

Juho Johansson

NANOSELLUN HYÖDYNTÄMINEN EMULSIOPOLYMERAATIOSSA

Tekniikan ja luonnontieteiden
tiedekunta
Kandidaatintyö
10/2021

TIIVISTELMÄ

Juho Johansson: Nanosellun hyödyntäminen emulsiopolymeraatioissa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma
10/2021

Muovien kulutukseen on alettu kiinnittää viime vuosina entistä enemmän huomiota. Syitä tähän ovat syntyvän muovijätteen määrä ja ehtyvät uusiutumattomien luonnonvarojen varastot. Vaihtoehtoja muovien käytön vähentämiseen on pohdittu laajasti, ja yksi esitetty ratkaisu on uusituvista lähteistä valmistettavat raaka-aineet, joilla pystytään vähentämään uusiutumattomien raaka-aineiden määrää tuotteissa. Tässä työssä tutustutaan nanoselluun ja tärkkelykseen, sekä niiden hyödyntämiseen muovien valmistuksessa emulsiopolymeraation avulla.

Nanosellulla on erilaisia muotoja ja niitä voidaan hyödyntää eri kohteissa. Tässä työssä esitellään nanosellun yleisimpiä muotoja ja niiden valmistusta. Lisäksi käydään läpi emulsiopolymerointiprosessin tärkeimmät kohdat ja minkälaisia ominaisuuksia nanosellun avulla voidaan lisätä muoveihin.

Nanosellun avulla pystytään muokkaamaan muovien mekaanisia ominaisuuksia ja suojausominaisuuksia. Muovien mekaanisten ominaisuuksien ja suojausominaisuuksien on havaittu tutkimuksissa paranevan lisättäessä nanosellua muovien joukkoon. Nanosellun ominaisuuksia pystytään muokkaamaan monin tavoin mekaanisesti ja kemiallisesti. Muokattavuutensa ansiosta nanosellua voidaan hyödyntää monissa käyttökohteissa.

Nanosellun avulla ei voida muoveja täysin korvata, mutta uusiutumattomien raaka-aineiden käyttöä sillä voidaan vähentää. Nanosellun hyvien ominaisuuksien ja ominaisuuksien muokattavuuden ansiosta uusia käyttökohteita voidaan löytää paljon lisää. Haasteena nanosellulle on kuitenkin nanoselluseosten pieni kuiva-ainepitoisuus, jolloin nanosellun kuljettaminen ja seostaminen ovat haasteellisia prosesseja. Näihin haasteisiin koitetaan tulevaisuudessa löytää ratkaisuja.

Avainsanat: nanosellu, emulsiopolymeraatio, tärkkelys

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	NANOSELLU JA EMULSIOPOLYMEERIT	2
2.1	Nanosellu.....	2
2.1.1	Nanosellun nimeämistyyppit.....	4
2.1.2	Nanosellun valmistus	5
2.2	Emulsiopolymeerit	10
2.2.1	Emulsiopolymeerejä.....	11
2.2.2	Valmistus	11
2.3	Tärkkelys	12
3.	POLYMERAATIOPROSESSI JA SAAVUTETUT OMINAISUUDET	14
3.1	Nanosellu emulsiopolymeroointiprosessissa	14
3.2	Graftaus	15
3.3	Saavutetut ominaisuudet	16
3.3.1	Mekaaniset ominaisuudet.....	16
3.3.2	Suojausominaisuudet	17
4.	DISPERSIOPINNOITUS	19
5.	YHTEENVETO	21

1. JOHDANTO

Muovien käyttöön on alettu kiinnittää viime vuosina entistä enemmän huomiota muovijätteen määrän kasvaessa [1]. Lisäksi huolta herättävät ehtyvät fossiilisten polttoaineiden varat ja niistä syntyvät päästöt. Fossiilisiin polttoaineisiin pohjautuville muoveille on tästä syystä pyritty etsimään ympäristöystävällisempiä ratkaisuja. Yksi näistä ratkaisuista on käyttää uusiutuvista raaka-aineista valmistettavia materiaaleja.

Uusiutuvien raaka-aineiden lähteet ovat usein kasveja, kuten puita. Puista pystytään valmistamaan monenlaisia raaka-aineita. Yksi yleisimmistä puista valmistettavista raaka-aineista on sellu eli puukuidusta kemiallisesti erotettu kuitu. Sellu on kartongin ja paperin pääkomponentti, mutta sitä voidaan myös jatkojalostaa nanoselluksi. Nanosellun kuiturakenne on tavallista sellua lyhyempää. Nanosellua pidetään lupaavana materiaalina moniin eri sovelluksiin sen monien hyvien ominaisuuksien ansiosta. Se on biohajoavaa, se on mekaanisilta ominaisuuksiltaan kestävä, sillä on hyvät suojausominaisuudet, sekä se on uusiutuvista raaka-aineista valmistettu.

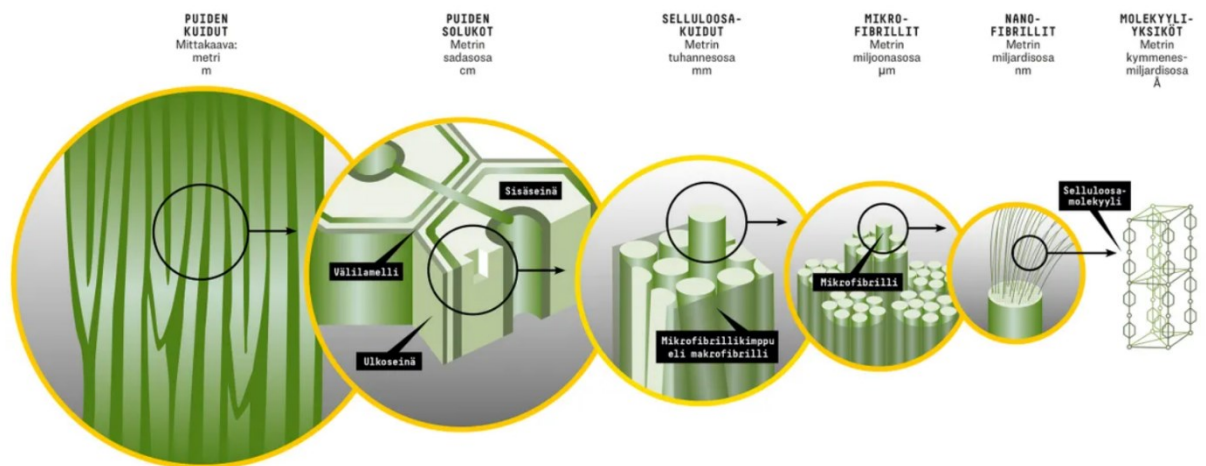
Tämän työn tarkoituksena on selvittää, miten nanosellua voidaan hyödyntää emulsiopolymeraatioissa ja minkälaisia ominaisuuksia sillä saadaan aikaan. Emulsiopolymeraatiolla tarkoitetaan nestefaasissa tapahtuvaa polymeerien ydintymistä ja nestefaasiin haihtuessa muodostuvan polymeerimatriisin muodostumista. Emulsiopolymeereistä käydään läpi yleisesti prosessissa käytettäviä polymeerejä sekä esitellään niiden ominaisuuksia. Myös polymeraatioprosessi käydään pääpiirteissään läpi. Työssä esitellään myös pakkausissa käytettävä dispersiopinnoitus, missä myös hyödynnetään emulsiota. Työssä käydään läpi minkälaisia ovat nanosellun eri tyypit, sekä niiden valmistusmenetelmät ja niiden ominaisuuksien eroavaisuudet. Tarkoituksena on myös selvittää, miten uusiutumattomien polymeerin käyttäminen prosessissa pienenee.

Lisäksi esitellään nanosellun kanssa samankaltaisia ominaisuuksia omaava tärkkelys ja sen käyttäminen samantyyppisissä prosesseissa. Tärkkelys on myös kasveista valmistettava raaka-aine, mutta ei muodosta kuiturakennetta sellun tapaan. Lisäksi selvitetään, kuinka helppoa niiden käyttäminen on emulsiopolymeraatioissa.

Työn tarkoituksena on lisäksi tuoda esiin, miten uusiutuviin raaka-aineisiin pohjautuvia materiaaleja voidaan hyödyntää polymeerien valmistamisessa vähentämään fossiilisiin polttoaineisiin pohjautuvien materiaalien käyttöä.

2. NANOSELLU JA EMULSIOPOLYMEERIT

Tässä luvussa taustoitetaan, mitä nanosellu on ja miten sitä valmistetaan. Lisäksi käydään läpi, mitä ovat emulsiopolymeerit ja niiden valmistus. Kuvassa 1 on esitetty mistä sellua saadaan.

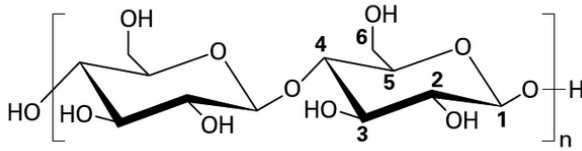


Kuva 1. Mistä puukuitu koostuu ja koostumuksen kokoluokat. [2]

2.1 Nanosellu

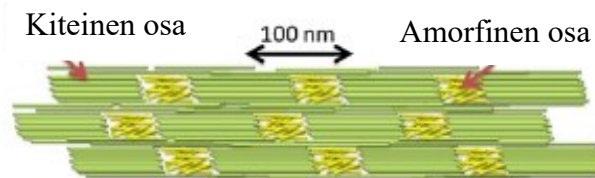
Selluloosa on luonnossa esiintyvä kuitu, jota löytyy monista kasveista. Puut, kasvien varret ja muut puumaiset kasvien osat ovat pääosin selluloosaa. Joidenkin bakteerien, sienien ja eläinten on myös havaittu tuottavan selluloosaa. Selluloosaa kutsutaankin maapallon yleisimmäksi polymeeriksi, sillä lähes kaikki kasvit sisältävät sitä. [3 s. 2, 2]

Selluloosan kemiallista rakennetta on tutkittu 1920-luvun alkupuolelta asti. Selluloosa on glukoosimolekyylien muodostama polysakkaridi. Tyypillistä selluloosalle ovat sen sisältämät hydroksyyli-ryhmät (-OH). Hydroksyyli-ryhmät antavat niille kyvyn muodostaa erittäin vahvoja vetysidoksia. Nämä kestävät vetysidokset ovat perusta selluloosapohjaisten materiaalien mekaanisille ominaisuuksille. [3 s. 4, 2] Kuvassa 2 on esitelty glukoosimolekyyleistä muodostunut selluloosan kemiallinen toistuvarakenne.



Kuva 2. Selluloosan kemiallinen toistuva rakenne, mikä koostuu glukoosimolekyyleistä. Rakenteesta voidaan havaita (-OH) -ryhmät, mitkä mahdollistavat kemialliset sidokset muiden molekyylien kanssa. [3 s. 4]

Selluloosakuidut koostuvat mikrofibrilleistä eli mikrokuiduista, jotka ovat selluloosapolymeerien kimppuja. Polymeeriketjut kiinnittyvät toisiinsa kimpuiksi hydroksyyliyhmiensä kautta muodostuvien vetysidoksien avulla. Tämä rakenteellinen ominaisuus on havaittu elektronimikroskooppisissa tutkimuksissa. Eri kasveista peräisin olevilla mikrofibrilleillä on havaittu olevan rakenteellisia eroja. Tutkimuksissa on kuitenkin havaittu, että yhteistä niille kaikille on pituuden monikertaisuus verrattuna leveyteen. Sama ominaisuus on myös selluloosakuidulla. [3 s. 13–14] Mikrofibrillikimpuissa esiintyy muokkautuvia amorfisia osioita ja kovia kiteisiä osioita. Kuvassa 3 on esitetty mikrofibrillikimpuksen rakenne, jossa näkyvät amorfiset ja kiteiset osat. Kiteiset osat säilyttävät muotonsa, mutta kuitu taipuu amorfisten osien kohdalta. [5 s. 1661]



Kuva 3. Mikrofibrillikimpuksen rakenne, jossa on esitetty kiteisiä ja amorfisia osia [muokattu: 5 s. 1661]

Sellu on selluloosakuituja sisältävästä raaka-aineesta kemiallisesti muodostettua massaa. Sellun valmistus alkaa selluloosaa sisältävän raaka-aineen, kuten puun, pilkkomisella. Pilkotusta puusta voidaan valmistaa sellua keittämällä puun palasia vettä ja kemikaaleja sisältävässä liuoksessa. Keittämisen aikana puukuitujen rakenne hajoaa ja selluloosakuidut irtoavat toisistaan. Prosessin tarkoituksena on poistaa seoksesta puukuidun sisältämä ligniini, joka toimii puukuidussa kuitujen yhdessä pitävänä rakenteena. Keittämisen jälkeen sellumassasta poistetaan kemikaalit. Tämän jälkeen sellu voidaan valkaista käyttämällä kemikaaleja, mutta tämä ei ole välttämätöntä. Valmis sellu voidaan

kuivata varastoimista ja kuljettamista varten tai sellu-vesiseos voidaan jatkojalostaa välittömästi. [6]

Nanosellu on sellusta jatkojalostettu tuote, jossa kuiturakenne on lyhyempää. Sellua käsitellään kemiallisesti ja mekaanisesti, kunnes kuidut on saatu haluttuun kokoon ja pituuteen. Nanosellulle on olemassa monia nimityksiä perustuen valmistettujen kuitujen pituuteen ja valmistusmenetelmään. [3, s. 47, 2] Kuvassa 4 näkyy nanosellugeeliä lasilla.



Kuva 4. Nanosellugeeliä eli nanosellun vesisekoite [4 s.5441]

Seuraavaksi esitellään yleisimmin käytettyjä nanosellun nimeämistyyppjä ja niiden valmistusmenetelmiä.

2.1.1 Nanosellun nimeämistyyppit

Tässä luvussa esitellään nanosellun yleisimmät nimeämistyyppit. Käsiteltävät tyypit ovat mikrofibrilloitu selluloosa (MFC, microfibrillated cellulose), nanofibrilloitu selluloosa (NFC, nanofibrillated cellulose), selluloosananokristallit (CNC, crystalline nanocellulose tai NCC nanocrystalline cellulose) ja bakteerinanoselluloosa (BNC, bacterial nanocellulose). Nimitykset ovat muuttuneet ajan myötä ja tutkimusmenetelmien kehityttyä. Yleensä nanosellusta käytetään ensimmäisenä käyttöön otettua termiä mikrofibrilloitu selluloosa, joka on ollut myös ensimmäinen valmistetuista nanosellun tyypeistä. [3 s. 47-48]

Mikrofibrilloidulla selluloosalla tarkoitetaan tuotetta, joka on saatu hajottamalla selluloosakuitu mikrofibrilleiksi tai fibrillikimpuiksi. Tässä prosessissa kuidun pituus pysyy lähes samana, mutta sen halkaisija pienenee tuhannesosaan. Kuitujen nimeäminen perustuu niiden pituuden ja paksuuden muutoksiin. Mikrofibrillikuidun pituus on mikrometrejä. Nanofibrilloitu selluloosa ja selluloosananokristallit sisältävät mikrofibrilleistä entistä pienemmäksi jalostettuja kuituja. Nanofibrillikuidun pituus taas on nanometrejä. Bakteeninanosellulla tarkoitetaan eliöiden ja bakteerien muodostamaa selluloosakuitua, jonka pituus on yli mikrometrin. [3, s. 47–48] Taulukossa 1 on esitetty nanosellutyyp-
pien kuitujen pituuksia ja halkaisijoita.

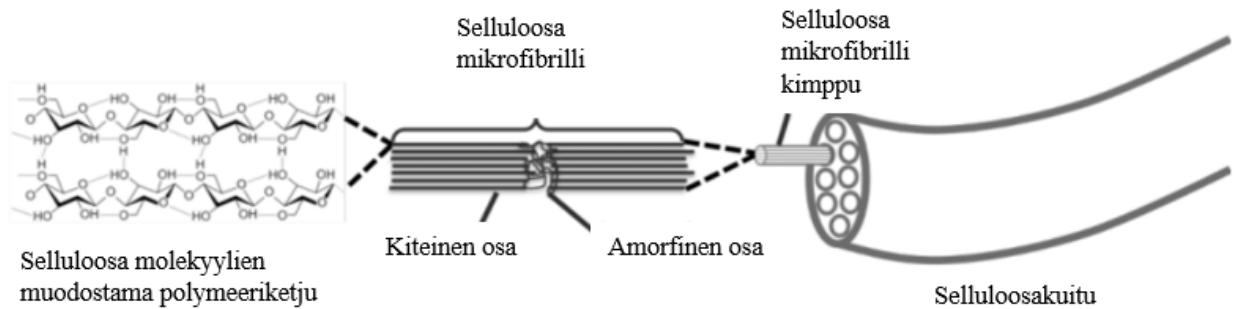
Taulukko 1. Nanosellutyyp-
pien kuitujen pituuksia ja halkaisijoita [4,7,8]

Tyyppi	Kuidun pituus	Kuidun halkaisija
Selluloosakuitu	100–1 000 μm	10–20 μm
Mikrofibrilloitu nanosellu (MFC)	1–999 μm	1–20 nm
Nanofibrilloitu nanosellu (NFC)	1–999 nm	1–20 nm
Selluloosananokristalli (CNC)	100–600 nm	2–20 nm
Bakteeninanosellu (BNC)	> 1 μm	20–100 nm

Nanokristalli tarkoittaa nanosellukuidusta muokattua kiteistä rakennetta. Siitä on poistettu amorfinen osa (kuva 3), jolloin jäljelle jäävät pelkät kiderakenteet. Tämä parantaa suojausominaisuuksia, joita esitellään luvussa 3.

2.1.2 Nanosellun valmistus

Nanosellua valmistetaan sellua jatkojalostamalla. Sellu altistetaan mekaaniselle leikkaukselle, jolloin sellukuitujen väliset vetysidokset katkeavat ja sellukuitujen sisäiset sellufibrillit irtoavat toisistaan. Kuvassa 3 on esitetty sellukuidun rakenne.

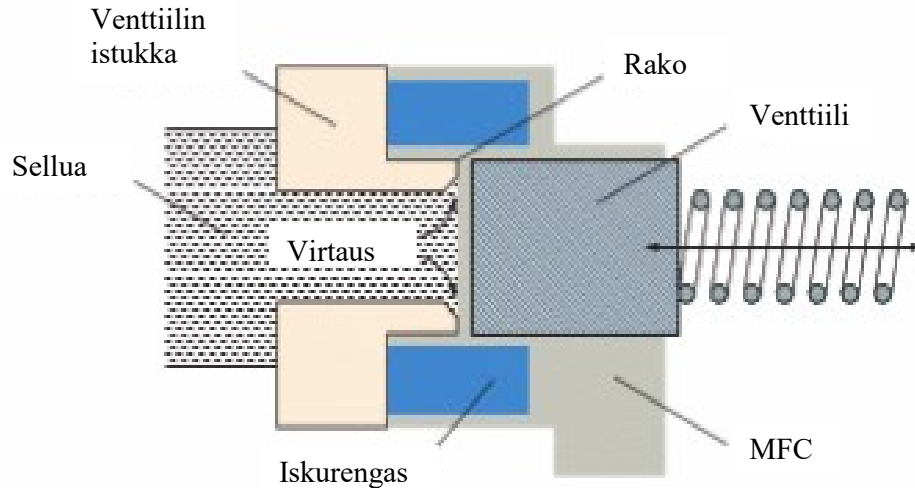


Kuva 3. Selluloosakuidun rakenne [muokattu: 9]

Ennen leikkausta sellulle voidaan tehdä kemiallisia esikäsittelyjä, kuten pesuja, helpottamaan muokkausta. [3 s. 48] Nanosellun valmistukseen on monia tapoja, joista tässä luvussa esitellään muutamia yleisimmin käytettyjä.

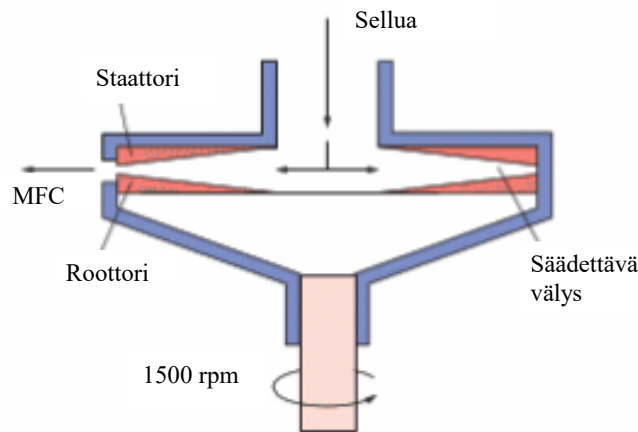
Sellun puhdistaminen on menetelmä, jossa sellusta poistetaan kemiallisesti kaikki epäpuhtaudet ja jäljelle jää pelkkää sellua. Sitä käytetään mikrofibrilloidun sellun valmistukseen. Tässä menetelmässä useimmiten käytetään valkaistua sellua. Valkaistun sellun käyttö perustuu kemiallisessa käsittelyssä tapahtuneeseen sellukuitujen välisien matriisirakenteiden hajoamiseen, jolloin puhdistusta tarvitaan vähemmän. Kemikaalein aikaansaadun puhdistuksen jälkeen sellu fibrilloidaan käyttäen leikkaavaa liikettä. [3 s 48–50]

Yksi menetelmä mikrofibrilloidun sellun valmistukseen on korkeapaineinen homogointi. Siinä sellua pilkotaan mekaanisesti mikrofibrilleiksi. Homogoinnissa käytetään korkeaa painetta ja lämpötila pidetään sopivana. Prosessissa vesi-selluseos ohjataan ohuen raon läpi, jolloin seokseen kohdistuu suuri leikkausvoima. Suurien painevaihteluiden ja leikkausvoimien ansiosta tapahtuu fibrillaatiota, jonka seurauksena syntyy tasalaatuista mikrofibrillisellua. [3 s. 50–53] Kuvassa 4 on esitetty korkeapainehomogoinnin mekanismi. Vasemmalla harmaana esitetty sellu-vesiseos ohjataan paineen avulla oikealle. Venttiili liikkuu sen oikealla puolella näkyvän jousen avulla edestakaisin. Venttiili ja venttiilin istukka muodostavat kapean raon, jonka läpi sellu-vesiseos ajetaan ja venttiilin liike aikaansaa tuossa raossa leikkaavan liikkeen. Iskurenkaan ja venttiilin väliin muodostuu toinen kapea paikka selluseoksen kulkureitille, mikä tehostaa leikkausvoimien syntymistä. Rakojen jälkeen sellu on siis lyhentynyt mikrofibrilloiduksi sellukuiduksi eli MFC:ksi [3 s, 50-53].



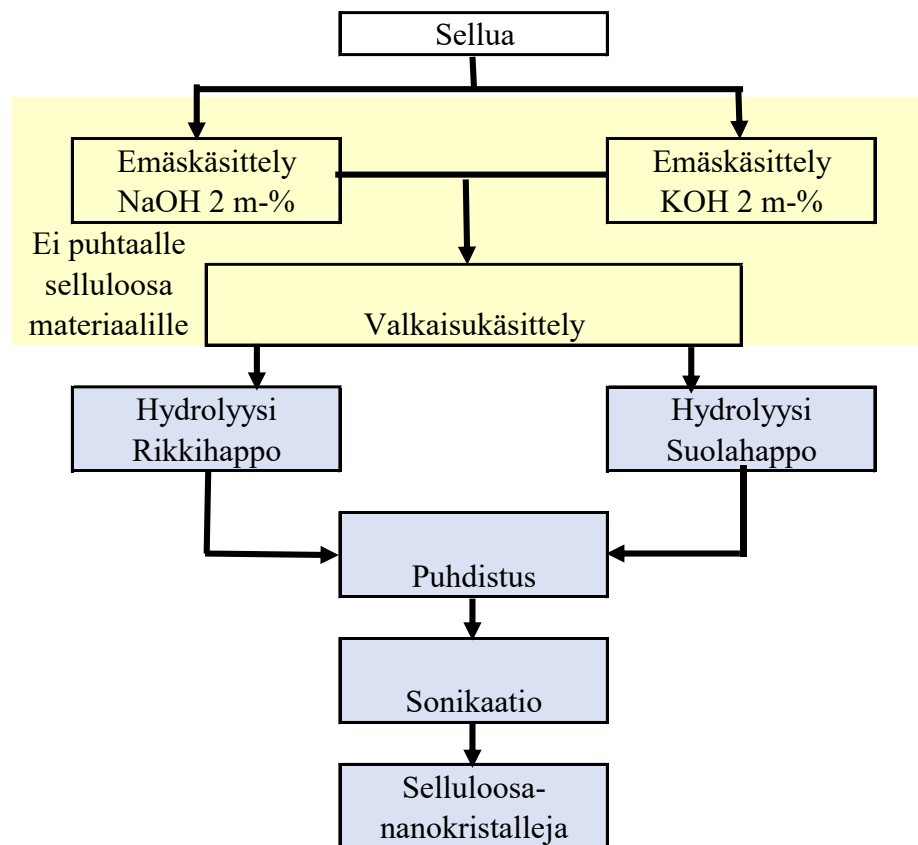
Kuva 5. Korkeapaine homogenointi kaavakuvana. [muokattu: 3 s.51]

Jauhaminen on mekaaninen mikrofibrillisellun valmistusmenetelmä. Kyseisessä prosessissa sellu saadaan hajoamaan fibrilleiksi kahden levyn välissä muodostuvan kitkan ja leikkausvoiman ansiosta. Laitteistossa toinen levy on nimeltään staattori ja se pysyy paikallaan. Toinen levyistä on nimeltään roottori, joka pyörii erittäin korkealla kierrosnopeudella, esimerkiksi 1500 kierrosta minuutissa. Sellu leviää levyjen väliin keskipaikoisvoiman ansiosta, minkä jälkeen selluun kohdistuu puristusta, kitkaa ja leikkausta. Levyjen välistä etäisyyttä eli välystä voidaan säädellä, ja mitä pienempi välys on, sen suuremmiksi muodostuvat kuitua pienentävät voimat. Leikkautuneet mikrofibrillit ohjautuvat ulos jauhimeen tehdystä raosta. Toistamalla jauhamista fibrillien pituutta saadaan entistä pienemmäksi, minkä ansiosta tasalaatuisuus kasvaa. [3 s. 53–55] Kuvassa 5 on esitetty jauhamisprosessi.



Kuva 6. Jauhamisprosessi kaavakuvana. [muokattu: 3 s. 54]

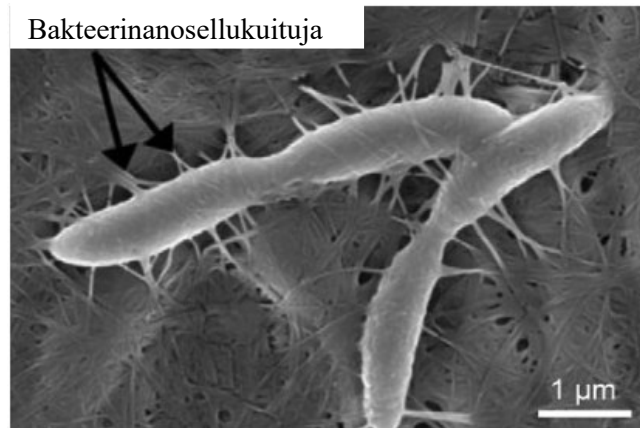
Selluloosananokristallien valmistus perustuu sellun hajottamiseen kemiallisten käsittelyiden avulla. Tavoitteena on saada tuotteeksi kiteisen rakenteen omaavaa nanosellua poistamalla kuiturakenteesta amorfiset osat. Sellulle voidaan tehdä esikäsittelynä emäspesu, jolla saadaan muut rakenneosat kuin sellukuidut poistettua. Pesun jälkeen tehdään valkaisukäsittely. Emäspesua ja valkaisua ei tarvita, mikäli raaka-aineena on puhdasta sellua. Pääreaktityyppinä tämän jälkeen toimii happohydrolyysi. Hydrolyysillä saadaan poistettua selluseoksesta muut kuin kiteiset rakenteet. Hydrolyysin jälkeen massasta puhdistetaan lisätty happo pois. Viimeisenä vaiheena on sonikaatio eli ultraäänikäsitteily, jonka tarkoitus on homogenisoida ja puhdistaa seosta. Lopputuotteena on selluloosananokristalleita. [4] Kuvassa 6 on esitelty tämä prosessi kaaviona.



Kuva 7. Selluloosananokristallien valmistusprosessi [muokattu: 1 s. 109]

Käytetty happo ja sen konsentraatio, hydrolyysilämpötila ja käytetty aika vaikuttavat nanokristallien ominaisuuksiin. Suolahapon (HCl) avulla muodostetut kristallit ovat nesteseoksessa epävakaita kuin rikkihapolla (H₂SO₄) muodostetut. Lisäksi nanokristallien ominaisuuksiin vaikuttaa selluloosan lähde. Selluloosan lähteen mukaan nanokristallien koko vaihtelee. [4]

Bakteerinanosellun valmistukseen käytetään luonnosta löytyviä eliöitä ja bakteereja, jotka tuottavat sellukuitua. Tutkituin ja käytetyin bakteerityyppi bakteerinanosellun valmistukseen on *Acetobacter xylinum*, mikä kuuluu *Gluconacetobacter* sukuun. Näitä bakteereja löytyy kaikkialta missä tapahtuu kasvien sisältämien hiilihydraattien käymistä. Bakteeri muuttaa hiilihydraattien käymisessä syntyvän etanolin etikkahapoksi. Kyseinen organismi pystyy muuttamaan näitä orgaanisia yhdisteitä puhtaaksi selluloosakuiduksi. [3 s. 193–194] Kuvassa 7 näkyy kuinka nanosellukuidut muodostuvat bakteerin ulkoreunoille.



Kuva 8. *Acetobacter xylinum* -bakteerit muodostavat pinnalleen nanosellukuituja (mustat nuolet) [muokattu: 4 s. 5454]

Bakteerinanosellun tuottamiseen vaikuttavat käytetty bakteerityyppi, valmistusympäristö, lämpötila sekä tärkeimpinä jatkuva hapen ja hiilen saanti. Hiililähteenä toimii usein D-glukoosi. Valmistusympäristöksi käyvät kaikki myrkyttömät pinnat ja vesipitoinen ympäristö. Tällöin kuitujen muodostus tapahtuu veden ja ilman rajapinnassa. Vaikuttamalla edellä mainittuihin tekijöihin pystytään muuttamaan muodostettavan sellukuidun ominaisuuksia. [4]

Bakteerinanosellu eroaa kasveista valmistettavista nanoselluista puhtautensa ansiosta. Se ei sisällä mitään epäpuhtauksia ja kuiturakenne on kokonsa puolesta jo valmiiksi nanoluokkaa. Puhtautensa ansiosta bakteerinanosellu on lujempaa verrattuna kasveista valmistettaviin nanoselluihin. Bakteerinanosellun kiteisyysaste on korkea, 80-90 %, minkä ansiosta se on rakenteeltaan kovempaa kuin kasviperäinen sellu, jonka kiteisyysaste on lähtökohtaisesti matalampi. [4]

2.2 Emulsiopolymeerit

Polymerisaatiot voidaan luokitella polymerisaatiomekanismin tai polymerisaatiotekniikan avulla. Polymerisaatiomekanismilla tarkoitetaan kemiallista mekanismia, jolla monomeerit liittyvät toisiinsa muodostaen polymeeriketjuja. Polymerisaatiotekniikalla sen sijaan tarkoitetaan reaktion aikaista ympäristöä ja olosuhteita, joissa polymerisaatioreaktio saadaan tapahtumaan. Ympäristön fysikaaliset tekijät kuten lämpötila ja paine voivat vaihdella. [10 s. 43]

Emulsiopolymerisaatiossa tapahtuu yhden tai useamman monomeerin emulgaatio vesilioksessa. Emulgaatiolla tarkoitetaan kiinteiden polymeeripartikkeliden muodostamien keskittymien muodostumista liuoksen pinnalle. Näitä keskittymiä kutsutaan polymeerikolloideiksi. Emulsiopolymerisaatiossa reaktioympäristö koostuu vedestä, initiaattorisista, veteen liukenemattomasta monomeeristä ja kolloidisesta vakaajasta. Initiaattorilla

tarkoitetaan ainetta, mikä aktivoi polymerisaatioreaktion, ja se on useimmiten vesiliukoinen. Koilloidisen vakaajan tarkoitus on pitää reaktio vakaana polymeerikolloidien syntyessä. Kolloidinen vakaaja on pinta-aktiivinen aine, eli pinnan ollessa kontaktissa halutun partikkelin kanssa tapahtuu vakauttaminen. [10 s. 46]

Emulsiopolymerisaation hyötyjä ovat suuret saavutetut polymeeriketjujen moolimassat ilman polymerisaatioasteen eli polymerisaatioreaktion nopeuden laskemista. Tekniikan hyötyjä on myös nopea polymerisaation tapahtuminen ja sen kautta nopea moolimassan kasvu. Heikkoutena voidaan pitää liuoksessa olevia lisäaineita, sillä ne voivat aiheuttaa haitallisia ominaisuuksia seokselle. [10 s. 45–46]

Kopolymeerit koostuvat kahdesta tai useammasta erilaisesta monomeerista, jotka ovat muodostaneet polymeeriketjun. Kopolymeerien valmistuksessa käytetään usein emulsiopolymerisaatiota. Yhdistämällä erilaisia monomeerejä saadaan aikaan uusia materiaaliominaisuuksia, jotka eivät ole ominaisia yhdenlaisesta monomeerista muodostuneelle polymeerille. Tällöin saadaan esimerkiksi kovalle polymeerille pehmeän polymeerin ominaisuuksia ja päinvastoin. [10 s. 45] Seuraavaksi esitellään emulsiopolymeraatiolla valmistettavia polymeerejä.

2.2.1 Emulsiopolymeerejä

Emulsiopolymeraatiolla voidaan valmistaa muun muassa seuraavia polymeerejä: polyvinyyliasetaatti, polyvinyylikloridi, polyeteeni, polystyreeni, polyakrylonitriili, sekä polyakrylaatit ja polymetakrylaatit. Kopolymeerejä, joita voidaan valmistaa emulsiopolymeraatiolla ovat muun muassa styreenibutadieeni ja akryyliesteri kopolymeerit. [11 s. 24–26]

Styreeniä käytetään kopolymeerien valmistuksessa koska se on helposti yhteensopiva muiden erilaisten monomeerien kanssa. Lisäksi styreenin saatavuus on hyvä. Akryylit kopolymeroituvat helposti ja niillä on monipuoliset ominaisuudet. Tämän ansiosta akryyliin avulla pystytään valmistamaan monia yhdistelmiä, joilla on halutut ominaisuudet. [11, s. 24–26]

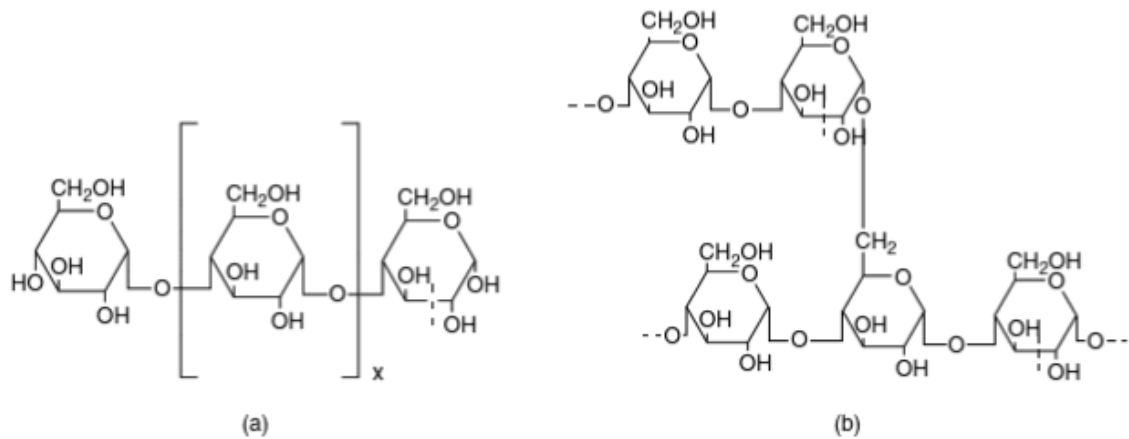
2.2.2 Valmistus

Emulsiopolymeerien valmistus perustuu emulsiossa tapahtuvaan monomeerien ydintymiseen polymeereiksi. Reaktioon tarvitaan halutut monomeerit, dispersioneste eli usein vesi, pinta-aktiivinen aine sekä initiaattori. Initiaattorin tarkoitus on aloittaa monomeerien radikalisoituminen, joka johtaa polymeerien ydintymiseen. Pinta-aktiivinen aine toimii polymeerien ydintymisen vakaajana. Polymeeriketjut kasvavat, kunnes radikaalit monomeerit ovat kaikki liittyneet polymeeriketjuihin. Haihduttamalla vesi pois liuoksesta saadaan aikaan kiinteää polymeerimassaa. [10 s. 46]

2.3 Tärkkelys

Tässä luvussa esitellään toinen luonnonpolymeeri tärkkelys, joka omaa samankaltaisia ominaisuuksia kuin nanosellu, mikä tekee siitä myös nanosellun kilpailijan. Tärkkelys on monissa kasveissa esiintyvä polymeeri. Kuten selluloosa, myös tärkkelys koostuu glukoosimolekyyleistä. Sitä löytyy esimerkiksi viljoista, perunoista ja maissista. Tärkkelyksen ominaisuudet riippuvat kasvista. [12 s. 25]

Tärkkelyksellä esiintyy kahta erilaista kemiallista rakennetta. Nämä rakenteet ovat amyloosi ja amylopektiini. Amyloosi on tärkkelyksen kiteytyvä lineaarinen rakenne ja amylopektiini on kiteytymätön haaroittuva rakenne. Kuvassa 8 on esitetty näiden kemialliset rakennekaavat. [12 s.151–152]



Kuva 9. Glukoosimolekyyleistä muodostuvien Amyloosin (a) ja amylopektiinin (b) kemiallinen rakenne [12 s. 151]

Amyloosi pystyy muodostamaan lujia geelejä ja vahvoja kalvoja. Amylopektiini muodostaa pehmeitä geelejä ja hauraita kalvoja. Eri raaka-aineista valmistettavat tärkkelykset sisältävät eri suhteissa näitä kahta rakennetta. Suuressa osassa tärkkelyksistä on 70–75% amylopektiinipitoisuus ja 25–30% amyloosipitoisuus. Seossuhde vaikuttaa tärkkelyksen ominaisuuksiin. Mitä suurempi amyloosipitoisuus on, sen vahvempia polymeereja ja edelleen kalvoja tärkkelyksestä voidaan muodostaa. [12 s. 151–152]

Tärkkelyksen rakenteen sisältämät hydroksyyliiryhmät antavat kyvyn muodostaa vetysidoksia. Tämä antaa tärkkelysmolekyyleille samankaltaisen käyttäytymisen kuin selluloosamolekyyleillä on.

Tärkkelyksen käyttämisestä muovien ja pinnoitteiden valmistuksessa on tutkittu, koska sen avulla halutaan vähentää uusiutumattomien raaka-aineiden kulutusta ja käyttää enemmän uusiutuvista raaka-aineista saatavia materiaaleja. Amyloosin avulla pystytään antamaan polymeerimatriisille vahvuutta, mutta amylopektiini tuo matriisirakenteeseen

haurautta. Haasteena on siis saada mahdollisimman suuren amyloosipitoisuuden tärkkelystä raaka-aineeksi.

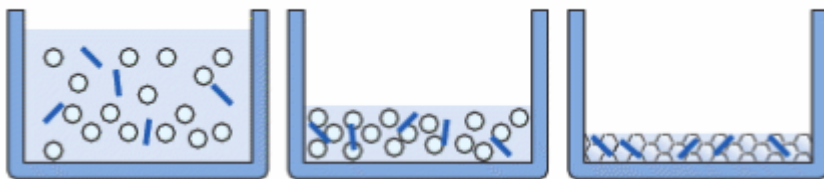
Tärkkelyksen ominaisuudet polymeereissa ovat hyvin samankaltaisia kuin nanoselluloosassa. Tärkkelystä on käytetty jo melko pitkään materiaalien raaka-aineena varsinkin paperiteollisuudessa. Nanosellun käyttö on yleistynyt vasta viime vuosina tutkimustiedon ja käyttökokemusten lisääntyessä. Molempien materiaalien käyttömääriä halutaan kuitenkin lisätä entisestään uusiutuvien raaka-aineiden osuuden lisäämiseksi.

3. POLYMERAATIOPROSESSI JA SAAVUTETUT OMINAISUUDET

Tässä kappaleessa käydään läpi, miten nanosellua voidaan hyödyntää emulsiopolymeraatioprosessissa. Lisäksi käydään läpi ominaisuuksia mitä tutkimuksissa on havaittu nanosellun ja polymeerien seostuksessa muodostuvan.

3.1 Nanosellu emulsiopolymeroitintiprosessissa

Nanosellun eri muotoja voidaan käyttää emulsiopolymeraatiossa. Nanosellu ei liukene veteen, mikä on tässä prosessissa tärkeää. Lisäksi selluloosan sisältämät hydroksyyli-ryhmät muodostavat vahvoja vetysidoksia toistensa sekä eri polymeerien välille. Tällöin muodostuu polymeerin ja nanosellun matriisirakenne. Näistä matriisirakenteista käytetään usein nimitystä komposiitti. Komposiitilla on ominaisuuksia, joita ei puhtaasta polymeeristä valmistetulla materiaalilla ole. Kuvassa 9 on esitetty yksinkertaistettu kuvaus nanosellusta emulsiopolymeraatioprosessissa. Kuvassa siniset viivat kuvaavat nanosellupartikkeleita ja ympyrät polymeerikolloideja dispersionesteessä. Nanosellupartikkelit kiinnittyvät kolloidien polymeereihin kemiallisesti vetysilloilla muodostaen tiiviin matriisirakenteen. Lopuksi dispersioneste haihdutetaan pois astiasta, jolloin kiinteä polymeeri-nanosellumatriisi on valmis.



Kuva 10. Nanosellu emulsiopolymeraatiossa. Siniset partikkelit kuvaavat nanosellua, valkoiset partikkelit kuvaavat polymeerikolloideja. [3 s. 352]

Tutkimuksissa on havaittu, emulsiopolymeraatiota ja haihduttamista hyödyntämällä saadaan aikaan parempia lujittamisominaisuuksia kuin käyttämällä ekstruusiosekoittamista tai kuumapuristamista [13].

Haasteita nanosellukuitujen hyödyntämiseen tuo niiden ominaisuus yhdistyä tiiviiksi kimpuiksi toistensa kanssa. Lisäksi kuitujen pituus saa aikaan kuitujen solmiutumista toisiinsa. Nämä ominaisuudet johtavat kuitujen epätasaiseen jakaumaan matriisirakenteessa. Nanosellun tasalaatuisuudella on myös suuri vaikutus jakautumiseen. Epätasai-

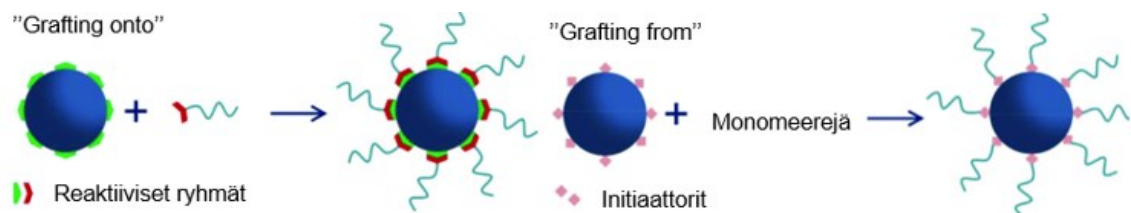
nen jakautuminen ei anna rakenteelle tasalaatuisia ominaisuuksia. Nanosellukuiduista pyritään valmistamaan mahdollisimman lyhyitä, jolloin kimppuuntuminen ja solmiutuminen vähenevät. [4]

Nanosellun hydrofiilinen luonne estää sen käyttämisen kaikkein hydrofobisimpien kes-
tomuovien kanssa. Tällöin nanosellun ja polymeerien välille ei muodostu lujittavia ve-
tysidoksia, koska ne hylkivät toisiaan. Hydrofiilisyys edistää myös nanosellun veden
imemiskykyä, mikä on yksi haaste nanosellun käytölle. Kosteuden imeytyessä kuitu
turpoaa, joka johtaa kuitujen heikompaan kiinnittymiseen polymeerimatriisiin. [4]

3.2 Graftaus

Graftaus on menetelmä, missä nanoselluun yhdistetään haluttuja polymeerejä pintake-
miällisen prosessin avulla. Menetelmässä muokataan nanosellun pintakemiallisia omi-
naisuuksia. Sellupolymeerin kemiallisia sivuryhmiä vaihdetaan toisiksi. Tarkoituksena
on saada aikaan polymeerien ja nanosellupartikkeleiden välille kemiallisia sidoksia.
Graftattu nanosellu-polymeeri muodostaa lämmitettäessä matriisirakenteen, mikä on
erittäin vahva. Tällöin jännityksen jakautuminen on lähes täydellistä, jolloin mekaaniset
ominaisuudet ovat erittäin hyvät. [3 s. 245–256]

Graftauksella on kaksi erilaista käytettyä reaktiotyyppiä. Nämä reaktiot ovat ”grafting
onto” ja ”grafting from”. Reaktioiden erot ovat nopeudessa ja muodostuneen polymeeri-
nin tunnistamisessa. ”Grafting onto” reaktiossa polymeerit ovat tunnistettavissa, mutta
reaktiossa on steerisiä esteitä ja viskositeetti on korkea. Reaktio on niiden takia hidaskä-
ynnä ja graftaustiheys pieni. ”Grafting from” reaktiossa taas reaktio itsessään on nopea ja steeri-
siä esteitä ei esiinny. Lisäksi viskositeetti on matala ja graftaustiheys suuri. Ongelma on
kuitenkin muodostuneen graftatun polymeerin täydellisessä tunnistamisessa. [3 s. 245–
256] Alla esitetyssä kuvassa on esitetty molempien reaktiotyyppien pääpiirteet.



Kuva 11. Graftauksen reaktiotyyppien pääpiirteet. Vasemmalla ”grafting onto” ja oikealla ”grafting from” [muokattu: 14]

”Grafting onto” reaktiossa nanosellua, haluttua polymeeriä ja kytkentäainetta sekoite-
taan. Kytkentäaine saa polymeerit yhdistymään nanoselluun. Reaktiota hidastavat stee-
riset esteet ja reaktion aikana muodostuneet graftatut polymeerisidokset. Reaktiossa
voidaan käyttää happohydrolyysillä valmistettua nanosellua. Nanosellulle tehdään esi-
käsittelyjä liottamalla sitä eri liuottimissa, jolloin pintakemialliset ominaisuudet aktivoi-

tuvat paremmin. Kemiallisten reaktioiden jälkeen polymeeri ja nanosellu ovat graftattu toisiinsa. [3 s. 245–256]

”Grafting from” reaktiossa sekoitetaan nanosellua, haluttua polymeeriä ja initiaattori ainetta. Initiaattori aineen tarkoituksena on aloittaa polymeerin polymeraatio nanosellun pinnalta. Reaktio on nopea ja viskositeetti pieni, mutta polymeraatioissa syntyvien polymeeriketjujen muodostumista on vaikea hallita. Tällöin niiden moolimassan määrittäminen on myös hankalaa. [3 s. 245–256]

3.3 Saavutetut ominaisuudet

Tässä luvussa käsitellään nanosellun käyttämisen tuomia mekaanisia- ja suojausominaisuuksia polymeerimatriiseille.

3.3.1 Mekaaniset ominaisuudet

Nanosellun hyödyntäminen tuo polymeerimatriisille parannettuja mekaanisia ominaisuuksia. Näitä ominaisuuksia ovat lujuus, jäykkyys ja murtumankesto. Ensimmäiset havainnot lujittavista ominaisuuksista tehtiin 1995. Tutkimuksissa käytettiin styreenibutyyliakrylaatti-kopolymeerin ja sellu nanokristallien muodostamaa matriisia. Nanosellun havaittiin nostavan vetolujuutta ja kimmokerrointa. [15]

Sellu nanokristallien ja mikrofibrilloidun nanosellun tuomissa ominaisuuksissa on eroja. Erot johtuvat sellutyypin erilaisista rakenteista. Sellu nanokristallit koostuvat kiteisestä sellurakenteesta ja mikrofibrilloitu sellu koostuu amorfisesta ja kiteisestä rakenteesta.

Emulsiopolymeraatioissa käytettävällä liuottimen haihduttamisella on havaittu saatavan paremmat lujittavat ominaisuudet verrattuna kuumapuristukseen ja ekstruusioon [13]. Tutkimuksessa käytettiin emulsiopolymeraatiolla valmistettua styreenibutyyliakrylaattia, mihin sekoitettiin eri määriä nanosellua. Nanosellun osuus seoksissa oli 0–6 painoprosenttia. Emulsiota haihduttamalla valmistetun komposiitin ominaisuuksien mittauksissa havaittiin kimmokertoimen lähes 150-kertaistuvan nanosellun osuuden ollessa 6 painoprosenttia, verrattuna seostamattomaan polymeeriin. Vetolujuuden havaittiin lähes 30-kertaistuvan samalla nanosellun massaosuudella. Tulokset ovat huomattavasti suuremmat verrattuna kuumapuristetun ja ekstruusiolla valmistettujen komposiittien vastaavalla massaosuudella mitattuihin arvoihin. Kuumapuristetun komposiitin kimmokerroin lähes 26-kertaistui ja vetolujuus lähes 15 -kertaistui. Ekstruusio komposiitin kimmokerroin kasvoi 7,5 -kertaisesti ja vetolujuus kasvoi lähes yhdeksänkertaisesti. Pienemmällä nanosellun massaosuuksilla eroavaisuudet lujittavissa ominaisuuksissa ovat pienemmät. [13]

Polyvinyylialkoholin (PVA) ja nanosellun muodostamalla komposiitilla havaittiin myös huomattavaa mekaanisten ominaisuuksien paranemista [16]. Tutkimuksessa valmistet-

tiin vesi-polyvinyylialkoholi-nanosellu-emulsio, mistä haihdutettiin pois vesi ja saatiin aikaan komposiittikalvo. Nanosellun osuus valmiissa kalvoissa oli 0–10 painoprosenttia. Tutkimuksessa käytettiin mekaanisesti sekä kemiallisesti valmistettua nanosellua. Mekaanisesti valmistetun nanosellun huomattiin tuovan paremmat vahvistavat ominaisuudet komposiitille. Mekaanisesti valmistetun nanosellun osuuden ollessa 10 painoprosenttia kimmokerroin kasvoi 2,5 -kertaiseksi ja vetolujuus kasvoi viisinkertaiseksi. Käytettäessä kemiallisesti valmistettua nanosellua samalla seossuhteella kimmokerroin kasvoi 1,4 -kertaiseksi ja vetolujuus 1,6 -kertaiseksi. [16]

3.3.2 Suojausominaisuudet

Suojausominaisuuksilla tarkoitetaan materiaalin kykyä vastustaa läpäisevien aineiden kuten, höyryjen, nesteiden ja orgaanisten aineiden läpäisyä. Läpäisy sisältää monta vaihetta. Nämä vaiheet ovat adsorptio eli imeytyminen, dissoluutio eli liukeneminen, diffuusio eli leviäminen ja desorptio materiaalista ulostuleminen. Siirtyvä aine imeytyy polymeeriin korkeamman pitoisuuden puolelta. Tämän jälkeen aine leviää polymeerin läpi ja desorptoituu pienemmän pitoisuuden puolelle. Läpäisy tapahtuu usein polymeerin amorfisen osuuden kohdalta ja kiteistä osuutta pidetään läpäisemättömänä. [3, 17]

Vesihöyryn läpäisevyydestä käytetään kahta eri mittaamenetelmää: vesihöyryn läpäisevyysmittaus ja vesihöyryn välityskyvyn mittaus. Vesihöyryn läpäisevyysmittauksessa tutkitaan, kuinka monta tilavuusyksikköä vesihöyryä imeytyy paksuus- ja pinta-alayksikköä kohti mitatussa ajassa hallitussa lämpötilassa, suhteellisessa ilmastokosteudessa ja osapaine-erossa. Useimmiten käytetään vesihöyryn välityskyvyn mittausta. Mittauksessa tutkitaan, kuinka paljon materiaalin läpi pääsee vesihöyryä vuorokauden aikana. Mittauksen aikana käytetään hallittua lämpötilaa, kosteutta, osapaine-eroa. Paine-ero saa vesihöyryn siirtymään kalvon läpi. [3, 17]

Kaasujen läpäisevyyttä tutkitaan käyttämällä läpäisykammioita. Läpäisykammio koostuu kahdesta paineistetusta osiosta, joiden väliin tutkittava polymeerikalvo asetetaan. Läpäisevyyskerroin pystytään laskemaan käyttämällä paine-eroja ja hyödyntämällä näytteen paksuutta. Diffuusiokerroin pystytään laskemaan käyttämällä näytteen paksuutta ja mittauksessa kulunutta aikaa. Näiden kertoimien avulla voidaan määrittää liukenevuuskerroin. Liukenevuuskertoimen avulla voidaan kuvata polymeerikomposiittien kaasujen läpäisykykyä. [3, 17]

Nanosellun hydrofiilisyyden takia myös siitä valmistetut kalvot imevät itseensä kosteutta. Kosteuden imeytyminen aiheuttaa kalvossa turpoamista. Veden imeytymiseen vaikuttavista tekijöistä tärkein on kalvon pinnan rakenne. Huokoinen pinta nostaa kosteuden imeytymistä. [13] Nanosellun tyypillä ei ole suurta merkitystä vedenimeytymisominaisuuksiin [17].

Nanosellun kaasujen suojausominaisuuksia on tutkittu ilmakehässä esiintyville kaasuille. Nämä kaasut ovat hiilidioksidi (CO_2), typpi (N_2) ja happi (O_2). [17] Kyseisiä kaasuja käytetään myös suojakaasuina. Nanosellun kaasujen suojausominaisuudet johtuvat nanosellukuitujen muodostamista verkoista ja kuitujen kiteisyydestä. Näiden ansiosta kaasujen diffuusioreitti on mutkikas ja sokkeloinen. Tämän takia kaasumolekyyleillä kestää kauan päästä nanosellukalvon läpi. [17]

Happisuojaus on tärkeä ominaisuus kalvoille, joita käytetään pakkausteollisuudessa ja etenkin elintarvikepakkausteollisuudessa. Nanosellukalvojen happisuojausominaisuuksia on tutkittu, koska halutaan tietää, voitaisiinko niillä korvata jo käytössä olevia polymeerikalvoja ja pinnoitteita. Nanosellukalvojen on havaittu olevan hyviä happisuojaajia ja niitä on vertailtu käytettäviin happisuojaus polymeerikalvoihin. Tutkimuksessa on havaittu saman paksuisten nanosellukalvojen ja polymeerikalvojen olevan lähes yhtä hyviä happisuojaajia. Verrattavat kalvot olivat polyvinyylideenikloridi (PVDC), orientoitu polyesteri ja etyleenivinyylialkoholi (EVOH). [18]

4. DISPERSIOPINNOITUS

Dispersiopinnoituksella tarkoitetaan pinnoitusmenetelmää, missä polymeerin, veden ja mahdollisten lujitteiden seos lisätään pinnoitettavan materiaalin pinnalle ja veden haihtuessa muodostuu tiivis pinnoite. Menetelmän tarkoitus on muodostaa materiaalin pinnalle suojauskerros valikoituja aineita ja yhdisteitä vastaan. Yleisesti suojauskerros halutaan suojaamaan materiaalia kosteudelta tai estämään kaasuja läpäisemästä materiaalia. Dispersiopinnoitteiden käyttöön on alettu kiinnittää enemmän huomiota, sillä niitä voidaan kierrättää. Vaihtoehtoisia menetelmiä kierrättämiseen ovat pulpperointi ja kompostointi, polttamisen lisäksi. Verrattuna tavanomaisiin ekstruusiopinnoitettuihin materiaaleihin dispersiopinnoitettuja materiaaleja on helpompi kierrättää. [19]

Paperin suojausominaisuuksia on tutkittu dispersiopinnoittamalla paperia mikrofibrilloidulla sellulla [20]. Myös kartongin suojausominaisuuksia on tutkittu dispersiopinnoittamalla kartongin pintaan mikrofibrilloitu sellukalvo [21]. Käsittelemättömän mikrofibrilloidun sellun ei havaittu parantavan suojausominaisuuksia merkittävän paljon, mutta mekaaniset ominaisuudet paranivat [21]. Käsittelemällä nanosellua karboksimeetyloinnilla, suojausominaisuudet paranevat huomattavasti [20].

Stora Enso on patentoinut menetelmän, missä polymeeriä ja mikrofibrilloitua sellua sisältävällä dispersiolla pinnoitetaan paperia tai kartonkia [22]. Menetelmän tarkoituksena on luoda pinnoitettavan materiaalin pinnalle suojauskerros dispersion kuivuessa. Tämän dispersion massasta 0,5–20 prosenttia on nanosellua, muu osuus dispersiosta on vettä sekä polymeeripartikkeleita. Kiinteän materiaalin kokonaismassaosuus dispersiossa voi olla 25–70 prosenttia. Patentissa dispersioon yhteensopiviksi polymeereiksi on määritellyt lähes kaikki yleisesti käytössä olevat polymeerit. Menetelmällä voidaan pinnoittaa myös jo pinnoitettua kartonkia tai paperia. Testeissä havaittiin, että menetelmällä saatiin aikaan paremmat vesihöyryn välityskyvyn arvot sekä paremmat rasva-suojaus ominaisuudet, kuin perinteisellä polymeeri-dispersiopinnoituksella. Rasva-suojaus mittauksessa mitattiin huomattavasti paremmat arvot, kun testikappale oli nuutattu ja taiteltu. Testikappaleen ollessa levymäisenä suuria eroja ei havaittu. [22]

Tärkkelyksen hyödyntämistä dispersiopinnoituksessa on tutkittu Suomessa [23]. Tutkimuksessa tutkittiin pinnoitetun kartongin veden, hapen ja mineraaliöljyjen läpäisevyyttä. Tutkimuksessa kartonkia pinnoitettiin tärkkelyksen ja lateksin muodostamalla dispersiolla. Näytteissä käytettiin erilaisia dispersion seososuuksia. Tutkitut osuudet olivat: 100 % tärkkelys, 85 % tärkkelys / 15 % lateksi, 70 % tärkkelys / 30 % lateksi ja 55 % tärkkelys / 45 % lateksi. Mittauksissa havaittiin eroavaisuuksia läpäisevyyksissä seososuuksien vaikutuksesta. Lateksiosuuden kasvaessa vesihöyrynläpäisevyyssyky

pieneni systemaattisesti. Hapenläpäisevyydessä tulokset eivät muuttuneet systemaattisesti. Parhaan tuloksen tuotti seossuhde 85/15 ja suhteellisen lähellä olivat seossuhteet 100 ja 70/30. Poikkeuksen teki kuitenkin seossuhde 55/45, jossa tapahtui suuri hapenläpäisevyyden nouseminen. Kyseinen läpäisevyys oli lähes kolminkertainen seuraavana olleeseen. Mineraaliöljyenläpäisevyyden havaittiin pienenevän systemaattisesti tärkkelysosuuden kasvaessa. [23]

Tärkkelysdispersiopinnoituksen käyttämistä vuokien valmistukseen on tutkittu Suomessa [24]. Tutkimuksessa kartonkia pinnoitettiin tärkkelystä ja synteettistä polymeeriä sisältävällä pinnoitteella. Näytteissä käytettiin useita tärkkelyksen ja polymeerin seossuhteita. Tarkoituksena oli tutkia pinnoitetun kartongin suojausominaisuuksia sekä kartongin muokattavuutta vuoan valmistukseen. Kartonkien kosteuden läpäisevyyskyvyn havaittiin pienenevän pinnoitteen polymeeriosuuden kasvaessa. Dispersion sisältämällä pigmentillä havaittiin olevan kosteudenläpäisyä edistävä vaikutus. Pinnoitteet, joilla oli suurempi kosteuden siirtokyky, saivat aikaan kartonkien kaareutumista. Kaikilla tutkituilla pinnoitteen seossuhteilla oli rasva-suojausominaisuuksia. Rasva-suojaus oli kuitenkin parempi pinnoitteilla, joissa polymeeriosuus oli suurempi. Vuoan valmistusvaiheessa havaittiin tärkkelysdispersiosta valmistettujen pinnoitteiden alkavan tarttua muottityökaluihin yli 80 °C lämpötilassa. Liiallinen tarttuminen muottityökaluihin tapahtui yli 110 °C lämpötilassa. Tällöin kartonki repesi muokkausvaiheessa. [24]

5. YHTEENVETO

Tarve valmistaa materiaaleja uusiutuvista materiaaleista on kasvamassa. Suomessa puu ja siitä saatava sellu ovat helposti saatavilla olevia uusiutuvia materiaaleja, ja sellusta jatkojalostettua nanosellua on alettu käyttää yhä enemmän muoviseoksissa, jolloin uusiutumattomien materiaalien tarve tuotteissa vähenee.

Nanosellun ominaisuudet ovat monipuoliset ja muokattavat, joten sen käyttökohteet ovat monipuoliset. Nanosellua on tutkittu mm. kalvojen suojausominaisuuksien, mekaanisten ominaisuuksien ja lämpöominaisuuksien osalta. Nanosellun ominaisuuksia on mahdollista muokata monin tavoin, kuten sen graftauksella, mekaanisella kuitujen pituuden säätelyllä ja kiteisyysastetta muokkaamalla. Nämä ovat tärkeitä tutkimuskohteita kehitettäessä mahdollisimman monikäyttöisiä materiaaleja esimerkiksi elintarvikepakkauksiin.

Tässä työssä on esitelty nanosellun monipuolisuutta materiaalina. Sitä voidaan käyttää lisäämään uusia ominaisuuksia tai parantamaan olemassa olevia polymeerien ominaisuuksia erilaisissa käyttökohteissa. Samalla käytetty nanosellu vähentää käytettyjen uusiutumattomien polymeerien tarvetta. Uusiutumattomien polymeerien käyttöä voidaan tuskin kokonaan korvata nanosellulla nykyisillä prosessointitekniikoilla, mutta nanosellun osuutta lisäämällä kokonaistarve uusiutumattomille materiaaleille pienenee olennaisesti.

Myös tärkkelystä on käytetty nanosellun tapaan jo pidempään. Tärkkelyksen ominaisuudet emulsiopolymeraatiossa ovat hyvin samankaltaiset nanosellun kanssa ja näiden molempien käyttöä halutaan tulevaisuudessa lisätä niiden uusiutuvuuden ja hyvän saatavuuden vuoksi. Työssä esitelty dispersiopäällystys on hyvä esimerkki käyttökohteesta tärkkelykselle ja nanosellulle.

Nanosellua käyttämällä voidaan antaa materiaalille paremmat mekaaniset ominaisuudet, estää kaasujen läpäisemistä sekä vaikuttaa materiaalin lämpöominaisuuksiin. Nanosellun hyödyntämistä hankaloittaa kuitenkin nanoselluseosten pieni kuiva-ainepitoisuus eli nanoselluseoksen suuri vesipitoisuus. Veden suuri määrä vaikeuttaa seoksen kuljettamista ja käsittelyä. Nanosellun tuottaminen sellusta vaatii myöskin valtavasti energiaa suhteessa saadun nanosellukuidun määrään.

Tämän työn etuina ovat kattava selvitys nanosellun ominaisuuksista ja valmistuksen perusteista. Etuna on myös Suomessa tehty alkuperäistutkimukset, joissa käsitellään nimenomaan suomalaisen tarpeeseen ja vaatimukseen soveltuvia kalvorakenteita.

Nanosellusta on mahdollista tulla myöskin tärkeä vientituote Suomelle, joten sen ominaisuuksien ja jalostuskohteiden tutkimus on tärkeää kotimaiselle materiaaliteknikan tutkimukselle ja edelleen vientiteollisuudelle.

Tämän työn heikkoutena ovat alkuperäistutkimusten melko suppea määrä. Materiaalitekniisiä ominaisuuksia kuitenkin tutkitaan melko paljon teollisuuden sisällä eikä tarkkoja tutkimustuloksia julkaista vaan tulokset halutaan salata patenttien avulla. Tämä vaikeuttaa ominaisuuksien tarkkojen arvojen selvittämistä, ja yritysten julkisuuteen antamat tulokset on aina arvioitava kriittisesti niistä saatavan taloudellisen hyödyn vuoksi.

Nanosellun käyttöä halutaan tulevaisuudessa lisätä, jotta uusiutumattomien materiaalien käyttö vähenisi. Sen käyttöä kuitenkin rajoittaa runsaasti energiaa kuluttava tuottaminen sekä vaikea varastointi ja kuljetus. Käytön lisääminen onkin siis tulevaisuudessa tasapainoilua uusiutumattomien materiaalien saatavuuden ja nanosellun tuottamisen vaativan suuren energiankulutuksen välillä.

LÄHTEET

- [1] J. Frilander. Takana hullu muovivuosi. Yle uutiset. 2019 saatavilla: <https://yle.fi/uutiset/3-10541942> luettu: 20.1.2021
- [2] K. Rantanen. Nyt alkaa selluvallankumous. Tiede. 2018
- [3] A. Dufresne. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. Berlin, Germany; De Gruyter; 2018.
- [4] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie (International ed.in English)* 2011;50(24):5438.
- [5] M.M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S.K. Bhatia, A.K. Mohanty. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science* 2013;38(10–11):1653–1689.
- [6] M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson. Pulp and paper chemistry and technology. Vol. 2, Pulping chemistry and technology. Berlin: Walter de Gruyter; 2009.
- [7] K. Abdul, A.H. Bhat, Y.A.F. Ireana. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr. Polym.* 2012;87(2):963–979.
- [8] I. Siró, D. Plackett. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 2010;17(3):459–494.
- [9] Selluloosakuidun rakenne https://www.researchgate.net/figure/Hierarchical-structure-of-cellulose-fibers_fig3_309350498
- [10] A. Herk. Chemistry and technology of emulsion polymerisation. 2nd ed. Chichester, West Sussex, U.K: John Wiley & Sons Inc; 2013.
- [11] C.D. Anderson, E.S. Daniels. Emulsion polymerisation and latex applications. Shawbury, U.K: Rapra Technology; 2003.
- [12] J.N. BeMiller, R.L. Whistler. Starch chemistry and technology. 3rd ed. London: Academic; 2009.
- [13] P. Hajji, J.Y. Cavaillé, V. Favier, C. Gauthier, G. Vigier. Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers. *Polymer Composites* 1996;17(4):612–619.
- [14] Graftauksen reaktiotyypit https://www.researchgate.net/figure/Strategies-of-polymer-grafting-a-grafting-to-b-grafting-from-and-c-grafting_fig1_325149006
- [15] V. Favier, G.R. Canova, J.Y. Cavaillé, H. Chanzy, A. Dufresne, C. Gauthier. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polym Adv Technol* 1995;6(5):351–355.

- [16] T. Zimmermann, E. Pöhler, T. Geiger. Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. *Advanced Engineering Materials* 2004;6(9):754–761.
- [17] S. Belbekhouche, J. Bras, G. Siqueira, C. Chappey, L. Lebrun, B. Khelifi, et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydr. Polym.* 2011;83(4):1740–1748.
- [18] K. Syverud, P. Stenius. Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose* 2009;16(1):75–85.
- [19] T. Kimpimäki, A. Savolainen. Barrier dispersion coating of paper and board. In: Brander J, Thorn I, editors. *Surface Application of Paper Chemicals* London: Blackie; 1997. p. 208–228.
- [20] C. Aulin, M. Gällstedt, T. Lindström. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose* 2010;17(3):559–574.
- [21] N. Lavoine, J. Bras, I. Desloges. Mechanical and barrier properties of cardboard and 3D packaging coated with microfibrillated cellulose. *J Appl Polym Sci* 2014;131(8).
- [22] H. Isto, B. Kaj, A. Lars. Coated substrate, a process for production of a coated substrate, a package and a dispersion coating. 2013.
- [23] H.M. Koivula, L. Jalkanen, E. Saukkonen, S. Ovaska, J. Lahti, H. Christophliemk, et al. Machine-coated starch-based dispersion coatings prevent mineral oil migration from paperboard. *Progress in Organic Coatings* 2016;99: 173–181.
- [24] P. Tanninen, H. Lindell, E. Saukkonen, K. Backfolk. Thermal and mechanical durability of starch-based dual polymer coatings in the press forming of paperboard. *Packaging Technology and Science* 2014;27(5):353–363.