

Kati Kuusinen

Märkälujahartsien, kuivalujahartsien ja prepolymeerien kuiva-ainepitoisuuksien määrittäminen halogeenikosteusanalysaattorilla

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioala

Opinnäytetyö

20.11.2013

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Kati Kuusinen Märkälujarahartsien, kuivalujahartsien ja prepolymeerien kuiva-ainepitoisuuksien määrittäminen halogeenikosteusanalysaattorilla 18 sivua + 7 liitettä 20.11.2013
Tutkinto	Laboratorioanalytikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaajat	Lehtori Mia Ruismäki Tuotantopäällikkö Juha Olkinuora
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Ashland Industries Finland Oy:n Tampereen tehtaassa laadunvalvontalaboratoriossa.</p> <p>Tavoitteena oli kehittää menetelmä märkälujarahartsien, kuivalujahartsien ja prepolymeerien kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen halogeenikosteusanalysaattorilla. Lisäksi tutkittiin kuinka näytteenkäsittely vaikuttaa prepolymeerien kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen refraktometrillä.</p> <p>Märkälujarahartsien ja kuivalujahartsien kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen halogeenikosteusanalysaattorilla todettiin toistettaviksi. Menetelmät poikkesivat t-testin mukaan vertailumenetelmänä käytettävästä unimenetelmästä merkitsevästi.</p> <p>Menetelmän todettiin kuitenkin soveltuvan märkälujarahartsien ja kuivalujahartsien kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen halogeenikosteusanalysaattorilla. Prepolymeerien määrittäminen halogeenikosteusanalysaattorilla ei onnistunut toivotusti, mutta kuiva-ainemäärittäminen tarkkuutta refraktometrillä pystytään parantamaan sekoittamalla näytettä ennen mittausta.</p>	
Avainsanat	menetelmän kehitys, halogeenikosteusanalysaattori, refraktometri, märkälujarahartsit, kuivalujahartsit, prepolymeeri

Author Title Number of Pages Date	Kati Kuusinen Determination of Total Solids in Wet Strength Resins, Dry Strength Resins and Prepolymers with Halogen Moisture Analyzer 18 pages + 7 appendices 20 November 2013
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Mia Ruismäki, Senior Lecturer Juha Olkinuora, Production Manager
<p>This thesis was made at the Ashland Industries Finland Oy in the quality control laboratory in Tampere.</p> <p>The goal of this thesis was to develop a method for determination of total solids in wet strength resins, dry strength resins and prepolymers with halogen moisture analyzer. Handling of the prepolymer samples for determination of total solids with refractometer were also examined.</p> <p>Repeatability of determination of total solids in wet strength resins and dry strength resins with halogen moisture analyzer was found to be good. The methods differed significantly from the used reference methods according to the t-test.</p> <p>The methods were found to be suitable to determine total solids in wet strength resins and dry strength resins with halogen moisture analyzer. The determination of total solids in prepolymers did not work properly when determined with halogen moisture analyzer, but it was possible to improve the accuracy of the determination of total solids from prepolymers by stirring the sample before the measurement.</p>	
Keywords	method development, halogen moisture analyzer, refractometer, wet strength resin, dry strength resin, prepolymer

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Määritettävät näytteet	2
2.1	Prepolymeerit ja märkälujahartsit	2
2.2	Kuivalujahartsit	4
3	Kuiva-ainepitoisuuksien määrittämissä käytettävät laitteet	5
3.1	Halogeenikosteusanalysointilaitteisto	5
3.2	Refraktometri	6
4	Laitteistot ja kemikaalit	7
5	Kuiva-ainemittaukset halogeenikosteusanalysointilaitteistolla	8
5.1	Menetelmän kehitys	8
5.2	Halogeenikosteusanalysointilaitteiston vertailu vertailumenetelmiin t-testillä	9
5.3	Toistettavuus	9
6	Kuiva-ainemittaukset refraktometrillä	14
7	Päätelmät	17
	Lähteet	18
	Liitteet	
	Liite 1. Halogeenikosteusanalysointilaitteiston menetelmien kehitysvaiheen tulokset	
	Liite 2. Märkälujahartsien toistomittausten tulokset ja t-testi	
	Liite 3. Kuivalujahartsien toistomittausten tulokset ja t-testi	
	Liite 4. Prepolymeerien toistomittausten tulokset ja t-testi	
	Liite 5. Halogeenikosteusanalysointilaitteiston menetelmien suhteelliset keskihajonnat	
	Liite 6. Prepolymeerin G refraktometrillä tehdyt kuiva-ainemääritykset	
	Liite 7. Prepolymeerin H refraktometrillä tehdyt kuiva-ainemääritykset	

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Ashland Industries Finland Oy:n Tampereen tehtaan laadunvalvontalaboratoriossa kesän ja syksyn 2013 aikana. Ashland on kansainvälinen yhtiö, jolla on tehtaita kemian eri toimialoilta. Tampereen tehdas kuuluu Ashland Water Technologies-ryhmään ja tuottaa paperin valmistuksessa käytettäviä kemikaaleja. [1.]

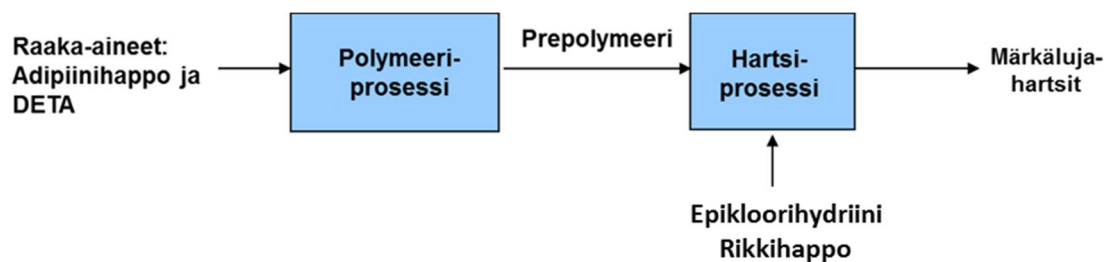
Tarve kehittää menetelmä märkälujahartsien, kuivalujahartsien ja prepolymeerien analysoimiseksi halogeenikosteusanalysointilaitteilla johtuu siitä, että vanhat lämpökaapilla tehtävät uunimenetelmät ovat hitaita eikä niitä voida käyttää tuotannossa. Halogeenikosteusanalysointilaitteille kehitettävät menetelmät lyhentäisivät merkittävästi kuiva-aineprosentin määrittämiseen tarvittavaa aikaa, ja lisäksi niitä pystyttäisiin hyödyntämään tuotannon ympärivuorokautisessa laadunvalvonnassa. Tämän lisäksi kehitettiin prepolymeerien näytteenkäsittelyä ja kuiva-ainemittauksia refraktometrillä tulosten tarkkuuden parantamiseksi.

Kuiva-ainepitoisuutta määritetään, koska sillä on merkitystä tehtaan omissa prosesseissa ja tehtaan asiakkaiden prosesseissa. Asiakkaat laskevat tuotteiden annostelun kuiva-aineen perusteella, jolloin niille saadaan halutut ominaisuudet valmistusta varten. Tehtaan omissa prosesseissa kuiva-aine pidetään tietyllä alueella, mikä vaikuttaa tuotteen homogenisoinnin onnistumiseen ja tasalaatuisen tuotteen syntymiseen.

2 Määritettävät näytteet

2.1 Prepolymeerit ja märkälujahartsit

Märkälujuutta tarvitaan mm. talouspaperissa, teepusseissa ja pahvilaatikoissa. Märkälujahartsit parantavat pysyvää märkälujuutta, jotta paperi ei hajoaisi kastuttuaan. Märkälujahartsin valmistuksessa on kaksi vaihetta. Ensinnäkin valmistetaan prepolymeeri, jota käytetään varsinaisen tuotteen eli märkälujahartsin valmistuksessa, kuten kuvassa 1 on esitetty. [2.]

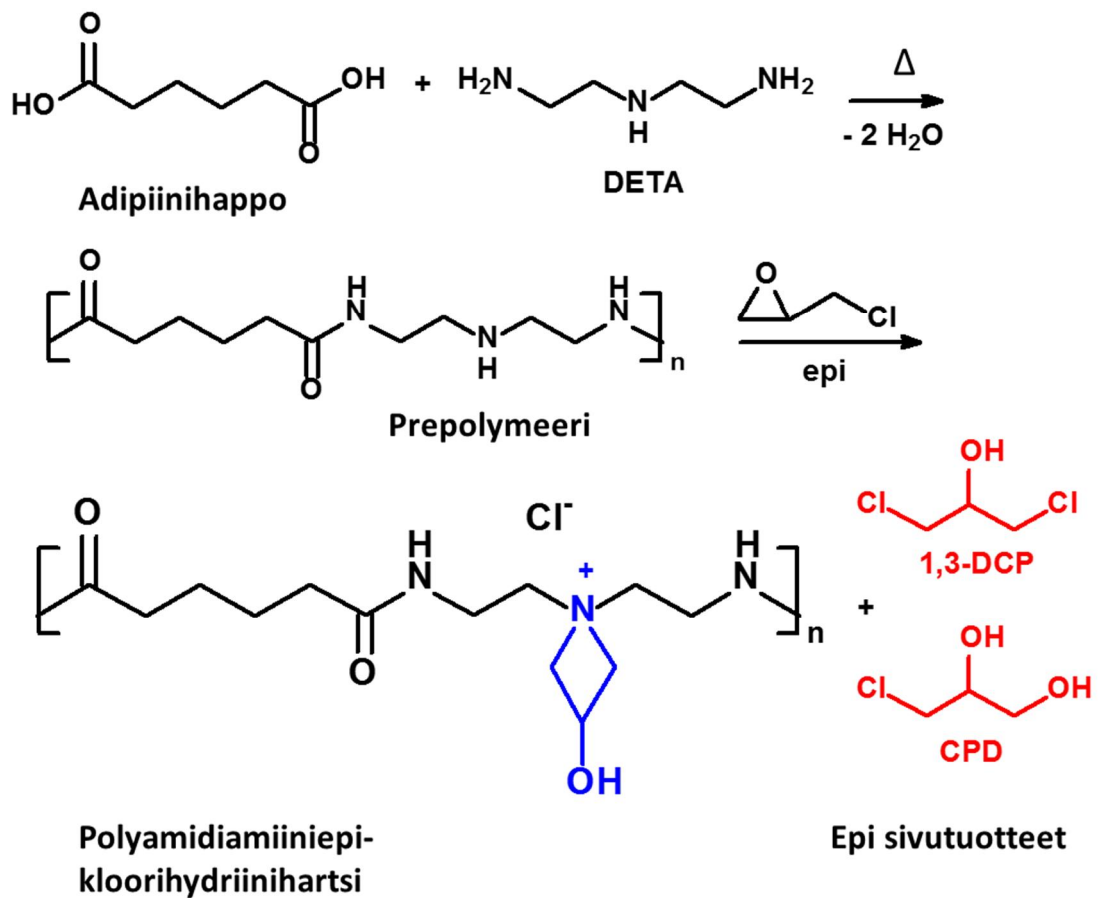


Kuva 1: Märkälujahartsien prosessin kaaviokuva (lähde: Ashland Industries Finland Oy)

Prepolymeerin valmistuksen pääraaka-aineet ovat adipiinihappo ja dietyleenitriamiini (DETA). Aineet muodostavat reaktorissa suolan, josta keittämällä halutussa lämpötilassa saadaan poistettua vettä. Suolasta muodostuu polyamidi, jonka keittämistä jatketaan, kunnes haluttu viskositeetti saavutetaan. Polymerisoituminen keskeytetään lisäämällä kylmää vettä.

Prepolymeeri ja epikloorihydriini (EPI) ovat märkälujahartsin valmistuksen pääraaka-aineet. Reaktorissa eksotermisen reaktion lämpötilaa, pH:ta ja viskositeettia kontrolloidaan halutun keittoprofiilin mukaan. Halutussa viskositeetissa reaktio tapetaan rikkihappolla. Reaktiossa muodostuu valmis märkälujahartsituote eli polyamidiamiini-epikloorihydriinihartsit. [2.]

Kuvassa 2 on märkälujahartsin valmistus reaktioyhtälönä. DETA ja adipiinihappo yhdistetään ja lämmitetään, jolloin muodostuu polyamidiamiinia. Polyamidiamiiniin lisätään epikloorihydriiniä, joka kiinnittyy aminoryhmän tyypeen ja muodostaa azetidiumrenkaita ja aminokloorihydriiniryhmiä. Ne toimivat molekyyliketjun reaktiivisina kationisina osina, jotka tarttuvat selluloosakuitujen anionisiin osiin ionisidoksilla. [2.]

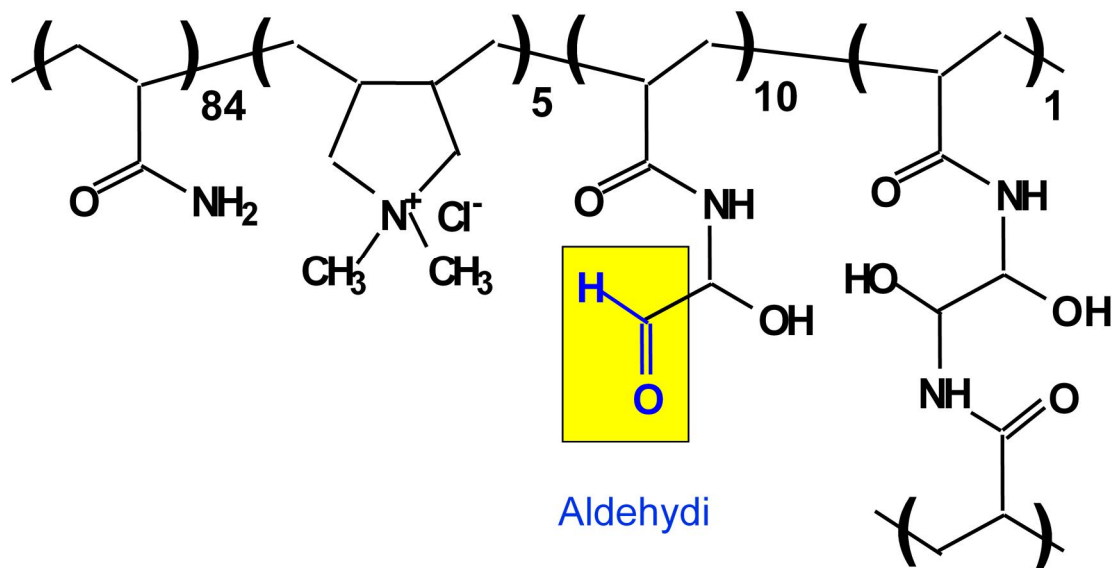


Kuva 2: Märkälujahartsin valmistus reaktioyhtälönä (lähde: Ashland Industries Finland Oy)

Märkälujuuden luomiseksi hartseille tapahtuu kahdenlaisia reaktioita, ne reagoivat itsensä kanssa muodostaen ristisidoksia ja reagoivat selluloosan karboksyyliyhmiensä kanssa. Itsensä kanssa ristisidoksia muodostaneiden hartsiin ja kuitujen väliset sidokset muodostavat veteen liukenemattomia verkkorakenteita. Selluloosan ja hartsiin välisistä kovalenttisistä sidoksista muodostuu veden kestäviä sidoksia. [2.]

2.2 Kuivalujahartsit

Kuivalujahartsit ovat glyksaloituja polyakryyliamideja, jotka muodostavat vetysidoksia kuitujen välille ja parantavat näin paperin kuivalujuutta. Ne valmistetaan glyksaloivista akryyliamidien kopolymeereista ja diallylidimetyyliammoniumkloridista (DADMAC), joka on kationinen monomeeri. Valmiit glyksaloidut polyakryyliamidihartsit sisältävät reaktiivisia aldehydiryhmiä. [3.] Kuvassa 3 on esimerkki kuivalujahartsien molekyylikenteestä.



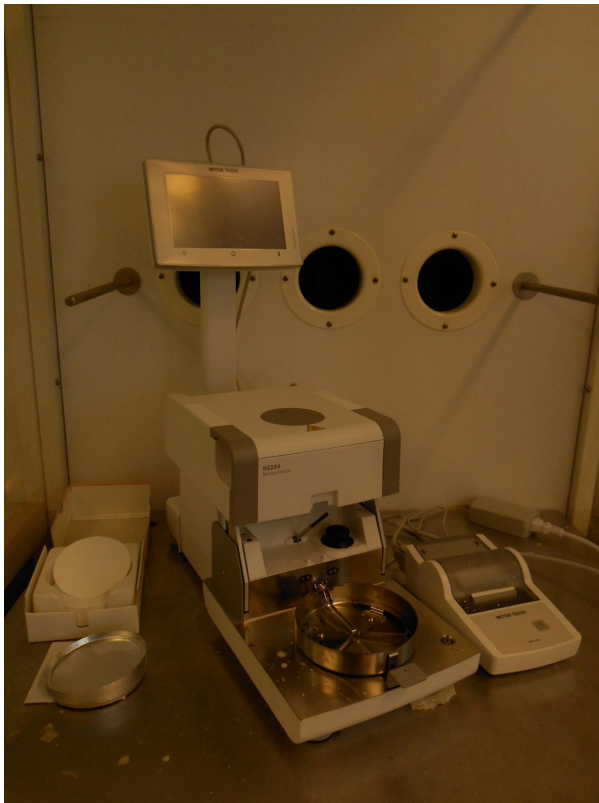
Kuva 3: Esimerkki kuivalujahartsien molekyylikenteestä (lähde: Ashland Industries Finland Oy)

3 Kuiva-ainepitoisuuksien määrittämissä käytettävät laitteet

3.1 Halogeenikosteusanalysointilaitteet

Halogeenikosteusanalysointilaitetta käytetään kuiva-ainepitoisuuksien määrittämisessä. Sen toiminta perustuu termogravimetriaan, jossa mitataan massan häviämistä ajan funktiona lämpötilan ollessa vakio. [4, s. 7.]

Halogeenikosteusanalysointilaitteet (kuva 4) koostuu sisään rakennetusta vaakasta ja lämpömittarista, sekä näytteen kuumentamiseen tarvittavasta halogeenimoduulista. Laitteen ulkokuori suojaa vaakaa häiriöiltä ja pitää lämmön laitteen sisällä. Laitteeseen kuuluu myös näyttö, josta voi seurata analyysin etenemistä. [4, s. 11.]



Kuva 4: Halogeenikosteusanalysointilaitteet

Näyte punnitaan laitteen vaakaan asetettuun kertakäyttöiseen folioastiaan ja laite kirjaa massan. Laitteen halogeenimoduuli kuumentaa näytteen nopeasti näytteelle säädettyyn vakio- lämpötilaan . Laite seuraa haihtumista koko mittauksen ajan ja ilmoittaa lopuksi näytteen kuiva-ainepitoisuuden prosentteina. [4, s. 7.]

Nestemäisten ja kosteiden näytteiden mittauksessa käytetään lasikuitupaperia, jonka avulla voidaan varmistaa, että nestemäinen näyte on levittynyt tasaisesti folioastian pohjalle. Lasikuitupaperin käyttö vaikuttaa mittauksessa kuluvaan aikaan. Kun näyte on levittynyt paperiin ohueksi kerrokseksi, haihtuminen tapahtuu nopeammin ja paperin käyttö voi myös parantaa mittausten toistettavuutta. [5, s. 25 – 26.]

3.2 Refraktometri

Refraktometrin toiminta perustuu valon taittumisen tarkasteluun kahden aineen rajapinnalla. [6, s.130.] Tässä opinnäytetyössä sitä käytetään nestemäisten aineiden kuiva-ainemäärittäyksissä. Refraktometrissä on sisäänrakennettu prisma, jonka päällä olevaan näytekaivoon näyte pipetoidaan. [7.] Kuvassa 5 on refraktometri, jonka näyteluukku on auki.



Kuva 5: Refraktometri

Prepolymeerin taitekertoimeen vaikuttaa veden ja kuiva-aineen suhde ja lämpötila. Näytettä mitattaessa näytteen annetaan tasaantua mittauslämpötilaan, jotta mittausolosuhteet olisivat samat jokaisella näytteellä.

Refraktometri kalibroidaan ennen käyttöä kalibrointiin tarkoitetuilla kalibrointiöljyillä. Mittauksen aikana on tärkeää, että linssi on puhdistettu hyvin ennen mittausta. Linssin puhdistukseen käytetään linssipaperia ja tislattua vettä sekä alkoholia, esimerkiksi isopropanolia tai etanolia. Näyte pipetoidaan näytekaivoon ja tarkistetaan, että siinä ei näy kuplia, jotka vaikuttaisivat mittaukseen. Suljetaan näyteluukku ja annetaan lämpötilan tasaantua mittauslämpötilaan. Mittauksen jälkeen laite ilmoittaa näytteen kuiva-aineprosentin. [7.]

4 Laitteistot ja kemikaalit

Opinnäytetyössä käytettiin Mettler Toledon Moisture Analyzer Excellence Plus HX204 -halogeenikosteusanalysointilaitetta. Vertailumenetelmänä käytettiin vaakaa ja lämpökaappia. Lisäksi molemmissa menetelmissä käytettiin kertakäyttöisiä folioastioita, joihin näyte punnittiin mittauksia varten.

Prepolymeerien analysoinnissa käytettiin halogeenikosteusanalysointilaitteen lisäksi Reichert AR7 Series Automatic Refractometer -refraktometriä, jota käytettiin myös vertailumenetelmänä.

Näytteinä toimivat tehtaalta saadut tuotteiden eränäytteet, joten erillisiä reagensseja mittauksissa ei tarvittu.

5 Kuiva-ainemittaukset halogeenikosteusanalysaattorilla

5.1 Menetelmän kehitys

Menetelmää kehitettäessä testattiin millä lämpötilan, sammutusohjelman, lämmitysohjelman ja laitteeseen punnittavan massan yhdistelmällä saadaan halogeenikosteusanalysaattorilla lähin tulos uunimenetelmän kanssa. Menetelmän kehitys tapahtui muuttamalla aina yhtä parametriä kerrallaan.

Ensin testattiin lämpötilan vaikutusta, seuraavilla lämpötiloilla: 110, 120, 130, 140 ja 150 °C. Jokaisessa lämpötilassa tehtiin yksi mittaus ja tuloksista valittiin lähinnä uunin tulosta oleva lämpötila. Seuraavaksi testattiin sammutusohjelma, jossa myös oli viisi vaihtoehtoa, 1, 2, 3, 4 ja 5. Jokaisella vaihtoehdolla tehtiin yksi mittaus ja valittiin uunin tulosta lähinnä oleva vaihtoehto. Lämmitysohjelmavaihtoehtoja oli kolme, *standard*, *gentle* ja *rapid*. Ne testattiin samaan tapaan kuin lämpötila ja sammutusohjelma. Viimeiseksi testattiin, kuinka massa vaikuttaa valittuihin parametreihin, ja sitä muutettiin suuremmasta pienempään seuraavilla massoilla: 3, 2,5, 2, 1,5 ja 1 g. Näistä myös valittiin se vaihtoehto, jonka tulos oli lähinnä uunin tulosta. Lopuksi mitattiin, mikä tulos saataisiin valitulla menetelmällä kokonaisuudessaan. Jos tulos oli hyvä eikä paperi ollut hiiltynyt ei menetelmää tarvinnut muuttaa enempää. Menetelmien kehitysvaiheen tulokset ovat esitettynä liitteissä 1 ja valmiiden menetelmien asetukset ovat esitettynä taulukossa 1.

Taulukko 1: Valmiiden menetelmien asetukset

Tuote	Laatu	Lämpötila (°C)	Sammutusohjelma	Lämmitysohjelma	Massa (g)
Märkälujahartsi	A	130	2	standard	3,0
	B	150	3	standard	2,0
	C	150	5	standard	3,0
	D	130	3	standard	3,0
Kuivalujahartsi	E	150	2	standard	3,0
	F	140	2	standard	3,0
Prepolymeeri	G	150	3	standard	3,0
	H	150	3	standard	3,0

5.2 Halogeenikosteusanalysointilaitteen vertailu vertailumenetelmiin t-testillä

Halogeenikosteusanalysointilaitteella saatuja tuloksia verrattiin t-testillä vanhoihin kuiva-aineen määritysmenetelmiin: märkälujaj- ja kuivalujajartsien tuloksia verrattiin uunimenetelmän tuloksiin ja prepolymerien tuloksia refraktometrillä saatuihin tuloksiin. Studentin t-testin mukaan kaikkien halogeenimenetelmien tulokset poikkeavat merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla vertailumenetelmistä. Tulokset ovat esitettynä taulukossa 2 ja laskuissa käytetyt arvot ovat liitteissä 2, 3 ja 4.

T-testi laskettiin alla olevalla kaavalla, jossa erotuksella käsitetään korjauskertoimen arvoja:

$$T - \text{laskettu} = \frac{|\text{erotuksen keskiarvo}| \times \sqrt{\text{mittausten lukumäärä}}}{\text{erotuksen keskihajonta}}$$

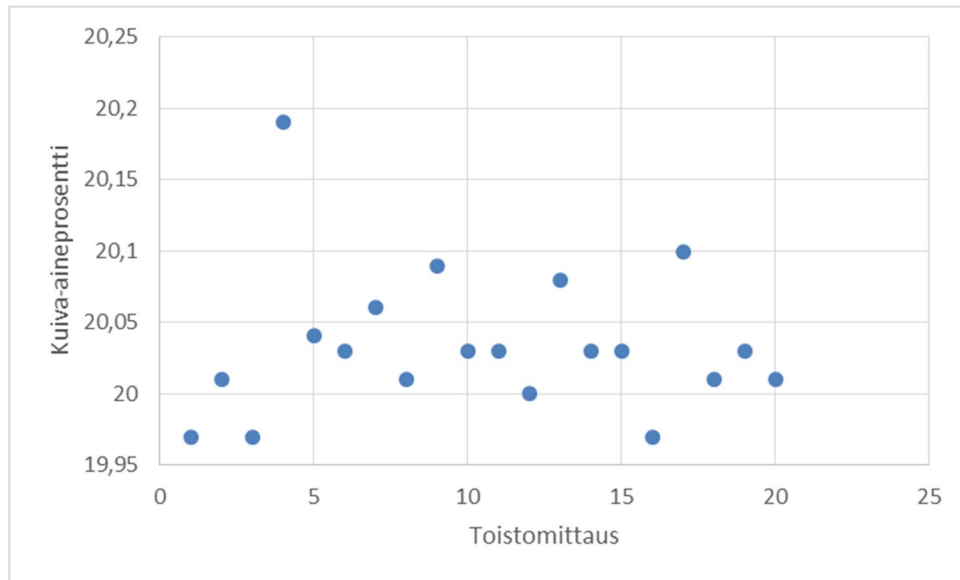
Taulukko 2: T-testin tulokset

Näyte		T-laskettu	T-tila
Märkälujajartsi	A	3,412	2,086
	B	8,719	2,086
	C	7,835	2,086
	D	8,053	2,086
Kuivalujajartsi	E	3,661	2,086
	F	2,790	2,086
Prepolymeeri	G	15,454	2,228
	H	14,329	2,228

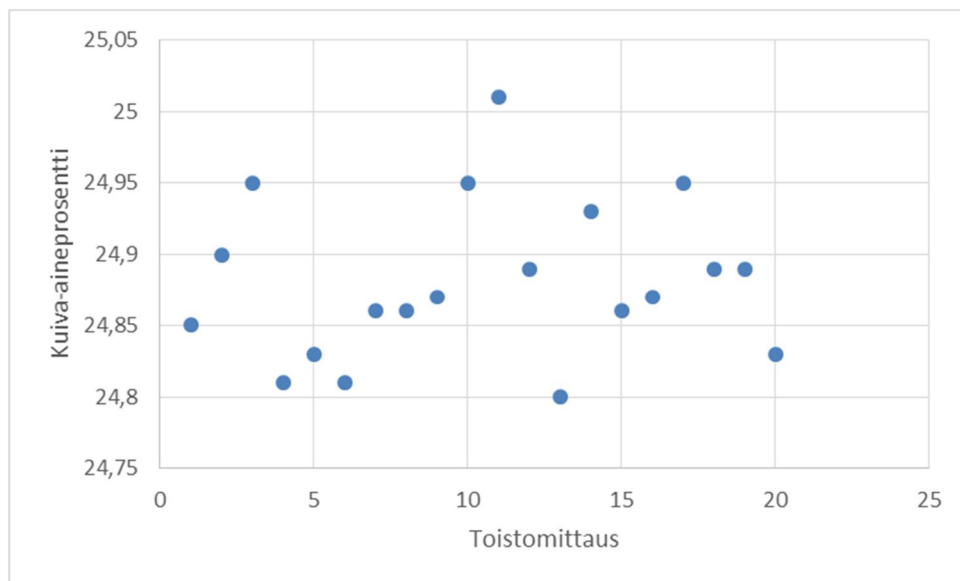
5.3 Toistettavuus

Tutkittiin mittausmenetelmän toistettavuutta tekemällä kaikista neljästä märkälujajartsilaadusta ja kahdesta kuivalujajartsilaadusta 20 toistomittausta ja kahdesta prepolymerilaadusta 10 toistomittausta. Toistomittausten tulokset ovat liitteissä 2, 3 ja 4.

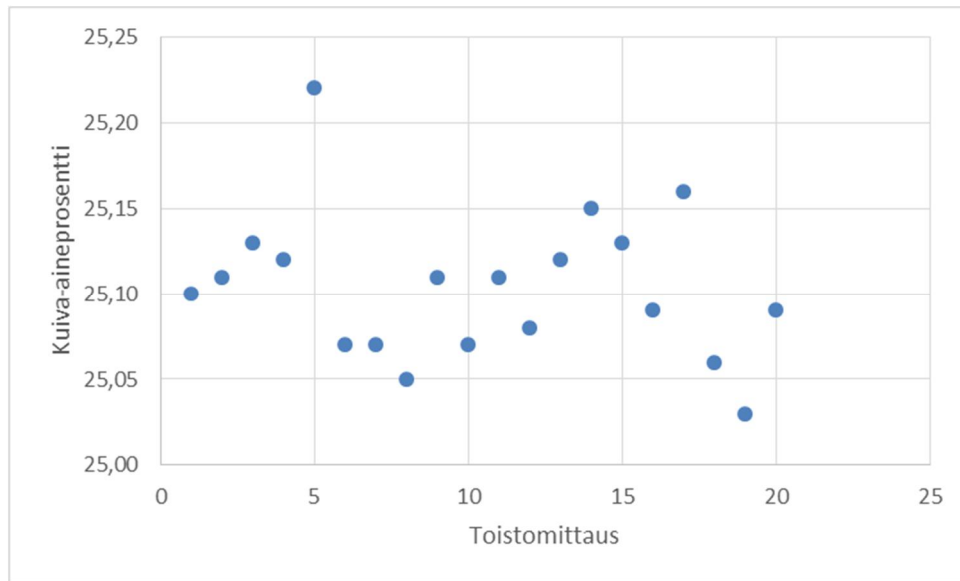
Märkälujahartsien toistomittausten tulokset ovat esitettynä kuvissa 6 - 9. Märkälujahartsien A, B ja C mittaustulokset vaihtelevat tasaisesti. Märkälujahartsi D:n tuloksissa taas on nähtävissä hieman nousevaa trendiä.



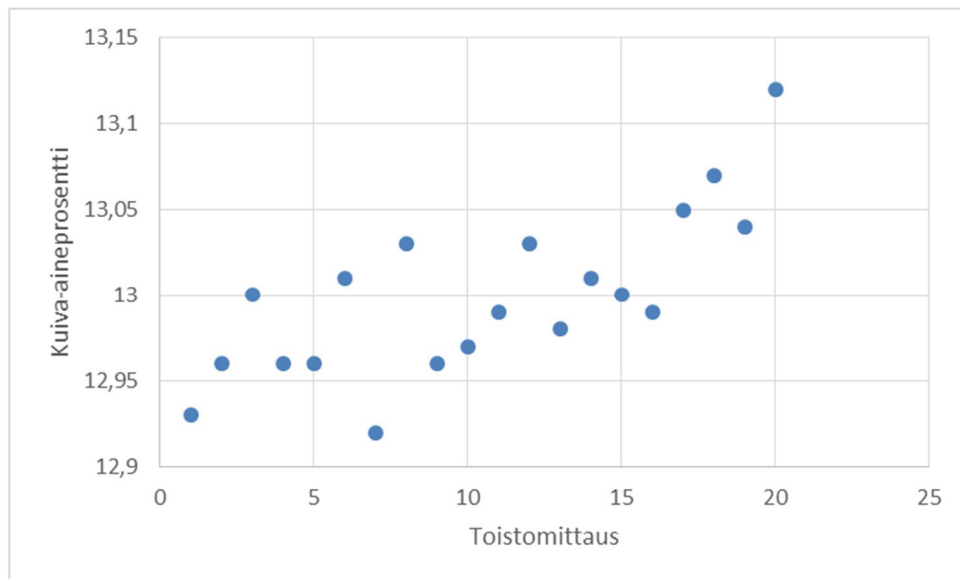
Kuva 1: Märkälujahartsi A:n toistettavuus



Kuva 2: Märkälujahartsi B:n toistettavuus

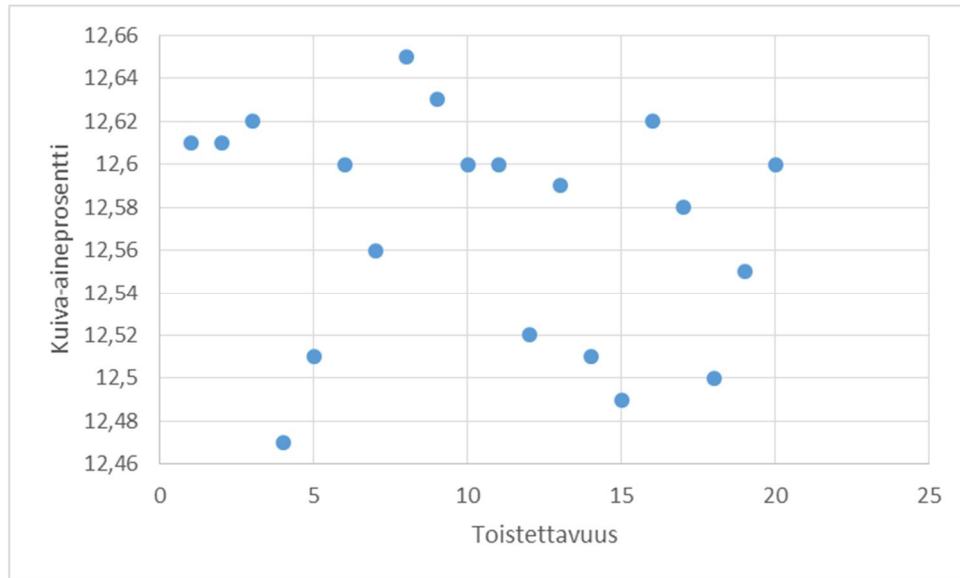


Kuva 3: Märkälujaraharsi C:n toistettavuus

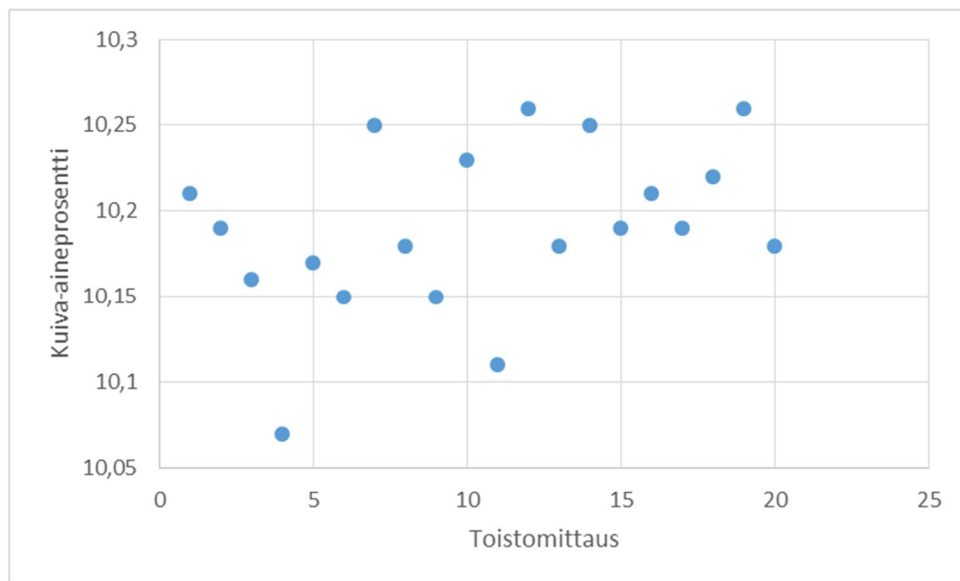


Kuva 4: Märkälujaraharsi D:n toistettavuus

Kuivalujahartsien tulokset on esitetty kuvissa 10 ja 11. Molempien hartsien E ja F mitaustulokset vaihtelevat tasaisesti.

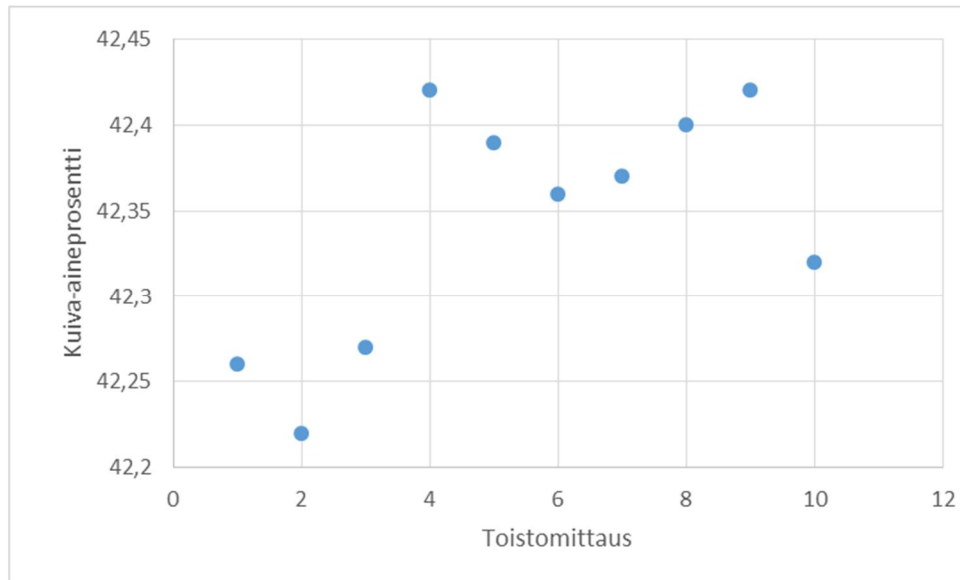


Kuva 5: Kuivalujahartsin E:n toistettavuus

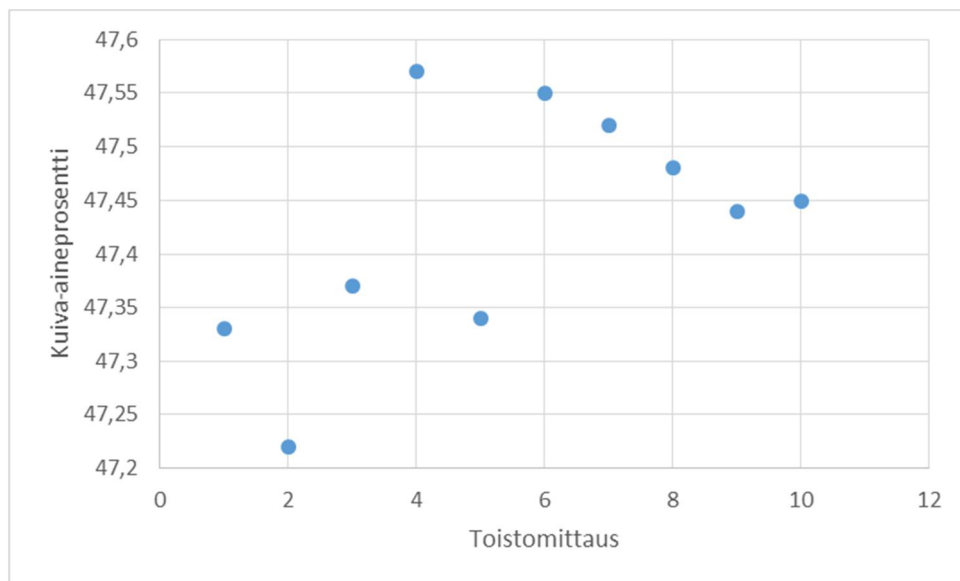


Kuva 6: Kuivalujahartsin F:n toistettavuus

Prepolymeerien tulokset on esitetty kuvissa 12 ja 13. Molempien prepolymeerien G ja F mittaustuloksissa on havaittavissa hieman nousevaa trendiä, mutta se saattaa johtua myös toistomittausten vähyydestä.



Kuva 7: Prepolymeeri G:n toistettavuus



Kuva 8: Prepolymeeri H:n toistettavuus

Toistokokeiden keskihajontojen avulla voitiin laskea menetelmien suhteelliset keskihajonnat alla olevalla kaavalla. Suhteelliset keskihajonnat kuvaavat näytteiden tulosten hajontaa. Tulokset ovat taulukossa 3. Mittausten tulokset on esitetty liitteessä 2, 3 ja 4 ja laskut liitteessä 5.

$$\%RSD = \frac{s}{x} \times 100$$

Taulukko 3: Halogeenikosteusanalysointilaitteen suhteelliset keskihajonnat

Tuote	Laatu	Mittausten lukumäärä	Suhteellinen keskihajonta
Märkälujahartsi	A	20	0,3 %
	B	20	0,2 %
	C	20	0,2 %
	D	20	0,4 %
Kuivalujahartsi	E	20	0,4 %
	F	20	0,5 %
Prepolymeeri	G	10	0,2 %
	H	10	0,2 %

6 Kuiva-ainemittaukset refraktometrillä

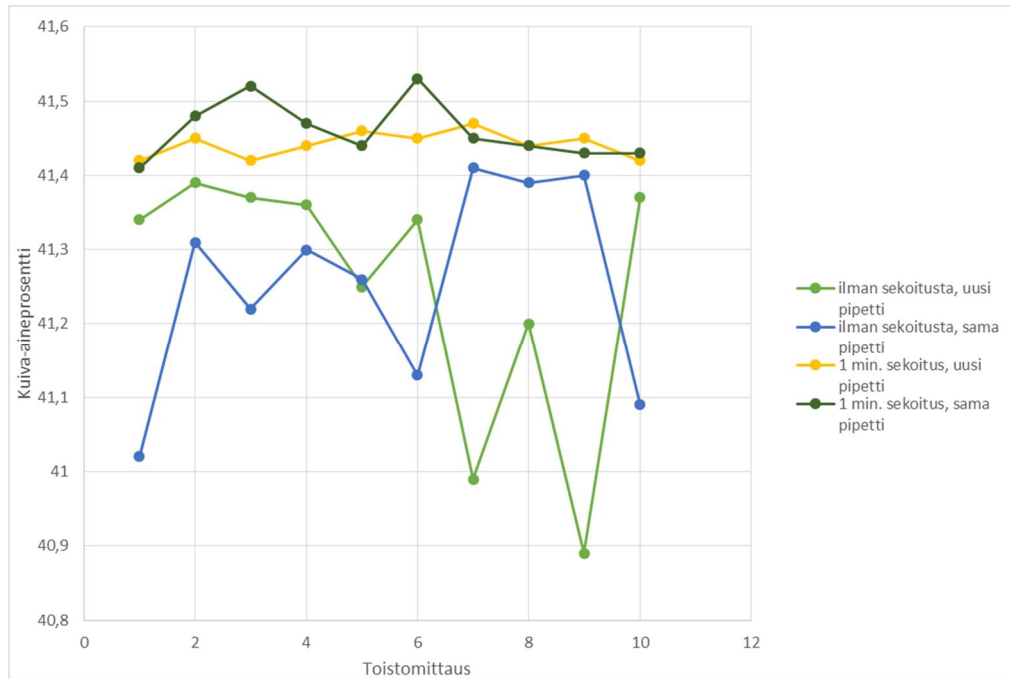
Prepolymeerien kuiva-ainemäärityksien parantamista refraktometrillä pyrittiin testaamaan yksinkertaisella testillä. Testattiin, kuinka näytteen tuoreus, sekoittaminen ja näytteen pipetoimisessa näytekaivoon käytettävän pipetin vaihtaminen vaikuttivat mittaukseen.

Mitattiin 10 toistomittausta neljällä eri testillä:

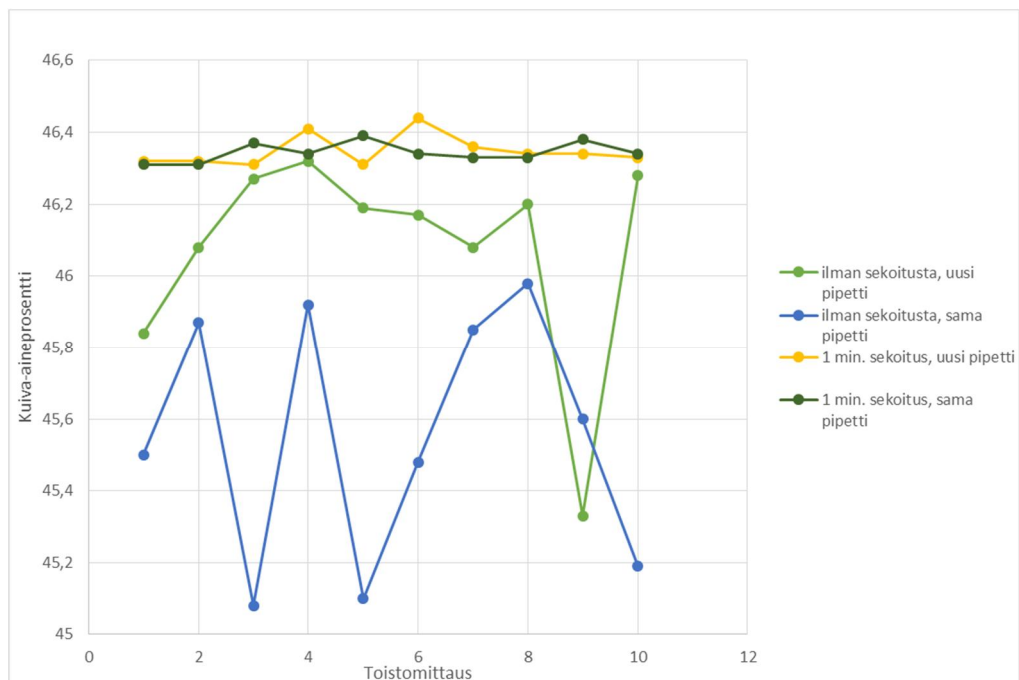
- ilman sekoitusta jokainen mittaus uudella pipetillä
- ilman sekoitusta jokainen mittaus samalla pipetillä
- yhden minuutin sekoituksella jokainen mittaus uudella pipetillä
- yhden minuutin sekoituksella jokainen mittaus samalla pipetillä

Nämä neljä testiä tehtiin tuoreelle näytteelle ja seuraavana päivänä mitattiin uudestaan samat neljä testiä, jotta nähtiin vaikuttaako aika mittaukseen. Mittausten tulokset on esitetty kuvissa 14 - 17 ja tulosten arvot ovat liitteissä 6 ja 7.

Tuoreiden prepolymerinäytteiden tuloksissa kuvissa 14 ja 15 on nähtävissä, että sekoituksella tuloksista saadaan tarkempia. Pipetin käytöllä ei havaittu niin suurta vaikutusta mittaukseen.

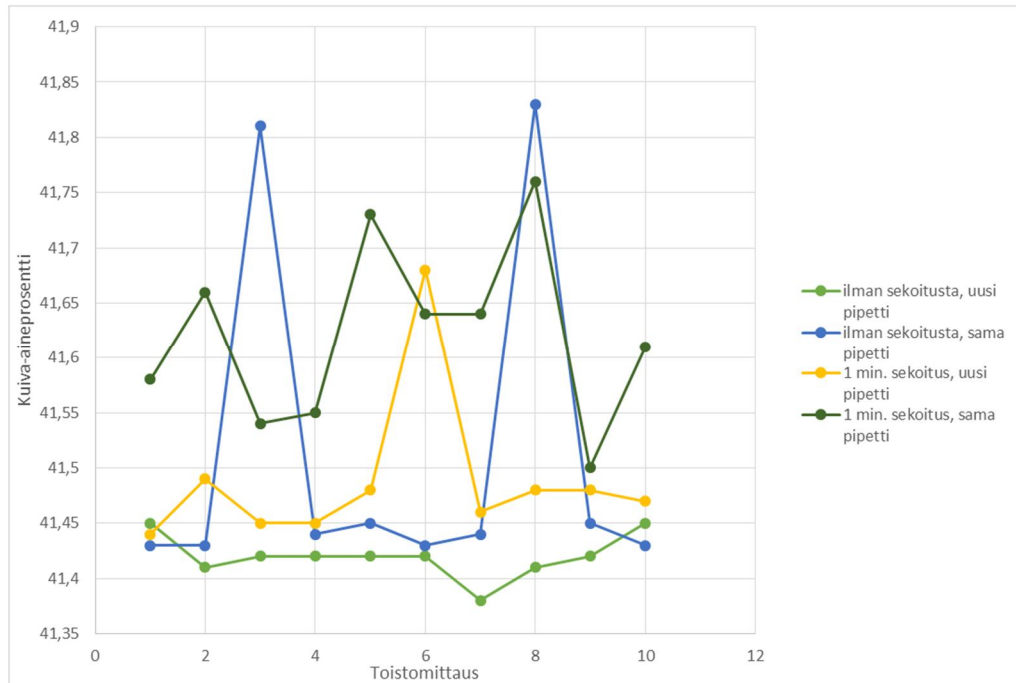


Kuva 9: Prepolymeerin G tuoreen näytteen tulokset

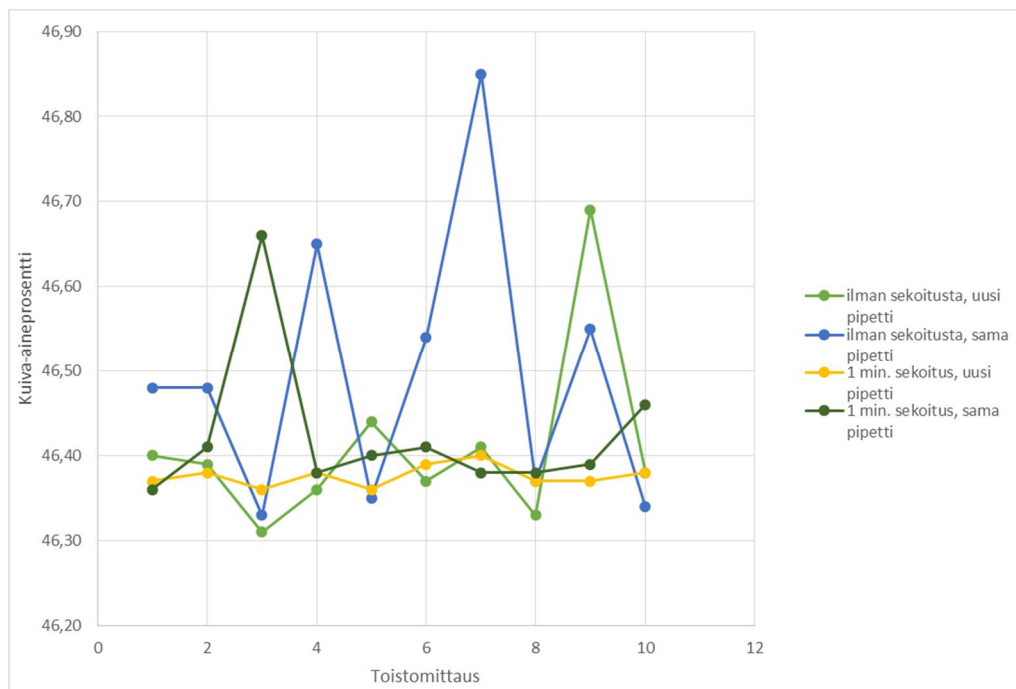


Kuva 10: Prepolymeerin H tuoreen näytteen tulokset

Seuraavana päivänä mitattujen prepolymerinäytteiden tuloksissa kuvissa 16 ja 17 on nähtävissä, että sekoituksen avulla tuloksista saadaan tarkempia, mutta myös uuden pipetin käyttö saattaa vaikuttaa mittauksen tarkkuuteen.



Kuva 11: Prepolymeerin G seuraavana päivänä mitatut tulokset



Kuva 12: Prepolymeerin H seuraavana päivänä mitatut tulokset

7 Päätelmät

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää menetelmät märkälujahartsien, kuivalujahartsien ja prepolymeerien kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseksi halogeenikosteusanalysointorilla ja lisäksi tutkia, miten prepolymeerien kuiva-aineen määrittäminen refraktometrillä voisi parantaa, jotta sillä saadut tulokset olisivat lähempänä toisiaan.

Märkälujahartsien ja kuivalujahartsien menetelmät poikkesivat t-testin mukaan merkittävästi uunimenetelmän tuloksista. Halogeenikosteusanalysointorilla saadut tulokset ovat kuitenkin lähellä uunimenetelmän tuloksia, joten korjauskertoimen käyttäminen on mahdollista.

Prepolymeerien kuiva-aineiden määrittäminen halogeenikosteusanalysointorilla ei tuottanut toivottua tulosta, koska tulokset poikkesivat merkittävästi refraktometrin tuloksista ja korjauskertoimien käyttö ei olisi kovin kannattavaa tässä tapauksessa, sillä erot jäivät niin suuriksi. Lisäksi prepolymeerit hiiltäivät helposti halogeenikosteusanalysointorilla mitattaessa, joten tulokset eivät ole kovin luotettavia. Refraktometrin menetelmä on parempi prepolymeerien kuiva-ainepitoisuuden määrittämisessä.

Sekoitus ennen jokaista mittausta paransi tulosten tarkkuutta prepolymeerien kuiva-ainemittauksissa refraktometrillä, mikä näkyi hyvin tuoreiden näytteiden tuloksissa. Myös prepolymeerien määrittäminen seuraavana päivänä vaikutti tulosten tarkkuuteen, mutta prepolymerin kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen vasta seuraavana päivänä hidastaa muiden analyysien tekoa huomattavasti.

Lähteet

- [1] Ashland. 2013. Ashland Water Technologies. Verkkodokumentti. <http://www.ashland.com/careers/Discover-Ashland/Ashland-at-a-Glance/Ashland-Water-Technologies> (Luettu 24.9.2013.)
- [2] Crisp, M. Polyaminoamide-epichlorohydrin (PAE) Wet Strenght & Creping Technology. PowerPoint-esitys. Ashland.
- [3] Stevels, W.M. 2004. Process Technology for European Dry Strenght Products. PowerPoint-esitys. Hercules.
- [4] Mettler Toledo. 2012. Operating Instructions: Moisture Analyzer Excellence Plus HX204.
- [5] Mettler Toledo. 2009. Guide to Moisture Analysis: Moisture Determination with the Halogen Moisture Analyzer. Switzerland.
- [6] Laukkanen, R., Nykänen, R. & Vuokila, O. 1987. Laboratoriotekniikka. Helsinki. VAPK.
- [7] Reichert Technologies. AR70 Automatic Digital Refractometer. Verkkodokumentti. http://www.reichert.com/product_details.cfm?pcld=318&skuld=3039&skuTk=1048520471#.Ula2nVnyXmQ (Luettu 17.10.2013.)

Halogeenikosteusanalysointimenetelmien kehitysvaiheen tulokset

Valmis menetelmä on merkitty taulukoihin tummennoksilla.

Märkälujaharts A					
Lämpötila (°C)	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
	20,23 %	20,10 %	20,10 %	20,15 %	20,00 %
Sammutusohjelma	1	2	3	4	5
	20,10 %	20,09 %	20,04 %	19,99 %	19,98 %
Lämmitysohjelma	Standard	Gentle	Rapid		
	20,09 %	20,11 %	20,07 %		
Massa (g)	3,000 g	2,500 g	2,000 g	1,500 g	1,000 g
	20,09 %	20,06 %	20,13 %	20,24 %	20,38 %

Märkälujaharts B					
Lämpötila (°C)	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
	25,32 %	25,15 %	25,23 %	25,11 %	25,11 %
Sammutusohjelma	1	2	3	4	5
	25,11 %	24,83 %	24,78 %	24,81 %	24,81 %
Lämmitysohjelma	Standard	Gentle	Rapid		
	25,11 %	25,14 %	25,22 %		
Massa (g)	3,000 g	2,500 g	2,000 g	1,500 g	1,000 g
	25,11 %	25,07 %	25,04 %	25,08 %	25,22 %

Märkälujaharts C					
Lämpötila (°C)	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
	25,57 %	25,36 %	25,26 %	25,33 %	25,17 %
Sammutusohjelma	1	2	3	4	5
	25,17 %	25,17 %	25,11 %	25,04 %	25,07 %
Lämmitysohjelma	Standard	Gentle	Rapid		
	25,07 %	25,14 %	25,06 %		
Massa (g)	3,000 g	2,500 g	2,000 g	1,500 g	1,000 g
	25,07 %	25,13 %	25,07 %	25,15 %	25,17 %

Märkälujajartsi D					
Lämpötila (°C)	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
	13,03 %	13,08 %	13,07 %	13,04 %	13,02 %
Sammutusohjelma	1	2	3	4	5
	13,03 %	13,07 %	13,03 %	12,99 %	12,99 %
Lämmitysohjelma	Standard	Gentle	Rapid		
	13,03 %	13,12 %	13,16 %		
Massa (g)	3,000 g	2,500 g	2,000 g	1,500 g	1,000 g
	13,03 %	13,20 %	13,30 %	13,47 %	13,50 %

Kuivalujajartsi E					
Lämpötila (°C)	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
	13,18 %	13,09 %	12,95 %	12,87 %	12,62 %
Sammutusohjelma	1	2	3	4	5
	12,62 %	12,45 %	12,22 %	12,22 %	12,08 %
Lämmitysohjelma	Standard	Gentle	Rapid		
	12,45 %	12,55 %	12,63 %		
Massa (g)	3,000 g	2,500 g	2,000 g	1,500 g	1,000 g
	12,45 %	12,41 %	12,32 %	12,42 %	12,40 %

Kuivalujajartsi F					
Lämpötila (°C)	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
	10,94 %	10,72 %	10,56 %	10,48 %	10,42 %
Sammutusohjelma	1	2	3	4	5
	10,48 %	10,15 %	9,95 %	9,78 %	9,80 %
Lämmitysohjelma	Standard	Gentle	Rapid		
	10,15 %	10,05 %	10,16 %		
Massa (g)	3,000 g	2,500 g	2,000 g	1,500 g	1,000 g
	10,15 %	9,98 %	9,90 %	9,85 %	9,79 %

Prepolymeeri G					
Lämpötila (°C)	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
	44,82 %	44,34 %	43,98 %	43,51 %	42,85 %
Sammutusohjelma	1	2	3	4	5
	42,85 %	42,49 %	42,29 %	41,88 %	41,56 %
Lämmitysohjelma	Standard	Gentle	Rapid		
	42,26 %	42,28 %	42,19 %		
Massa (g)	3,000 g	2,500 g	2,000 g	1,500 g	1,000 g
	42,26 %	42,35 %	42,59 %	42,50 %	42,83 %

Prepolymeeri H					
Lämpötila (°C)	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
	51,01 %	50,32 %	49,23 %	48,72 %	48,25 %
Sammutusohjelma	1	2	3	4	5
	48,25 %	47,50 %	47,09 %	46,46 %	46,24 %
Lämmitysohjelma	Standard	Gentle	Rapid		
	47,09 %	47,28 %	46,97 %		
Massa (g)	3,000 g	2,500 g	2,000 g	1,500 g	1,000 g
	46,97 %	47,12 %	47,30 %	47,32 %	47,21 %

Märkälujarahartsien toistomittausten tulokset ja t-testi

Märkälujarahartsi A			
Toistomittaus	Uuni	Halogeeni	Korjauskerroin
	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	20,07	19,97	0,1
2	20,09	20,01	0,08
3	20,08	19,97	0,11
4	20,06	20,19	-0,13
5	20,10	20,04	0,06
6	20,08	20,03	0,05
7	20,06	20,06	0
8	20,07	20,01	0,06
9	20,04	20,09	-0,05
10	20,05	20,03	0,02
11	20,07	20,03	0,04
12	20,12	20,00	0,12
13	20,06	20,08	-0,02
14	20,12	20,03	0,09
15	20,11	20,03	0,08
16	20,10	19,97	0,13
17	20,13	20,10	0,03
18	20,15	20,01	0,14
19	20,05	20,03	0,02
20	20,08	20,01	0,07
Keskiarvo	20,08	20,03	0,05
Keskihajonta	0,03	0,05	0,07
T-laskettu			3,412
T-taulukko			2,086

T-laskettu > T-taulukko, joten menetelmät poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

Märkälujaharts B			
Toistomittaus	Uuni	Halogeeni	Korjauskerroin
	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	25,06	24,85	0,21
2	25,03	24,90	0,13
3	25,01	24,95	0,06
4	25,04	24,81	0,23
5	25,04	24,83	0,21
6	25,01	24,81	0,2
7	24,99	24,86	0,13
8	25,05	24,86	0,19
9	25,05	24,87	0,18
10	25,02	24,95	0,07
11	25,05	25,01	0,04
12	25,02	24,89	0,13
13	25,05	24,80	0,25
14	25,04	24,93	0,11
15	25,01	24,86	0,15
16	25,04	24,87	0,17
17	24,93	24,95	-0,02
18	24,93	24,89	0,04
19	25,04	24,89	0,15
20	25,02	24,83	0,19
Keskiarvo	25,02	24,88	0,14
Keskihajonta	0,04	0,06	0,07
T-laskettu			8,719
T-taulukko			2,086

T-laskettu > T-taulukko, joten menetelmät poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

Märkälujaharts C			
Toistomittaus	Uuni	Halogeeni	Korjauskertoin
	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	25,08	25,10	-0,02
2	25,06	25,11	-0,05
3	25,21	25,13	0,08
4	25,23	25,12	0,11
5	25,24	25,22	0,02
6	25,23	25,07	0,16
7	25,24	25,07	0,17
8	25,25	25,05	0,20
9	25,31	25,11	0,20
10	25,27	25,07	0,20
11	25,30	25,11	0,19
12	25,35	25,08	0,27
13	25,31	25,12	0,19
14	25,31	25,15	0,16
15	25,32	25,13	0,19
16	25,27	25,09	0,18
17	25,24	25,16	0,08
18	25,27	25,06	0,21
19	25,23	25,03	0,20
20	25,28	25,09	0,19
Keskiarvo	25,25	25,10	0,15
Keskihajonta	0,07	0,04	0,08
T-laskettu			7,835
T-taulukko			2,086

T-laskettu > T-taulukko, joten menetelmät poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

Märkälujaharts D			
Toistomittaus	Uuni	Halogeeni	Korjauskertoin
	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	13,02	12,93	0,09
2	13,01	12,96	0,05
3	13,02	13,00	0,02
4	13,02	12,96	0,06
5	13,11	12,96	0,15
6	13,09	13,01	0,08
7	13,10	12,92	0,18
8	13,07	13,03	0,04
9	13,06	12,96	0,1
10	13,10	12,97	0,13
11	13,09	12,99	0,1
12	13,11	13,03	0,08
13	13,08	12,98	0,1
14	13,10	13,01	0,09
15	13,14	13,00	0,14
16	13,11	12,99	0,12
17	13,09	13,05	0,04
18	13,10	13,07	0,03
19	13,11	13,04	0,07
20	13,12	13,12	0
Keskiarvo	13,08	13,00	0,08
Keskihajonta	0,04	0,05	0,05
T-laskettu			8,053
T-taulukko			2,086

T-laskettu > T-taulukko, joten menetelmät poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

Kuivalujahartsien toistomittausten tulokset ja t-testi

Kuivalujahartsi E			
Toistomittaus	Uuni	Halogeeni	Korjauskerroin
	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	12,53	12,61	-0,08
2	12,50	12,61	-0,11
3	12,48	12,62	-0,14
4	12,47	12,47	0
5	12,48	12,51	-0,03
6	12,50	12,60	-0,1
7	12,48	12,56	-0,08
8	12,56	12,65	-0,09
9	12,53	12,63	-0,1
10	12,56	12,60	-0,04
11	12,51	12,60	-0,09
12	12,55	12,52	0,03
13	12,52	12,59	-0,07
14	12,56	12,51	0,05
15	12,56	12,49	0,07
16	12,49	12,62	-0,13
17	12,55	12,58	-0,03
18	12,53	12,50	0,03
19	12,54	12,55	-0,01
20	12,51	12,60	-0,09
Keskiarvo	12,52	12,57	-0,05
Keskihajonta	0,03	0,05	0,06
T-laskettu			3,661
T-taulukko			2,086

T-laskettu > T-taulukko, joten menetelmät poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

Kuivalujaharts F			
Toistomittaus	Uuni	Halogeeni	Korjauskerroin
	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	10,14	10,21	-0,07
2	10,16	10,19	-0,03
3	10,15	10,16	-0,01
4	10,06	10,07	-0,01
5	10,13	10,17	-0,04
6	10,11	10,15	-0,04
7	10,10	10,25	-0,15
8	10,19	10,18	0,01
9	10,18	10,15	0,03
10	10,16	10,23	-0,07
11	10,20	10,11	0,09
12	10,17	10,26	-0,09
13	10,20	10,18	0,02
14	10,19	10,25	-0,06
15	10,18	10,19	-0,01
16	10,15	10,21	-0,06
17	10,20	10,19	0,01
18	10,17	10,22	-0,05
19	10,13	10,26	-0,13
20	10,15	10,18	-0,03
Keskiarvo	10,16	10,19	-0,03
Keskihajonta	0,04	0,05	0,06
T-laskettu			2,790
T-taulukko			2,086

T-laskettu > T-taulukko, joten menetelmät poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

Prepolymeerien toistomittausten tulokset ja t-testi

Prepolymeeri G			
Toistomittaus	Refraktometri	Halogeeni	Korjauskerron
	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	41,34	42,26	-0,92
2	41,39	42,22	-0,83
3	41,37	42,27	-0,9
4	41,36	42,42	-1,06
5	41,25	42,39	-1,14
6	41,34	42,36	-1,02
7	40,99	42,37	-1,38
8	41,20	42,40	-1,2
9	40,89	42,42	-1,53
10	41,37	42,32	-0,95
Keskiarvo	41,25	42,34	-1,09
Keskihajonta	0,18	0,07	0,22
T-laskettu			15,454
T-taulukko			2,228

T-laskettu > T-taulukko, joten menetelmät poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

Prepolymeeri H			
Toistomittaus	Refraktometri	Halogeeni	Korjauskerroin
	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	45,84	47,33	-1,49
2	46,08	47,22	-1,14
3	46,27	47,37	-1,1
4	46,32	47,57	-1,25
5	46,19	47,34	-1,15
6	46,17	47,55	-1,38
7	46,08	47,52	-1,44
8	46,20	47,48	-1,28
9	45,33	47,44	-2,11
10	46,28	47,45	-1,17
Keskiarvo	46,08	47,43	-1,35
Keskihajonta	0,30	0,11	0,30
T-laskettu			14,329
T-taulukko			2,228

T-laskettu > T-taulukko, joten menetelmät poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

Halogeenikosteusanalysointimenetelmien suhteelliset keskihajonnat

Märkälujaharts A	
Keskiarvo (%)	20,03
Otoskeskihajonta (%)	0,0516
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,2576

Märkälujaharts B	
Keskiarvo (%)	24,88
Otoskeskihajonta (%)	0,0554
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,2227

Märkälujaharts C	
Keskiarvo (%)	25,10
Otoskeskihajonta (%)	0,0432
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,1721

Märkälujaharts D	
Keskiarvo (%)	13,00
Otoskeskihajonta (%)	0,0484
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,3723

Kuivalujaharts E	
Keskiarvo (%)	12,57
Otoskeskihajonta (%)	0,0532
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,4232

Kuivalujaharts F	
Keskiarvo (%)	10,19
Otoskeskihajonta (%)	0,0491
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,4818

Prepolymeeri G	
Keskiarvo (%)	42,34
Otoskeskihajonta (%)	0,0717
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,1693

Prepolymeeri H	
Keskiarvo (%)	47,43
Otoskeskihajonta (%)	0,111
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,2340

Prepolymeerin G refraktomerilla tehdyt kuiva-ainemääritykset

Tuore näyte				
	Ilman sekoitusta, uusi pipetti	Ilman sekoitusta, sama pipetti	1 min. sekoitus, uusi pipetti	1 min. sekoitus, sama pipetti
1	41,34	41,02	41,42	41,41
2	41,39	41,31	41,45	41,48
3	41,37	41,22	41,42	41,52
4	41,36	41,30	41,44	41,47
5	41,25	41,26	41,46	41,44
6	41,34	41,13	41,45	41,53
7	40,99	41,41	41,47	41,45
8	41,20	41,39	41,44	41,44
9	40,89	41,40	41,45	41,43
10	41,37	41,09	41,42	41,43
Keskiarvo	41,25	41,25	41,44	41,46
Keskihajonta	0,18	0,14	0,02	0,04

Seuraavana päivänä mitattu näyte				
	Ilman sekoitusta, uusi pipetti	Ilman sekoitusta, sama pipetti	1 min. sekoitus, uusi pipetti	1 min. sekoitus, sama pipetti
1	41,45	41,43	41,44	41,58
2	41,41	41,43	41,49	41,66
3	41,42	41,81	41,45	41,54
4	41,42	41,44	41,45	41,55
5	41,42	41,45	41,48	41,73
6	41,42	41,43	41,68	41,64
7	41,38	41,44	41,46	41,64
8	41,41	41,83	41,48	41,76
9	41,42	41,45	41,48	41,50
10	41,45	41,43	41,47	41,61
Keskiarvo	41,42	41,51	41,49	41,62
Keskihajonta	0,02	0,16	0,07	0,08

Prepolymeerin H refraktomerilla tehdyt kuiva-ainemääritykset

Tuore näyte				
	Ilman sekoitusta, uusi pipetti	Ilman sekoitusta, sama pipetti	1 min. sekoitus, uusi pipetti	1 min. sekoitus, sama pipetti
1	45,84	45,50	46,32	46,31
2	46,08	45,87	46,32	46,31
3	46,27	45,08	46,31	46,37
4	46,32	45,92	46,41	46,34
5	46,19	45,10	46,31	46,39
6	46,17	45,48	46,44	46,34
7	46,08	45,85	46,36	46,33
8	46,20	45,98	46,34	46,33
9	45,33	45,60	46,34	46,38
10	46,28	45,19	46,33	46,34
Keskiarvo	46,08	45,56	46,35	46,34
Keskihajonta	0,30	0,35	0,04	0,03

Seuraavana päivänä mitattu näyte				
	Ilman sekoitusta, uusi pipetti	Ilman sekoitusta, sama pipetti	1 min. sekoitus, uusi pipetti	1 min. sekoitus, sama pipetti
1	46,40	46,48	46,37	46,36
2	46,39	46,48	46,38	46,41
3	46,31	46,33	46,36	46,66
4	46,36	46,65	46,38	46,38
5	46,44	46,35	46,36	46,40
6	46,37	46,54	46,39	46,41
7	46,41	46,85	46,40	46,38
8	46,33	46,37	46,37	46,38
9	46,69	46,55	46,37	46,39
10	46,38	46,34	46,38	46,46
Keskiarvo	46,41	46,49	46,38	46,42
Keskihajonta	0,11	0,16	0,01	0,09