



Alexi Kivimäki

Karboksimetyylliselluloosan viskositeetin riippuvuus liuoksen geelisyydestä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

25.9.2022

Tiivistelmä

Tekijä:	Alexi Kivimäki
Otsikko:	Karboksimetyyliselluloosan viskositeetin riippuvuus liuoksen geelisyysdestä
Sivumäärä:	26 sivua + 1 liite
Aika:	25.9.2022
Tutkinto:	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat:	Yliopettaja Jukka Niiranen Kehityspäällikkö Ilkka Tenander

Opinnäytetyö tehtiin Nouryon Finland Äänekosken laadunvalvonnan laboratorio-osastolla. Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia karboksimetyyliselluloosaliuoksen geelisuuden vaikutusta näytteen viskositeettiin. Työstä saatuja tuloksia käytettäisiin tuotantoa ohjaavan mallinnuksen luomiseen.

Analyysimenetelmiksi valittiin viskositeetin lisäksi alkaliliukenemattomien partikkelien tilavuuden analysointi Multisizer-laitteella ja fuugigeelin määräys sentrifugointimenetelmällä. Näiden analyysimenetelmien tuloksien avulla muodostettiin riippuvuussuhteet karboksimetyyliselluloosa-vesiliuoksen viskositeettiin. Tutkimuksessa käytetyt analyysit olivat laadunvalvonnan analyysimenetelmiä, mutta viskositeetin riippuvuutta geelistä ei ollut aiemmin syvällisesti tutkittu.

Analysoitaviksi näytteiksi valittiin tuotannon matala- ja keskiviskootisia CMC-näytteitä. CMC-vesiliuoksen viskositeetin yhden pisteen mittausmenetelmä ei kuitenkaan onnistunut kaikilla valituilla näytteillä, joten osa jätettiin pois tutkimuksesta, jotta epäjatkuvuuskohdalta vältyttäisiin mallien luomisessa.

Tutkimuksen tuloksena saatiin lisää vahvistusta sille, että geelisyys nostaa CMC-vesiliuoksen viskositeettia, mutta tutkittu geelisyysvaihtelu näytteiden välillä oli niin pientä, että mallien korrelaatiot jäivät alhaiselle tasolle. Paras viskositeettiin vaikuttava korrelaatio saatiin alkaliliukenemattoman ja fuugigeelin ristikkäisvaikutuksella. Tämä indikoi geelien aiheuttaman yhteisrakenteen vaikutusta viskositeetin mittaukseen antaen lisäkitkaa lineaaristen CMC-molekyyliden välille. Tutkimuksen tuloksia voidaan hyödyntää jatkotutkimuksissa, kun mietitään laajempaa otantaa näytteiden geelisyysmäärille, jotta vaikutukset saadaan paremmin näkyviin mallien korrelaatioiden parantamiseksi.

Avainsanat: karboksimetyyliselluloosa, viskositeetti, geelisyys

Abstract

Author: Aleksi Kivimäki
Title: Effect of gel in solution on the viscosity of CMC
Number of Pages: 26 pages + 1 appendices
Date: 25 September 2022

Degree: Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme: Laboratory Sciences
Professional Major:
Supervisors: Jukka Niiranen, Principal Lecturer
Ilkka Tenander, Continuous Improvement Manager

This thesis work was carried out for Nouryon Finland Oy. Objective for the thesis work was to research the effects of gel in a carboxymethylcellulose solution on the viscosity. The company had already conducted similar type of research in the past but the dependence of viscosity on the gel had not been studied before. The results from the work would be used to create a behavior model to guide manufacturing process.

In addition to researching the samples viscosity, the analysis of the volume of alkali-insoluble particles and determination of the amount gel present in the solution were chosen as the analysis methods. The results of these analytical methods were used to establish dependencies of the viscosity of the aqueous carboxymethylcellulose solution.

To conduct the research work, low and medium viscosity carboxymethylcellulose samples from the production line were selected. Samples used in the research were already analyzed by the quality control laboratory members, so the viscosity level was known. However, the single-point measurement method was not successful for all the selected samples, so part of them were removed from the field of research to avoid discontinuity in the creation of the behavior model.

Thesis work gave more reassurance that the gelation has an increasing effect on the viscosity of the CMC water solution. The variation in gelation between the samples studied was so small that the correlations of the model remained low. The best correlation for viscosity was obtained by the crosslinking effect of the alkali-insoluble and the fugue gel. This indicates the effect of the co-structure caused by the gels on the viscosity measurement, giving additional friction to the compound of the linear CMC molecules. The results of the study can be utilized in further studies when considering a broader sampling of the gelation content for better results to improve the correlations of the models.

Keywords: carboxymethylcellulose, viscosity, gelation

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	2
2.1	Karboksimetyyliselluloosa	2
2.2	Viskositeetti	3
2.3	Fluidityypit	4
2.3.1	Newtoniset fluidit	4
2.3.2	Ei-newtoniset fluidit	4
2.4	Coulter-Multisizer analyysimenetelmä	5
2.5	Brookfield-viskosimetri	6
3	Työn toteutus	7
3.1	Analyysimenetelmät ja laitteisto	7
3.2	Näytteiden esikäsittely	7
3.3	Vesi- ja suolavesiviskositeetti määrittäminen	8
3.4	Geelipitoisuuden määrittäminen sentrifugimenetelmällä	9
3.5	Alkaliin liukenemattoman aineksen tilavuus	10
4	Tulokset ja johtopäätökset	12
4.1	Viskositeettitulokset	12
4.2	CMC-vesiliuoksen geelisyden mittaustulokset	16
4.3	Toistettavuus ja tulosten virhearviointi	20
4.4	Johtopäätökset	21
5	Yhteenveto	23
	Lähteet	1

Liite 1: Sisäiset työohjeet

Lyhenteet

CMC: *Carboxymethyl cellulose*. Karboksimeetyyliselluloosa.

ESZ: *Electrical sensing zone*. Sähköresistanssiin perustuva partikkelianalyysitekniikka.

MCA: *Monochloroacetic acid*. Monokloorietikkahappo.

1 Johdanto

Nouryon on maailmanlaajuinen kemikaalituottaja, jonka tuotteita käytetään laajasti eri sovellutuksissa, kuten paperin, rakennusmateriaalien sekä elintarvikkeiden lisäaineena. Nouryon Finland Äänekosken tehdas on maailman suurin karboksimeetyliselluloosa (CMC) tuottaja, jonka toiminta on alkanut jo vuonna 1944. Nouryon hankki Äänekosken yhtiön vuonna 2020, koska Nouryonissa uskotaan kestävään kehitykseen, jota CMC edustaa biohajoavana polymeerinä korvattaessa esimerkiksi muovi polymeerejä. Nykyään Äänekosken tuotannosta viedään yli 90 % ympäri maailmaa useille käyttöalueille. [1.]

CMC on selluloosapohjainen vesiliukoinen polymeeri, jonka pääasiallinen käyttötarkoitus on toimia paksuntajana lisäten vesiliuoksen viskositeettiä. CMC:n tärkeimpiä käyttökohteita ovat seuraavat applikaatiot: kaivosteollisuudessa sivukiven painajana flotaatioprosessissa, likapartikkelien takaisinkiinnittymisen estäminen pesusovellutuksissa, elintarvike teollisuudessa vesipohjaisten kastikkeiden viskositeetin säätö ja maaliteollisuudessa vesipohjaisten maalien viskositeetin säätö.

CMC:n tärkeimpiä laatuominaisuuksia ovat on CMC-vesiliuoksen viskositeetti, jota mitataan Brookfield-viskometrillä eri kuiva-ainepitoisuuksissa sekä karboksimeetylyryhmien määrä eli substituutioaste. CMC-vesiliuksesta voidaan lisäksi määrittää liukenemattomien partikkeleiden tilavuutta Multisizer-analysaattorilla, jossa hiukkaskokoanalysaattori laskee ja määrittää johtavaan nesteeseen suspendoituneiden hiukkasten koon (tilavuuden) käyttämällä sähkövyöhykemittaustekniikkaa. Muita tärkeitä laatuominaisuuksia ovat CMC:n puhtausaste eli CMC:n pitoisuus, pulverin kosteus sekä partikkelikoko.

Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia CMC:n sisältämän geelin vaikutusta CMC-vesiliuoksen viskositeettiin. Työn tuloksia on tarkoitus hyödyntää viskositeetin ennustemallin kehittämiseen tuotannon prosessimittauksista.

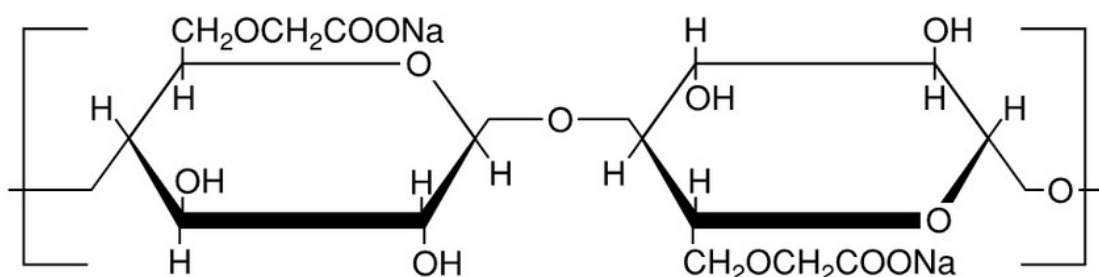
2 Teoria

2.1 Karboksimeetyliselluloosa

CMC on puolisynteettinen polymeerin ja selluloosan johdannainen.

Rakenteeltaan se eroaa selluloosasta siten, että osa selluloosamolekyylin hydroksyyli-ryhmistä on korvattu karboksimeetyyli-ryhmillä.

Karboksimeetyliselluloosaa käytetään monissa sovelluksissa stabilointi- ja täyteaineena [2]. Ominaisuuksiltaan CMC on mauton, hajuton, myrkytön ja biohajoava, yleensä vaalea tai kellertävä pulveri. Kuvassa 1 CMC:n molekyylikaava.



Kuva 1. CMC:n molekyylikaava [3].

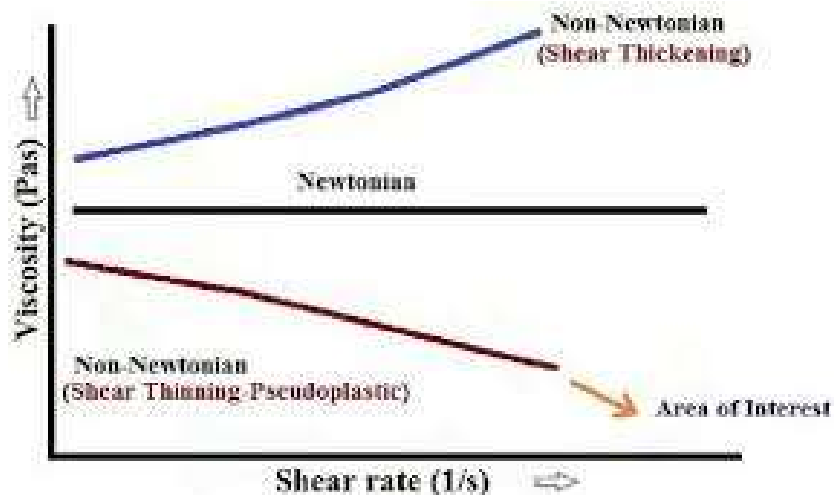
Tärkeimmät käyttökohteet CMC:llä on paperin päällyspastan ominaisuuksien parantaminen, maaliteollisuus, pesuaineet, kaivosteollisuus, hygieniatuotteet sekä elintarviketeollisuus.

CMC:n valmistuksen tärkeimpiä raaka-aineita ovat selluloosa, NaOH eli lipeä sekä monokloorietikkahappo eli MCA. Valmistusprosessi alkaa liettämällä jauhettu selluloosa orgaanisen liuottimen kanssa reaktoriin. CMC synteesireaktion ensimmäisessä vaiheessa merseroidaan selluloosaa lipeällä huoneenlämpötilassa, jonka jälkeen reaktoriin lisätään monokloorietikkahappo ja nostetaan reaktiolämpötila 70 °C:seen. Tällöin saadaan aikaan substituutioreaktio, jossa hydroksyyli-ryhmiä eetteröidään natriumkarboksimeetyliselluloosaksi. [4, s. 389–394].

Puhdas CMC valmistetaan pesemällä pois sivutuotteina syntyvät natriumkloridi ja natriumglykolaatti niin, että CMC-pitoisuus on yli 98 %. Elintarvikehyväksytyn CMC:n pitoisuuden tulee kuitenkin olla yli 99,5 %. Teknisessä CMC:ssä edellä mainitut sivutuotteet ovat mukana, jolloin CMC-pitoisuus on minimissään 55 %. Lopputuotteiden jako eri lajeihin perustuu pääasiassa CMC:n kykyyn nostaa vesiliuoksen viskositeettia. [5, s. 394–395]

2.2 Viskositeetti

Nesteen sisäistä kitkaa määrättyssä lämpötilassa kuvataan fysikaalisella suureella viskositeetti. Tässä opinnäytetyössä tutkitaan CMC vesiliuoksen viskositeettiin vaikuttavia tekijöitä, kuten liuoksen geelisyys ja alkaliliukenemattomat partikkelit. Viskositeetti kuvaa nesteen juoksevuuutta, eli alhainen viskositeetti tarkoittaa hyvin juoksevaa liuosta. Viskositeetin määritelmää voidaan kuvata newtonin viskositeettimallilla (kuva 2.). Viskositeettia käytetään myös kuvaamaan molekyylien välistä sisäistä kitkaa, sillä nesteen osa, joka on pakotettu liikkumaan, kantaa jossain määrin myös vierekkäisiä osia. Viskositeetti laskee lämmön kasvaessa.



Kuva 2. Newtonin viskositeettimalli [6, s. 387–388].

Kuvassa 2 on esitetty erilaisten liuosten viskositeettikäyttäytymistä eri leikkausnopeuksilla. Eri lailla käyttäytyvät liuokset voidaan luokitella:

newtoniseksi, ei-newtoniseksi leikkaus paksuuntuvaksi tai ei-newtoniseksi leikkaus ohentuvaksi. CMC-liuos on normaalisti leikkausohentuva viskositeettikäyttäytymiseltään.

2.3 Fluidityypit

Fluidityyppejä, eli nesteitä, voidaan luokitella usealla eri tavalla. Tässä opinnäytetyössä nesteet luokitellaan niiden viskositeetin perusteella. Viskositeetillä jaotellut nesteet voidaan jakaa kahteen pääryhmään: newtoninen ja ei-newtoninen. [7]

2.3.1 Newtoniset liuokset

Yksinkertaisimpien aineiden, kuten kaasujen ja monien pienimolekyylipainoisten nesteiden leikkausnopeus kasvaa laminaarivirrassa lineaarisesti leikkausjännityksen myötä edellyttäen, että lämpötila ja paine pysyvät vakioina. Viskositeetti μ , joka on leikkausjännityksen R_y suhde leikkausnopeuteen, on siksi vakio, ja käyttäytymistä kutsutaan newtonilaiseksi, esimerkiksi vesi- ja etanolipitoiset nesteet käyttäytyvät newtonilaisesti. [8, s. 38–39]

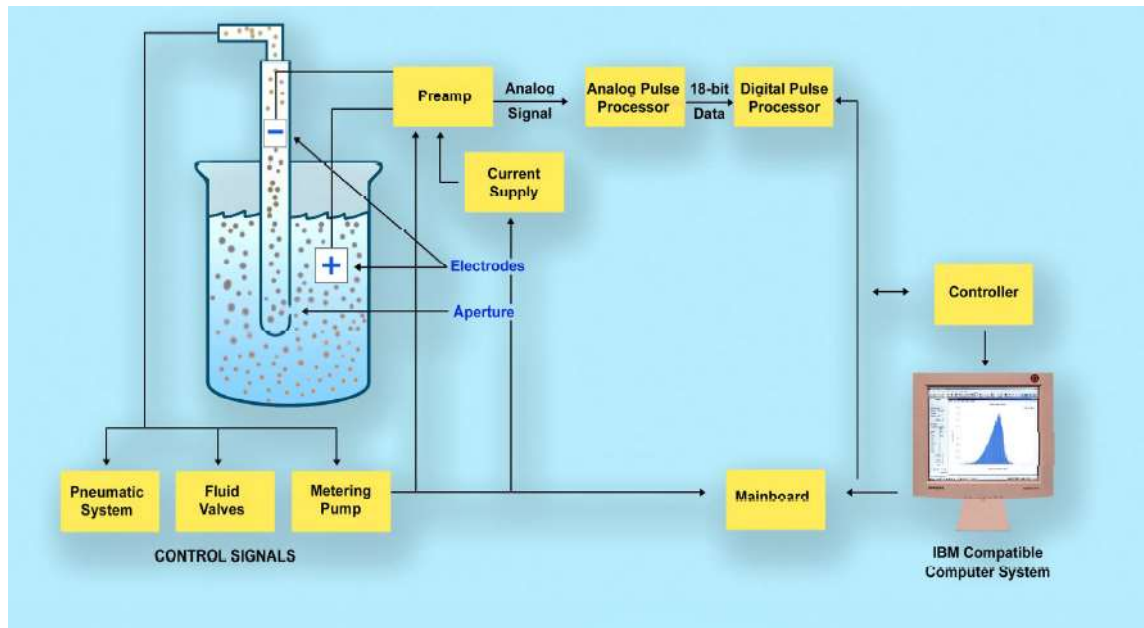
2.3.2 Ei-newtoniset liuokset

On olemassa myös nesteitä, jotka eivät käyttäydy Newtonin viskositeettilain mukaan. Näiden nesteiden viskositeettikerroin ei ole lineaarinen, kuten newtonisella liuoksella. Leikkausnopeuden sekä viskositeetin kasvaessa nestettä kutsutaan dilatantiksi, kun taas nesteitä, joiden viskositeetti alentuu, kun leikkausnopeus kasvaa, kutsutaan pseudoplastisiksi. Pseudoplastisia nesteitä kutsutaan myös leikkausoheneviksi ja dilantteja nesteitä leikkauspaksuneviksi [9].

2.4 Coulter-Multisizer analyysimenetelmä

Coulter-Multisizer analyysimenetelmä on 1940-luvun lopulla keksitty tekniikka, joka sallii hiukkasten suspendoitumisen homogeenisesti ja on samanaikaisesti laskettavissa ja mitattavissa nesteistä. Menetelmä on nimetty keksijänsä Wallace Coulterin mukaan. Tätä tekniikkaa käyttävät instrumentit olivat alun perin suunniteltu helpottamaan verisoluanalyysiä, mutta vuosien mittaan niistä on tullut korvaamattomia työkaluja teollisuuden sovelluksissa. Coulter-periaate, joka tunnetaan myös nimellä ESZ (Electrical Sensing Zone) –menetelmä poikkeaa muista partikkelianalysointitekniikoista, sillä se perustuu sähköresistanssiin, toisin kuin aiemmat menetelmät, jotka esimerkiksi perustuvat valon sirontaan tai taitekertoimeen [10, s. 1–2].

ESZ-toimintaperiaate (kuva 3.) on, että suspensio laimennetaan elektrolyyttiliuokseen, jossa on sähköä johtavia ioneja. Sähkövirran avulla ionit laitetaan virtaamaan pienen sylinterimäisen aukon läpi, joka erottaa kaksi elektrodia toisistaan. Virran suuruus voi olla pieni, tyypillisesti noin 1mA. Elektrodien välinen vastus tuottaa virrantiheys aukon, jolloin hiukkanen imeytyy elektrodien välistä, joka tunnetaan myös ”tunnistinvyöhykkeenä”. Hiukkaset syrjäyttävät oman johtavan nesteen tilavuuden hetkellisesti kasvattaen impedanssia. Tämä impedanssin muutos tuottaa pienen mutta verrannollisen impedanssimuutoksen vahvistimeen, joka muuntaa virran vaihtelun mittaamiseen riittävän suureksi jännitepulssiksi. Coulter-periaatteen mukaan tämän pulssin amplitudi on suoraan verrannollinen sen tuottaneen hiukkasen tilavuuteen [11, s. 2–3]. Partikkelianalyysi voidaan suorittaa alueella 0,4 - 1600µm. Analysointiaika on noin minuutin, jolloin näyte voidaan analysoida kvantitatiivisesti, jossa tulokset saadaan partikkelien määränä millilitrassa.



Kuva 3. Coulter-Multisizer laitteen toimintamalli [11.].

Näyte asetetaan laitteen sisään, missä partikkelit suspensoidaan dekanterilasissa ja laite sekoittaa näytettä sekoitusmoottorilla, jotta partikkelit pysyvät suspensoituneena ja homogeenisenä. Ajo-ohjelma käynnistetään ohjaustietokoneelta, joka aloittaa näytteen aspiroinnin ja kerää saadun datan.

2.5 Brookfield-viskosimetri

Viskosimetrit ovat mekaanisia laitteita, jotka pyörittävät karaa (spindeli) tietyllä kierrosnopeudella näytteessä ja vääntömomentin kautta mittaavat aineen viskositeettia. Brookfield-viskosimetri on rotaatioviskosimetri. Karan pyörimisen synnyttämä liike aiheuttaa viskositeettivastuksen, joka on sitä suurempi, mitä viskoottisempaa neste on. Tarvitaan yhä suurempaa vääntömomenttia viskositeettivastuksen voittamiseksi, jotta pyörittäminen tietyllä nopeudella olisi mahdollista. Tämä vääntömomentti mitataan ja mittausta kutsutaan yhden pisteen menetelmäksi, eli mitataan vain yhdellä leikkausnopeudella ja karalla. Viskometri antaa tuloksen milli pascalleina [12, s.2–3].

3 Työn toteutus

3.1 Analyysimenetelmät ja laitteisto

Analyysijä varten valittiin tutkittavat näyte-erät keski-viskoottisista tuotteista FF300 ja FF700. Näytteet olivat tuotannon CMC-pulverinäytteitä, jotka olivat jo kertaalleen analysoituja laadunvalvonnan laboratoriossa. Uudelleen mitattuja tuloksia vertailtiin laadunvalvonnan tuloksiin viskositeetin osalta. Työhön valittiin tunnettuja matalaviskoottisia näytteitä, jotta nämä voitaisiin analysoida yhdenpisteen menetelmällä. Analyysimenetelmät ja analysointiin käytettävät laitteet on esitetty taulukossa 1. Lisäksi viskositeettimääritysten ohessa näytteistä määriteltiin suolavesiviskositeetti.

Taulukko 1. Analyysimenetelmät, laitteen malli sekä valmistaja

Analyysi	Laitteisto analyysia varten
Kosteus määrittäminen	Mettler Toledo HR73, halogeenikuivain
Viskositeetti	Brookfield LVTDV-II, viskosimetri
Geelipitoisuuden määrittäminen	Eppendorf Centrifuge 5804, Sentrifugi
Alkaliin liukenemattoman aineen tilavuus	Beckman Coulter Multisizer 3, partikkelianalyysiaattori

3.2 Näytteiden esikäsittely

Näytteet esikäsiteltiin samanlaisin toimenpitein sisäisten työohjeiden mukaisesti kuin laadunvalvonnan laboratoriossa. Työohjeet perustuvat kansainväliseen standardiin ASTM D1439-83a. Sisäiset työohjeet on listattu liitteessä 1.

Näytteestä kuivattiin 2 grammaa alumiinifoliossa halogeenikuivaimella, joka antoi CMC-näytteen kosteusarvon prosentteina. Kosteustuloksia käytettiin viskositeettimäärittämisessä lisäveden tilavuuden määrittämiseen.

Näytteestä punnittiin 10 grammaa pulveria 0,01 gramman tarkkuudella.

Liuotuspullo, joka täytettiin 400 grammalla 25°C laboratoriovettä asetettiin

lankasekoittajalle ja kierrokset säädettiin 500–600 rpm. Punnittu näyte valutettiin liuotuspulloon noin minuutin aikana ja välteltiin valuttamasta liian nopeasti, jolloin näyte paakkuuntuisi. Kun koko näytemäärä oli laitettu pulloon, lisättiin sekoittimen kierrokset 700 +/- 100 rpm:ksi. Sekoitusta jatkettiin tällä nopeudella, kunnes kaikki cmc oli liuennut. Liukenemisen jälkeen lisättiin kosteusmäärityksen yhteydessä määritelty lisävesimäärä mittalasilla liuotuspulloon oikean CMC -pitoisuuden saavuttamiseksi.

3.3 Vesi- ja suolavesiviskositeetti määrittäminen

Esikäsitellyt liuokset sekoitettiin lankasekoittajalla (kuva 4.) ohjeen mukaisesti 1 tunnin ajan, jonka jälkeen näyte laitettiin pikahauteeseen ja mitattiin viskositeetti välittömästi lämpötilan noustessa 25°C:seen (+/- 0,5) ja kun näytteessä ei ilmennyt enää ilmakuplia.



Kuva 4. Näytteen sekoitus lankasekoittajalla.

Brookfield-viskometrin valittu kara upotettiin liuokseen, että karan varressa oleva ura koski CMC-liuoksen pintaa. Laitteen kosketusnäytöltä säädettiin oikeat mittausarvot, valittiin oikea kara ja pyörimisen kierrosnopeus. Pienet

ilmakuplat poistettiin liikuttamalla mittalasia ennen pyörittämisen käynnistystä. Pyöriminen käynnistettiin ja viskositeettituloksen sai luettua laitteelta minuutissa.



Kuva 5. Viskositeetin mittaaminen Brookfield-viskometrillä.

Suolaviskositeettimittaukset noudattavat samaa viskositeetin määrittämisohjetta, mutta ne valmistettiin absoluuttiseen 2-prosenttiseen suolaveteen esikäsitteilyvaiheessa. CMC liukeni todella hitaasti suolaveteen ja siksi näytteitä sekoitettiin 2–3 tuntia. Liuos oli myös hyvin sameaa, mikä vaikeutti silmämääräisesti liukenemisen tarkkailua.

3.4 Geelipitoisuuden määrittäminen sentrifugimenetelmällä

Dekantterilasiin punnittiin 99,5 g 1-prosenttiseen NaCl-liuosta ja lisättiin 5 tippaa kongonpunainen-väriaineliuosta. Liuosta sekoitettiin lankasekoittajalla 200–300 rpm ja lisättiin 0,5 g CMC-näytettä, jossa kuiva-ainepitoisuutta ei huomioida.

Lisäyksen jälkeen kierrokset nostettiin 400 rpm ja sekoitusta jatkettiin niin kauan, kunnes CMC oli täysin liuennut.

Liuenneesta liuoksesta otettiin näytettä kertakäyttöpipetillä heti sekoituksen jälkeen 10 millilitran asteikolla varustettuun sentrifugiputkeen ja näyte asetettiin sentrifugiin. Näytteitä sentrifugoitiin 5000 rpm 30 minuuttia, jona aikana geeli erottui putken alaosaan. Geelin määrä oli luettavissa putkesta tummanpunaisen alaosan ja vaaleamman yläpinnan rajakohdasta. Tulos luettiin astekoilta geelin määrä 0,1 millilitran tarkkuudella. Häiriötekijöiksi osoittautui geelin huono erottuminen ja geelin pinnan tasaisuus putkessa.

3.5 Alkaliin liukenemattoman aineksen tilavuus

Liutusastiaan punnittiin 433 grammaa tislattua vettä ja siihen lisättiin 18,7 grammaa 2N NaOH-liuosta. Liuos asetettiin sekoittajalle ja sekoituksen ollessa päällä siihen lisättiin absoluuttisen kuivaksi laskettuna (kaava 1.) 5 grammaa CMC: tä.

$$CMC\text{määrä} = \frac{5\text{g}}{\text{kuiva-aine}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Kuiva - aine} = 100 - \text{kosteus}\%$$

Näytettä sekoitettiin, kunnes CMC oli liuennut. Välilaimennos tehtiin näyteliuokselle ottamalla alkalista CMC-liuosta sekoituksen aikana pasteur-pipetillä ja punnittiin 10 grammaa \pm 0,1 gramman tarkkuudella. Liuos laimennettiin 0,9 prosenttiseksi NaCl-liuoksella 300 millilitraksi ja sekoitettiin lankasekoittajalla noin 5 minuuttia.

Mitattavaliuos tehtiin punnitsemalla välilaimennoksesta 20 grammaa näytettä ja laimentamalla 0,9 prosenttiseksi NaCl-elektrolyyttiliuoksella kokonaistilavuus 200 millilitraksi.

Ennen partikkelien kokonaistilavuuden mittaamista liuosta sekoitettiin vielä 5 minuuttia Multisizerin omalla sekoittajalla. Laitteen parametrit säädettiin siten, että se analysoi tutkittavaa liuosta 2000 μ l ja liuosta analysoitiin mittausputkella, jossa oli 200 μ m mittausaukko.



Kuva 6. Multisizer 3 laitteisto [10.].

Partikkelianalysointilaitteisto teki automaattisesti kolme rinnakkaismittausta. Mittauksen jälkeen partikkelien kokonaistilavuus (kolmen mittauksen keskiarvo) kirjattiin ylös näytöltä. Saatu tulos oli 0,0037 prosenttimääräisen CMC-liuoksen liukenemattomien partikkelien kokonaistilavuus 2 millilitrassa liuosta, jossa CMC:tä on 0,073 milligrammaa.

Huomattiin, että kaikkia näytteitä ei pystytty analysoimaan 0,0037 prosentin laimennoksella, joten päädyttiin tekemään 0,037 prosentin laimennokset näytteistä. Tämä tarkoitti sitä, että mittaus tehtiin suoraan välilaimennoksesta.

4 Tulokset ja johtopäätökset

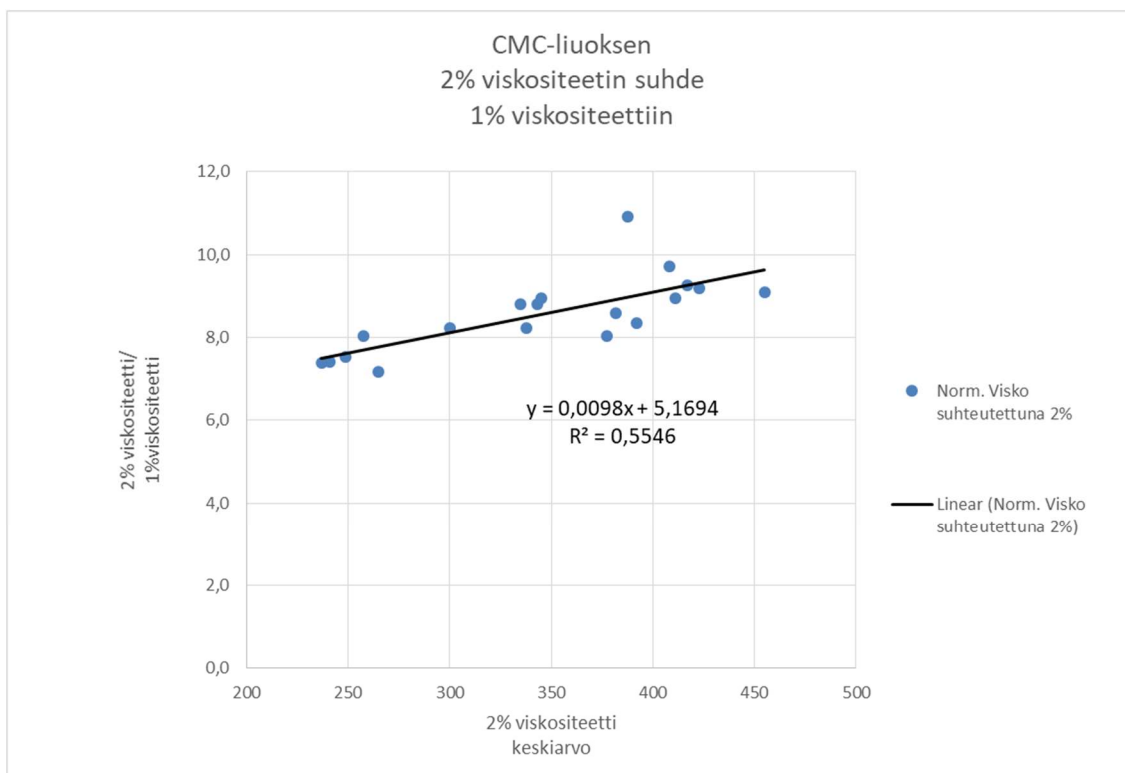
4.1 Viskositeettitulokset

Taulukossa 2 on esitetty näytteiden mitatut 2-prosenttiset CMC-vesiliuos viskositeetit ja rinnakkaismääritykset, sekä 1-prosenttiset CMC-vesiliuos viskositeetit.

Taulukko 2. Mitatut CMC-vesiliuos viskositeetit

Erä-Nmr	CMC	Kosteus	CMC Viskositeetti (2%)	Uusinta Viskositeetti (2%)	Keskiarvo Viskositeetti (2%)	Norm. Visko (1%)	2% viskositeetti/ 1% viskositeetti
	<i>Laji</i>	<i>%</i>	<i>mPas</i>	<i>mPas</i>			
310736	FF700	7,6 %	344	331	337,5	41	8,2
310740	FF700	7,6 %	395,5	427	411,25	46	8,9
310751	FF300	8,2 %	269	246	257,5	32	8,0
310760	FF300	8,0 %	269	261	265	37	7,2
310748	FF300	7,0 %	242,5	231	236,75	32	7,4
311183	FF300	6,8 %	326	344	335	38	8,8
311232	FF300	7,2 %	403,5	413	408,25	42	9,7
311170	FF300	6,8 %	357	329	343	39	8,8
311165	FF300	7,1 %	373,5	401,5	387,5	35,5	10,9
311205	FF300	7,1 %	417	429	423	46	9,2
311179	FF300	7,2 %	346,5	343,5	345	38,5	9,0
311458	FF700	7,2 %	457	453	455	50	9,1
311462	FF700	7,3 %	416	418	417	45	9,3
311220	FF300	7,1 %	298,5	302	300,25	36,5	8,2
311253	FF300	6,8 %	240,5	241,5	241	32,5	7,4
311224	FF300	7,1 %	377	378	377,5	47	8,0
311228	FF300	7,2 %	383	401	392	47	8,3
311248	FF300	6,8 %	252	245	248,5	33	7,5
311236	FF300	7,4 %	393,5	370	381,75	44,5	8,6

Viskositeettitaulukon tuloksista muodostettiin kuvaaja mallintamaan viskositeetin käyttäytymistä kahden eri vesiliuos konsentraation välillä. Kuvassa 7 on esitetty tämä mallinnus.



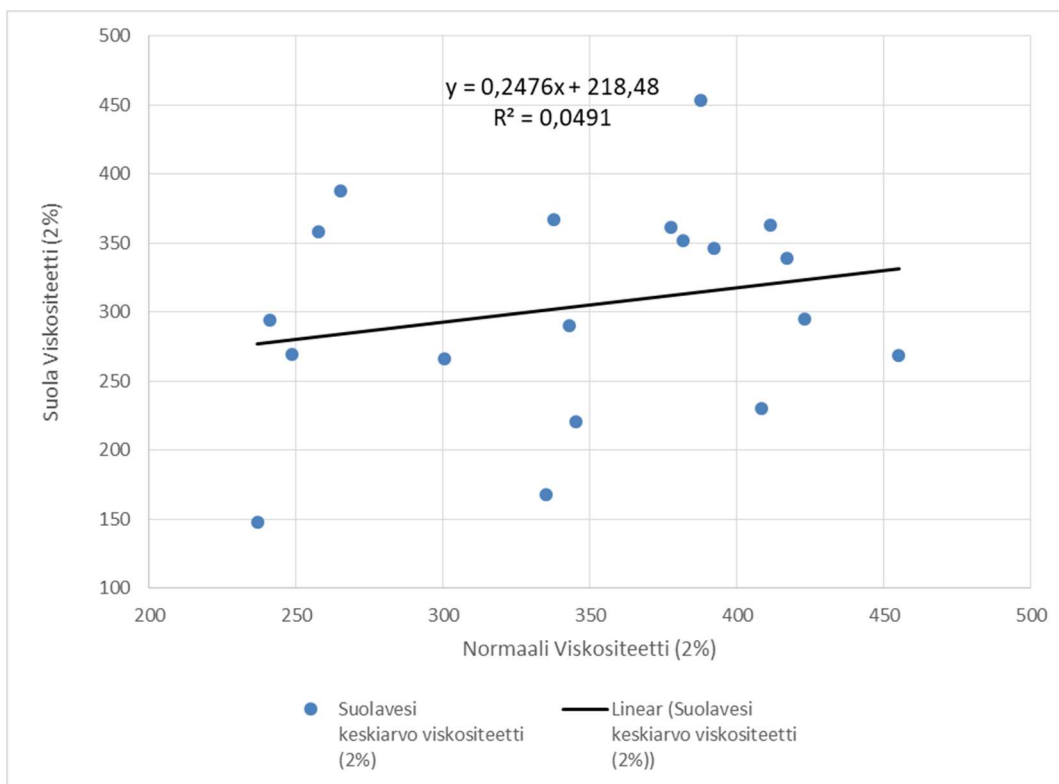
Kuva 7. 1 % ja 2 % CMC-vesiliuoksen viskositeettisuhde

Kuvasta 7 nähdään, että CMC-liuoksen viskositeetti konsentraation funktiona säilyy lähes vakiona, kuitenkin niin, että suhdeluku kasvaa viskositeetin kasvaessa. Tämä indikoi CMC-liuoksen geelisyiden vaikutuksen kasvua viskositeetin kasvaessa. Tätä vaikutusta tutkittiin suolakonsentraation lisäämisellä CMC-vesiliuokseen, jotta geelirakenteet purkautuisivat lisättyjen elektrolyyttien avulla. Taulukossa 3 on esitetty suolavesi CMC-viskositeetti mitatuille näytteille.

Taulukko 3. Suolavesi CMC-viskositeetin tulokset

Erä-nro	CMC	Keskiarvo Viskositeetti (2%)	Suolavesi viskositeetti 1 (2%)	Suolavesi viskositeetti2 (2%)	Suolavesi keskiarvo viskositeetti (2%)
	<i>Laji</i>	<i>mPas</i>	<i>mPas</i>	<i>mPas</i>	<i>mPas</i>
310736	FF700	337,5	359	374	366,5
310740	FF700	411,25	360,5	364,5	362,5
310751	FF300	257,5	356	360	358
310760	FF300	265	387,5	388,5	388
310748	FF300	236,75	148,5	147	147,75
311183	FF300	335	169	166,5	167,75
311232	FF300	408,25	238	222,5	230,25
311170	FF300	343	167,5	413,5	290,5
311165	FF300	387,5	448,5	458	453,25
311205	FF300	423	298	292	295
311179	FF300	345	222,5	219	220,75
311458	FF700	455	274	262,5	268,25
311462	FF700	417	341	336	338,5
311220	FF300	300,25	262	271	266,5
311253	FF300	241	295	294	294,5
311224	FF300	377,5	359	363	361
311228	FF300	392	348,5	343	345,75
311248	FF300	248,5	273	266	269,5
311236	FF300	381,75	352	351	351,5

Mitatut 2-prosenttinen CMC-suolavesi viskositeettitulokset on esitetty kuvassa 8 normaali viskositeetin funktiona. Kuvaajassa mallinnettiin Suolavesiviskositeetin käyttäytymistä normaaliviskositeetin funktiona.



Kuva 8. 2% CMC-suolavesiviskositeetti 2% normaali viskositeetin funktiona

Kuvasta nähdään, että suolaveden viskositeettikäyttäytymisellä ei ole selkeää suhdetta normaaliviskositeetin tuloksiin. Aikaisempi käsitys elektrolyytin läsnäolon geelisen rakenteen rikkomiselle ei vahvistunut näissä mittauksissa, vaan suolaviskositeetin ja normaaliviskositeetin suhde oli epäsäännöllinen koko tutkitun viskositeettialueen laajuisesti. Tämä voi johtua siitä, että geelisyysaste tutkituissa näytteissä oli niin alhainen, ettei elektrolyyttien säännöllistä vaikutusta voitu havaita. Lisäksi elektrolyytit aiheuttivat CMC-suolavesiliuoksen sameutumisen, joka häiritsi liukenemisen silmämääräistä toteamista. Tästä lisää virhetarkastelu luvussa 4.3.

CMC-näytteiden geelisyys tutkimus tehtiin seuraavaksi mittaamalla alkali liukenemattomien partikkelien määrän ja geelin määrän CMC-liuoksesta.

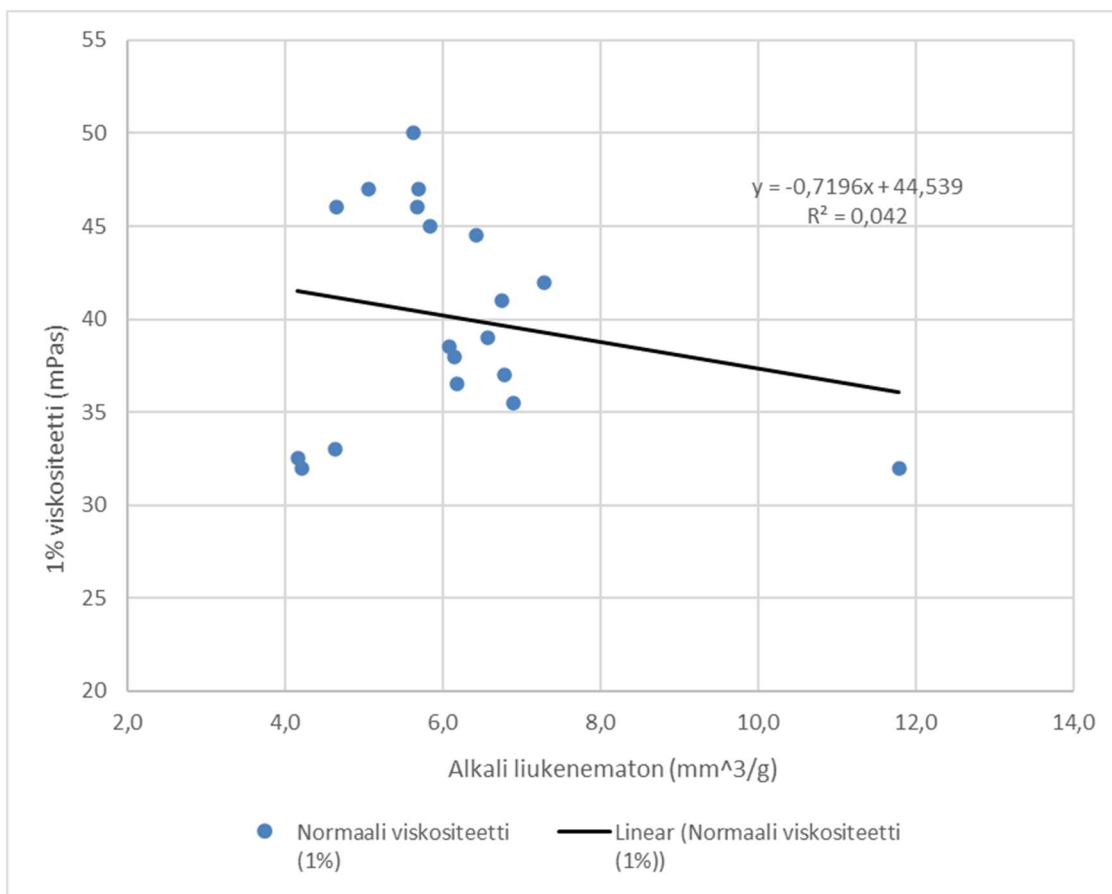
4.2 CMC-vesiliuoksen geelisyiden mittaustulokset

Geelin määrä CMC-vesiliuoksesta mitattiin alkaliliukenemattomien partikkelien tilavuutena sekä fuugigeelitulavuutena. Tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. CMC-vesiliuoksen geelisyismittaustulokset

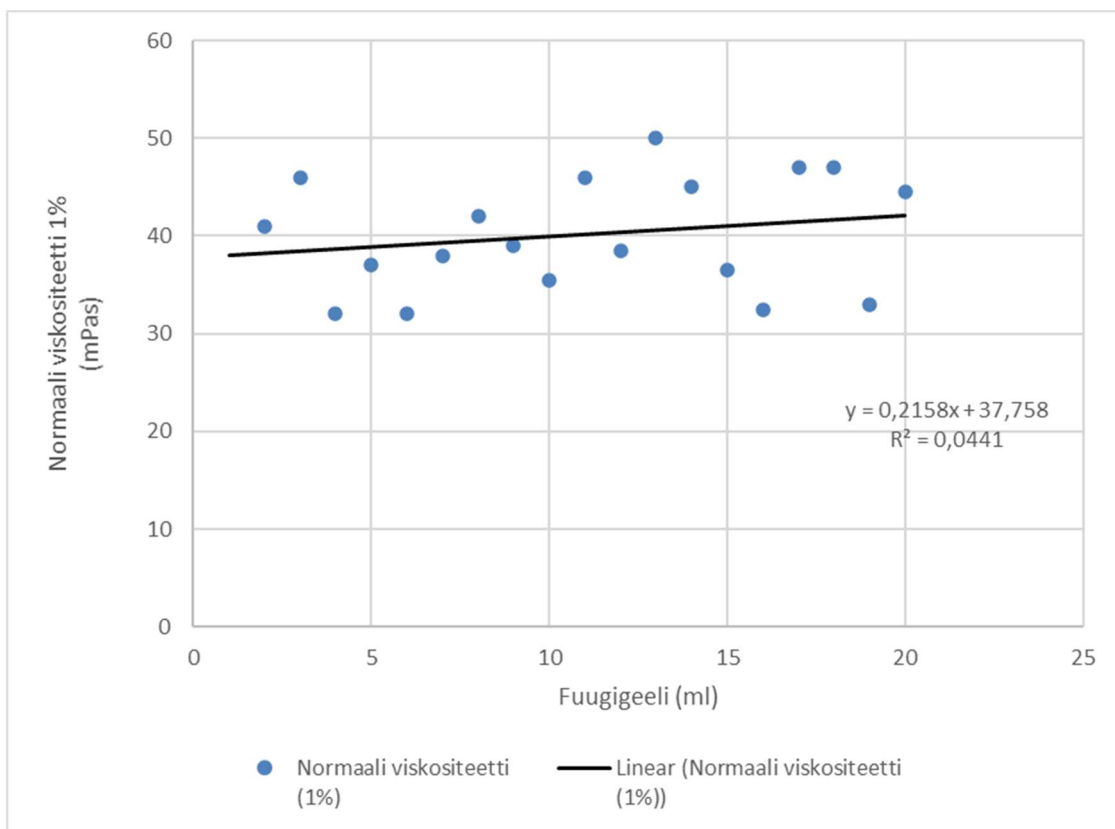
Erä-Nmr	CMC	Alkali liukenematon1	Alkali liukenematon2	Alkali liukenematon Keskiarvo	Fuugi geeli1	Fuugi geeli2	Fuugi Keskiarvo
	<i>Laji</i>	<i>mm³/g</i>	<i>mm³/g</i>	<i>mm³/g</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>	<i>ml</i>
310736	FF700	6,3	7,2	6,7	0,7	0,7	0,7
310740	FF700	4,3	5,0	4,6	1	1	1
310751	FF300	4,1	4,3	4,2	0,7	0,8	0,75
310760	FF300	6,9	6,7	6,8	1	1	1
310748	FF300	11,3	12,3	11,8	0,9	0,9	0,9
311183	FF300	6,1	6,2	6,1	1	1	1
311232	FF300	7,3	7,3	7,3	0,9	1	0,95
311170	FF300	6,8	6,3	6,6	0,9	0,9	0,9
311165	FF300	6,5	7,3	6,9	1,1	1	1,05
311205	FF300	7,0	4,4	5,7	1	1	1
311179	FF300	5,8	6,4	6,1	0,9	0,9	0,9
311458	FF700	5,4	5,9	5,6	1	1	1
311462	FF700	5,0	6,6	5,8	0,9	0,8	0,85
311220	FF300	6,0	6,4	6,2	0,9	1	0,95
311253	FF300	4,0	4,3	4,2	0,8	0,8	0,8
311224	FF300	5,3	4,8	5,1	0,9	0,9	0,9
311228	FF300	5,5	5,9	5,7	0,9	0,9	0,9
311248	FF300	4,695	4,58	4,6	0,8	0,8	0,8
311236	FF300	6,413	6,417	6,4	1,1	1	1,05

Taulukon tuloksista muodostettiin kuvaaja (kuva 9.) geelisyiden tilavuuden riippuvuus CMC-vesiliuos viskositeetin funktiona.



Kuva 9. Alkali liukenemattomien partikkelien tilavuus 1-prosenttisen CMC-vesiliuoksen viskositeetin funktiona.

Kuvasta 9 nähdään, että alkali liukenemattomien partikkeleiden tilavuudella on alentava vaikutus CMC-vesiliuoksen viskositeettiin tutkitulla viskositeetti alueella. Kuvassa 10 on esitetty fuugigeelin vaikutus CMC-vesiliuoksen viskositeettiin.



Kuva 10. 1-prosenttinen CMC-vesiliuos viskositeetti fuugigeelin funktiona

Kuvasta 10 voidaan havaita, ettei fuugigeelillä ole juurikaan vaikutusta CMC-vesiliuoksen viskositeettiin tutkitulla viskositeetti alueella. Taulukossa 5 on esitetty mittaustuloksista laskettujen alkali liukenemattomien partikkelien ja fuugigeelin ristikkäisvaikutusta 1-prosenttisen CMC-vesiliuos viskositeettiin.

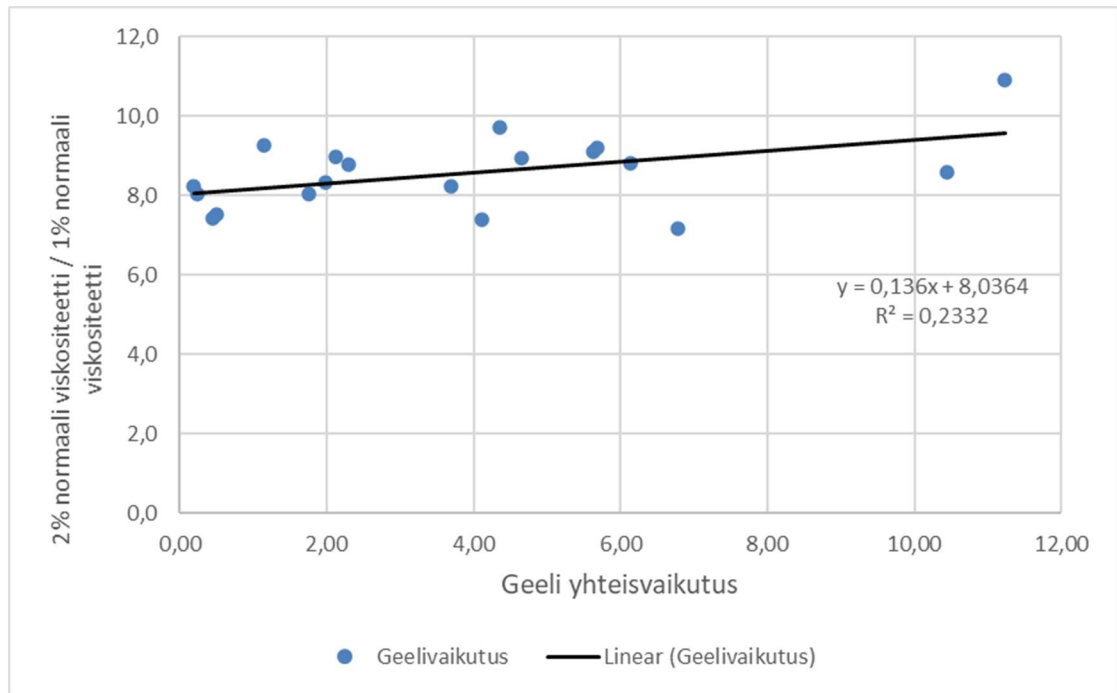
Taulukko 5. Alkaliliukenemattomien partikkelien ja fuugigeelin ristikkäisvaikutus CMC-vesiliuoksen viskositeettiin.

Keskiarvo Viskositeetti (2%)	Normaali viskositeetti (1%)	Normaali 2% Viskositeetti / 1% viskositeetti	Geelivaikutus
337,5	41	8,2	0,2
411,25	46	8,9	4,6
257,5	32	8,0	0,2
265	37	7,2	6,8
236,75	32	7,4	4,1
335	38	8,8	6,1
408,25	42	9,7	4,4
343	39	8,8	2,3
387,5	35,5	10,9	11,2
423	46	9,2	5,7
345	38,5	9,0	2,1
455	50	9,1	5,6
417	45	9,3	1,1
300,25	36,5	8,2	3,7
241	32,5	7,4	0,4
377,5	47	8,0	1,8
392	47	8,3	2,0
248,5	33	7,5	0,5
381,75	44,5	8,6	10,4

Taulukossa 5 esitetty geelien ristikkäisvaikutus on laskettu kaavalla 2.

$$Geelivaikutus = \text{alkali liukenematon tilavuus} * \text{fuugigeeli}^{10} \quad (2)$$

Kaavalla 2 lasketut geelin ristikkäisvaikutukset antoivat suhteellisen lineaarisen vaikutuksen normaali CMC-vesiliuoksen 1 % ja 2 % viskositeettien suhteeseen. Tulokset on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Geelien ristikkäisvaikutuksen suhde eri konsentraatioisten CMC-vesiliuosten viskositeettisuhteeseen.

Kuvasta 11 nähdään, että geelin määrän kasvaessa 1 % ja 2 % CMC-vesiliuosten suhde kasvaa, kertoen geelin viskositeetti vaikutuksesta. Johtuen suhteellisen pienestä mittausdatan määrästä korrelaatiot jäävät suhteellisen alhaisiksi, jota arvioidaan seuraavaksi virhearviointikappaleessa.

4.3 Toistettavuus ja tulosten virhearviointi

Mittaustarkkuutta arviointiin mittaamalla rinnakkaisnäytteet jokaisella analyysimenetelmällä. Näytteistä laskettiin keskihajonta kaavalla 3.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (3)$$

jossa s on keskihajonta, x_i on mitattu näyte, \bar{x} on rinnakkaismääritysten keskiarvo ja n on mitattujen näytteiden määrä.

CMC-vesiliuosnäytteiden keskihajonta oli 8 mPas vastaten 2,4 %:n hajontaa, CMC-suolavesiviskositeettinäytteiden keskihajonta oli 4 mPas vastaten 1,2 % hajontaa, alkaliliukenemattomien partikkelien keskihajonta oli $0,5 \text{ mm}^3/\text{g}$ vastaten 7,5 % hajontaa ja fuugigeelin keskihajonta oli 0,03 ml vastaten 3,2 % hajontaa.

Nämä tulokset vastaavat hyvin yhtiön laadunvalvonnassa mitattuja tuloksia keskiviskoottiselle CMC-vesiliuokselle.

Analysointi itsessään näyttäisi olevan hyvinkin toistettava kaikissa käytetyissä analyysimenetelmissä, mutta suurin virheenlähde syntyy näytteiden käsittelyssä, koska näytteet ovat pulverimaista jauhetta, jossa on lisäksi pölymäistä jauhetta, joka segregoituu suhteellisen helposti. Tällöin pölynmäärä liuotettavassa CMC:ssä voi poiketa satunnaisesti näytettä otettaessa. Kaksoismäärittämissä kuitenkin saatiin hyvin toistettavia tuloksia, joten tämä mahdollinen virhe on ollut rajallinen.

4.4 Johtopäätökset

Työssä tutkittiin CMC-vesiliuoksen viskositeetin ja mahdollisen geelin vaikutusta viskositeettiin. Tutkittavat näytteet olivat keskiviskoottisia suhteellisen kapealta viskoosialueelta vaihteluvälillä (1 % CMC-vesiliuos 30–50 mPas). Tämä viskositeettialue valittiin, koska yhtiössä oli yritetty mallintaa CMC-vesiliuoksen viskositeettia prosessidataan pohjautuen, mutta huonoin tuloksin tällä keskiviskoottisella alueella. Tutkimuksessa mitattiin lisäksi kahden erilaisen geelimäärittämissä avulla geelin määrää ja rakennettiin riippuvuussuhteita viskositeetin ja geelin määrän välille, jotta ymmärrettäisiin voisiko geeli olla viskositeettimallinnuksen ongelmana.

Tutkimuksissa havaittiin 1 % ja 2 % CMC-vesiliuoksen suhteen kasvamista viskositeetin kasvaessa tutkitulla viskositeetti alueella (suhdekerroin 8–10).

Tämä suhdeluvun kasvaminen indikoi liuenneiden CMC polymeerien vaikutusta toisiinsa tai geeliin kasvavassa määrin polymeerin pituuden kasvaessa.

Geelin vaikutuksen eliminointia yritettiin suolavesiliuoksen avulla CMC-vesiliuosta tehtäessä. Elektrolyytit saostavat geelisen CMC-polymeerin nestefaasista, joka viskositeettimittauksessa näkyy alhaisempina viskositeetteina normaali viskositeetteihin nähden. Tutkimuksessa kuitenkin havaittiin, ettei suolavesiviskositeetti kuitenkaan aina pienentynyt, vaan joissakin tapauksissa nousi normaaliviskositeettiin nähden. Tämä todennäköisesti johtui CMC:n geelimäisten partikkelien jopa parempana liukenemisena nestefaasiin. Tältä osin tutkimus oli hankalaa, koska suhteellinen geelinmäärä näytteissä vaihteli niin vähän, jotta selkeää syyseuraus suhdetta olisi voitu määrittää.

Alkaliliukenemattoman partikkelien tilavuus suhteessa CMC:n viskositeettiin alensi jonkin verran CMC-vesiliuoksen viskositeettia, kuitenkin antamatta täysin selkeää trendiä. Tässäkin tapauksessa tutkittujen näytteiden alkali liukenemattomien partikkelien tilavuus erosi toisistaan hyvin vähän, jotta selkeää korrelaatiota olisi voinut selvittää.

Fuugigeelin määrä suhteessa CMC:n viskositeettiin nosti jonkin verran CMC-vesiliuoksen viskositeettia, mutta mallin korrelaatio oli edelleen huono, johtuen pienestä mittausdatan määrästä.

Geelien yhteisvaikutusta CMC-vesiliuoksen viskositeettiin arvioitiin kertomalla geelitulokset keskenään ja fuugigeelin painoarvoa korottamalla kymmenenteen potenssiin (kaava 2), jotta nähtäisiin logaritmisesti käyttäytyvä viskositeetin ja fuugigeelin parempi mahdollinen korrelaatio. Geelin yhteisvaikutuksen kasvaessa viskositeettisuhde kasvoi, indikoiden geelin kasvavasta vaikutuksesta CMC-vesiliuoksen viskositeettiin.

Tutkimuksessa osoitettiin geelillä olevan suurentava vaikutus CMC-vesiliuoksen viskositeettiin, mutta tutkittavien näytteiden geelimäärä ja viskositeettierot olivat niin pieniä, että korrelaatio jäi huonoksi.

5 Yhteenveto

Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia geelin vaikutusta keskiviskoottisten CMC-vesiliuoksien viskositeettiin, joiden mallintaminen oli aiemmin epäonnistunut ilman geelisyden arviointia. Sekä alkali liukenemattomien partikkelien tilavuuden että fuugigeelin avulla mitattiin näytteiden geelisyttä ja niiden avulla muodostettiin riippuvuussuhteet CMC-vesiliuoksen viskositeettiin.

Analyysimenetelmät olivat yhtiössä jo käytössä olevia laadunvalvonnan normaalianalyysimenetelmiä mutta viskositeetin riippuvuutta geelistä ei ollut aiemmin syvällisesti tutkittu. Tietyillä CMC-lajeilla yhtiössä on aiemmin havaittu, että suolaliuos aiheuttaa CMC-vesiliuoksen viskositeetin alentumista. Tätä ilmiötä tässäkin työssä yritettiin alun perin käyttää geelin aiheuttaman viskositeetin arvioinnissa. Tämän menetelmän käyttö osoittautui ongelmalliseksi mahdollisesti CMC-liuotuksen toteamisen vaikeutena, eikä liuotusaikaa kokeissa standardoitu. Toisaalta voidaan todeta, että geelirakenne ei käytetyissä suolakonsentraatioissa hajonnut, vaan muutti muotoaan kasvattaen CMC-vesiliuoksen viskositeettia. Koska suolavesiviskositeetti analyysi ei antanut selvyttä geelin yksinselitteisestä vaikutuksesta päätettiin tutkia lisäksi alkaliliukenemattoman geelin ja fuugigeelin vaikutusta viskositeettiin.

Sekä alkaliliukenematon että fuugigeeli yksittäisinä suureina ei anna suurta vaikutusta CMC-vesiliuoksen viskositeetille tutkituille näytteille, joiden geelisyys oli suhteellisen alhaisella tasolla. Kuitenkin niiden ristikkäisvaikutus CMC-vesiliuoksen viskositeetille antoi hiukan parempaa korrelaatiota, joskin näytepisteiden vähyys ei mahdollistanut hyvän mallin luontia. Jotta asia voitaisiin tutkia paremmin, olisi syytä valita näytteitä laajemmalla CMC-viskositeettialueelta ja geelisydeltä, jolloin korrelaatiomallin luominen olisi todennäköisesti helpompi toteuttaa.

Alun perin näytteitä oli ajatus ottaa laajemmalla viskositeetti alueelta, mutta viskositeetin Brookfield mittauksessa yhdenpisteen mittaussuunnitelma ei onnistunut, sillä onnistunut mittaus näytteistä vaati Brookfield-viskosimetrin

kierrosnopeuden ja/tai spindelin vaihtoa, joka lisäsi epäjatkuvuuskohdan mallien luomiseen. Tämän takia päädyttiin kaventamaan näytteiden viskositeettialuetta. Laajemman viskositeettialueen tutkiminen olisi voinut onnistua mittaamalla kaikki näytteet ainoastaan 1 % CMC-vesiliuoksena, jolloin kierrosnopeuden/spindelin vaihdolta olisi vältytty. Tämä olisi varteenotettava vaihtoehto viskositeettimallin jatkokehitykselle, jolloin geelin vaikutus viskositeettiarvolle olisi huomattavasti pienempi ja Brookfield mittauksen epäjatkuvuuskohdalta vältyttäisiin.

Laadunvalvonnassa on tällä hetkellä käytössä 2 %-CMC-vesiliuoksen viskositeetin mittaaminen keskiviskoottisilla tuotteilla. Tutkimuksessa voitiin osoittaa, että 1 %-CMC-vesiliuos antaa lähes yhtä hyvän approksimaation 2 % viskositeetille käyttämällä vakiokerrointa viskositeetin funktiona. Tällöin näytteiden liuottaminen olisi paljon nopeampaa ja mittausepävarmuus Brookfield kierrosnopeudesta ja spindelin vaihdosta jäisi pois. Tästä epäjatkuvuuskohdasta johtuen aiemmat mallinnukset ovat todennäköisesti epäonnistuneet.

Lähteet

- 1 Nouryon. 2020. Verkkoaineisto. <https://aksa.fi/cp-kelco-on-myyty-noryonille/>. Luettu 10.9.2022
- 2 Puukemia. 2022. Verkkoaineisto. <http://puukemia.tkk.fi/fi/tutkimus/tutkimuslaitteet/>. Luettu 11.9.2022
- 3 CMC molekyylikaava. Verkkoaineisto. <https://celluloseether.com/properties-of-cmc-carboxymethylcellulose/>. Luettu 12.9.2022
- 4 Tanja Wüstenberg. 2014. Cellulose and cellulose derivatives in the food industry s. 389-394.
- 5 Tanja Wüstenberg. 2014. Cellulose and cellulose derivatives in the food industry s. 394-395 (Rheological profiles and CMC design)
- 6 Tanja Wüstenberg. 2014. Cellulose and cellulose derivatives in the food industry s. 387-388
- 7 CMC. 2022. Verkkoaineisto. <https://masterchem.ee/fi/tuote/karboksimetyyliselluloosa-cas-9000-11-7/>. Luettu 14.9.2022.
- 8 Coulson & Richardson. 1985. Chemical Engineering, Shearing characteristics of fluids. Vol. 1, No. 3, s. 38-39.
- 9 Viscosity. Verkkoaineisto. <https://www.informationpalace.com/types-of-viscosity/>. Luettu 14.9.2022
- 10 Multisizer. 2014. Manuaali. http://www.med.cam.ac.uk/wp-content/uploads/2014/10/coulter_manual.pdf. s. 1-2. Luettu 22.3.2022
- 11 Multisizer. 2014. Manuaali. http://www.med.cam.ac.uk/wp-content/uploads/2014/10/coulter_manual.pdf. s. 2-3. Luettu 22.3.2022
- 12 Multisizer. 2014. Manuaali. http://www.med.cam.ac.uk/wp-content/uploads/2014/10/coulter_manual.pdf. s.2-3. Luettu 22.3.2022

- 13 Viskositeetin määrittäminen Brookfield –viskosimetrillä. n.d. Opetushallituksen laboratorioanalyysit –sivusto.
http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit_viskositeetti_brookfield.html Luettu 14.9.2022

Liite 1. Sisäiset työohjeet

Analyysi	Sisäiset työohjeet
Kosteus	Taro-434 rev. D
Liuosten valmistus	Taro-631 rev. E
Vesiliuos Viskositeetti	Taro-632 rev. F
Alkaliin liukenemattomat partikkelit	Taro-550 rev. E
Fuugigeeli	Taro-554 rev. H
Suolavesi viskositeetti	Taro-634 Rev. E