



**Aalto-yliopisto
Teknillinen korkeakoulu**

**Kemian tekniikan korkeakoulu
Puunjalostustekniikan tutkinto-ohjelma**

lina Solala

*** Valkaisemattomien koivusulfaattimassojen käyttö
nanofibrilloidun selluloosan valmistuksessa**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 20.4.2011.**

Valvoja

Professori Tapani Vuorinen

Ohjaaja

TkT Annikki Vehniäinen



Tekijä Iina Solala	
Diplomityön nimi Valkaisemattomien koivusulfaattimassojen käyttö nanofibrilloidun selluloosan valmistuksessa	
Tiivistelmä <p>Tämän työn tarkoituksena oli selvittää valkaisemattomien tai vain osittain valkaistujen koivusulfaattimassojen soveltuvuutta nanofibrilloidun selluloosan (NFC) raaka-aineeksi. Tutkittavat koivumassat otettiin kolmesta kohtaa valmistusprosessia: keiton jälkeen, happidelignifioinnin jälkeen sekä valkaisuksen jälkeen. Näistä valmistettiin näytteet Masuko-jauhamalla ilman kemiallisia tai entsyymaattisia esikäsitteilyjä.</p> <p>Tärkeimmät työssä käytetyt tutkimusmenetelmät olivat UV-Raman-spektroskopia, jolla selvitettiin massan ligniini- ja heksenuronihappopitoisuus ennen ja jälkeen jauhatuksen, röntgensädefotoelektronispektroskopia (XPS/ESCA), jolla tutkittiin pintaligniinin ja -hiilihydraattien määrää ennen ja jälkeen jauhatuksen, sekä elektroniparamagneettinen resonanssi (EPR/ESR) -spektroskopia, jolla mitattiin jauhatuksessa syntyviä mekanoradikaaleja. Lisäksi tutkittiin jauhatuksen edistymistä dynamic drainage analysis (DDA)- ja Kajaani Fiberlab -mittauksin ja selvitettiin massojen varaustiheyserot konduktometrisella titrauksella.</p> <p>Työssä havaittiin, että mekaaninen jauhatus saa aikaan vapaiden radikaalien muodostumista, mikä voi aiheuttaa polymeroitumisreaktioita paitsi selluloosaketjujen, myös heksenuronihappojen välille. Ligniinin tiedetään toimivan antioksidanttina, joten ligniiniä sisältävissä massoissa tällainen polymeroituminen jää vähäisemmäksi. Tämä puolestaan näkyy tehostuneena fibrilloitumisena NFC:n valmistuksessa.</p> <p>Eri lähtömassasta jauhettujen NFC:iden dimensioissa ja pintakoostumuksissa ei ollut suuria eroja – merkittävä ero oli kuitenkin varaustiheydessä, joka oli valkaistussa massassa noin puolet valkaisemattoman tai happidelignifioidun massan varaustiheydestä. Hemiselluloosien poistuminen valkaisussa vähentää kuidun turpoamista ja vaikeuttaa sen jauhautumista. Lisäksi on todennäköistä, että enemmän varautunut NFC muodostaa stabiilimman suspension.</p> <p>Näin ollen vaikuttaa siltä, että valkaisemattomat tai vain osin valkaistut massat soveltuvat käytettäväksi NFC:n raaka-aineena. Niiden käytön myötä olisi mahdollista säästää jauhatusenergiaa, hyödyntää suurempi osa puuraaka-aineesta sekä vähentää valkaisu- ja hemiselluloosien käyttöä. Osassa sovelluskohteita rajoituksia saattaa aiheuttaa valkaisemattoman NFC:n vaaleanruskea väri.</p>	
Professuurin nimi Puukemia	Professuurin koodi Puu-19
Työn valvoja Tapani Vuorinen	Sivumäärä 67 (+6)
Työn ohjaaja Annikki Vehniäinen	Kieli Suomi
Avainsanat NFC, Masuko-jauhatus, kuitujen ominaisuudet, mekanoradikaalit, ligniini, UV-Raman, XPS, EPR, hemiselluloosat	Päiväys 20.4.2011

Author	
Iina Solala	
Title of Thesis	
Unbleached kraft birch pulp as a raw material for nanofibrillated cellulose	
Abstract	
<p>The purpose of this thesis was to investigate if unbleached or only partially bleached kraft birch pulp is a suitable raw material for nanofibrillated cellulose (NFC) preparation. The pulps used in the experiments were taken from three parts of the pulp mill: after cooking, after oxygen delignification and after bleaching. These pulps were later Masuko refined without using any chemical or enzymatic pretreatment.</p> <p>The main methods in this thesis were UV Raman spectroscopy that was used for determining the lignin and hexA contents of the pulps before and after refining, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS/ESCA) with which surface lignin and carbohydrates were measured before and after Masuko treatment, and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR/ESR) that provided information on the mechanoradical formation. Furthermore, fibrillation progress was monitored with dynamic drainage analysis and Kajaani Fiberlab measurements, and charge densities were determined by conductometry.</p> <p>It was found that mechanical refining causes free radical formation, which can result in polymerization reactions in cellulose chains and even hexenuronic acids. Lignin is a known antioxidant that is capable of inhibiting such reactions. This results in more effective fibrillation of lignin containing pulps.</p> <p>NFCs that were made of different pulps were very similar in their dimensions and surface compositions. However, there was a significant difference in charge density: the bleached pulp had a charge density that was only about half of that of the unbleached and oxygen delignified pulps. This suggests that hemicellulose removal during bleaching decreases fiber swelling and thus lowers its level of fibrillation in refining. Also, it is probable that the more charged NFC will form a more stable suspension.</p> <p>Thus, unbleached or only partially bleached birch pulps can be used as a raw material for NFC preparation. Their usage would decrease energy consumption in refining, increase the portion of wood material that is put in use and decrease bleaching chemical consumption. However, the light brown color of the unbleached NFC might cause limitations in some applications.</p>	
Chair	Chair code
Wood Chemistry	Puu-19
Supervisor	Pages
Tapani Vuorinen	67 (+6)
Instructor	Language
Annikki Vehniäinen	Finnish
Keywords	Date
NFC, Masuko refining, mechanoradicals, lignin, UV Raman, XPS, EPR, hemicelluloses	20 th April 2011

Esipuhe

Diplomityöni on tehty UPM-Kymmenen rahoituksella Aalto-yliopiston teknillisen korkeakoulun puunjalostustekniikan laitoksessa. Tutkimani massat olivat peräisin UPM-Kymmenen Pietarsaaren-tehtaalta, ja niistä valmistettiin Masuko-jauhettuja näytteitä Valtion teknillisessä tutkimuskeskuksessa (VTT).

Kiitän ohjaajaani Annikki Vehniäistä aktiivisesta kiinnostuksesta työtäni kohtaan ja olen kiitollinen häneltä ja Jaakko Pereltä saamastani runsaasta palautteesta. Työtäni valvonutta professori Tapani Vuorista kiitän arvokkaista kommentteista sekä kontakteista, jotka mahdollistivat EPR-mittauksien tekemisen Latvian valtiollisessa puukemian instituutissa.

Käytännön toteutuksesta kiitän erityisesti Tatiana Dizhbiteä ja hänen kollegoitaan, joiden ansiosta sain mielenkiintoisia ja arvokkaita tuloksia mekaanisessa jauhatuksessa tapahtuvasta radikaalinmuodostuksesta. Lisäksi kiitän Panu Lahtista Masuko-jauhatuksista, Myrtel Kållia Fiberlab-mittauksista, Leena-Sisko Johanssonia sekä Joseph Campbellia XPS-mittauksista, Rita Hatakkaa avusta UV-Raman-mittauksissa ja Leena Nolvaa FSP-määrittämisistä.

Viimeiseksi kiitän vanhempiani, sisaruksiani sekä rakasta poikaystävääni Mikkoa. Heidän kannustuksensa ja myötätuntonsa ovat olleet korvaamaton apu koko opintojeni ajan.

Otaniemessä 20.4.2011

Iina Solala

Sisällys

Johdanto	5
1 Kuitujen rakenne ja koostumus	6
1.1 Soluseinämän rakenne	7
1.2 Selluloosa	8
1.3 Kemialliset muutokset keitossa ja valkaisuissa	9
1.4 Rakenteelliset muutokset keitossa ja valkaisuissa	11
2 Nanoselluloosatyypit	13
2.1 Nanofibrilloitu selluloosa (NFC)	13
2.2 Nanokiteinen selluloosa (NCC)	14
2.3 Muut nanoselluloosatyypit	15
3 NFC:n valmistaminen jauhamalla	17
3.1 Toimintaperiaate	17
3.2 Jauhatuksen aiheuttamat muutokset kuidussa	19
3.3 Jauhatuksen apuaineet	21
4 Karakterisointimenetelmistä	22
4.1 Viskositeettien määrittäminen	22
4.2 Raman-spektroskopia	23
4.3 Röntgensädefotoelektronispektroskopia (XPS tai ESCA)	24
4.4 Elektroniparamagneettinen resonanssi (EPR) -spektroskopia	25
4.5 Kuitujen kokojakauman ja rakenteen tutkiminen	27
4.6 Konduktometrinen titraus	28
5 Johdatus kokeelliseen osaan	30
6 Materiaalit ja menetelmät	31
6.1 Kuitujen kokojakauman ja rakenteen tutkiminen	33
6.1.1 Polymeroitumisasteen määrittäminen viskositeettimittauksin	33
6.1.2 Valomikroskopia	33
6.1.3 Hienoaineen erotus M1-massoista	34
6.1.4 Kuitujen kokojakauman ja rakenteen tutkiminen	34
6.2 Kuitujen varaustiheyden määrittäminen konduktometrisella titrauksella	36
6.3 Ligniinin ja HexA:n määrän selvittäminen UV-Raman-spektroskopiolla	37
6.4 HexA-pitoisuuden määrittäminen selektiivisellä happohydrolyysillä ja UV-spektrometrialla	38
6.5 Pintaligniinin ja -selluloosan osuuksien määrittäminen XPS:llä	39
6.6 Ligniiniradikaalien detektoiminen EPR:n avulla	40
7 Tulokset	41
7.1 Viskositeettitulokset	41
7.2 Kuitujen ominaisuudet	43
7.3 Kuitujen varaustiheydet	46
7.4 Massojen kemiallisesta koostumuksesta	48
7.4.1 UV-Raman-tulokset	49
7.4.2 Happohydrolyysin ja UV-spektrometrian tulokset	56
7.5 Pintaligniinin ja -hiilihydraattien osuudet eri massatyypeissä	57
7.6 Ligniiniradikaalien määrät eri massatyypeissä	59
8 Johtopäätökset	61
Yhteenveto	63
Lähteet	64

Lyhenteet

A	Happohydrolyysivaihe (osa valkaisuusekvenssiä)
BC	Bakteeriselluloosa
C	Kloorivalkaisu
CP/MAS ¹³ C-NMR	Engl. <i>Cross-polarized magic angle spinning carbon 13 nuclear magnetic resonance</i>
D	Klooridioksidivalkaisu
E	Alkaliuuttovaihe (osa valkaisuusekvenssiä)
EPR, ESR	Elektroniparamagneettinen resonanssi, elektronispinresonanssi
FE-SEM	Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskopia
FSP	Kuidun kyllästyspiste
NCC, MCC	Nano- tai mikrokiteinen selluloosa
NFC, MFC	Nano- tai mikrofibrilloitu selluloosa
M1, M3, M5	Masuko-jauhatuskierrosten lukumäärä
O	Happivalkaisu
P	Vetyperoksidivalkaisu
WRV	Vesiretentioarvo
XPS, ESCA	Röntgensädefotoelektronispektroskopia, elektronispektroskopia kemiallista analyysia varten
Z	Otsonivalkaisu

Johdanto

Nanoteknologiassa hyödynnetään partikkeleita, joiden ainakin yksi dimensio on alle 100 nm. Kun partikkelikoko pienenee, pinnan vuorovaikutukset korostuvat. 1 – 100 nm:n alueella materiaalien optiset, sähköiset ja magneettiset ominaisuudet poikkeavat hyvinkin paljon suurempikokoisten partikkelien ominaisuuksista, ja esimerkiksi kvanttimekaaniset ilmiöt alkavat vaikuttaa tässä suuruusluokassa.¹

Puumateriaali on laajasti saatavilla oleva ja uusiutuva raaka-aine, jonka pääkomponentit ovat selluloosa, hemiselluloosat ja ligniini. Puumateriaalista valmistettava selluloosamassa voidaan edelleen prosessoida nanokokoisiksi fibrilleiksi, ja tällaista nanofibrilloitua selluloosaa (NFC) voidaan käyttää monenlaisissa sovelluksissa. Perinteisten sovelluskohteiden, kuten paperinvalmistuksen ja pakkaustekniikan, lisäksi NFC:tä voidaan käyttää esimerkiksi sakeutus- ja stabilointiaineena, lujitteena nanokomposiiteissa tai elintarvikkeiden ja kosmetiikan valmistuksessa.¹

Massan fibrilloitumisen on havaittu etenevän pidemmälle ruskeissa kuin täysvalkaistussa koivumassoissa jo ensimmäisessä Masuko-jauhatusvaiheessa (UPM:n sisäinen raportti). Tämän työn tarkoituksena onkin selvittää kemiallisen koostumuksen, erityisesti ligniini- ja hemiselluloosapitoisuuden, suhdetta kuitujen fibrilloitumiseen nanosellun valmistuksessa. Lisäksi pyritään selvittämään, soveltuvatko valkaisemattomat tai vain osittain valkaistut koivusulfaattimassat NFC:n raaka-aineiksi.

1 Kuitujen rakenne ja koostumus

Havupuusolut voidaan jakaa kahteen luokkaan: prosenkyyma- ja parenkyymasoluihin. Prosenkyymasolut eli trakeidit (90 – 95 % havupuuaineksesta) ovat pitkiä ja kapeita, parenkyymasolut taas paksuja ja lyhyitä. Lehtipuusolutyyppejä on useita, joista tärkeimmät ovat puusyyt, putkilosolut, pituussuuntaiset parenkyymasolut ja säteensuuntaiset parenkyymasolut. Havupuusolut ovat yleisesti ottaen pidempiä kuin lehtipuusolut.²

Taulukossa 1 on vertailtu havu- ja lehtipuusoluseinämiä polysakkaridikoostumuksia. Lehti- ja havupuusolujen välillä on eroja paitsi hiilihydraattien sijoittumisessa soluseinämään, myös sen suhteen, mitä hiilihydraatteja ne sisältävät. Lehtipuukuitujen tärkeimmät hiilihydraatit ovat selluloosa, glukuronoksyalaani ja glukomannaani, havupuukuidut puolestaan sisältävät selluloosan ohella etenkin galaktoglukomannaania ja arabinoglukuronoksyalaania².

Taulukko 1. Polysakkaridien osuudet soluseinämän eri kohdissa³.

Table II. Percentages of Polysaccharides in the Different Layers of the Fiber Wall

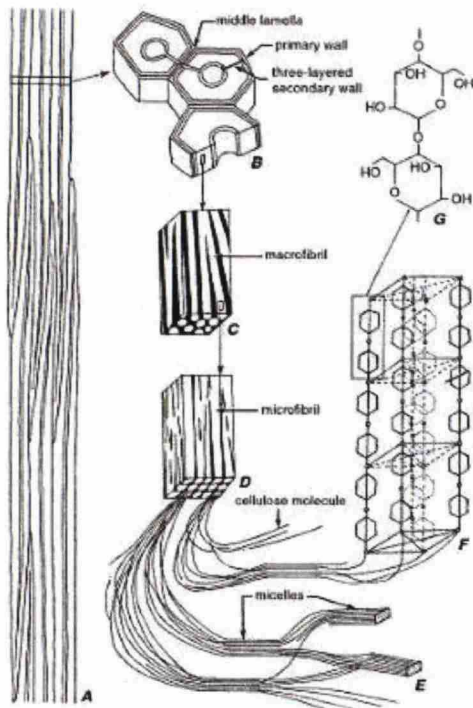
<i>Polysaccharide</i>	<i>M1 + P^a</i>	<i>S₁</i>	<i>S₂ (outer part)</i>	<i>S₂ (inner part) + S₃</i>
<i>Birch (Betula verrucosa Ehrh.)</i>				
Galactan	16.9	1.2	0.7	0.0
Cellulose	41.4	49.8	48.0	60.0
Glucomannan	3.1	2.8	2.1	5.1
Arabinan	13.4	1.9	1.5	0.0
Glucuronoxylan	25.2	44.1	47.7	35.1
<i>Pine (Pinus sylvestris L.)</i>				
Galactan	20.1	5.2	1.6	3.2
Cellulose	35.5	61.5	66.5	47.5
Glucomannan	7.7	16.9	24.6	27.2
Arabinan	29.4	0.6	0.0	2.4
Glucuronoarabinoxylan	7.3	15.7	7.4	19.4

^a Also contains a high percentage of pectic acid.
(Reproduced with permission from Ref. 29. Copyright 1961, John Wiley & Sons.)

1.1 Soluseinämän rakenne

Vaikka eri puusolutyypit poikkeavat toisistaan, yleisesti voidaan sanoa, että soluseinäjä koostuu ohuesta primääriseinästä (P) ja paksusta sekundääriseinästä (S). Mikrofiibrillien orientaation perusteella sekundääriseinäjä jakautuu edelleen kolmeen alarakenteeseen: ulommaiseen S₁:een, keskimmäiseen S₂:een ja sisimpään S₃:een. Myös eri seinämäosien kemiallisessa koostumuksessa on eroja: ligniinin määrä on suuri primääriseinäissä mutta vähäinen sekundääriseinäissä – hiilihydraattien määrä on vähäinen primääriseinäissä mutta runsas sekundääriseinäissä. Kuidun onttoa sisäosaa kutsutaan lumeniksi. Vierekkäisten solujen primääriseinien välillä on runsaasti ligniiniä sisältävä välilamelli (ML), jonka tehtävänä on sitoa kuidut toisiinsa.²

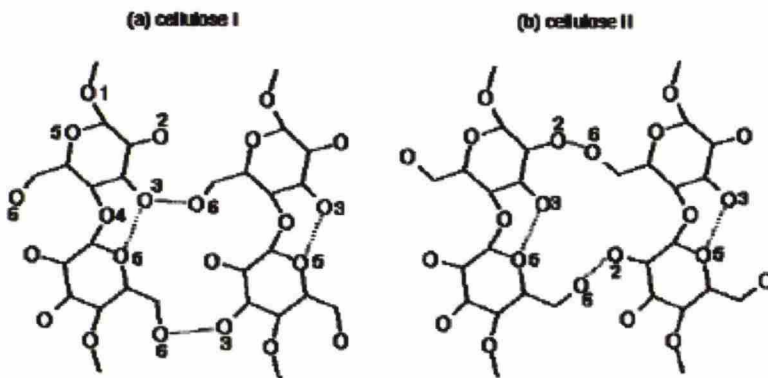
S₂-kerros säätelee pääasiallisesti soluseinämän paksuutta; S₁ ja S₃ pysyvät suunnilleen samankokoisina. Suurin osa soluseinäjästä koostuu S₂:sta, joten se myös määrää suurelta osin, millaiset fysikaaliset ominaisuudet kuidulla on.² Kuvassa 1 näkyy periaatekuva kasvisolun rakenteesta.



Kuva 1. Soluseinämän rakenneosat. A: kuituja, B: kuidun poikkileikkaus, C: fibrilli, D: mikrofiibrilli, E: kide, F: pienin kiderakenteen toistuva yksikkö ja G: sellobioosiyksikkö.⁴

1.2 Selluloosa

Selluloosa on lineaarinen polysakkaridi, joka koostuu 1,4- β -glykosididoksin toisiinsa sitoutuneista D-glukopyranoosiyksiköistä. Selluloosasta tunnetaan useita polymorfeja, selluloosat I, II, III ja IV, joista kiteinen selluloosa I on yleisin kasveissa esiintyvä selluloosan muoto. Selluloosa I:stä tunnetaan allomorfit I_α ja I_β , joiden vetysidusrakenteet ovat erilaiset. Selluloosa II:ta voidaan valmistaa selluloosa I:stä regeneroimalla tai merseroimalla (engl. *mercerization*). Regeneroinnissa selluloosa I ensin liuotetaan ja sitten saostetaan vedellä laimentamalla. Merseroinnissa kuitujen annetaan turvota väkevässä NaOH-liuoksessa, minkä jälkeen NaOH poistetaan.⁵ Kuvassa 2 on havainnollistettu selluloosa I:n ja II:n eroja.



Kuva 2. Pääasialliset supramolekyläriset erot selluloosa I:n ja II:n välillä⁶. Selluloosa I:n ketjut ovat pakkautuneet samansuuntaisesti, kun taas selluloosa II:ssa ne ovat vastakkaissuuntaiset. Myös tärkeimmät vetysidokset sijaitsevat eri kohdissa.⁵

Selluloosa I -rakenne saa aikaan sen, että molekyylit liittyvät ei-kovalenttisin sidoksin toisiinsa ja muodostavat niin kutsuttuja mikrofibrillejä. Mikrofibrilleissä on sekä kiteisiä että vähemmän järjestäytyneitä amorfisia osia. Pienimmän fibrilliyksikön on havaittu olevan 2,5 – 4 nm paksuinen⁷ ja muutaman mikrometrin pituinen. Näistä pienistä yksiköistä muodostuu mikrofibrillejä, jotka puolestaan kerääntyvät yhteen muodostaen fibrillikimppuja ja lopulta selluloosakuituja.⁵

1.3 Kemialliset muutokset keitossa ja valkaisuissa

Puumateriaali koostuu selluloosasta, hemiselluloosista ja ligniinistä sekä erilaisista uuteaineista. Kun puuta käsitellään esimerkiksi sulfaattikeitossa tai erilaisissa valkaisuvaiheissa, siinä tapahtuu kemiallisia ja rakenteellisia muutoksia. Perinteisen sulfaattikeiton pääasialliset kemikaalit ovat natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfidi (Na_2S). Keitossa muodostuvat vetysulfidi-ionit (HS^-) reagoivat lähinnä ligniinin kanssa, kun taas puun polysakkaridit – selluloosa ja hemiselluloosat – reagoivat hydroksidi-ionien (OH^-) kanssa.⁸ Hemiselluloosat vaikuttavat selluloosaketjujen yhteenliittymiseen ja aggregoitumistapaan (kuitukimppujen koko, kiteisyys, huokoisuus). Niiden on oletettu liittyvän kiinteästi osaksi selluloosan rakennetta ja vähentävän sen kiteisyyttä.⁹

Keiton aikana ligniini hajoaa ja sen hydrofiilisyys kasvaa fenoliryhmien vapautumisen myötä. Hiilihydraattien asetyyliryhmät alkavat pilkkoutua, ja molekyyleistä irtoaa erityyppisiä pääteryhmiä. Alkalisissa oloissa tapahtuvan hydrolyysin myötä syntyy alifaattisia karboksyylihappoja ja hemiselluloosafragmenteja, jotka liukenevat vesialkalisuuteen.⁸ Samalla selluloosan kiteisyys kasvaa.⁹ Hemiselluloosat hajoavat ja liukenevat paljon nopeammin kuin selluloosa, mutta myös eri hemiselluloosatyypin reaktiivisuudessa on eroja: esimerkiksi ksylaanit ovat stabiilimpia kuin glukomannaanit.⁸ Käytettävä puulajikin vaikuttaa hiilihydraattien hajoamiseen; koivumassojen on havaittu olevan kuusimassoja herkempiä alkalisissa oloissa tapahtuvalle hajoamiselle. Sekä koivu- että kuusimassat näyttävät hajoavan homogeenisesti siten, että minkä tahansa glykosidisen sidoksen pilkkoutuminen on suunnilleen yhtä todennäköistä.¹⁰

Keiton jälkeen valkaisuasteen massa happidelignifioidaan alkalisissa olosuhteissa. Merkittävä osa ligniinistä poistuu massasta tässä vaiheessa. Lisäksi ligniinin fenoliryhmät hapettuvat ja muodostavat karbonyyliryhmiä. Happidelignifioinnin aikana tapahtuu myös ei-toivottua hiilihydraattien hajoamista. Valkaisuastetta valittaessa onkin valittava kompromissi alhaisen ligniinin määrän ja hyvän saannon väliltä.⁸

Valkaisuun tavoitteena on lisätä massan vaaleutta joko poistamalla jäännösligniiniä tai muokkaamalla ja stabiloimalla sen sisältämiä kromoforiryhmiä (väriä aiheuttavia ryhmiä). Valkaisu tapahtuu vaiheittain, ja massa pestään eri vaiheiden välillä.⁸

Valkaisusekvenssimahdollisuuksia on useita, mutta havupuumassan tyypillinen happidelignifiointia seuraava valkaisu-ekvenssi voi olla esimerkiksi D-E_O-D-E-D (missä D on klooridioksidi-, O on happi- ja E on alkaliuuttovaihe).¹¹ Lehtipuumassasekvenssit ovat yleensä lyhyempiä, esimerkiksi sekvenssi D-EOP-D (missä P viittaa vetyperoksidivaiheeseen) soveltuu lehtipuumassalle.¹² Aiemmin yleisestä mutta ympäristöä kuormittavasta kloorivalkaisusta on 1980-luvulta alkaen alettu siirtyä alkuaineeklooria sisältämättömiin tai kokonaan klooria sisältämättömiin sekvensseihin.¹³ Valkaisuvaiheiden olosuhteet on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Eri valkaisuvaiheiden olosuhteet¹¹.

Vaihe	ClO ₂	O ₂	O ₃	H ₂ O ₂	alkaliuutto
pH	2 - 5	alkalinen	n. 2	10,5 - 11	10,5 - 11
lämpötila, °C	50 - 90	85 - 115	25 - 30	80 - 110	55 - 80
sakeus, %	9 - 16	10 - 30	12 - 40	10 - 15	9 - 16

Hapettavissa olosuhteissa (esimerkiksi hapen ja klooridioksidin kanssa) ligniinissä tapahtuu demetyloitumista, aromaattisten renkaiden hajoamista ja sivuketjujen hapettumista sekä kinonien muodostumista. Nukleofiilisissä oloissa (esimerkiksi vetyperoksidivalkaisussa) ligniinin kinoni- ja enonirakenteet reagoivat, jolloin ligniinin väri muuttuu vaalemmaksi.⁸

Hiilihydraatit hajoavat sekä keitossa että etenkin valkaisun aikana. Hapettavissa vaiheissa niihin muodostuu karbonyyliryhmiä, jotka johtavat molekyylin hajoamiseen seuraavassa alkaliuuttovaiheessa.⁸ Esimerkiksi otsonivalkaisussa vapautuu runsaasti hiilidioksidia. Lemeune *et al.* otaksuvat tämän selittyvän kolmivaiheisella reaktiomekanismilla, joka alkaa karbonyyliryhmien muodostumisella, jatkuu näiden hapettumisella karboksyyliyhmiiksi ja päättyy glykosidisen sidoksen aukeamisen myötä tapahtuvaan dekarboksyloitumiseen. Klooridioksidi puolestaan ei sinänsä hajota polysakkarideja, mutta se saa osan massan karbonyyliryhmistä hapettumaan karboksyyliyhmiiksi, mikä edistää glykosidisten sidosten aukeamista.¹⁴ Taulukossa 3 on esitetty puumateriaalin koostumus ennen käsittelyä, keiton jälkeen ja valkaisun jälkeen.

Taulukko 3. Puumateriaalin koostumus eri prosessivaiheissa. Lukuarvojen vaihtelussa on huomioitu eri puulajien vaikutus.⁸

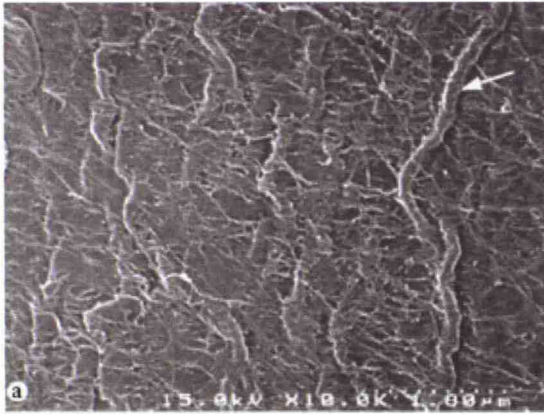
Komponentit	Puu	Valkaisematon sellu	Valkaistu sellu
Selluloosa	40-45 %	65-75 %	70-80 %
Hemiselluloosat	25-35 %	20-30 %	20-30 %
Ligniini	20-30 %	<5 %	
Uuteaineet	<5 %		

1.4 Rakenteelliset muutokset keitossa ja valkaisussa

Käsittlemättömässä puussa ligniini-hemiselluloosamatriisin lamellienvälinen tila muodostaa pieniä huokosia, niin kutsuttuja mikrohuokosia. Kun keittoprosessi liuottaa osan ligniinistä ja hemiselluloosista, muodostuu suurempia makrohuokosia. Sarveistuminen ja sisäinen fibrillaatio muuttavat huokosrakennetta edelleen.¹⁵ Lisäksi ligniinin ja hemiselluloosien liukeneminen lisää kontaktia selluloosafibrillien välillä, mikä näkyy fibrillien aggregoitumisena sulfaattiprosessin jälkeen⁷.

Mikäli kemiallista massaa joudutaan kuivaamaan, veden poistuessa soluseinämästä seinämään muodostuu vetysidoksia, joista osa on pysyviä. Tämä vähentää kuitujen turpoamista ja laskee huokostilavuutta. Kuivaaminen vaikuttaa enimmäkseen makrohuokosiin, mutta myös pieni osa mikrohuokosista sulkeutuu kuivauksen seurauksena.¹⁵

Sulfaattikeitto saa selluloosarakenteen kiteytymään entisestään, kun vähäisetkin puumateriaalissa olevat selluloosa I_{α} -alueet muuttuvat selluloosa I_{β} :ksi. Kun ligniini ja hemiselluloosa liukenevat, fibrilliaggregaattien leveys alkaa kasvaa.⁷ FE-SEM-kuvien perusteella onkin havaittu, että vähän hemiselluloosia sisältävien kuitujen pintarakenne on tiivis ja tasainen, kun taas runsaasti hemiselluloosia sisältävien massojen pinnat ovat huokoisempia ja sisältävät selvästi näkyviä makrofibrillejä.^{16, 9} Kuvassa 3 on vertailtu korkean ja matalan hemiselluloosapitoisuuden havupuukuitujen ultrarakennetta.



Kuva 3. FE-SEM-kuvat a) korkean (22 %) hemiselluloosapitoisuuden ja d) matalan (10 %) hemiselluloosapitoisuuden havupuukuitujen rakenteesta. Nuolet osoittavat kylmäkuivauksesta aiheutuneen pituussuuntaissupistuman aiheuttamaa poimua.⁹

Klooridioksidi on yleisesti käytetty valkaisukemikaali, jonka etuna on, että se reagoi selektiivisesti ligniinin kanssa eikä juurikaan vaikuta hiilihydraatteihin. Lemeune *et al.* ovat tutkineet klooridioksidi- ja otsonivalkaisun lehtipuumassoissa aiheuttamia muutoksia. Heidän mukaansa klooridioksidi ei muuta massan polymerisaatioastetta. Otsoni sitä vastoin vaikuttaa merkittävästi selluloosakuitujen rakenteeseen; jo 3 paino-%:n otsoniannostus sai selluloosan polymeroitumisasteen laskemaan 40 %.¹⁴

2 Nanoselluloosatyytit

2.1 Nanofibrilloitu selluloosa (NFC)

1980-luvun alussa Turbak *et al.* esittelivät menetelmän, jonka avulla puun kuidut voidaan homogenisointiprosessin avulla hajottaa mikrofibrilleiksi. Näin saatua materiaalia kutsuttiin mikrofibrilloiduksi selluloosaksi (MFC), ja sen partikkelit olivat leveydeltään 10 – 100 nm. MFC:n havaittiin muodostavan geelimäisiä, erittäin viskoottisia verkostoja jo noin 2 %:n kuiva-ainepitoisuudessa.⁵

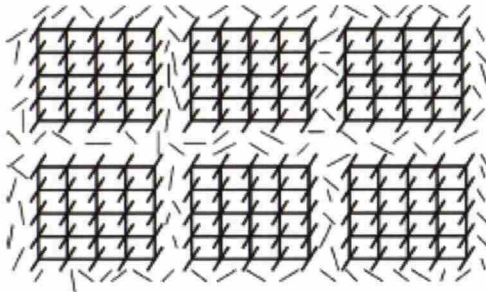
2000-luvun alussa MFC:stä alettiin kiinnostua uudelleen, osin sen vuoksi, että tehokkaampia jauhatusprosesseja oli saatavilla, mutta materiaalin epähomogeenisyys ja laitteiden korkea energiankulutus aiheuttivat edelleen ongelmia. Uusimmissa valmistusmenetelmissä hyödynnetään joko kemiallisia^{17, 18} tai entsyymaattisia¹⁹ esikäsitteilyjä, jotka helpottavat jauhautumista merkittävästi. Sen lisäksi, että energiankulutus pienenee, syntyvät partikkelit ovat tasakokoisempia. Tällä tavoin valmistettua materiaalia kutsutaan nanofibrilloiduksi selluloosaksi (NFC), koska sen dimensiot ovat pikemminkin nano- kuin mikrometriluokkaa.⁵

NFC:n ominaispinta-ala sekä pituuden ja halkaisijan suhde (engl. *aspect ratio*) ovat suuret, mikä saa aikaan sen, että materiaali käyttäytyy pseudoplastisen geelin tavoin. NFC:tä voidaan käyttää esimerkiksi sakeutus- tai stabilointiaineena elintarvikkeissa, kosmetiikassa jne. Toisaalta NFC on mekaanisesti erittäin lujaa, ja sitä voidaan käyttää vahvisteaineena nanokomposiiteissa. Lisäksi NFC:n hydrofobista luonnetta kasvattamalla siitä voidaan valmistaa vettä hylkiviä tai itsepuhdistuvia pintoja.⁵

2.2 Nanokiteinen selluloosa (NCC)

Selluloosamolekyylien säännölliset kiderakenteiset alueet havaittiin jo 1800-luvun lopulla, mutta ensimmäinen menetelmä, jonka avulla saatettiin valmistaa stabiilia mikrokiteistä tiksotrooppista geeliä, esiteltiin vasta 1960-luvun alussa. Menetelmä koostui kemiallisesta esikäsittelystä, joka hajottaa kiteitä yhdistäviä amorfisia osia, ja mekaanisesta dispergointivaiheesta. Stabiilin geelin valmistaminen onnistui, kun aineen polyeroitumisaste oli tasainen ja kun dispergointiaineen kuiva-ainepitoisuus oli vähintään 5 %. Lisäksi mekaanisen käsittelyn oli oltava riittävän voimakas.²⁰

Nanokiteinen selluloosa (NCC, myös engl. *nanowhiskers*) on rakenteeltaan hyvin säännöllistä. Mikrofibrillien voidaan ajatella koostuvan selluloosakidesyistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa amorfisten alueiden välityksellä.²⁰ Tätä on havainnollistettu kuvassa 4.



Kuva 4. Lämpileikkaus selluloosamikrofibrillin rakenteesta, jossa kiteiset ja amorfiset alueet vuorottelevat²¹.

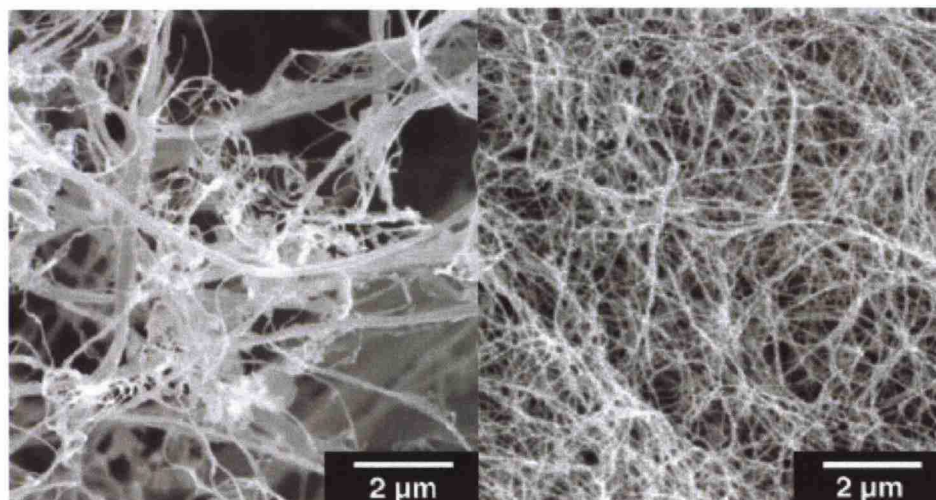
NCC:n valmistukseen käytetään nykyisin happohydrolyysiä. Sen toiminta perustuu siihen, että amorfiset osat reagoivat hapon kanssa huomattavasti nopeammin kuin kiteiset osat. Kun happo on poistanut amorfiset alueet, rikkoutumattomat kiteet irtoavat toisistaan. Esimerkiksi puuvillasta eristetyt kiteet ovat pituudeltaan noin 200 nm ja paksuudeltaan noin 5 nm.²⁰

NCC ei liukene yleisimpiin liuottimiin, mutta se muodostaa kolloidaalisia suspensioita vedessä. Suspensioiden stabiilisuus riippuu partikkelien dimensioista, niiden polydispersiteetistä (kokojakaumasta) ja pintavarauksesta. Rikkihapon käyttö hydrolyysissä kasvattaa NCC:n pintavarausta lisäämällä partikkelien anionista

luonnetta, mikä helpottaa stabiilien kolloidien valmistamista. Esimerkiksi suolahapolla ei ole samaa vaikutusta. Muita keinoja valmistaa varautunutta NCC:tä ovat pinnan hapettaminen ja suolahapolla valmistetun NCC:n jälkisulfonointi.²⁰

2.3 Muut nanoselluloosatyytit

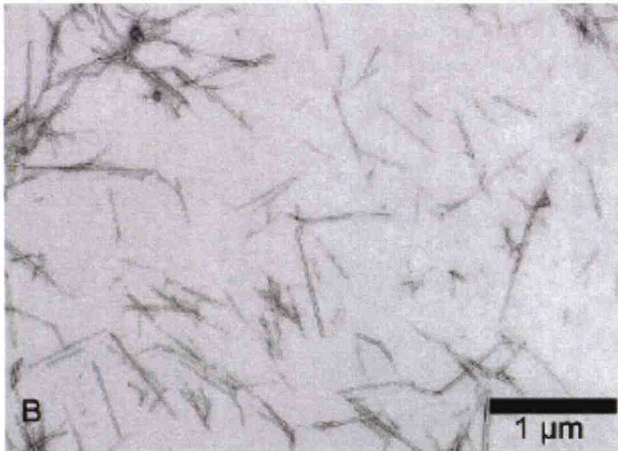
Puusta tai muusta kasviperäisestä materiaalista valmistettavan nanoselluloosan ohella tunnetaan myös *Acetobacter*-lajiin kuuluvien mikrobien tuottama selluloosa sekä eräiden vaippaeläimien (engl. *tunicates*) tuottama selluloosa.^{22, 23} Bakterien syntetisoimat selluloosamikrofibrillit ovat vahvoja ja tasakokoisia. Bakteriselluloosan (BC) mahdollisia sovelluskohteita ovat elintarvikkeet, tuhoutunutta ihoa korvaavat rakenteet palovammojen hoidossa, lujitepaperit jne. Mikrofiibrillit muodostavat satunnaisesti orientoituneita selluloosakimppuja, minkä vuoksi niiden lujuusominaisuudet ovat kaikissa suunnissa hyvät.²² Bakteriselluloosa koostuu selluloosa I α - ja I β -rakenteista, joiden osuudet riippuvat synteesiolosuhteista, esim. kasvatusreaktorin sekoituksesta.²⁴ Kuvassa 5 on vertailtu pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM) -kuvia NFC:stä ja bakteriselluloosasta.



Kuva 5. Vasemmalla pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva NFC:n rakenteesta, oikealla BC:n muodostamaa satunnaisesti orientoitunutta verkostoa²².

Vaippaeläinten tuottama tunisiini on eräs kiteinen selluloosananokuitutyyppi. NCC:n tapaan sitä voidaan käsitellä happohydrolyysillä, jolloin saadaan hyvin tasakokoista kideistä selluloosamateriaalia, joka koostuu vain selluloosa I β :sta.^{25, 23} Kiteiden tyyppillinen halkaisija on 15 nm ja pituus 1 – 2 μ m. Tunisiinia onkin jossain määrin

käytetty esimerkiksi nanokomposiittien valmistuksessa sen hyvien lujuusominaisuuksien vuoksi.²³ Kuvassa 6 on kylmäkuivatun tunisiinin rakennetta.



Kuva 6. Lämpöelektronimikroskooppikuva kylmäkuivatusta tunisiinista²³.

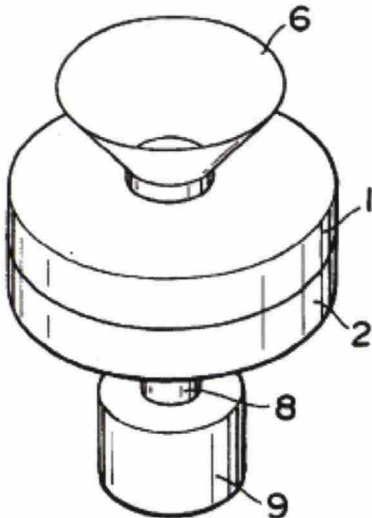
3 NFC:n valmistaminen jauhamalla

3.1 Toimintaperiaate

Tässä työssä käytettävä NFC:n valmistusmenetelmä on kivipintojen välissä tapahtuva kuituseinän hajottaminen jauhamalla (engl. *ultrafine friction grinding*), jota muun muassa Masuko Sangyo Co., Ltd käyttää Supermasscolloider-laitteissaan. Matsuda *et al.* ovat kuvanneet tämän tyyppistä NFC:n valmistusprosessia patentissaan.²⁶

Niin kutsuttu supermikrofibrilloitu selluloosa on pituudeltaan keskimäärin 0,05 – 0,1 mm. Sitä voidaan valmistaa käsittelemällä esijauhettua märkää massaa (kuiva-ainepitoisuus noin 6 %) kahdella tai useammalla Masuko-jauhimella. Masuko-jauhatuksesta tuleva mikrofibrilloitu selluloosa viedään edelleen korkeapainehomogenisaattorin läpi, jolloin partikkelikoko laskee entisestään.²⁶ Tässä työssä massaa ei kuitenkaan käsitellä homogenisaattorilla, vaan ainoastaan Masuko-jauhamalla.

Kuvassa 7 näkyy Supermasscolloider-laitteen kaavamainen rakenne, kuvassa 8 on valmis laite.



Kuva 7. Supermasscolloider-tyyppisen laitteen rakenne. 1: ylempi paikallaan pysyvä jauhinpinta, 2: alempi pyörivä jauhinpinta, 6: suppilo, 8: varsi ja 9: moottori.²⁶



Kuva 8. Masuko Sangyo Co, Ltd:n Supermasscolloider-laite avattuna²⁷.

3.2 Jauhatuksen aiheuttamat muutokset kuidussa

Perinteinen selluloosamassan jauhatus aiheuttaa kolmenlaisia rakennemuutoksia kuidussa: kuitujen katkeamista, ulkoista fibrillaatiota ja sisäistä fibrillaatiota (mikrofibrillien välisten sidoksien rikkoutumista, joka lisää kuitujen turpoamista)²⁸. Lisäksi kuitujen on havaittu suoristuvan jauhatuksen myötä – todennäköisesti lisääntyneen turpoamisen seurauksena²⁹. Vesi toimii plastisointiaineena ja suojaa kuituja jauhatuksen aikana²⁸.

Kuitujen fibrilloituminen näkyy ominaispinta-alan kasvuna²⁸. Sisäinen fibrilloituminen aiheuttaa muutoksia soluseinämän järjestäytymiseen: se esimerkiksi laajentaa makrohuokosia – mikrohuokosiin sillä ei ole suurta vaikutusta. Lisäksi se kasvattaa kuitujen paksuutta ja vähentää koheesiota eri seinämäkerrosten välillä, minkä seurauksena kuitu muuttuu joustavammaksi ja sen kyky kuitujenvälisten sidosten muodostamiseen kasvaa³⁰.

Sisäinen fibrilloituminen on voimakkainta, kun jauhatus on yhdistelmä pyörivää liikettä ja kompressiota. Lisäksi kompression on todettu edistävän kuitujen suoristumista, mutta ulkoisen fibrilloitumisen ja hienoaineksen muodostumisen ei ole todettu lisääntyvän kompression vaikutuksesta.¹⁵

Mikäli massoja jauhetaan samalle turpoamisasteelle, voimakkaimmin suoristuneet kuidut ovat lujuusominaisuuksiltaan parempia kuin kiharat kuidut. Toisaalta alhainen hienoaineen määrä ja vähäinen ulkoinen fibrilloituminen jouduttavat veden poistumista massasta. Paperinvalmistussovelluksissa onkin etsittävä kompromissia hyvien lujuusominaisuuksien ja vedenpoisto-ominaisuuksien väliltä.¹⁵

Masuko-jauhatuksessa jauhaminen tapahtuu nimenomaan pyörivän liikkeen ja kompression avulla, joten kuidun hajoamisen voisi olettaa tapahtuvan sisäisen fibrillaation kautta myös silloin, kun massaa jauhetaan NFC:ksi¹⁵.

Toisaalta Spence *et al.* ovat tutkineet NFC:n valmistuksen aiheuttamia kuidun morfologiamuutoksia ja havainneet, että kun kemiallista havupuumassaa esijauhetaan mekaanisesti Valley-jauhimella, sen pinnalle ilmestyy runsaasti fibrillejä, jotka näkyvät

optisella mikroskopiolla. Samalla kuidun paksuus vähenee.³¹ Tämä lienee ulkoisen fibrillaation vaikutusta.

Kun massa hajotetaan korkeapainehomogenisaattorilla, yksittäiset kuidut eivät enää näy optisella mikroskoopilla. Myös lehtipuumassan on havaittu muuttuvan samantapaisesti jauhatuksen myötä: kuitujen pituus ja paksuus laskevat, ja soluseinä hajoaa täysin. Taulukossa 4 on vertailtu erityyppisten lähtömassojen kuitujen ominaisuuksia.³¹

Taulukko 4. Erityyppisten lehtipuulähtömassojen kemialliset koostumukset ja kuituominaisuudet³¹.

Massatyyppi	Selluloosaa, %	Hemiselluloosia, %	Ligniiniä, %	Uuteaineita, %	Pituus, mm	Halkaisija, μm	Hienoainesta, %
Valkaisematon	78,0 \pm 0,5	19,3 \pm 0,1	2,4 \pm 0,4	0,3 \pm 0,2	0,97	20,4	16,2
Valkaistu	78,0 \pm 0,2	20,3 \pm 0,1	1,3 \pm 0,1	0,5 \pm 0,1	0,96	20,5	17,4

Spencen *et al.* tutkimuksessa alkuperäisten ja esijauhettujen näytteiden kimmokerroin ja vetolujuus laskevat ligniinipitoisuuden kasvaessa. Homogenisoidusta massasta valmistettujen filmien lujuusominaisuuksien kuitenkin huomattiin paranevan kasvavan ligniinipitoisuuden myötä, mahdollisesti tasaisesti jakautuneiden hemiselluloosien ja ligniinin vuoksi.³¹

3.3 Jauhatuksen apuaineet

Perinteisessä massanjauhatuksessa on käytetty kolmentyyppisiä apuaineita: aineita, jotka eivät suoranaisesti vaikuta jauhautuvuuteen, mutta saavat massan käyttäytymään kuin sitä olisi jauhettu pitkään (pseudoapuaineet, kuten tärkkelys ja glukomannaani), aineita, jotka eivät muuta vedenpoisto- tai lujuusominaisuuksia, mutta helpottavat jauhautumista (suorat apuaineet, kuten kongonpunainen) sekä aineita, jotka sekä tehostavat jauhatuksen vaikutuksia että vaikuttavat vedenpoistoon (kompleksiapuaineet, joiden moolimassa on suuri ja jotka sisältävät esim. karboksyyli- tai amidiryhmiä). Yhteistä kaikille apuaineille on, että ne ovat hydrofiilisiä ja adsorboituvat selluloosaan.³² Ne siis muistuttavat hemiselluloosia tässä suhteessa.

Pseudoapuaineiden adsorptio selluloosaan lisää pinnassa olevien hydratoituneiden hydrofiilisten ryhmien määrää. Vaikutus on hyvin samankaltainen kuin massan jauhatuksella. Suorien apuaineiden toiminta on vaikeampi selittää, mutta se perustuu oletettavasti dipoliluonteisten vesimolekyylien orientoitumistapaan. Kahden vesimolekyylin ollessa samalla tavoin suuntautuneita niiden välinen vuorovaikutus on hylkivä – eri tavalla suuntautuneiden molekyylien välillä vallitsee attraktio.³²

Selluloosassa on sekä molekyylinsisäisiä että molekyylienvälisiä vetysidoksia. Milichovsky olettaa, että molekyylinsisäiset vetysidokset saavat selluloosamolekyylin poolittomat kohdat kääntymään molekyylin ulkoreunoille, mikä vaikeuttaisi vesimolekyylien pääsyä kuidun sisään. Näin ollen sisäiset vetysidokset olisivat hyvin pysyviä. Lisäksi suspensiossa olevat vetysidokset voivat olla enemmän tai vähemmän reversiibeilitä niitä muodostavista funktionaalisista ryhmistä riippuen.³²

Vetysidoksien purkautumista voidaan Milichovskyn mukaan edesauttaa käyttämällä yhdisteitä, joissa on tasaisesti jakautuneita ryhmiä. Myös apuaineen muoto vaikuttaa sen käyttäytymiseen; esimerkiksi kongonpunainen on lineaarinen molekyyli, jonka on helppo päästä adsorboitumaan selluloosaan. Kongonpunaisen primääriset aminoryhmät ovat trans-asemassa diatsoryhmään nähden, mikä saa aikaan halutunlaisen vesimolekyyliorientaation – siis sellaisen, joka saa aikaan hylkivän vuorovaikutuksen.³² Vaikka tavanomaisen massan jauhatuksen ominaisuuksia ei suoraan voi yleistää NFC:tä koskeviksi, samankaltaisia ilmiöitä tapahtunee NFC:tä valmistettaessa.

4 Karakterisointimenetelmistä

Tässä luvussa kuvataan työssä käytettävien kokeellisten menetelmien peruseriaatteen ja esitellään niiden tarkoitus tämän työn kannalta.

4.1 Viskositeettien määrittäminen

Aineen rajaviskositeetti (engl. *limiting viscosity number tai intrinsic viscosity*) on äärettömästi laimennetun polymeeriliuoksen ominaisuus. Yhtälössä 1 on esitetty rajaviskositeetin $[\eta]$ määritelmä.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}, \quad (1)$$

missä η on polymeeriliuoksen viskositeetti, η_0 liuottimen viskositeetti ja c polymeerin konsentraatio liuoksessa. Rajaviskositeetin yksikkö on ml/g.^{33, 34}

Rajaviskositeetista voidaan edelleen laskea näytteen viskositeettikeskimääräinen moolimassa, \overline{M}_v , yhtälön 2 perusteella.

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a = K_p DP_v^a, \quad (2)$$

missä K ja K_p ovat tietylle liuotin-polymeeriparille ominaisia Mark–Houwink–Staudinger–Sakura-vakioita, a on MHSS-eksponentti, joka on sitä suurempi, mitä parempi liuotin on kyseessä ja DP_v on viskositeettikeskimääräinen polymeroitumisaste.³⁴ Kokeellisissa määrittämissä liuottimena käytetään 0,5 M kupari(II)etyleenidiamiinia (CED), jonka vakioiden on mitattu selluloosan kanssa olevan $K = 0,029$ ml/g, $K_p = 1,70$ ml/g ja $a = 0,80$.³³

4.2 Raman-spektroskopia

Raman-spektroskopia perustuu sähkömagneettisen säteilyn sirontaan. Sen avulla voidaan saada tietoa sekä aineen kemiallisista rakenteista että sen fysikaalisesta muodosta. Sen lisäksi, että aineita voidaan tunnistaa niille ominaisen ”sormenjälkialueen” perusteella, kalibroimalla on myös mahdollista selvittää, paljonko tutkittavaa komponenttia näytteessä on. Raman-spektroskopian avulla voidaan tutkia nestemäisiä tai kiinteitä näytteitä joko bulkkimaisesti tai pinnasta. Mittaaminen on yksinkertaista, koska näytettä ei tarvitse esivalmistella.³⁵ Menetelmän haittapuolia ovat kuitenkin valon aiheuttamat muutokset näytteessä sekä fluoresenssin aiheuttamat häiriöt mittauksessa³⁶.

Raman-mittauksia voidaan tehdä usealla erityyppisellä säteilylajilla, kuten UV-säteilyllä, näkyvällä valolla ja lähi-infrapunasäteilyllä (engl. *near infrared*). UV-säteily tuottaa suurimman taajuutensa vuoksi tarkimman mittaustuloksen, minkä lisäksi se on vähiten herkkä fluoresenssille. Toisaalta se saattaa vahingoittaa tutkittavaa näytettä ja jopa polttaa sen.³⁵

UV-Raman-spektroskopia soveltuu näytteen ligniinipitoisuuden selvittämiseen. Pienetkin ligniinipitoisuudet näkyvät UV-Ramanissa selvästi 1600 cm^{-1} :n kohdalla.^{37, 38} Noin 1655 cm^{-1} :n kohdalla oleva kohouma viittaa heksenuronihaposta peräisin olevien tyydyttymättömien ja karbonyylirakenteiden läsnäoloon.³⁸ Tässä työssä UV-Raman-spektroskopiaa käytetään sekä ligniinin että heksenuronihappojen bulkkimäärän selvittämiseen.

4.3 Röntgensädefotoelektronispektroskopia (XPS tai ESCA)

Kun näytteeseen kohdistetaan monoenergeettistä röntgensäteilyä, siitä vapautuu elektroneja, joiden kineettinen energia riippuu siitä, mistä atomista ne ovat peräisin. Elektronien kineettiset energiat voidaan mitata, ja niiden perusteella voidaan päätellä, kuinka paljon mitäkin alkuainetta näytteen pinnassa on. Koska atomin sidosenergia riippuu myös kemiallisesta ympäristöstä, XPS:n perusteella voidaan saada tietoa siitä, minkä tyyppisiä sidoksia näytteessä esiintyy.³⁹

Näytteen pintaligniinin määrää voidaan tutkia XPS:n avulla kahdella tapaa. Ensimmäinen tapa perustuu siihen, että ligniinin ja selluloosan hiili-happisuhteet poikkeavat toisistaan. Toinen taas hyödyntää hiilen 1s-spektriä ja selvittää näytteen pinnassa olevien alifaattisten rakenteiden määrän. Ligniinin XPS-tutkimuksissa on havaittu, että sulfaattikeitetyn massan ligniinillä on taipumus rikastua kuidun pintaan.⁴⁰

XPS mahdollistaa kvantitatiivisen tiedonsaannin näytteen pintakerroksen atomeista, mutta erityisesti lähes kokonaan hiilestä ja hapesta koostuvat näytteet ovat herkkiä virhelähteille. Esimerkiksi toistettavien tulosten saaminen hiilen s1-spektristä edellyttää ultravakuumia ja huolellista näytteen käsittelyä. Esimerkiksi hapen luotettava kvantitatiivinen määrittäminen voi olla käytännössä hankalaa, koska selluloosamateriaali on erittäin hygroskooppista.⁴⁰

4.4 Elektroniparamagneettinen resonanssi (EPR) -spektroskopia

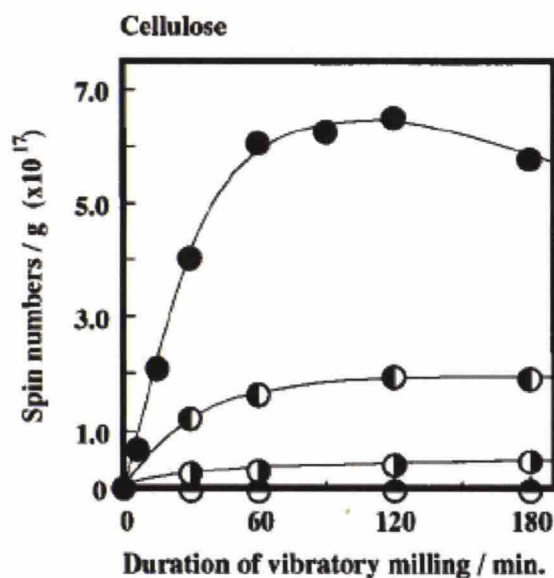
Elektroniparamagneettinen resonanssi (EPR) -spektroskopia perustuu sähkömagneettisen säteilyn aiheuttaman oskilloivan magneettikentän ja näytteen magneettisten momenttien väliseen vuorovaikutukseen. Yksittäisellä elektronilla on sen spinin aiheuttama magneettinen momentti. Yleensä elektronit pariutuvat siten, että niiden spinit ovat vastakkaisuuntaiset, jolloin niiden magneettisten momenttien nettovaikutus on nolla. Tästä syystä vain pariutumattomia elektroneja – kuten vapaita radikaaleja ja transiatiooneja – sisältävät näytteet soveltuvat EPR-mittauksiin. Esimerkiksi vapaiden radikaalien detektointi perustuu siihen, että näytteen optisessa absorptiospektrissä näkyy ylimääräisiä juovia, mikäli näytteessä on hetkellisesti pariutumattomia elektroneja.⁴¹

Kun polymeereja hajotetaan mekaanisesti niiden lasiutumispisteen (T_g) alapuolella, polymeerin pääketju alkaa katkeilla, ja muodostuu mekanoradikaaleja.⁴² Molekyylin keskellä olevat sidokset joutuvat kovimman rasituksen kohteeksi, joten ne myös katkeavat todennäköisimmin. Katkeaminen on homolyyttistä ja tapahtuu jopa alhaisissa lämpötiloissa.⁴³ Mekanoradikaalireaktiot saavat esimerkiksi selluloosassa aikaan rekombinaatioreaktioita, molekyylipainon alenemista, kiderakenteen häiriöitä ja partikkelikoon alenemista.⁴² Toisaalta tiedetään, että kyky delokalisoida pariutumaton elektroni lisää radikaalin stabiilisuutta.^{44, 45} Ligniinistä peräisin olevat rakenteet sisältävät konjugoituneita kaksoissidoksia, mikä tekee niistä polysakkaridiradikaaleja stabiilimpia ja siten helpommin havaittavia.

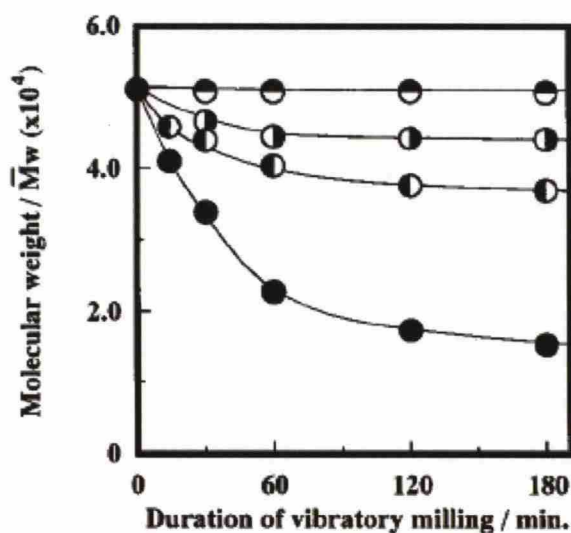
Kuzuya *et al.* ovat tutkineet glukoosipohjaisten polysakkaridien (selluloosan ja amyloosin) huoneenlämpötilassa tapahtuvaa mekanoradikaalimuodostusta EPR:n avulla. He havaitsivat, että selluloosa tuotti kolmentyyppisiä spektrikomponentteja, joiden he arvelevat vastaavan hydroksyalkyyli-radikaalia C1:ssä, asyylialkyyli-radikaalia C2:ssa ja/tai C3:ssa sekä irtonaisia sidoskohtia (engl. *dangling-bond sites*). Viimeksi mainitun komponentin läsnäolo viittaisi siihen, että huoneenlämmössä tapahtuva mekanolyysi – eli homolyyttinen hajoaminen⁴³ – lisäisi selluloosan ristosilloittumisen

(engl. *crosslinking*) todennäköisyyttä.⁴² Ligniinin fenolirakenteiden tiedetään toimivan antioksidanteina^{46,47}, joten ne saattaisivat kyetä estämään ristisilloittumistaipumusta.

Kuzuya *et al.* päättelevät myös, että mekanoradikaalien muodostuminen on kääntäen verrannollista painokeskimääräisen molekyyli­massan alenemiseen, kunnes \bar{M}_w saavuttaa tietyn raja-arvon. Myöskään radikaalipitoisuus ei nouse tiettyä raja-arvoa korkeammaksi.⁴² Tätä on havainnollistettu kuvissa 9 ja 10.



Kuva 9. EPR-spektri-intensiteetin kehitys kuulamylyjauhauksen keston funktiona eri jauhatustaajuuksilla (●:sta alkaen 60 Hz, 30 Hz, 20 Hz ja 10 Hz)⁴².



Kuva 10. Keskimääräisen molekyyli­massan muutos jauhatuksen keston funktiona eri jauhatustaajuuksilla⁴². Symbolien merkitykset ovat samat kuin kuvassa 9.

4.5 Kuitujen kokojakauman ja rakenteen tutkiminen

Tässä työssä kuitujen dimensioiden ja muodon tutkimiseen käytetään kuvankäsittelytekniikkaan perustuvaa modulaarista Kajaani Fiberlab - kuituanalysointilaitetta. Fiberlab-mittauksissa laitteessa olevaan kapeaan kapillaariin syötetään sakeudeltaan alhaista massapulppua. Näytteeseen kohdistettava laservalo ohjaa kahta laitteessa olevaa kameraa, jotka kuvaavat kuidut tietokoneanalyysia varten. Näin saadaan tietoa esimerkiksi kuidunpituudesta ja -leveydestä, kihartumisesta sekä fibrilloitumisesta.⁴⁸

Kuidun koon ja muodon ohella myös huokoisuus kuvaa jauhatuksen vaikutusta kuituun. Kuitujen huokokset sulkeutuvat herkästi kuivattaessa, joten huokosten mittaaminen onnistuu parhaiten vedessä. Keskeisimmät huokostilavuuden määrittämismenetelmät ovat liuotinekskluusio (engl. *solute exclusion test*), NMR-spektroskopia sekä polymeeriadsorptio.⁴⁹

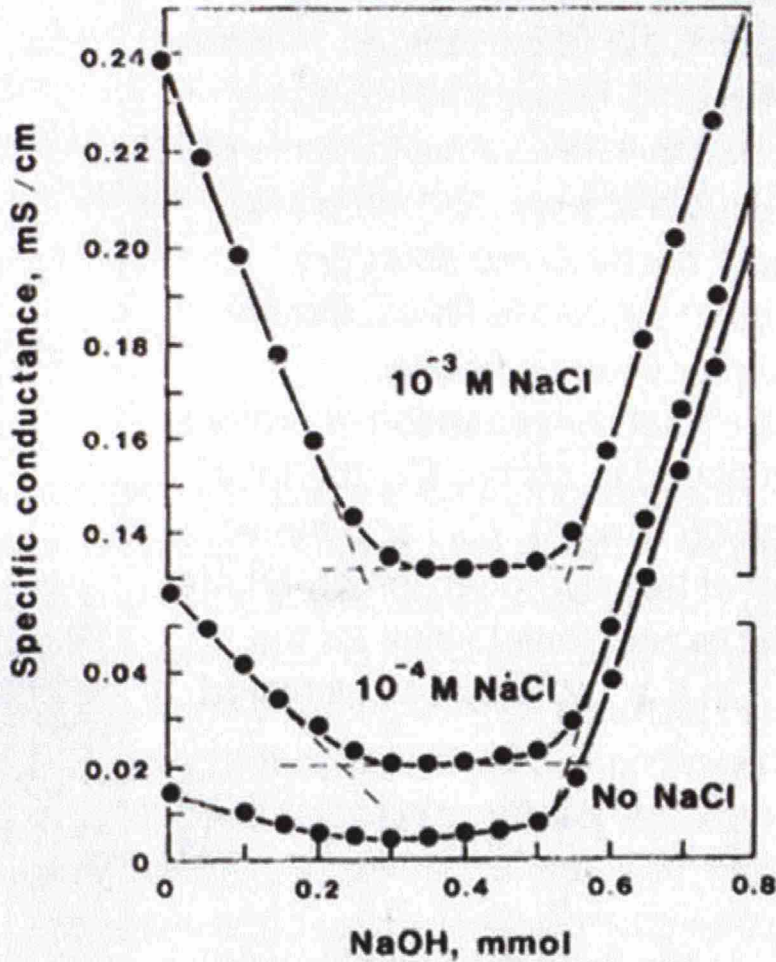
Liuotinekskluusio perustuu vesiliukoisten mono- ja polysakkaridien tunkeutumiseen soluseinämän huokosiin. Menetelmän tarkkuutta vähentää se, että huokosseinämän pintaan adsorboitunut vesi ei osallistu koetinmolekyylin liuottamiseen. Lisäksi voi olla, että osa huokosista on rakenteen sisällä liuenneiden molekyylien ulottumattomissa. Tästä huolimatta liuotinekskluusio on varsin luotettava menetelmä soluseinämän kokonaisvesimäärän mittaamiseen.⁴⁹

4.6 Konduktometrinen titraus

Vesisuspensiossa olevat selluloosakuidut varautuvat niissä olevien heikkojen happoryhmien ionisoitumisen vuoksi. Lehtipuumassassa erityisesti glukuronoksyylaani tuo kuituun negatiivista varausta.⁵⁰ Kuidut turpoavat sitä enemmän, mitä varautuneempia ne ovat, mikä puolestaan vaikuttaa kuidun joustavuuteen ja sitä kautta mukautuvuuteen. Varsinkin lehtipuukuitujen tapauksessa vaikutus on huomattava.⁵¹ Lisäksi tiedetään, että lehtipuusulfaattimassan varaus johtuu lähinnä karboksyyliiryhmistä, jotka ovat peräisin enimmäkseen glukuronoksyylaanista ja jossain määrin keskilamellissa sijaitsevista pektiiniyhdisteistä.⁵²

Mikäli työssä vertailtavien kuitujen varaustiheyksissä on eroja, ne vaikuttavat osaltaan siihen, miten helposti eri massoista peräisin olevat kuidut hajoavat pienemmiksi fibrilleiksi; kuitujen negatiivinen varaus saa aikaan repulsion, joka edesauttaa pienien partikkelien muodostumista. Tämän vuorovaikutuksen merkitystä tutkittujen lähtömassojen tapauksessa arvioidaan konduktometrisen titrauksen avulla.

Konduktometrinen titraus perustuu suspension johtokyvyssä tapahtuviin muutoksiin – tähän vaikuttavat eniten johtokyvyltään suuret vety- ja hydroksidi-ionit. Ennen mittausta näyte pestään happomuotoon ja siihen lisätään tunnettu määrä vahvaa happoa (HCl), minkä jälkeen näyte titrataan vahvalla emäksellä (NaOH). Kun johtokyvyn kehityksestä piirretään kuvaaja lisätyn NaOH:n tilavuuden funktiona, havaitaan kolme titrausvaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa liuoksen sisältämä vahva happo neutraloituu, mikä näkyy johtokyvyn laskuna. Toisessa vaiheessa johtokyky pysyy suunnilleen vakiona, kun massan sisältämät heikot happoryhmät neutraloituvat.⁵³ Tämän jälkeen johtokyky alkaa uudelleen nousta, kun liuokseen tulee ylimäärin NaOH:a, mitä on havainnollistettu kuvassa 11.



Kuva 11. Johtokyvyn kehitys konduktometrisessä titrauksessa eri ionivahvuuksissa. Ensimmäinen laskuvaihe liittyy vahvan hapon neutraloitumiseen, toinen heikon hapon neutraloitumiseen ja kolmas ylimääräisen vahvan emäksen pitoisuuden kasvuun.⁵³

Kuvassa 11 näkyy myös suspension ionivahvuuden vaikutus titrauskuvaajiin. Mikäli liuenneen suolan määrä on erittäin vähäinen, vetyionit pysyvät lähellä kuitujen negatiivisesti varautuneita ryhmiä, mikä vähentää liuoksen efektiivistä konsentraatiota ja vaikeuttaa johtokyvyn mittaamista. Pieni suolamäärän lisääminen vähentää sähköisen attraktion voimakkuutta kuidun ja vetyionien välillä, jolloin vetyionien voimakas vaikutus johtokykyyn tulee paremmin esiin.⁵³ Tästä syystä rinnakkaismittaukset tehdään toimivaksi havaitussa vakio-NaCl-pitoisuudessa.

5 Johdatus kokeelliseen osaan

Valkaisemattomien koivumassojen on havaittu fibrilloituvan valkaistuja massoja pidemmälle jo ensimmäisen Masuko-jauhatusvaiheen aikana. Havainnon oletetaan liittyvän mekanoradikaalien muodostumiseen ja niiden mahdollisesti aikaansaamaan ristosilloittumiseen. Tässä työssä selvitetäänkin, tapahtuuko Masuko-jauhatuksen aikana radikaalinmuodostusta, ja voisiko ligniini mahdollisesti estää radikaalien aiheuttamaa ristosilloittumista. Tämä vaikuttaisi myös massan jauhautuvuuteen.

Toisaalta tiedetään, että kuiduissa, joiden hemiselluloosapitoisuus on korkea, fibrillirakenne on avonaisempi ja vähemmän aggregoitunut kuin alhaisen hemiselloosapitoisuuden kuiduissa. Kemiallisten erojen korrelaatiota rakenteellisiin eroihin on aiemmin tutkittu FE-SEM:n ja CP/MAS ^{13}C -NMR:n avulla. Kemiallinen koostumus ja rakenne liittyvät erottamattomasti toisiinsa, ja onkin todennäköistä, että eroavaisuudet kuitujen koostumuksissa selittävät myös eroja niiden mekaanisessa jauhautuvuudessa.⁹ Lisäksi on havaittu, että korkea hemiselluloosapitoisuus vähentää massan sarveistumistaipumusta kuivattaessa.⁵⁴

Ligniini- ja hemiselluloosapitoisuuden vaikutuksia kuituominaisuuksiin tutkitaan tässä työssä ensisijaisesti EPR:n, XPS:n ja UV-Ramanin avulla. Myös partikkelikokojakaumaa tutkitaan määrittämällä lähtömassa- ja NFC-suspensioiden (M5) viskositeetit ja fraktioimalla vain vähän Masuko-jauhettua massaa (M1) eri jakeisiin kuidunpituuden perusteella. Karkeaan jakeeseen jäävien kuitujen muotoa ja kokoa tutkitaan Kajaani Fiberlab -mittausten avulla. Lisäksi M1-massojen huokostilavuutta tutkitaan määrittämällä niiden FSP.

6 Materiaalit ja menetelmät

Kokeellisessa osassa käytettiin UPM-Kymmenen Pietarsaaren-tehtaalta peräisin olevia koivumassoja, joista valmistettiin Valtion teknillisessä tutkimuskeskuksessa (VTT) Masuko-jauhamalla NFC-massoja. Lähtömassat on otettu eri kohdasta valmistusprosessia, jotta voidaan tutkia muutoksia, joita valkaisu saa massassa aikaan. Masuko-jauhettuja näytteitä verrattiin lähtömassoihin, jotta jauhatuksen aiheuttamia muutoksia voitaisiin tarkastella. Suurimmassa osassa kokeita käytettiin viidesti Masuko-jauhettua NFC:tä (M5), mutta esimerkiksi kuitudimensioanalyysissä lähtömassaa verrattiin vielä varsin karkeaan M1-massaan.

Ensimmäinen massa on keitonjälkeiseltä pesurilta (κ -luku 18, standardin SCAN-C 1:00 mukaan sillä erotuksella, että määrityksissä käytettiin kosteaa eikä ilmakeivää massaa), toinen happidelignifiointia seuraavalta pesurilta (κ -luku 13) ja kolmas täysvalkaistua massaa (κ -luku 0,7). Tehtaalla käytettävä valkaisu-*sekvenssi* oli A-Z/D-E_{OP}-D-P. Tyypilliset lehtipuun κ -lukuarvot ovat keiton jälkeen 15 – 20 ja kaksivaiheisen happivalkaisun jälkeen 8 – 10⁸. Toisaalta myös heksenuronihapporyhmät kasvattavat κ -lukuarvoa (10 μ mol HexA:a/g vastaa 0,84 – 0,86 κ -lukuyksikköä)⁵⁵, joten niiden osuutta on arvioitava erikseen.

Massat pestiin aluksi ionivaihdetulla vedellä, minkä jälkeen ne pestiin vielä ennen NFC:ksi jauhamista natriummuotoon n. 10 g/l sakeudessa. Kaikissa pesuvaiheissa käytettiin ionivaihtovettä. Aluksi massaa sekoitettiin 0,01 M:n HCl-liuoksessa vähintään 15 mutta enintään 30 minuutin ajan. Tämän jälkeen neste suodatettiin pois, ja massa pestiin kahdesti ionivaihtovedellä. Seuraavaksi massaa sekoitettiin 15 – 30 minuutin ajan 0,005 M:n NaHCO₃-liuoksessa, jonka pH säädettiin NaOH-lisäyksellä arvoon 8 – 9. Lopuksi ylimääräinen neste suodatettiin pois, ja massaa pestiin ionivaihtovedellä, kunnes suodoksen johtokyky laski alle 20 μ S/cm:n.

VTT:llä Na-muotoisista lähtömassoista valmistettiin NFC:tä Masuko MKZA10-15J -jauhimella (jauhinkivi alumiinioksidia, halkaisija 250 mm). Aluksi massat laimennettiin 2 % sakeuteen ja niitä dispergoitiin huoneenlämmössä noin 10 minuutin ajan. Tämän jälkeen massoja jauhettiin viiden kierroksen ajan (pyörimisnopeus n. 1500 rpm). Myös valikoiduista vähemmän jauhetuista massoista (M1, M3) otettiin välinäytteitä.

Taulukkoon 5 on koottu, mitä ominaisuuksia eri näytteistä määritettiin.

Taulukko 5. Näytetyypit ja mitä ominaisuuksia niistä määritettiin. Jokainen määrittäminen tehtiin niin valkaisemattomista, happidelignifioiduista kuin täysvalkaistuista massoista.

Näyte / Ominaisuus	Viskosi-teetti	Ligniini- ja HexA-pitoisuus (bulkki)	Ligniini ja hiilihydr. (pinta)	Radikaali-pitoisuus	Partikkelikoko ja -muoto	Varaustiheys
lähtömassa	x	x	x	x	x	x
fraktioitu M1					x	
M1				x		
M3				x		
M5	x	x	x			

6.1 Kuitujen kokojakauman ja rakenteen tutkiminen

Masuko-jauhatuksen vaikutuksia kuitudimensioihin ja kuituseinämän rakenteeseen tutkittiin usein erilaisin menetelmin. Yhtäältä haluttiin selvittää, oliko eri massojen jauhatustuloksissa eroja, toisaalta haluttiin saada lisätietoa siitä, millä tavoin kuidun rakenne alkaa hajota mekaanisen jauhatuksen vaikutuksesta. Näitä seikkoja tutkittiin kertaalleen Masuko-jauhetuista massoista valomikroskopian, Kajaani Fiberlabin ja FSP-määrityksen avulla. Vertailun vuoksi myös lähtömassoista tehtiin Fiberlab-mittaukset.

6.1.1 Polymeroitumisasteen määrittäminen viskositeettimittauksin

Lähtömassojen ja viidesti Masuko-jauhettujen massojen ominaisviskositeettien määrittämiseen käytettiin SCAN-cm 15:99 -standardia sillä poikkeuksella, että mittauksissa käytettiin märkää massaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli $20 \pm 3 \%$, eikä ilma-kuivaa massaa. Lähtömassojen sisältämää vettä ei vähennetty standardin mukaisesta 25,0 ml:n vesiannostelusta, mutta NFC-geelin (kuiva-aine 2 %) tapauksessa näin tehtiin.

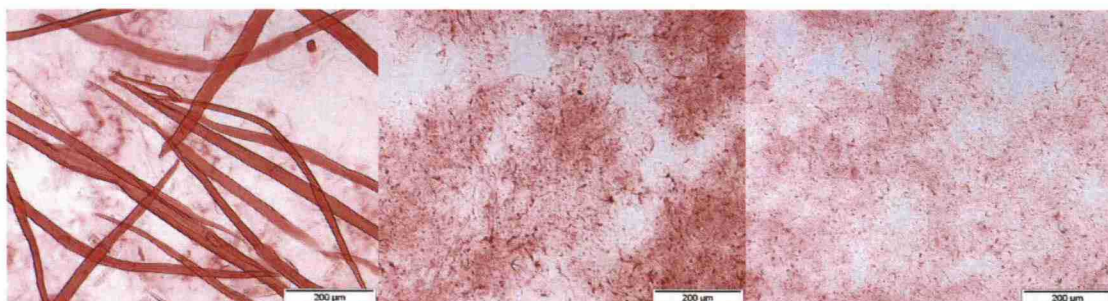
6.1.2 Valomikroskopia

Yhden kerran Masuko-jauhettuja massoja tutkittiin Leica DMLAM -valomikroskoopilla, johon oli kytketty DC300-kamera. Massoista valmistettiin tislattulla vedellä laimentamalla näytteet, joita saatettiin tutkia mikroskoopilla. Tutkittujen näyteliuosten sakeus oli $1,8 \pm 0,2 \text{ g/l}$. Mittaukset tehtiin 20-kertaisella suurennoksella. Kuvassa 12 on esitetty valomikroskopiakuvat kustakin M1-näytteestä.



Kuva 12. Valomikroskooppikuvat yhden kerran Masuko-jauhetuista massoista (vasemmalta oikealle): valkaisematon, happidelignifioitu ja täysvalkaistunut massa.

Mikroskooppikuvista voidaan nähdä, että suurin osa kuitumateriaalista on vielä varsin ehjää. Muutamassa kohdassa havaitaan alkavaa kuidun hajoamista. Osa kuiduista on alkanut hajota pinnasta kuoriutumalla, osassa fibrillikimppu on avautunut keskeltä kuitua. Masuko-jauhatuksessa pyörivä liike ja kompressio yhdistyvät tavalla, jonka voisi olettaa lisäävän sisäistä fibrilloitumista, etenkin, kun jauhatussakeus, n. 2 %, jää selvästi 10 %:n rajasakeuden alapuolelle¹⁵. Kuvassa 13 näkyy tarkemmin, miten jauhautuminen on edennyt valkaisuamattomissa massoissa.



Kuva 13. VTT:n rutiinianalyysiin kuuluvat mikroskooppikuvat eriasteisesti jauhetuista (M1, M3 ja M5) valkaisuamattomista massoista.

Mikroskooppikuvat havainnollistavat kuidussa tapahtuvia muutoksia, mutta eivät anna kattavaa yleiskuvaa siitä, mitä jauhatuksen aikana tapahtuu. Muutoksia tutkitaan tarkemmin Fiberlab- ja FSP-mittauksin.

6.1.3 Hienoaineen erotus M1-massoista

Kertaalleen Masuko-jauhetuista massoista poistettiin hienoainesta Ab Akribi kemikon sulterin Dynamic Drainage Analyser -laitteella suodattamalla. Suodatetun sulpun sakeus oli $0,20 \pm 0,01$ g/l ja sitä annosteltiin 600 ml:n kerta-annoksina. Suodatuksessa käytetyn viiran koko oli 200 mesh (74 µm). Paine-ero, jolla näytteet suodatettiin, oli $0,24 \pm 0,02$ bar. Viiralle jääneet, karkeat jakeet otettiin talteen myöhempiä kuitudimensioiden tutkimista varten. Myös suodosvesistä otettiin näytteet.

6.1.4 Kuitujen kokojakauman ja rakenteen tutkiminen

Sen lisäksi, että DDA:lla erotettiin hienoainesta M1-massoista, DDA-tuloksista saatiin myös tietoa eri massalajien hienoaineksen määrästä. Suodattamalla tunnettu määrä M1-

massaa vakio-olosuhteissa ja punnitsemalla viiralle jääneen massan määrä saatettiin laskea suodatussaan-to, joka antoi lisätietoa kuidun jauhautuneisuuden asteesta.

Lähtömassoista ja 200 meshin viiralle jääneistä M1-näytefraktioista tehtiin Kajaani Fiberlab -mittaukset, joiden tarkoituksena oli kartoittaa vain hieman hajonneiden kuitujen dimensioita ja muotoa. Näytteet valmistettiin standardeihin T 232 cm-95, T 233 cm-95 ja T 271 om-98 perustuen.

Kuitujen turpoamisen astetta tutkittiin mittaamalla viiralle jääneiden kuitujen kyllästyspiste (FSP) liuotineksklusiomenetelmällä. Liuotineksklusiiossa käytettiin dekstraanimolekyyleja. Dekstraaniliuoksen pitoisuus mitattiin Rudolph Researchin Autopol IV -polarimetrillä, ja liuoksen pitoisuuden muutoksesta laskettiin huokosissa olevan veden määrä.

6.2 Kuitujen varaustiheyden määrittäminen konduktometrisella titrauksella

Ennen mittauksia lähtömassat pestiin happomuotoon siten, että niitä sekoitettiin n. 10 g/l sakeudessa, n. 0,1 M HCl:ssa 15 – 30 minuutin ajan. Tämän jälkeen ylimääräinen vesi suodatettiin Büchner-suppilossa, ja massoja pestiin ionivaihtovedellä, kunnes suodoksen johtokyky laski alle arvon 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Märkää happomuotoista näytettä punnittiin 1 g kuivaa massaa vastaava määrä, ja siihen lisättiin 498,5 ml hiilidioksidia sisältämätöntä ionivaihtovettä, 0,5 ml 0,5 M NaCl:a ja 1,0 ml 0,1 M HCl:a. Myös NaCl- ja HCl-kantaliuokset oli valmistettu veteen, jossa ei ollut hiilidioksidia. Titraus tehtiin ilmatiiviissä astiassa argonilmakehässä lisäämällä 30 s välein 0,02 ml 0,1 M NaOH:a, kunnes 4500 sekuntia oli kulunut. Liuoksen johtokykyä tarkkailtiin koko titrauksen ajan Metrohm 712 -konduktometrillä. Lisäksi tehtiin 0-koee ilman massaa, jotta nähtäisiin, mikä massan todellinen vaikutus titrauksessa on. Kunkin massan varaustiheys määritettiin kahdesti.

Näin saadusta datasta laadittiin kuvaajat, joihin piirrettiin johtokyky NaOH-lisäyksen funktiona. Tällöin johtokyvyn kehityksessä erottui kolme lineaarista vaihetta, joita ekstrapoloimalla selvitettiin vahvan ja heikon hapon ekvivalenttikohтия vastaavat leikkauspisteet. Leikkauspisteiden avulla määritettiin, paljonko punnitussa massamäärässä oli heikkoja happoryhmiä.

6.3 Ligniinin ja HexA:n määrän selvittäminen UV-Raman-spektroskopiolla

Tutkittavat näytteet valmistettiin natriummuotoon pestyistä keitetyistä, happidelignifioiduista ja valkaistuista koivumassoista sekä niistä jauhetuista NFC:istä. Lähtömassa-arkit valmistettiin suspensiosta, jonka sakeus oli 10 g/l (valmistuksessa käytettiin ionivaihtovettä) ja jota sekoitettiin magneettisekoittimessa 20 – 30 minuutin ajan. Suspensioiden pH:t olivat 8,5 – 8,8. Tämän jälkeen suspensiota annosteltiin suodatinpaperilla peitettyyn Büchner-suppiloon, ja vesi suodatettiin pois.

NFC-näytteet valmistettiin ottamalla laimentamatonta (kuiva-ainepitoisuus n. 2 %), käsittelemätöntä NFC-geeliä muoviasiaan ja antamalla sen kuivua yön yli 50 °C:ssa. Myös lähtömassoista tehdyt arkit kuivattiin samalla tavoin, minkä jälkeen kaikkien näytteiden annettiin olla eksikaattorissa kolmen vuorokauden ajan. Näytteet otettiin eksikaattorista noin 10 minuuttia ennen mittauksia, ja niistä leikattiin pienet palat, jotka prässättiin. Näytteisiin ei koskettu käsin, jotta näytteet eivät kastuisi tai muuten kontaminoituisi.

Näytteistä määritettiin niiden sirontaspektrit Renishaw 1000 -UV-resonanssi-Raman-spektrometrilla ja Grams32-ohjelmalla (aallonpituus 244 nm, mittausteho 10 mW, fokusointisyvyys n. 30 µm pinnasta, 40x objektiivi, mittausaika 30 sekuntia). Kustakin massatyypistä tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä. Saaduista kuvaajista laskettiin keskiarvot, jotka normalisoitiin selluloosapiikin (n. 1094 cm⁻¹ = 1 a.u.) suhteen.

6.4 HexA-pitoisuuden määrittäminen selektiivisellä happohydrolyysillä ja UV-spektrometrialla

Jotta heksenuronihappopitoisuuden määrää voitaisiin arvioida luotettavammin, UV-Raman-mittausten lisäksi tehtiin erillinen kvantitatiivinen määrittäminen valkaisuaineiden ja happidelignifioitujen lähtö- ja M5-massojen HexA-pitoisuuksista. Menetelmä perustuu siihen, että massan sisältämät HexA-ryhmät muodostavat 2-furoiinihappoa ja 5-karboksy-2-furaldehydiä, joiden määrä voidaan mitata UV-spektrometrisesti⁵⁶.

Mittaus tehtiin lisäämällä n. 1 g kuivaksi laskettua märkää M5-näytettä tai n. 2 g kuivaksi laskettua lähtömassanäytettä ja 150 ml 10 mM natriumformaattipuskuria (pH 3,13) autoklaaviin. Autoklaaveissa oleva ilma korvattiin typellä ja niiden annettiin sekoittua 110 °C:n lämpöisessä öljyhauteessa 1 h ajan. Tämän jälkeen reaktio pysäytettiin asettamalla autoklaavit jääveteen.

Autoklaaveissa olevat massakakut ja suodokset suodatettiin Büchner-suppilossa ja pestiin ionivaihtovedellä. Lähtömassojen tapauksessa pesua jatkettiin pienissä erissä, kunnes reagenssiluos oli saatu laimennettua 1000 ml:aan.

M5-massat suotautuivat hankalammin, joten niissä käytettiin suurempaa suodatuspinta-alaa ja vakuumia. Pesemisvaikeuksista johtuen M5-geeliin saattoi jäädä jonkin verran enemmän reaktiotuotteita kuin lähtömassanäytteisiin. Myös M5-suodos laimennettiin 1000 ml:aan. Lisäksi valmistettiin 0-kokeet suodattamalla 150 ml puskuriliuosta näytteiden olosuhteiden mukaisesti ja laimentamalla suodos lopputilavuuteen 1000 ml.

Suodoksia tutkittiin Shimadzun UV-2550-UV-vis-spektrofotometrillä mittaamalla varsinaisten näytteiden sekä niitä vastaavien 0-kokeiden suodosten absorbanssit aallonpituuksilla 245 nm (vastaa 2-furoiinihappoa⁵⁶) ja 480 nm (pohjaviivakorjausta varten). Mittauksissa käytettiin kvartsikyvettejä.

6.5 Pintaligniinin ja -selluloosan osuuksien määrittäminen XPS:llä

Lähtömassojen tutkimisessa käytettiin samalla tavoin valmistettuja arkkeja kuin UV-Raman-mittauksissa. Koska XPS on äärimmäisen pintaherkkä menetelmä, arkit pidettiin suodatinpapereilla ympäröityinä. NFC-kalvot muodostettiin kuivaamalla n. 2 % NFC-geeliä suodatinpaperin päällä, suodatinpaperilla suojattuna, yön yli.

Lähtömassoista tehtiin sekä millään tavoin käsittelemättömät näytteet että 6 h ajan asetoniuutetut näytteet. NFC-näytteitä ei käsitelty millään tavoin. Kaikki näytteet kuljetettiin kirjekuoressa, jotta saatettiin minimoida niiden kontakti muun kuin lignoselluloosamateriaalin kanssa.

Näytteiden annettiin olla yön yli esikäsitteilykammiossa ennen mittauksia, jotta kaikki niihin jäänyt vesi saataisiin pois. Mittaukset suoritettiin Kratos Analyticalin valmistamalla AXIS 165 -elektronispektrometrilla. Kaikista näytteistä tehtiin vähintään kolme rinnakkaismääritystä, joista laskettiin keskiarvot.

6.6 Ligniiniradikaalien detektoiminen EPR:n avulla

Ligniinin aryyliiryhmät mahdollistavat elektronien delokalisaation, mikä tekee ligniiniradikaaleista varsin stabiileja. Valkaisematonta, happidelignifioitua ja täysvalkaistua lähtömassaa sekä niistä jauhettuja M1- ja M3-näytteitä tutkittiin EPR:n avulla, jotta saataisiin selville, syntyykö mekaanisen jauhatuksen myötä radikaaleja, ja miten valkaisen maton ja valkaistu massa eroavat toisistaan. EPR-mittauksia varten jauhettiin uudet näytteet muutama päivä ennen EPR-mittauksia, jotta radikaalien hajoamista ehtisi tapahtua mahdollisimman vähän.

Mittaukset tehtiin Latvian valtiollisen puukemian instituutin (Latvian valsts koksnes kimijas instituts) tiloissa Bruker EMX -spektrometrilla (taajuus 9,4 GHz, modulaatiotaajuus 100 kHz). Ennen mittauksia käsittelemättömät näytteet (lähtömassojen kuiva-ainepitoisuus oli n. 20 %, Masuko-jauhettujen M1- ja M3-näytteiden n. 2 %) asetettiin näyteputkiin ja jäädytettiin nestemäisessä työssä, jotta näytteissä oleva vesi ei häiritsisi mittauksia. Mittauksien aikana lämpötila pidettiin n. 173 K:ssa (-100 °C). Kukin näyte mitattiin seitsemän kertaa, ja spektreistä laskettiin keskiarvot.

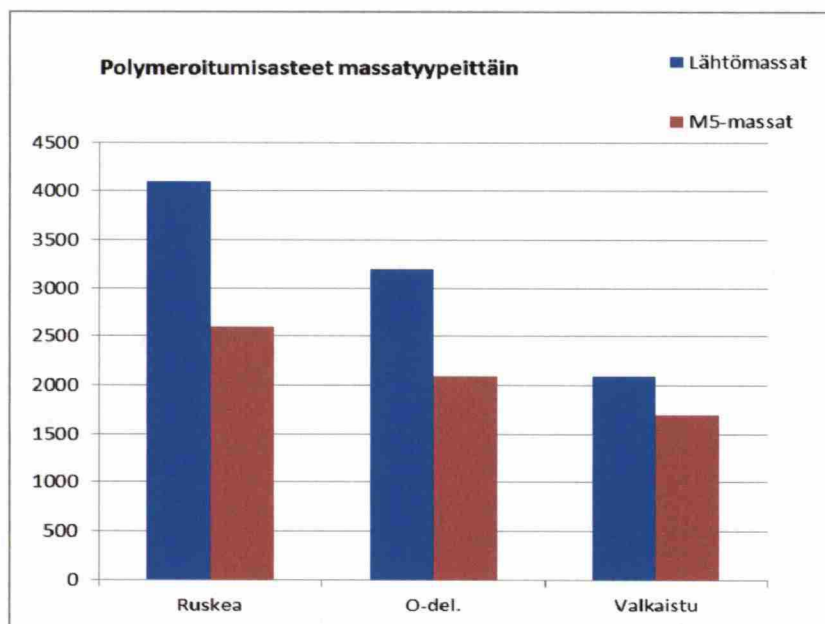
7 Tulokset

7.1 Viskositeettitulokset

Kustakin lähtömassasta ja niistä jauhetuista M5-massoista mitattujen viskositeettien sekä niiden perusteella laskettujen polymeroitumisasteiden ja molekyyliainemassojen tulokset on esitetty taulukossa 6. Taulukossa esitetyt polymeroitumisasteen muutokset näkyvät myös kuvassa 14.

Taulukko 6. Viskositeettimittausten tulokset ja niistä lasketut viskositeettikeskimääräiset polymeroitumisasteet ja moolimassat.

Näyte	$[\eta]$, ml/g	DP	Mv, g/mol
ruskea massa	1320	4100	666000
O-del. massa	1080	3200	516000
valkaistu massa	780	2100	341000
ruskea M5	920	2600	426000
O-del. M5	790	2100	347000
valkaistu M5	640	1700	269000



Kuva 14. Eri lähtö- ja M5-massatyyppien polymeroitumisasteet viskositeettien perusteella laskettuna.

Natiivin puuperäisen selluloosan polymeroitumisaste on suuruusluokkaa 10 000. Massanäytteissä olevat pienimolekyyliset komponentit, erityisesti hemiselluloosat, kuitenkin laskevat keskimääräistä polymeroitumisastetta merkittävästi. Hemiselluloosien DP on tyypillisesti suuruusluokkaa 100 – 200.²

Polymerointiaste laskee valkaisun edetessä, kuten odotettua onkin. Niin ikään on johdonmukaista, että Masuko-jauhatus alentaa polymerointiastetta. Suhteellinen muutos polymerointiasteessa on kuitenkin sitä suurempi, mitä enemmän ligniiniä massassa on.

Viskositeettikeskimääräisiä moolimassa-arvoja käyttämällä voidaan vielä laskea selluloosaketjujen määrä massayksikköä kohden (mol/kg) yhtälön (3) mukaan.

$$\text{selluloosaketjuja}(\text{mol / kg}) = \frac{1000}{Mv} \quad (3)$$

Kun tulokset ilmoitetaan yksikössä mmol/kg, mekaanisen käsittelyn aiheuttamat muutokset pitoisuudessa ovat 0,85 mmol/kg ruskealle massalle, 0,94 mmol/kg O-delignifoidulle massalle ja 0,79 mmol/kg täysvalkaistulle massalle.

7.2 Kuitujen ominaisuudet

Vaikka kaikki hienoaine-erotukset tehtiin suunnilleen samassa sakeudessa, alipaineessa ja tilavuudessa, eri massatyyppien suodatussaannoissa oli eroja. Ruskeasta M1-massasta viiralle jäi n. 40 % ja valkaistusta M1-massasta n. 90 %. Vanhemmasta happivalkaistusta massasta n. 50 % jäi viiralle, kun uudemmassa massassa viiralle jäi n. 70 %. Tätä on havainnollistettu taulukossa 7.

Taulukko 7. M1-massojen DDA-erotusten saannot (viiralle jääneen massan osuus annostellusta massasta). Analysoidut happidelignifioidut massat olivat peräisin kahdesta eri jauhatuserästä, mikä lisää hajontaa saaduissa arvoissa.

Massatyyppi	Suodatussaanto, %
Ruskea M1	40
O-del. M1	50 – 70
Valk. M1	90

Erot happidelignifioitujen massojen välillä voivat selittyä esimerkiksi paikallisilla eroilla massasulppujen sakeudessa; alkuvaiheessa massassa saattaa olla suurempaa epähomogeenisuutta kuin jo jauhetussa massassa. Mittausten perusteella on kuitenkin selvää, että ruskea massa jauhautuu täysvalkaistua massaa helpommin.

Jotta Masuko-jauhatuksen ensimmäiset vaikutukset kuituominaisuuksiin selviäisivät, Fiberlab-mittaukset tehtiin sekä käsittelemättömästä lähtömassasta että 200 meshin viiralle jääneestä M1-massasta. Taulukkoon 8 on koottu lähtömassojen keskimääräisiä ominaisuuksia.

Taulukko 8. Lähtömassojen valikoituja keskimääräisiä ominaisuuksia.

Massa	Keskipituus (l), mm	Kuidun leveys, μm	Kiharus, %	Hienoainesta, % (n)	Kink, 1/m (n)	kuitua/ mg
Ruskea	$0,9 \pm 0,1$	$21,0 \pm 0,0$	$17,2 \pm 0,4$	$15,1 \pm 0,5$	1800	13400
O-del.	$0,9 \pm 0,1$	$20,7 \pm 0,0$	$18,0 \pm 0,1$	$14,8 \pm 0,6$	1900	13900
Valk.	$0,8 \pm 0,1$	$20,6 \pm 0,0$	$23,9 \pm 0,1$	$18,2 \pm 0,5$	2300	15500

Taulukossa 9 on lueteltu suodatettujen M1-massojen keskimääräisiä ominaisuuksia. Tulosten perusteella useimmat kuidussa tapahtuvat muutokset ovat erittäin samankaltaisia riippumatta massan ligniinipitoisuudesta.

Taulukko 9. 200 meshin viiralle jääneiden M1-massojen valikoituja keskimääräisiä ominaisuuksia.

Massa	Keskipituus (l), mm	Kuidun leveys, μm	Kiharuus, %	Hienoainesta, % (n)	Kink, 1/m (n)	kuitua/mg
Ruskea M1	0,9 \pm 0,1	21,3 \pm 0,0	16,8 \pm 0,0	12,4 \pm 0,6	1100	12500
O-del. M1	0,9 \pm 0,1	21,6 \pm 0,1	16,8 \pm 0,4	11,5 \pm 0,4	1100	10800
Valk. M1	0,9 \pm 0,1	20,9 \pm 0,0	18,6 \pm 0,1	13,7 \pm 0,5	1400	14300

Pituuskeskimääräisissä kuidunpituuksissa mahdollisesti tapahtuvat muutokset ovat niin pieniä, että ne jäävät virherajojen sisään. Myöskään eriasteisesti valkaistujen massojen välillä ei ole merkittäviä eroja.

Suodatettujen M1-massojen keskimääräiset kuidunleveydet ovat hieman lähtömassoja suurempia, mikä on yllättävää, koska kuitujen olettaisi pikemminkin ohenevan jauhatuksen seurauksena. Esimerkiksi Spencen *et al.* tutkimuksessa näin kävi³⁰. Havainto ei selity myöskään hienoaineen pienemmällä määrällä suodatetussa näytteessä, koska myös suodattamattomista M1-näytteistä tehdyt Fiberlab-mittaukset osoittivat kuidunleveyksien olevan suuremmat kuin lähtömassassa. Ulkoisen fibrilloitumisen on havaittu olevan voimakkainta hankaavan mekaanisen käsittelyn aikana¹⁵, ja saattaakin olla, että erisuuntaiset tutkimustulokset selittyvät sillä, että Masuko-jauhatusta hajottaa kuituseinämaa ensisijaisesti sisäisen fibrilloitumisen kautta. Päätelmä on kuitenkin luonteeltaan spekulatiivinen, koska Fiberlab-laitteen kyky tarkkaan kuidunleveyksien mittaamiseen on rajallinen.

Lähtömassakuidut ovat kiharampia kuin niistä jauhettujen M1-massojen kuidut. Yleensä kuidut suoristuvatkin jauhatuksen myötä, minkä on esitetty johtuvan lisääntyneestä turpoamisesta²⁹. Valkaistut kuidut ovat kiharampia kuin valkaisemattomat ja happidelignifioidut kuidut, mikä saattaa johtua hemiselluloosien poistumisen aiheuttamasta rakenteen tiivistymisestä. Jauhatuksen vaikutus kuitujen kiharuuteen on kuitenkin suurin nimenomaan valkaistussa massassa.

Kuidun vaurioitumista kuvaava kink-arvo (kuidussa havaittava terävä taite tai kulma) on suurempi lähtömassoissa kuin M1-massoissa, vaikka jauhatuksen vaikutuksen olettaisi olevan juuri päinvastainen. Myös massan ligniinipitoisuudella on vaikutusta kink-arvoon: ligniiniä sisältävät massat eivät eroa tässä suhteessa toisistaan, mutta

valkaistun massan kink-arvo on huomattavasti suurempi. Kink-arvon lasku liittyyne kuitun lisääntyneen turpoamisen myötä tapahtuvaan suoristumiseen.

Eri massatyyppien jauhautumattoman kuitujakeen osuuksissa on kuitenkin eroja. DDA-mittauksissa (taulukko 7) havaittiin, että mitä vähemmän massaa on valkaistu, sitä pienempi suotautumissaanto on. Tämä tukee osaltaan johtopäätöstä, että ligniini ja hemiselluloosa edistävät massan fibrilloitumista. Myös FSP-tulokset (taulukko 10) tukevat johtopäätöstä siitä, että valkaisemattomat tai vain osittain valkaistut massat jauhautuvat helpommin kuin vastaavat valkaistut massat.

Taulukko 10. 200 meshin viiran läpi suodatettujen M1-massojen FSP-tulokset.

Näyte	FSP, g/g
valk. M1	2,1
O-del. M1	3,7
rusk. M1	3,2

FSP-tulokset ovat suuntaa-antavia; rinnakkaisia mittauksia tehtiin vain 1 – 2 kpl. Lisäksi eri massojen erilaiset suodatussaannot saattavat vaikuttaa mitattuihin FSP-arvoihin. Esimerkiksi Bertholdin ja Salménin tekemät ISEC (käänteiskokoeksklusiokromatografia) -mittaukset valkaisemattomalle ja valkaistulle mäntysulfaattimassalla antoivat huokosissa olevan veden määräksi n. 1,2 ja 1,1 ml/g⁵⁷. Tulokset eivät ole suoraan vertailukelpoisia, mutta ne ovat varsin samansuuntaisia tässä työssä saatujen tulosten kanssa.

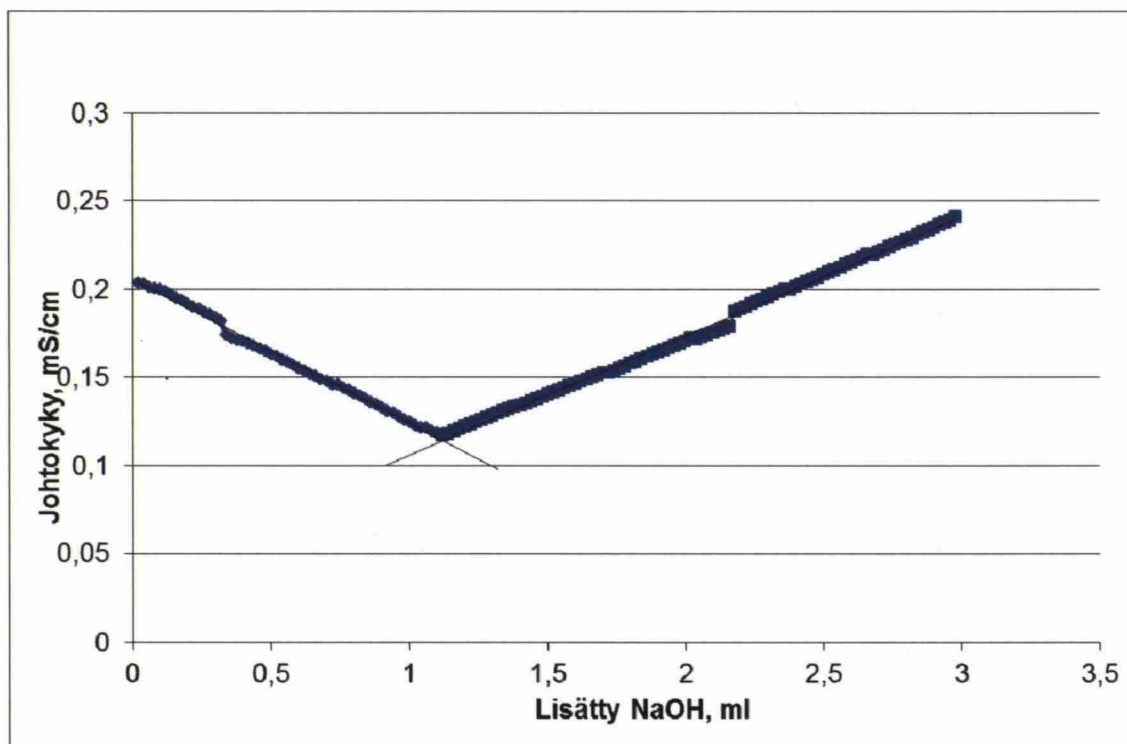
Lisäksi FSP-tulokset noudattavat samaa trendiä VTT:llä tehtyjen vesiretentioarvo (WRV)- ja nanofraktiomääritysten kanssa (taulukko 11). Etenkin M5-näytteissä havaitaan, että ruskeat ja happidelignifioidut näytteet ovat jauhautuneet täysvalkaistuja näytteitä pidemmälle.

Taulukko 11. VTT:n mittaustulokset WRV:stä ja nanokokoisin aineksen osuudesta.

Massatyyppi	WRV, g/g	Nanokokoisin aineksen osuus, %
Ruskea M1	167	
O-del. M1	271	
Valk. M1	64	
Ruskea M5	349	35
O-del. M5	343	33
Valk. M5	249	17

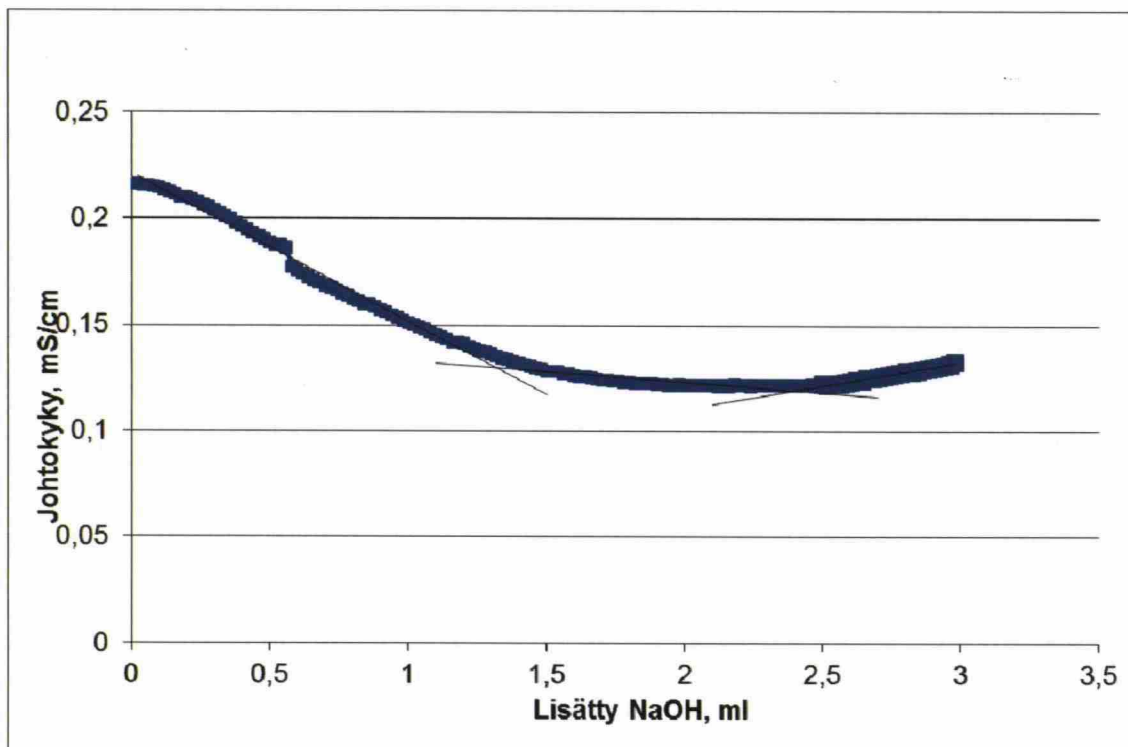
7.3 Kuitujen varaustiheydet

Konduktometrinen titraus tulokset määritettiin tekemällä samanlainen titraus sekä ilman massaa että sen kanssa. Erään 0-kokeen kuvaaja on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. 0-kokeen titrauskäyrä. NaOH-liuoksen pitoisuus oli 0,1 M.

Nousevan ja laskevan osuuden suuntaisesti ekstrapoloimalla määritetty leikkauspiste vastaa ekvivalenttikohdtaa, jossa kaikki lisätty HCl on neutraloitunut. Kuvassa 16 on erään massanäytteen titrauskäyrä.



Kuva 16. Valkaisemattoman massanäytteen titrauskäyrä.

Vaikka kuvaaja ei ole yhtä selkeä kuin 0-kokeen tapauksessa, siitä voidaan määrittää eri titrausvaiheisiin liittyvät leikkauspisteet. Jälkimmäinen leikkauspiste vastaa ekvivalenttikohtaa, jossa massan sisältämät heikot happoryhmät ovat neutraloituneet. Kun annosteltu massamäärä tunnetaan, voidaan laskea massan varaustiheys. Taulukossa 12 on esitetty eri massojen varaustiheystulokset.

Taulukko 12. Konduktometrinen titrausten tulokset.

Massatyyppi	Titraus 1, $\mu\text{mol/g}$	Titraus 2, $\mu\text{mol/g}$	Keskiarvo, $\mu\text{mol/g}$
Ruskea	-126	-132	-129 ± 4
O-delignifioitu	-145	-146	-145 ± 1
Valkaistu	-56	-64	-60 ± 5

Eri massojen varaustiheyksissä on selviä eroja, jotka voivat osaltaan selittää massatyypeissä havaittuja eroja turpoamis- ja suotautumisominaisuuksissa. Pääasiallinen syy varaustiheyden muuttumiseen on todennäköisesti HexA:n poistuminen valkaisun aikana; lehtipuusulfaattimassan varauksen tiedetään johtuvan lähinnä glukuronoksylaanin karboksyyliiryhmistä⁵².

7.4 Massojen kemiallisesta koostumuksesta

Pietarsaaren-tehtaalla tehtyjen hiilihydraattikoostumusanalyysien mukaan (taulukko 13) glukoosin suhteellinen määrä kasvaa hieman valkaisun myötä, mikä selittyy sillä, että valkaisun hajottavaa vaikutusta paremmin kestävä selluloosamolekyylit koostuvat nimenomaan glukoosiyksiköistä. Samaa päätelmää tukee se, että ksyloosin ja mannoosin määrät ovat alhaisemmat valkaistussa kuin ruskeassa massassa – lehtipuumassan pääasialliset hemiselluloosat (glukuronoksyylaani ja glukomannaani) sisältävät glukoosin lisäksi juuri näitä monomeeriyksiköitä².

Taulukko 13. Pietarsaaren-tehtaan hiilihydraattianalyysitulokset.

Näyte	Kokonais- hiilihydr., mg/100 mg	Arabinoosi, %	Galaktoosi, %	Glukoosi, %	Ksyloosi, %	Mannoosi, %	Asetoni- uutto, %
Ruskea massa	88,85	0	0	71,25	27,91	0,86	0,47
O-del. massa	106,28	0	0	71,91	27,17	0,92	0,37
Valk. massa	118,6	0	0	73,93	25,61	0,74	0,15

Seuraavissa luvuissa kuvataan tarkemmin, miten paljon ligniiniä ja heksenuronihappoa eri tavalla käsitellyissä lähtömassoissa oli ja kuinka Masuko-jauhatus vaikutti niiden määrään.

7.4.1 UV-Raman-tulokset

Ligniiniin liittyvät aromaattiset ryhmät tuottavat spektriin signaalin 1605 cm^{-1} :n kohdalle, heksenuronihappojen tyydyttymättömät ja karbonyylirakenteet näkyvät spektrissä n. 1655 cm^{-1} :n kohdalla^{58,59}. Jääskeläisen *et al.* tekemän tutkimuksen mukaan lehtipuumassojen ligniini- ja HexA-pitoisuutta voidaan arvioida yhtälöiden (4) ja (5) avulla.

$$\text{aromatic_lignin}(\%) = 0,32 * \frac{I(1605\text{cm}^{-1})}{I(1094\text{cm}^{-1})} \quad (4)$$

$$\text{hexA}(\text{mmol/kg}) = 4,39 * \frac{I(1655\text{cm}^{-1})}{I(1094\text{cm}^{-1})} - 1,14 \quad (5)$$

Yllä olevissa yhtälöissä I viittaa lähtömassasta mitatun UV-Raman-spektrin keskimääräiseen, normalisoituun ja pohjaviivakorjattuun intensiteettiin joko ligniiniin (1605 cm^{-1}), selluloosaan (1094 cm^{-1}) tai HexA:an (1655 cm^{-1}) liittyvän aaltoluvun kohdalla.⁶⁰ Esimerkiksi ruskealle massalle saadaan:

$$\text{aromatic_lignin}(\%) = 0,32 * \frac{3,56 - 0,99}{1,00 - 0,61} * (0,99/0,61) \approx 3,4\%$$

$$\text{hexA}(\text{mmol/kg}) = 4,39 * \frac{3,48 - 0,99}{1 - 0,61} * (0,99/0,61) - 1,14 \approx 44 \text{mmol/kg} .$$

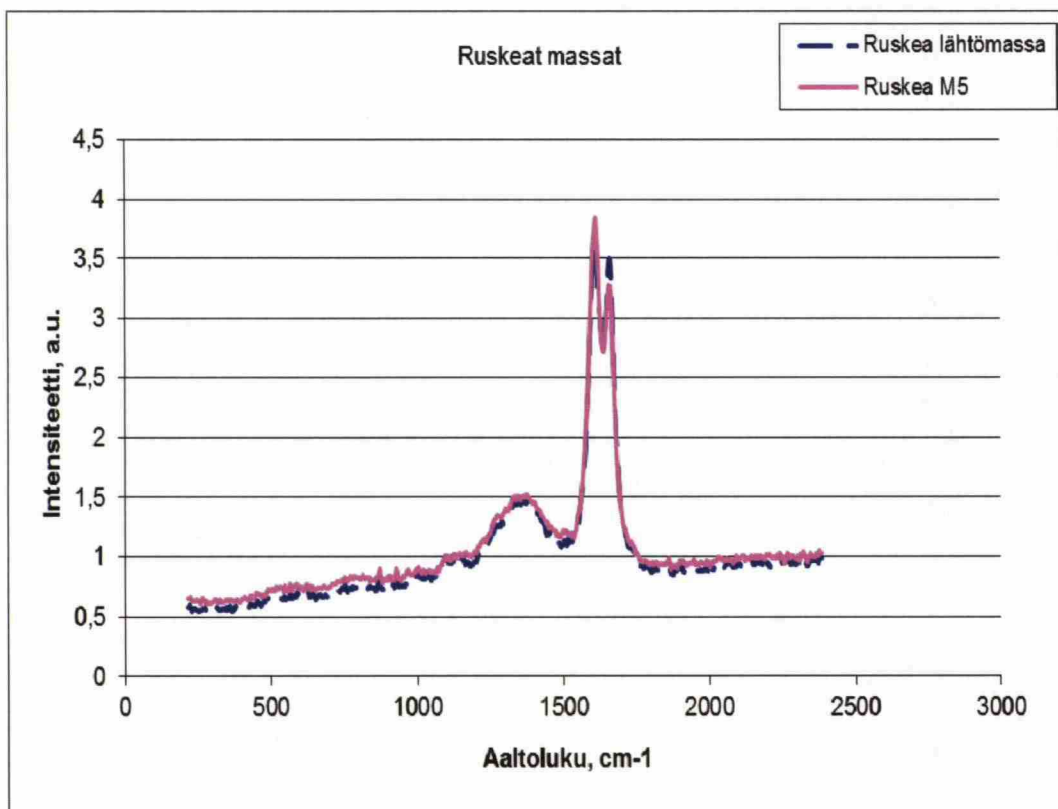
Muiden lähtömassojen spektreistä voidaan vastaavasti laskea myös niiden ligniini- ja HexA-pitoisuudet. Yllä kuvattu menetelmä soveltuu vain massoille, joiden ligniinipitoisuus on korkeintaan 5 %, kuten tässä työssä tutkittujen näytteiden kohdalla oli. Taulukkoon 14 on koottu laskujen tulokset.

Taulukko 14. Aromaattisen ligniinin ja heksenuronihapon määrät eri lähtömassoissa.

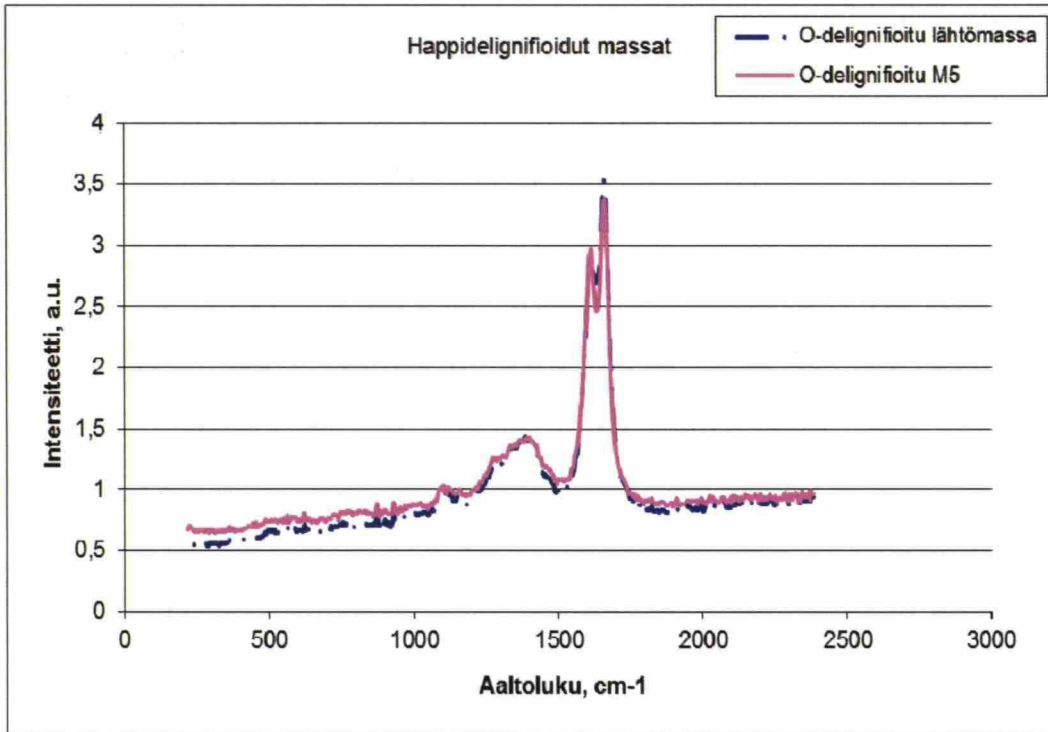
Massatyyppe	Ligniiniä (UVR), %	HexA:a (UVR), meq/kg	k-luku
Ruskea l.m.	3,4	44	18
O-del. l.m.	2,7	49	13
Valk. l.m.	0,6	10	0,7

Heksenuronihapon määrä on lähes sama happidelignifioinnin jälkeen ja ennen sitä, kuten odotettua onkin. Täysvalkaistun lähtömassan HexA-pitoisuus on jo selvästi alhaisempi. Jotta myös HexA-tulosten luotettavuutta voidaan paremmin arvioida, yllä esitettyjä tuloksia verrataan luvussa 7.4.2 selektiivisellä happohydrolyysillä ja UV-spektrometrialla saatuihin tuloksiin.

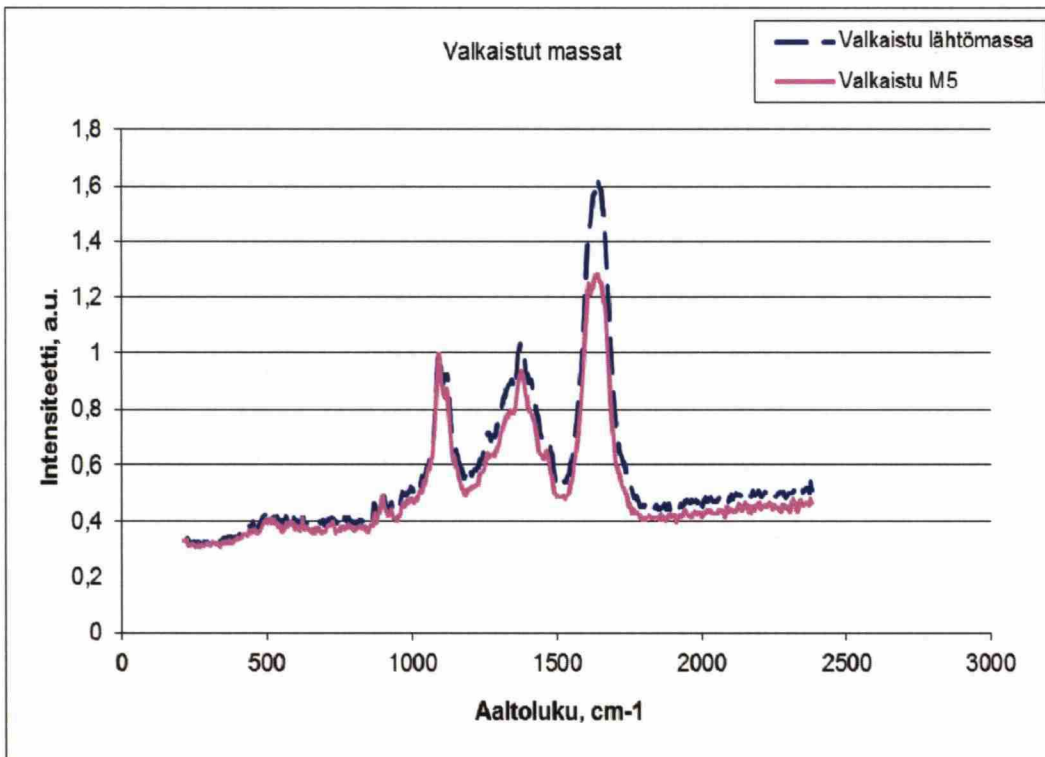
Mekaanisen jauhatuksen vaikutusta massan ligniini- ja HexA-määrään tutkittiin vertaamalla lähtömassoja ja niistä jauhettuja M5-massoja keskenään (kuvat 17 – 19).



Kuva 17. Valkaisemattomien massojen normalisoidut keskiarvokuvaajat.

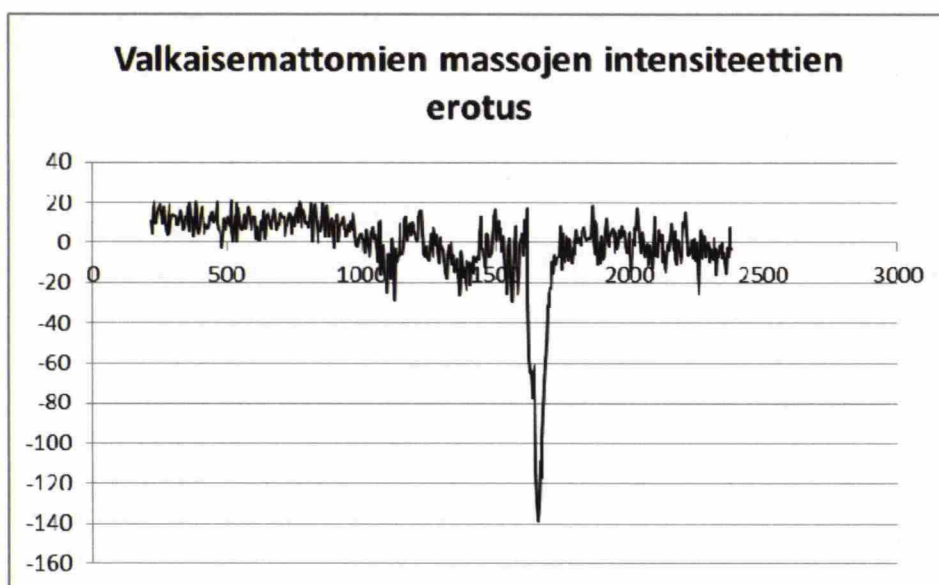


Kuva 18. Happidelignifioitujen massojen normalisoidut keskiarvokuvaajat.

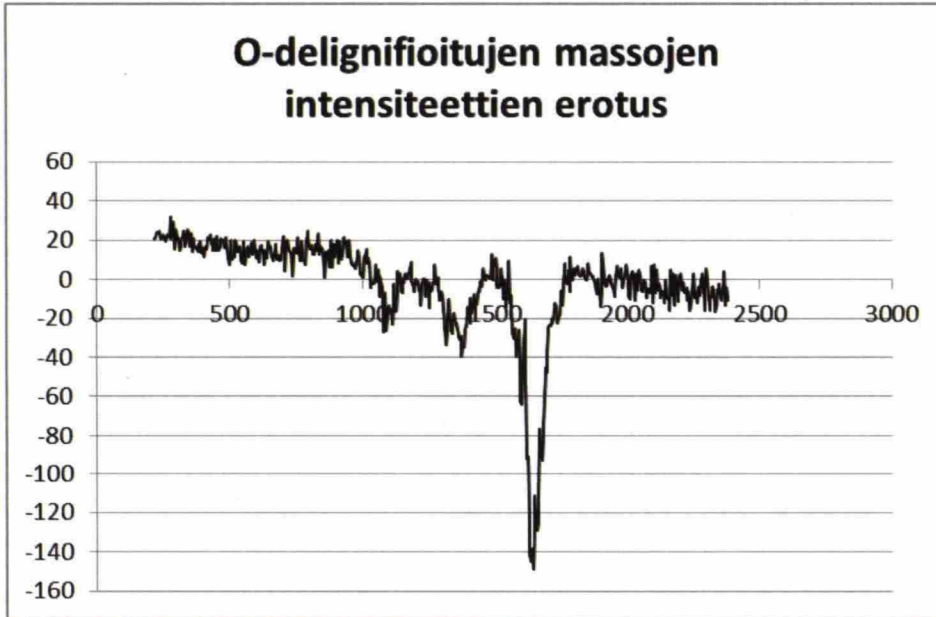


Kuva 19. Täysvalkaistujen massojen normalisoidut keskiarvokuvaajat.

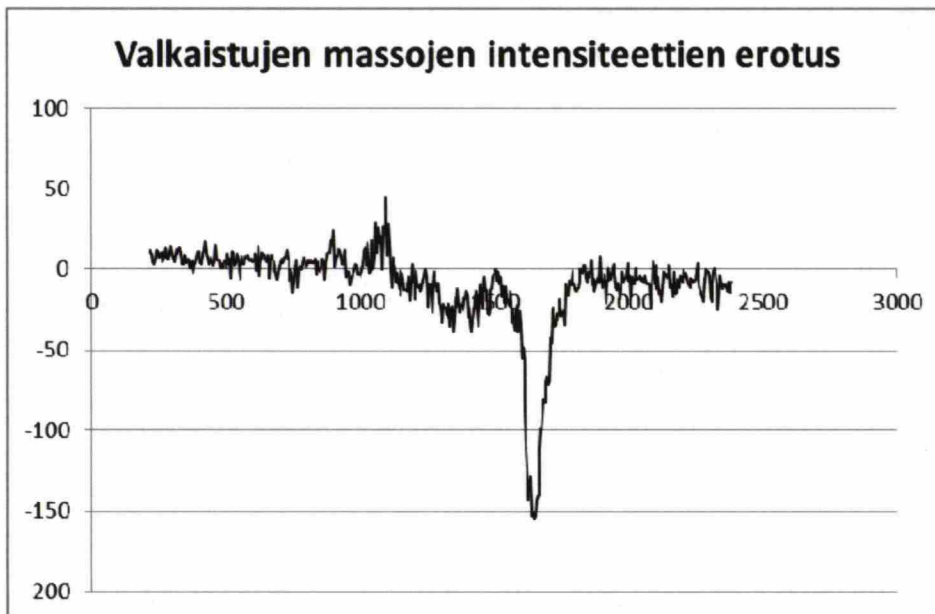
Jotta kuvaajissa olevat erot tulisivat selkeämmin esiin, lähtömassojen ja M5-massojen normalisoimattomista keskiarvointensiteeteistä laskettiin suhdeluvut. Suhdeluvuista laskettiin keskiarvot aaltolukuväliltä 500 – 1100 cm^{-1} ja 1900 – 2300 cm^{-1} , jotta saataisiin selville, millä luvulla M5-massan intensiteetit kannattaa kertoa ennen kuin niistä vähennetään lähtömassan intensiteetit. Kyseinen aaltolukualue valittiin, koska se säilyy varsin muuttumattomana ennen ja jälkeen mekaanisen käsittelyn. Kuvissa 20 – 22 on esitetty M5- ja lähtömassojen erotuskuvaajat.



Kuva 20. Valkaisemattoman M5-massan intensiteettiarvot on kerrottu suhdelukertoimella 1,06 ja niistä on vähennetty ruskean lähtömassan intensiteettiarvot.

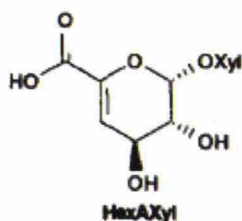


Kuva 21. Happidelignifioidun M5-massan intensiteettiarvot on kerrottu suhdelukertoimella 1,11 ja niistä on vähennetty happidelignifioidun lähtömassan intensiteettiarvot.



Kuva 22. Valkaistun M5-massan intensiteettiarvot on kerrottu suhdelukertoimella 1,05 ja niistä on vähennetty valkaistun lähtömassan intensiteettiarvot.

Kaikissa kuvaajissa havaitaan huomattava lasku aaltoluvun 1650 – 1660 cm^{-1} kohdalla, mikä johtunee heksenuronihappojen C=C-sidosten määrän vähentymisestä mekaanisen käsittelyn vaikutuksesta. Heksenuronihappo (rakenne esitetty kuvassa 23) muistuttaa rakenteeltaan akryylihappoa, joka voi reagoida (atomin siirto)radikaalipolymeroitumisen kautta⁶¹.



Kuva 23. Heksenuronihapon rakenne⁶².

Radikaalipolymerointi on teollisuudessa erittäin käytetty polymerointimenetelmä, joka mahdollistaa hyvin erilaisten vinyylimonomeerien polymeroinnin eikä edellytä reagensseilta suurta puhtautta – ainoana vaatimuksena ovat hapettomat polymeroitumisolosuhteet. Radikaalipolymeroituminen voi tapahtua esimerkiksi vesisuspensiossa varsin matalissa lämpötiloissa (0 – 100 °C).⁶² Tällaista polymeroitumista voisi siis tapahtua Masuko-jauhatuksen kaltaisissa olosuhteissa. On todennäköistä, että mekaanisessa jauhatuksessa syntyvät radikaalit reagoivat heksenuronihappojen C=C-sidosten kanssa samaan tapaan kuin vinyylimonomeerien polymeroitumisessa tapahtuu.

Vaikka selluloosapiikin mukaan normalisoiduissa keskiarvokuvaajissa valkaistun massan HexA-intensiteetti laskee selvästi eniten jauhatuksen myötä, erot eri massatyyppien välillä pienenevät yllä kuvatuissa erotuskuvaajissa. Trendi on kuitenkin edelleen se, että ligniinipitoisemmista massoista häviää vähemmän heksenuronihappoa: intensiteetti laskee n. 139 yksikköä ruskeassa, 149 yksikköä happidelignifioidussa ja 153 yksikköä valkaistussa massassa.

Havaitut erot saattavat viitata ligniinin radikaaleilta suojaavaan vaikutukseen myös HexA:n tapauksessa: ligniinin tiedetään voivan stabiloida vapaita radikaaleja ja hidastaa radikaalireaktioiden etenemistä^{44, 45}. Jauhatuksen aiheuttamat suhteelliset muutokset polymeroitumisasteissa riippuvat massojen ligniinipitoisuudesta, mikä tukee olettaa

ligniinin suojaavasta vaikutuksesta hiilihydraattiketjujen välisten kytkeytymisreaktioiden tapauksessa. Samoin voisi olettaa, että myös heksenuronihappojen kyky reagoida radikaalimekanismilla alenee, kun massassa oleva ligniini stabiloi syntyneitä radikaaliryhmiä.

7.4.2 Happohydrolyysin ja UV-spektrometrian tulokset

Heksenuronihapon määrä voidaan laskea yhtälön (6) avulla.

$$\text{hexA}(\text{meq/kg}) = \frac{((A_{245} - A_{0,245}) - (A_{480} - A_{0,480}))}{8,7 * m} \quad (6)$$

missä A_{245} ja $A_{0,245}$ viittaavat absorbansseihin varsinaisessa näytteessä ja 0-kokeessa 245 nm:n aallonpituudella, A_{480} ja $A_{0,480}$ viittaavat absorbansseihin 480 nm:n kohdalla, 8,7 on HexA:lle ominainen molaarinen absorptiokerroin ja m on kuivan näytteen määrä (kg). Esimerkiksi eräälle M5-näytteelle saadaan

$$\text{hexA}(\text{meq/kg}) = \frac{((0,645 - 0,107) - (0,037 - 0,032))}{8,7 * 0,001317} \approx 46,5 \text{ meq/kg}$$

Taulukossa 15 on esitetty yllä esitetyn yhteyden mukaisesti lasketut HexA-pitoisuudet.

Taulukko 15. Valkaisemattoman lähtömassan ja M5-massan keskimääräiset HexA-pitoisuudet ja tulosten keskihajonnat.

Näytetyyppi	Rusk. HexA, meq/kg	O-del. HexA, meq/kg
lähtömassa	49,8 ± 0,1	49 ± 1
M5	44 ± 3	39 ± 1

Selektiivisen happohydrolyysin tuottamat lähtömassojen HexA-pitoisuusarvot ovat erittäin samansuuntaiset UV-Raman-mittaustulosten kanssa. M5-massoissa tapahtunut HexA-pitoisuuden alenema havaitaan myös happohydrolyysillä – siitäkin huolimatta, että geelimäisten M5-massojen pesu oli hankalaa ja saattoi aiheuttaa ylimääräistä virhettä HexA-mittauksiin. Koska molemmat, toisistaan riippumattomat menetelmät kuitenkin tuottavat samansuuntaiset tulokset, on erittäin todennäköistä, että heksenuronihappopitoisuus todella laskee jauhatuksen seurauksena.

7.5 Pintaligniinin ja -hiilihydraattien osuudet eri massatyypeissä

Lähtömassojen pintojen peittoasteet on esitetty taulukossa 16. Tulokset on saatu vertaamalla uutetuista ja uuttamattomista massoista saatuja XPS-tuloksia sillä oletuksella, että kuuden tunnin asetoniuutto poistaa kaikki uuteaineet.

Taulukko 16. Lähtömassojen pintojen peittoasteet.

Näytetyyppi	Uuteaineita, %	Ligniiniä, %	Hiilihydraatteja, %
Valkaisematon	26	17	57
O-delignifioitu	26	9	64
Valkaistu	10	5	85

Tuloksista voidaan havaita, että happidelignifiointi ei vaikuta juurikaan pinnassa olevan uuteaineen määrään. Valkaisusekvenssi sitä vastoin poistaa siitä huomattavan määrän. Pintaligniinistä suuri osa poistuu jo happidelignifioinnin myötä, ja määrä vähenee entisestään valkaisun aikana.

Koska M5-näytteistä ei valmistettu uuttopareja, niiden pintakoostumuksista on vaikea tehdä yhtä selviä johtopäätöksiä kuin lähtömassojen tapauksessa. On kuitenkin kiinnostavaa, että vaikka M5-näytteitä ei käsitelty millään tavoin, ne ovat pintakoostumuksiltaan lähempänä uutettuja kuin uuttamattomia lähtömassoja. Tämä selittynee sillä, että jauhatus saa pinta- ja bulkkiosuudet sekoittumaan keskenään. Taulukoihin 17 ja 18 on koottu erityyppisten hiilisiidosten pintaosuudet eri lähtö- ja M5-massoissa.

Taulukko 17. Eri tavalla sitoutuneiden hiilien pintaosuudet eri lähtömassoissa.

Massatyyppi	C-C, %	C-O, %	C=O, %	COO, %
Ruskea, uuttamaton	38 ± 2	51 ± 1	12,2 ± 0,5	0,9 ± 0,2
Ruskea, uutettu	10,4 ± 0,5	71,8 ± 0,4	17,2 ± 0,0	0,6 ± 0,1
O-delignifioitu, uuttamaton	33 ± 1	54 ± 1	12,7 ± 0,3	0,6 ± 0,1
O-delignifioitu, uutettu	6,6 ± 0,5	73,9 ± 0,5	18,7 ± 0,5	0,8 ± 0,1
Valkaistu, uuttamaton	14 ± 2	68 ± 2	16,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Valkaistu, uutettu	4,6 ± 0,3	76,2 ± 0,4	18,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1

Taulukko 18. Eri tavalla sitoutuneiden hiilien pintaosuudet eri M5-massoissa.

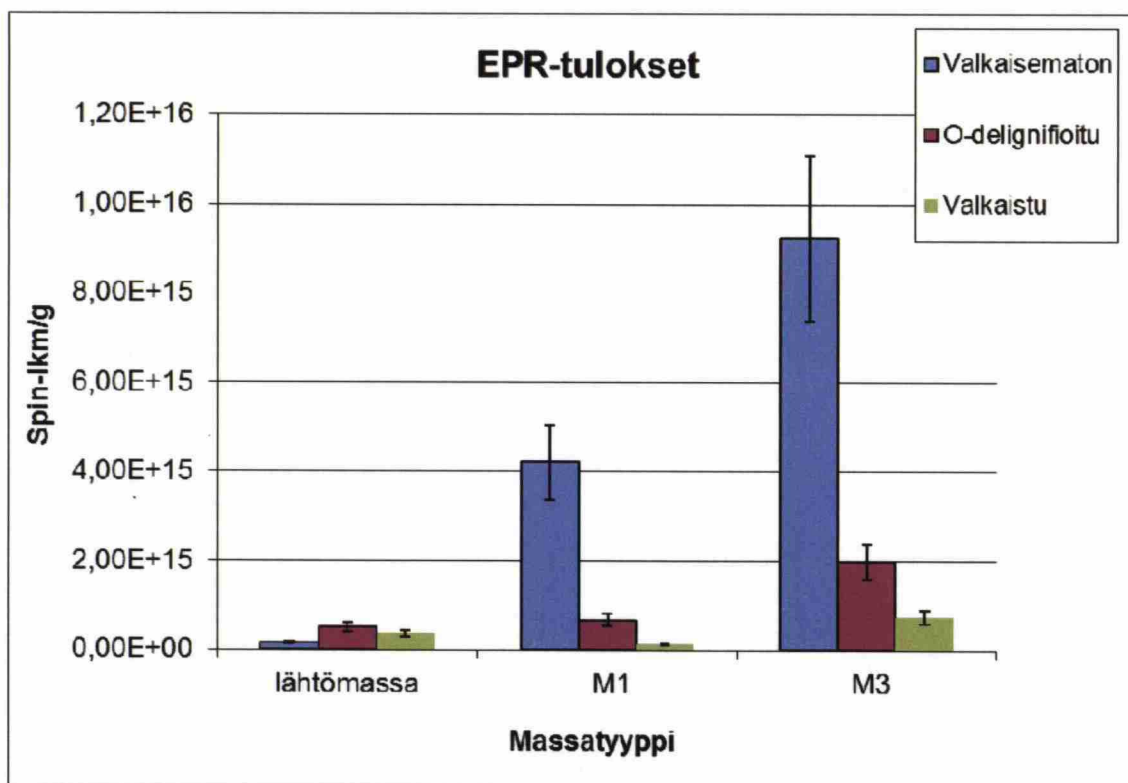
Massatyyppi	C-C, %	C-O, %	C=O, %	COO, %
Ruskea M5	12,7 ± 0,7	69,2 ± 0,7	17,1 ± 0,2	1,0 ± 0,0
O-delignifioitu M5	10,4 ± 0,4	71,0 ± 0,4	17,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Valkaistu M5	8,4 ± 0,2	72,8 ± 0,1	17,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1

M5-näytteiden pintakoostumukset ovat keskenään erittäin samansuuntaisia lähtömassasta riippumatta. Koska pinnan ominaisuudet määräävät suurelta osin materiaalin kemiallisen ja fysikaalisen käyttäytymisen, XPS-tulosten perusteella voisi olettaa, että eri lähtömassoista tehdyt NFC-geelit eivät eroa toisistaan merkittävästi. Suurin ero eri lähtömassoista tehtyjen NFC-geelien välillä on C-C-sidosten määrä. Poolittomien C-C-sidosten suurempi osuus ligniiniä sisältävissä M5-massoissa viittaa siihen, että ruskeasta ja happidelignifioidusta massasta jauhetut NFC:t saattavat olla hieman hydrofobisempia kuin valkaistusta massasta jauhettu NFC.

Toisaalta XPS-mittaukset tehdään tyhjiössä, täysin vedettömissä oloissa. Kun NFC on suspensiona vedessä, materiaalissa olevat funktionaaliset ryhmät suuntautuvat todennäköisesti eri tavalla kuin kuivassa materiaalissa – veden läsnä ollessa karboksyyli-ryhmät kykenevät muodostamaan vetysidoksia vesimolekyylien kanssa. Vaikka XPS-tulosten perusteella karboksyyli-ryhmien määrä on sama kaikkien massojen pinnassa, bulkkimassan tapauksessa näin ei ole: konduktometrinen titraus osoitti varsin suuret erot eri lähtömassatyyppien varaustiheyksissä.

7.6 Ligniiniradikaalien määrät eri massatyypeissä

Ligniinin EPR-signaali havaitaan g-arvon 2,0045 kohdalla. Tällä kohdalla sijaitsevan signaalipiikin leveydestä voidaan laskea, paljonko näytteessä on spinejä. Kun käytetty näytemäärä tunnetaan, pystytään laskemaan spinien lukumäärä massayksikköä kohden. Kuvassa 24 on esitetty lähtömassojen sekä M1- ja M3-massojen EPR-mittaustulokset (yksikkö spiniä/g).



Kuva 24. Eri massojen ja eri jauhatustapojen EPR-mittaustulokset (spiniä/g). Mittausvirheet ovat suuruusluokkaa $\pm 20\%$.

Odotusten mukaisesti ligniiniradikaalien määrä kasvoi mekaanisen jauhatuksen myötä sekä valkaisemattomassa että happidelignifioidussa massassa. Vaikutus näkyy erityisen selvästi valkaisemattomassa massassa, jonka radikaalipitoisuus lähes 30-kertaistuu jo yhden jauhatuksen jälkeen. Happidelignifioidussa massassa radikaalimäärä kasvoi huomattavasti vasta kolmannen jauhatuskierroksen jälkeen.

Esimerkiksi valkaisemattoman M3-massan radikaalipitoisuudeksi saadaan n. $2 \cdot 10^{-8}$ mol/g (20 $\mu\text{mol}/\text{mg}$), kun massayksikköä kohden mitattujen spinien lukumäärä jaetaan

Avogadron luvulla $6 * 10^{23}$ ja tehdään saadulle tulokselle tarvittavat yksikkömuunnokset. Vastaavasti myös muut radikaalipitoisuudet voidaan muuntaa yksikköön $\mu\text{mol}/\text{mg}$. Laskujen tulokset on esitetty taulukossa 19.

Taulukko 19. EPR-tulokset yksikössä $\mu\text{mol}/\text{kg}$.

Näytetyyppi	Vapaita radikaaleja, spin/g	Radikaaleja, $\mu\text{mol}/\text{kg}$
Ruskea lähtömassa	$1 * 10^{14}$	0,2
Ruskea M1	$4 * 10^{15}$	7
Ruskea M3	$9 * 10^{15}$	20
O-del. lähtömassa	$5 * 10^{14}$	0,9
O-del. M1	$7 * 10^{14}$	1
O-del. M3	$2 * 10^{15}$	3
Valk. lähtömassa	$4 * 10^{14}$	0,6
Valk. M1	$1 * 10^{14}$	0,2
Valk. M3	$7 * 10^{14}$	1

8 Johtopäätökset

Eri massatyyppien kuitudimensiot olivat varsin samansuuruiset; eroja oli lähinnä täysvalkaistujen massojen ja valkaisuainemattomien tai vain osin valkaistujen massojen välillä. Hienoainefraktioinneissa havaittiin, että hienoaineen määrä M1-massoissa oli sitä suurempi, mitä enemmän massoissa oli ligniiniä, mikä viittaa pidemmälle edenneeseen fibrilloitumiseen. Myös Fiberlab-mittaukset ja VTT:n analyysit nanokokoisien aineksen osuudesta tukevat havaintoa, että täysvalkaistun massa ei jauhaudu yhtä tehokkaasti kuin runsaammin ligniiniä sisältävät ruskeat ja happidelignifioidut massat. Lisäksi WRV- ja FSP-tulokset viittaavat siihen, että ligniiniä sisältävät massat turpoavat valkaistuja paremmin – turpoamisen taas tiedetään olevan yhteydessä kuitujen joustavuuteen ja muokkautuvuuteen.

Lisäselvitystä massojen turpoamiserojen syistä saatiin konduktometrisen titrauksen avulla. Konduktometriä paljasti eroja eri massatyyppien varaustiheyksissä: täysvalkaistun massa oli varaustiheydeltään noin puolet muiden massojen varaustiheydestä. Tulos on linjassa yllä mainittujen havaintojen kanssa ja johtuu todennäköisesti siitä, että etenkin valkaisuainesequenssi poistaa hemiselluloosia ja erityisesti heksenuronihappoa, jotka suurimmalta osin aiheuttavat sulfaattikuidun negatiivisen varauksen. Lisäksi hemiselluloosilla saattaa olla jauhatusta edistävää vaikutusta myös siksi, että ne pitävät fibrillirakenteen avonaisena ja lisäävät kuidun amorfista luonnetta.

Ligniini vaikuttaa jauhautumista edistävästi. EPR-mittaukset osoittivat, että hypoteesi Masuko-jauhatuksen aikana syntyvistä mekanoradikaaleista pitää paikkansa. Ligniinin kyky stabiloida syntyviä radikaaleja puolestaan estää selluloosaketjujen uudelleenkytkeytymistä ja edistää siten jauhautumista. On kuitenkin epäselvää, millaisia radikaaliryhmiä jauhatusta massaan tuottaa. Tätä varten olisikin perusteltua arvioida jatkossa esimerkiksi massojen fenoliryhmien määrää. Radikaaleja stabiloivan vaikutuksen lisäksi ligniinin amorfisella luonteella saattaa olla vaikutusta kuituuntumiseen – kiteisempi valkaistun selluloosa lienee säännöllisen rakenteensa vuoksi vaikeampaa fibrilloida.

UV-Raman- ja happohydrolyysimäärittysten perusteella näyttää siltä, että mekaaninen jauhatusta voi aiheuttaa radikaalireaktioita myös heksenuronihapon C=C-

kaksoissidoksessa: mekaanisesti käsiteltyjen M5-massojen HexA-pitoisuudet olivat lähtömassoja alhaisemmat molempien menetelmien mukaan. Tätä ilmiötä tulisi kuitenkin tutkia tarkemmin.

XPS-mittauksien perusteella M5-massojen pintaominaisuudet olivat lähempänä uutettuja kuin uuttamattomia lähtömassoja, mikä todennäköisesti johtuu pinta- ja bulkkifaasien sekoittumisesta jauhatuksen seurauksena. M5-massojen pintakoostumukset olivat varsin samanlaiset lähtömassasta riippumatta.

Lisäksi eri lähtömassojen varaustiheyksissä havaittiin eroja, joten on erittäin todennäköistä, että myös niistä jauhettujen NFC:iden varaustiheyksissä on eroja. Voimakkaasti varautunut NFC (etenkin happidelignifioitu, mutta myös valkaisuamaton) tuottaisi näin stabiilimman suspension kuin vähemmän varautunut valkaistu NFC.

Työn perusteella vaikuttaa siltä, että valkaisuamattomia tai vain osittain valkaistuja koivusulfaattimassoja voi käyttää NFC:n raaka-aineena; sen lisäksi, että ne jauhautuvat pidemmälle samalla jauhatusteholla, niiden käytön myötä saataisiin suurempi osa puuraaka-aineesta hyötykäyttöön ja voitaisiin vähentää valkaisuamattomien NFC:iden kulutusta. Valkaisuamattoman NFC:n väri jää tummemmaksi kuin valkaistun, mikä saattaa rajoittaa sen käyttöä joissakin sovelluksissa – useinkaan NFC:n värillä ei kuitenkaan ole suurta merkitystä sen käyttökelpoisuuden kannalta.

Yhteenveto

Tutkimukseni tavoitteena oli kartoittaa, soveltuuko valkaisuaton tai vain osittain valkaistu koivusulfaattimassa nanofibrilloidun selluloosan valmistusraaka-aineeksi. Lisäksi haluttiin selvittää, mikä rooli lähtömassojen ligniini- ja hemiselluloosapitoisuuksilla on fibrilloitumisessa.

Valkaisuatomia tai vain osittain valkaistua koivusulfaattimassaa voidaan hyvin käyttää NFC:n raaka-aineena. Sen käytöstä saavutettavia etuja ovat alhaisempi energiankulutus, suurempi puumateriaalin hyödyntämisaste sekä alhaisempi kemikaalikulutus.

Ligniini edistää jauhautumista stabiloimalla jauhatuksessa syntyviä mekanoradikaaleja. Valkaistussa massassa tapahtuu todennäköisesti uudelleenkytkentymistä, joka kasvattaa partikkelikokoa – ligniini hidastaa tätä reaktiota. Lisäksi ligniini lisää massan hydrofobista luonnetta, mutta kuiturakenteen hajotessa sisäosien hydrofiilisemmät osat pääsevät esille.

Hemiselluloosaa poistuu massasta etenkin valkaisun aikana, mikä alentaa kuitujen varaustiheyttä. Tämä puolestaan liittyy keskeisesti kuidun fibrilloitumiseen; negatiivisesti varautuneet komponentit hylkivät toisiaan ja pystyvät sitomaan kuiturakenteeseen suuremman määrän vettä. Saattaa myös olla, että hemiselluloosien epäsäännöllinen amorfinen rakenne edistää osaltaan massan jauhautumista.

Lähteet

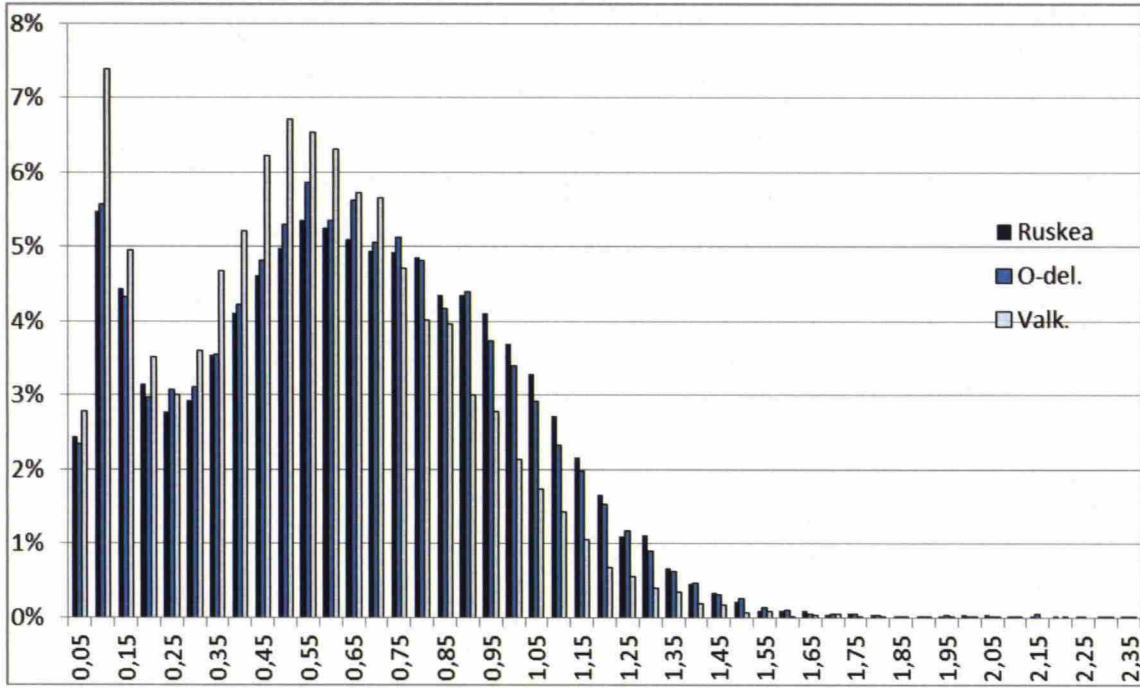
- ¹ Kamel, S.: *Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review*. eXPRESS Polymer Letters 2007, Vol. 1, 9, s. 546 – 575
- ² Alén, R.: *Structure and chemical composition of wood*. 1. luku teoksessa *Forest Products Chemistry*. Toim. Stenius, P. Fapet Oy, Jyväskylä 2000
- ³ Pettersen, R.C.: *The chemical composition of wood*. 2. luku teoksessa *The Chemistry of Solid Wood*. Toim. Rowell, R. American Chemical Society 1984
- ⁴ Evert, R.F.: *Cell wall*. 4. luku teoksessa *Esau's Plant Anatomy. Meristems, Cells and Tissues of the Plant Body: Their Structure, Function and Development*. 3. painos, John Wiley and Sons Inc. 2006
- ⁵ Ahola, S.: *Properties and interfacial behaviour of cellulose nanofibrils*. Väitöskirja. TKK Reports in Forest Products Technology, Series A4, Espoo 2008
- ⁶ Kontturi, E.; Tammelin, T. ja Österberg, M.: *Cellulose model films and the fundamental approach*. Chemical Society Review 2006, 35(12), s. 1287 – 1304
- ⁷ Hult, E.-L., Larsson, P.T. ja Iversen, T.: *Cellulose fibril aggregation – an inherent property of kraft pulps*. Polymer 2001, 42, s. 3309 – 3314
- ⁸ Alén, R.: *Basic chemistry of wood delignification*. 2. luku teoksessa *Forest Products Chemistry*. Toim. Stenius, P. Fapet Oy, Jyväskylä 2000
- ⁹ Duchesne, I.; Hult, E.-L.; Molin, U.; Daniel, G.; Iversen, T. ja Lennholm, H.: *The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS ¹³C-NMR*. Cellulose 2001, 8, s. 103 – 111
- ¹⁰ Berggren, R.; Molin, U.; Berthold, F.; Lennholm, H. ja Lindström, M.: *Alkaline degradation of birch and spruce: influence of degradation conditions on molecular mass distributions and fibre strength*. Carbohydrate Polymers 2003, 51, s. 255 – 264
- ¹¹ Gullichsen, J.: *Fiber line operations*. 2. luku teoksessa *Chemical Pulping*. Toim. Gullichsen, J. ja Fogelholm, C.-J. Fapet Oy Jyväskylä 1999
- ¹² Pikka, O.; Vesala, R.; Vilpponen, A.; Dahllöf, H.; Germråd, U.; Norden, S.; Bokström, M.; Steffes, F. ja Gullichsen, J.: *Bleaching applications*. 9. luku teoksessa *Chemical Pulping*. Toim. Gullichsen, J. ja Fogelholm, C.-J. Fapet Oy Jyväskylä 1999
- ¹³ Reeve, D. W.: *Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching*. Teoksessa *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. Toim. Dence, C. W. & Reeve, D. W. Julk. TAPPI Press 1996
- ¹⁴ Lemeune, S.; Jameel, H.; Chang, H.-M. ja Kadla, J.F.: *Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93, s. 1219 – 1223
- ¹⁵ Wang, Xinshu: *Improving the papermaking properties of kraft pulp by controlling hornification and internal fibrillation*. Väitöskirja. TKK, Laboratory of Paper and Printing Technology Reports, Series A26, Espoo 2006
- ¹⁶ Molin, U.: *Pulp strength properties – influence of carbohydrate composition, molar mass and crystalline structure*. Väitöskirja. Kungliga tekniska högskolan. Tukholma 2002

-
- ¹⁷ Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y. ja Isogai, A.: *Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose*. *Biomacromolecules* 2007, 8, s. 2485 – 2491
- ¹⁸ Wågberg, L.; Decher, G.; Norgren, M.; Lindström, T.; Ankerfors, M. ja Axnäs, K.: *The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes*. *Langmuir* 2008, 24, s. 784 – 795
- ¹⁹ Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P.T.; Ikkala, O. ja Lindström, T.: *Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels*. *Biomacromolecules* 2007, 8, s. 1934 – 1941
- ²⁰ Samir, M. A. S. A.; Alloin, F. ja Dufresne, A.: *Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field*. *Biomacromolecules* 2005, 6, s. 612 – 626
- ²¹ Sarko, A. ja Marchessault, R.H.: *Supramolecular structure of polysaccharides*. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1969, 28, s. 317 – 331
- ²² Nakagaito, A.N.; Iwamoto, S. ja Yano, H.: *Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites*. *Applied Physics A* 2005, 80, s. 93 – 97
- ²³ van den Berg, O.; Capadona, J.R. ja Weder, C.: *Preparation of homogeneous dispersions of tunicate whiskers in organic solvents*. *Biomacromolecules* 2007, 8, s. 1353 – 1357
- ²⁴ Watanabe, K.; Tabuchi, M.; Morinaga, Y. ja Yoshinaga, F.: *Structural features and properties of bacterial cellulose produced in agitated culture*. *Cellulose* 1998, 5, s. 187 – 200
- ²⁵ O'Sullivan, A.C.: *Cellulose: the structure slowly unravels*. *Cellulose* 1997, 4, 173 – 207
- ²⁶ Matsuda, Y.; Hirose, M. ja Ueno, K.: *Super microfibrillated cellulose, process for producing the same, and coated paper and tinted paper using the same*. Patentnumero US 6,183,596 B1. 6. helmikuuta 2001
- ²⁷ <http://www.masuko.com/English/product/Masscolloder.html> luettu 7.10.2010
- ²⁸ Ebeling, K.: *A critical review of current theories for the refining of chemical pulps*. *International Symposium on Fundamental Concepts of Refining*. Preprint, IPC, Appleton, Wisconsin Sept. 16 – 18 1980
- ²⁹ Wang, X.; Maloney, T. ja Paulapuro, H.: *Fibre fibrillation and its impact on sheet properties*. *Paperi ja puu* 2007, 89(3), s. 148 – 151
- ³⁰ Fardim, P. ja Durán, N.: *Modification of fibre surfaces during pulping and refining as analysed by SEM, XPS and ToF-SIMS*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 2003, 223, s. 263 – 276
- ³¹ Spence, K.L.; Venditti, R.A.; Habibi, Y.; Rojas, O.J. ja Pawlak, J.J.: *The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties*. *Bioresource Technology* 2010, 101, s. 5961 – 5968
- ³² Milichovsky, M.: *A new concept of chemistry refining process*. *Tappi Journal* 1990, lokakuu, s. 221 – 232
- ³³ Kasaai, M.: *Comparison of various solvents for determination of intrinsic viscosity and viscometric constants for cellulose*. *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 86(9), s. 2189 – 2193

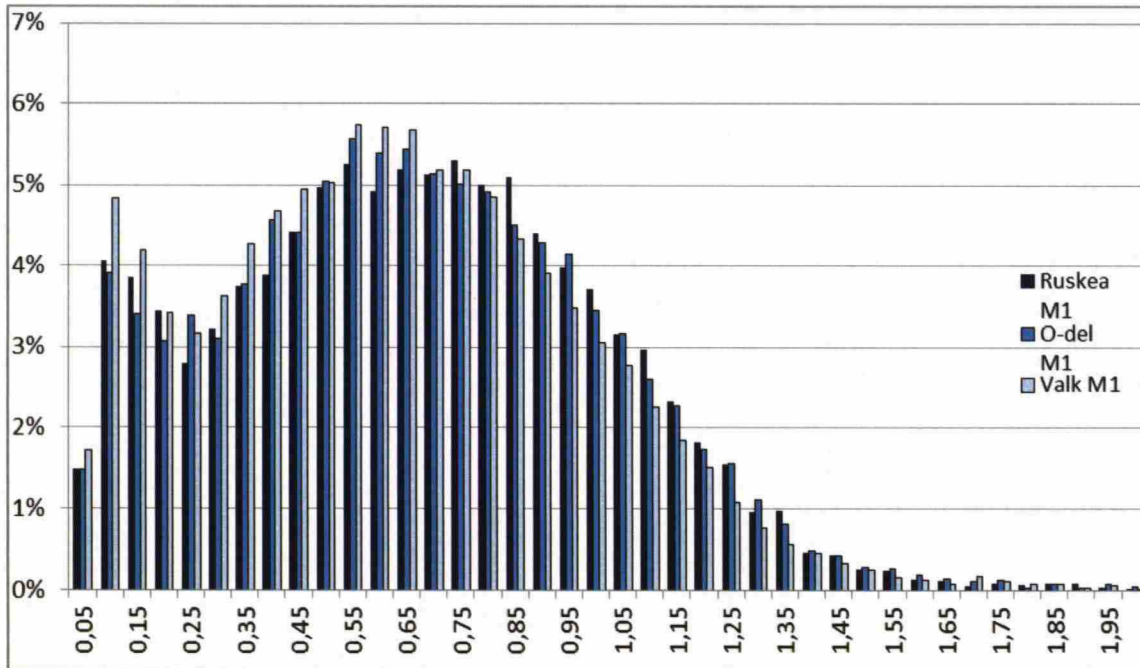
-
- ³⁴ Zeng, W.; Du, Y.; Xue, Y. ja Frisch, H.L.: *Mark – Houwink – Staudinger – Sakura constants*. 17. luku teoksessa *Physical Properties of Polymers Handbook*. Toim. Mark, J.E. 2. painos, Springer Science + Business Media, LLC, 2007
- ³⁵ Smith, E. ja Dent, G.: *Introduction, basic theory and principles*. 1. luku teoksessa *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. John Wiley and Sons Ltd. 2005
- ³⁶ Smith, E. ja Dent, G.: *The Raman experiment – Raman instrumentation, sample presentation, data handling and practical aspects of interpretation*. 2. luku teoksessa *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. John Wiley and Sons Ltd. 2005
- ³⁷ Loureiro, P.E.G.; Fernandes, A.J.S.; Carvalho, M.G.V.S. ja Evtuguin, D.: *The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy*. *Carbohydrate Research* 2010, 345, s. 1442 – 1451
- ³⁸ Lähdetie, A.; Liitiä, T.; Tamminen, T. ja Jääskeläinen, A.-S.: *Reflectance UV-vis and UV resonance Raman spectroscopy in characterization of kraft pulps*. *BioResources* 2009, 4(4), s. 1600 – 1619
- ³⁹ Hollander, J.M. ja Jolly, W.L.: *X-ray photoelectron spectroscopy*. *Accounts of Chemical Research* 1970, 3, s. 193 – 200
- ⁴⁰ Johansson, L.-S.; Campbell, J.M.; Koljonen, K. ja Stenius, P.: *Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS*. *Applied Surface Science* 1999, 144 – 145, s. 92 – 95
- ⁴¹ Weil, J.A. ja Bolton, J.R.: 1. luku teoksessa *Electron Paramagnetic Resonance – Elemental Theory and Practical Applications*. 2. painos. John Wiley & Sons Inc. 2007
- ⁴² Kuzuya, M.; Yamauchi, Y. ja Kondo, S.-i.: *Mechanolysis of glucose-based polysaccharides as studied by electron spin resonance*. *Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, s. 8051 – 8059
- ⁴³ Beyer, M.K. ja Clausen-Schaumann, H.: . 5. luku teoksessa *Free Radical Chemistry*. Cambridge University Press 1974 *Mechanochemistry: the mechanical activation of covalent bonds*. *Chemical Reviews* 2005, 105(8), s. 2921 – 2947
- ⁴⁴ Nonhebel, D.C. ja Walton, J.C. (toim.): *Stabilities of free radicals*. 5. luku teoksessa *Free Radical Chemistry*. Cambridge University Press 1974
- ⁴⁵ Carey, F.A. ja Sundberg, R.J. (toim.): *Free radical reactions*. 11. luku teoksessa *Advanced Organic Chemistry*. Springer Science + Business Media, LCC 2007
- ⁴⁶ Barclay, L.R.C.; Xi, F. ja Norris, J.Q.: *Antioxidant properties of phenolic lignin model compounds*. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 1997, 17(1&2), s. 73 – 90
- ⁴⁷ Pouteau, C.; Dole, P.; Cathala, B.; Averous, L. ja Boquillon, N.: *Antioxidant properties of lignin in polypropylene*. *Polymer Degradation and Stability* 2003, 81, s. 9 – 18
- ⁴⁸ Metso Automation: kajaaniFiberLabTM – käyttäjän käsikirja K02642V1.0 FI
- ⁴⁹ Maloney, T.C. ja Paulapuro, H.: *The formation of pores in the cell wall*. *Journal of Pulp and Paper Science* 1999, 25, s. 430 – 436
- ⁵⁰ Bhardwaj, N.K.; Duong, T.D. ja Nguyen, K.L.: *Pulp charge determination using different methods: effect of beating/refining*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, 236(1 – 3), s. 39 – 44

-
- ⁵¹ Laine, J. ja Stenius, P.: *Effect of charge on the fiber and paper properties*. Paperi ja puu 1997, 79(4), s. 257 – 266
- ⁵² Bhardwaj, N.K.; Duong, T.D.; Hoang, V. ja Nguyen, K.L.: *Determination of fiber charge components of lo-solids unbleached kraft pulps*. Journal of Colloid and Interface Science 2004, 274, s. 543 – 549
- ⁵³ Stenius, P.: *Macromolecular, surface and colloid chemistry*. 4. luku teoksessa *Forest Products Chemistry*. Toim. Stenius, P. Fapet Oy, Jyväskylä 2000
- ⁵⁴ Wan, J.; Wang, Y. ja Xiao, Q.: *Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp*. Bioresource Technology 2010, 101, s. 4577 – 4583
- ⁵⁵ Holmbom, B. ja Stenius, P.: *Analytical Methods*. 3. luku teoksessa *Forest Products Chemistry*. Toim. Stenius, P. Fapet Oy, Jyväskylä 2000
- ⁵⁶ Vuorinen, T.; Teleman, A.; Fagerström, P.; Buchert, J. ja Tenkanen, M.: *Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps*. International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C., 14. – 18.4.1996, TAPPI Press, s. 43 – 51
- ⁵⁷ Berthold, J. ja Salmén, L.: *Inverse size exclusion chromatography (ISEC) for determining the relative pore-size distribution of wood-pulps*. Holzforschung 1997, 51, s. 361 – 368
- ⁵⁸ Saariaho, A.-M.; Jääskeläinen, A.-S.; Nuopponen, M. ja Vuorinen, T.: *Ultra violet resonance Raman spectroscopy in lignin analysis: determination of characteristic vibrations of p-hydroxyphenyl, guaiacyl, and syringyl lignin structures*. Applied Spectroscopy 2003, 57(1), s. 58 – 66
- ⁵⁹ Lähdetie, A.; Liitiä, T.; Tamminen, T. ja Jääskeläinen, A.-S.: *Reflectance UV-Vis and UV resonance Raman spectroscopy in characterization of kraft pulps*. Bioresources 2009, 4(4), s. 1600 – 1619
- ⁶⁰ Jääskeläinen, A.-S.; Saariaho, A.-M. ja Vuorinen, T.: *Quantification of lignin and hexenuronic acid in bleached hardwood pulps: a new calibration method for UVRR spectroscopy and evaluation of the conventional methods*. Journal of Wood Chemistry and Technology 2005, 25(1 – 2), s. 51 – 65
- ⁶¹ Coessens, V.; Pintauer, T. ja Matyjaszewski, K.: *Functional polymers by atom transfer radical polymerization*. Progress in Polymer Science 2001, 26, s. 337 – 377
- ⁶² Teleman, A.; Hausalo, T.; Tenkanen, M. ja Vuorinen, T.: *Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterisation of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy*. Carbohydrate Research 1996, 280, s. 197 – 208

Liite 1: Lähtö- ja M1-massojen projektiopituusjakaumat



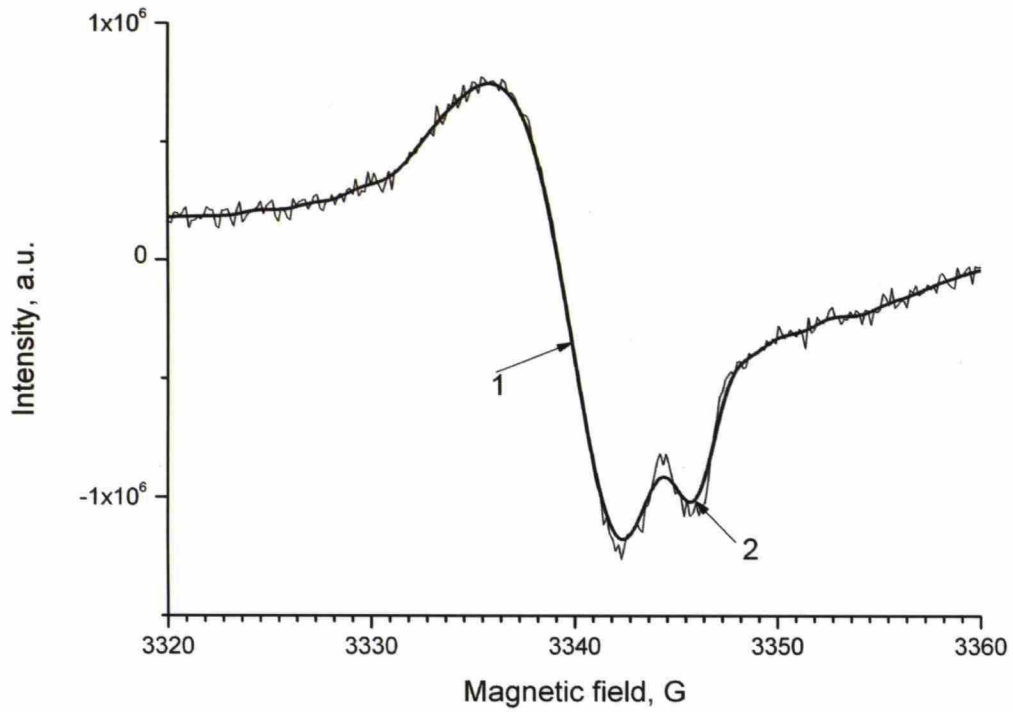
Kuva 14. Lähtömassojen projektiopituusjakaumat. Vaaka-akselilla kuidunpituus (mm), pystyakselilla kyseessä olevan pituusfraktion prosenttiosuus.



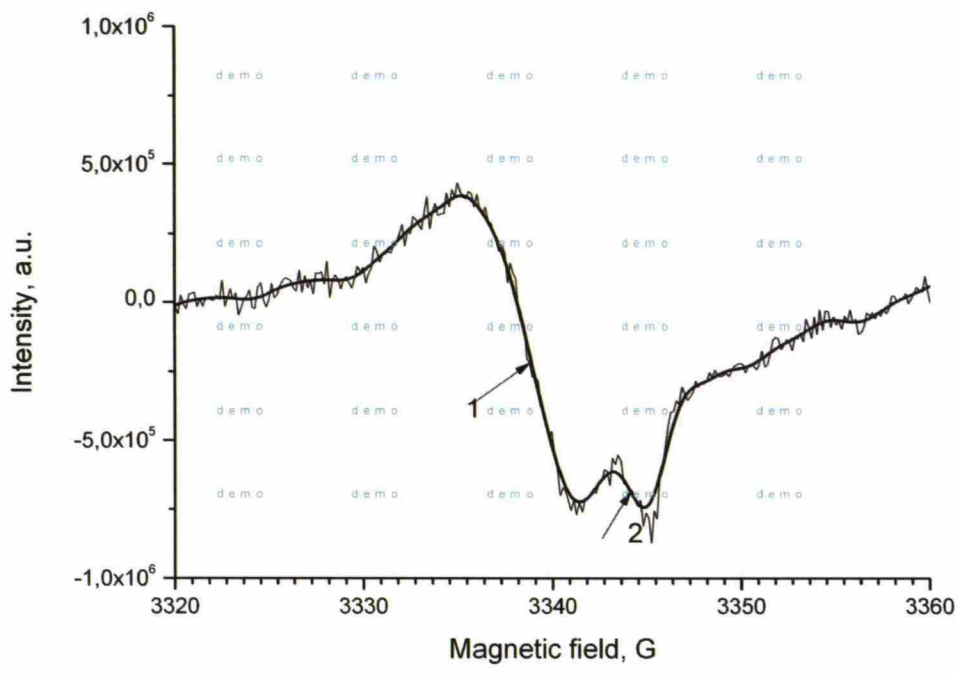
Kuva 15. 200 meshin viiran läpi suodatettujen M1-massojen projektiopituusjakaumat. Vaaka-akselilla kuidunpituus (mm), pystyakselilla kyseessä olevan pituusfraktion prosenttiosuus.

Liite 2: EPR-kuvaajat

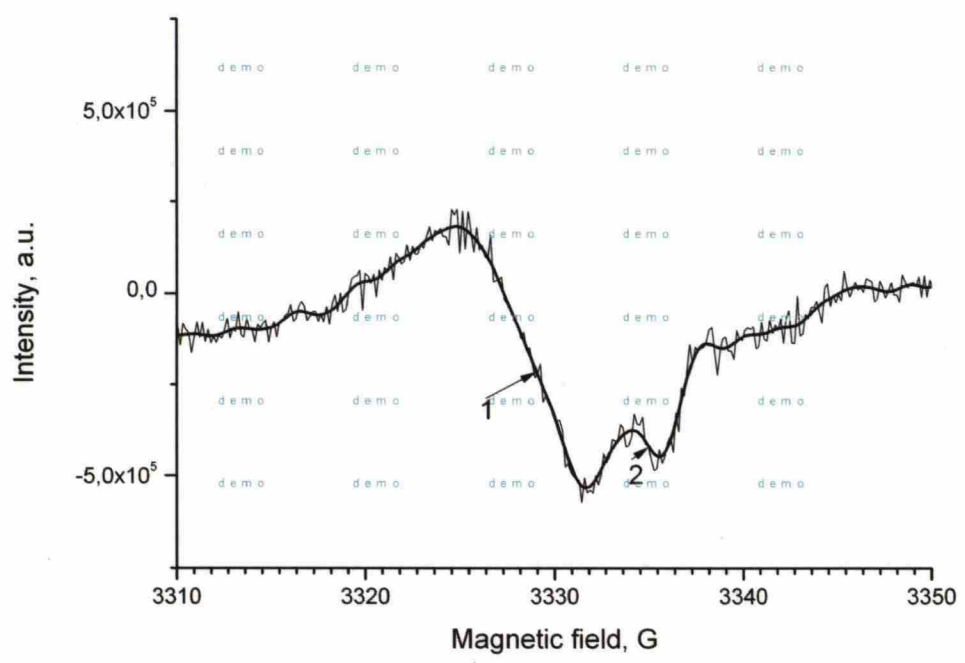
Nuoli, jonka numero on 1, osoittaa ligniinistä peräisin olevia vapaita radikaaleja. Nuoli, jonka numero on 2, osoittaa sisäisen standardin.



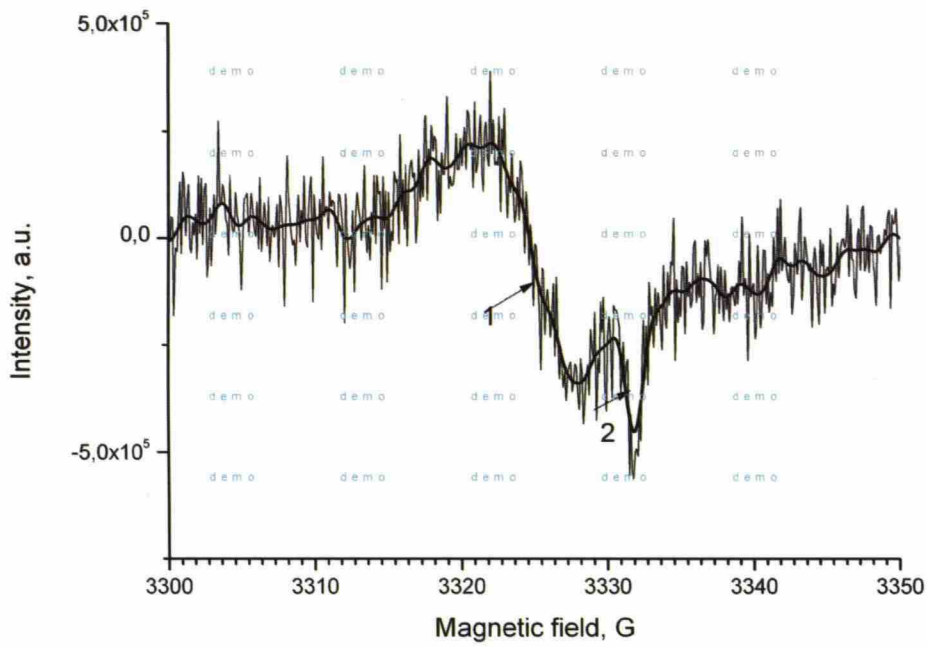
Kuva 1. Valkaisemattoman lähtömassan spektri.



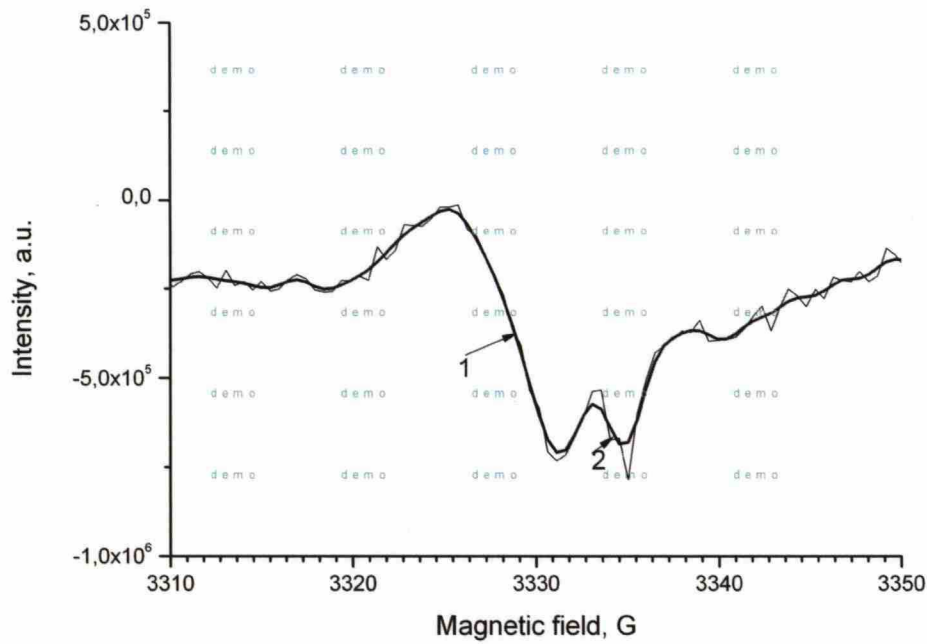
Kuva 2. Valkaisemattoman M1-massan spektri.



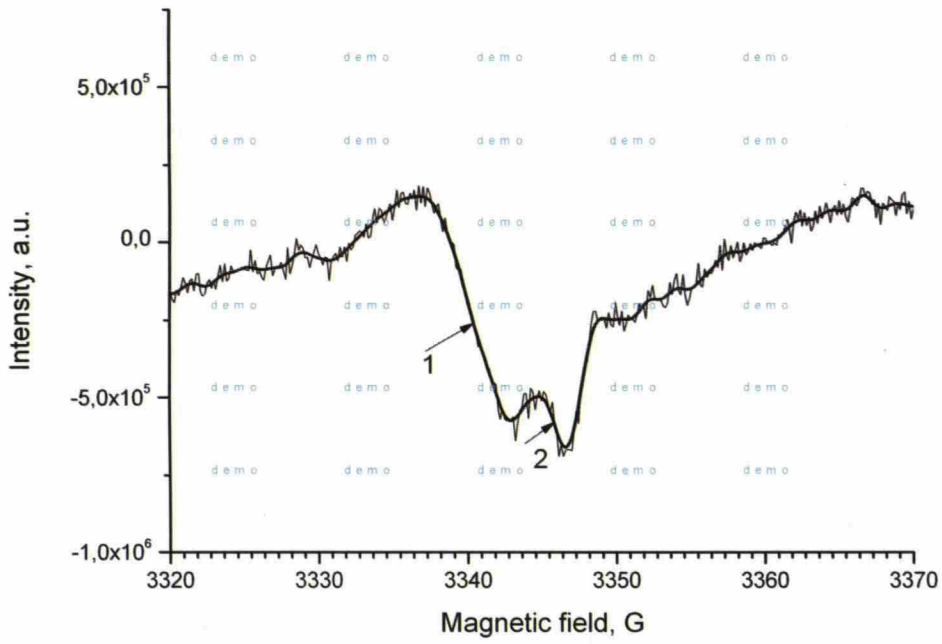
Kuva 3. Valkaisemattoman M3-massan spektri.



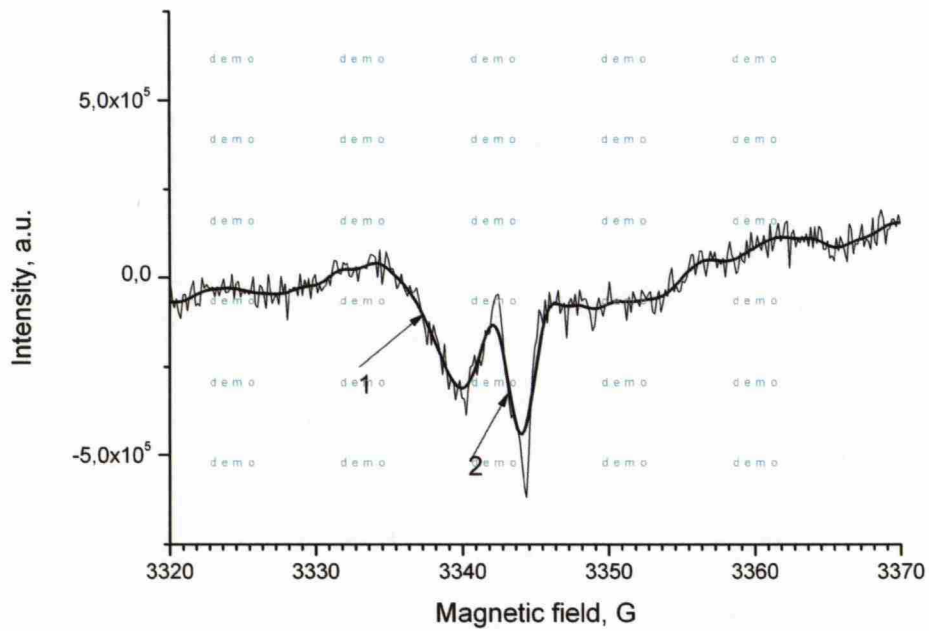
Kuva 4. Happidelignifioidun lähtömassan spektri.



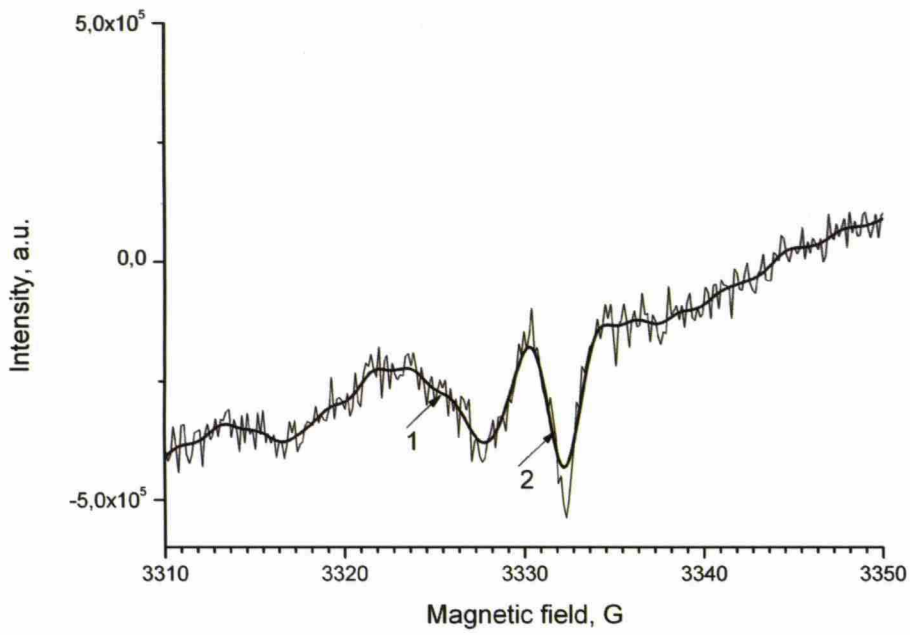
Kuva 5. Happidelignifioidun M1-massan spektri.



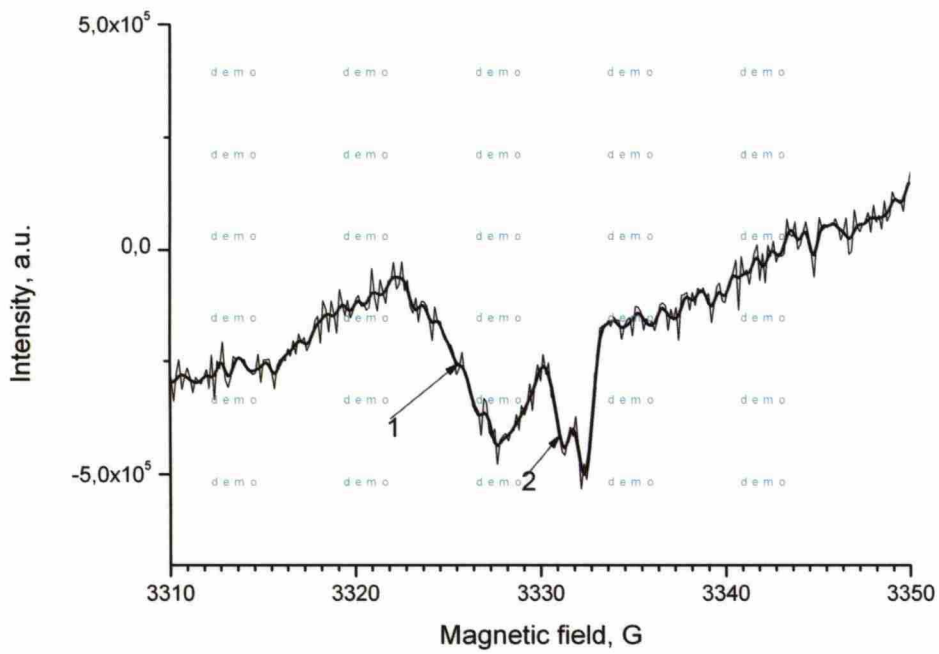
Kuva 6. Hapidelignifoidun M3-massan spektri.



Kuva 7. Valkaistun lähtömassan spektri.



Kuva 8. Valkaistun M1-massan spektri.



Kuva 9. Valkaistun M3-massan spektri.

Aalto-yliopisto
Teknillinen korkeakoulu
Puunjalostustekniikan kirjasto