

Tekniikan kandidaatintyö

**Lämpötilan vaikutus natriumpolyakrylaatin nesteen
adsorptiokykyyn**

Lappeenranta 2018

Anna Lankila

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö

**LÄMPÖTILAN VAIKUTUS NATRIUMPOLYAKRYLAATIN NESTEEN
ADSORPTIOKYKYYN**

Tekijä: Anna Lankila

Työn ohjaaja: Dr. Katri Laatikainen

Valmistusvuosi: 2018

TIIVISTELMÄ

Tekijä: Anna Lankila
Ohjaaja: Dr. Katri Laatikainen
Nimi: Lämpötilan vaikutus natriumpolyakrylaatin nesteen adsorptiokykyyn
Osasto: LUT Kemianteekniikka
Vuosi: 2018

Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Hakusanat: superadsorbentti, natriumpolyakrylaatti

Superadsorbentit ovat käytössä monissa arkipäivän hyödykkeissä, johtuen näiden positiivisiksi koetuista ominaisuuksista. Tunnusomaisia piirteitä superadsorbenteissa ovat huomattava veden adsorptiokyky, kohtuullinen hinta sekä turvallisuus ihmiselle. Edellä mainitut ominaisuudet mahdollistavat näiden polymeerien käytön mm. hygienia tuotteissa. Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli selvittää lämpötilan vaikutus natriumpolyakrylaatin maksimiturpoamiseen sekä turpoamisaikaan, kun tarkastelussa oli kolme erilaista liuosta. Kokeissa käytetty lämpötila-alue oli 25°C - 60°C. Tehdyistä kokeista käy ilmi, että lämpötilan nostaminen huonontaa maksimiturvotusta sekä laskee maksimiturpoamisen saavuttamiseen kuluvaa aikaa jokaisella tutkitulla liuoksella. Suolaliouksen sekä synteettisen virtsan maksimiturvotus ei kuitenkaan merkittävästi laske lämpötilan noustessa, joten tietyissä sovelluksissa superadsorbentin lämpötilan nostaminen kinetiikan parantamiseksi voisi olla suositeltavaa.

ABSTRACT

Author: Anna Lankila

Counselor: Dr. Katri Laatikainen

Title: The effect of temperature on the adsorption ability of sodium polyacrylate

Department: LUT Chemical engineering

Year: 2018

Bachelor's thesis, Lappeenranta University of Technology

Keywords: superadsorbent, sodium polyacrylate

Superadsorbents are utilized in many everyday commodities due to their perceived positive attributes. The distinguishing characteristics of superadsorbent polymers are a remarkable adsorption ability of water, a reasonable price point, and safety of use for humans. These characteristics enable the use of superadsorbent polymers on many commodities intended for human consumption such as hygiene products. The goal of this bachelor's thesis was to examine the effect that temperature has on the maximum swelling and swelling time of sodium polyacrylate using three different solutions. The temperature range used in these tests was 25°C - 60°C. The tests showed that raising the temperature worsens the maximum swelling of every examined solution, and reduces the time it takes them to reach it. However, the maximum swelling of brine and synthetic urine is not reduced to a significant degree when the temperature is raised, so in some cases, raising the temperature of superadsorbent polymers to improve their kinetics could be advantageous.

SISÄLLYSLUETTELO

LYHENNELUETTELO	4
SYMBOLILUETTELO	4
KIRJALLINEN OSA.....	5
1 Johdanto	5
2 Adsorptio ja adsorbentit	6
3 Natriumpolyakrylaatti	7
3.1 Natriumpolyakrylaatin käyttäytyminen vedessä.....	7
4 Osmoosi.....	9
5 Superabsorbentit polymeerit	10
5.1 Testausneste superabsorbenteille	10
5.2 Lämpötilan vaikutus superabsorbetteihin.....	10
KOKEELLINEN OSA.....	12
6 Koejärjestelyt.....	12
6.1 Materiaalit.....	13
6.2 Natriumpolyakrylaattinäytteen valmistaminen	13
6.3 Enimmäisturpoamiskokeiden menetelmät	13
6.4 Kinetiikkakokeiden menetelmät	15
6.5 Natriumpolyakrylaattinäytteiden kuvaaminen SEM-mikroskoopilla.....	15
6.6 Natriumpolyakrylaatin FTIR-spektrometri mittaus	16
7 Tulokset.....	16
7.1 Enimmäisturpoamiskokeiden tulokset.....	16
7.2 Kinetiikkakokeiden tulokset.....	18
7.3 SEM-mikroskooppitulokset.....	19
7.4 FTIR-spektrometrimittauksen tulokset.....	21
8 Yhteenveto ja johtopäätökset.....	22
LÄHDELUETTELO.....	22

LYHENNELUETTELO

FTIR-spektrometri	<i>Fourier Transform Infrared Spectrometer</i>
	Fourier-muunnos-infrapunaspektroskooppi
SEM-mikroskooppi	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

SYMBOLILUETTELO

s	turvotus	
m_w	näytteen sekä adsorboituneen veden paino	g
m_0	näytteen paino kuivana	g

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Natriumpolyakrylaatti on teollisuudessa käytetty superadsorbentti polymeeri, jolla on useita käytännöllisiä ominaisuuksia, kuten huomattava veden adsorptiokyky (Kemian opetuksen keskus 2011) sekä turvallisuus ihmiselle (Wang 2014). Näistä hyvistä ominaisuuksista johtuen natriumpolyakrylaattia hyödynnetään monissa eri hygieniatuotteissa, kuten terveystiteissä, vaipoissa, kastelukiteissä ja kosteuspyyhkeissä (Kemian opetuksen keskus 2011). Natriumpolyakrylaatin tyypillisimmissä käyttökohteissa superadsorbentti on siis lähellä huoneen- ja kehonlämpötilaa. Siitä johtuen lämpötilan vaikutusta natriumpolyakrylaattiin on tässä kandityössä tutkittu näiden lämpötilojen läheisyydessä.

Lämpötilan vaikutuksista eri superadsorbentteihin on tehty tutkimuksia jo entuudestaan. Tarkastelun kohteena on ollut mm. tasapainoturvotuksen määrä, kun lämpötilaa muutetaan. Casquilhon & Rosan tekemän tutkimuksen mukaan superadsorbenteilla tasapainoturvotus on aluksi maltillisempaa, mutta selkeä muutoskohta on tyypillisesti noin 35°C kohdalla. Vaikka eri superadsorbenteilla on monia yhteisiä piirteitä, tasapainoturvotuksissa on kuitenkin superadsorbentti kohtaisia eroja. Eroavaisuuksia löytyy eteenkin turvotusmäärissä, esimerkiksi niin sanottu "Super Slurper" polymeeri pystyy absorboimaan 400 kertaisesti puhdasta vettä itseensä omaan painoonsa verrattuna (M² Polymer Technologies 2011), kun taas tässä kandityössä tarkastelun kohteena olevalla natriumpolyakrylaati 800 kertaisesti (Carnegie Mellon University 2016).

Tämän kandidaattityön tarkoituksena on tutkia lämpötilan vaikutuksia natriumpolyakrylaatin adsorptiokykyyn. Työ koostuu rakenteellisesti kahdesta elementistä; kirjallisesta sekä kokeellisesta osuudesta. Kirjallisessa osuudessa keskitytään tarkastelemaan adsorptiota, superabsorbentteja ja itse natriumpolyakrylaattia, sekä niihin liittyviä taustatietoja. Lisäksi käydään läpi kokeellisen osuuden kannalta olennaisia teoriaosioita. Kokeellisessa osuudessa on

tarkoituksena tutkia käytännössä lämpötilan vaikutusta superadsorbenttien adsorptiokykyyn suolaliuoksessa, ionisoidussa vedessä sekä synteettisessä virtsassa. Eli näin havaitaan liuosten keskinäisiä eroavaisuuksia adsorption kannalta. Kokeissa käytetty superadsorbentti oli natriumpolyakrylaattia, joka erotettiin Tena XL -vaipeista. Lisäksi natriumpolyakrylaattia tutkittiin FTIR-mittauksen ja SEM-mikroskooppikuvien avulla. Kokeellisessa osuudessa esitellään ensin tutkimuksessa käytetyt menetelmät ja lopuksi tarkastellaan saatuja tuloksia, sekä tehdään johtopäätöksiä.

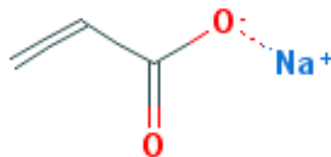
2 Adsorptio ja adsorbentit

Adsorptio on prosessi, jossa yksi tai useampi komponentti imeytyy adsorbenttien pinnalle. Tyypillisesti adsorbentit ovat kiintoainepartikkeleita, joiden rakenne vaihtelee pellettimäisistä ja jyvämäisistä partikkeleista aina jauhomaisiin adsorbentteihin saakka. Partikkelikoko adsorbenteilla on siis keskimäärin 0,1-12mm välillä. Adsorbentteja sovelletaan esimerkiksi erotustehtävissä, kuten veden puhdistamisessa orgaanisista kemikaaleista tai värin poistamisessa erillaisista liuoksista (Louhi-Kultanen & Ajo 2016). Yleisimpiä adsorbentteja mm. ovat aktiivihiili, silika, alumiinioksidi, erilaiset savet ja molekyyliuseula. Osa adsorbenteista on siis luonnollisia, ja osa synteettisiä materiaaleja (Vermeulen et al. 1985).

Käytännössä adsorptio on mahdollista toteuttaa jatkuvatoimisen prosessina tai panosprosessina. Jatkuvatoiminen prosessi voidaan toteuttaa kolonissa, jossa adsorbentti kerrokseen johdetaan haluttua liuosta. Adsorbenteilla on maksimikapasiteetti, jonka ylittyttyä adsorptio pysähtyy. Tästä johtuen jatkuvatoimiseen prosessiin tarvitaan useampi koloni rinnan, jolloin adsorptiokerroksen kyllästyttyä yhdessä kolonissa, adsorptiota voidaan jatkaa toisessa kolonissa. Adsorbentit on mahdollista regeneroida kyllästymisen jälkeen esimerkiksi termisesti. Panostoimisessa adsorptioprosessissa taas reaktio toteutetaan sekoitussäilössä, johon lisätään adsorbentti ja käsiteltävä liuos. Sekoitussäilössä edellä mainitut komponentit saavuttavat tasapainotilan (Louhi-Kultanen & Ajo 2016).

3 Natriumpolyakrylaatti

Natriumpolyakrylaatti on superadsorbentti, joka pystyy sitomaan itseensä jopa 800-kertaisesti tislattua vettä omaan painoonsa verrattuna. Vesijohtovesi sisältää suoloja, joten natriumpolyakrylaatti kykenee sitomaan sitä ainoastaan 300-kertaisen määrän. (Carnegie Mellon University 2016) Natriumpolyakrylaatti koostuu akrylaattipolymeereistä ja natriumista. se on siis polymeeri, jonka kemiallinen kaava on $(C_3H_3NaO_2)_n$ ja rakennekaava on näkyvillä kuvassa 1 (National Center for Biotechnology Information 2005). Yhdysvaltain Occupational Safety and Health Administration -viraston tekemien käyttöturvallisuustiedotteiden mukaan natriumpolyakrylaatti on turvallinen ihmisille. Turvallisuuden ja huomattavan imukyvyn ansiosta natriumpolyakrylaattia sovelletaan useissa eri hygienia tuotteissa, kuten vaipoissa ja kosteuspyyhkeissä (Kemian opetuksen keskus 2011).

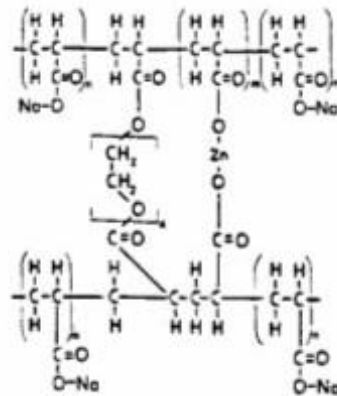


Kuva 1. Natriumpolyakrylaatin rakennekaava (National Center for Biotechnology Information 2005).

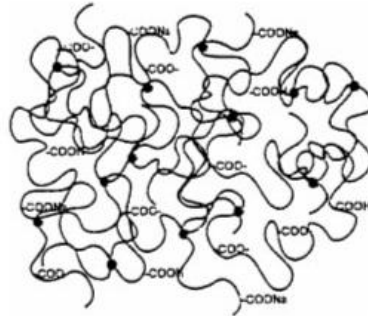
3.1 Natriumpolyakrylaatin käyttäytyminen vedessä

Natriumpolyakrylaatin vedensitomiskyky perustuu prosessiin nimeltä osmoosi, mistä johtuen suolat ja hapot eivät imeydy natriumpolyakrylaattiin yhtä hyvin kuin vesi. Osmoosi aiheutuu

natriumpolyakrylaatin rakenteen vuoksi. Jos natriumpolyakrylaattia päätyy veden kanssa kosketuksiin, polymeerissä olevat karboksyyliiryhmät alkavat vetää poolisuutensa vuoksi vesimolekyylejä puoleensa. Tällöin natriumioneita siirtyy polymeerin sisään, joka tekee tilaa vesimolekyyleille. Natriumionit aiheuttavat siirtymisellään korkean ionikonsentraation polymeerin sisään, jolloin vesimolekyylit sitoutuvat vetysidoksin natriumpolyakrylaattiin. Polymeeriketjut eivät pääse kuitenkaan veden vaikutuksesta suoristumaan suoraksi ketjuksi, sillä polymeeriketjut ovat ristsidottuja, eli ne ovat liittyneet toisiinsa kovalenttisillä sidoksilla (Kemian opetuksen keskus 2011). Kuvassa 2 on näkyvillä natriumpolyakrylaattimolekyylin rakennetta atomitasolla ja kuvassa 3 on rakennetta suuremmassa mittakaavassa, jolloin polymeeriketjujen ”spagetin” kaltainen kaareva muoto käy hyvin ilmi.



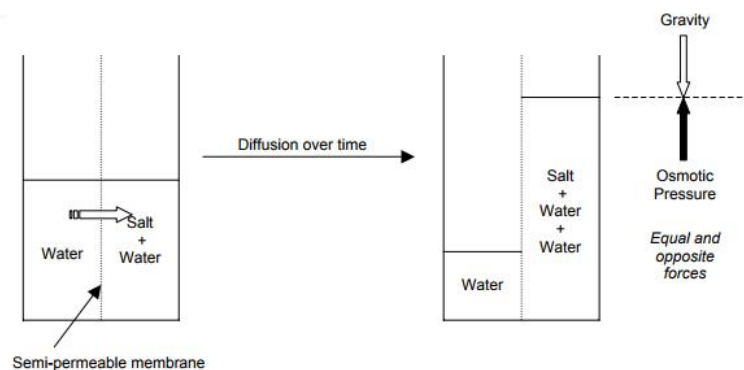
Kuva 2. Natriumpolyakrylaatin rakennetta atomitasolla (M² Polymer Technologies 2011).



Kuva 3. Natriumpolyakrylaatin rakennetta suuremmissa mittakaavassa (M² Polymer Technologies 2011).

4 Osmoosi

Osmoosi on prosessi, jossa liuotin siirtyy diffuusiolla puoliläpäisevän kalvon lävitse. Liuennet hiukkaset eivät aina pääse puoliläpäisevästä kalvosta läpi, sillä sen läpäisevät ainoastaan riittävän pienet molekyylit, kuten vesimolekyylit. Prosessin ajavana voimana toimii konsentraatioero puoliläpäisevän kalvon eri puolilla. Liuotin siirtyy kalvon läpi laimeammasta liuksesta väkevämpään liukseen (Törrönen et al. 2006). Tasapainotilanteessa painovoima ja osmoottinen paine ovat siis yhtä suuria, mikä on demonstroitu kuvassa 4.



Kuva 4. Osmoosiprosessi (Elliott 2009).

5 Superabsorbentit polymeerit

Superabsorbentit polymeerit ovat polymeerejä, jotka voivat absorboida huomattavan määrän vettä tai vesipitoisia liuoksia itseensä verrattuna omaan painoonsa (Elliott 2009). Aikaiset absorboivat materiaalit eivät olleet läheskään yhtä hyviä turpoamisominaisuuksiltaan verrattuna nykypäivänä käytettyihin superabsorbentteihin. Selluloosa- ja kuitupohjaiset absorboivat materiaalit olivat suosiossa aina 1980-luvulle saakka, vaikka nämä pystyvät absorboimaan vettä korkeintaan 20-kertaisesti painoonsa nähden. Yhdysvaltain maatalousministeriö kehitti superabsorbentteja polymeerejä ensimmäisen kerran 1960-luvulla parantaakseen veden säilyvyyttä maaperässä. Näiden absorptiokyky oli jopa 400-kertainen omaan painoonsa nähden, mikä oli huomattava muutos. Superabsorbenteilla polymeereillä on nykyisin kuitenkin monia käyttötarkoituksia eri tuotteissa myös maataloussektorin ulkopuolella. Esimerkiksi kysyntää niille löytyy vaipoista ja muista hygienia tuotteista (M² Polymer Technologies 2011).

5.1 Testausneste superabsorbenteille

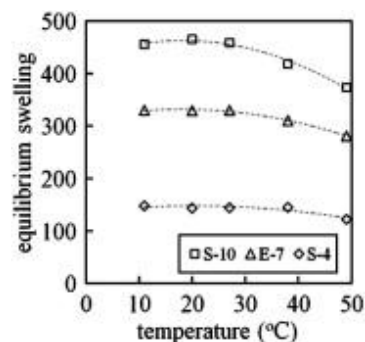
Superabsorbentteja käytetään mm. hygienia tuotteissa, jolloin kehon eri nesteet tulevat kosketuksiin superabsorbentin kanssa. Jos halutaan tehdä koesarjoja, joissa superabsorbentin turpoamisominaisuuksia tarkastellaan näissä olosuhteissa, tulee testattavan nesteen simuloida tätä koetilanteessa. Kehosta erittyvät nesteet sisältävät turvotusta vähentäviä ioneita, mistä johtuen superabsorbenttejen testausnesteenä ei kannata käyttää puhdasta vettä (Elliott 2009). Yksinkertainen vaihtoehto testausnesteelle on pelkkä suolavesi. Virtsa simuloidessa voidaan myös käyttää synteettistä virtsaa, joka koostuu eri suoloista, kuten esimerkiksi natriumkloridista, magnesiumsulfaattista ja kalsiumkloridista.

5.2 Lämpötilan vaikutus superabsorbetteihin

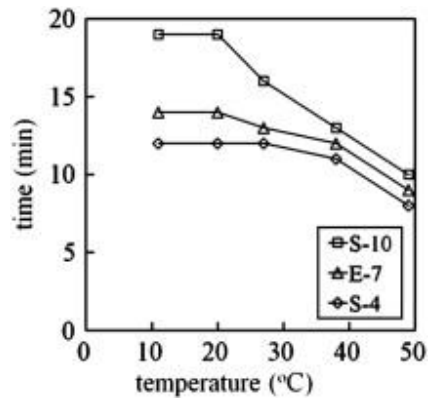
Yleisesti ottaen lämpötilan muutos superabsorbenteissa muuttaa niin adsorptioaikaa, kuin myös turvotuksen määrää. Muutoksen merkittävyudessa on eroja superabsorbenttien väleillä, mutta joitakin yleisiä käytösmalleja on eri tutkimuksissa kyetty löytämään. Kuvissa 5 ja 6 on näkyvillä kolmen eri superabsorbentti polymeerin käyttäytymistä lämpötilan vaikutuksesta. Edellä mainituissa kuvissa näkyvä E-7 polymeeri on syntetisoitu vapaalla radikaalilla käänteisellä emulsiolla ja on pH-arvoltaan 7, kun taas S-10 ja S-4 ovat syntetisoitu vapaan radikaaliliuoksen tekniikalla ja ovat pH-arvoiltaan vastaavasti 10 ja 4. Polymeerien valmistus synteetit aloitettiin kahdella eri monomeerillä; akryyliamidilla ja 2-akryyliamido-2-metyylipropano sulfonihapolla. Ristisidos mahdollistettiin N,N-Metyleenibisakryyliamidilla. Polymeerien tasapainoturvotus mitattiin Casquilho & Rosan tutkimuksessa seuraavalla yhtälöllä.

$$s = \frac{m_w}{m_0} \quad (1)$$

jossa s turvotus
 m_w näytteen sekä siihen absorboituneen veden paino
 m_0 näytteen paino kuivana



Kuva 5. Lämpötilan vaikutus kolmen eri polymeerin turvotukseen (Casquilho & Rosa 2011)



Kuva 6. Kuvaajassa on esitetty lopullisen turvotukseen pääsemiseen kulunut aika eri lämpötiloissa kolmelle tutkitulle polymeerille (Casquilho & Rosa 2011)

Kuvasta 5 huomaa, että tasapainoturvotuksen muutos ennen 30°C ei ole suurta, joka on linjassa Szilágyin ja Zrínyin tutkimuksen kanssa, jonka mukaan kriittinen lämpötila muutokselle on noin 35°C. Kuvassa 6 taas voidaan havaita, että lämpötilan nostaminen vähentää tasapainoturvotukseen pääsemiseen kuluvaa aikaa huomattavasti.

KOKEELLINEN OSA

6 Koejärjestelyt

Kokeellinen osa koostuu natriumpolyakrylaatin ominaisuuksiin liittyvistä kokeista. Ensiksi tarkasteltiin kolmella eri liuoksella natriumpolyakrylaatin enimmäisturpoamista ja turpoamisen kinetiikkaa viidessä eri lämpötilassa. Lopuksi natriumpolyakrylaattia tutkittiin FTIR-spektrometrin mittauksella ja SEM-mikroskoopilla eri turpoamisasteilla. Kaikki tehdyt kokeet suoritettiin Lappeenrannan teknillisen yliopiston laboratorioissa.

6.1 Materiaalit

Natriumpolyakrylaatin turpoamiskokeissa käytetyt liuokset olivat suolavesi, synteettinen virtsa sekä ionisoitu vesi. Synteettinen virtsa valmistettiin itse laboratoriossa ja se sisälsi 8g/l natriumkloridia, 1g/l magnesiumsulfaattia, 20g/l ureaa sekä 0,6g/l kalsiumkloridia. Kaikki liuoksen komponentit olivat kidevedettömiä. Toinen käytetty liuos, suolavesi, sisälsi 9g/l natriumkloridia, joka oli myös kidevedetön. Kaikissa liuoksissa liuottimena käytettiin ionivaihdettua vettä ja kaikkien käytettyjen kemikaalien laatu oli pro analysis laatua.

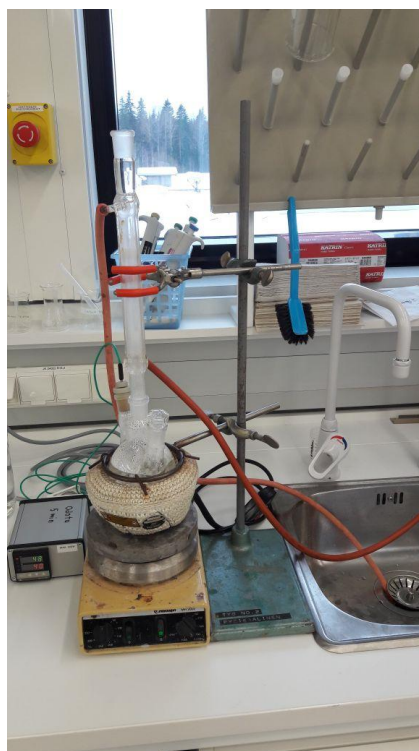
6.2 Natriumpolyakrylaattinäytteen valmistaminen

Natriumpolyakrylaattia kerättiin Tena XL -vaipoista, joissa superadsorbentti oli sijoitettu täyteaineiden väliin. Erottaminen toteutettiin leikkaamalla vaipan sivut auki, jolloin natriumpolyakrylaatti pystyttiin keräämään talteen ravistelemalla sekä kaapimalla vaippaa keräysastian päällä. Vaipasta mukana tullut täyteaine poistettiin seulomalla 2mm ja 1,4mm seuloilla. Lopuksi näytettä pidettiin 50 °C uunissa kahden tunnin ajan, jonka jälkeen se siirrettiin säilytykseen eksikaattoriin.

6.3 Enimmäisturpoamiskokeiden menetelmät

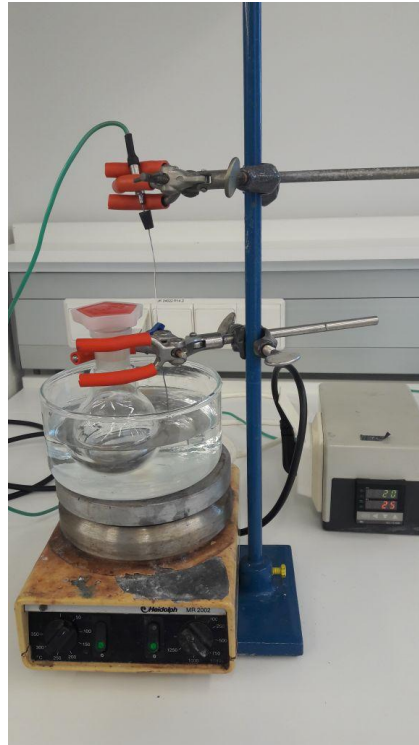
Natriumpolyakrylaatin enimmäisturpoamiskokeiden tarkoituksena oli selvittää enimmäisturpoaminen lämpötiloissa 25°C, 35°C, 40°C, 50°C ja 60°C. Enimmäisturpoamiskokeet etenivät siten, että ensin testattava neste sekä kolvissa oleva punnittu näyte termostoitettiin samaan lämpötilaan. Tämän jälkeen näytekolviin lisättiin mikropipetillä

testattavaa nestettä, kunnes näyte ei enää adsorboinut nestettä. Lisätty veden tilavuus otettiin ylös, josta voitiin laskea enimmäisturvotus. Jokainen koepiste mitattiin toistettavuuden toteamiseksi kolme kertaa. Kuvassa 7 on näkyvillä testattavan nesteen lämmittämiseen käytetty laitteisto. Liuoksen lämpötila pidettiin vakiona linnunpesään liitetyn lämmönsäätimen ja sekoituksen avulla. Laitteistossa oli jäähdytin ja vesikierto, jottei tarkasteltaessa suolaliuosta sekä synteettistä virtsaa liuos lämmityksen aikana väkevöityisi. Kun tutkittiin pelkästään ionisoitua vettä, jäähdytin ei ollut tarpeellinen.



Kuva 7. Tarkasteltavan liuoksen lämmittämiseen käytetty laitteisto.

Natriumpolyakrylaattinäyte pidettiin samassa lämpötilassa testattavan nesteen kanssa kuvassa 8 näkyvän laitteiston avulla. Vesihauteen lämpötilaa mitattiin tässä anturilla, joka oli kytketty lämpölevyä säättävään lämmönsäätimeen. Vesihautteessa oli lisäksi sekoitus ja kolvissa käytettiin korkkia haihtumisen estämiseksi.



Kuva 8. Näytteen lämmitykseen käytetty laitteisto.

6.4 Kinetiikkakokeiden menetelmät

Enimmäisturpoamista mittaavissa kokeissa saatuja tuloksia hyödynnettiin kinetiikkakokeissa, joissa tutkittiin enimmäisturpoamisen saavuttamiseen kuluva aiaa. Kinetiikkakokeet suoritettiin samalla laitteistoilla kuin enimmäisturpoamiskokeet. Kokeet alkoivat näytteen ja tutkittavan nesteen lämmittämällä samaan lämpötilaan, jonka jälkeen näytteeseen lisättiin mikropipetillä tutkittavaa nestettä enimmäisturpoamiskokeissa lasketun suhteen verran. Ajanotto käynnistettiin välittömästi tutkittavan liuoksen lisäämisen jälkeen. Ajanotto pysäytettiin, kun näyte ei enää adsorboinut tutkittavaa nestettä, ja saatu aika kirjattiin ylös.

6.5 Natriumpolyakrylaattinäytteiden kuvaaminen SEM-mikroskoopilla

Natriumpolyakrylaattia kuvattiin SEM-mikroskoopilla, tarkoituksena selvittää eri turvotusasteiden keskinäisiä eroavaisuuksia. Tarkasteltavia näytteitä oli yhteensä viisi: täysin

kuiva näyte, kolme näytettä joiden turpoamisasteet olivat 25%, 50% ja 75% maksimiturpoamispisteestä, sekä yksi maksimiturpoamispisteessä oleva näyte. Näytteet valmistettiin ionisoituun veteen.

SEM-mikroskooppia käyttäessä näytteiden pitää olla kuivia, joten natriumpolyakrylaatinäytteet tarvitsivat esikäsitteilyä, jotta ne saatiin kuivatettua turvonneeseen muotoon. Esikäsitteily suoritettiin jääkuivaimella, 21,5 tuntia kestäväällä ohjelmalla. Ennen jääkuivaimen siirtoa, näytteitä pidettiin pakastimessa 15 minuutin ajan. Jääkuivaimessa oli käytössä kaksiosainen kuivausohjelma: ensimmäisessä osassa kesti 8 tuntia, lämpötila oli -50°C ja paine 0,04mbar ja toisessa osassa kesti 13,5 tuntia, lämpötila oli -76°C sekä paine oli 0,001mbar.

Käytetyn SEM-mikroskoopin merkki oli Hitachin SU3500. Näytteiden alustana käytettiin hiiliteippiä. Näytteitä ei pinnoitettu kuvausta varten.

6.6 Natriumpolyakrylaatin FTIR-spektrometri mittaus

FTIR-spektrometri mittauksessa käytetyn spektrometrin merkki oli PerkinElmerin Frontier. Ennen mittauksen aloittamista natriumpolyakrylaatinäytettä jauhettiin huumareessa, sillä näytteen partikkelikoko oli ilman hienonnusta liian suuri. Jauhamista vaikeutti näytteen sähköisyys sekä kovuus.

7 Tulokset

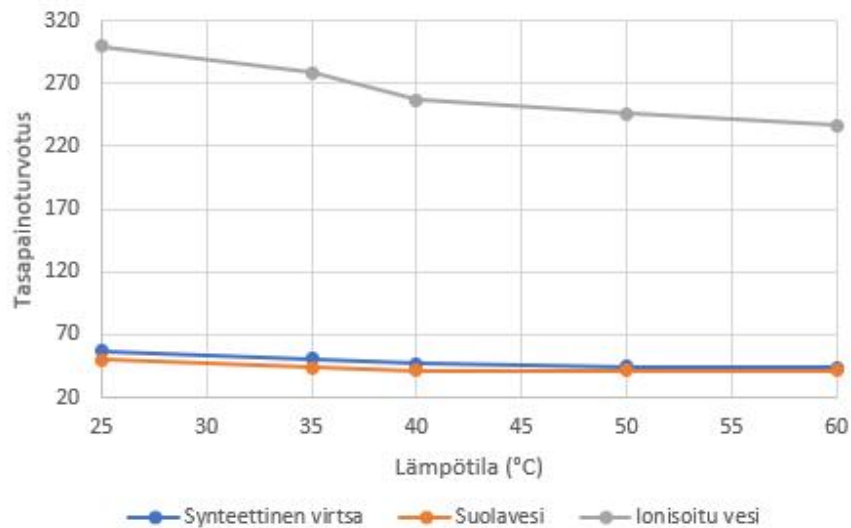
7.1 Enimmäisturpoamiskokeiden tulokset

Kuvassa 10 on nähtävissä natriumpolyakrylaatin tasapainoturvotukset synteettiselle virtsalle, suolavedelle sekä ionisoidulle vedelle. Tasapainoturvotus on laskettu yhtälön 1 mukaan. Lisäksi jokainen kuvassa näkyvä mittauspiste koostuu kolmesta eri identtisestä koesarjasta, joista on otettu keskiarvo. Suolaveden sekä synteettisen virtsan turvotusmäärät ovat hyvin lähellä toisiaan, kun taas veden vastaavat arvot ovat noin 5-6 kertaa suurempia, vertasi sitten kumpaan

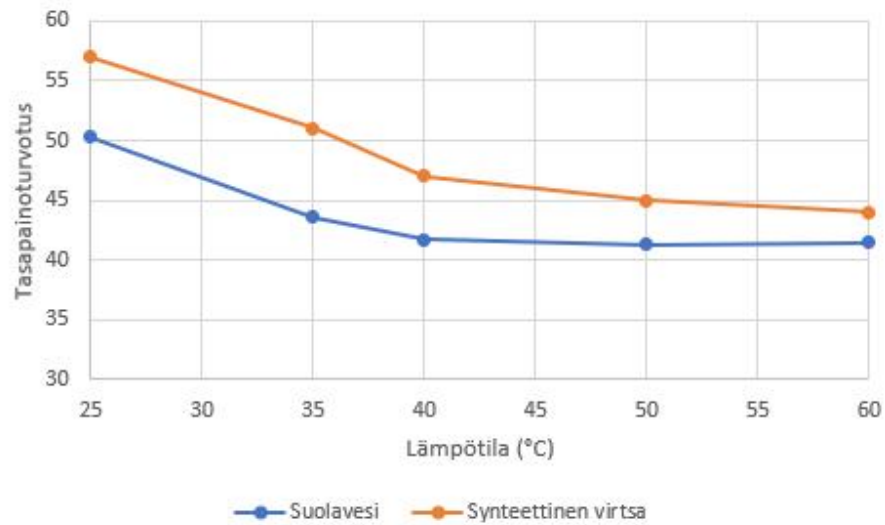
tahansa muista liuksista. Tämän suuntainen tulos oli odotettavissa, sillä superadsorbentit polymeerit adsorboivat yleisesti ottaen vettä huomattavasti paremmin kuin ioneja sisältäviä liuoksia (Elliott 2009).

Ionisoidun veden tasapainoturvotusarvon muutos tarkasteltavan lämpötila-alueen sisällä on paljon huomattavampi kuin kahden muun liuoksen. Ionisoidulla vedellä turvotusarvo laskee 63 yksikköä siirryttäessä 25 asteesta 60 asteeseen. Vastaavat lukemat synteettisellä virtsalla ovat 13, kun taas suolavedellä 9. Lämpötilan nostaminen vaikuttaa siis tasapainoturvotukseen kaikilla liuksilla laskevasti ja erityisen merkittävästi ionisoidulla vedellä.

Jokaisella liuksella on havaittavissa merkittävä muutoskohta 35°C ja 40°C välissä. Synteettisellä virtsalla sekä suolavedellä tämän ilmiön voi havaita paremmin lähemmäksi skaalatussa kuvassa 10. Tyypillisesti superadsorbenteilla kriittinen lämpötila muutokselle on 35°C (Casquilho & Rosa 2011), joten tulokset ovat linjassa tämän kanssa.



Kuva 9. Synteettisen virtsan, ionisoidun veden sekä suolaveden tasapainoturvotus

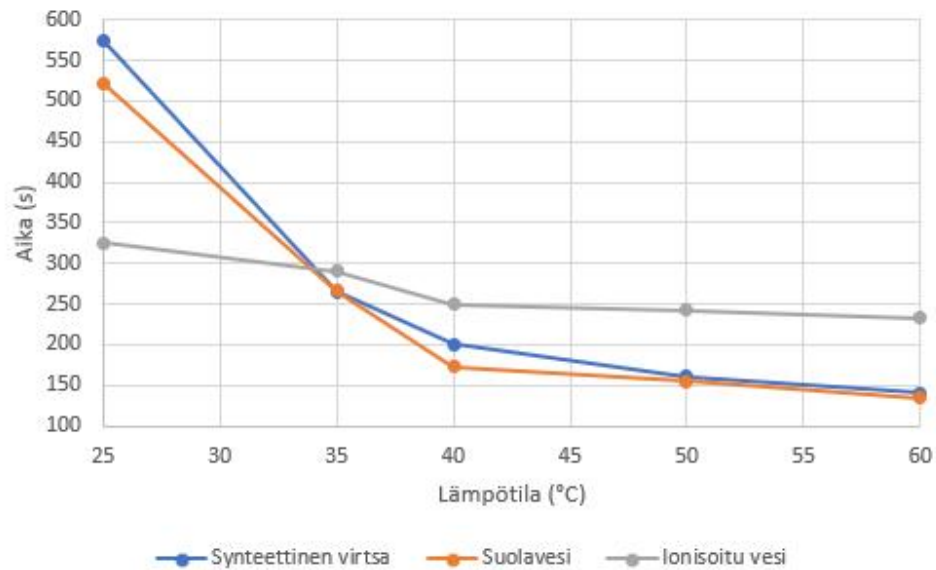


Kuva 10. Suolaveden sekä synteettisen virtsan tasapainoturvotus skaalattuna lähemmäksi verrattuna kuvaan 9

7.2 Kinetiikkakokeiden tulokset

Kuvassa 11 on näkyvissä natriumpolyakrylaatin kinetiikkakokeiden tulokset synteettiselle virtsalle, suolavedelle sekä ionisoidulle vedelle. X-akselilla on maksimiturpoamisen saavuttamiseen kulunut aika ja y-akselilla on kokeen aikana ollut lämpötila. Kuvaajasta voidaan havaita, että lämpötilan noustessa maksimiturpoamiseen pääsemiseen kuluva aika laskee kaikilla liuoksilla. Kuitenkin 40°C jälkeen lämpötilan nousu ei vaikuta millään tarkasteltavalla liuoksella yhtä merkittävästi maksimiturpoamisaikaan, kuin lämpötilavälillä 25°C - 40°C.

Siirtyessä alhaisimmasta lämpötilasta 25°C korkeimpaan lämpötilaan 60°C, synteettisellä virtsalla sekä suolavedellä turpoamisaika on laskenut noin 75%. Ionisoidulla vedellä taas vastaava lukema on noin 28%. Eroavaisuus on epäilyttävän suuri, ja on mahdollista, että ionisoidun veden 25°C mittauspisteessä on sattunut mittausvirhe.



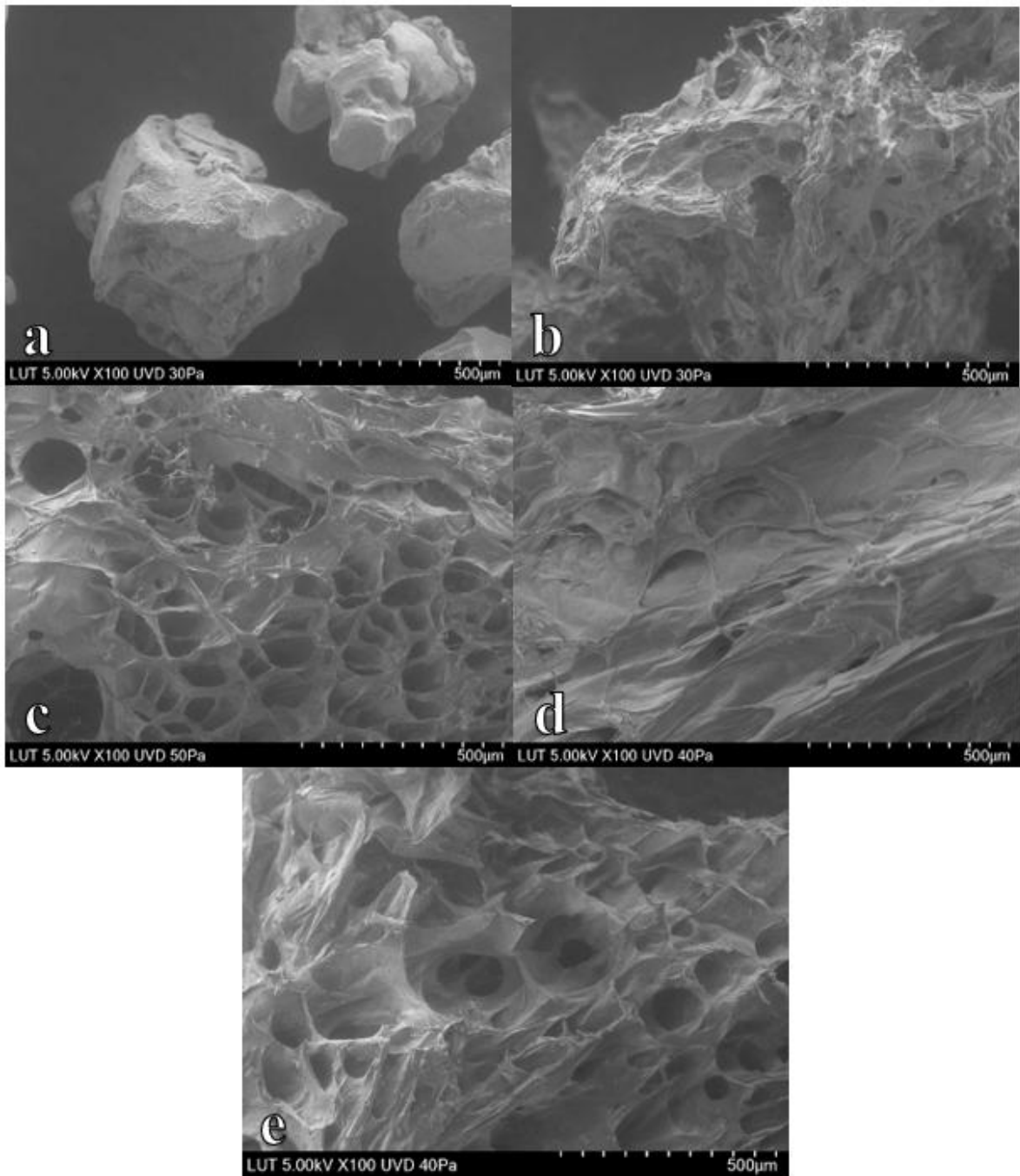
Kuva 11. Synteettisen virtsan, suolaveden sekä ionisoidun veden kinetiikkatulokset.

7.3 SEM-mikroskooppitulokset

SEM-mikroskoopilla kuvattiin viittä eri turvotusasteella olevaa natriumpolyakrylaattinäytettä, jotka ovat näkyvillä kuvassa 12. Jokaisessa eri turvotusasteen kuvassa on vasemmassa alakulmassa näkyvillä kuvan mittakaava, johon kuvia voi suhteuttaa. Kuvauksen kohteena oli siis natriumpolyakrylaattipartikkelien pinnan rakenne. Kaikilla näytteillä on selkeä homogeeninen huokosrakenne.

Kuiva näyte eroaa selkeästi muista näytteistä tiiviillä sekä sileämmällä rakenteellaan, mikä oli odotettavissa, sillä näytteeseen ei lisätty lainkaan ionisoitua vettä. Kun taas muilla näytteillä superadsorbenttien kolmiulotteinen verkkorakenne tulee hyvin esille. Tämä rakenne on tärkeä osa superadsorbenttien nesteen adsorptiokyvyn mahdollistamisesta (Guanghua et al. 2016).

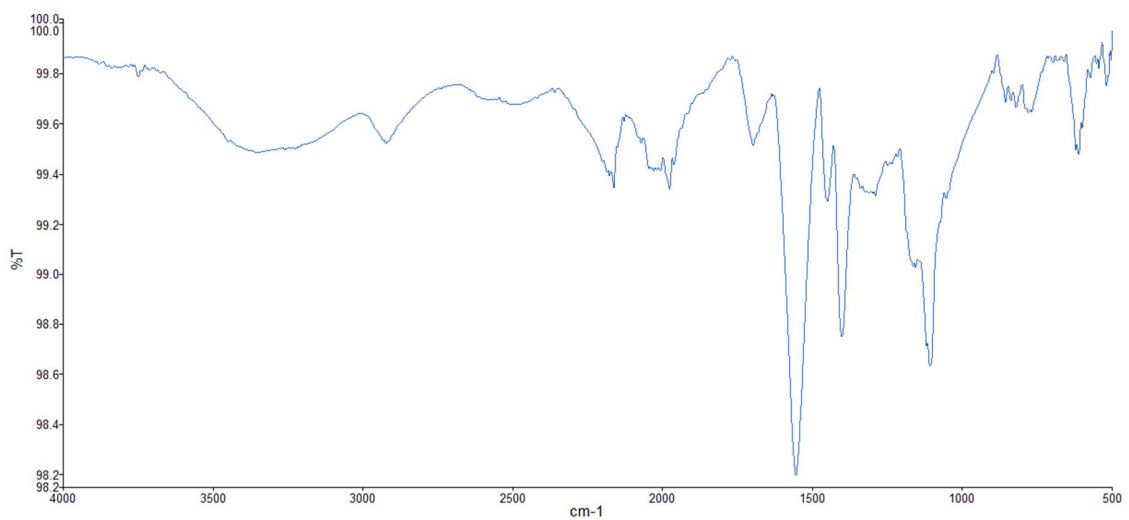
Kuvassa 13 näkyvä 75% maksimiturpoamisasteesta oleva näyte ei näytä yhtä ”reikäiseltä” kuin 50% maksimiturpoamisasteesta oleva näyte. Hypoteesina oli, että reikien koko kasvaisi siirryttäessä suuremmalle turvotusasteelle, joten tämä tulos on ristiriidassa hypoteesin kanssa.



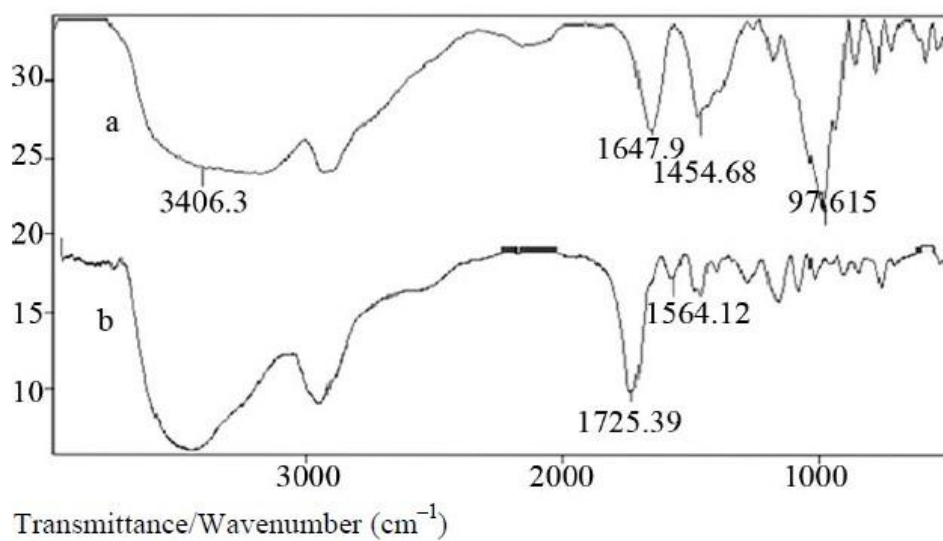
Kuva 12. SEM-mikroskoopilla otettuja kuvia. Kuvassa a on kuiva näyte, kuvassa b näyte on 25% maksimiturpoamisasteesta sekä kuvissa c, d ja e näytteet ovat vastaavasti 50%, 75% ja 100% maksimiturpoamisasteesta.

7.4 FTIR-spektrometrimittauksen tulokset

Natriumpolyakrylaatinäytteelle tehty FTIR-mittaus on näkyvillä kuvassa 13. Spektrissä on havaittavissa useita samankaltaisuuksia verrattuna muihin superadsorbentteihin polymeereihin. Kuvassa 14 on vertailukohteenä tärkkelyksen sekä ristsidotun tärkkelys-poly(NaAA-co-HEMA) -hydrogeelin FTIR-spektri (AA on lyhenne akryylihaposta).



Kuva 13. Natriumpolyakrylaatin FTIR-mittaus



Kuva 14. FTIR-spektrit tärkkelykselle (a) sekä ristisidotulle tärkkelys-poly(NaAA-co-HEMA) -hydrogeelille (b) (Sadeghi & Soleimani 2012).

8 Yhteenveto ja johtopäätökset

Tässä työssä tutkittiin natriumpolyakrylaatin turpoamisominaisuuksia lämpötila-alueella 25°C - 60°C. Kirjallisessa osuudessa keskityttiin adsorption sekä superabsorbenttejen taustan tarkasteluun, kun taas kokeellisessa osiossa esiteltiin tehtyjä kokeita maksimiturpoamisen, kinetiikan, FTIR-mittauksen sekä SEM-kuvien suhteen. Kinetiikka- sekä maksimiturpoamiskokeista kävi ilmi, että lämpötilan nostaminen huonontaa maksimiturvotusta ja vähentää siihen pääsemiseen kuluvaa aikaa. Muutos ei ole lineaarista vaan kriittinen piste muutokselle on 35°C - 40°C välissä, jota ennen muutos on suurempaa ja sen jälkeen maltillisempaa. Eroavaisuuksia löytyy myös eri adsorptioon käytettyjen liuosten väliltä; ionisoidulla vedellä turpoaminen on noin 5-6 kertaa suurempaa, jos verrataan suolaveden tai synteettiseen virtsaan. Toisaalta suolaveden ja synteettisen virtsan tapauksessa tasapainoturvotuksen määrä ei laske merkittävästi nostettaessa lämpötilaa, vaikka kinetiikka nopeutuukin noin 75% lämpötilan noustessa 25 asteesta 60 asteeseen. Näin ollen olisi suositeltavaa nostaa superadsorbentin lämpötilaa varsinkin ionipitoisten liuosten tapauksessa, jos reaktion nopeuttamisesta on hyötyä, sillä adsorboituvan liuoksen määrä ei merkittävästi laske. Ionisoidulla vedellä tilanne on toisin, sillä kinetiikka vastaavasti nopeutuu vain 28% maksimiturpoamisen laskiessa 63 yksikköä.

LÄHDELUETTELO

Carnegie Mellon University. 2016. Super-Absorbing Polymer Powder. Carnegie Mellon University [viitattu 3.2.2018]. Saatavissa: <https://www.cmu.edu/gelfand/education/k12-teachers/polymers/polymer-and-absorption/super-absorb-powder.html>.

Casquilho, M & Rosa, F. 2011. Effect of synthesis parameters and of temperature of swelling on water absorption by a superabsorbent polymer. Lissabon, Portugali: Technical University of Lisbon. [viitattu 1.2.2018]. Saatavilla: [https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0378382011003183?via%3Dihub](https://www.sciencedirect.com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0378382011003183?via%3Dihub).

Elliott, M. 2009. Superabsorbent Polymers. BASF SE [viitattu 7.2.2018]. Saatavissa: http://chimianet.zefat.ac.il/download/Super-absorbant_polymers.pdf.

Guanghua H. et al. 2016. Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. Wuhan, Kiina: Wuhan University of Technology. [viitattu 3.2.2018]. Saatavilla: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S1381514816302280?via%3Dihub>.

Kemian opetuksen keskus. 2011. Superabsorbentit. Helsinki, Suomi: Helsingin yliopisto. [viitattu 10.2.2018]. Saatavissa: http://www.kemianluokka.fi/files/Superabsorbentit_oppilas.pdf.

Louhi-Kultanen, M. & Ajo, P. Aineensiirron perusteet. 2016. luentomoniste, Lappeenranta, Suomi: Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

M² Polymer Technologies, Inc. 2011. History of Super Absorbent Polymer Chemistry. M² Polymer Technologies, Inc. [viitattu 18.2.2018]. Saatavissa: http://www.m2polymer.com/html/history_of_superabsorbents.html.

M² Polymer Technologies, Inc. 2011. How do superabsorbent polymers work?. M² Polymer Technologies, Inc. [viitattu 9.2.2018]. Saatavissa: http://www.m2polymer.com/html/superabsorbent_polymers.html.

M² Polymer Technologies, Inc. 2011. Super Absorbent Chemistry 101. M² Polymer Technologies, Inc. [viitattu 9.2.2018]. Saatavissa: http://www.m2polymer.com/html/chemistry_sap.html.

National Center for Biotechnology Information. 2005. Sodium Acrylate. PubChem Compound Database. [viitattu 14.2.2018]. Saatavissa:

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_acrylate#section=Top.

Sadeghi, M. & Soleimani, F. 2012. Synthesis of pH-Sensitive Hydrogel Based on Starch-Polyacrylate Superabsorbent. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* [viitattu 15.2.2018]. Vol. 3. s. 310-314. Saatavissa:

<https://pdfs.semanticscholar.org/4a83/bebd3053a4d3faf240bdffcec4bd2f8c4364.pdf>.

Szilágyi, A. & Zrínyi, M. 2005. Temperature induced phase transition of interpenetrating polymer networks composed of poly(vinyl alcohol) and copolymers of N-isopropylacrylamide with acrylamide or 2-acrylamido-2-methylpropyl-sulfonic acid. Budapest, Unkari: Budapest University of Technology and Economics. [viitattu 5.2.2018]. Saatavilla: https://ac-els-cdn-com.ezproxy.cc.lut.fi/S0032386105011092/1-s2.0-S0032386105011092-main.pdf?_tid=36b324d2-2961-45b5-b5c0-5037e3a2f8f3&acdnat=1522684840_6b4af142b9c253e0ba747756691bb2cd.

Törrönen, K. et al. 2006. Osmoosi. Solunetti [viitattu 4.2.2018]. Saatavissa:

<http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/osmoosi/2/>.

Vermeulen, T et al. 1985. Adsorption and Ion Exchange. Teoksessa: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 6th ed. New York, Yhdysvallat: McGraw-Hill Publishing Company. S. 16-5. ISBN 0-07-Y66482-X.

Wang, T. 2014. SDS Report. SGS. [viitattu 11.2.2018]. Saatavissa:

<https://www.socochem.com/wp-content/uploads/2015/09/Sodium-Polyacrylate-MSDS-Material-Safety-Data-Sheet-issued-by-SGS.pdf>.