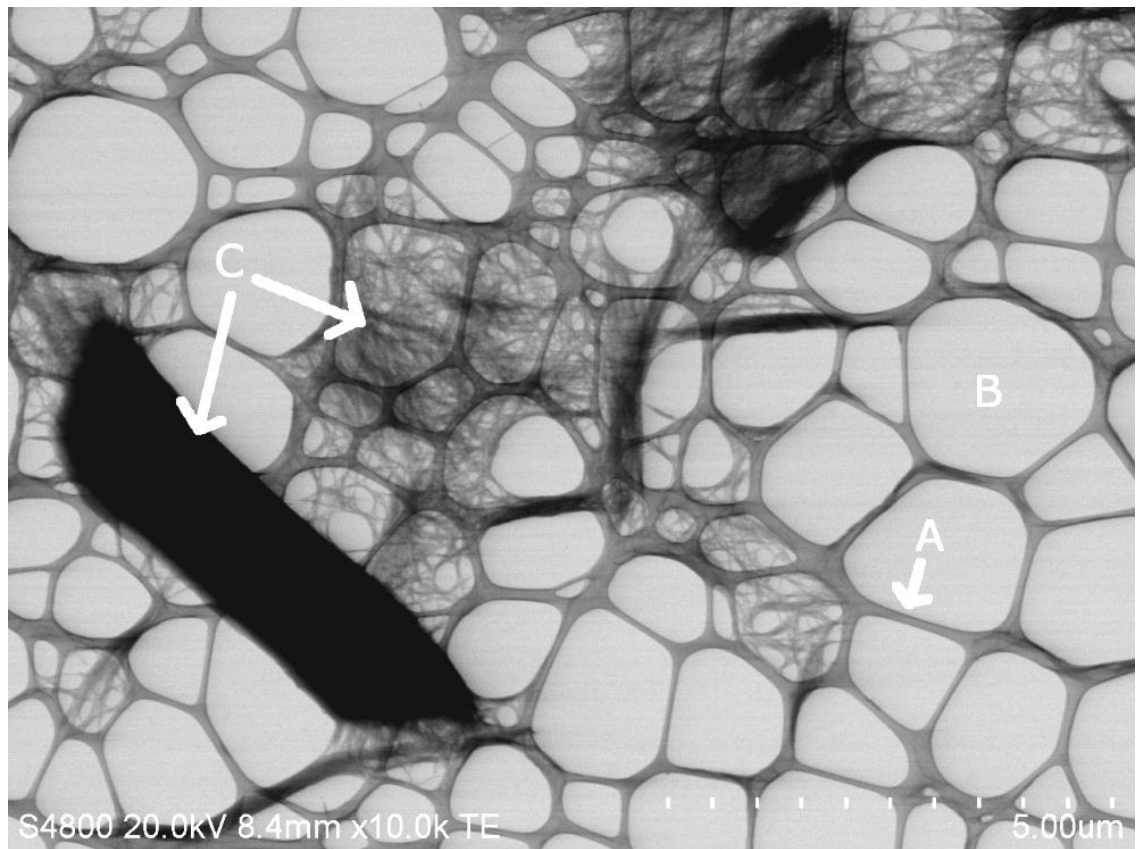
4.1. SEM- JA STEM-MITTAUKSET

Synteesituotteista tehtiin SEM- ja STEM-mittauksia, joiden avulla selvitettiin sisältävätkö tuotteet nanoviiksia sekä miten puhtaita tuotteet olivat. Kuvien ottamiseen käytettiin Hitachin S-4800 elektronimikroskooppia. Heti ensimmäisten mittausten yhteydessä huomattiin nanoviiksien olevan liian pieniä yksittäisinä, jotta SEM-mittauksilla niitä voitaisiin havaita. Tämän myötä näytteille tehtiin pääsääntöisesti STEM-mittauksia. Käytetyt asetukset SEM-kuville olivat 5 kV kiihdytysjännite ja 7 μ A virta, ja STEM-kuville 20 tai 30 kV kiihdytysjännite ja 10 μ A virta.

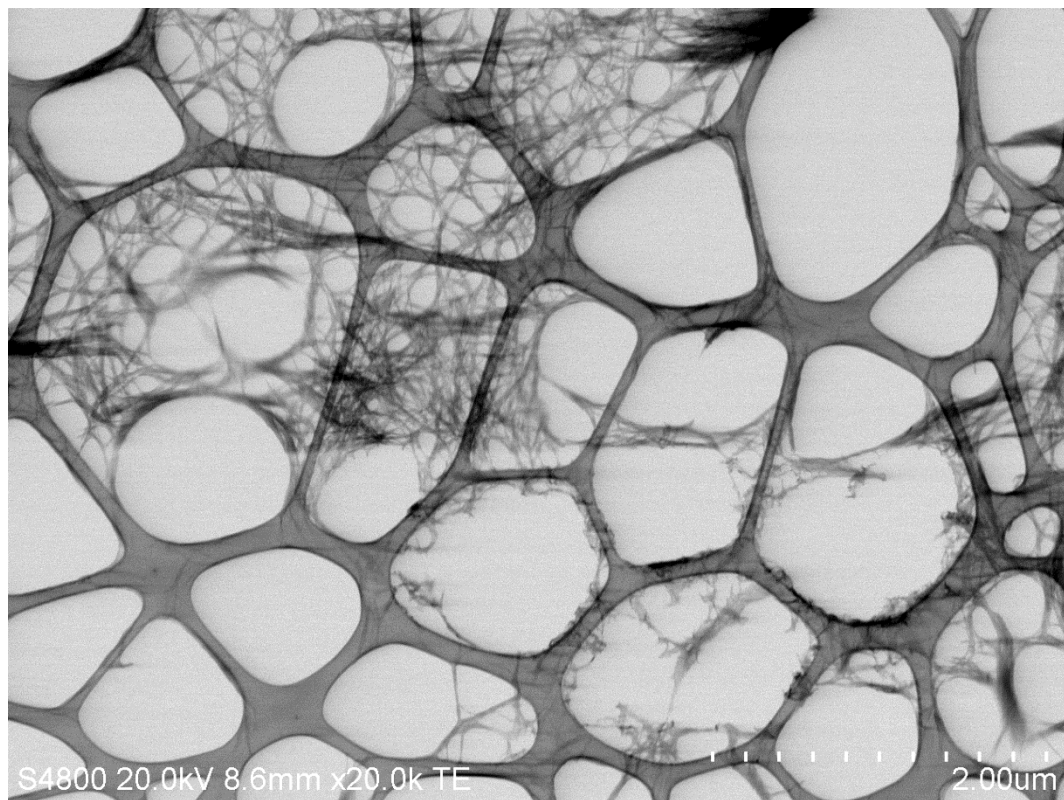
Näytteet valmistettiin siirtämällä hyvin pieni pisara sopivasti laimennettua tuoteluosta joko pipetillä tai ruiskulla kuparigridin päälle. Käytetty kuparigridi oli Lacey Carbon Film 300 mesh Cu (50) (Agar Scientific). Tämän jälkeen kuparigridin annettiin kuivua kaksi päivää eksikaattorissa. Tuotelaimennoksista selkeimpiä kuvia saatiin käyttämällä laimennussuhteena noin 1/25-tilavuusosaa tuotetta ja 24/25-tilavuusosaa etanolia. Näytteissä nanoselluloosa pääsääntöisesti kasaantui hiiliverkon päälle pieniksi kasoiksi, tai eräänlaiseksi selluloosamatoksi. Kaksi todennäköistä syytä tähän ovat: 1) veden haihtuessa pintajännitys vetää pisaran pienemmäksi samalla tuoden nanoselluloosakuidut lähemmäksi toisiaan, ja 2) nanoselluloosaviiksien pinnassa on huomattava määrä hydroksidiryhmiä, jotka vetysidoksin tarttuvat kiinni toisten nanoviiksien hydroksidiryhmiin. Pelkällä vedellä laimennetuissa näytteissä pintajännitys vaikeutti näytteiden kuvaamista, joten päädyttiin etanolilaimennuksiin.

Näytepidikkeenä käytetyt kuparigridit koostuivat suuremmasta kuparisesta kehikosta tai ruudukosta, jonka väleissä oli pienempi hiiliverkko. Itse kuparikehikko näkyy vain pienellä zoomauksella otetuissa kuvissa, eikä esiinny useimmissa kuvissa ensinkään. Kuvissa hiiliverkko näkyy tummempana verkkona ja verkon väleissä näkyvät vaaleat pallot ovat tyhjää tilaa. Esimerkki STEM-kuvasta on esitettyä kuvassa 5.

STEM-kuvien ottamista vaikeutti nanoviiksien pieni koko. Tästä johtuen nanoviikset eivät ole kovin kestävä materiaalia elektronisuihkun osuessa niihin ja nanoviikset tavallaan sulivat jos elektronisuihku oli kohdistettuna yhteen paikkaan muutamia sekunteja pidempään. Ilmiö on esitettyä kuvassa 6.



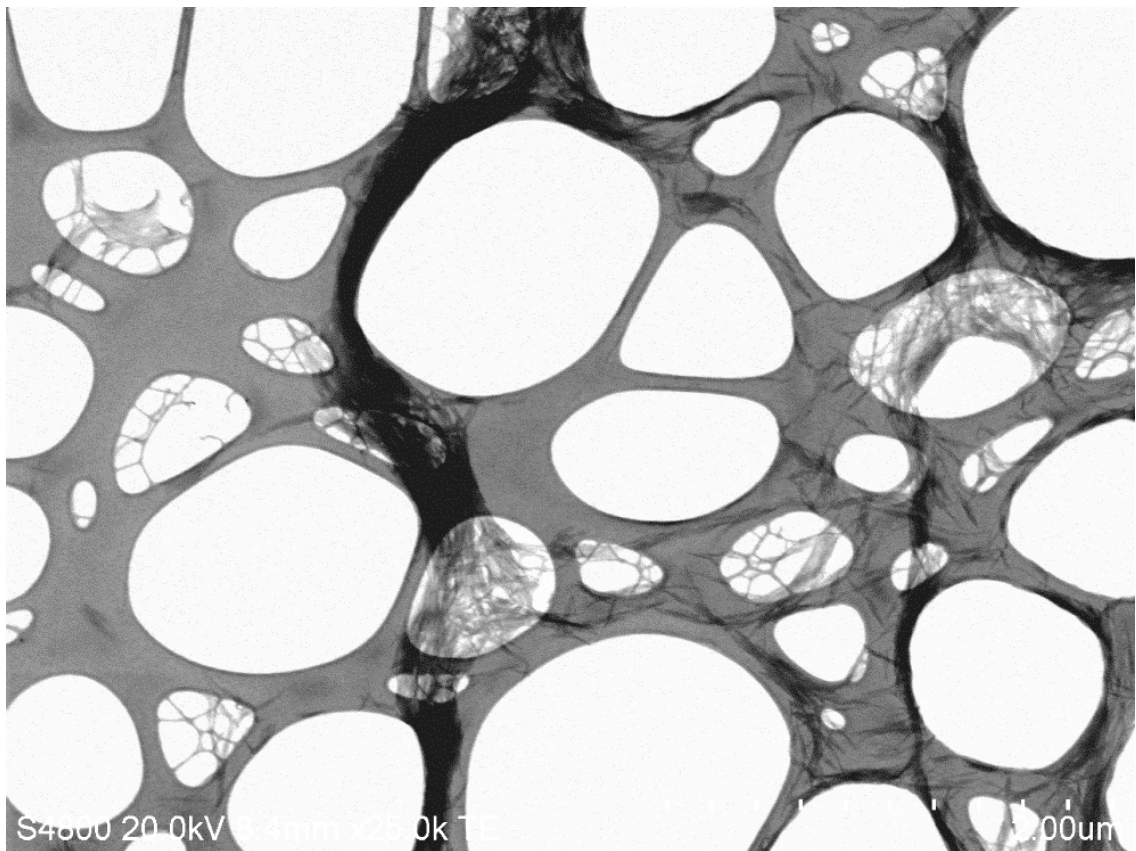
Kuva 5. Esimerkki STEM-kuvasta. Kuvaan on merkattu hiiliverkko (A), tyhjä alue (B) ja näytteessä esiintynyttä selluloosaa (C).



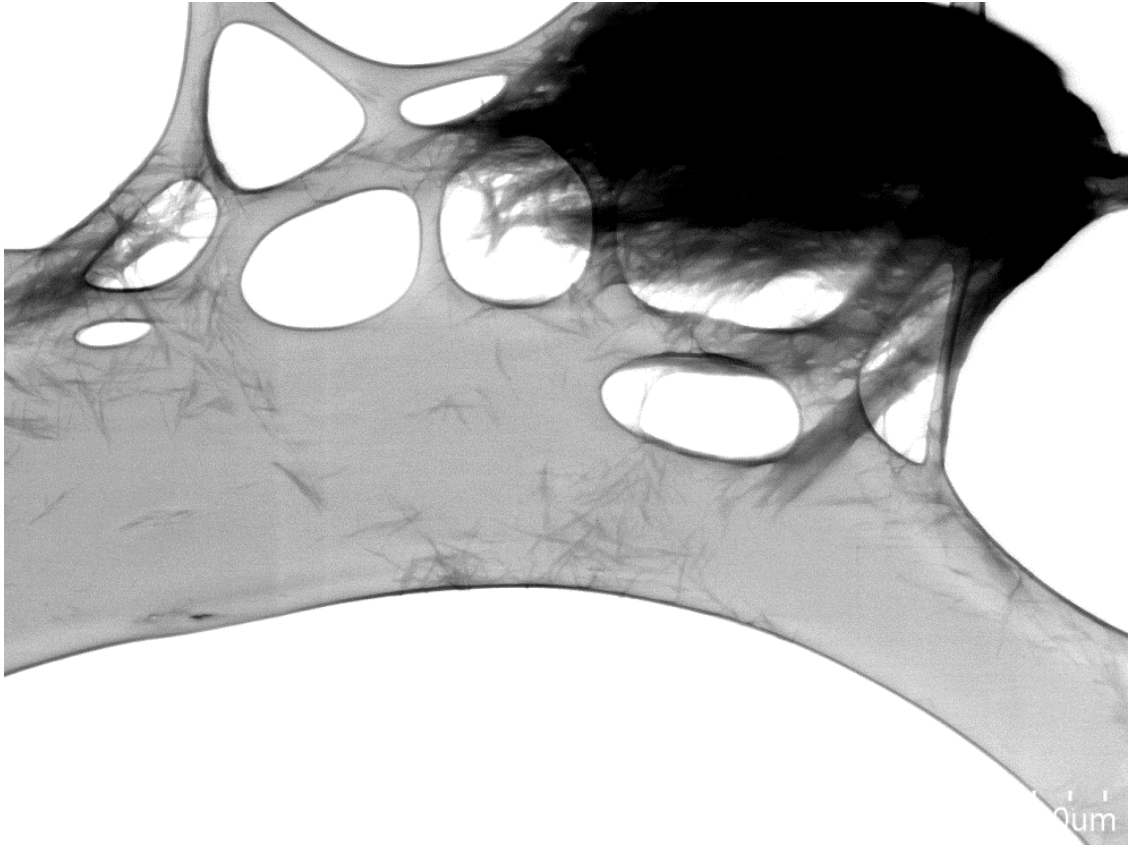
Kuva 6. Kuvassa ylemmän puolikkaaseen on juuri kohdistettu elektronisuihku, kun taas alempi puolikas on ollut altistettuna suihkulle jo hetken aikaa. Alemmassa puolikkaassa voidaan nähdä muuttunut nanoselluloosamatto.

Eri synteeseiden välillä ei havaittu merkittävää eroa nanoviiksien koossa. Käytetyllä synteesi-ohjeella tuotettujen nanoviiksien koko on pituudeltaan noin 150 - 250 nm ja leveydeltään noin 15 - 25 nm. Näiden dimensioiden perusteella saadaan nanoviiksille mahdolliseksi pituus / leveys suhteeksi noin 6 - 16. Kuitenkin usein pidemmät nanoviikset ovat myös leveimpiä ja päinvastoin, joten yleinen havaittavissa oleva suhdeluku on noin 10 - 12. Kuvissa 7 - 10 on esitettyinä esimerkkejä nanoviiksistä. Vertailuksi on esitettyä hydrolysoimatonta MCC:tä eli lähtöainetta kuvassa 11.

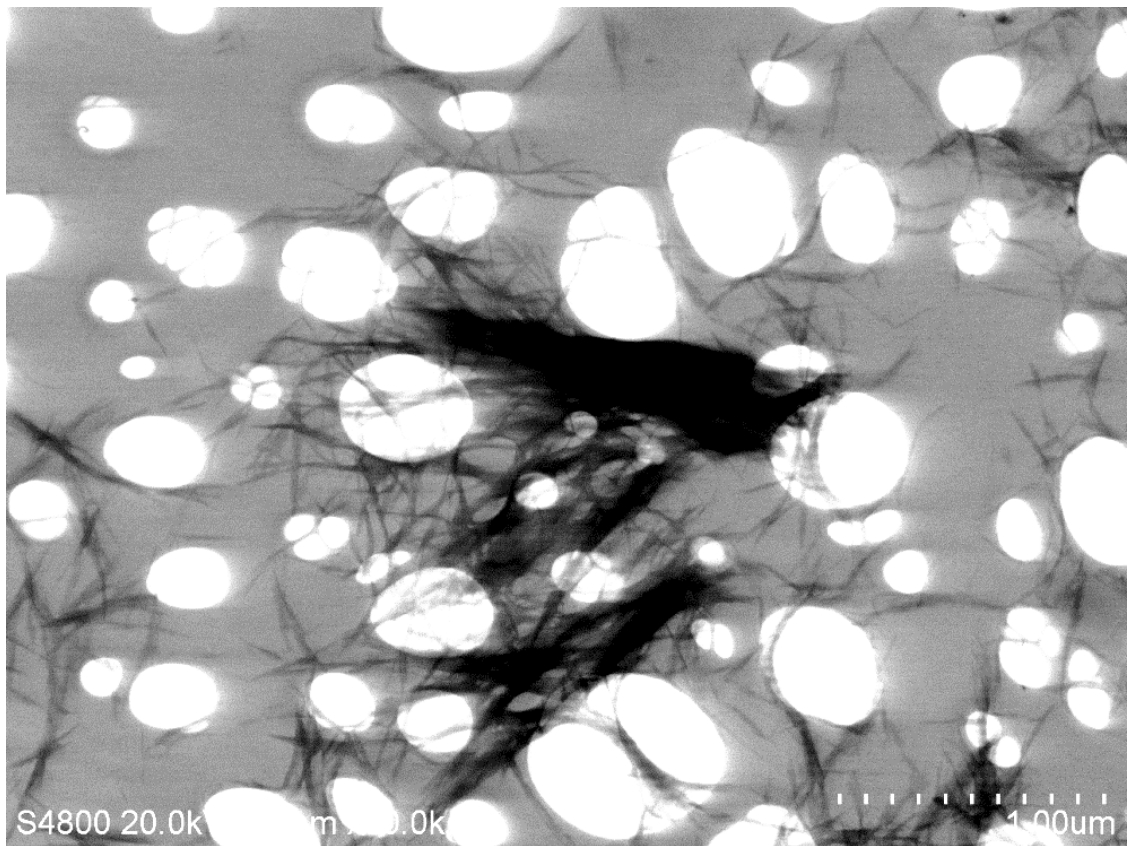
STEM-kuvien perusteella mikrokiteisen selluloosan happohydrolyysi ei ole täydellistä. Kuvissa näkyvät isot tummemmat kappaleet ovat osittain hydrolysoimatonta selluloosaa. Joissain synteeseissä MCC-partikkelien määrä on merkittävän suuri, jolloin niillä voi olla huomattavaa vaikutusta nanoselluloosasta valmistettävien komposiittien ominaisuuksiin. Kuitenkin synteesituotteisiin jäänyt MCC eroaa lähtöaineena käytetystä MCC:stä. Lähtöaine koostuu isommista kiteistä, joissa on selkeät reunat. Tuotteissa esiintyvät MCC-partikkelit (Kuva 12) ovat osittain rispaantuneen näköisiä, sillä selluloosaketjut eivät ole kiinni toisissaan enää koko pituudeltaan. Toisin sanoen hydrolyysi hajotti jonkin verran glukoosin eetterisiltoja, muttei tarpeeksi että partikkelin rakenne olisi kokonaan hajonnut.



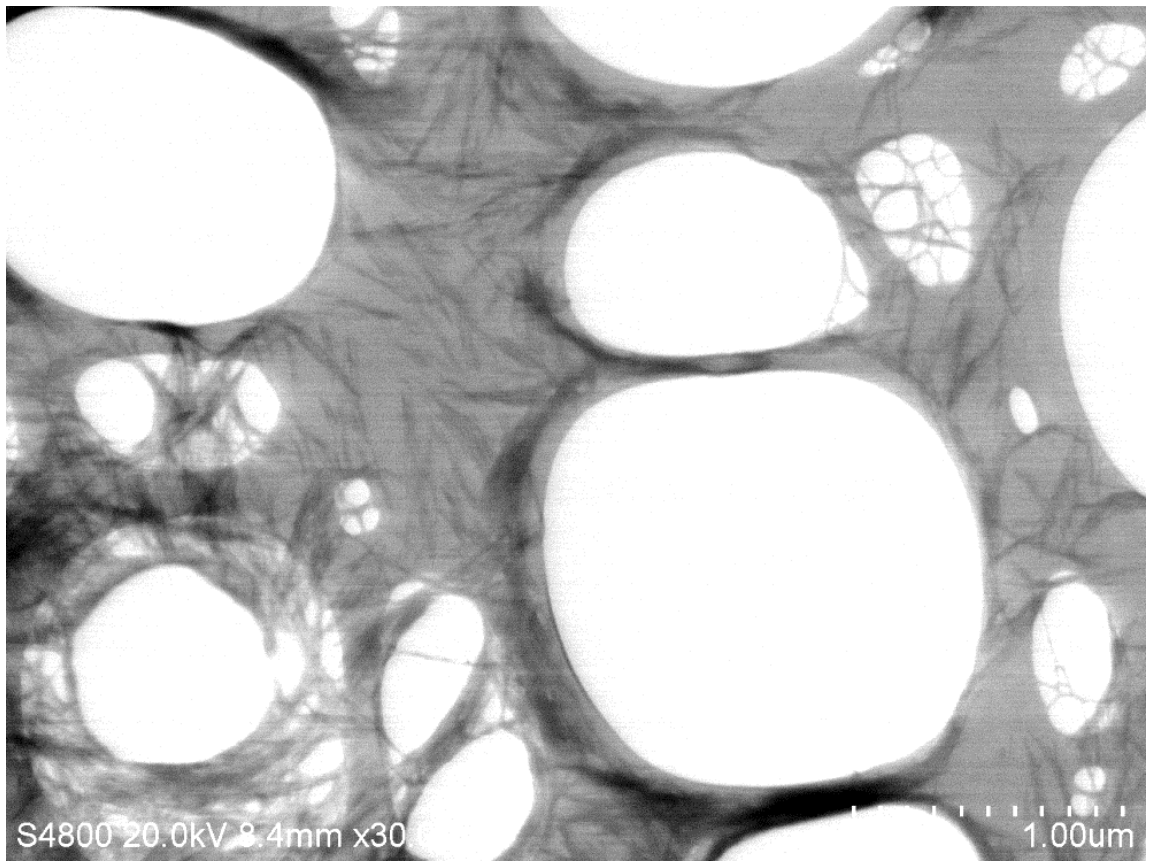
Kuva 7. Kuvan oikeassa laidassa hiiliverkon päällä voidaan nähdä pieniä tummanvärisiä tikkuja jotka ovat nanoviiksistä. Kuvan keskellä esiintyy paksumpi tumma kasautuma, joka muodostuu veden pintajännityksen vetäessä nanoviiksistä kohti pisaran keskustaa samalla kun pisara haihtuu. Kuva synteesisistä 1.



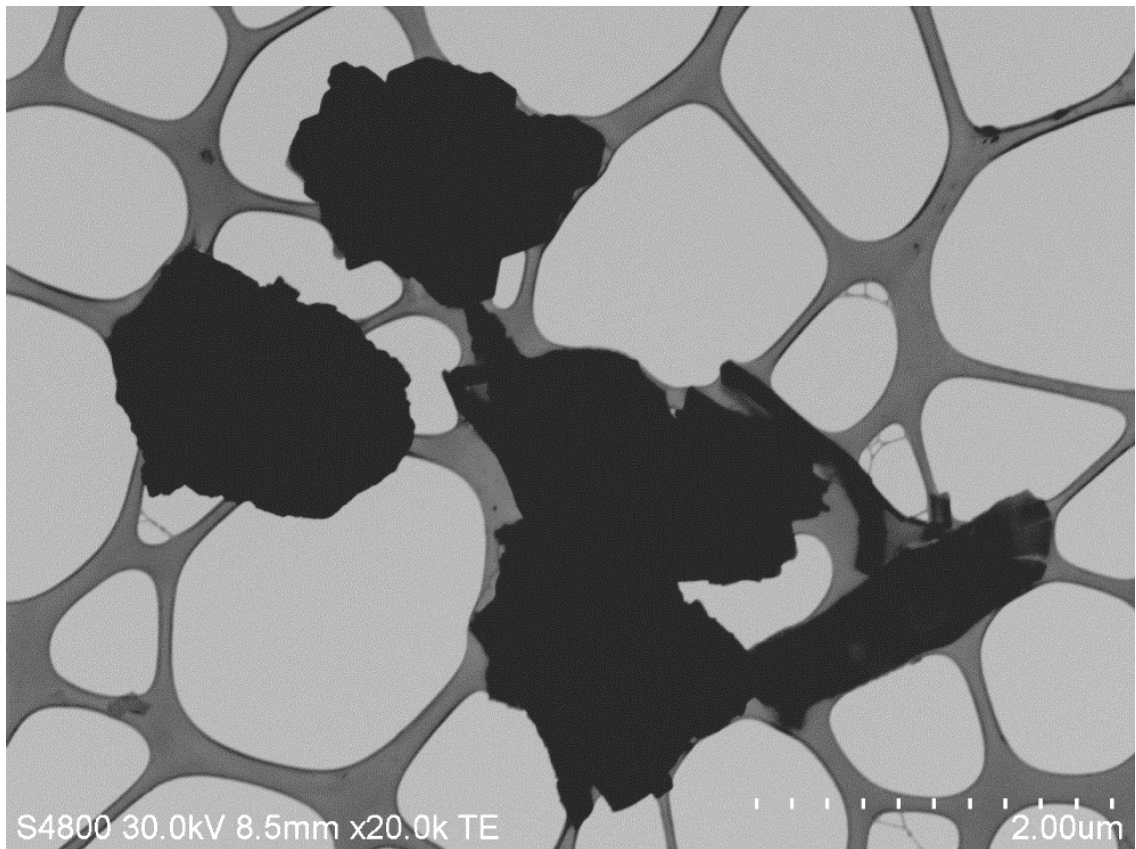
Kuva 8. Kuvan keskellä hiiliverkon alareunassa voidaan nähdä pieni kasa irrallisia nanoviiksiä synteesistä 10.



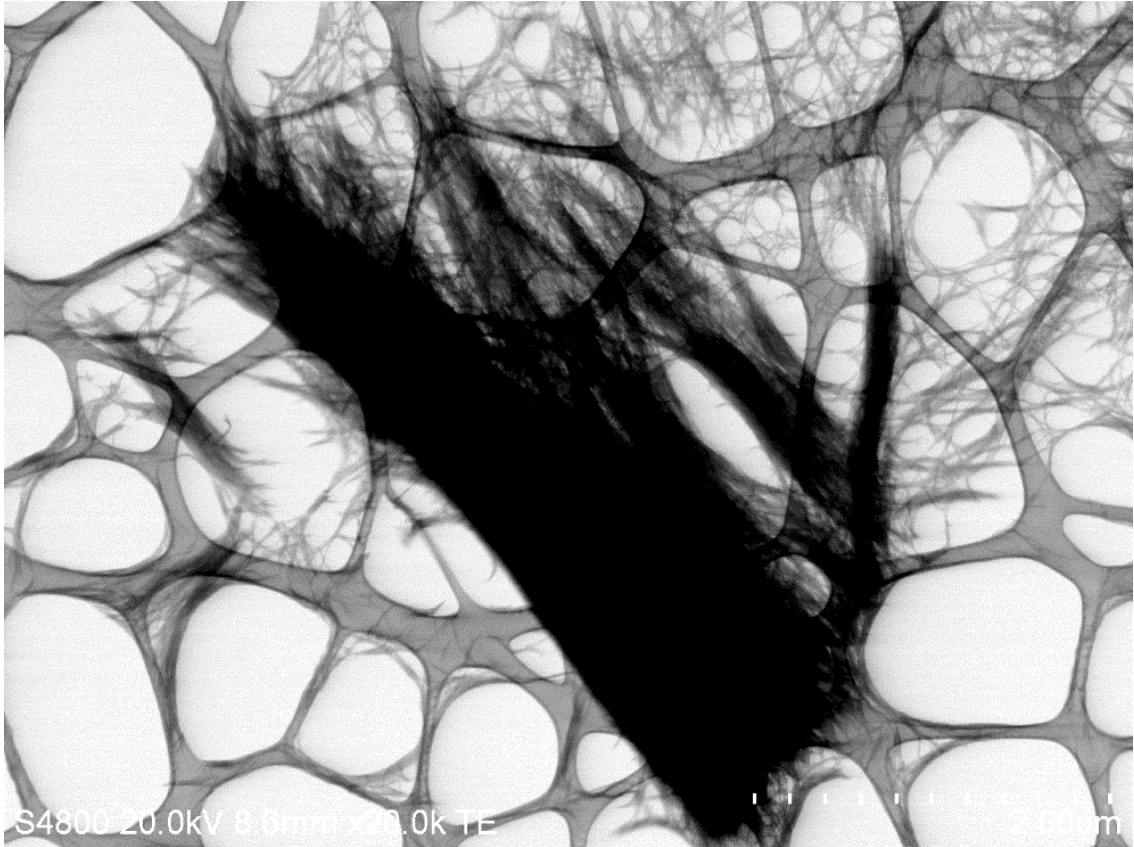
Kuva 9. Synteesistä 13 otetussa kuvassa nanoviiksiä voi nähdä isomman kasautuman reunoilla.



Kuva 10. Kuvassa voi nähdä suuremman kasan irrallisia nanoviiksiä hieman keskustan vasemmalla puolella. Kuva synteesistä 3.



Kuva 11. STEM-kuva lähtöaineesta eli mikrokiteisestä selluloosasta.



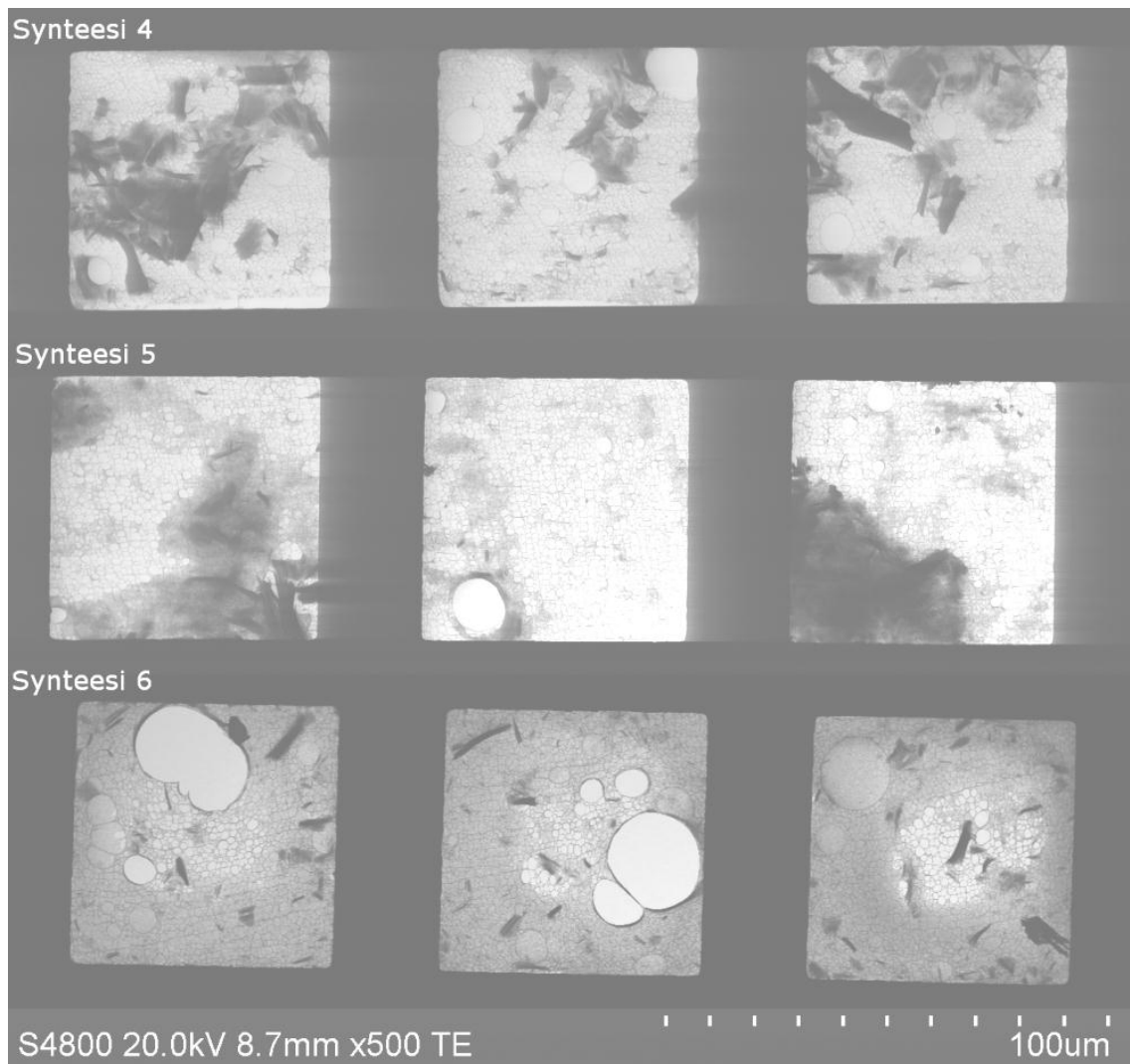
Kuva 12. Kuvassa esiintyvä MCC partikkeli on osittain hajonnut hydrolyysissä. Isomman partikkelin läheisyydessä esiintyy pienempiä selluloosakuituja, jotka ovat samansuuntaisia isomman partikkelin kanssa. Samansuuntaisuuden vuoksi kuidut ovat todennäköisesti lähtöisin isommasta partikkelista ja ovat vieläkin osittain kiinni siinä.

4.1.1. MCC:N MÄÄRÄ ERI SYNTEESIOLOSUHTEILLA

Synteesiolosuhteiden muutoksilla pyrittiin pienentämään MCC:n määrää lopputuotteissa. Käytettyjä muutoksia olivat esisentrifugointi, korkeampi lämpötila, pidempi reaktioaika ja puolitetty lähtöaineen määrä. Muutoksilla saavutettua hyötyä tutkittiin vertailemalla synteeseistä otettuja STEM-kuvia ns. perussynteeseistä 1 – 4 saatuihin kuviin. Tuloksia tarkasteltaessa on syytä huomioida, että STEM-kuvissa on kerrallaan kuvattuna hyvin pieni alue valmistellusta näytteestä. On siis mahdollista ettei synteeseistä esitetty kuva anna täysin kattavaa käsitystä koko synteesituotteen laadusta.

ESISENTRIFUGOINTI

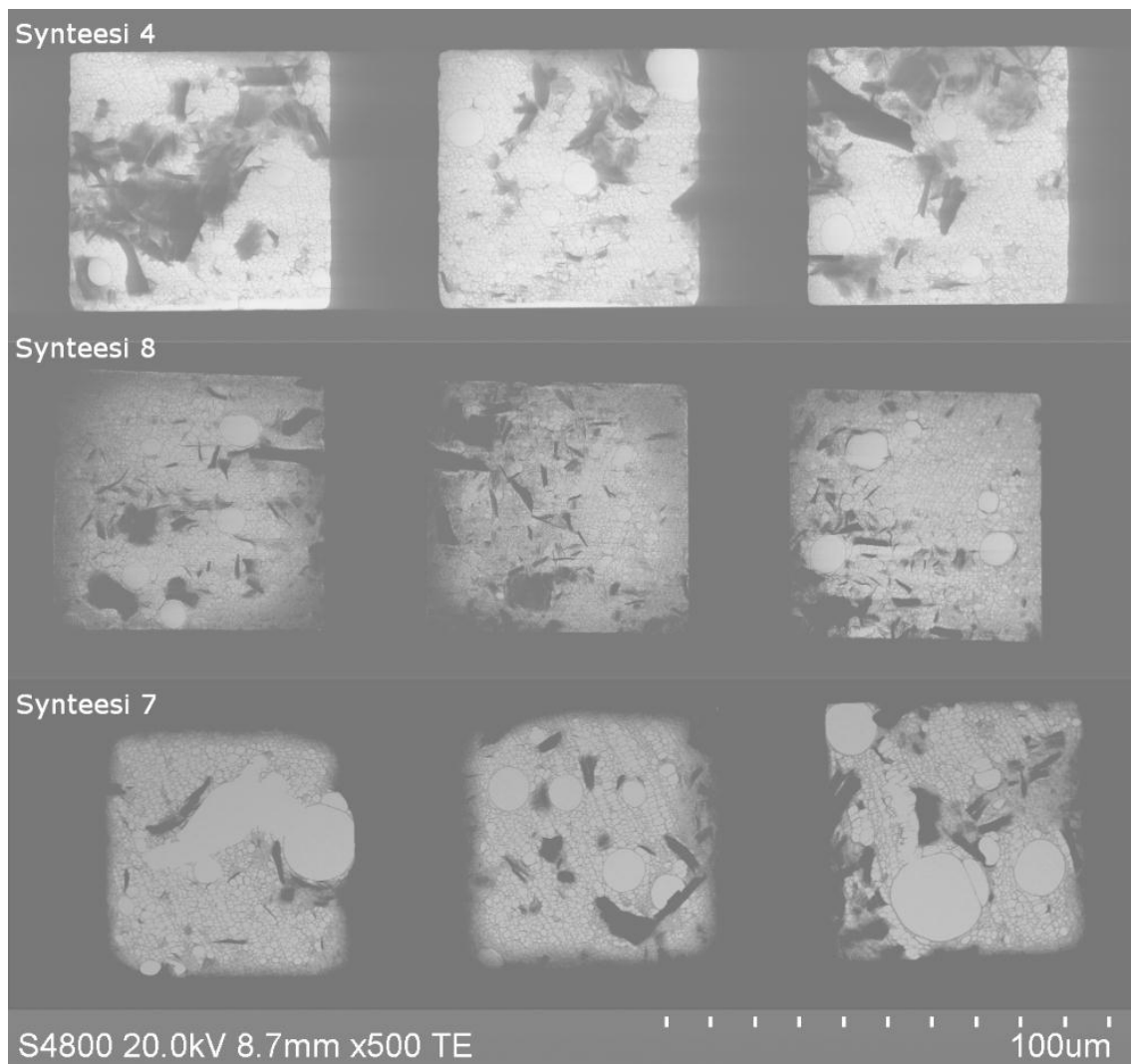
Esisentrifugointia kokeiltiin seuraavilla nopeuksilla: 1500 rpm (synteesi 5), 2500 rpm (synteesi 6) ja 3000 rpm (synteesi 11). Synteesistä 11 ei saatu kunnollista yleiskuvaa, mutta päällisin puolin synteesin tuote vastasi synteesien 5 ja 6 tuotteita. Kuvassa 13 esisentrifugoituja näytteitä verrataan synteesistä 4 saatuun näytteeseen. Kuvien perusteella esisentrifugoinnista on selkeä hyöty isompien MCC partikkelien poistumiseen näytteistä, ilman suuria menetyksiä nanoviiksien määrässä. Esimerkiksi 2500 rpm:n kuvassa hiiliverkkoa peittää harmaa nanoviiksimatto, mutta samalla isompien MCC-partikkelien määrä on pienentynyt. Kuvista voidaan myös nähdä, ettei esisentrifugointi poista MCC-partikkeleita tuotteesta kokonaan.



Kuva 13. Kuvassa on esitettyä esisentrifugoidut synteesit verrattuna perussynteesiin. Jokainen synteesi omalla rivillään, siten että pienin esisentrifugointi on ylimpänä ja suurin alimpana. Kuvassa näkyvä ruutumainen kehikko on varsinainen kuparigridi, johon hiiliverkko oli kiinnitettyä.

REAKTIOLÄMPÖTILAN NOSTO

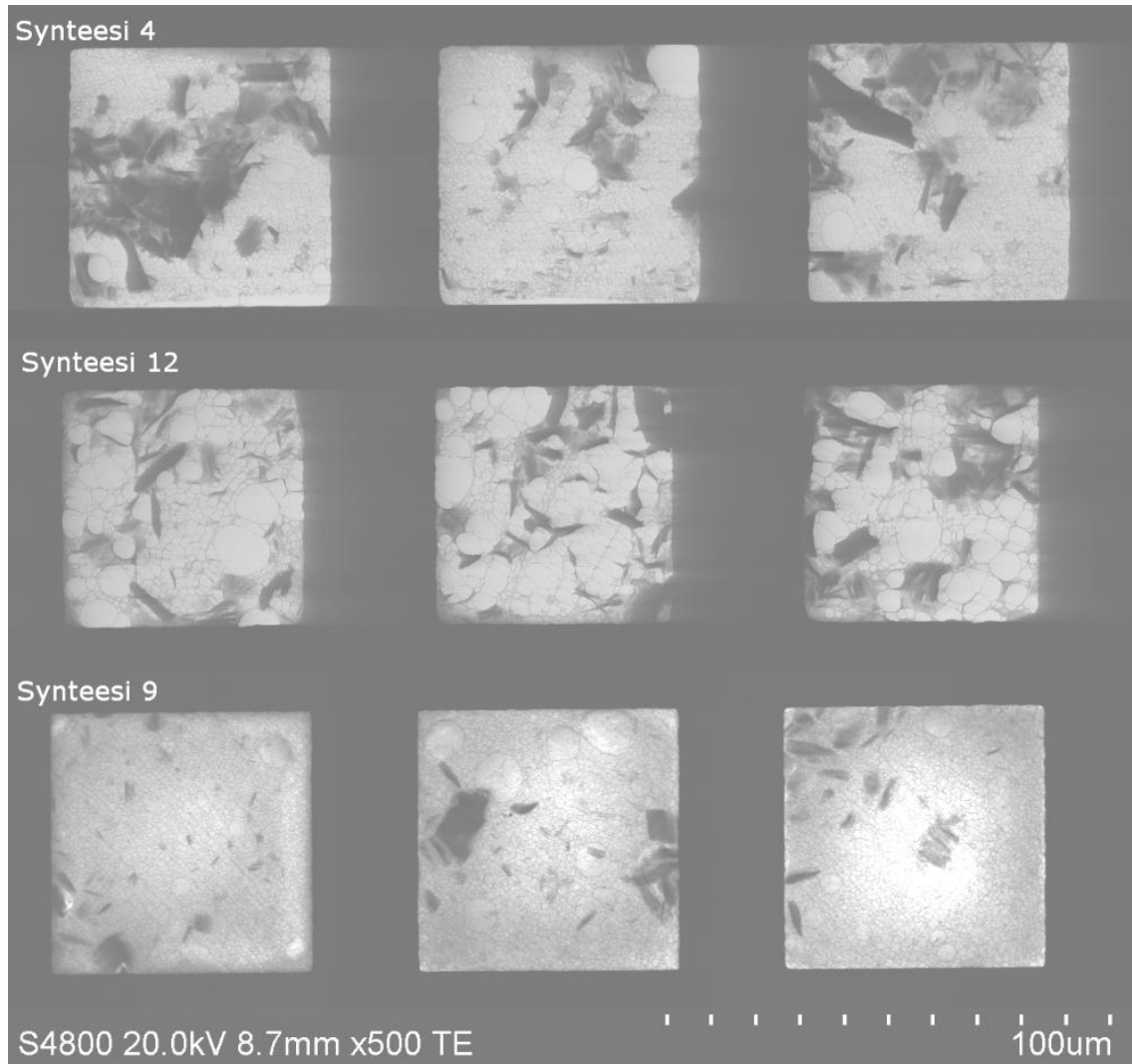
Lämpötilan muutoksella pyrittiin tehokkaampaan happohydrolyysiin. Kokeillut lämpötilat olivat 44 °C (perussynteesi), 55 °C (synteesi 8) ja 60 °C (synteesi 7). Saatujen kuvien (Kuva 14) perusteella MCC:n määrässä ei ole kovinkaan suuria muutoksia eri lämpötilojen välillä. Toisaalta suurempi lämpötila näyttäisi vähentävän nanoviiksien määrää. 55 °C lämpötilassa on vielä nähtävissä jonkin verran nanoviiksimitoa, mutta 60 °C lämpötilassa nanoviiksimito on melkein hävinnyt. Tämän perusteella suuremmalla lämpötilalla tehostettu happohydrolyysi pilkkoo ensisijaisesti pienempiä nanoviiksejä liuoksesta, eikä suurempia MCC-partikkeleita.



Kuva 14. Erilaisella lämpötilalla valmistetut tuotteet verrattuna perussynteisiin. Jokainen synteesi omalla rivillään lämpötilajärjestyksessä, siten että matalin lämpötila on ylimpänä.

REAKTIOAJAN PIDENTÄMINEN

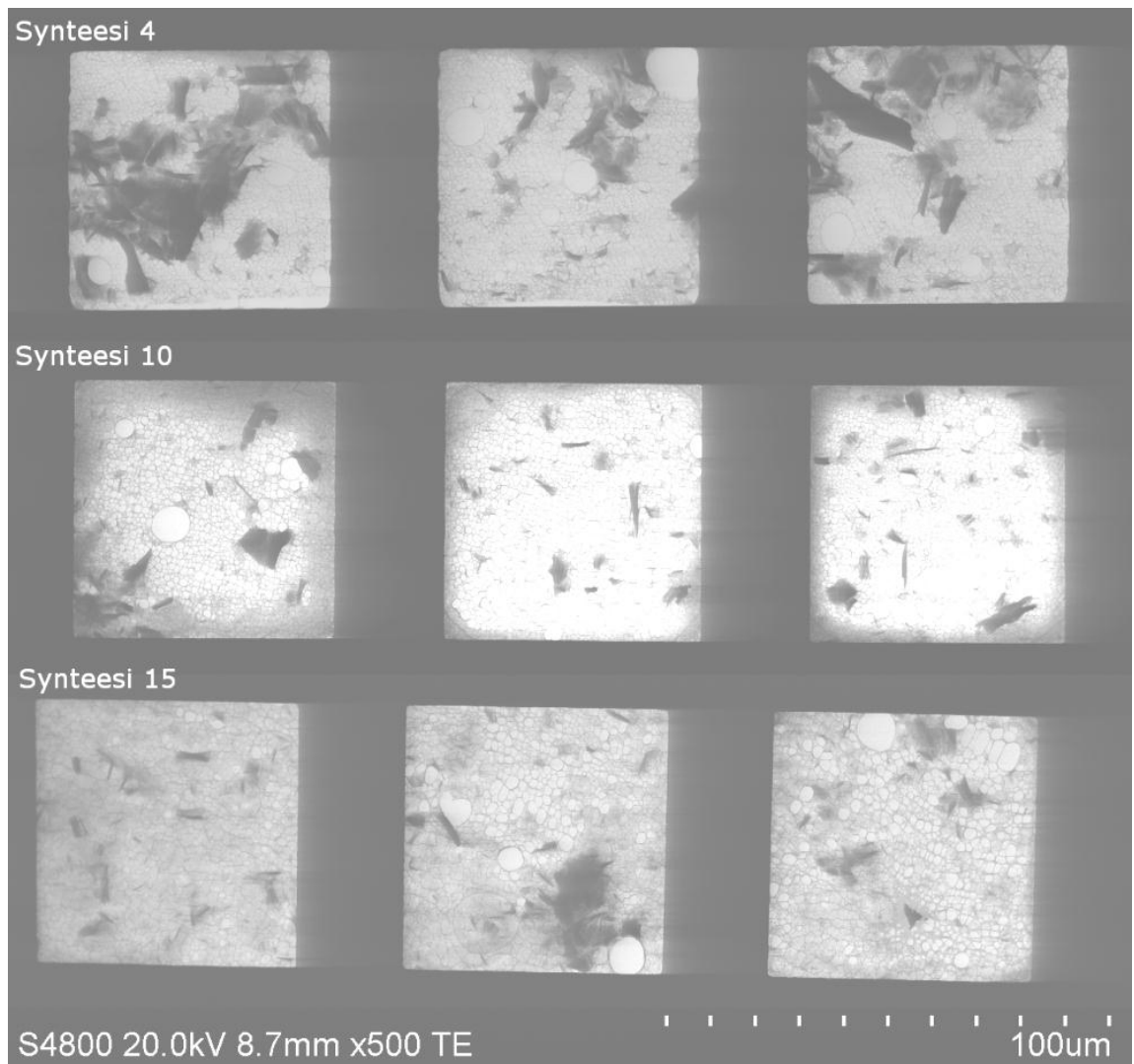
Happohydrolyysiä yritettiin tehostaa myös pidemmällä reaktioajalla. Käytetyt ajat olivat 130 min (perussynteesi), 195 min (synteesi 12) tai 260 min (synteesi 9). Saatujen kuvien (Kuva 15) perusteella pidempi reaktioaika auttaa hyvin vähän MCC-partikkelien määrään, muttei kuitenkaan vaikuta kovinkaan merkittävästi nanoviiksien määrään. Kaksinkertaisella ajalla tuote näyttää tasaisemmalta, mutta siitä huolimatta MCC-partikkeleita on nähtävissä.



Kuva 15. Eri reaktioajoilla saadut tuotteet verrattuna perussynteisiin. Jokainen synteesi omalla rivillään järjestyksessä reaktioajan mukaan, siten että lyhin reaktioaika on ylimpänä.

PUOLITETTU LÄHTÖAINEMÄÄRÄ

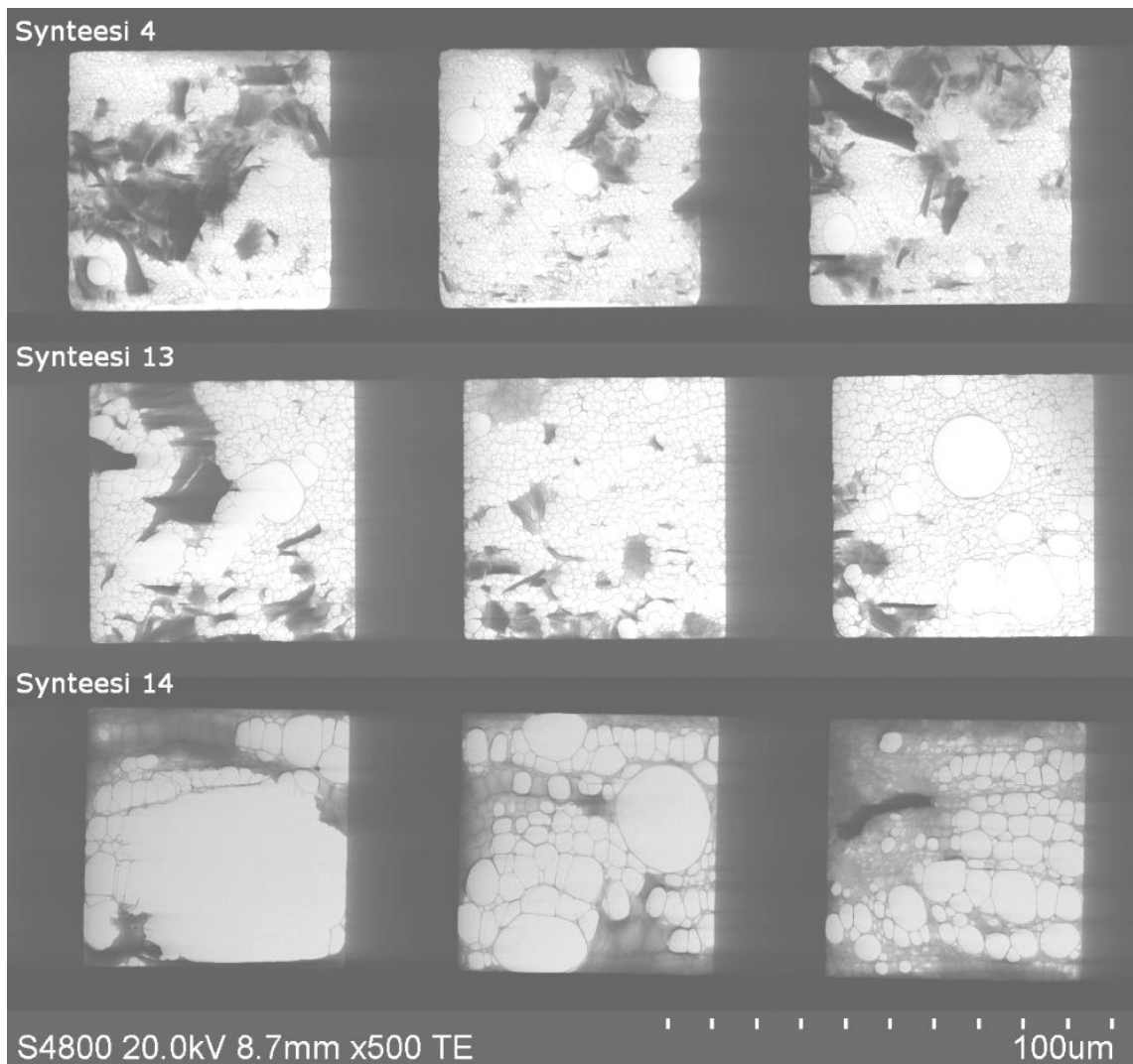
On mahdollista että reaktioliuoksessa olisi liikaa lähtöainetta, jonka myötä rikkihapon määrä ei ehtisi reaktioajan puitteissa hydrolysoida kaikkea mikrokiteistä selluloosaa. Tästä syystä kokeiltiin lähtöaineen määrän puolittamista synteeseissä 10 ja 15. Lisäksi synteisiin 15 oli yhdistetty myös esisentrifugointi nopeudella 3000 rpm. Lähtöainemäärän puolittamisella saatiin aikaiseksi jonkin verran vähennystä MCC:n määrään tuotteissa (Kuva 16). Lopputulos on paremman näköinen synteeseissä 15, todennäköisesti esisentrifugoinnin ansiosta. Tämän perusteella lähtöaineen määrän pienentäminen yksinään ei ole riittävä hävittämään MCC-partikkeleita tuotteista.



Kuva 16. Puolitetuilla lähtöainemäärillä tehdyt synteesit vertailtuna perussynteisiin. Jokainen synteesi omalla rivillään.

REAKTIOT JOISSA MUUTETTIIN USEITA OLOSUHTEITA

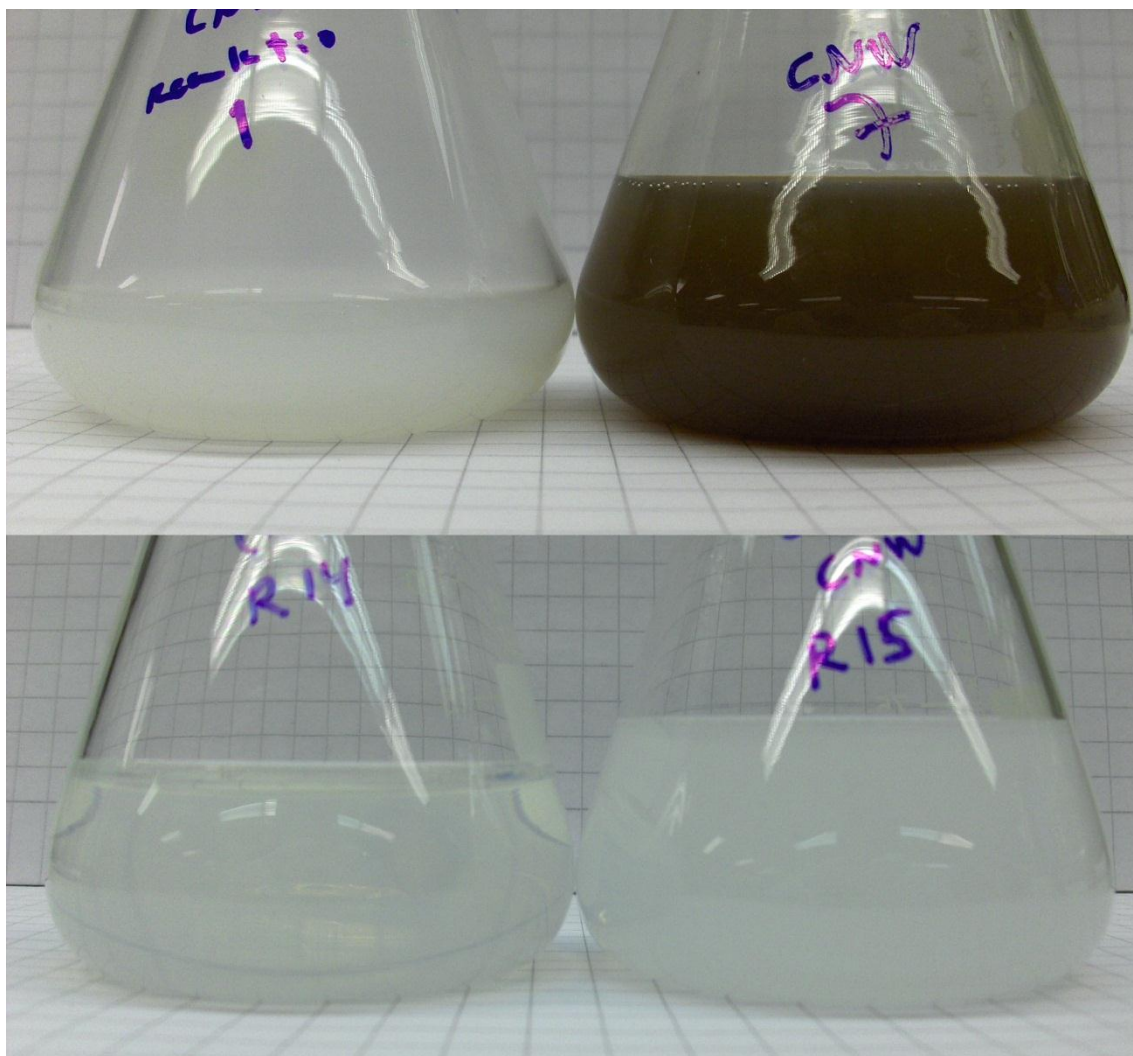
Synteeseissä 13 ja 14 kokeiltiin yhdistellä synteessin 15 tapaan erilaisia parannuksia perussynteisiin. Synteessissä 13 oli käytössä puolitoistakertainen reaktioaika ja 3000 rpm:n esisentrifugointi. Synteessissä 14 käytettiin puolikasta lähtöainemäärää, puolitoistakertaista reaktioaikaa, sekä 3000 rpm:n esisentrifugointia. Kuvien perusteella (Kuva 17) synteessissä 13 vaikuttaisi tapahtuneen hieman vähennystä MCC-partikkelien sekä nanoviiksien määrään, joten lopullinen hyöty jäi vähäiseksi. Synteessissä 14 MCC:n määrä on selvästi vähentynyt, kun taas nanoviiksien määrässä ei näy merkittävää muutosta.



Kuva 17. Synteisien 13 ja 14 tuotteet verrattuna perussynteisiin. Jokainen synteesi omalla rivillään.

4.2. SILMÄMÄÄRÄINEN TARKASTELU

Synteesien jälkeen tuotteita tarkasteltiin myös silmämääräisesti ja vertailtiin keskenään. Korkeammalla reaktiolämpötilalla valmistettuja tuotteita lukuun ottamatta kaikkien tuotteiden väri oli vaalea / valkoinen. Korkeammalla lämpötilalla valmistetut tuotteet olivat selkeästi ruskeita. Laimeammilla liuksilla oli lievä sinertävä sävy. Käytännössä ainoastaan puolikkailla lähtöainemäärillä valmistetut tuotteet olivat kyllin laimeita sinertävään väriin ja läpinäkyvyyteen. Muut tuotteet sisälsivät niin paljon kiintoainetta, että lopullinen liuos jäi sameaksi. Valmiita liuoksia on esitelty kuvassa 18.



Kuva 18. Vasemmassa yläkulmassa voi nähdä miten samea ja maitomainen lopullinen tuote on perussynteesien jälkeen (synteesi 1). Oikeassa yläkulmassa on 60 °C reaktiolämpötilalla synteesistä 7 saatu tuote, jonka väri eroaa hyvin voimakkaasti muista synteseistä. Alarivillä on esiteltyä tuotteita synteseistä 14 ja 15, joissa on käytetty puolikkaista lähtöainemäärää sekä 3000 rpm esisentrifugointia. Molemmat liuokset ovat läpinäkyvämpiä kuin synteesin 1 tuote. Lisäksi vasemmassa alakulmassa on käytetty puolitoistakertaista reaktioaikaa, jonka avulla on saatu vähennettyä liuoksen sameutta entisestään.

Pidemmän ajan kuluessa on todettu etteivät tuoteliuokset säily täysin homogeenisina tai hyvin dispersoituneina. Säilytysastioiden pohjalle on kertynyt pieni kerros kiintoainetta samalla kun itse liuos on muuttunut läpinäkyvämmäksi. Tämä kerros todennäköisesti koostuu nanoviiksien sijaan mikrokiteisestä selluloosasta, jotka painavampina kappaleina painuvat astian pohjalle.

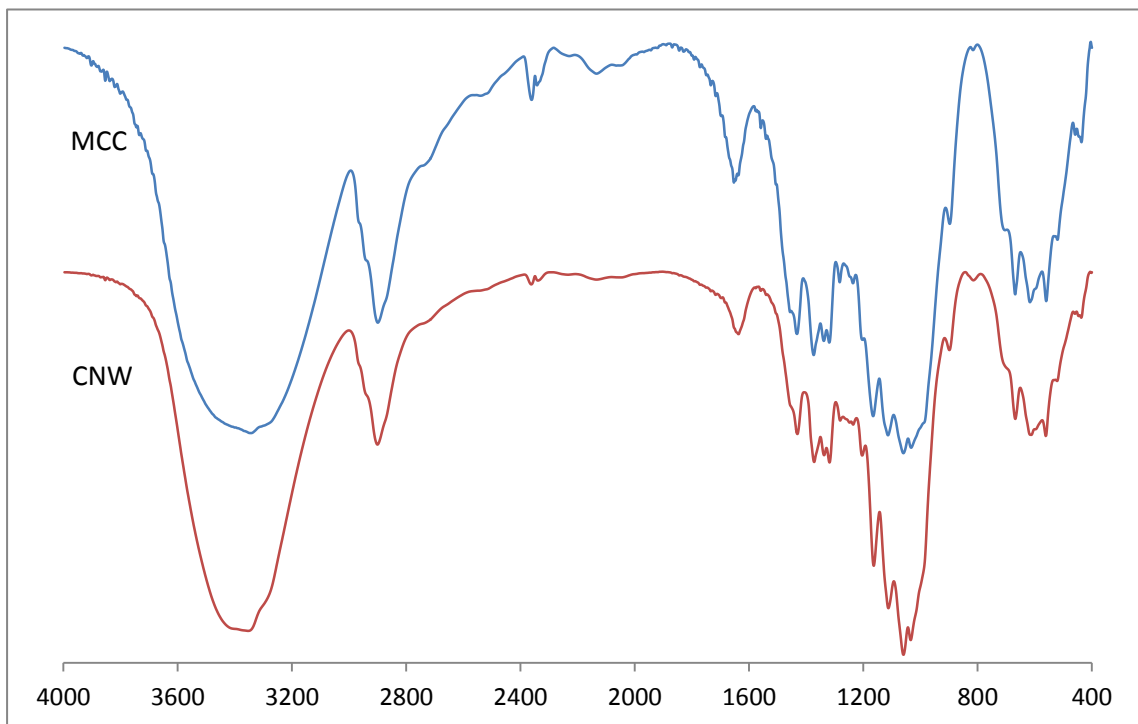
4.3. IR-MITTAUKSET

IR-mittaukset tehtiin kylmäkuivatuista näytteistä, sekoittamalla noin 3 mg nanoselluloosaa noin 300 milligrammaan kaliumbromidia. Käytetty resoluutio oli 4 cm^{-1} , skannausten lukumäärä 16 ja mittausalue $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. Mittaukset tehtiin kaikista viidestätoista synteesituotteesta sekä mikrokiteisestä selluloosasta.

Saatuja spektrejä vertailemalla voidaan todeta kaikkien näytteiden ja lähtöaineen olevan hyvin lähellä toisiaan (Kuva 19). Spektreistä voidaan havaita tyypillisiä signaaleja selluloosan rakenteellisista osista, kuten hydroksidi- ja eetteriryhmistä sekä selluloosan hiilirungosta. IR-spektrin tulkinta on esitettyä taulukossa 5. Rikkihappohydrolyysissä tulleiden sulfaattiryhmien $\nu(\text{S}=\text{O})$ signaali pitäisi esiintyä noin 1090 cm^{-1} :n kohdalla, mutta samalle alueelle sattuu myös eetterin ja alkoholin signaaleja. Koska nanoselluloosassa on huomattavasti enemmän hydroksidiryhmiä kuin sulfaattiryhmiä, niin hydroksidiryhmien signaalit ovat vallitsevia. Kuitenkin CNW:n spektrissä voidaan havaita noin $1100 - 990\text{ cm}^{-1}$ alueella mahdollisesti sulfaattiryhmistä johtuvia pieniä intensiteettieroja verrattuna muuhun spektriin. Selluloosan rakenteen vuoksi IR-mittausten avulla on hyvin hankalaa varmistaa sulfaattiryhmien olemassaolo lopullisessa tuotteessa, sillä selvästi erottuvaa yksiselitteistä signaalia ei muodostu.

Taulukko 5. Nanoselluloosan IR-spektrin tulkinta.

Piikki	Ryhmä	Värihdys	Kirj. arvo [cm ⁻¹]	Havaittu arvo [cm ⁻¹]	Voim.
1	CH ₂	V _{as} (C-H)	2940-2915	~2940	w
2	CH ₂	V _s (C-H)	2870-2845	~2850	w
3	CH	V(C-H)	2900-2880	~2897	w
4	CH ₂	d(C-H)	1480-1440	~1440	m
5	CH	d(C-H)	~1340	~1340	m
6	Polymeerinen alkoholi	V(O-H)	3400-3200	~3450	s
7	Prim. ja sek. alkoholit	d(O-H)	~1420	~1431	m
8			~1330	~1320	m
9	Prim. alkoholit	V(C-O)	1075-1000	~1060	m
10	Sek. alkoholit	V(C-O)	1150-1075	~1110	m
11	Alkoholit	Y(O-H)	750-650	~665	w
12	Alifaattiset eetterit	V(C-O-C)	1150-1060	~1120	m
13	Eetteri (oksaani)	V _{as} (C-O-C)	~1098	~1110	m
14		V _s (C-O-C)	~813	~820	w
15	R-SO ₂ H	V(S=O)	~1090	Peittyä	

**Kuva 19.** Mikrokiteisen selluloosan (ylempi) sekä ensimmäisen nanoselluloosaerän (alempi) IR-spektrit.

5. KOMPOSIITTIIEN VALMISTUS

Nanoviiksiä kokeiltiin komposiitin valmistukseen polyeteenin kanssa ja valmistusmenetelmänä käytettiin kaksoisruuviekstruudausta. Kokonaisuutena menetelmä on kohtuullisen yksinkertainen ja lähtee liikkeelle siitä että kaikki komposiittiin halutut aineet sekoitetaan ekstruuderissa. Tämän jälkeen sekoitettu ja lämmitetty seos siirretään ruiskuvaluannostelijalla muottiin, josta komposiitti saadaan talteen halutun muotoisena kappaleena.

Laitteistolla käytettiin seuraavanlaisia parametreja: ekstruuderin lämpötila 200 °C ja pyörimisnopeus 100 rpm, sekoitusaika 5 min, syöttöyksikön ruiskuvaluannostelijan lämpötila 180 °C, muotin lämpötila 40 °C ja ruiskutusaine 6 bar.

Näytteenä käytettiin ensimmäisellä kokeilulla synteeseistä 1 – 6 saatuja kylmäkuivattuja nanoviiksiä. Kuitenkin ensimmäisen erän huonon lämpötilakestävyyden vuoksi komposiitissa oleva nanosellu todennäköisesti hiiltyi ja muuttui täysin mustaksi. Toiseen kokeiluun valmistettiin näyte synteeseiden 2, 5, 6 ja 11 neutraloiduista tuotteista, jonka lämpötilakestävyys osoittautui huomattavasti paremmaksi. Valmiille komposiitille tehtiin vetolujuustestit.

5.1. LÄMMÖNKESTÄVYYSTESTIT

Ensimmäisellä ekstruudauskerralla huomattiin, ettei muokkaamaton synteeseistä saatu kylmäkuivattu tuote kestänyt suuria lämpötiloja vaan komposiitti oli mustunut kauttaaltaan. Tämän seurauksena suoritettiin lämmönkestävyytestit ensin kuivatulle synteesisuotteelle sekä myöhemmin neutraloidulle ja kuivatulle synteesisuotteelle.

Testaus aloitettiin katsomalla mitä tapahtuu synteeseiden 1 – 6 tuotteiden seokselle sen ollessa uunissa 5 min ajan 200 °C:n sekä 160 °C:n lämpötiloissa. Molemmissa tapauksissa nanoviikset olivat täysin mustia. Vertailuksi testattiin mikrokiteistä selluloosaa 200 °C:ssa 5 min, jolle ei päällisin puolin tapahtunut minkäänlaista värin vaihtumista. Tämän jälkeen uunissa testattiin synteeseistä 1 – 6 saatua nanoviiksinäytettä viiden minuutin ajan per lämpötila lähtien liikkeelle 70 °C:sta ja nostaan lämpötilaa aina noin kymmenellä asteella. Saadut tulokset ovat esitettynä taulukossa 6. Mustuneesta näytteestä valmistettiin myös näyte STEM-mittauksia varten ja kuvien perusteella nanoselluloosamatto oli hävinnyt kokonaan näytteestä (Liite 1). Jäljellä oli kokkaremaista massaa ja harvakseltaan pieniä tappeja, jotka kuitenkin poikkesivat pituus / leveys –suhteeltaan nanoviiksistä.

Taulukko 6. Synteeseistä 1 – 6 saadun nanoviiksiseoksen lämpötilatestauksen tulokset.

Lämpötila °C	Tuotteen väri
57	Valkoinen
70 - 100	Ei muutoksia
110	Hyvin vaalean ruskea / beige
120	Selvästi ruskea
130	Ruskeahkon harmaa
140	Tummahkon harmaa
150	Mustanharmaa
160	Musta

Heikon lämpötilakestävyyden vuoksi tuotteesta pyrittiin poistamaan synteeseistä jäänyttä rikkihappoa, jonka oletettiin edistävän tuotteen hiiltymistä. Kokeillut menetelmät olivat saostaa rikkihappo liuoksesta barium-ioneilla, suodattaa nanoselluloosa erilleen muusta liuoksesta, sekä neutraloida liuoksessa oleva rikkihappo. Näistä ainoastaan neutraloiminen antoi käyttökelpoisia tuloksia. Kokeilut ovat kerrottuna tarkemmin myöhemmin tässä raportissa.

4. synteessin neutraloitua ja kuivattua tuotetta testattiin lämpötilakestävyytensä osalta. Testausolosuhteet olivat samanlaiset kuin neutraloimattomalla tuotteella, paitsi että testaus aloitettiin 100 °C:n lämpötilasta. Tulokset ovat esitettynä taulukossa 7.

Taulukko 7. 4. synteessin neutraloidun tuotteen lämpötilatestauksen tulokset.

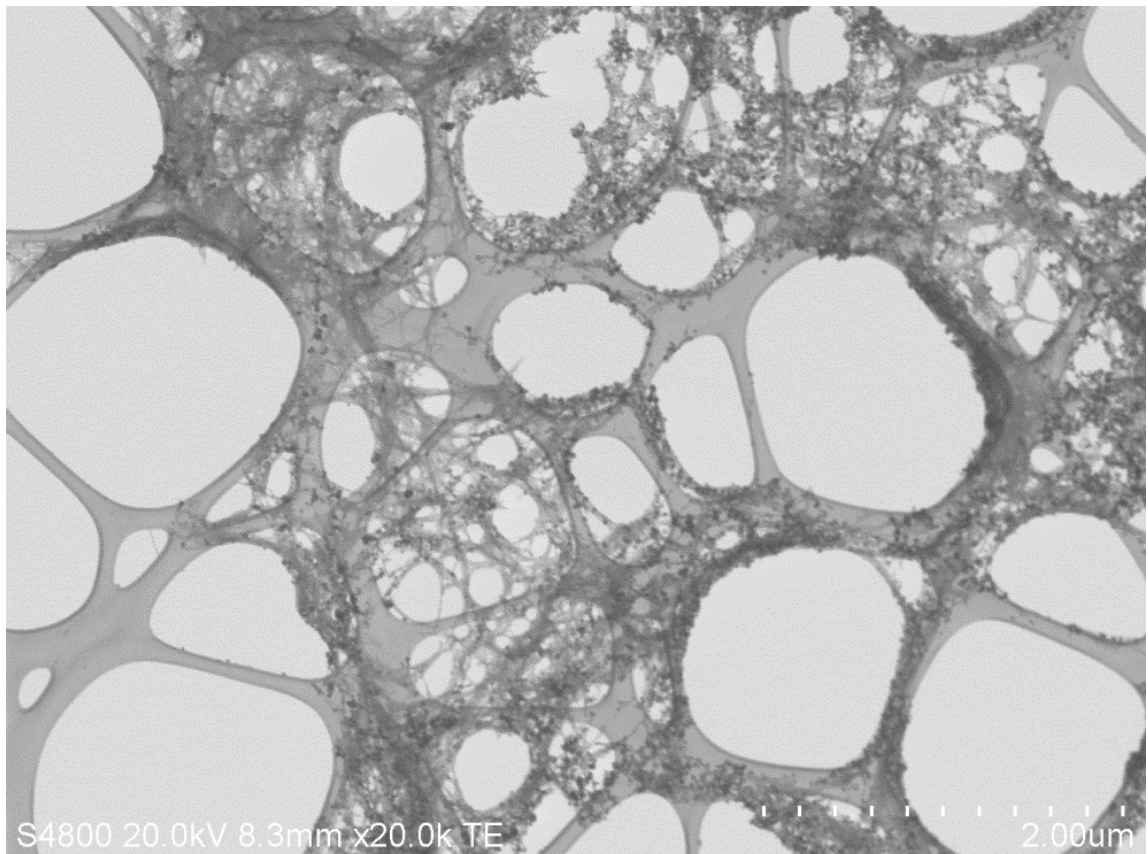
Lämpötila °C	Tuotteen väri
100	Valkoinen
110 - 160	Ei muutoksia
170	Valkoista, hieman vaaleanruskehtava
180	Hieman kellertävä
190 - 200	Beige
210 - 220	Beige, hieman punaruskehtava

Neutraloitu tuote kesti korkeampia lämpötiloja huomattavasti paremmin, eikä mustunut edes yli 200 °C:ssa. Samalle näytteelle tehtiin vielä pidennetty testaus, jossa näytettä pidettiin 200 °C:ssa uunissa 15 minuutin ajan. Tuotteen väri oli tämän myötä vaalea ja punertavan ruskea. Testattiin vielä toinen samasta erästä oleva näyte, jota ei ollut käytetty uunissa. Tällä näytteellä olosuhteet olivat 200 °C ja 10 min, eli mihin tilanteeseen näyte joutuu ekstruudauksessa. Tälläkin kertaa näyte jäi vaalean ruskeaksi, mutta ei kuitenkaan yhtä punertavaksi kuin ensimmäinen neutraloitu näyte.

BARIUM-SAOSTUS

Dialyysistä liuokseen jäänyt rikkihappoa kokeiltiin poistaa käyttämällä bariumhydroksidia. Barium muodostaa rikkihapon kanssa käytännössä liukenematonta BaSO_4 -suolaa. Synteesistä 4 otettiin noin 1 ml tuoteluosta, johon siihen lisättiin kylläistä $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -liuosta ensimmäisessä testissä noin 10 tippaa ja toisessa testissä noin 5 tippaa. Molemmissa testeissä bariumin lisäys saosti tuoteluosta voimakkaasti ja jäljelle jäi täysin kirkas liuos. Tämän perusteella vaikuttaisi että barium reagoi liuoksessa olevien SO_4^{2-} -ionien lisäksi myös selluloosaan kiinnittyneiden sulfaattiryhmien kanssa. Lopputuloksena myös nanoselluloosa saostuu liuoksesta. Kirkkaasta liuoksesta tehtiin näyte STEM-mittauksia varten.

STEM-mittausten perusteella Barium-saostaminen todellakin sitoo hydrolysoidun nanoselluloosan. Kuvissa näkyy kaikkialla nanoselluloosan läheisyydessä kiinnittyneenä noin parinkymmenen nanometrin kokoisia pyöreitä partikkeleita. Myös yleiskuvien (Liite 2) perusteella nanoviiksimattoa ei ole läsnä ensinkään. Kuvassa 20 on esitettyä Barium-saostuksen vaikutus tuotteeseen.



Kuva 20. Barium-saostuksen vaikutus nanoselluloosan määrään tuotteissa.

SUODATUSTESTIT

Synteesituotteeseen jäänyttä mikrokiteistä selluloosaa yritettiin poistaa suodattamalla pienet partikkelit liuoksesta. Tätä kokeiltiin käyttämällä noin 15 ml synteessin 4 tuoteliuosta ja 4 – 8 µm suodatinpaperia. Suodatus osoittautui hyvin hitaaksi ja lopulta suodatinpaperille jäi geelimäistä ja vaaleaa kiinteää ainetta, joka oletettavasti koostui mikrokiteistä selluloosasta, nanoviiksistä ja pienestä määrästä vettä. Suodos oli hyvin kirkas ja valoa vasten näkyi heikko sinertävä sävy. Suodoksesta tehtiin näyte STEM-mittauksia varten.

STEM-mittausten perusteella suodattaminen poistaa tuotteesta tasapuolisesti sekä MCC:tä että nanoselluloosaa. Kuvat (Liite 3) muistuttavat hyvin paljon käsittelemättömistä tuotteista otettuja kuvia. Tämän perusteella suodattamisella ei ole tuotteen laatua parantavaa vaikutusta, sillä kappaleet ovat liian pieniä jäädäkseen selektiivisesti suodatinpaperiin.

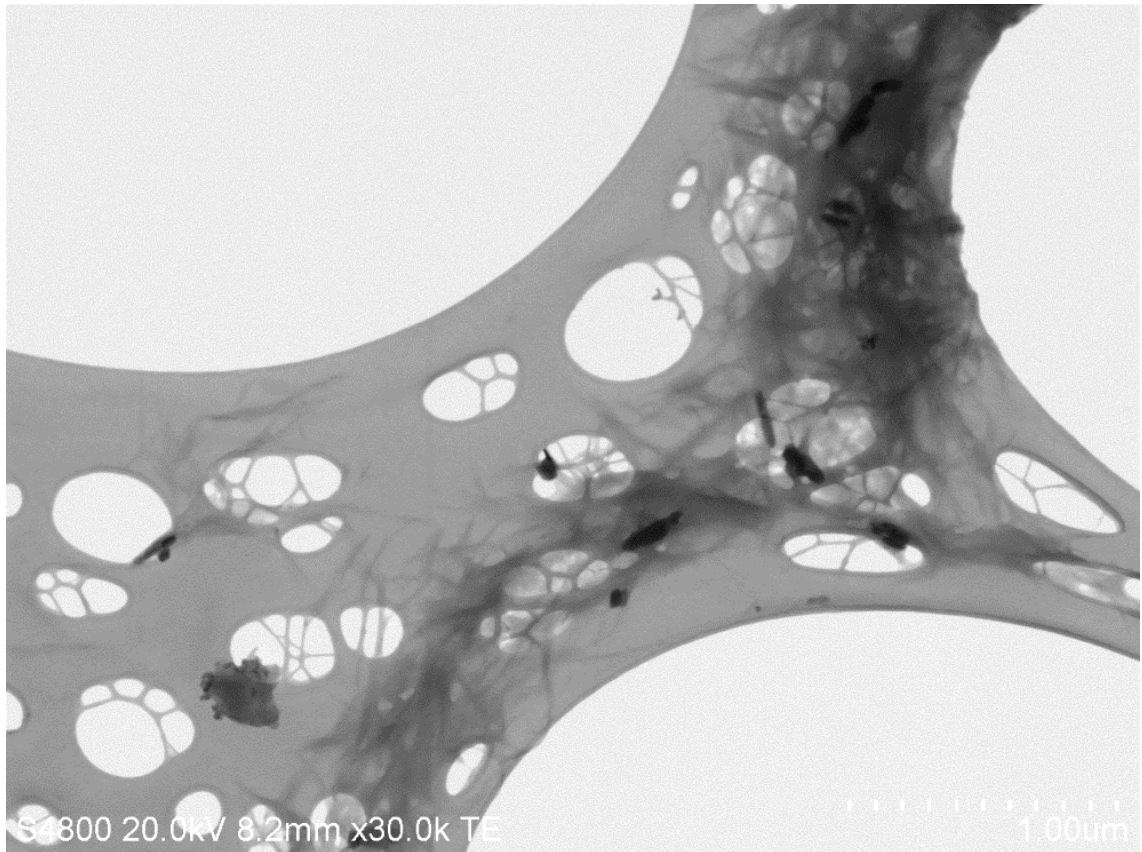
NEUTRALOINTITESTIT

Koska ekstruudauksessa nanoselluloosaa sisältänyt komposiitti muuttui mustaksi, on mahdollista että se oli rikkihaposta johtuvaa. Tämän varmistamiseksi kokeiltiin neutraloida osa neljännestä synteessin tuotteesta. pH:n säätöön käytettiin 1 M natriumhydroksidiä ja muutamalla pisaralla pH muuttui noin 3,5:stä 7,5:een. Liuoksessa ei havaittu näkyviä muutoksia pH:n muuttumisen johdosta, tosin SEM-näytettä tehtäessä tuote vaikuttaisi saostuvan etanolissa. Missään muussa näytteessä näin ei käynyt. Osa neutraloidusta tuotteesta kylmäkuivattiin ja testattiin termostabiilisuuden osalta.

STEM-mittaukset vahvistavat tuotteen osittaisen saostumisen etanolin vaikutuksesta. Kuitenkin tarkemmissa kuvissa varsinainen nanoselluloosa ei näyttäisi muuttuneen neutraloinnin yhteydessä. Nanoselluloosan lisäksi joihinkin kuviin (Kuva 21) on ilmestynyt pieniä teräväreunaisia, toisin sanoen ei rispaantuneita kappaleita, joiden kokoluokka on noin 200 nm tai alle. Määrällisesti näitä kappaleita ei ollut kovin suurta määrää nanoselluloosaan nähden. Kappaleet voivat mahdollisesti olla natriumsulfaattia, jota muodostuu jonkin verran neutraloinnin yhteydessä.

5.2. VETOLUJUUSTESTIT

Vetolujuustesteissä tikkumaiseen muotoon valetut nanoselluloosakomposiitit altistettiin mekaaniselle venytykselle, kunnes komposiittipalikat hajosivat kahteen osaan. Mittauslaite laski venytykseen tarvittavasta voimasta näytteiden kimmomodulin, murtolujuuden, vetolujuuden sekä murtovenymän. Käytetty vetonopeus oli 50 mm / min.



Kuva 21. Synteesin 4 tuote neutraloinnin jälkeen.

Nanoselluloosakomposiiteissa käytettiin kytkeäaineena apuna maleiininhydridillä muokattua korkeatiheyksistä polyeteeniä (PEgMA). Kytkeäainetta on saatavilla valmiina kaupallisena tuotteena nimellä Polybond 3009 (Chemtura). Kytkeäaineen tarkoituksena on parantaa nanoselluloosan ja polyeteeniketjujen vuorovaikutuksia, jolloin aineet sekoittuvat paremmin komposiitissa. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä että PEgMA:n polyeteeniketjut asettuvat kohti muita PE-ketjuja ja maleiininhydridiryhmät muodostavat sidoksia nanoselluloosan hydroksidiryhmien kanssa. Tällöin nanoselluloosan sekoittuminen polyeteenin sekaan on tasaisempaa, mahdollistaen komposiitille parempia ominaisuuksia.

Kokeissa käytettiin yhteensä viittä erilaista näytettä: 1) HDPE:tä granuloidussa muodossa; 2) HDPE:tä hienoksi jauhettuna; 3) hienoksi jauhettu HDPE, jossa oli mukana 5 p-% PEgMA-kytkettäainetta; 4) näytettä 3 vastaava näyte, johon oli lisätty 2 p-% nanoselluloosaa; ja 5) kuten näyte 4, mutta nanoselluloosaa oli 5 p-%. Käytetty nanoselluloosa oli synteesien 2, 5, 6 ja 11 neutraloiduista tuotteista valmistettu seos.

Testeistä saadut tulokset ovat esitettyinä taulukossa 8. Tulosten perusteella komposiitin valmistukseen käytetyillä nanoviiksillä on selkeästi vaikutusta komposiitin ominaisuuksiin. HDPE:n kimmomoduli kasvaa nanoviiksillä lisätessä, noin 11 % näytteellä 4 ja noin 31 % näytteellä 5 verrattuna näytteeseen 3. Toisaalta murtolujuus pienenee hieman, noin 10 % ja 13 %. Vetolujuus ei erityisemmin muutu lisättäessä 5 p-% nanoviiksillä

(2 % pudotus), mutta jostain syystä kahdella painoprosentilla tapahtuu pieni notkahdus eli 8 %. Näytteiden venymässä tapahtuu huomattava pudotus nanoviiksien määrän kasvaessa, noin 49 % ja 77 % riippuen näytteestä.

Kuitenkin kytkentäaine itsessäänkin muuttaa polyeteeniä jonkin verran ja kaikki muutokset ovat hieman pienempiä jos vertailukohteeksi otetaan jauhetusta HDPE:stä valmistettu näyte. Siihen verrattuna kimmomoduli kasvaa 7 % näytteellä 4 ja 26 % näytteellä 5. Muiden arvojen osalta muutokset eroavat noin 0-2 % kytkentäaineellisesta polyeteenistä.

Taulukko 8. Nanoselluloosakomposiittien vetolujuustestien tulokset.

Näyte	Kimmomoduli [GPa]	Murtolujuus [MPa]	Vetolujuus [MPa]	Venymä [%]
HDPE-granuloitu	0,59 ± 0,03	14,3 ± 0,5	15,7 ± 0,7	338 ± 38
HDPE-jauhettu	0,57 ± 0,03	14,8 ± 1,1	16,0 ± 1,0	335 ± 47
HDPE-PEgMA(5)	0,55 ± 0,02	15,0 ± 1,1	16,1 ± 0,9	369 ± 6
HDPE-PEgMA(5) + CNW(2)	0,61 ± 0,02	13,5 ± 0,7	14,8 ± 0,3	188 ± 39
HDPE-PEgMA(5) + CNW(5)	0,72 ± 0,02	13,0 ± 0,5	15,8 ± 0,4	85 ± 14

6. JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Tutkimuksen aikana tutustuttiin aikaisempaan kirjallisuuteen selluloosan nanoviiksien valmistamisesta erilaisia menetelmiä käyttäen. Mahdollisista menetelmistä päädyttiin käyttämään rikkihappohydrolyysiä tämän tutkimuksen tarpeisiin. Valmistettuja nanoviiksejä analysoitiin käyttäen pyyhkäisy- ja pyyhkäisyläpäiselektronimikroskopiaa sekä infrapunaspektroskopiaa. Lisäksi valmistettuja nanoviiksejä kokeiltiin käytettäväksi polyeteenipohjaisen komposiitin valmistuksessa.

Nanoselluloosaa valmistettiin 15 synteesierää, joiden aikana kokeiltiin erilaisia muutoksia kirjallisuudesta saatuun perusohjeeseen. Muutettuja olosuhteita olivat lähtöainemäärä, reaktiolämpötila, reaktioaika ja mikrokiteisen selluloosan poistaminen sentrifugoinnilla ennen rikkihapon poistoa liuksesta. Tutkimuksen loppuvaiheessa parametrien valinnan pääpainoksi tuli mikrokiteisen selluloosan määrän minimoiminen lopputuotteessa.

Lähtöainemäärän puolittamisella vaikuttaisi olevan tuotteen laatua parantavaa vaikutusta. Tällöin reaktiossa mukana oleva happo pystyy tehokkaammin pilkkomaan selluloosaa ja tuotteeseen jäävän mikrokiteisen selluloosan määrä jää vähäiseksi. Sen sijaan reaktioajan pidentämisellä tai reaktiolämpötilan nostamisella vaikuttaisi olevan vain vähäistä tai jopa käänteistä merkitystä synteesin tehokkuuden kannalta. Tämä huolimatta siitä, että molempien parametrien muuttaminen pitäisi tehostaa rikkihapon toimintaa reaktiossa. Reaktioajan pidentäminen tuottaa hieman tasalaatuisempaa tuotetta, mutta kokonaishyöty MCC:n poistamiseksi jää vähäiseksi. Lämpötilan nostamisen myötä analyysien perusteella happo pilkkoo tehokkaammin tuotteessa olevia nanoviiksejä ensimmäisenä, eikä niinkään mikrokiteistä selluloosaa.

Synteeseistä saatujen kokemusten perusteella tuotteen sentrifugoimisella on suuri merkitys lopullisen puhtauden kannalta. Synteeseissä käytettiin 5300 rpm ja 30 min sentrifugointia rikkihapon poistamiseen, joka oli suurin mahdollinen nopeus johon käytettävissä ollut laite kykeni. Kirjallisuudessa yleisimmät käytetyt nopeudet olivat luokkaa 10000 rpm tai yli. Puhdistusvaiheen kyseisessä sentrifugoinnissa tavoitteena on saada kaikki kiintoaine putken pohjalle, mukaan luettuna liuksessa dispergoituneissa muodossa olevat nanoviikset. Heikomman nopeuden takia on siis mahdollista että synteeseistä menetetään jonkin verran nanoviiksejä, jotka jäävät vaihdettavaan liukseen.

Ennen rikkihapon poistamista joillekin synteeseille suoritettiin esisentrifugointi, jonka todettiin antavan hyvin positiivisia tuloksia MCC:n määrän suhteen. Tosin vielä 3000 rpm:n nopeudellakin tuotteeseen jää MCC:tä jäljelle. Ideaalinen kierrosnopeus tulisi olla juuri alle sen lukeman, joka kykenee painamaan nanoviikset putken pohjalle. Tämän lukeman löytäminen tosin vaatisi useita toistoja joita seuraisi tuotteen tarkastelua silmämääräisesti sekä STEM-mittausten avulla.

Saatujen tulosten perusteella MCC:n määrän minimoimiseksi on suositeltavaa käyttää pienempiä lähtöainemääriä ja jonkinlaista esisentrifugointia ennen rikkihapon poistoa. Tulosten perusteella voidaan myös olettaa, että synteisiin kuuluvien sentrifugointien nopeuksien optimoiminen vähentää tuotteeseen jäävän mikrokiteisen selluloosan määrää nanoviiksien määrään verrattuna.

Mahdollisia nanoviiksien valmistamisen jatkotutkimuksia varten käytettävissä olevista analysoinneista voidaan mainita muutamia asioita. STEM-mittaukset todettiin erittäin hyödyllisiksi nanoviiksien todentamiseksi tuotteissa, sekä nanoviiksien dimensioiden tarkasteluun. Samalla STEM-mittauksilla saadaan kohtuullisen hyvin suuntaa antavaa tietoa lopullisen tuotteen puhtaudesta MCC:n suhteen. Toisaalta SEM-mittaukset osoittautuivat käytännössä hyödyttömiksi nanoviiksien pienen koon vuoksi. Myöskään IR-mittaukset eivät antaneet kovin paljoa tietoa selluloosan muutoksista happohydrolyysissä, sillä tuotteet spektri ei eronnut merkittävästi lähtöaineen spektristä.

Polyeteenikomposiittien valmistus ei ollut täysin ongelmaton. Tutkimuksen edetessä todettiin, ettei synteestä suoraan otettuja kuivattuja nanoviiksiä voitu käyttää komposiitteihin sellaisenaan. Ongelma ratkaistiin neutraloimalla tuoteliuos ennen sen kuivaamista, jolloin rikkihappo ei enää polta selluloosaa ekstruudauksen vaatimissa korkeammassa lämpötiloissa. Tämän jälkeen kyettiin valmistamaan polyeteenikomposiittia, joka sisälsi nanoselluloosaa. Tutkittujen komposiittinäytteiden perusteella erityisesti polyeteenin kimmomoduli kasvaa 5 % nanoviiksikomposiitilla noin 26 – 31 % riippuen verrataanko puhtaaseen vai kytkentäaineelliseen polyeteeniin. Samalla murtolujuus pienenee hieman ja venymä huomattavasti. Voidaan olettaa muutosten kasvavan jonkin verran kunhan käytetystä nanoselluloosasta saadaan mikrokiteinen selluloosa poistettua tehokkaammin.

Kokonaisuutena voidaan sanoa tämän tutkimuksen olleen onnistunut. Tavoitteena oli valmistaa nanoviiksiä mikrokiteisestä selluloosasta sekä kokeilla niiden käyttöä komposiittien valmistukseen, ja molemmissa tavoitteissa onnistuttiin. Kuitenkin lopullisessa tuotteessa oli vielä jonkin verran jäljellä mikrokiteistä selluloosaa ja sen poistamiseksi olisi erittäin hyödyllistä löytää taloudellinen sekä helppo menetelmä.

KIITOKSET

Tahtoisin kiittää Tuula Pakkasta ja Mika Suvantoa ohjauksesta tätä tutkimusta tehdessäni. Tahdon myös kiittää Maija Pöllästä avusta SEM- ja STEM-mittauksissa sekä komposiittien valmistuksessa. Lisäksi haluan kiittää Päivi Inkistä avusta ja neuvoista yleiseen laboratoriotyöskentelyyn liittyen. Rahoituksesta kiittäisin Teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskusta (Tekes).

VIITTEET

1. Ioelovich, M.: Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *BioResources* **2008**, 3(4), 1403 – 1418.
2. Visakh, P. M.; Thomas, S.: Preparation of bionanomaterials and their polymer nanocomposites from waste and biomass. *Waste Biomass Valor* **2010**, 1, 121-134.
3. Siró, I.; Plackett, D.: Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* **2010**, 17, 459-494.
4. Zhang, J.; Elder, T. J.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J.: Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* **2007**, 69, 607-611.
5. Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Lucia, L. A.; Sain, M.: Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources* **2008**, 3(3), 929-980.
6. Morán, J. I.; Alvarez, V. A.; Cyras, V. P.; Vázquez, A.: Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* **2008**, 15, 149-159.
7. Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; and Dufresne, A.: Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 612-626.
8. Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A.: Luffa cylindrical as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *Bioresources* **2010**, 5(2), 727-740.
9. Li, R.; Fei, J.; Cai, Y.; Li, Y.; Feng, J.; Yao, J.: Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydrate polymers* **2009**, 76, 94-99.
10. Lee, S.-Y.; Mohan, J.; Kang, I.-A.; Doh, G.-H.; Lee, S.; Han, S. O.: Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers* **2009**, vol. 10 no. 1, 77-82.
11. Goetz, L.; Mathew, A.; Oksman, K.; Gatenholm, P.; Ragauskas, A. J.: A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. *Carbohydrate Polymers* **2009**, 75, 85-89.
12. Bondeson, D.; Oksman, K.: Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. *Composite Interfaces* **2007**, 14, 617-630.
13. Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4. painos, W. H. Freeman and Company, New York, **2005**, s. 251.
14. Sticklen, M. B.: Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol. *Nature reviews genetics* **2008**, 9, 433.
15. Klemm, D.; Schumann, D.; Kramer, F.; Heßler, N.; Koth, D.; Sultanova, B.: Nanocellulose materials – different cellulose, different functionality. *Macromol. Symp.* **2009**, 280, 60-71.
16. Tang, L.; Weder, C.: Cellulose whisker / epoxy resin nanocomposites. *Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2(4), 1073-1080.
17. de Moraes Teixeira, E.; Corrêa, A. C.; Manzoli, A.; de Lima Leite, F.; de Oliveira, C. R.; Mattoso, L. H. C.: Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose* **2010**, 17, 595-606.

18. Cherian, B. M.; Pothan, L. A.; Nguyen-Chung, T.; Mennig, G.; Kottaisamy, M.; Thomas, S.: A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 5617-5627.
19. Cherian, B. M.; Leão, A. L.; de Souza, S. F.; Thomas, S.; Pothan, L. A.; Kottaisamy, M.: Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers* **2010**, *81*, 720-725.
20. Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A.: Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 425-432.
21. Berlioz, S.; Molina-Boisseau, S.; Nishiyama, Y.; Heux, L.: Gas-phase surface esterification of cellulose microfibrils and whiskers. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2144-2151.
22. Kilpeläinen, T.: Nanoselluloosan valmistus; **2009**.
23. Azizi Samir, M.A.S.; Alloin, F.; Sanchez, J.-Y.; Kissi, N. E.; Dufresne, A.: Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1386-1393.
24. Juntaro, J.; Pomet, M.; Mantalaris, A.; Shaffer, M.; Bismarck, A.: Nanocellulose enhanced interfaces in truly green unidirectional fibre reinforced composites. *Composite Interfaces* **2007**, *vol. 14 no. 7-9*, 753-762.
25. de Menezes, A. Jr.; Siqueira, G.; Curvelo, A. A. S.; Dufresne, A.: Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer* **2009**, *50*, 4552-4563.
26. Pu, Y.; Zhang, J.; Elder, T.; Deng, Y.; Gatenholm, P.; Ragauskas, A. J.: Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. *Composites* **2007**, *Part B* *38*, 360-366.
27. Ljungberg, N.; Bonini, C.; Bortolussi, F.; Boisson, C.; Heux, L.; Cavaillé, J. Y.: New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2732-2739.
28. Roohani, M.; Habibi, Y.; Belgacem, N. M.; Ebrahim, G.; Karimi, A. N.; Dufresne, A.: Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European polymer journal* **2008**, *44*, 2489-2498.
29. Elmabrouk, A. B.; Wim, T.; Dufresne, A.; Boufi, S.: Preparation of poly(styrene-co-hexylacrylate)/cellulose whiskers nanocomposites via miniemulsion polymerization. *Journal of applied polymer science* **2009**, DOI 10.1002, 2946-2955.
30. Azizi Samir, M.A.S.; Chazeau, L.; Alloin, F.; Cavaillé, J.-Y.; Dufresne, A.; Sanchez, J.-Y.: POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 3897-3903.
31. Shanmuganathan, K.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.: Stimuli-responsive mechanically adaptive polymer nanocomposites. *Applied materials & interfaces* **2010**, *vol 2 no 1*, 165-174.
32. Auad, M. L.; Contos, V. S.; Nutt, S.; Aranguren, M. I.; Marcovich, N. E.: Characterization of nanocellulose reinforced shape memory polyurethanes. *Polym Int* **2008**, *57*, 651-659.
33. Petersson, L.; Kvien, I.; Oksman, K.: Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites science and technology* **2007**, *67*, 2535-2544.

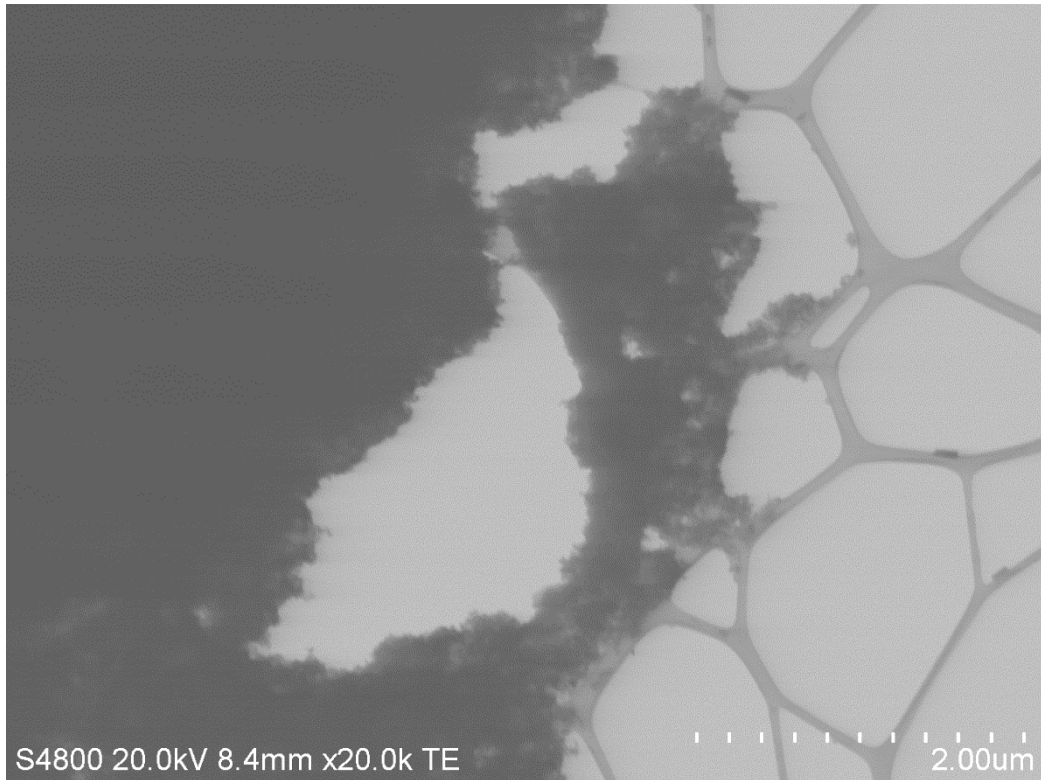
34. Lönnberg, H.; Fogelström, L.; Azizi Samir, M.A.S.; Berglund, L.; Malmström, E.; Hult, A.: Surface grafting of microfibrillated cellulose with poly(ϵ -caprolactone) – synthesis and characterization. *European polymer journal* **2008**, *44*, 2991-2997.
35. Wang, Y.; Tian, H.; Zhang, L.: Role of starch nanocrystals and cellulose whiskers in synergistic reinforcement of waterborne polyurethane. *Carbohydrate polymers* **2010**, *80*, 665-671.
36. Ljungberg, N.; Cavaille, J.-Y.; Heux, L.: Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer* **2006**, *47*, 6285-6292.
37. Gray, D.G.: Transcrystallization of polypropylene at cellulose nanocrystal surfaces. *Cellulose* **2008**, *15*, 297-301.
38. Yoshioka, M.; Sakaguchi, K.; Ohno, T.; Nishio, Y.; Shiraishi, N.: Fabrication of pulverized cellulose by ultra high-pressure water jet treatment and usage in polymer nanocomposites and graft copolymerization. *J Wood Sci* **2009**, *55*, 335-343.
39. Aulin, C.; Ahola, S.; Josefsson, P.; Nishino, T.; Hirose, Y.; Österberg, M.; Wågberg, L.: Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures – their surface properties and interaction with water. *Langmuir* **2009**, *25*(13), 7675-7685.
40. Li, Y.; Ren, H.; Ragauskas, A. J.: Rigid polyurethane foam reinforced with cellulose whiskers: synthesis and characterization. *Nano-Micro Lett.* **2010**, *2*, 89-94.
41. Saxena, A.; Elder, T. J.; Pan, S.; Ragauskas, A. J.: Novel nanocellulosic xylan composite film. *Composites: part B* **2009**, *40*, 727-730.
42. Li, Q.; Zhou, J.; Zhang, L.: Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2009**, *47*, 1069-1077.
43. Dufresne, A.; Kellerhals, M.B.; Witholt, B.: Transcrystallization in Mcl-PHAs/cellulose whiskers composites. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7396-7401.
44. Kvien, I.; Sugiyama, J.; Votrubee, M.; Oksman, K.: Characterization of starch based nanocomposites. *J Mater Sci* **2007**, *42*, 8163-8171.
45. Siqueira, G.; Abdillahi, H.; Bras, J.; Dufresne, A.: High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *syngonanthus nitens* (Capim Dourado). *Cellulose* **2010**, *17*, 289-298.
46. Noishiki, Y.; Nishiyama, Y.; Wada, M.; Kuga, S.; Magoshi, J.: Mechanical properties of silk fibroin-microcrystalline cellulose composite films. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 3425-3429.
47. Qi, H.; Cai, J.; Zhang, L.; Kuga, S.: Properties of films composed of cellulose nanowhiskers and a cellulose matrix regenerated from alkali/urea solution. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1597-1602.
48. Li, Z.; Renneckar, S.; Barone, J. R.: Nanocomposites prepared by in situ enzymatic polymerization of phenol with TEMPO-oxidized nanocellulose. *Cellulose* **2010**, *17*, 57-68.
49. van den Berg, O.; Schroeter, M.; Capadona, J. R.; Weder, C.: Nanocomposites based on cellulose whiskers and (semi)conducting conjugated polymers. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2746-2753.

50. Nyström, G.; Mihranyan, A.; Razaq, A.; Lindström, T.; Nyholm, L.; Strømme, M.: A nanocellulose polypyrrole composite based on microfibrillated cellulose from wood. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4178-4182.
51. Schroers, M.; Kokil, A.; Weder, C.: Solid polymer electrolytes based on nanocomposites of ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers and cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93*, 2883-2888.

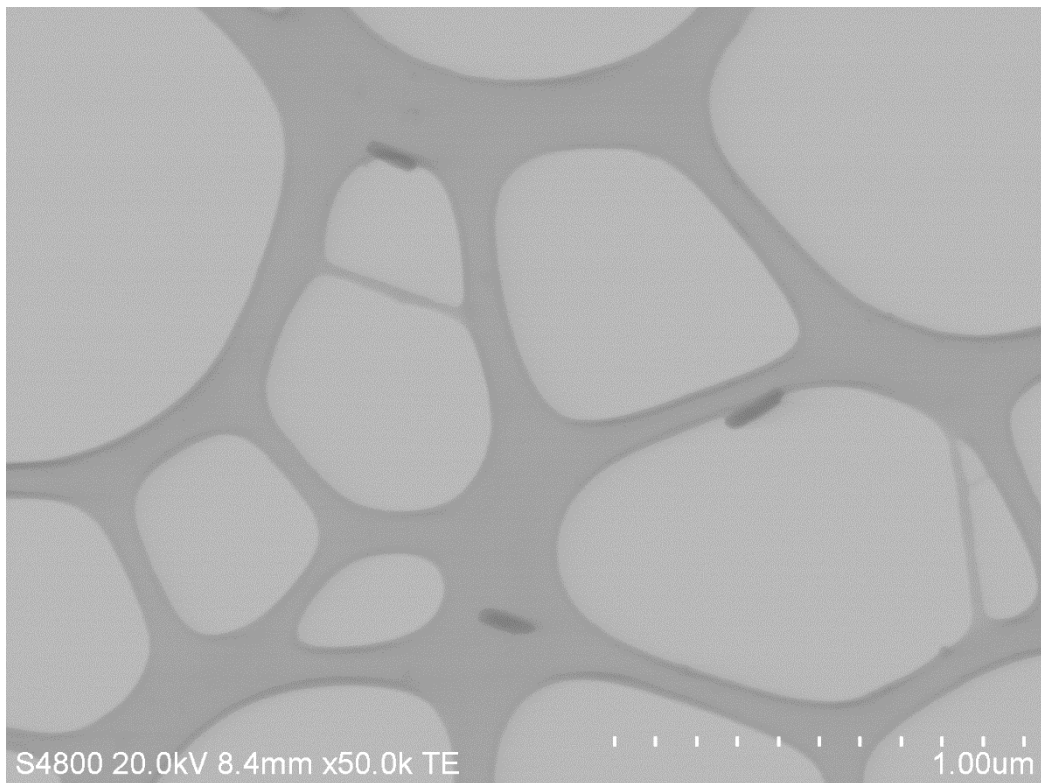
LIITTEET

1. STEM-kuvat synteisien 1 – 6 seoksen lämpötilatestatusta tuotteesta
2. STEM-kuva synteisin 4 bariumsaostetusta tuotteesta.
3. STEM-kuva synteisin 4 suodatetusta tuotteesta.

LIITE 1.

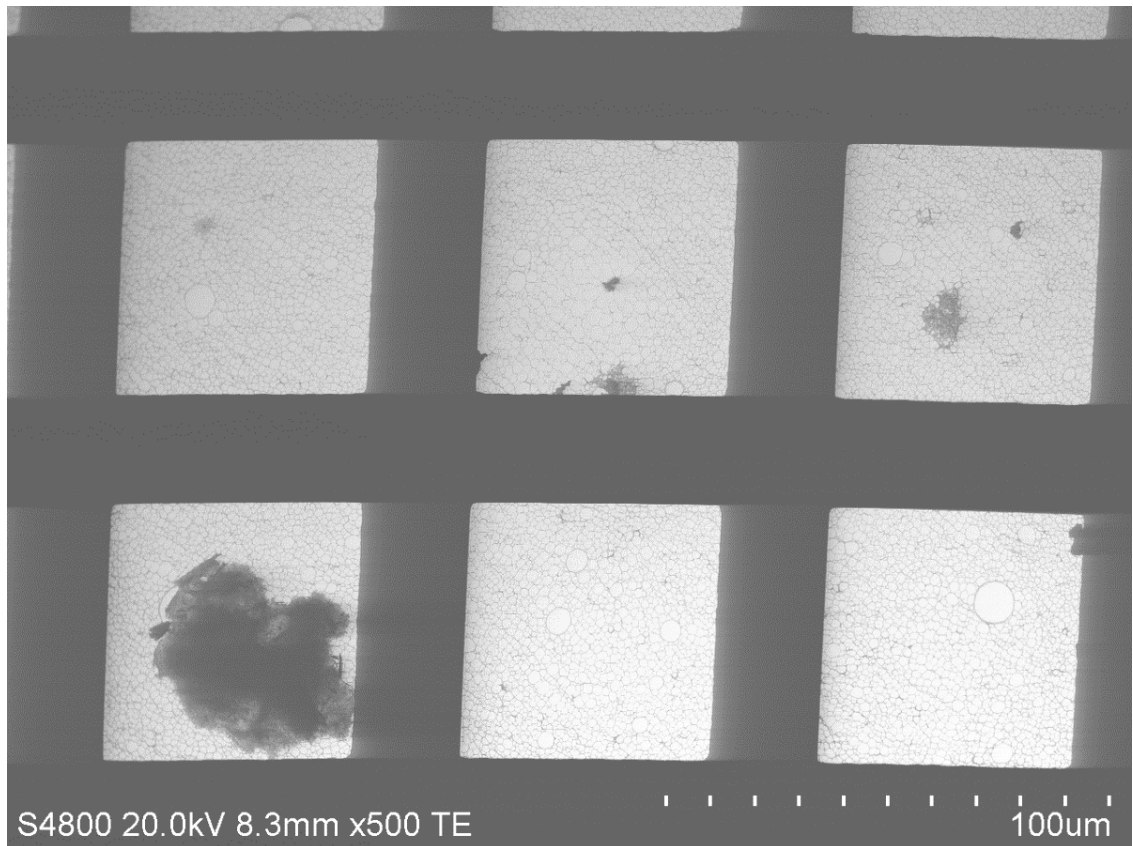


Kuva 22. STEM-kuva synteisien 1 – 6 seoksen lämpötilatestatusta näytteestä.



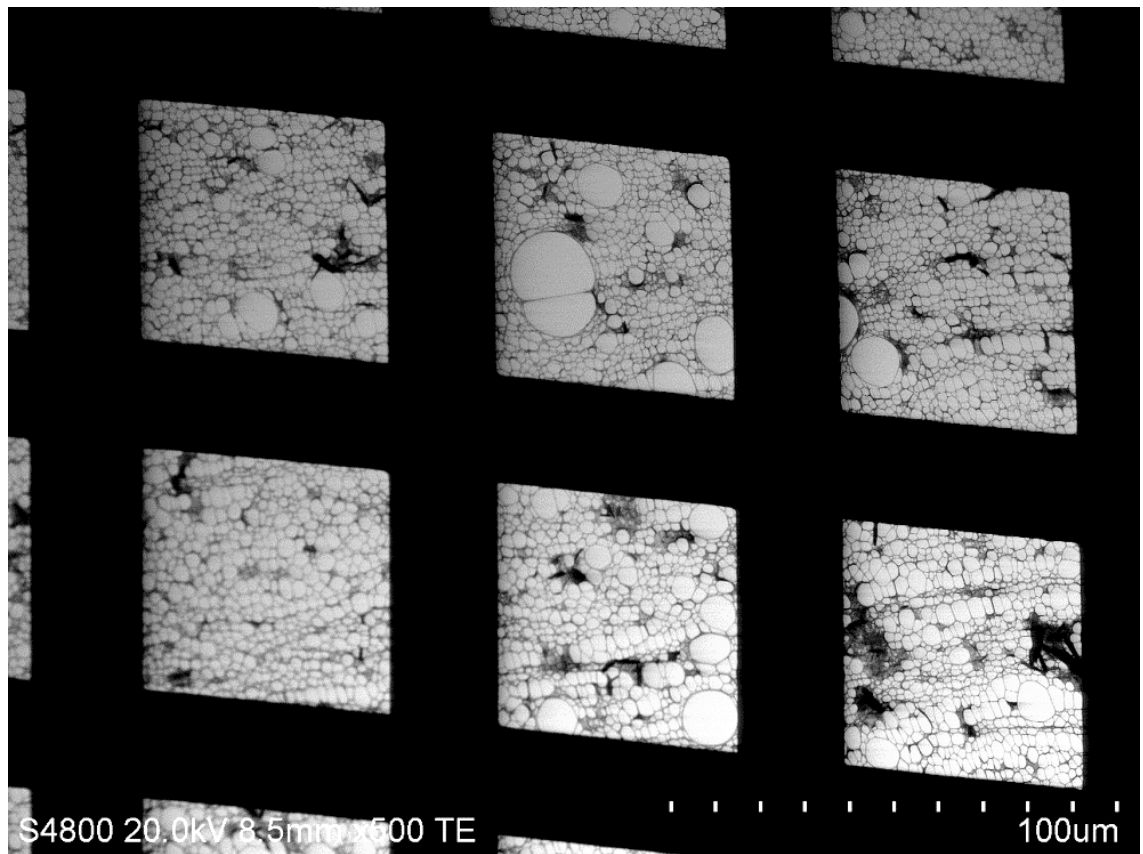
Kuva 23. STEM-kuva synteisien 1 – 6 seoksen lämpötilatestatusta näytteestä.

LIITE 2.



Kuva 24. STEM-kuva synteessin 4 tuotteesta, jolle oli yritetty bariumsaostusta.

LIITE 3.



Kuva 25. STEM-kuva synteessin 4 tuotteesta, joka oli suodatettu.