

# Erilaisten selluloosamateriaalien nitraaminen ja karakterisointi

Pro gradu tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

31.08.2016

Sonja Vuori

# Tiivistelmä

Selluloosan nitrauksen avulla on valmistettu ruutia jo satoja vuosia. Perinteisen puuvillaselluloosan nitrauksen lisäksi voidaan käyttää vaihtoehtoisia selluloosalähteitä kuten puuselluloosaa sen hyvän saatavuuden vuoksi tai nanoselluloosaa sen puhtauden ja tarkan rakenteen takia. Selluloosalähteiden nitrautuvuuteen vaikuttavat tärkeimmät ominaisuudet ovat selluloosan puhtaus, saatavuus sekä polymeeriketjun pituus. Nitrautuminen on tasapainoreaktio, joka tapahtuu matalissa lämpötiloissa. Nitrausprosesseja operoidaan joko jatkuvana syklinä tai erissä. Sekä lähtöaineena toimiva selluloosa että reaktion lopputuotteena oleva nitroselluloosa ovat heterogeenisiä polymeerejä, mikä aiheuttaa sen että prosessin täydellinen kontrollointi on mahdotonta. Lisäksi nitroselluloosan karakterisointi on haastavaa. Tämän vuoksi käytössä on useita eri menetelmiä joita pyritään tarkentamaan koko ajan. Tärkeimpiä nitroselluloosasta määritettäviä ominaisuuksia ovat sen typpipitoisuus, mistä riippuu nitroselluloosan räjähdeterkkyys ja typpipitoisuutta tukeva liukoisuus.

# Esipuhe

Pro gradu -tutkielma tehtiin Nammo Vihtavuori Oy:n ja Jyväskylän yliopiston välisenä yhteistyönä. Työhön ei kuulu julkaistavaa kokeellista erikoistyöosaa, vaan se on yleinen katsaus nykytietämykseen eri selluloosalaatujen ominaisuuksista, nitrausprosessista sekä saadun nitroselluloosan ominaisuuksien karakterisoinnista. Tutkimusta on tarkoitettu hyödyntämään samasta aiheesta jatkossa tehtävässä kokeellisessa tutkimuksessa. Tutkielman aineiston haussa käytettiin Jyväskylän yliopiston ScienceDirect -tietokantaa sekä Google Scholar -hakukonetta. Lisäksi käytettiin sekä Nammo Vihtavuoren että Jyväskylän yliopiston kirjastoista löytyvää kirjallisuutta ja Nammo Vihtavuoren henkilökunnalta saatua tietoa nitroselluloosa konferenssista.

Haluan kiittää Nammo Vihtavuoren ohjaajaani Lauri Valtolaa mielenkiintoisesta hyvin suunnitellusta ja rajatusta projektista. Kiitos myös Jyväskylän yliopiston ohjaajilleni Hannu Pakkaselle ja Jarmo Louhelaiselle, jotka jaksoivat vastata monenlaisiin kyselyihin ja kannustivat kirjoitusprosessin alussa sekä matkan varrella. Lisäksi haluan kiittää Nammo Vihtavuori Oy:tä projektin rahoituksesta ja koko henkilökuntaa työyhteisöön mukaan ottamisesta. Erityiskiitos kuuluu Nammo Vihtavuoren sellutehtaan laboranteille Satu Honkoaholle sekä Kirsi Kansanojalle, jotka jaksoivat kertoa käytännön nitraustuotteiden analyyseistä ja vastasivat moniin kysymyksiini omien työkiireidensä ohella. Lisäksi laborantit Sinikka Kakkonen sekä Arja Kallioinen mahdollistivat kulkuni Vihtavuoren ja Jyväskylän välillä. Nitroselluloosatehtaan tuotantopäällikkö Ville Lassila auttoi tiedon hankinnassa, mistä kiitos myös hänelle.

Läheisteneni tuki oli erityisen tärkeää oman jaksamiseni kannalta. Kiitos vertaistuesta kaikille samaan aikaan kirjoittaneille niin hyvinä kuin huonoinakin 'gradu päivinä.' Kiitos myös perheenjäsenilleni, jotka jaksoivat kuunnella ja osallistua työstrategioiden ja sisällön pohtimiseen.

# Sisältö

<b>Tiivistelmä</b>	<b>i</b>
<b>Esipuhe</b>	<b>ii</b>
<b>Sisällysluettelo</b>	<b>iii</b>
<b>Lyhenteet</b>	<b>v</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2 Selluloosalajeja</b>	<b>2</b>
2.1 Yleistä . . . . .	2
2.2 Rakenne . . . . .	2
2.3 Selluloosatyytit . . . . .	5
2.3.1 Puuvillaselluloosa . . . . .	5
2.3.2 Puuselluloosa . . . . .	9
2.3.3 Muita selluloosatyyttejä . . . . .	12
2.3.4 Nanoselluloosa . . . . .	13
<b>3 Nitroselluloosa ja nitrausprosessi</b>	<b>19</b>
3.1 Nitroselluloosa ominaisuudet . . . . .	19
3.2 Nitrausreaktio . . . . .	21
3.3 Nitrausprosessi . . . . .	24
<b>4 Ominaisuuksien karakterisointi</b>	<b>27</b>
4.1 Tyypipitoisuus . . . . .	28
4.2 Liukoisuus . . . . .	29
4.3 Polymeerin rakenne ja kuidun laatu . . . . .	30
4.3.1 Polymeeriketjun pituus . . . . .	30
4.3.2 Viskositeetti . . . . .	30
4.3.3 Kuidun laatu . . . . .	31
4.3.4 Puhtaus . . . . .	32

4.4	Hajoaminen ja lämpöominaisuudet . . . . .	33
4.4.1	Stabiliteetti . . . . .	34
4.4.2	Kaasukromatografia . . . . .	35
4.4.3	Termodynaamiset menetelmät . . . . .	36
4.4.4	Vesi- tai alkoholipitoisuus . . . . .	37
4.5	Kuvantaminen . . . . .	38
4.5.1	Spektroskopia . . . . .	38
4.5.2	Pyyhkäisyelektronimikroskopia . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>41</b>
	<b>Kirjallisuuslähteet</b>	<b>42</b>

# Lyhenteet

DMA = Dynamic Mechanical Analysis, dynaamismekaaninen analyysi

DP = Degree of Polymerisation, polymerisaatioaste

DS = Degree of Substitution, substituutioaste

DSC = Differential Scanning Calorimetry, differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria

DTA = Differential Thermal Analysis, differentiaalinen terminen analyysi

FTIR- = Fourier Transform infrared-, Fourier muunnos -infrapuna-

IR- = infrared-, infrapuna-

MDSC = Modulated Differential Scanning Calorimetry, moduloitu differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria

NIR- = Near infrared-, lähialueen infrapuna-

SEC = Size Exclusion Chromatography, kokoeksluusiokromatografia

SEM = Scanning Electron Microscopy, pyyhkäisyelektronimikroskopia

TGA = Thermogravimetric Analysis, termogravinen analyysi

TG-DTA = Thermogravimetric Differential Thermal Analysis, termogravinen differentiaalinen termien analyysi

# 1 Johdanto

Nitroselluloosaa on hyödynnetty ruudin teollisessa valmistuksessa jo 1800-luvun loppupuolelta asti ja se on laajassa käytössä edelleen. Vuosien varrella valmistusprosessia on kuitenkin pyritty kehittämään ja tehostamaan. Reaktion lähtöaineina käytettävien happojen koostumusta on tutkittu ja nitrausolosuhteet on pyritty saamaan sellaisiksi että tasapainoreaktion asema asettuisi mahdollisimman vahvasti tuotteiden puolelle. Lisäksi saatavan nitroselluloosan säilytykseen on löydetty aineita, jotka hidastavat sen hajoamista takaisin lähtöaineiksi.

Koska selluloosan nitraaminen on yhä yleinen tapa valmistaa ruutia, on hyödyllistä edelleen tutkia prosessissa olevia kehitysmahdollisuuksia. Nitroselluloosan tuotannossa on sen lähtöaineenä käytettävällä selluloosalla yhä tärkeä rooli. Tämän työn tarkoitus on kartoittaa eri selluloosatyypin mahdollista hyödyntämistä nitroselluloosan tuotannossa. Mahdolliset käytettävät selluloosatyypit eroavat toisistaan ominaisuuksiltaan ja koostumuksiltaan. Puuvillaselluloosa on yleisimmin nitroselluloosan valmistuksessa käytettävä selluloosalaji, koska se on pitkäketjuista ja sitä on helppo tuottaa. Kuitenkin puuselluloosan mahdollinen käyttö olisi kiinnostavaa muun muassa kotimaisuutensa vuoksi. Toinen nitrautumisen kannalta hyödylliseltä vaikuttava raaka-aine on nanoselluloosa, jolle löytyy tutkimuksen myötä yhä uusia hyödyllisiä ominaisuuksia ja käyttökohteita. Maailmalla valmistetaan myös monia muita selluloosatyyppejä, jotka ovat hyödynnettäviä nitrautumisessa. Niiden valmistus ei kuitenkaan ole yhtä laajaa eikä niillä ole suoraan havaittavaa etua nitrautumisen tapahtumiseen.

Käytettävien selluloosalajien lisäksi nitroselluloosan ominaisuuksiin vaikuttavat itse nitrautumisen reaktiomekanismi ja käytössä oleva nitrautumisprosessi. Työn toisessa osiossa keskitytäänkin nitrautumisreaktioon ja kerrotaan käytössä olevista eri tuotantoprosesseista. Jotta pystytään arvioimaan nitrautumisen onnistumista, on nitroselluloosan ominaisuudet kyettävä määrittämään. Koska kyseessä on heterogeeninen polymeeri, sen karakterisointi on haastavaa. Kuitenkin luotettava karakterisointi on ensiarvoisen tärkeää, koska kyseessä on räjähteeksi luokiteltava aine. Tämän työn viimeinen osio käsittelee nykyään käytössä olevia menetelmiä nitroselluloosan ominaisuuksien analysointiin.

## 2 Selluloosalajeja

### 2.1 Yleistä

Selluloosa on luonnon yleisin polymeeri. Sitä löytyy kaikkien kasvien soluseinämistä eli se on uusiutuva luonnonvara. Käytetyimpiä selluloosan lähteitä ovat puu ja puuvilla. Lisäksi selluloosaa voidaan eristää muista kasveista, eläimistä tai bakteerit voivat kasvattaa sitä. Suurin osa tuotetusta selluloosasta jalostetaan puu-, tekstiili- ja paperiteollisuudessa. Muuten selluloosaa voidaan käyttää rakentamisessa eristeenä sekä esimerkiksi sellofaanin tai vanhojen valokuvafilmien valmistuksessa. Suurimpia selluloosan tuottajamaita ovat Pohjoismaat sekä Kanada, USA ja Venäjä.

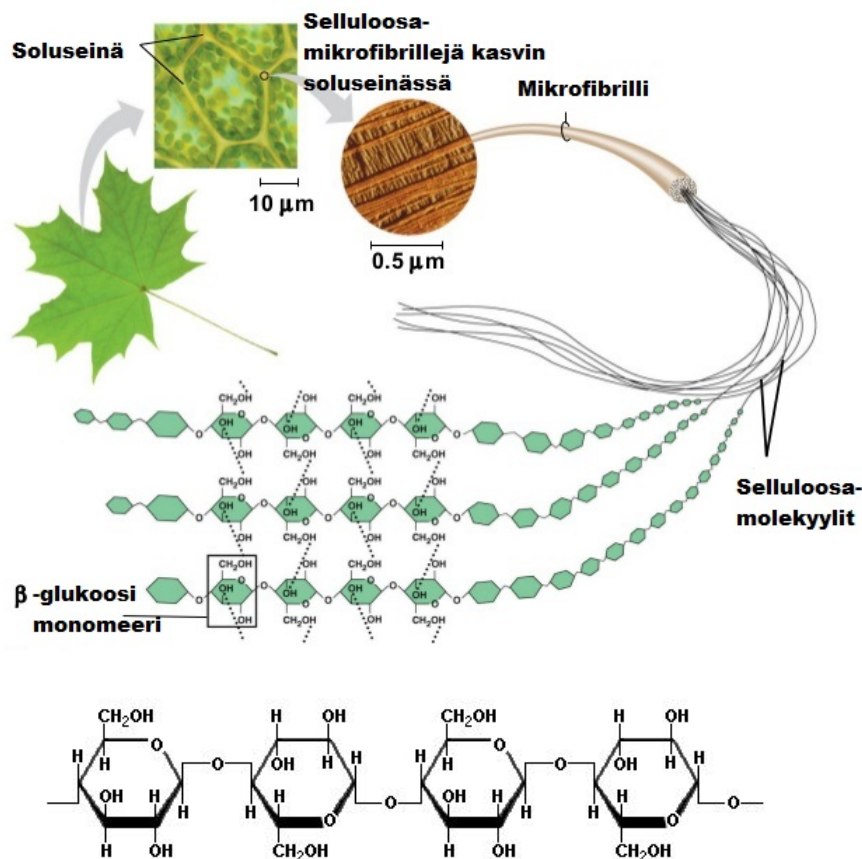
### 2.2 Rakenne

Selluloosa on orgaaninen polymeeri, joka muodostuu toisiinsa liittyneistä glukoosimolekyyleistä.<sup>1,2</sup> Kuvassa 1 on esitetty selluloosan rakenne eri tasoilla tarkasteltuna ja selluloosamolekyylin kemiallinen rakenne. Kuten kuvasta 1 on havaittavissa, glukoosimolekyyliden väliset sidokset ovat aina sokerin neljännen ja ensimmäisen hiilen välillä, jolloin muodostuva polymeeri on lineaarinen. Glukoosiketjujen pituus eli selluloosan polymerisaatioaste (DP) riippuu pitkälti selluloosan lähteestä. Puuvillasta eristettävät kuidut ovat pitkiä siinä missä havupuusta saatava selluloosa on hieman lyhyempää.

Molekyylirakenteen pitkät sokeriketjut sisältävät poolisia OH-ryhmiä, jolloin glukoosiketjujen välille muodostuu vetysidoksia.<sup>3</sup> Tämän lisäksi pitkät molekyyliketjut vetävät toisiaan puoleensa Van der Waalsin heikkojen vuorovaikutusten ansiosta. Vetysidosten ja heikkojen vuorovaikutuksien takia yksittäiset selluloosamolekyylit ryppäytyvät keskenään. Useiden selluloosamolekyyliden muodostamia kasaumia kutsutaan mikrofibrilleiksi.

Kasveista eristettävä selluloosa ei ole koostumukseltaan homogeenista.<sup>1,6,7</sup> Selluloosa-aines koostuu glukoosiketjuista, joissa on sekä epäsäännöllisesti ryppäytyneitä amorfisia alueita, että tarkkaan järjestäytyneitä kiteisiä osia. Amorfisilla alueilla ei ole yhtenäistä avaruudellista rakennetta, vaan molekyyliden suuntautuminen toistensa suhteen vaihtelee. Tämä aiheuttaa sen, että selluloosa-

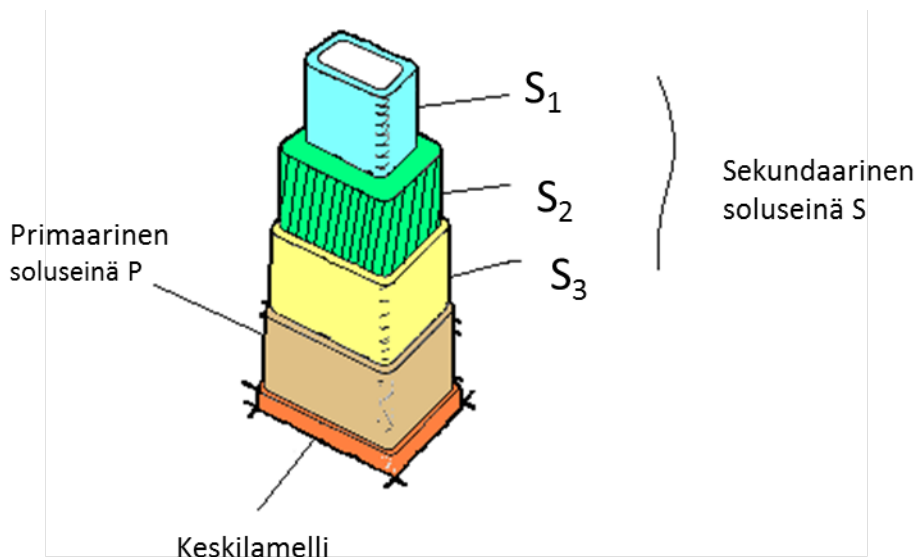




Kuva 1: Yllä selluloosan rakenne tasoittain.<sup>4</sup> Alla glukoosimolekyyliketjun kemiallinen rakenne.<sup>5</sup>

san ominaisuuksia kuvaavat parhaiten jakaumat yksittäisten lukuarvojen sijaan. Esimerkiksi polymeeriketjun pituus selluloosanäytteessä vaihtelee mitattavasta ketjusta riippuen. Koska tarkka avaruusrakenne puuttuu, amorfisissa osissa glukoosiketjujen välille ei voi muodostua samalla tavoin vetysidoksia kuin kiteisiin osiin. Kiteisten ja amorfisten osien suhde määrittää selluloosan ominaisuuksia ja siten myös sen käyttökohteita. Hyvin järjestäytyneen selluloosan ominaisuudet on helpompi määrittää ja sen käyttäytyminen on ennakoitavampaa. Toisaalta selluloosan amorfiset alueet antavat polymeerille joustavan rakenteen. Kokonaisuudessaan amorfisten alueiden tutkimusta on tehty melko vähän siihen nähden, miten paljon se vaikuttaa selluloosan ominaisuuksiin.

Selluloosa sijaitsee kasvien soluseinissä.<sup>1</sup> Kuvassa 2 näkyy puun soluseinän rakenne. Soluseinä koostuu ulkoseinästä  $P_1$  sekä sisäsoluseinästä  $S$ . Sisäseinä voidaan vielä jakaa kolmeen erilliseen osaan  $S_1$ ,  $S_2$  ja  $S_3$  puun kuitujen järjestäytymisen mukaan.  $S_1$ -soluseinässä kuidut kiertyvät  $45^\circ$  kulmasta  $70^\circ$  kulmaan.  $S_3$ -seinässä kiertyminen tapahtuu puolestaan  $30^\circ$  ja  $90^\circ$  asteen välillä. Keskimmaisessä kaikkein paksuimmassa sisäseinän osassa  $S_2$  kuidut eivät kierry, vaan ovat pakkautuneet tiiviisti ja siinä on suurin osa kasveista saatavasta selluloosasta.



Kuva 2: Puun solun seinämän rakenne.<sup>8</sup>

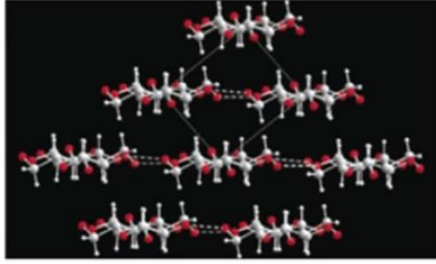
Selluloosan kiteiset osat on mahdollista luokitella sen mukaan, miten glukoosiketjut suuntautuvat toistensa suhteen.<sup>6,7</sup> Vaihtoehtoja on neljä, ja ne eroavat toisistaan alkeiskoppiensa rakenteen perusteella. Eri rakenteet on nimetty roomalaisin numeroin eli puhutaan selluloosatyypeistä I-IV.

Luonnosta eristettävä selluloosa on käytännössä I-konformaatioissa.<sup>6,7</sup> Siinä glukoosipolymeeriketjut ovat kaikki asettuneet samansuuntaisesti. II-konformaatioissa puolestaan polymeeriketjut ovat asettuneet vuorotellen molempiin suuntiin ja se on energettisesti edullisempi kuin I-tyyppin selluloosa. I-selluloosaa onkin mahdollista muuntaa II-tyyppiksi esimerkiksi sulattamalla se tai käsittelemällä sitä natriumhydroksidilla, jolloin uudelleen kiteytyessään molekyylit järjestäytyvät matalaenergiseen rakenteeseen. II-tyyppin selluloosalla on järjestäytymisestään johtuen enemmän pinta-alaa ja se on rakenteeltaan hieman pehmeämpää kuin I-selluloosa.

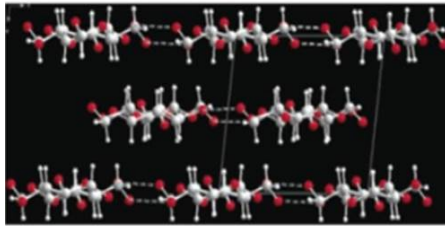
Luonnosta erotetulle selluloosan I-tyypille on määritelty kaksi eri konformaatiota;  $I_{\alpha}$ - ja  $I_{\beta}$ -konformaatiot. Ne erotetaan toisistaan glukoosipolymeeriketjun sitoutumiskulmien avulla. Kuvasta 3 on havaittavissa, että  $I_{\alpha}$ -konformaatioissa ketjut sitoutuvat toisiinsa nähden lomittain muodostaen kaksi ketjutasoa eli ketjut 1 ja 3 ovat avaruudellisesti samalla korkeudella. Myös  $I_{\beta}$ -konformaatioissa ketjut ovat lomittain mutta rakenne on kokonaan vino.  $I_{\beta}$ -konformaatio on yleisempi, koska se on energettisesti molekyylille edullisempi ja siten myös stabiilimpi. Useimmat selluloosavalmistajat ilmoittavat, kuinka suuri osa heidän tuottamastaan selluloosasta on  $I_{\alpha}$ -konformaatioissa.

Selluloosan III- ja IV-rakenteet ovat huomattavasti I- ja II-muotoja harvinaisemmat.<sup>9,10</sup> Niitä ei ole havaittu luonnossa, vaan niiden saamiseksi on käsiteltävä I- tai II-tyyppin selluloosaa. III-selluloosa saadaan käsittelemällä kumpaa tahansa selluloosatyyppiä ammoniakilla. III-selluloosan alkeisko-

$I\alpha$ -selluloosa



$I\beta$ -selluloosa



*Kuva 3:* Glukoosipolymeerien avaruudellinen sijoittuminen selluloosan  $I\alpha$ - ja  $I\beta$  -konformaatioissa.<sup>6</sup>

pin rakenne on saatu selvitettyä ja se ei ole yhtä tiiviisti pakkautunut kuin I ja II-tyypeillä. Viimeiseen IV-typin selluloosaa on havaittu kun III-selluloosaa on kuumennettu glyserolissa, mutta sen tarkkaa rakennetta ei ole vielä määritetty.

## 2.3 Selluloosatyytit

### 2.3.1 Puuvillaselluloosa

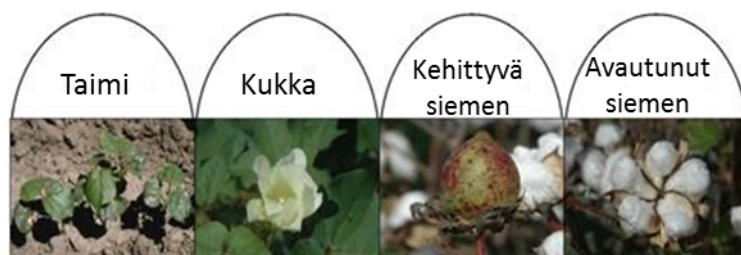
Puuvilla on maailman suurin selluloosan lähde ja sitä on viljelty 1800-luvulta lähtien.<sup>11</sup> Historiallisesti merkittäviä puuvillan tuottajamaita ovat USA, Kiina ja Intia. Lisäksi nykyään Pakistan tuottaa paljon puuvillaa. Puuvilla on hyvä selluloosan lähde, koska suurin osa kerättävästä selluloosasta sijaitsee kasvin siementen pinnalla, mistä se on helposti kerättävissä. Lisäksi puuvilla kypsyy nopeasti lämpimillä alueilla, jolloin sillä on useita satokausia vuodessa. Tämä tekee puuvillan tuotannosta tehokasta.

## Koostumus

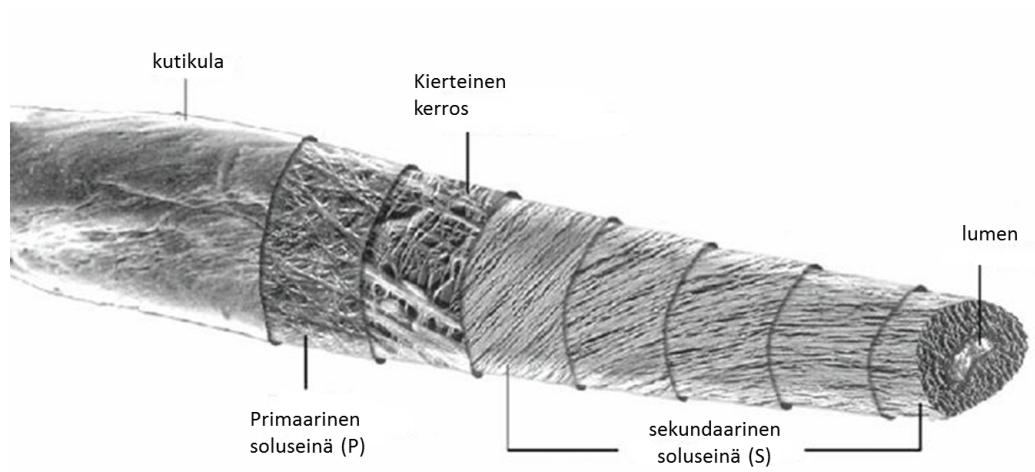
Puuvilla kasvaa lajikkeesta riippuen 3-160 cm mittaiseksi.<sup>2,11,12</sup> Se kuuluu malvakasvien heimoon, ja vaatii lämpimän vyöhykkeen ilmaston menestyäkseen. Puuvilla muodostuu maavarresta, varresta lehdistä ja kukinnosta. Kukinto tuottaa hedelmän, jonka sisällä ovat varsinaisia selluloosakuituja sisältävät siemenet. Puuvillan juuret, varsi, lehdet ja kukinto voivat kehittyä samanaikaisesti, minkä vuoksi kasvi kehittyy nopeasti. Puuvillaan muodostuvien kukintojen ja siten myös talteen saatavan selluloosakuidun määrä riippuu kasvuolosuhteista. Niukkaravinteisilla alueilla kasvi levittäytyy maavartensa avulla laajemmalle alueelle ja kasvattaa kukintojen sijaan enemmän lehtiä, kun taas ravinteikkaassa maaperässä kukintoja muodostuu runsaasti. Puuvillan hedelmät muodostuvat lajikkeesta ja kasvuolosuhteista riippuen 40-70 vuorokauden sisällä kukinnon aukeamisesta. Hedelmät jakautuvat kolmesta viiteen kotaan, jotka halkeavat hedelmän kasvettua ja kuivuttua. Tällöin selluloosan sisältävät siemenet tulevat näkyviin. Jokaisessa hedelmässä on 5-11 siementä. Puuvillakasvin elinkaaren eri vaiheissa on esitetty kuvassa 4.

Selluloosan lähteenä toimiva puuvillan siemen koostuu kasvin pinnalla olevista pitkistä haituvista eli siemenkuiduista, siemenkodan vieressä olevasta tiiviistä haituvakerroksesta eli niin kutsutusta 'lintteristä' sekä itse siemenalkiosta.<sup>2,11</sup> Siemenet ovat halkaisijaltaan 10-16 mm pitkiä ja 100 siementä painaa on noin 5-10 mg. Kaikkein eniten selluloosaa saadaan eristettyä siemenkuiduista. Tämän lisäksi sekä lintteristä että siemenenkodasta saadaan jonkin verran selluloosaa. Se ei kuitenkaan ole yhtä hyvälaatuista.

Siementen eri osat kehittyvät eri aikoihin.<sup>11,14</sup> Putkilomaisten siemenkuitujen kasvu alkaa siementen ulkopinnan epidermisoluista ja tapahtuu samanaikaisesti hedelmän kasvun kanssa. Täyri kasvuisen kuidun rakenne näkyy kuvassa 5. Ensin siemenkuidut kasvavat leveyttä ja vasta sen jälkeen pituutta. Haituvan pituuskasvun ollessa voimakkaimmillaan se koostuu vain ulkoseinästä (P). Ulkoseinä on puuvillalla enimmäkseen pektiiniä mutta rakenteessa esiintyy myös selluloosakuituja. Kun pituus kasvu hidastuu, alkaa muodostua myös selluloosaa sisältävä sisäsoluseinä-



Kuva 4: Puuvillan elinkaaren vaiheet.<sup>13</sup>



Kuva 5: Puuvillakuidun rakenne.<sup>15</sup>

mä (S). Kasvisolujen tapaan sisäseinämä koostuu useasta kerroksesta. Kerrosten sisäpuolella on lumen eli ydinkanava. Puuvillalla on lisäksi ulkoseinämän vieressä kierteinen kerrostuma, jossa kierteisyys vaihtaa ajoittain suuntaa. Haituvia muodostuu siemenen pinnalla koko ajan ja mikäli niillä on aikaa, ne kasvavat täysimittaisiksi. Puuvillan hedelmän avautumisen jälkeen soluista muodostuvista haituvista syntyy vain lyhyttä tiivistä lintteriä. Tämä johtuu siitä, että selluloosaa muodostuu hitaammin aukeamisen jälkeen, jolloin kuiduille ei ole niin paljon rakennusaineita. Lisäksi hedelmän kuivumisen myötä myös haituvat kuivuvat, jolloin lumen laajenee ja selluloosahaituvat kiertyvät kuitujen kierteisyyden vuoksi.

### Puuvillalajit

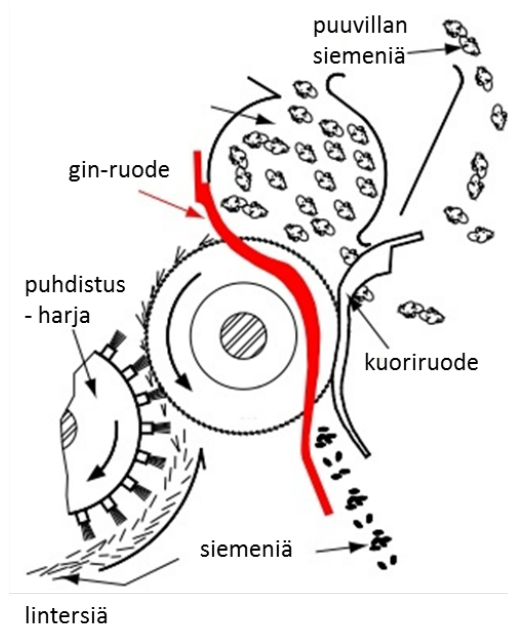
Puuvillan helppo saatavuus perustuu myös muun muassa siihen, että viljeltäviä lajeja on useita.<sup>11</sup> Puuvillasta saatavan selluloosan ominaisuudet ja käyttökohteet vaihtelevat sen mukaan, missä puuvilla kasvatetaan. Pitkään kasvatettuja puuvillalajeja on neljä: Amerikkalainen lajike *Gossypium hirsutum*, Egyptissä ja Etelä-Amerikassa viljeltävä laji *Gossypium barbadense*, Pakistanista ja Intiasta tuleva *Gossypium arboreum* ja eteläiselle pallonpuoliskolla kasvava *Gossypium herbaceum*. Lajit on helppo erottaa toisistaan niiden kukintojen perusteella. Amerikkalainen lajike on maailmalla eniten viljeltyä ja sen kukka on kermanvalkoinen. Egyptin ja Etelä-Amerikan puuvillakasvin kukka on sen sijaan kellertävä ja sisältää vaaleanpunaisia läikkiä. Pakistanissa ja Intiassa kasvavan puuvillakasvin kukinto puolestaan muistuttaa Egyptin puuvillakasvin kukintoa, mutta se on kooltaan pienempi. Kuten kahdella aikaisemmalla lajilla myös eteläisen pallonpuoliskon puuvillalajin kukinto on keltainen, mutta sen keskiosa on väriltään violetti. Egyptissä ja Etelä-Amerikassa kasvatettavasta puuvillalajista saadaan eristettyä noin 50 mm pituisia ohuita siemen-

kuituja, joita voidaan käyttää erittäin hienojen lankojen valmistukseen pitkän polymeerinketjun vuoksi. Lajin siemenissä ei myöskään ole tiukkaan takertunutta lintteriä, vaan kaikki kuidut saadaan erotettua siemenkuoresta melko helposti. Amerikkalaisen puuvillan kuitujen pituus on alle 40 mm ja sen lintterit on erotettava erillisellä käsittelyllä. Kuitua voidaan kuitenkin hyvin käyttää esimerkiksi vaatteiden kankaaseen. Kaikkein lyhintä eli noin 12 mm kuitua tuottavat kaksi viimeistä lajia ja niitä käytetään yleensä karkeajakoisemman halvemman materiaalin valmistukseen.

Muihin selluloosalaatuihin verrattuna kaikki puuvillaselluloosa on kuitenkin pitkäketjuista ja hyvin järjestäytyneitä.<sup>2</sup> Koska suuri osa polymeeristä sisältää tarkan kiteisen rakenteen, kuidun ominaisuudet on helpompi määrittää ja siitä valmistettavista materiaaleista on helppo saada tasalaa-tuisia. Puuvilla erottuu muista selluloosalähteistä myös kuidun kierteisen rakenteen vuoksi. Mitä paremmin kuidut ovat kiertyneet, sitä helpompi niistä on valmistaa esimerkiksi lankoja. Lisäksi kierteisyys tekee kuidusta rakenteeltaan kestävä.

## **Valmistus**

Puuvillaselluloosaa on melko helppo eristää, koska puuvillan siemenkuidut ovat kasvin pinnalla ja sisältävät lähes yksinomaan selluloosaa.<sup>2</sup> Selluloosan tuotannon ohessa saadaan erotettua myös puuvillan siemenet, joista voidaan puristaa öljyä. Puuvillan jalostusprosessi aloitetaan leikkaamalla puuvilla siementen erotuskoneessa eli ginissä (kuva 6) siementen pinnalta noin 20-50 mm olevat haituvat jättäen lyhyemmät vielä siemenen pinnalle. Tämän jälkeen siemenet siirretään öljytehtaille, joissa niille suoritetaan vielä tehtaasta riippuen yksi tai kaksi tarkempaa leikkausta lintterien irrottamiseksi siementen pinnalta. Jos käytetään kahta leikkausta, ensimmäinen leikkaus erottaa siementen pinnalta 2,5-6 mm pitkät haituvat ja toinen 2-3 mm pituiset haituvat. Yhden leikkauksen tapauksessa saadaan haituvia, joiden pituus on välillä 3,5-5 mm. Tämän jälkeen haituvat tarvittaessa tiivistetään ja lopuksi siirretään petkeleille, joissa niistä jauhetaan selluloosamassaa. Haituvien leikkauksen jälkeen prosessissa aletaan käsitellä siemeniä. Niistä erotetaan kuoret, jotka sisältävät vielä 1,5-2 % selluloosaa. Kuoret voidaan vasaroida tai kuiduttaa. Kuiduttamisesta saadaan selluloosaa siinä missä vasaroinnista voidaan saada rehua, lannoitetta, kuiviketta tai muovin valmistuksessa käytettävän furfuraalin ( $C_5H_4O_2$ ) raaka-ainetta. Lopuksi kuoritut siemenet murskataan ja niistä puristetaan öljyä.



Kuva 6: Puuvilla-ginin rakenne.<sup>16</sup>

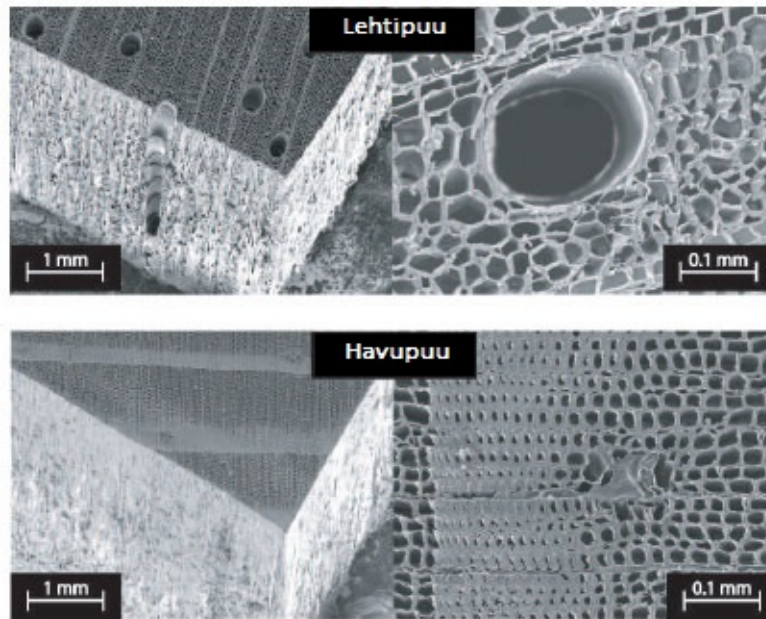
## 2.3.2 Puuselluloosa

### Koostumus

Puut voidaan lajitella havu- ja lehtipuihin, joiden solurakenteet ja siten myös niistä saatava selluloosa eroavat toisistaan.<sup>1</sup> Havupuiden soluista 90-95 % on prosenkyymi- eli suipposoluja. Täysikäisenä ne ovat kuolleita. Tällöin ne toimivat vain veden kuljetuskanavina ja tukevat puunrakennetta. Suiipposolut ovat tiiliskivenmuotoisia ja melko lyhyitä. Toinen tärkeä osa havupuun solukkoa ovat parenkymaalisisista eli tylppysoluista muodostuvat ydinsäikeet. Säikeet ovat puunrunkoon nähden vaakatasossa olevia solujonoja ja vastaavat havupuun ravinnon varastoinnista. Niitä on noin 5 % puun massasta.

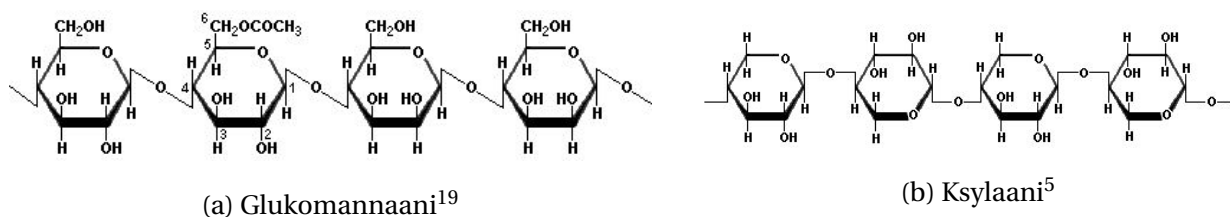
Kuva 7 havainnollistaa, että lehtipuiden solukko on rakenteeltaan monimuotoisempaa kuin havupuiden.<sup>1,17</sup> Lehtipuissa on enemmän parenkymaalisisia eli tylppysoluja ja lisäksi putkilosoluja, jotka ovat täysin onttoja ja suipposolujen tapaan kuolleita täysikasvaisina. Toisin kuin havupuilla, lehtipuilla putkilosolut vastaavatkin vedenkuljetuksesta. Parenkymaalisten solujen sijoittuminen puun rakenteessa eroaa myös havupuista. Lehtipuilla parenkymaaliset solut eivät muodosta yksittäisiä jonoja, vaan solut voivat olla myös rungonsuuntaisia. Lisäksi ydinsäikeissä voi olla myös parenkymaalisten solujen ryppäytymiä solujonojen sijaan. Erilaisesta solukosta johtuen lehtipuista eristettävä selluloosakuitu on lyhyempää ja vähemmän huokoista kuin havupuusta saatava selluloosa.





Kuva 7: Puusolukkoa.<sup>18</sup>

Sekä havu- että lehtipuissa selluloosan osuus kuivapuun massasta on noin 40 % eli huomattavasti alhaisempi kuin puuvillalla.<sup>1</sup> Selluloosan lisäksi puissa on muun muassa hemiselluloosaa ja ligniiniä. Hemiselluloosa on heteropolysakkaridi ja sillä ei ole yhtä tarkkaa koostumusta. Molempien koivu- ja havupuiden hemiselluloosa koostuu kuitenkin glukomannaanista ja ksylaanista (kuva 8). Niiden tyyppi tosin vaihtelee puulajin mukaan. Lehtipuut koostuvat glukomannaanista ja glukuroniksylaanista. Havupuiden hemiselluloosa puolestaan muodostuu haaroittuneemmasta galaktoglukomannaanista ja arabinoglukuroniksylaanista. Toisin kuin selluloosa ja hemiselluloosat ligniini koostuu fenyylipropanolyyksiköistä, joilla ei ole tarkkaa sitoutumisjärjestystä. Tästä huolimatta myös ligniinikoostumuksesta voidaan päätellä puun tyyppi. Havupuut sisältävät 25-30 % sekä hemiselluloosaa että ligniiniä. Lehtipuilla hemiselluloosan osuus rakenteesta on hieman suurempi eli 30-35 % ja vastaavasti ligniinin osuus pienempi eli 20-25 %. Loput 5 % puun massasta on erilaisia orgaanisia yhdisteitä.



Kuva 8: Hemiselluloosan hiilihydraattiketjujen kemialliset rakenteet yksinkertaisimmillaan.



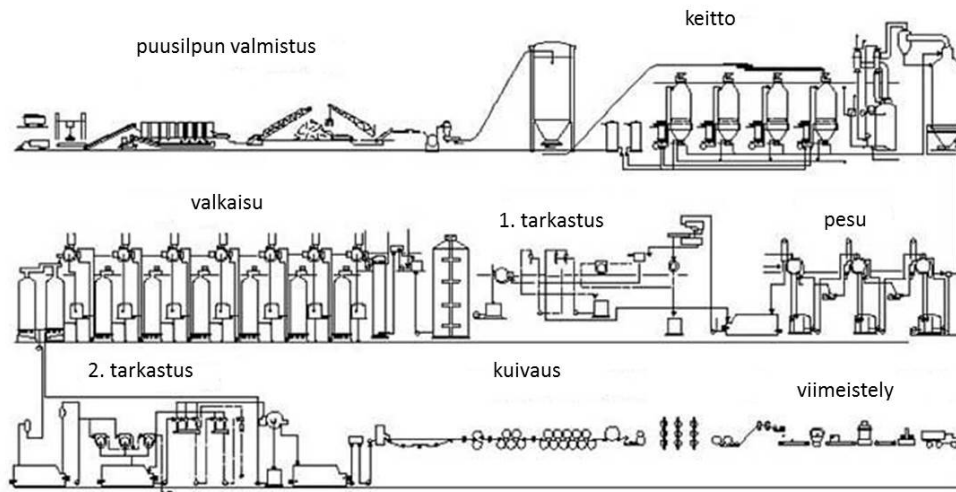
Koska havupuut koostuvat suurimmaksi osaksi pitkistä suipposoluista, on niistä eristettävä selluloosakuitukin pidempää ja kestävämpää kuin lehtipuiden selluloosan.<sup>1,20</sup> Esimerkkinä havu- ja lehtipuiden selluloosan eroista taulukossa 1 on tarkasteltu mänty- ja koivuselluloosan ominaisuuksien eroja. Puuselluloosa on polymeeriketjultaan lyhempää kuin puuvillaselluloosa. Yhden polymeerin pituus on keskimäärin 10 000 yksikköä ja molekyylimassa  $1,6 \cdot 10^6$  g/mol. Puuselluloosan mikrofibrillit ryppäytyvät keskenään hydroksyyliyhmiin vaikutuksesta ja lopullinen selluloosa onkin rakenteeltaan pääosin (60-75 %) kiderakenteista.

Taulukko 1: Mänty ja koivuselluloosan ominaisuuksien eroja<sup>21</sup>

	Mänty	Koivu
Pituus ( <i>mm</i> )	3	1,1-1,2
Halkaisija ( $\mu m$ )	30	18-22
Seinän paksuus ( $\mu m$ )	8	3
Kuituja/mg	2000	8000
Vetolujuus ( $m^2/g$ )	29	34

## Valmistus

Selluloosan osuus puussa on paljon pienempi kuin puuvillassa.<sup>22</sup> Tämän vuoksi myös sen valmistus on puuvillaselluloosan valmistusta työläämpää. Kuvassa 9 on yksikertaistettu kaavio puuselluloosan valmistuksesta. Selluloosan eristämiseen puukuiduista voidaan käyttää esimerkiksi sulfaatti- tai sulfiittimenetelmää. Sulfaattimenetelmän etuja ovat sen hyvä hyötysuhde ja vapautuvien kemikaalien uudelleen käyttö prosessissa. Lähtöaineena käytetään puuhaketta, joka kostutetaan ensin vesihöyryllä kuiturakenteen avaamiseksi. Tämän jälkeen kosteaa haketta keitetään natriumhydroksidin  $NaOH$  ja natriumdisulfidin  $Na_2S$  -seoksella, jota kutsutaan valkolipeäksi. Keiton aikana reaktiolämpötilaa nostetaan, jotta puukuiduista saadaan irrotettua hemiselluloosa ja ligniini. Keittoprosessia tapahtuu joko erissä tai jatkuvana prosessina. Keiton jälkeen massasta erotellaan reagoimattomat osat ja ryppäytyneet käyttökelvottomat kuidut. Eroteltua massaa huuhdellaan vedellä, jotta kuitujen sisään jäänyt keittolipeä poistuisi ja pesty massa sakeutetaan. Oikean koostumuksen saavuttamiseksi eri massaeriä voidaan sekoittaa keskenään. Kaikki ligniini ei keitossa irtoa selluloosasta, minkä takia pesty seos käsitellään vielä valkaisukemikaaleilla, jolloin saadaan lopputuotteena valkaistua puuselluloosaa. Kuten on aiemmin mainittu, sulfaattimenetelmän etu on, että käytetyt kemikaalit voidaan kierrättää takaisin prosessiin.<sup>22</sup> Keittoprosessista jäänyt mustalipeä väkevöidään ja poltetaan, jolloin siitä poltossa vapautuva lämpöenergia saadaan käytettyä



Kuva 9: Yksinkertaistettu kaavio selluloosamassan valmistamisesta.<sup>23</sup>

prosessin myöhempien selluloosaerien keitossa ja lisäksi samalla tuotetaan myös sähköä. Sulfaattiprosessi ei siis tarvitse ulkopuolisia energianlähteitä lämmöntuotantoon.

Sulfiittimenetelmä muistuttaa sulfaattimenetelmää, mutta puun keitossa käytetäänkin rikkihappoketta  $H_2SO_3$ , joka on puskuroitu bisulfiittisuolalla.<sup>24</sup> Kuten sulfaattimenetelmässä, keitto suoritetaan korkeassa paineessa joko erissä tai jatkuvana prosessina. Samoin keitosta saatavasta massasta erotellaan reagoimattomat jäämät ja ryppäytyneet kuidut, minkä jälkeen massa pestään, valkaistaan ja sakeutetaan käyttöä varten.

### 2.3.3 Muita selluloosatyypppejä

Puun ja puuvillan lisäksi selluloosaa voidaan eristää monista muistakin lähteistä. Bambu on maailmanlaajuisesti tärkeä selluloosan lähde.<sup>25</sup> Lisäksi selluloosaa eristetään pienemmissä määrin muun muassa pellavasta, juutista ja hampusta. Eläimistä on mahdollista eristää selluloosaa, jonka käyttömahdollisuuksia on tutkittu sen hyvän leveyspituussuhteen ja korkean Youngin joustavuuskertoimen takia.<sup>26</sup> Melko uusi ja paljon tutkittu selluloosan lähde ovat bakteerit. Bakteerien syntetisoima selluloosa on erittäin ympäristöystävällistä eikä se sisällä epäpuhtautena muita ainesosia.<sup>27</sup> Selluloosaa voidaan eristää myös ravintoaineina käytetyistä raaka-aineista kuten maissista, sokerijuurikkaasta, perunasta tai tomaateista. Selluloosan osuus kasveissa vaihtelee melko rajusti. Siinä missä puuvillasta 90-85 % on selluloosaa, tomaatissa selluloosan osuus vaihtelee 10 % ja 27 %:n välillä riippuen kasvin osasta.<sup>28</sup>

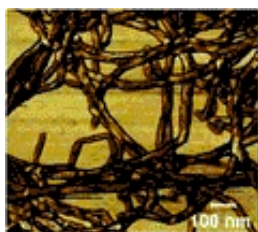
## 2.3.4 Nanoselluloosa

Selluloosaa on tutkittu paljon sen laajan käytön vuoksi. Viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana on havaittu, että selluloosakuidut voidaan erotella toisistaan, jolloin saadaan uusia ominaisuuksia sisältävää hienorakenteista nanoselluloosaa. Uudet selluloosan ominaisuudet mahdollistavat myös sen käytön yhä useammassa sovelluksessa. Koska selluloosa on uusiutuva luonnonvara, jota tuotetaan jo valmiiksi suurina määrinä, uusien käyttökohteiden tutkiminen on kannattavaa.

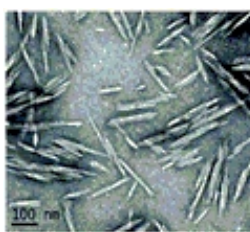
### Lajit

Nanoselluloosaa luokitellaan sen kiderakenteen mukaan kolmeen lajiin; mikrofibrilloituun-, nanokiteiseen- ja bakteeriselluloosaan.<sup>29-31</sup> Lajit erotellaan, sekä rakenteen (kuva 10) että muodostumismekanismien perusteella. Käsittelemättömässä selluloosassa materiaalin glukoosiketjuista muodostuneet kuidut ovat liittyneet toisiinsa ryppäiksi vetysidoksilla. Yksi ryppäs tai toisin sanoen mikrofibrilli on halkaisijaltaan noin 20-60 nm. Mikro fibrillit voidaan erottaa 30-100 glukoosipolymeeria sisältäviin perusyksikköihin eli nanofibrilleihin, joiden paksuus on noin 2-20 nm: a ja pituus noin  $\mu\text{m}$ . Näin käsiteltyä selluloosaa kutsutaan mikrofibrilloiduksi nanoselluloosaksi. Fibrilleissä on sekä amorfisia että kiteisiä alueita, minkä vuoksi mikrofibrilloitu nanoselluloosa on joustavaa. Lisäksi muihin nanoselluloosatyyppisiin verrattuna sen pituus/halkaisija suhde on erittäin korkea.

Mikrofibrilloidusta selluloosasta eroten nanokiteisessä selluloosassa puolestaan polymeeriketjujen amorfiset rakenteet hajotetaan happokäsittelyllä. Näin muodostuu selluloosaa, jonka polymeerirakenteesta yli 90 % on tarkasti järjestäytyntä. Nanokiteinen selluloosa on mikrofibrilloitua nanoselluloosaa huomattavasti lyhyempää. Kiteet ovat pituudeltaan noin 100-500 nm ja halkaisijaltaan 5-20 nm. Korkean järjestäytymisen vuoksi materiaalista tulee tasalaatuista, mutta samalla selluloosalle tyypillinen joustavuus vähentyy.



(a) Nanofibrilloitu selluloosa



(b) nanokiteinen selluloosa



(c) Bakteeriselluloosa

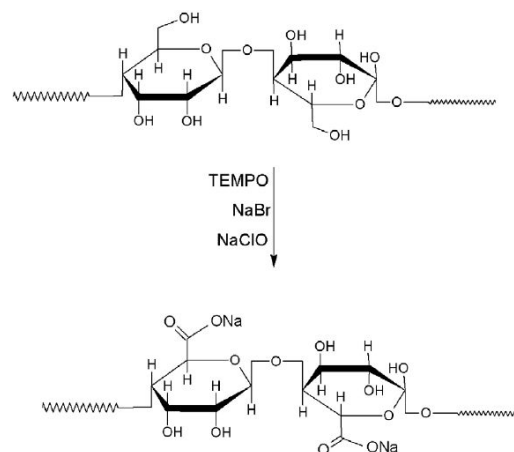
Kuva 10: Nanoselluloosalajit.<sup>32</sup>

Kolmas nanoselluloosalaji, eli bakteeriselluloosa, on nimensä mukaisesti bakteerien valmistamaa. Selluloosaa valmistavia bakteerilajikkeita on useita, mutta ehkä yleisin näistä on *Acetobacter xylinum*. Näin valmistetussa selluloosassa n. 84-89 % polymeeristä saa tarkan kiderakenteen. Bakteeriselluloosa on erittäin kestävä ja sen polymerisaatioaste on korkea. Lisäksi sitä ei tarvitse eristää muista materiaaleista. Bakteerinanoselluloosamolekyylit muodostavat nauhamaisia halkaisijaltaan 20-100 nm:n ryppäitä. Yksittäiset kuidut ovat noin  $\mu\text{m}$ :n pituisia.

## Valmistusmenetelmiä

Bakteeriselluloosaa lukuun ottamatta nanoselluloosan valmistus vaatii tavallisen selluloosan jatkokäsittelyä, jotta päästään nanokokoisiin partikkeleihin.<sup>29</sup> Puhtaasta selluloosakuidusta voidaan valmistaa nanoselluloosaa erilaisilla mekaanisilla, kemiallisilla ja entsyymejä hyödyntävillä käsittelyillä. Kuidut erotellaan toisistaan ensin, jolloin saadaan mikrofibrilloitua nanoselluloosaa. Kun erottelu on tehty, voidaan poistaa kuitujen amorfiset osat nanokiteisen selluloosan saamiseksi. Nanoselluloosan valmistuksessa on kriittistä, että näyte ei sisällä epäpuhtauksia. Siksi ennen varsinaista kuitujen erotteluprosessia selluloosamassoista poistetaan esikäsittelyllä hemiselluloosa, ligniini ja muut orgaaniset aineet. Mikäli nanoselluloosaa valmistetaan hemiselluloosaa ja ligniiniä sisältävästä puumassasta, sen puhdistukseen voidaan käyttää emäskäsittelyä tai valkaisua.

Esikäsittelyn jälkeen voidaan alkaa erotella kuituja toisistaan.<sup>29</sup> Kemiallisissa menetelmissä kuitujen erottelu tapahtuu erilaisten reaktioiden avulla. Reaktiopolkuja, joilla kuidut on saatu erottumaan, on useita. Nanoselluloosan erotteluun käytetyt menetelmät ovat energiatehokkaita, mutta vaativat yleensä lopullisen tuotteen erotteluun mekaanisen jatkokäsittelyn. Eniten käytetty erottelumenetelmä, karboksylointimenetelmä, hyödyntää TEMPO-radikaalia (kuva 11).

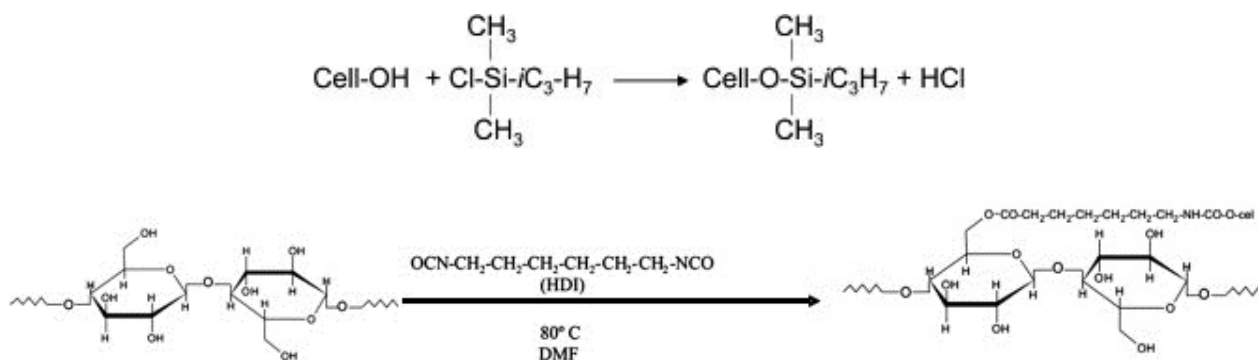


Kuva 11: Selluloosan karboksylointi TEMPO-radikaalilla.<sup>33</sup>

TEMPO eli 2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini-1-oksyylä hapettaa selluloosan hydroksyyliiryhmän, min-  
kä jälkeen molekyyliin voidaan liittää karboksyyliiryhmä, jolloin vetysidosten muodostuminen es-  
tyy. Tämän jälkeen voidaan saada nanofibrilloitua selluloosaa esimerkiksi yksinkertaisesti hienon-  
tamalla reaktioseostalla. Käsittely toimii sekä puu-, puuvilla- että liian karkeajakoiselle bakteerisel-  
luloosalle.<sup>34</sup>

Muita käytettyjä reaktioita ovat selluloosan hydroksyyliiryhmän muuntaminen asetyyli- tai kar-  
boksimeetyyliiryhmäksi, molekyylin silanointi tai päällystys isosyanaatilla (kuva 12). Edellisille vaih-  
toehtoinen kemiallinen erottelumenetelmä hyödyntää suolasulaa eli nestettä, joka sisältää liuen-  
neena orgaanisen kationin ja suuren anionin. Varautunut liuos tunkeutuu selluloosamolekyylien  
väliin ja rikkoo molekyylien väliset sidokset. Liuoksessa olevat vapaat kationit hakeutuvat hydrok-  
syyliiryhmien happimolekyylien läheisyyteen siinä missä suuret anionit pyrkivät viemään ryhmän  
vetyionin, jolloin molekyylistä tulee myös pooliton.

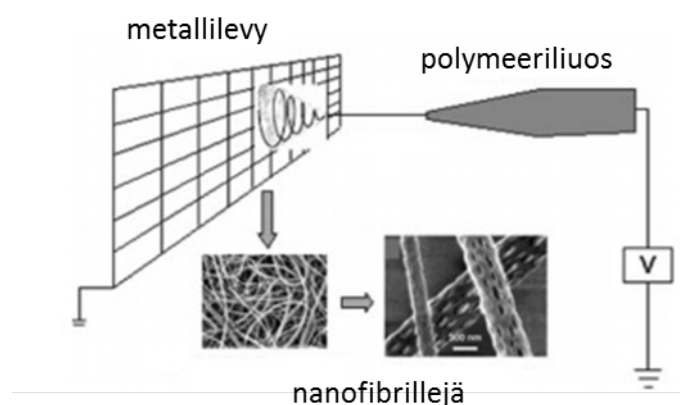
Kemiallisen muokkauksen jälkeen lopullinen kuitujen erottelu suoritetaan mekaanisesti.<sup>29</sup> Esikä-  
sittely ei ole välttämätöntä, mutta ilman sitä kuitujen mekaaninen eristys on kallista ja vaurioit-  
taa selluloosapolymeereja. Kuidut voidaan kuitenkin erottaa kasvista suoraan esimerkiksi ultraää-  
nihajotuksella tai mikrofluidimenetelmällä. Ultraäänihajotuksessa selluloosaan suunnataan kor-  
keataajuista säteilyä, jonka energia erottaa molekyyliketjut toisistaan. Mikrofluidimenetelmässä  
puolestaan kuidut erotellaan toisistaan valmistamalla liuos, joka johdetaan korkealla paineella  
pienen putken läpi. Käytetty paine pakottaa kuidut tunkeutumaan putkeen samalla erottaen ne.  
Putken koolla voidaankin säädellä saatavan kuidun suuruutta.



Kuva 12: Nanoselluloosan valmistuksessa käytettäviä reaktioita. Yllä selluloosan silanointi<sup>35</sup> ja alla  
päällystys isosyanaatilla.<sup>36</sup>

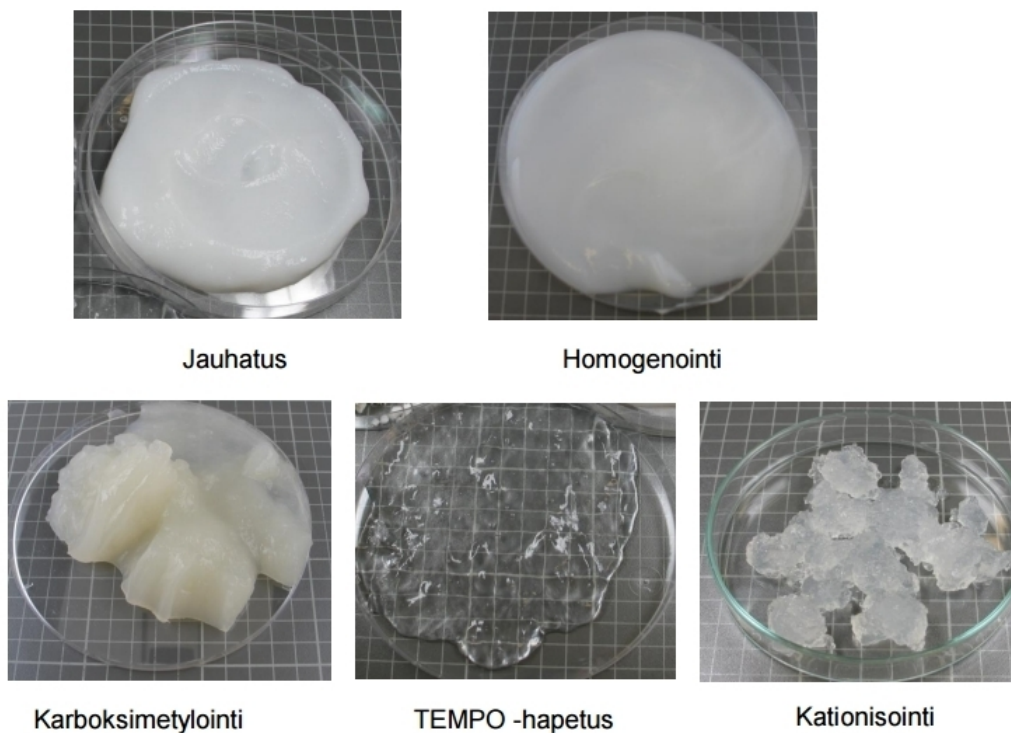
Kemiallisiin erotusmenetelmiin yhdistettynä fibrillit voidaan erottaa toisistaan esimerkiksi johdatamalla ne jauhimen läpi, hajottamalla molekyylien väliset sidokset paineen vaihtelun avulla, eli homogenoimalla ne sekä murskaamalla nestemäisessä typpihapossa jäädytetyt kuidut.<sup>29,37</sup> Kaikkiin edellä mainittuihin mekaanisiin erottelumenetelmiin kuluu kuitenkin paljon energiaa esikäsittelystä huolimatta, mikä nostaa selluloosan valmistuksen hintaa. Edullisin yleisesti käytetty nanoselluloosan valmistusmenetelmä on sähkökehruu. Siinä selluloosaliuos, joka sisältää sähköki-teen laitetaan hyvin hienokärkiseen pipettiin. Pienen matkan päässä pipetistä on varautunut metallilevy. Kun liuoksen sähkökenttää ryhdytään siinä olevan elektrodin avulla kasvattamaan, veto-voima sen ja metallilevyn välillä ylittää nesteen pintajännityksen, jolloin kuitupitoista liuosta siirtyy metallilevylle. Liuotin haihtuu matkalla jolloin jäljelle jää venynyt mikrofibrilli. Käsittely prosessin kulku esitetty kuvassa 13.

Biologinen nanoselluloosan valmistusmenetelmä käyttää entsyymejä selluloosan rakenteen muokkaamiseksi.<sup>29</sup> Ensin pyritään entsyymaattisesti hajottamaan selluloosan ympärillä oleva hemiselluloosa ja ligniini, minkä jälkeen voidaan keskittyä itse selluloosan rakenteen muokkaukseen. Sellulaasi on entsyymi, jota käytetään selluloosan välisten ketjujen hajotukseen ja se hyökkää nanofibrillien eristyksessä selluloosan kiteisiin osiin. Glukonaasientsyymit puolestaan hajottavat selluloosaketjujen amorfisia osia. Ne voidaan jakaa molekyylien välisiä sidoksia katkoviin endoglukanaaseihin ja glukoosimolekyylien välisiä sidoksiin hyökkääviin eksoglukanaaseihin. Sellulaasit ja glukanaasit toimivat yhdessä niin, että selluloosakuidut saadaan erotettua toisistaan polymerisoinnin kärsimättä. Entsyymaattinen selluloosan hajotus on kuitenkin menetelmänä kallis, koska se vaatii esikäsittelynä entsyymien eristyksen. Lisäksi selluloosan hajoamisreaktiot ovat katalysoinnista huolimatta hitaita.



Kuva 13: Nanoselluloosan valmistusprosessi sähkökehruulla.<sup>37</sup>

Kun on saatu mikrofibrilloitua nanoselluloosaa, siitä voidaan valmistaa nanokiteistä selluloosaa happohajotuksen avulla.<sup>29,38</sup> Yleensä käytetään tertiääristä rikkihappoa, joka pääsee kulkeutumaan vain selluloosan avoimempiin amorfisiin osiin, jolloin ne hajoavat mutta tiivis kiderakenne säilyy. Happohajotuksen saanto ja nanokiteiden koko riippuu reaktiolämpötilasta, -ajasta ja käytettävän hapon konsentraatiosta. Happohajotuksen jälkeen kiteet puhdistetaan. Tätä varten kiteet erotellaan happoliuoksesta sentrifugoimalla ne. Tämä jälkeen kiteistä poistetaan niihin tarttuneet happojäämät dialysoimalla ne. Lopuksi kiteistä tehdään vielä suspensio joka kuivataan. Kuvassa 14 havainnollistuvat eri tavoin prosessoitujen nanoselluloosalajien rakenteelliset erot.



Kuva 14: Eri menetelmin valmistettua nanoselluloosaa.<sup>39</sup>

### Ominaisuudet ja käyttökohteet

Kuten mainittu nanoselluloosan ominaisuudet eroavat tavallisesta selluloosasta, mikä tekee sen tutkimuksesta ja käytöstä kannattavaa.<sup>31,40</sup> Tällä hetkellä nanoselluloosaa voidaan käyttää tehokkaasti muun muassa lääketieteellisissä sovelluksissa, filmien valmistuksessa sekä komposiittimateriaaleissa. Jotkin nanoselluloosan ominaisuudet ovat myös sellaisia, joiden voisi olettaa vaikuttavan suotuisasti sen nitrautumiseen.

Nanoselluloosan mekaaniset ominaisuudet ovat huomattavan hyvät verrattuna tavalliseen selluloosaan.<sup>31,39,41</sup> Erityisesti mikrofibrilloitu selluloosa on rakenteeltaan erittäin joustavaa, mikä tekee siitä myös kestäväää. On myös havaittu, että mikrofibrilloidun nanoselluloosan sulamispiste on

korkeampi kuin käsittelemättömän selluloosan. Tämä johtuu siitä, että mikrofibrilloidussa nanoselluloosassa yksittäiset nanofibrillit takertuvat toisiinsa poikkeuksellisen tiukasti, jolloin selluloosassa sisältää vähemmän epäpuhtauksia. Molemmat ominaisuudet voivat olla eduksi selluloosan nitrauksessa. Kun valmistetaan korkeatyyppisestä nitroselluloosasta ruutia, kuidut halutaan helposti muokattavaan muotoon. Joustavuus alkuperäisen kuidun rakenteessa saattaa helpottaa nitrautuneen tuotteen jatkokäsittelyä. Lisäksi puhtaampi lähtöaine mahdollistaa puhtaamman tuotteen. Muihin nanomateriaaleihin verrattuna nanoselluloosa on halpaa, jolloin tuotantokustannukset eivät nouse kohtuuttomiksi. Tällä hetkellä mikrofibrilloitua nanoselluloosaa voidaan käyttää sen kestävyuden vuoksi esimerkiksi muovien rakenteiden vahvistamiseen.

Myös bakteerien syntetisoimasta nanoselluloosasta on valmistettu nitroselluloosaa, jonka substituutioasteiksi saatiin 1,0-2,85 %.<sup>29,42</sup> Kuitenkin bakteerinanoselluloosaa käytetään useimmin lääketieteellisissä sovelluksissa. Tämä perustuu siihen, että se on kaikissa muodoissaan myrkytöntä. Kuidun joustava rakenne tekee siitä erittäin käyttökelpoista tekonivelissä tai muissa implanteissa. Bakteeninanoselluloosa kykenee myös sitomaan eri molekyyliä rakenteeseensa, minkä takia sitä voidaan hyödyntää tukirakenteena ja biosensoreissa proteiinien sitojana.

Nanokiteisessä selluloosassa kuiduista on poistettu amorfiset osat, jolloin kuitupituus on lyhempi ja mekaaniset ominaisuudet nitrauksen kannalta huonompia.<sup>31,43</sup> Lisäksi puhdas kiderakenne on joustamaton. Nanokiteinen selluloosa sopiikin ominaisuuksiensa puolesta paremmin muihin sovelluksiin. Kiteet järjestyvät itsestään ja muodostavat optisen rakenteen, mikä tekee nanokiteisestä selluloosasta soveltuvaa muun muassa erilaisiin optisiin sovelluksiin, esimerkiksi filmien valmistukseen.



## 3 Nitroselluloosa ja nitrausprosessi

Nitroselluloosa luokitellaan sen tyypipitoisuuden perusteella. Korkeatypipistä selluloosaa käytetään ruudin valmistukseen ja yli 12,6 % typpeä sisältävä selluloosa luokitellaankin räjähteeksi. Matalatypipinen selluloosa on puolestaan stabiilimpaa ja sitä käytetään laajasti käyttöhyödykkeiden kuten maalien ja pinnoitusten valmistuksessa.

### 3.1 Nitroselluloosa ominaisuudet

Nitroselluloosan ominaisuudet riippuvat paljon sen tyypipitoisuudesta.<sup>44</sup> On mahdollista valmistaa mono-, di- ja trisubstituotua selluloosaa. Niiden teoreettiset tyypipitoisuudet ovat 6,76 % 11,11 % ja 14,15 %.<sup>45</sup> Selluloosan tavoin myös nitroselluloosa on heterogeeninen polymeeri ja sen ominaisuuksia kuvataan Gaussin jakaumilla. Jakauman maksimi on ihannetilanteessa nitroselluloosalle teoreettisesti määritetty tyypipitoisuus. Täydellisesti korvautunutta nitroselluloosaa ei nitrautumisen reaktiokinetiikan takia kuitenkaan ole mahdollista valmistaa. Polymeerin substituutioaste voidaan määrittää yhtälöllä 3.1:

$$DS = \frac{3,6 \cdot N\%}{31,13 - N\%} \quad (3.1)$$

missä  $DS$  on substituutioaste (degree of substitution) ja  $N\%$  tarkoittaa prosentuaalista tyypipitoisuutta.

Nitroselluloosan liukoisuus on yhteydessä sen tyypipitoisuuteen.<sup>46</sup> Paljon  $NO_2$ -ryhmiä sisältävä substituoitu selluloosa liukenee paremmin orgaanisiin liuottimiin, koska nitroryhvät eivät ole yhtä poolisia kuin hydroksyyliyhdykset.<sup>46</sup> Yli 12,6 % typpeä sisältävä nitroselluloosa liukeneekin hyvin poolittomiin liuottimiin kuten asetoniin. Mikäli selluloosan tyypipitoisuus on välillä 11,5-12,6 %, se liukenee estereihin mutta ei alkoholeihin. Kun tyypipitoisuus laskee alle 11,0 %, mutta ylittää 10,0 %, selluloosaa liukenee alkoholiasetoniliuokseen. Käytännössä nitroselluloosan liuottaminen ei kuitenkaan ole yksinkertaista, koska nitrautuminen ei ole koskaan täysin homogeenista. Tällöin, vaikka käsiteltäisiin korkeatypipitoista selluloosaa, siinä voi olla myös nitrautumattomia molekyylejä, jotka pysyvät liukenemattomina.

Liukoisuuden lisäksi nitroselluloosan typpipitoisuus vaikuttaa sen reaktiokykyyn eli stabiliteettiin.<sup>44,47</sup> Typpipitoisuuden noustessa nitroselluloosan syttymispiste madaltuu ja siitä tulee räjähdeherkkää. Kuivan nitroselluloosan syttyminen tapahtuu helposti ja palaminen edistyy useimmin detonaatioksi. Lisäksi nitroselluloosan lämmitysnopeuden kasvaessa leimahtamisen todennäköisyys kasvaa. Turvallisuussyistä korkeatyyppistä selluloosaa säilytetään vesi- tai etanoliliuoksissa, jotka stabiloivat sen. Nitroselluloosaa varastoitaessa räjähdeherkkyyttä hallitaan nitroselluloosamassan typpipitoisuuden säädöllä. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että nitrausprosessissa valmistetaan matalatyyppisempiä ja korkeatyyppisempiä massoja, joita sekoitetaan oikean pitoisuuden saavuttamiseksi. Lisäksi nitroselluloosa säilytetään aina vedessä tai etanolissa, jolloin leimahtaminen vaikeutuu.

Stabiliteettiin vaikuttaa lisäksi se, että nitroselluloosa hajoaa käsittelemättömänä hitaasti itsensä.<sup>48,49</sup> Tämä tapahtuu riippumatta typpikonsentraatiosta. Hajoamisessa nitroselluloosasta irtoa  $NO_x$ -ryhmiä, joista muodostuu happoa, mikä entistään kiihdyttää hajoamista. Tämän vuoksi nitroselluloosan säilytyksessä on käytettävä myös pientä määrää kemikaalia, joka poistaa nopeasti vapautuneet molekyylit ja hidastaa hajoamista. Muita hajoamista edistäviä tekijöitä ovat valo, hapot emäkset ja orgaaniset amiinit.

Typpipitoisuuden lisäksi toinen nitroselluloosan ominaisuuksiin merkittävästi vaikuttava tekijä on molekyylin keskimääräinen polymerisaatioaste (DP=degree of polymerisation) eli glukoosiketjun pituus.<sup>49</sup> Polymerisaatioasteesta riippuvat monet nitroselluloosan mekaaniset ominaisuudet. Kuidun joustavuus pidentää nitroselluloosasta valmistettavien tuotteiden elinkaarta. Keskimäärin nitraus laskee hieman selluloosan polymerisaatioastetta, joten pitkä kuitu kestää paremmin muokkausta nitrausprosessin aikana. Käytännössä polymerisaatioasteesta on helpoin tehdä havaintoja määrittämällä selluloosan viskositeetti. Tämän jälkeen voidaan laskea suuntaa antava arvo nitroselluloosan polymerisaatioasteelle Staudinger-Mark-Houwink<sup>50</sup> -yhtälön (3.2) avulla:

$$[\eta] = KM^a \quad (3.2)$$

missä  $\eta$  on nesteen sisäinen viskositeetti ja  $M$  haluttu molekyyli massa. Parametrit  $a$  ja  $K$  riippuvat käytetystä liuottimesta. Nitroselluloosalle on edellä kuvattujen ominaisuuksien lisäksi määritetty erilaisia fysikaalisia ominaisuuksia. Typpipitoisuudesta riippuvia nitroselluloosan entalpia-arvoja näkyy taulukossa 2 ja tiheyksiä taulukossa 3.

Taulukko 2: Selluloosan sekä dinitratun ja trinitratun selluloosan entalpia arvot<sup>49</sup>

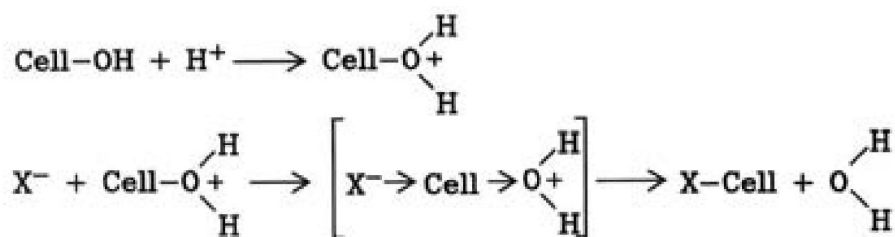
Substituutioaste	Sulamisentalpia $\Delta H_{fus}(kJ/g)$	Muodostumisentalpia $\Delta H_{vap}(kJ/g)$
0 N – %	-5,95	17,43
11,11 N – %	-2,99	-10,91
14,14 N – %	-2,19	-9,13

Taulukko 3: Selluloosan tiheydet

Substituutioaste	Tiheys $\rho$ 20°C:ssa ( $g/cm^3$ )
11,5 N – %	1,54
12,6 N – %	1,65
13,3 N – %	1,71

## 3.2 Nitrausreaktio

Selluloosan nitraus on reversiibeli esteröintireaktio, jossa glukoosimolekyylin hydroksyyliyhdyt korvautuvat nitroryhmillä.<sup>49</sup> Kuten kuvan 15 reaktiomekanismista näkyy, korvautuminen tapahtuu, kun hydroksyyliyhdytän elektronipari irrottaa haposta protonin. Nitrauksen tapauksessa käytettävässä hapossa on aina vähintään osa typpihappoa, jolloin liuokseen jää vapaita nitraatti-ioneja. Nukleofiliset nitraatti-ionit hyökkäävät glukoosimolekyylin positiivisen osittaisvarauksen saaneen hiileen, jolloin vedyn ottanut  $OH_2^+$ -ryhmä lohkeaa ja vapautuu vettä.

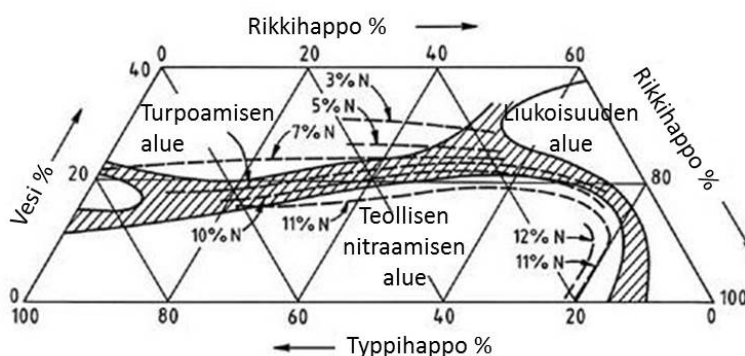


Kuva 15: Selluloosan nitrauksen reaktiomekanismi.<sup>49</sup>

Selluloosan reaktiivisin hydroksyyli-ryhmä on kuudenteen hiileen kiinnittynyt primäärinen alkoholi, jolloin sen substituutio tapahtuu pääasiallisesti ensin.<sup>46</sup> Vasta tämän jälkeen reagoivat toiseen ja kolmanteen hiileen liittyneet hydroksyyli-ryhmät. Tämä tekee typpipitoisuuden hallinnasta nitrausreaktiossa helpompaa. Esteröintireaktion tasapaino saadaan oikealla nitraushappokoostumuksella vahvasti reaktiotuotteiden puolelle, mikä tekee reaktiosta hallittavuuden lisäksi teollisuudessa käyttökelpoisen.

Täydellisesti substituoitua nitroselluloosaa on kuitenkin mahdotonta tuottaa.<sup>46</sup> Tämä johtuu siitä, että esteröintireaktiossa vapautuu vettä, joka liuottaa muodostunutta nitroselluloosaa. Lisäksi käytettäessä pelkkää typpihappoa vesimolekyylit muodostavat sen kanssa hydraattia  $HNO_3 \cdot 2H_2O$ , jolloin happoseos laimenee. Hydraatin muodostuminen aiheuttaa kuidun paisumisen ja gelatoitumisen. Reaktioseokseen muodostuu tällöin siis kovia liukenemattomia nitroselluloosamolekyylejä, ja saatava lopputuote on koostumukseltaan liian heterogeeninen hyödynnettäväksi.

Nitroselluloosaa on kuitenkin mahdollista tuottaa 13,4 %:n typpipitoisuudella teollisessa mittakaavassa.<sup>46</sup> Yleisimmin se tehdään Schöbenin menetelmällä, jolloin nitraataan puhtaan typpi-hapon sijasta rikki- ja typpihapon seoksella. Tällöin tertiäriset suurikokoiset rikkimolekyylit sitovat itseensä esteröintireaktion aikana vapautuvan veden. Ylimääräisten vesimolekyyliden puuttuessa nitroselluloosa ei liukene eikä myöskään gelatoidu. Menetelmää on tutkittu ja saavutettu seokset, jolla saadaan tasaisin mahdollinen nitraustuote. Diagrammi happosuhteiden vaikutuksesta nitroselluloosan koostumuksessa kuvattuna alla (kuva 16).



Kuva 16: Nitrausprosessin happosuhteiden vaikutus nitrautumiseen.<sup>49</sup> Happokoostumuksista on nähtävissä nitroselluloosaa synnyttävä teollisen nitrauksen alue, kuidun turpoamisen alue ja liukoisuuden alue. Turpoamisen alueella liian korkea vesipitoisuus estää nitrautumisen ja liukoisuuden alueella happokoostumus puolestaan aiheuttaa nitroselluloosan hajoamisen.

Esteröinti tapahtuu eri tavoin selluloosan eri osissa.<sup>46</sup> Selluloosan amorfiset osat eivät ole yhtä tiiviisti pakkautuneita kuin sen kiteiset osat, joten sekä pienet typpihappo- että suuremmat rikkihappomolekyylit pääsevät kulkeutumaan hydroksyyliyhmiin läheisyyteen ja substituutio tapahtuu suhteellisen helposti. Kiteiset alueet ovat puolestaan tiiviimmin pakkautuneita. Pienet typpihappomolekyylit pääsevät rakenteen sisään ja hakeutuvat poolisuutensa vuoksi lähelle hydroksyyliyhmiä. Tällöin korvausreaktio pääsee tapahtumaan. Rikkihappo ei kuitenkaan tertiäärisenä molekyylina enää pääse rakenteeseen sisään. Tämän vuoksi kiteisten osien nitrautuminen tapahtuu paremmin laimeassa typpihappoliuoksessa.

Nitrautumisen reaktiokinetiikka on haastava monesta syystä.<sup>46,51</sup> Ensiksi saatava selluloosakuitu on heterogeenistä polymeerikuitua, jonka rakenne ja ominaisuudet vaihtelevat usean tekijän vaikutuksista. Esimerkiksi eri vuoden aikaan samalla prosessilla eristetyt kuidut käyttäytyvät eri tavoin. Toiseksi reaktion aikana nitrautumisen edistymistä seurataan ottamalla reaktioseoksesta näytteitä, jolloin reaktion hallinta on heikompaa, kuin jos seuraaminen tapahtuisi jatkuvan prosessin kautta. Johtuen happoseoksen epähomogeenisuudesta ja pitkien selluloosakuitujen rakenteesta myös liuoksen nitraushappoliuoksen viskositeetilla on vaikutusta reaktion nopeuteen. Mitä pienempi kuidun halkaisija on, sitä juoksevampaa nitraushapposeoksesta tarvitaan. Jähmeä seos ei pääse kulkeutumaan kuidun sisälle, jolloin reaktionopeus ja nitroselluloosan tuotanto hidastuvat. Pieni vesimäärä sen sijaan paisuttaa selluloosakuituja, jolloin reaktio nopeutuu. Suuntaantavia kineettisiä parametreja on kaikesta huolimatta kyetty määrittämään. Tämä vaatii kuitenkin esimerkiksi selluloosan molekyylipainon määrittämisen ennen nitrausta.

Nitrusreaktio on eksoterminen. Yhtä reagoivaa typpihappo moolia vastaan vapautuu 2 000 kilokaloria energiaa. Tämä ei kuitenkaan ole reaktiossa vapautuva energiamäärä, koska typpihapon sitoutuminen selluloosaan poistaa energiaa reaktioseoksesta. Käytännössä vapautuvaa energiamäärää on vaikea arvioida, sillä absorboitua energiamäärää riippuu siitä, sitoutuuko happo selluloosakuidun pinnalle vai sisäosiin. Reaktion saanto on kuitenkin paras matalammissa lämpötiloissa, koska lämpötilan noustessa nitroselluloosa alkaa hydrolysoitua. Korkeammassa lämpötilassa reaktio on kuitenkin nopeampi. Näiden kahden ilmiön vaikutuksesta parhaat tulokset saavutetaan kun nitraataan noin 40° C:ssa.

Nanoselluloosan rakenne eroaa tavallisesta suurimolekyylisestä selluloosasta, koska sillä on tavallista selluloosaa suurempi pinta-ala tilavuussuhde.<sup>40,52,53</sup> Tällöin nitrausreaktiossa selluloosamolekyylien pinnoilla olevat reaktiiviset hydroksyyliyhdykset ovat helposti nitraushappojen saavutettavissa. Tämän takia nanoselluloosan nitrautuminen tapahtuu nopeammin kuin tavallisen selluloosamolekyylin reaktio. Toinen muuttuva tekijä on, että voidaan käyttää laimeampaa happokoostumusta, jolloin happoa on helpompi tuottaa ja kierrättää uudelleen prosessiin. Helpon nitrautumisen ansiosta on mahdollista saavuttaa myös 14 %:n typpipitoisuus, joka on korkeampi kuin tavallisella selluloosalla. Nitrattu nanoselluloosa kuitenkin reagoi tavallista nitroselluloosaa helpommin, jolloin sen säilytys ja kuljetus on vaikeampaa.

### 3.3 Nitrausprosessi

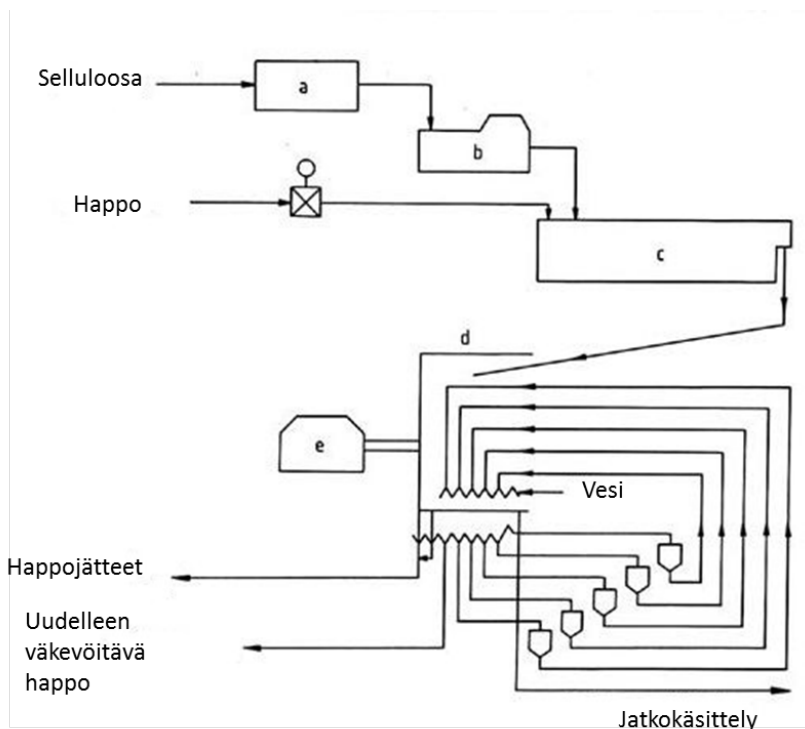
Nitrausprosessi voidaan jaotella karkeasti kolmeen päävaiheeseen.<sup>46</sup> Ensin valmistellaan lähtöaineet. Sitten annetaan itse nitrautumisen tapahtua. Lopuksi tuote stabiloidaan ja erotellaan. Teollisuudessa prosessia voidaan operoida joko erissä tai jatkuvana prosessina.

Lähtöaineiden valmistelussa sekoitetaan haluttu happokoostumus ja selluloosakuidut hienonnetaan sekä tarvittaessa kostutetaan.<sup>46</sup> Teollisuudessa itse nitrausreaktio suoritetaan yleisimmin tuotantoerissä niin kutsutulla Du Pont -prosessilla. Siinä happoseos laitetaan reaktoriin, joka sisältää kaksi erisuuntiin pyörivää sekoitinta. Tämän jälkeen hienonnettu selluloosamassa upotetaan happoon ja pidetään seosta siellä puolen tunnin ajan lämpötilaa tarkkaillen koko ajan sekoittaen, jotta nitrautuminen olisi mahdollisimman tasaista. Kun reaktioseos on saavuttanut tasapainotilan, se tiputetaan painovoiman avulla reaktioastian alapuolella olevaan sentrifuugiin, jossa happo ja nitrattu massa erotellaan. Kun jäljellä on enää nitroselluloosamassa, sentrifuugiin päästetään vettä ja nitroselluloosa pestään ja erotellaan uudelleen. Tämän jälkeen vesikostea selluloosa siirretään stabiloitavaksi huolehtien, että stabiloimaton massa ei pääse missään vaiheessa kuivumaan.

Nitroselluloosan tuotantoon on kehitelty myös jatkuvia prosesseja, jotka ovat taloudellisempia pyörittää sekä antavat korkealaatuisemman reaktiotuotteen.<sup>46,49</sup> 'Service des Poudres':n prosessissa selluloosaa upotetaan jatkuvana virtana ensin lyhyeksi ajaksi happoa sisältävään astiaan, josta sekoitetaan tehokkaasti. Suurin osa nitrautumisesta ehtii tapahtua jo lyhyessä ajassa, minkä jälkeen massaa siirretään automatisoidusti nitraattoriin, jossa reaktion annetaan tapahtua loppuun. Yleisimmin nitraattori on tällöin oman akselinsa ympäri pyörivä sylinteri. Nitrautumisen jälkeen massa siirretään sentrifuugiin, jossa se pestään johtamalla virtaavaa vettä sen läpi.

Toinen jatkuva tapa valmistaa nitroselluloosaa on käyttää niin kutsuttua Herkuleen prosessia (kuva 17).<sup>49</sup> Prosessissa esikäsitelty selluloosa johdetaan jälleen reaktoriin automatisoidusti. Nitrautumisen jälkeen tuote sentrifugoidaan ja pestään samanaikaisesti vedellä useissa eri sykleissä. Viimeisen syklin jälkeen saadaan melko puhdasta reaktiotuotetta. Etuna tässä menetelmässä on se, että reaktio tapahtuu jo 6-12 minuutissa. Lisäksi erottelu haposta on tehokasta, jolloin ylijäämä happo voidaan käyttää helposti uudelleen.

Kaikkien prosessien tuloksena saatava selluloosa on stabiloitava.<sup>49</sup> Massa esikäsitellään keittämällä ja pesemällä se useita kertoja vedellä, jolloin saadaan selluloosan rakenteeseen tarttuneita happojäämiä poistumaan. Pesu voidaan suorittaa joko erissä tai jatkuvana prosessina. Kun massa on tarpeeksi puhdasta, sen viskositeetti säädetään kohdalleen keittämällä 130 – 150°C:ssa korkeassa paineessa, jolloin nitroselluloosakuidut lyhenevät. Keittämisen vapautuneet  $NO_x$ -kaasut, jotka johtuvat nitroselluloosan hajoamisesta, poistetaan välittömästi reaktioseoksesta. Tällöin ne eivät pääse hajottamaan nitroselluloosaa. Tämän jälkeen stabilointi suoritetaan loppuun keittämällä ja pesemällä massa uudelleen. Toisen pesun jälkeen lähes kaikki happojäämät on saatu eroteltua nitroselluloosasta. Massaan voidaan vielä pesun jälkeen lisätä stabiloivaa emästä reaktiotuotteen neutraloimiseksi. Korkeatyyppinen nitroselluloosamassa on jauhettava vielä ennen jatkojalostusta. Matalatyyppisemmän voi jättää karkeajakoisemmiksi hiutaleiksi.



Kuva 17: Herkuleen prosessi.<sup>49</sup>

Stabiloinnin jälkeen jäljelle jää 25-30 % vesikostea nitroselluloosaa, joka on valmista pakattavaksi.<sup>49</sup> On myös mahdollista korvata vesi etanolilla. Etanolikostea selluloosaa valmistetaan poistamalla vesi selluloosasta pesemällä sitä alkoholiliuoksella. Pesusta vapautuvasta alkoholivesiseoksesta alkoholi voidaan erotella uudelleen käytettäväksi. Vesikostea selluloosa voidaan myös gelatoida vatkaamalla ryppäytynyttä kuitua ja pehmittämällä seosta liftalaateilla. Gelatoitu massa kuivatetaan lopuksi, jolloin saadaan nitroselluloosalastuja. Lastut voidaan värjätä mustaksi käyttäen hiiltä.

Nitrusprosessin ongelmana on, että siinä muodostuu myrkyllisiä nitroselluloosajäämiä sisältävää jätevettä.<sup>54,55</sup> Reaktiossa vapautuu sekä hapanta että neutraalia jätevettä. Hapan jätevesi tulee itse nitrusreaktiosta, jossa käytetään runsasta happoylimäärää. Neutraali jätevesi jää jäljelle, kun syntynyttä selluloosaa pestään happoylijäämien poistamiseksi reaktioseoksesta. Tällä hetkellä käytetyin jäteveden puhdistusmenetelmä hyödyntää ilmakuplia. Kuplat nostavat vedessä liuenneen nitroselluloosan vesifaasin pintaan, jolloin partikkelit voidaan poistaa mekaanisesti.



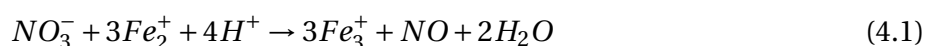
## 4 Ominaisuuksien karakterisointi

Nitroselluloosan karakterisointi on haastavaa.<sup>45</sup> Luotettavien tuloksien saamista vaikeuttavat nitroselluloosan heterogeenisyys ja monimutkainen kemiallinen rakenne, joka puolestaan johtuu suuresta molekyylikoosta. Nitroselluloosan ominaisuuksien määrittämiseen on kokeiltu useita erimittausmenetelmiä. Tähän mennessä suurin osa tuloksista on ollut kvalitatiivisia, mutta kvantitatiivisiakin tuloksia on saavutettu. Kuten aiemmin kerrottu tärkein määritettävä ominaisuus nitroselluloosalle on sen typpipitoisuus ja se kyetäänkin hyvin luotettavasti analysoimaan. Muita kvantitatiivisesti analysoitavia ominaisuuksia ovat esimerkiksi liuokoisuus, viskositeetti ja stabiliteetti. Kvalitatiivisia tuloksia puolestaan on saatu esimerkiksi nitroselluloosan reaktiokinetiikasta sekä molekyylin karakteristisista spektreistä. Myös nitroselluloosamolekyylin hajoamisreaktion kineetiikkaa on kyetty analysoimaan esimerkiksi erilaisilla termodynaamisilla menetelmillä.

Karakterisointiin on kokeiltu useitakin menetelmiä.<sup>45,56</sup> Toistaiseksi tarkimmat ja laajimmat testit ovat kohdistuneet nimenomaan nitroselluloosan typpipitoisuuden määrittäisiin. Nitroselluloosan polymeerirakenteeseen liittyviä ominaisuuksia on vaikeampi määrittää. Parhaat tulokset on saavutettu kokoeksklusiokromatografialla (SEC, *Size Exclusion Chromatography*). Toinen vaihtoehto polymeerikoon selvittämiseksi on mitata nitrautuneen tuotteen viskositeetti, mikä on yksinkertaista, mutta ei yhtä luotettavaa. Nitroselluloosan stabiliteettia määritetään Bergmann-Junk tai 134,5°C -lämpötesteillä. Lisäksi nitroselluloosasta voidaan määrittää vesikosteus, puhtaus ja erilaisia kuidun laatuun liittyviä ominaisuuksia. Polymeerin kiderakenteesta ja pinnan ominaisuuksista on mahdollista saada tietoa kuvantamalla eri menetelmin.<sup>57</sup> Myös nitroselluloosan hajoamista on tutkittu. Käytettyjä menetelmiä ovat olleet erilaiset termodynaamiset määritykset tai kaasukromatografiset mittaukset.

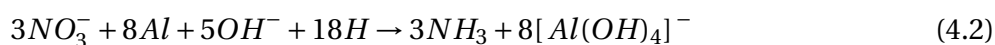
## 4.1 Typpipitoisuus

Typen osuuden määrittämiseen nitroselluloosasta on käytössä useita menetelmiä. Suurin osa perustuu nitraatti-ionin erilaisiin reaktioihin. Standardisoitu ja eniten käytössä oleva menetelmä on selluloosan potentiometrinen titraus rauta(II)-ionilla.<sup>56</sup> Menetelmässä otetaan pieni näyte nitraatusta selluloosasta. Näyte liuotetaan rikkihappoon. Tämän jälkeen vapautuvat nitriittiryhmät hapetetaan nitraateiksi, minkä jälkeen voidaan titrata liuos rauta(II)-ioneilla, jotka hapettuvat alla olevan reaktioyhtälön<sup>58</sup> mukaan:



Titrauksen ekvivalenttipisteestä saadaan määritettyä typpipitoisuus. Menetelmällä saadaan tarkkoja tuloksia, mutta se on häiriöherkkä, jolloin menetelmän suorittamisessa on oltava tarkka luotettavien tulosten saamiseksi.

Toisia nitraatin reaktioita hyödyntäviä menetelmiä ovat Schulze-Tiemann-menetelmä sekä Devardan-menetelmä.<sup>49,56,59</sup> Molemmat ovat potentiometristä titrausta vanhempia. Devardan menetelmässä nitroselluloosa hajotetaan ja vapautuneet  $\text{NO}_x$ -ionit muunnetaan ammonium-ioneiksi (yhtälö 4.2) niin kutsutun Devardan metalliseoksen avulla. Seos sisältää 50 % kuparia, 45 % alumiinia ja 5 % sinkkiä.



Reaktion tapahduttua seos laimennetaan natriumhydroksidilla, joka tekee siitä samalla voimakkaasti emäksisen. Tämän jälkeen vapaat ammoniumionit erotellaan tislaamalla seos. Lopullinen typen määrä saadaan titraamalla ammoniumioniseos suolahapolla. Toisessa käytetyssä vanhemmassa Schulze-Tiemann menetelmässä nitroselluloosaa puolestaan keitetään rautadikloridin ja suolahapon liuoksessa. Tällöin muodostuu typpimonoksidiä, joka voidaan kerätä talteen Du Pontin nitrometrillä (kuva 18). Siinä typpimonoksidi johdetaan elohopean läpi reaktiokammioon, jossa se pelkistyy typpikaasuksi.



*Kuva 18:* Nitrometri nitromonoksidin talteen keräystä varten.<sup>60</sup>

Typpipitoisuus voidaan myös määrittää nitroselluloosaa polttamalla. Palamisessa vapautuu nitraatin mono-, di- ja trioksideja. Oksidit voidaan pelkistää typpikaasuksi käyttäen esimerkiksi UV-säteilyä. Puhtaat kaasut on mahdollista analysoida käyttäen kaasukromatografiaa, josta kerrotaan tarkemmin nitroselluloosan hajoamisreaktion analysoinnin yhteydessä.

## 4.2 Liukoisuus

Nitroselluloosan liukoisuus riippuu sen typpipitoisuudesta.<sup>46,56</sup> Typpipitoisuuden ja liukoisuuden yhteydestä johtuen liukenemisen tasaisuudesta nähdään myös nitrautumisen tasaisuus. Toivottavaa olisi, että massa olisi kokonaan liukoista tai liukenematonta, jolloin voidaan todeta tuotteen nitrautumisen olleen yhtenäistä. Typpipitoisuuden määrittämisen tukemisen lisäksi liukoisuus analysoidaan, jotta saadaan massasta hyvin muokkautuvaa. Ruudin valmistuksessa käytettävät korkeatyyppiset nitroselluloosamassat liukenevat huonosti ja matalatyyppiset paremmin. Liuottimina käytetään joko eetteri-alkoholiseosta tai asetoniliuosta. Kun massan on annettu seistä liuottimessa, voidaan analyysia jatkaa kahdella tavalla. Ensimmäisessä vaihtoehdossa liuksesta pipetoidaan näyte, joka haihdutetaan kuiviin ja punnitaan jäännökset. Toisessa liuos suodatetaan, kuivataan ja jäänyt massa punnitaan. Molemmat menetelmät ovat kuitenkin epäsuoria, jolloin tulosten tarkkuus kärsii. Suoraa ja tarkkaa liukoisuuden mittaussuomenetelmää ei toistaiseksi ole olemassa.

## 4.3 Polymeerin rakenne ja kuidun laatu

### 4.3.1 Polymeeriketjun pituus

Nitroselluloosasta on tärkeää typpipitoisuuden lisäksi saada selville sen polymeeriketjun pituus. Koska nitroselluloosa on epähomogeeninen, polymerisoituminen on usein haastavaa selvittää. Polymerisoitumisjakaumat voidaan selvittää kromatografisesti käyttämällä SEC:ia. Toinen mahdollisuus selvittää polymeerikoon suuruusluokka epäsuorasti mittaamalla molekyylin viskositeetti.

SEC erottelee molekyylit nimensä mukaisesti niiden koon perusteella.<sup>61</sup> Menetelmää käytetään sekä polymeerien että biomolekyylien analysoinnissa. SEC:ssa molekyylien erottelamiseen käytetään kolonnia, joka on täynnä huokoista materiaalia. Liuotettu biomolekyyli tai polymeeriseos injektoidaan kolonniin. Tarpeeksi pienet molekyylit pääsevät tunkeutumaan huokoisen materiaalin sisään, jolloin niillä kestää huomattavasti pidempään kulkeutua kolonnin läpi kuin suuremmilla molekyyileillä, joilla on vähemmän reittivaihtoehtoja. Tällöin eluointiajan perusteella saadaan laskennallisesti polymeereille ja biomolekyyleille määriteltyä niiden koko, kun kolonni on kalibroitu. Kalibraatio suoritetaan injektoimalla huokoisen materiaalin läpi useita tunnettuja polymeeristandardeja. Eri kokoisten molekyylien eluointiajoista saadaan muodostettua kolonnille kalibrointisuora. Tuntemattoman polymeerin koko voidaan arvioida sijoittamalla sen eluointiaika suoralle.

### 4.3.2 Viskositeetti

Toinen vaihtoehto molekyylin polymerisoitumisasteen määrittämiseen on mitata nitroselluloosan viskositeetti. Viskositeetin mittaaminen ei ole menetelmänään yhtä tarkka kuin kromatografiset mittaukset, mutta se on huomattavasti nopeampi tehdä. Viskositeetin mittaukseen on käytössä standardisoitu putoavan kuulun menetelmä ja niin kutsuttu Höpplerin menetelmä. Molemmissa menetelmissä mitataan aika, joka kestää kuulalta vajota liuoksessa tietty matka nitroselluloosaliuoksessa, jonka pitoisuus tunnetaan. Tällöin liuoksen viskositeetti lasketaan  $\eta$  ristitulon 4.3<sup>62</sup> avulla:

$$\eta = k \times (\rho_2 - \rho_1) \times t \quad (4.3)$$

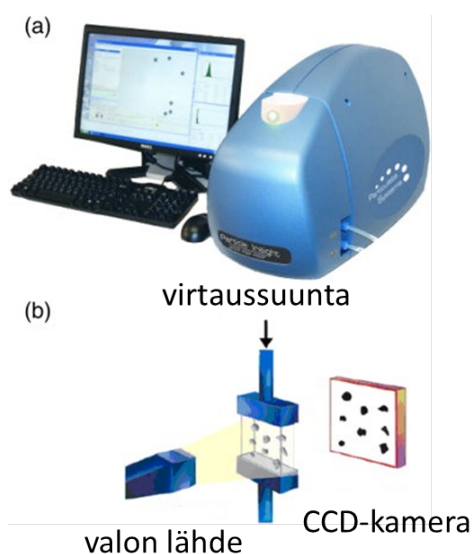
missä  $k$  on kuulun geometriasta riippuva parametri,  $\rho_2$  pallon tiheys,  $\rho_1$  liuoksen tiheys ja  $t$  mitat-

tu aika. Standardi menetelmässä mitataan aika joka 1/6" kuulalta kestää vajota 10 % nitroselluloosa-asetoniliuokses-sa 25°C:ssa. Höpplerin menetelmässä puolestaan käytetään 3 % liuosta ja 20°C:n lämpötilaa. Mittauksessa voidaan käyttää useita erilaisia kalibroituja kuulia.

### 4.3.3 Kuidun laatu

Kuidun laadun tarkkailu tarkoittaa yleensä sen pituuden tai oikeammin pituusjakauman laadun tarkkailua. Korkealaatuisessa nitroselluloosassa kuidut eivät ole ryppäytyneitä. Pituutta voidaan mitata joko suorasti tai epäsuorasti. Suora mittaus tehdään kuidun pituusanalyssaattorilla, kun taas epäsuoria menetelmiä ovat kuidun hienojakoisuuden-, veden sitomiskyvyn- ja valumisnopeuden mittaukset. Ainoastaan ryppäytymistä puolestaan voidaan tarkkailla seulomalla nitroselluloosa tai erottelemalla erisuuruiset kuidut virtaavassa vedessä. Kolmas vaihtoehto nitroselluloosan kuidun laadun analysointiin on kuvata kuidut. Tarkin tieto rakenteesta saadaankin elektronimikroskopian avulla.

Kuidun pituusanalyssaattorissa kuiduista valmistetaan yhtenäinen suspensio.<sup>56,63</sup> Suspensio laitetaan virtaamaan valon lähteen edestä, joka heijastaa kuitujen varjot CCD-kameralle. Kuvat siirretään tietokoneelle, jossa niistä voidaan analysoida kuidun pituutta, halkaisijaa, kierteisyyttä ja useita muitakin arvoja. Menetelmä on yksinkertainen ja siitä saadaan kattavaa tietoa. Tulosten tarkkuus riippuu kuitenkin huomattavasti analyssaattorin tarkkuudesta. Pienet vaihtelut suspensiossa aiheuttavat suuria vaihteluita tuloksiin. Koko mittausjärjestely koottu kuvaan 19.



Kuva 19: Kuitupitoisuus analyssaattorilaitteisto ja toimintaperiaate.<sup>63</sup>

Epäsuorissa mittauksissa kuidun hienojakoisuus saadaan mitattua, kun valmistetaan nitroselluloosamassasta hyvin ravisteltu liete mittapulloon. Kun kuitujen annetaan vajota lietteessä määritetty aika, voidaan vajoaman perusteella tehdä arvio kuitupituudesta. Tämä perustuu siihen, että lyhyemmät kuidut pakkautuvat suurempia kuituja tiiviimmin. Kuitujen pituus voidaan myös määrittää niiden vedensitomiskyvyn perusteella, koska suurempiin ja avoimempiin kuituihin sitoutuu enemmän vettä. Nitroselluloosan vedensitomiskyky saadaan selville upottamalla massa koeputkessa veteen. Kun kuidut ovat kostuneet, massa sentrifugoidaan ja punnitaan. Punnitustuloksesta saadaan selville veden määrä, jonka nitroselluloosakuidut ovat sitoneet. Kolmas epäsuora menetelmä kuidun koon selvitykseen on kostuttaa kuidut ja suodattaa ne. Vesi kulkeutuu nopeammin suurempien kuitujen läpi, joten suodattumisnopeudesta saadaan arvio nitroselluloosakuidun koosta.

Kuitujen ryppäytyminen voidaan jakaa kahteen eri tyyppiin.<sup>56</sup> Agglomeraatit ovat hyvin tiiviitä nitroselluloosamassaryppäitä, jotka muodostuvat nitrauksen alkuvaiheissa. Aggregaatit puolestaan muodostuvat myöhemmässä nitrautumisen vaiheessa. Ne ovat vähemmän tiiviitä, ja toisin kuin agglomeraateilla, niiden hajottaminen mekaanisesti on vielä mahdollista. Ryppäytymien havaitsemiseen on käytössä kaksi eri menetelmää. Suuntaa-antava käsitys nitroselluloosakuitujen ryppäytymisestä voidaan saada seulomalla massa juoksevan veden alla. Seulaan jäänyt massa kuivatetaan ja punnitaan, jolloin saadaan tietoa ryppäytyminen suhteellisesta osuudesta. Tarkempi tapa analysoida nitroselluloosan ryppäytymien määrä perustuu veden virtaukseen. Kun veteen sekoitettu nitroselluloosamassa laitetaan erotussuppiloon ja päästetään vettä virtaamaan tietyllä nopeudella, suppilon läpi pienemmät partikkelit kulkeutuvat virtauksen mukana jättäen ryppäytymät suppilon pohjalle. Tämän jälkeen massa voidaan kuivata ja punnita. Aggregaatit on mahdollista hajottaa näin muodostuneesta aineksesta ultraäänisäteilyllä.

#### **4.3.4 Puhtaus**

Nitroselluloosan laadun tarkkailuun voi kuulua myös sen puhtauden analysointi.<sup>56</sup> Se on kuitenkin edellisiä analyysieja harvinaisempaa. Nitroselluloosan epäpuhtaudet voidaan jakaa vieraisiin yhdisteisiin ja ioneihin. Analyysimenetelmä valitaan analysoitavan epäpuhtauden mukaan. Yksinkertaisin vieraiden aineiden analyysi on levitetyn massan silmämääräinen tarkastelu. Tällä nähdään massaan joutuneet suuremmat hiukkaset, ja voidaan karkeasti arvioida, tarvitseeko massaa puhdistaa. Nitroselluloosaan useimmin ajautuvat vieraat aineet ovat öljy, tuhka ja hiekan jyvät. Öljy saadaan erotettua nitroselluloosasta dikloorimetaanilla, joka voidaan sitten haihduttaa

ja jäännös voidaan punnita. Tuhkat määritetään hajottamalla nitroselluloosaa upokkaassa, hehkuttamalla upokasta ja punnitsemalla upokas ja siihen jäänyt haihtumaton epäorgaaninen tuhka. Tuhkaa jatkokäsittelmällä saadaan puolestaan määritettyä hiekan jyvien määrä. Ensin tuhkaan lisätään suolahappoa, minkä jälkeen se suodatetaan ja hehkutetaan kuiviin. Tämän jälkeen lisätään upokkaaseen natriumhydroksidia. Toistetaan suodatus ja hehkutus. Lopuksi jäännös vielä siivilöidään, jolloin jäljelle jäävät vain hiekkapartikkelit.

Ionisten epäpuhtauksien analysointiin on puolestaan käytössä kaksi eri menetelmää.<sup>56</sup> Molemissa näyte liuotetaan ensin. Tämän jälkeen analyysi voidaan suorittaa joko atomiabsorptiospektroskopisesti tai ioninvaihtokromatografisesti. Atomiabsorptiossa näytettä hehkutetaan ja mitataan sen absorptiospektri, josta näkyy kaikkien näytteessä olevien aineiden karakteristiset piikit. Ioninvaihtokromatografia puolestaan erottelee näytteissä olevat ionit niiden varausten perusteella. Happamat ja emäksiset ionit voidaan analysoida eristämällä ne näytteestä ja neutraloimalla ne sopivalla titrantilla. Nitroselluloosamassasta voidaan analysoida myös ainoastaan siinä olevien sulfaattien määrä. Tällöin massan hajotuksen jälkeen siinä oleva rikki pelkistetään sulfaateiksi. Sulfaatit saostetaan liuksesta bariumkloridilla. Saostuma suodatetaan, kuivataan, hehkutetaan ja lopuksi punnitaan.

## 4.4 Hajoaminen ja lämpöominaisuudet

Nitroselluloosan tuottaminen perustuu tasapainoreaktioon.<sup>44, 45, 64</sup> Tämä tarkoittaa, että osa reaktiotuotteesta hajoaa hitaasti itsestään. Hajoamisesta vapautuneet typpihappomolekyylit katalysoivat selluloosan glukoosiketjujen hajoamista, mistä vapautuu energiaa. Hajoaminen voi nopeutessaan alkaa edetä myös räjähdysmäisesti. Tämän vuoksi on kerätään tietoa nitroselluloosan hajoamisen nopeudesta ja siihen tarvittavasta lämpömäärästä. Hajoamisnopeutta on analysoitu erilaisin termodynaamisin menetelmin ja määrittämällä nitroselluloosan stabiliteetti. Reaktiossa vapautuvien kaasujen laatu ja määrä voidaan puolestaan analysoida kaasukromatografisesti. Nitroselluloosan muodostumisreaktion tasapainotilaa voidaan myös häiritä äkillisellä lämpötilan muutoksella. Sillä on myös saatu tietoa nitroselluloosan hajoamistuotteista ja ympäristön vaikutuksesta hajoamisprosessiin. Kohoaminen voidaan saada aikaan esimerkiksi purkamalla kondensaattorin varaus. Räjähdysmäisen hajoamisen estämiseksi nitroselluloosa kostutetaan vedellä tai alkoholilla. Tämän vuoksi massasta analysoidaan myös vesi- ja alkoholipitoisuutta.

#### 4.4.1 Stabiliateetti

Nitroselluloosan stabiliateetin mittaukseen on tällä hetkellä käytössä kaksi eri menetelmää: lämpö- ja Bergmann-Junk-menetelmä.<sup>56,65</sup> Myös lämpövirtauksien mittauksiin perustuvaa kalorimetriaa on tutkittu nitroselluloosan stabiliateetin analysointimenetelmänä. Se on kuitenkin havaittu käytännössä hankalaksi toteuttaa, koska hajoaminen on niin nopeaa, että menetelmä vaatisi jatkuvaa valvontaa.

Vanhin käytetty stabiliateetin määrittäminen on niin kutsuttu Bergmann-Junk menetelmä.<sup>56,65</sup> Siinä näytettä lämmitetään 132°C:ssa koeputkessa kahden tunnin ajan. Kun lämmitys on valmis, näyte huuhdellaan vedellä 50 ml koeputkeen, joka täytetään merkkiin asti vedellä. Lopuksi näytevesiseos suodatetaan ja analysoidaan veteen nitroselluloosasta vapautuneiden typen oksidien määrä Shulze-Tiemann-titrauksella, jota käytettiin myös typen osuuden määrittämiseen.

Bergmann-Junk menetelmä antaa kuitenkin hieman liian alhaisia tuloksia ja siten todellisuutta parempia stabiliateetin arvoja.<sup>65</sup> Bergmann-Junk-Siebertin menetelmä on tarkentunut versio Bergmann-Junk stabiliateettimäärittämisestä. Siinä veden sijasta liuottimena käytetään vetyperoksidia, johon typen oksidit liukenevat huomattavasti tehokkaammin. Lisäksi Siebert muutti koeputken rakennetta niin, että lämmityksessä kaasumaisena olevia typen oksideja katoaisi ilmaan mahdollisimman vähän, kun seosta siirretään putkesta toiseen (kuva 20). Siebert muutti myös titrantin natriumhydroksidiksi, jolloin voitiin analysoida myös korkeatyyppisempiä nitroselluloosamassoja.



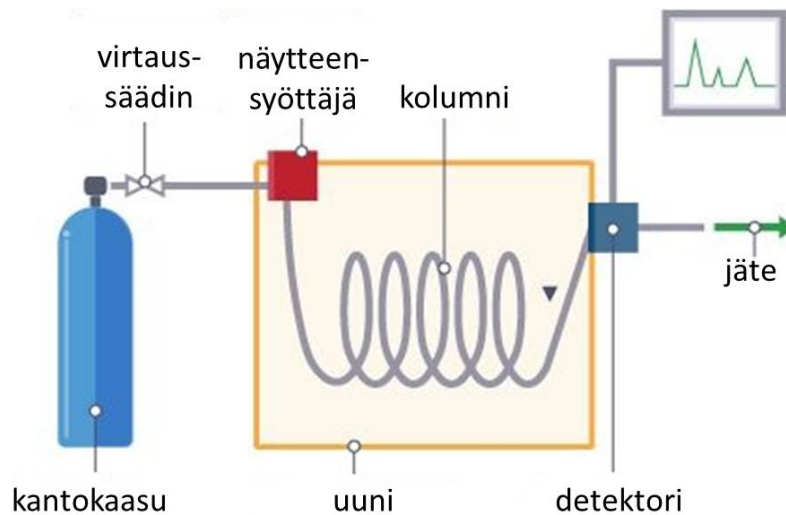
*Kuva 20:* Bergmann-Junk Siebertin stabiliateettimittauksen koeputkia lämpöhauteessa.<sup>66</sup>



Lämpömenetelmä eli metyylliviolettitesti hyödyntää metyyllivioletti-indikaattoria.<sup>67</sup> Siinä noin 2,5 g täysin kuivatettua massaa laitetaan pitkiin lasiputkiloihin. Nitroselluloosamassa painetaan putken pohjalle ja putken seinät pyyhitään. Tämän jälkeen lasiputken päähän laitetaan metyylliviolettipaperi niin että se roikkuu putkessa koskematta näytteeseen. Lasiputki asetetaan 134°C lämpöhauteeseen niin, että sen pää jää näkyviin. Lämmityksen alkaessa tarkastetaan paperin väri viiden minuutin välein. Paperi voidaan poistaa, kun se on värjäytynyt lohen väriseksi. Värjäytymiseen kulunut aika kirjataan ylös. Lämmitystä jatketaan enimmillään puolituntia, minkä jälkeen paperi poistetaan. Näyte jätetään kuitenkin hauteelle vielä viideksi tunniksi. Massa on tarpeeksi stabiilia, mikäli räjähdystä ei lämmityksen aikana tapahdu.

#### **4.4.2 Kaasukromatografia**

Nitroselluloosan hajoamisen aikana siitä vapautuu useita eri kaasuja, muun muassa happea, typpeä sekä rikkimono-, di-, ja trioksideja, joiden määrä voidaan analysoida kaasukromatografisesti.<sup>45,68</sup> Menetelmässä analysoitavista seoksista erotellaan komponentit johtamalla ne stationaarifaasilla päällystetyn ohuen kolumnin läpi. Liikkuva faasi on kaasukromatografiassa aina inerttikaasu. Stationaarifaasi voi olla esimerkiksi piidioksidia. Seoksen eri komponentit kulkeutuvat kolumnin läpi eri nopeuksilla sen mukaan, kuinka voimakkaasti ne vuorovaikuttavat stationaarifaasin kanssa. Seoksen eri aineiden laatu ja määrä voidaan analysoida kolumnin päässä olevan detektorin avulla. Mittauslaitteisto näkyy kuvassa 21. Kaasukromatografisesti on saatu tietoa nitroselluloosan hajoamistuotteista ja nähty viitteitä siitä, että hajoaminen noudattaa ensimmäisen asteen reaktiokinetiikkaa. Lisäksi on todettu, että tarpeeksi korkeissa lämpötiloissa nitroselluloosa hapettuu itsestään ilman ulkopuolista ärsykettä käynnistäen räjähdysmäisen palamisen.



Kuva 21: Kaasukromatografiassa käytettävä laitteisto.<sup>68</sup>

#### 4.4.3 Termodynaamiset menetelmät

Nitroselluloosasta on tutkittu termodynaamiikalla esimerkiksi sen hajoamisreaktion nopeutta, kinetiikkaa, aktivaatioenergiaa ja sulamisprosessia.<sup>45</sup> Termodynaamisissa menetelmissä tutkitaan jossakin aineessa tapahtuvia muutoksia lämpötilan funktiona. Eri mittausmenetelmät eroavat toisistaan sen suhteen, mitä suuretta mitataan. Lisäksi mittausohjelmissa tehdyt muutokset voivat olla lineaarisia tai oskilloivia.

DSC eli differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria perustuu näytteen ja referenssimateriaalin samanaikaiseen lämmitykseen.<sup>69</sup> Käytännössä mittaus tapahtuu asettamalla sekä referenssiainetta että näytettä metalliastioihin. Astiat suljetaan ja lämpötilaa aletaan nostaa tasaisesti. Kalorimetri mittaa näytteen ja referenssimateriaalin lämmittämiseen vaadittavan energian eroja, mistä saadaan määritettyä näytteen sulamis- ja hajoamispisteet sekä reaktiokinetiikka. Nitroselluloosalle on DSC:llä määritelty nimenomaan hajoamisreaktion nopeutta ja kriittisen pisteen lämpötila.<sup>45</sup> MDSC eli moduloitu differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria on muuten perinteisen DSC:n kaltainen, mutta lineaarisen lämpötilan noston sijaan lämpötilaan nostetaankin sinusoidaalisesti.<sup>70</sup> Tämä mahdollistaa polymeerien eri prosesseista johtuvien lämpötilasignaalien erottelun. Nitroselluloosalle onkin tutkittu sulamis- ja hajoamisprosessien rinnakkaista tapahtumista tällä tekniikalla.<sup>45</sup>

Toinen käytetty terminen mittaus yhdistää TGA- eli termogravimetrinen analyysin ja DTA eli differentiaalisen termisen analyysin.<sup>45,71</sup> DTA:ssa mittaus on muuten samanlainen kuin DSC:ssä, mutta lämpömärien sijaan mitataan suoraan näytteen ja referenssin lämpötilojen eroja. TGA puoles-

taan mittaa massan olomuodon vaihtelua lämpötilan funktiona. Yhdistettyä mittausta kutsutaan siis TG-DTA:ksi ja sillä on saatu kattavasti tietoa sekä nitroselluloosan konformaation muutoksista että räjähdysriskeistä.

Kolmas termodynaaminen mittaussuomenetelmä Dynaamismekaaninen analyysi eli DMA puolestaan antaa tietoa näytteen reagoinnista termodynaamiseen stressiin kuten venytykseen tai taivutukseen lämpötilan kasvaessa.<sup>71</sup> Yleensä näytteen venytys pyritään saamaan oskilloivaksi, jolloin siitä saadaan parhaiten mitattua elastisia ja viskoelastisia ominaisuuksia. Oskillaatio saadaan kaikin helpoimmin aikaan heilurin avulla. Nitroselluloosan hajoamista  $NO_2^+$  ja  $CH_2O$ :ksi on tutkittu DMA:lla.<sup>72</sup>

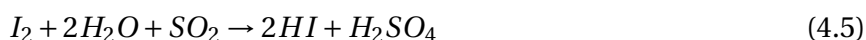
#### 4.4.4 Vesi- tai alkoholipitoisuus

Näytteiden kosteuden määrittämiseen on useita menetelmiä, jotka kaikki ovat melko suoraviivaisia.<sup>56</sup> Nitroselluloosasta on mahdollista mitata kokonaiskosteus tai analysoida alkoholin ja veden pitoisuudet siinä erikseen. Kokonaiskosteuden määrittämiseen yksinkertaisin ratkaisu on käyttää gravimetriaa. Otetaan siis kostea näyte, joka punnitaan, kuivatetaan ja lopuksi punnitaan uudelleen, jolloin saadaan laskettua näytteen kosteus kaavalla: 4.4

$$m - \% = \frac{m_{kuiva}}{m_{märkä}} \quad (4.4)$$

Uunissa näytteen kuivatus on kuitenkin hidasta.<sup>56</sup> Toinen vaihtoehto on kuivattaa näyte infrapunasäteilyä käyttävällä kuivaimella. Säteily kuivattaa pienen näytemäärän minuuteissa. Lisäksi IR-kuivain suhteuttaa itse siihen laitettun alku- ja loppunäytemäärän, jolloin tulosta ei tarvitse erikseen laskea.

Vesipitoisuuden määrittämiseen voidaan käyttää joko Karl-Fischerin uunimäärittystä tai titrausta.<sup>56,73</sup> Titrauksessa näyte liuotetaan seokseen, jossa on rikkidioksidia, emästä sekä alkoholia. Näyte titrataan rikkidioksidia hapettavilla jodimolekyyleillä reaktion 4.5 mukaisesti.



Titrauksen päätepiste kertoo veden määrän näytteessä. Mikäli näyte ei liukene sopiviin liuottimiin tai vaatii korkean lämpötilan onnistuneeseen määrittämiseen, vesi voidaan poistaa näytteestä ensin lämmittämällä sitä uunissa ja siirtämällä vapautunut vesihöyry kantokaasulla titrausastiaan.<sup>74</sup>

Näytteen vesi- tai alkoholikosteus on myös mahdollista analysoida. Se tehdään mittaamalla näytteen lähialueen infrapunaspektri tai hajottamalla näyte ja analysoimalla siitä vapautuneet vesi- tai alkoholikaasut kromatografialla.

## 4.5 Kuvantaminen

Nitroselluloosasta on kerätty informaatiota erilaisin kuvantamistekniikoin.<sup>45,56</sup> Molekyyliä säteilyttämällä saadaan mitattua sen karakteristiset spektrit, joista voidaan saada kattava informaatio niin polymeerin koostumuksesta kuin sen puhtaudesta. Eniten nitroselluloosan analysointiin on käytetty infrapunaspektroskopiaa sen eri muodoissa. Nitroselluloosan pinnan rakennetta voidaan tarkastella elektronimikroskopisesti. Menetelmää käytetään vähemmän, mutta sillä on mahdollista saada näkyviin esimerkiksi tavallisen ja nitrattun nanoselluloosan rakenteen eroja.

### 4.5.1 Spektroskopia

Kuten kaikki spektroskopian lajit IR-spektroskopiakin perustuu aineiden säteilytykseen. Koska infrapuna-aallot ovat melko vähäenergisiä, ne eivät tunkeudu syvälle näytteeseen. Tästä on hyötyä, koska näytteelle ei tällöin mittausta varten tarvitse tehdä kattavaa ennakkovalmistelua. Lisäksi itse spektri saadaan mitattua melko nopeasti. Eri yhdisteet absorboivat tietyn taajuista säteilyä. Tämä johtuu siitä, että molekyylien rakenteissa olevat elektronit virittyvät vain tietyn taajuisesta säteilystä. Tämä näkyy siinä, että kukin molekyyli absorboi sille tiettyjä ominaisia taajuuksia. Absorption voimakkuus riippuu siitä, kuinka paljon tiettyä molekyyliä on säteilytettävässä aineessa. Tämän takia kullekin molekyylille voidaan mitata aineen karakteristinen spektri, josta saadaan tietoa molekyylin rakenteesta ja mahdollisista epäpuhtauksista.

IR-spektroskopiaa on käytetty laajasti niin korkea- kuin matalatyyppisenkin nitroselluloosan analysointiin. Spektrin mittaus antaa helposti tulkittavaa kvalitatiivista informaatiota, koska korkeatyyppinen ja matalatyyppinen nitroselluloosan IR-spektrit on helppo erottaa toisistaan  $NO_2$ - eli nitroryhmän piikin intensiteetistä. Lisäksi on mahdollista määrittää myös tarkka kvantitatiivinen tyyppipitoisuus vertaamalla näytettä tunnettuihin spektreihin.

Toinen paljon käytetty IR-spektroskopiaan perustuva mittaustekniikka on NIR eli lähialueen infrapunaspektrin mittaukset.<sup>56,75,76</sup> NIR tarkoittaa aallonpituusväliä 700-2500 nm. NIR-mittaus perustuu useisiin kalibrointeihin, joissa näytteistä on mitattu NIR-spektri sekä määritetty referens-

simenetelmillä samasta näytteestä jokin haluttu ominaisuus. Kun spetrit ja mitatut ominaisuudet yhdistetään, voidaan vertaamalla eri spektrejä saada kalibraation avulla mitattua nitroselluloosasta periaatteessa kaikkia sen karakterisoitavia ominaisuuksia. Menetelmän etuja ovat sen helppous ja monipuolisuus. Haittapuolena voidaan pitää, että vertailevana menetelmänä NIR-mittaukset voivat parhaimmillaankin olla vain yhtä tarkkoja kuin kalibraatioissa käytetty referenssimenetelmä. Lisäksi kalibraation päivittämisen takia referenssimenetelmää ei voida poistaa käytöstä, vaan näytteitä on mitattava aika ajoin molemmilla menetelmillä.

FTIR-spektroskopia puolestaan eroaa perinteisestä dispersiivisestä IR-spektroskopiasta analysoitavan näytteeseen suunnattavan säteilyn osalta.<sup>45,77,78</sup> Siinä missä IR-spektroskopiassa näytteeseen suunnataan useita monokromaattisia säteitä, FTIR-spektroskopiassa näytteeseen kohdistetaan vain yksi valon säde, joka sisältää kaikki mitattaessa käytetyt aallonpituudet. Kun säteen aallonpituuksia vielä muutetaan hieman, saadaan kerättyä interferogrammi, joka sisältää varsinaisen informaation spektrin muodostusta varten. Varsinainen tulkittavissa oleva spektri saadaan, kun tietokone poimii Fourier-muunnoksia käyttämällä mitatuista absorptiopiikeistä tarvittavan informaation karakteristisen spektrin muodostukseen. Useita aallonpituuksia sisältävä valonsäde saadaan muodostettua Michelsonin interferometrillä. Siinä säteilylähteestä tuleva signaali johdetaan ensin optiseen säteenjakajaan, jossa signaali erotetaan kahdeksi erilliseksi säteeksi. Toinen säde heijastetaan paikallaan olevan peilin läpi ja toinen osa liikkuvaan peiliin. Tämän jälkeen heijastetut säteet yhdistetään, jolloin muodostuu sätelyä, joka sisältää useita aallonpituuksia interferenssistä johtuen. FTIR-spektroskopiassa on useita etuja perinteiseen spektroskopiaan verrattuna, esimerkiksi, koska ei tarvitse käydä läpi jokaista säteilyn taajuutta erikseen, mittaus on nopeampi. Lisäksi taustakohina on pientä, jolloin menetelmä on erittäin herkkä. FTIR-spektroskopiaa on käytetty muun muassa nitroselluloosan hajoamisen analysointiin yhdessä termodynaamisten menetelmien kanssa.

#### **4.5.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopia**

Nitroselluloosan fyysistä koostumusta voidaan tutkia pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. (SEM).<sup>79</sup> Menetelmä perustuu siihen, että näytteeseen kohdistetaan elektroneista koostuva säde. Kun elektronit törmäävät näytteeseen, tapahtuu kimmoisia ja osittain kimmoisia törmäyksiä. Kimmoisissa törmäyksissä elektronilla ei ole tarpeeksi kineettistä energiaa virittääkseen näytteen omia elektroneja, jolloin ne kimpoavat suoraan takaisin näytteestä. Näistä takaisin siroavista elektroneista saadaan ensimmäinen informaatio näytteen pinnasta. Tarkempi ja kattavampi tieto saadaan kui-

tenkin näytteen ja elektronisuihkun osittain kimmoisista törmäyksistä. Näissä törmäyksissä elektronilla on tarpeeksi kineettistä energiaa ja tapahtuu näytteen sisäisen elektronin virittyminen. Virittymisen purkautuessa näytteen pinnasta irtoaa elektroneja, joita kutsutaan sekundääriksi elektroneiksi. SEM:ssä näytteestä saatava kuva muodostetaan näistä elektroneista saatavan tarkan informaation avulla.

## 5 Yhteenveto

Miten ja mitä selluloosaa kannattaa nitrata, riippuu monesta tekijästä. Selluloosalajien ominaisuudet ovat tässä asiassa ratkaisevia. Yleisimmin tällä hetkellä nitrauksessa käytettävä puuvilla-selluloosa on pitkäketjuista ja jo valmiiksi melko puhdasta tehden sen nitrauksesta yksinkertaista. Toisaalta puuselluloosan kuidun avoimempi rakenne saattaa vaikuttaa positiivisesti sen nitrautuvuuteen. Suomessa on lisäksi kehittyvää puuselluloosan tuotantoa, jolloin selluloosaa ei tarvitsisi kuljettaa kaukaa. Puuselluloosan puhdistus on kuitenkin työläämpää, mikä nostaa kustannuksia. Nanoselluloosa saattaa olla lajikkeista tehokkaimmin nitrautuva. Tässä ongelmaksi muodostuu se, että nanoselluloosa on vielä selluloosalajina niin nuori, että sen käyttöprosessi vaatii mittavaa tutkimusta. Käytettävä nitraamisprosessi vaikuttaa siihen osaltaan siihen, miten käytettävästä raaka-aineesta saadaan mahdollisimman hyvä lopputuote. Nitrautumiseen on tällä hetkellä käytössä sekä erissä tai jatkuvana operoitavia prosesseja. Nitroselluloosan valmistus itsessään on jo pitkään käytössä ollut prosessi, mutta nitroselluloosan heterogeenisyys vaikeuttaa sen täsmällistä toteutusta ja toisaalta tarjoaa kehityskohteita sekä prosessin operoimiseen että nitroselluloosan karakterisointiin.

Oleellinen osa nitroselluloosan valmistuksessa on lopputuotteen karakterisointi. Nitroselluloosan analysoinnista yleisesti tekee haastavaa sen heterogeeninen polymeerirakenne. Tämän vuoksi useiden ominaisuuksien määrittämiseen on käytössä sekä suoria että epäsuoria menetelmiä. Suorat menetelmät ovat tarkempia, mutta epäsuorat mittaukset on usein käytännössä helpompi toteuttaa. Saatavien lopputuotteiden osalta tärkeimmät teollisuudessa määritettävät ominaisuudet ovat nitroselluloosan typpipitoisuus ja liukoisuus. Lisäksi turvallisuuden vuoksi määritetään aina myös lopputuotteen stabiliteetti. Teknologian kehityksen myötä tulleet paremmat mittauslaitteistot antavat usein mahdollisuuden tarkempiin mittausmenetelmiin, jotka on lisäksi helpompi suorittaa, jolloin luotettavuus paranee.

# Kirjallisuutta

- [1] Stenius, P. *Forest Products Chemistry*. Fapet Oy, Helsinki, 2000.
- [2] Temming, H ja Grunert, H. *Temming-Linters: Technical Information on Cotton Cellulose*. 2. painos, Peter Temming Ag, Glückstadt, 1973.
- [3] Klemm, D. , Schmauder, H.-P. ja Heinze, T. Cellulose Kirjassa: Steinbüchel, A. *Biopolymers Online*. John Wiley Sons Inc., 1999-2014, s. 277-289.
- [4] Reece, J. B., Urry, L. A., Cain, M. L., Wasserman, S. A., Minorsky, P. A. ja Jackson, R. B. The structure and function of large biological molecules. <http://www.slideshare.net/kindarspirit/05-the-structure-and-function-of-large-biological-molecules>, 2011. Luentomateriaali, Campbell Biology, 9. painos, Pearson Education, Inc.(luettu 19.02.2016).
- [5] Windholz M. *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals and Drugs*. 9. painos, The Royal Society of Chemistry, N.J., U.S.A, 1976.
- [6] Poletto, M., Vinícios, P. V. ja Zattera, A. J., Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose, Kirjassa: van de Ven, T. ja Godbout, L. *Cellulose - Fundamental Aspects*,. CC BY 3.0 license. 2013, s. 45-68.
- [7] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. ja Bohn, A. Cellulose fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(2005):3358–3393.
- [8] Anon. The structure and mechanical behaviour of wood: The structure of wood (i). [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure\\_wood\\_pt1.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure_wood_pt1.php), 2004-2015. University of Cambridge, Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 2.0 UK: England and Wales License (luettu 12.07.2016).
- [9] Hon, D. N. S. Cellulose: a random walk along its historical path. *Cellulose*, 1(1994):1–25.
- [10] Quiroz-Castañeda, R. E. ja Folch-Mallol, J. L. Hydrolysis of biomass mediated by cellulases for the production of sugars, Kirjassa: Chandel, A. K. ja da Silva, S. S. *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization*,. CC BY 3.0



license. 2013, s. 119-155.

- [11] Roche J. *The International Cotton Trade*. Woodhead Publishing Limited Cambridge England, 1994.
- [12] *The Biology of Gossypium hirsutum L. and Gossypium barbadense L. (cotton)*. Australian Government, Department of health and Ageing, Office of the Gene Technology Regulator, Canberra, Australia, 2008.
- [13] Anon. <https://cccarchibull2013.wordpress.com/2013/08/>, 2013. CCC, Archibull 2013 -blogi (luettu 20.07.2016).
- [14] Anderson, D. B. ja Kerr, T. Growth and structure of cotton fiber. *Industrial & Engineering Chemistry*, 30(1938):48–54.
- [15] Anon. [http://www.ars.usda.gov/News/News.htm?docid=4027&modecode=60-54-05-05&page=1&pf=1&cg\\_id=0](http://www.ars.usda.gov/News/News.htm?docid=4027&modecode=60-54-05-05&page=1&pf=1&cg_id=0). United States Department of Agriculture Agricultural Research Service, Washington D. C., USA, (luettu 20.07.2016).
- [16] Armijo, C. B., Hughs, S. E., Gillum, M. N. ja Barnes, E. M. Ginning a cotton with a fragile seed coat. *Journal of Cotton Science*, 10(2006):46–52.
- [17] Sundqvist, H. Puusolut ja solukot. [http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/Puun%20rakenne%20ja%20solut\\_%20v3.pdf](http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/Puun%20rakenne%20ja%20solut_%20v3.pdf), 2007. Luentomateriaali, Teknillinen korkeakoulu, Aalto yliopisto, 2007, (luettu 17.02.2016).
- [18] Andersson, M., Persson, L., Sjöholm, M., ja Svanberg, S. Spectroscopic studies of wood-drying processes. *Optics Express*, 2006(8):3641–3653.
- [19] González Canga, A., Fernández Martínez, N., Sahagún, AM., García Vieitez, JJ., Díez Liébana, MJ., Calle Pardo, AP, Castro Robles, LJ., ja Sierra Vega, M. Glucomanan: properties and therapeutic applications. *Nutrición Hospitalaria*, 19(2004):45–50.
- [20] Booker, R. E. ja Sell, J. The nanostructure of the cell wall of softwoods and its functions in a living tree. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56(1998):1–8.
- [21] Karlsson H. *Fiber Guide: Fiber Analysis and Process Applications in the Pulp and Paper Industry*. AB Lorentzen & Wettre, Kista, Sweden, 2006.
- [22] *Pollution Prevention Technologies for the Bleached Kraft Segment of the U.S. Pulp and Paper Industry*. United States Environmental Protection Agency, Washington D. C., USA, 1993.

- [23] Anon. Pulp and paper applications. <https://www.yokogawa.com/us/technical-library/resources/application-notes/pulp-and-paper-applications/>. 1994-2016 Yokogawa Corporation of America (luttu 15.07.2016).
- [24] *AP 42, Volume I, 10.2 Chemical Wood Pulping*. 5. painos, United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA, 1990.
- [25] Bolton, J. The potential of plant fibers as crops for industrial use. *Outlook on Agriculture*, 24(1995):85.
- [26] Eichhorn, S. J., Baillie, C. A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P., Dufresne, A., Entwistle, K. M., Herrera-Franco, P. J., Escamilla, G. C., Groom, L., Hughes, M., Hill, C., Rials, T. G. ja Wild, P. M. Review: Current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of Materials Science*, 36(2001):2107–2131.
- [27] Yim, S. Y., Song, J. E. ja Kim, H. R. Production and characterization of bacterial cellulose fabrics by nitrogen sources of tea and carbon sources of sugar. *Process Biochemistry*, 51(2016):809–932.
- [28] Gupta, S., Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Singh, S., Chaudhary, M., ja Kushwaha, S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, 216(2016):1066 – 1076.
- [29] Rojas, J., Bedoya, M. ja Ciro, Y. Current trends in the production of cellulose nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications Kirjassa: Poletto, M. ja Ornaghi, H. L. *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*. CC BY 3.0 license, 2015, s. 193-228.
- [30] Börjesson, M. ja Westman, G. Crystalline Nanocellulose — Preparation modification, properties cellulose fundamental aspects, and current trends Kirjassa: Poletto, M. ja Ornaghi, H. L. *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*. CC BY 3.0 license, 2015, s. 159-191.
- [31] Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., Lapidot, S. ja Shoseyov, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 39(2016):76 – 88.
- [32] Wei, H., Rodriguez, K., Renneckar, S. ja Vikesland, P.J. Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites. *Environmental Science*., 1(2014):302–316.

- [33] Karra-Châabouni, M., Bouaziz, I., Boufi, S., Botelho do Rego, A. M. ja Gargouri, Y. Physical immobilization of rhizopus oryzae lipase onto cellulose substrate: Activity and stability studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66(2008):168 – 177.
- [34] Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J-L., Vignon, M. ja Isogai, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from tempo-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7(2006):1687–1691.
- [35] Goussé, C., Chanzy, H., Cerrada, M.L. ja Fleury, E. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer*, 45(2004):1569 – 1575.
- [36] Rueda, L., Fernández d’Arlas, B., Zhou, Q., Berglund, L.A., Corcuera, M.A., Mondragon, I. ja Eceiza, A. Isocyanate-rich cellulose nanocrystals and their selective insertion in elastomeric polyurethane. *Composites Science and Technology*, 71(2011):1953 – 1960.
- [37] Zheng-Ming Huanga, Z.-M., Zhangb, Y.-Z., Kotaki, M. ja Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(2003):2223–2253.
- [38] Dong, S., Bortner, M. J. ja Roman, M. Analysis of the sulfuric acid hydrolysis of wood pulp for cellulose nanocrystal production: A central composite design study. *Industrial Crops and Products*, 93(2016):76–87.
- [39] Forsström, U., Kangas, H., Qvintus, P. ja Tammelin, T. Nanocellulose - potential applications. *Kokkola Material Week, NanoKokkola*, 13.11.2011, VTT, Espoo, Suomi.
- [40] Method for preparing nanometer nitro celluloses, 29.06.2011. CN Patent 101,838,332.
- [41] Deepa, B., Abraham, E., Cordeiro, N., Mozetic, M., Mathew, A. P., Oksman, K., Faria, M., Thomas, S. ja Pothan, L. A. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. *Cellulose*, 22(2015):1075–1090.
- [42] Sun, D-P, Ma, B., Zhu, C-L., Liu, C-S. ja Yang, J-Z. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose. *Journal of Energetic Materials*, 28(2010):85–97.
- [43] Giese, M., Blusch, L. K., Khan, M. K., Hamad, W. Y. ja MacLachlan, M. J. Responsive mesoporous photonic cellulose films by supramolecular cotemplating. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(2014):8880–8884.
- [44] Suomen Kemian Seura Räjähdeyhdistys. *Räjähdekirja*. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä,

2005.

- [45] Fernández de la Ossa, Á., López-López, M., Torre, M. ja García-Ruiz, C. Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(2011):1740 – 1755.
- [46] Quinchon, J. ja Tranchant, J. *Nitrocelluloses the Materials and their Applications in Propellants, Explosives and Other Industries*. Ellis Horwood Limited, Hemel Hemstead, UK, 1989.
- [47] Pourmortazavi, S.M., Hosseini, S.G., Rahimi-Nasrabadi, M., Hajimirsadeghi, S.S. ja Momenian, H. Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2009):1141 – 1144.
- [48] Moniruzzaman, M., Bellerby, J. M. ja Mai, N. The effect of light on the viscosity and molecular mass of nitrocellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 96(2011):929 – 935.
- [49] Balser, K., Lutz, H., Eicher, T., Wandel, M., Astheimer, H-J., Steinmeier, H. ja Allen, J. M. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH GmbH Co. KGaA Weinheim, Germany, 2000.
- [50] Hiemenz, P. C. ja Lodge, T. P. *Polymer Chemistry*. 2. painos, CRC Press, Boca Raton, USA, 2007.
- [51] Barbosa, I.V.M., Merquior, D.M. ja Peixoto, F.C. Continuous modelling and kinetic parameter estimation for cellulose nitration. *Chemical Engineering Science*, 60(2005):5406 – 5413.
- [52] Peng, B. L., Dhar, N., Liu, H. L. ja Tam, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(2011):1191–1206.
- [53] Sovizi, M.R., Hajimirsadeghi, S.S. ja Naderizadeh, B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2009):1134 – 1139.
- [54] Chang, J. I., Chen, C.H. ja Liu, G. S.Y. The experience of waste minimization at a nitrocellulose manufacturing plant. *Resources, Conservation and Recycling*, 30(2000):333 – 351.
- [55] Grasso, D., Carrington, J.C., Chheda, P. ja Kim, B. Nitrocellulose particle stability: Coagulation thermodynamics. *Water Research*, 29(1995):49 – 59.
- [56] Vogelsanger, B., Müller, M. ja Folly, P. Scientific / technical workshop on nitrocellulose testing. *International Nitrocellulose Symposium, Montreal Canada, 2.6.2016*.

- [57] Sovizi, M.R., Hajimirsadeghi, S.S. ja Naderizadeh, B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2009):1134 – 1139.
- [58] Pradyot Ph.D. P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, USA, 2003.
- [59] Stenholm, Å., Holmström, S. ja Ragnarsson, A. Total nitrogen in wastewater analysis: Comparison of devarða's alloy method and high temperature oxidation followed by chemiluminescence detection. *Journal of Analytical Chemistry*, 64(2009):1047–1053.
- [60] Vogelsanger, B., Sopranetti, R. ja Folly, P. Stanag 4178 ed. 2 testing of nitrocellulose. *4th International Nitrocellulose Symposium*, 4.2010.
- [61] Fekete, S., Beck, A., Veuthey, J-L. ja Guillarme, D. Theory and practice of size exclusion chromatography for the analysis of protein aggregates. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 101(2014):161 – 173.
- [62] Grossi, M. ja Riccò, B. A portable electronic system for in-situ measurements of oil concentration in metalworking fluids. *Sensors and Actuators A: Physical*, 243(2016):7 – 14.
- [63] Ulusoy, U. ja Igathinathane, C. Dynamic image based shape analysis of hard and lignite coal particles ground by laboratory ball and gyro mills. *Fuel Processing Technology*, 126(2014):350 – 358.
- [64] Atkins, P. ja De Paula, H. *Atkins' Physical Chemistry*. 9. painos, Oxford University Press, Oxford, England, 2010.
- [65] Meyer, R., Kohler, J. ja Homburg, A. *Explosives*. 7. painos, Wiley-CH, Weinheim, Germany, 2016.
- [66] Anon. <http://www.ozm.cz/en/products/be-ju-98-bergman-junk-test-apparatus/>. 1997 – 2016 Ozm Research S.R.O., (luettu 29.09.2016).
- [67] Martin, G. ja Barbour, W. *Industrial Nitrogen Compounds and Explosives*. Crosby Lockwood and Son, Westminster, UK, 1915.
- [68] Anon. Gsce bitesize-gas chromatography. [http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/triple\\_ocr\\_21c/further\\_chemistry/chromatography/revision/5/](http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/triple_ocr_21c/further_chemistry/chromatography/revision/5/). BBC, 2014, (luettu 26.07.2016).
- [69] Watson, E.S.R. ja O'neill, M.J.W.R. Process and device for investigating and controlling chan-

- ges of state of a liquid or gelatinized medium by differential thermal analysis, 14.02.1974. DE Patent App. DE19,631,473,303.
- [70] Coleman, N. J. ja Craig, D. Q.M. Modulated temperature differential scanning calorimetry: A novel approach to pharmaceutical thermal analysis. *International Journal of Pharmaceutics*, 135(1996):13 – 29.
- [71] Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer, Berlin, Germany, 2005.
- [72] Binke, N., Rong, L., Xianqi, C., Yuan, W., Rongzu, H. ja Qingsen, Y. Study on the melting process of nitrocellulose by thermal analysis method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58(1999):249–256.
- [73] S. Tavčar, E., Turk, E. ja Kreft. Simple modification of karl-fischer titration method for determination of water content in colored samples. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2012:1–6.
- [74] Felgner, A. Water content determination for insoluble and interfering samples using the karl fischer oven. *Analytix 2013, Volume 5, Sigma-Aldrich Co.*, (luettu 26.07.2016).
- [75] Balabin, R. M., Safieva, R. Z. ja Lomakina E. I. Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (nir) spectroscopy data for gasoline properties prediction. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 88(2007):183 – 188.
- [76] Cárdenas, V., Cordobés, M., Blanco, M. ja Alcalà M. Strategy for design {NIR} calibration sets based on process spectrum and model space: An innovative approach for process analytical technology. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 114(2015):28 – 33.
- [77] Anon. Advantages of a fourier transform infrared spectrometer. <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN50674-E-0215M-FT-IR-Advantages.pdf>, 2008-2015, Technical Note 50674, ThermoScientific (luettu 09.09.2016).
- [78] Kyrö, M. *FTIR spektroskopia kasviuutteiden analysoinnissa*. Pro Gradu tutkielma, Helsingin yliopisto, Farmasian osasto, Farmaseuttisen biologian osasto, Helsinki 2011.
- [79] Swapp, S. Geochemical instrumentation and analysis-scanning electron microscopy (sem). [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html). The Science Education Resource Center, Carleton College, Northfield, USA (luettu 02.10.2016).