

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Teknillinen tiedekunta  
Kemia  
Paperitekniiikan laboratorio  
BJ10A0101 Kandidaatintyö ja seminaari

## **Yksittäiskuitujen adheesiomittaus**

Perttu Muhonen

## TIIVISTELMÄ

Tekijä: Perttu Muhonen  
Nimi: Yksittäiskuitujen adheesiomittaus  
Osasto: Kemianteeniikka  
Vuosi: 2011

Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Avainsanat: adheesio, kuitusidos, mikromanipulaatio

Adheesio on merkittävä ilmiö paperiteollisuudessa. Kuitujen välinen adheesiovoima kertoo kuinka lujasti kuitu on sitoutunut ympäristöönsä. Kuitusidoksen muodostumista ei voida selittää yhdellä teoriolla, vaan se on usean eri teorian kokonaisuus. Perinteisesti kuitusidoksen ajatellaan perustuvan vetysidosten muodostumiseen, mutta myös van der Waalsin vuorovaikutusenergioilla on merkittävä vaikutus etenkin märässä kuituverkostossa. Kuitujen sitoutumiskykyyn voidaan vaikuttaa muun muassa jauhatuksella ja pintakäsittelyn avulla.

Kuituadheesio mittaaminen on haastavaa, koska kuituverkoston vahvuus muodostuu monesta tekijästä. Perinteiset paperin lujuusmittaukset ovat puutteellisia pelkän adheesiovoiman kannalta, sillä ne keskittyvät enemmän kuituverkoston ominaisuuksiin kuin yksittäisen kuidun sitoutumiseen. Perinteisiä menetelmiä ovat vetolujuus-, repäisyjujuus- ja palstautumislujuusmittaukset. Mikromanipulaatiomenetelmällä saavutetaan tarkka kuva yksittäisen kuidun sitoutumisesta. Paperikuitujen adheesioa testattiin vetämällä yksittäisiä kuituja paperin revitystä reunasta. Koepisteet erosivat toisistaan jauhatusasteen ja käytetyn märkäpuristusvoiman osalta. Kuitujen veto suoritettiin kuituadheesio mitalaitteella, joka oli kytketty mikromekaaniseen mitalaitteeseen. Kuituadheesio mitalaite mittasi kuidun irrottamiseen tai katkeamiseen tarvittavan voiman sekä vedetyn matkan.

Mittauksessa ilmeni ongelmia. Testihuone ei ollut kosteusreguloitu, joten näytteiden kosteus vaihteli huomattavasti eri koepisteiden välillä. Suuri määrä näytteitä oli mitattu käyttämällä väärää vetoetäisyyden arvoa. Näiden lisäksi tulosten luotettavuuteen vaikuttivat muutkin seikat. Ongelmista huolimatta tehtiin joitakin johtopäätöksiä. Huoneen kosteuden merkitys on melko pieni, mutta jauhatusaste vaikutti jonkun verran. Alemmilla CSF-arvoilla tarvittiin vähemmän voimaa kuitujen irrotukseen. Märkäpuristuksen vaikutus puolestaan oli huomattava. Kevyt märkäpuristus sai kuidut irtoamaan pienillä voimilla.

Valitettavasti alustavat tulokset olivat melko puutteellisia mittausten teknisistä vaikeuksista johtuen. Lisäksi näyttemäärä oli riittämätön tarkempien johtopäätösten tekemiseen. Tämänkaltaista tekniikkaa on vielä kehitysasteella, mutta menetelmien standardoinnilla voi avautua mielenkiintoisia tutkimuskohteita.

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	2
2	KUITUJEN VÄLINEN ADHEESIO JA SIDOKSEN RAKENNE.....	2
2.1	Kuitusidoksen muodostuminen.....	2
2.2	Kuidun sidospinta-ala ja sidoksen rakenne.....	5
3	KUITUJEN VÄLISEN ADHEESIOVOIMAN MITTAUS .....	7
3.1	Perinteiset menetelmät ja niiden puutteet kuituadheesio mittauksessa.....	7
3.2	Mikromanipulaatiolaitteisto ja kuituadheesiomittalaitteen toimintaperiaate .	9
4	YKSITTÄISKUIDUN ADHEESIOMITTAUKSET .....	13
4.1	Vetotapahtuma kuituadheesiolaitteella .....	13
4.2	Koepisteet .....	15
4.3	Tulosten luotettavuus .....	16
5	TULOKSET .....	18
6	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	21
	LÄHTEET .....	24
	LIITTEET .....	25

## **1 JOHDANTO**

Adheesio ilmiönä on merkittävä monella tavalla paperiteollisuudessa. Paperin valmistuksessa kuitujen välinen adheesio vaikuttaa lopputuotteen laatuun ja ajettavuuteen koneella. Lopputuotteessa adheesio vaikutus on merkittävä esimerkiksi painomusteen tarttumisessa. Tässä tutkimuksessa oli tavoitteena selvittää kuitujen välisen adheesio syntymistä, perinteisiä tapoja tutkia adheesiovoimia sekä esitellä uusi menetelmä yksittäisen kuidun adheesiovoiman mittaamiseksi.

## **2 KUITUJEN VÄLINEN ADHEESIO JA SIDOKSEN RAKENNE**

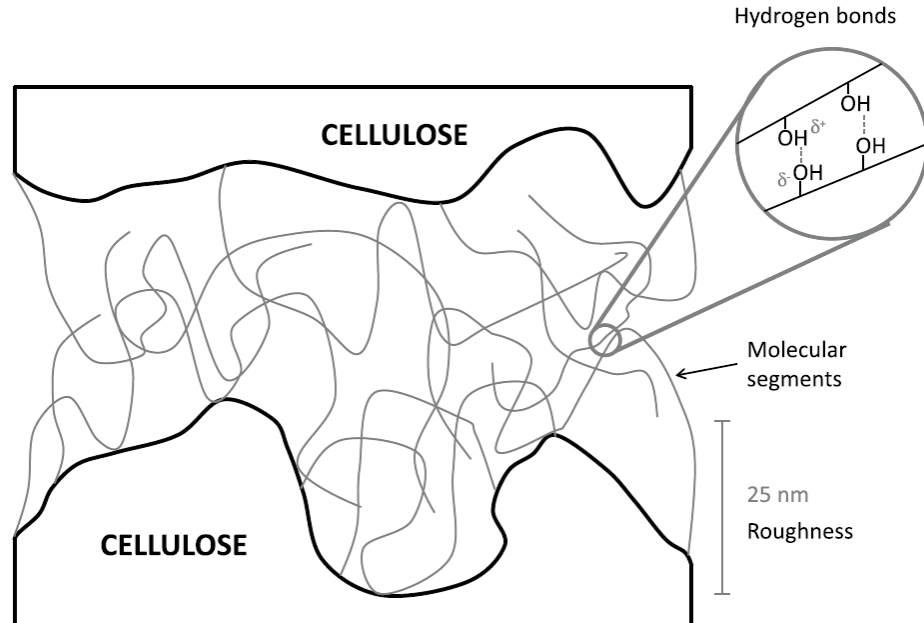
Paperin tai kartongin lujuus muodostuu sekä yksittäisten kuitujen lujuudesta että kuitujen keskinäisestä sitoutumisesta. Adheesiovoima kertoo kuinka vahvasti solu tai kuitu on sitoutunut ympäristöönsä. Kuidut ovat ominaisuuksiltaan kemiallisesti ja geometrisesti monimutkaisia eikä niiden keskinäisen sitoutumisen kuvaaminen ole yksinkertaista. Kuitujen adheesiota ei voida selittää kattavasti yhdellä teoriolla vaan sidoksen muodostumista voidaan kuvata hyödyntämällä osia monesta eri teoriasta. /1/

### **2.1 Kuitusidoksen muodostuminen**

Kuitusidoksissa esiintyy erilaisia mekanismeja aina poolittomasta adsorptiosta vahvoihin vetysidoksiin. Perinteisen ajattelutavan mukaan sitoutuminen perustuu pääasiassa vetysidoksien muodostumiseen, mutta myös van der Waals – vuorovaikutusenergioilla on havaittu olevan merkittävää vaikutusta etenkin märässä kuituverkostossa muodostuviin sidoksiin /1/. Kuitujen keskinäinen tarttuminen on luonteeltaan samankaltaista kuin sisäinen koossa pysyminen eli koheesio. /2/

Vahvoja vetysidoksia muodostuu, kun selluloosaketjujen hydroksyyliyhdytymät ovat riittävän lähellä toisiaan. Käytännössä tämän etäisyyden tulee olla 0,15 – 0,35 nm. Kuitujen pintaominaisuudet kuitenkin vaihtelevat ja niiden karheus (roughness)

vaihtelee todellisuudessa 10 – 10 000 nm välillä. Kuvassa 1 on esitetty kahden kuidun pintarakenne, mikrofibrillien kietoutuminen sekä vetysidosten muodostuminen. /3/



Kuva 1. Kahden toisiinsa sitoutuneen kuidun pintarakenne. Pintojen karheus (roughness), mikrofibrillien kietoutuminen (molecular segments) ja vetysidoksien (hydrogen bonds) muodostuminen. /3/

Kuvasta 1 nähdään, että kuitujen välinen pintarakenne voi vaihdella paljon eikä näin ollen kuitujen sitoutumista voida perustella pelkästään vetysidosten muodostumisella. Kuitujen pinnassa olevat mikrofibrillit ovat tarpeeksi lähellä toisiaan, jotta ne voivat kietoutua ja sitoutua toisiinsa. Sidosaluetta voidaan kuvata faasina, joka sisältää fibrillejä ja mahdollisesti polyelektrolyyttejä. Sidokset pitävät kuituja yhdessä ja näin vaikuttavat paperin sisäiseen koheesioon. /2/

Sitoutuminen saa alkunsa jo määrässä kuituverkostossa. Tässä vaiheessa veden pintajännitysvoimalla on suuri merkitys. Määrässä kuituverkostossa kuidut ovat veden ympäröiminä ja kuituja yhteen vetävät voimat ovat riippuvaisia kuidun pituudesta. Vesi poistuu verkostosta siten, että jäljelle jäävä vesi on kuitujen välisinä kalvoina, joiden pintajännitysvoimat vetävät toisiaan puoleensa. Vesifilmi ohenee sitä mukaa

kun paperi kuivuu. Tässä vaiheessa vesifilmin aiheuttama vetovoima on kääntäen verrannollinen sen paksuuteen nähden. Pagen teorian mukaan sellukuitujen välille on syntynyt merkittävä adheesio jo siinä vaiheessa, kun kuituseinämään on vielä runsaasti pidättynyttä vettä. Veden pidätystä eli kuitujen turpoamiskykyä voidaan kuvata vesiretentioarvolla (WRV, water retention value). Kuitujen turpoaminen vaikuttaa niiden väliseen sidospinta-alaan ja tähän voidaan vaikuttaa sellun jauhatuksella. Sidosten muodostumiseen vaikuttaa merkittävästi myös kuitujen ulkoinen fibrillaatio sekä hienoaineen määrä verkostossa; hienoaineen ominaispinta-ala on moninkertainen kuituainekseen verrattuna ja se lisää kuituverkoston tiheyttä. /1, 2, 4/

Hubbe on artikkelissaan perehtynyt kuitusidoksen muodostumiseen. Kuitujen pintojen karheutta tarkastellessa huomataan, että varsinaisia sidoksia mahdollistava molekulaarinen kontakti kuitujen välillä on tehotonta, mutta silti riittävää paperinvalmistuksen kannalta. Voidaan olettaa, että paperin lujuusominaisuuksia voitaisiin parantaa kehittämällä tätä kontaktipintaa erilaisten käsittelyjen avulla. Toisaalta voidaan ajatella, että perinteisessä paperinvalmistusmenetelmässä on olemassa jokin voima, joka vetää kuituja toisiinsa mahdollistaen molekulaarisen kontaktin. Tätä voimaa tutkimalla voidaan kehittää tehokkaampia kuivalujuutta parantavia lisäaineita. /5/

Hubben mukaan on olemassa kaksi peruseriaatetta, jotka aiheuttavat kuitujen keskinäisen vetovoiman. Hänen mukaansa kapillaari-ilmiön vaikutus märän kuituverkoston lujuuteen on merkittävä. Kapillaari-ilmiön vaikutuksesta kuidut vetävät toisiaan puoleensa. Kuivatuksen edetessä vesi poistuu kuitujen välistä ja mahdollistaa molekulaarisen kontaktin muodostumisen niiden välille. Tällöin kuitujen pintarakenteen merkitys on pieni. Toinen selitys riittävän läheisen kontaktin muodostumiselle perustuu sekoituksen termodynamiikkaan. Vesi voidaan kuvitella ikään kuin liuottimena kuitujen makromolekyylien kuten hemiselluloosan ja mikrofibrillien välillä. Kuitujen pintarakenteet sekoittuvat märässä massassa ja muodostavat sidoksia jo ennen kuivatusta. /5/

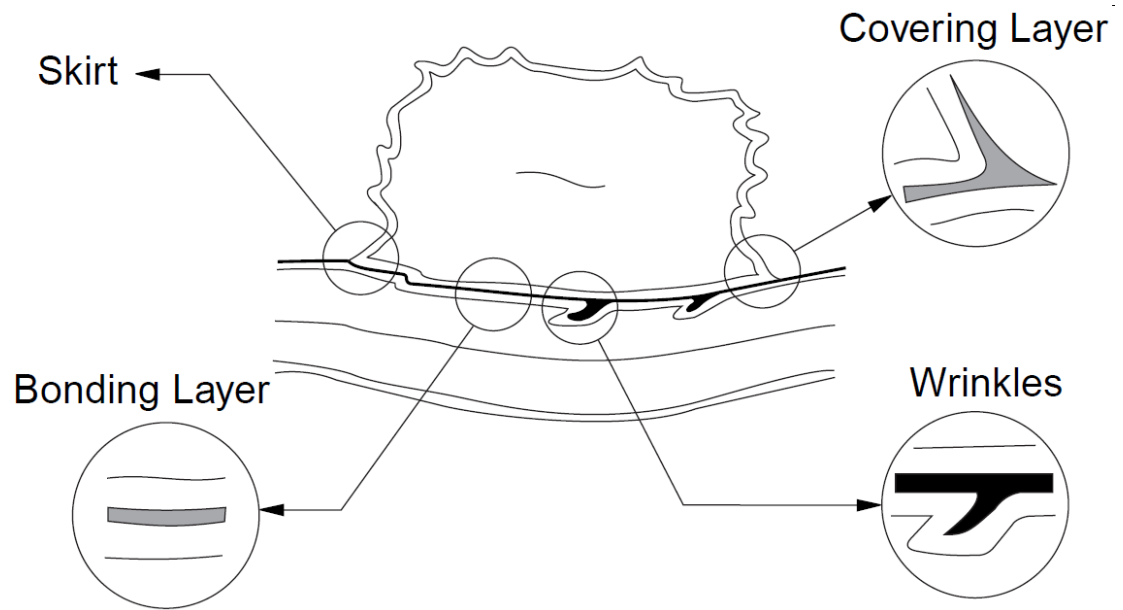
## 2.2 Kuidun sidospinta-ala ja sidoksen rakenne

Sidospinta-ala ja sidosten voimakkuus ovat merkittäviä tekijöitä tutkittaessa eri paperilaatujen lujuusominaisuuksia. Suhteellinen sidospinta-ala (RBA, relative bonded area) on paljon tutkittu ilmiö. Se kertoo sitoutuneen alan osuuden kuidun kokonaispinta-alasta. Sitoutumislujuutta voidaan kuvata yksittäisten sidosten voimakkuutena pinta-alayksikköä kohti. Vetysidoksia alkaa muodostua kasvavassa määrin, kun kuituverkoston kuiva-ainepitoisuus on riittävän suuri; tutkimuksien mukaan paperin elastisuus kasvaa merkittävästi kuiva-ainepitoisuuden ylittäessä 50 % rajan. Sitoutuminen vaikuttaa paperin rakenteen muodostumiseen ja kuituverkoston lopulliseen rakenteeseen veden poistuttua. Paperin kuivuessa syntyy mikrokompressioita, jotka johtuvat kuitujen voimakkaasta poikkisuuntaisesta kutistumisesta. Kutistumisen määrä riippuu kuidun turpoamisasteesta. Kutistumisvoimat ovat suurimmillaan kuitusidoksen reunoilla ja tämä aiheuttaa käyritysmistaipumusta paperin kuivaessa vapaasti. Sitoutuneiden kuitujen ominaisuudet vaihtelevat kuivatustavasta riippuen. /2/

Sidospinta-alaan voidaan vaikuttaa myös muutoin kuin jauhatuksella. Selluloosapohjaisten kuitujen sitoutumisen syitä paperin kuivuessa on tutkittu ja todettu polyelektrolyyttilisäyksen kasvattavan sidospinta-alaa merkittävästi. Polyelektrolyytit, kuten kationinen tärkki, retentoituvat kuidun pintaan tehokkaasti erilaisten pintavarausten ansiosta. Ne muodostavat paljon vetysidoksia ja näin parantavat kuituverkoston mekaanisia ominaisuuksia. Myös hemiselluloosilla on havaittu olevan samanlaisia ominaisuuksia ja niidenkin johdannaisia käytetään parantamaan paperin lujuusominaisuuksia. Polyelektrolyyttikäsittelyjä voidaan myös tehdä monivaiheisina esimerkiksi siten, että ensin annostellaan kationinen polyelektrolyytti ja seuraavaksi anioninen, joka taas muodostaa uusia sidoksia kationisen polyelektrolyytin kanssa. Näin voidaan saada aikaan polyelektrolyyttimonikerroksia. Wågberg on tutkimuksessaan havainnut, että polyelektrolyyttimonikerroskäsittelyllä voidaan merkittävästi parantaa kuitusidoksen ominaisuuksia. Polyelektrolyyttikerroksia lisättiin 5 – 10 kappaletta siten, että

vuorotellen annosteltiin joko kationinen tai anioninen polyelektrolyytti. Käsittelyn avulla saavutettiin vastaava lujuus kuin käytettäessä perinteisestä jauhatusta. /5, 6/

Kuitusidoksen rakenne riippuu kuituun kohdistetusta rasituksesta ja siihen voidaan vaikuttaa esimerkiksi jauhatuksella, puristuksella ja kuivatuksella. Lisäksi vaikuttavia tekijöitä ovat myös kuidun morfologia ja massan valmistustapa. Lopullista kuitusidoksen rakennetta voidaan kuvata kahden vierekkäisen kuidun eri kerrosten liitoksilla, esim. S1-S1, S1-S2 tai S2-S2. Nanko ja Ohsawa ovat tutkineet kuitusidoksen rakennetta. Heidän tutkimustuloksensa on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Kuitusidoksen rakenne kemiallisessa massassa Nankan ja Ohsawan mukaan. /7/

Kuvan 2 mukaan sitoutuvat kuidut eivät ole suoraan sidoksissa toisiinsa, vaan kahden kuidun välille S1-kerrokseen on muodostunut amorfina fibrilleistä ja hienoaineesta koostuva sitova kerros (bonding layer). Jauhatus kasvattaa sitovan kerroksen paksuutta ja kuitujen välinen kontakti on parempi mitä paksumpi sitova kerros on. Kuitujen pintakerroksessa sidosalueella on havaittavissa ryppyjä (wrinkles), jotka ovat samankaltaisia kuin Pagen mikrokompressiot. Kuivatuksen aikana kuitu kutistuu



ja tällöin S1-kerros muodostaa sidoksen reuna-alueella helman (skirt), jossa on fibrilleistä ja hienoaineesta muodostuva peittävä kerros (covering layer). Helma ja peittävä kerros vahvistavat kuitusidosta merkittävästi. /2, 7/

Wågbergin mukaan kuitujen välistä sitoutumista voidaan kuvata kolmella teesillä. Ensimmäisessä käsitellään molekyyalitasolla olevaa sitoutumispinta-alaa kuitujen välissä. Toinen koostuu molekyyalitasoon vuorovaikutuksista, kuten kovalenttisisidoksista sekä van der Waals –vuorovaikutusenergioista. Kolmas on puolestaan aikasidonnainen ilmiö, joka tapahtuu kun kuitujen pinnat on keskenään kontaktissa. Tällaisia ilmiöitä ovat esimerkiksi kuitujen relaksaatio tai vierekkäisten kuitujen molekyylien tunkeutuminen ja kietoutuminen toisiinsa. /6/

### **3 KUITUJEN VÄLISEN ADHEESIOVOIMAN MITTAUS**

Kuitujen välisen adheesiovoiman mittaaminen on haasteellista. Paperiverkosto muodostuu kuitujen ja niiden osien sitoutumisesta toisiinsa ja paperin lopullisiin ominaisuuksiin vaikuttavat kaikki sen komponentit yhdessä. Kuitumateriaali on kuitenkin vaihtelevaa ja yksittäisten kuituominaisuuksien mittaaminen on hankalaa. Paperin lopullinen lujuus muodostuu yksittäisten kuitujen lujuudesta, kuitujen välisestä sitoutumisvoimasta, sitoutumispinta-alasta sekä kuitujakaumasta. /1/

#### **3.1 Perinteiset menetelmät ja niiden puutteet kuituadheesiovoiman mittauksessa**

Perinteisiä menetelmiä kuitujen välisen adheesiovoiman tutkimiseen ovat erilaiset paperin lujuutta testaavat mittaukset, kuten vetolujuus, repäisyjujuus sekä palstautumisjujuus. Näiden menetelmien heikkous adheesiovoiman kannalta johtuu niiden keskittymisestä kuituverkoston ominaisuuksiin yksittäisen kuidun sitoutumisen sijaan. /2/

*Vetolujuus* kuvaa suurinta voimaa, jonka paperista tai kartongista leikattu standardikokoinen liuska kestää murtumatta, kun siihen kohdistetaan pinnan suuntainen veto. Vetolujuuteen vaikuttaa yksittäisten kuitujen vahvuuden lisäksi

kuituverkoston sitoutuneisuus. Paras vetolujuus saavutetaan lujilla, suorilla kuiduilla, joilla on lisäksi hyvät sitoutumiskyky. Niskanen *et al.* ovat tutkineet perinteisiä vetolujuusteorioita ja esittävät, ettei nykyisistä teorioista yksikään saumattomasti pysty yhdistämään sitoutumisastetta tai –lujuutta vetolujuuden mittaustulokseen. Heidän tutkimuksensa mukaan paperin vetolujuusarvoon ei vaikuta paperissa olevat yksittäiset makroskooppiset viat vaan pikemmin mikrotason ominaisuudet, kuten kuituverkoston rakenne. /8, 9/

*Repäisylujuus* kuvaa tarvittavan työn määrää, kun standardikokoista paperia revitään poikkisuuntaisesti. Repäisyssä osa kuiduista katkeaa ja osa irtoaa ehjänä. Repäisyyn tarvittava työ koostuukin kahdesta osasta: ehjänä irronneiden kuitujen irrottamiseen tarvittavasta työstä sekä voimakkaasti sitoutuneen kuidun katkaisemiseen tarvittavasta työstä. Mitattaessa havupuukuitujen repäisylujuutta perinteisellä tavalla repäisylujuuden arvo kasvaa sitoutumisasteen myötä tiettyyn rajaan asti ja maksimiarvon jälkeen laskee. Tutkimuksissa on havaittu, että vahvasti sitoutuneissa paperilaaduissa suurin osa repäisyn vaatimasta energiasta johtuu kuitujen katkeamisesta. Repäisylujuuden arvo ei tällöin kuvaa tarkasti kuitujen sitoutumisljuutta. /8, 10/

*Palstautumisljuus* kuvaa sitä työn määrää, jolla kartonki tai paperi halkeaa tai palstautuu, kun vetokuormitus tapahtuu pinnan suuntaisena tai sitä vastaan kohtisuorassa. Palstautumisljuus voidaan erotella kahteen osaan; kerrosten väliseen ljuuteen tai kerroksen sisäiseen ljuuteen. Edellisessä näytekalpale palstautuu kahden eri kerroksen välillä. Jälkimmäisessä puolestaan halkeaminen tapahtuu heikoimman kerroksen sisällä. Palstautumisljuuteen vaikuttaa kuitujen sitoutumiskyky. Lindström *et al.* totesivat tutkimuksessaan, että palstautumisljuuden mittauksen perusteella on vaikea arvioida niinkin monimutkaista ominaisuutta kuin sitoutumisljuus. Heidän mielestään z-suuntaisen murtumisvoiman mittaus ei huomioi kaikkia kuitujen välisen sitoutumisen yksityiskohtia tarpeeksi hyvin. /8, 11/

### **3.2 Mikromanipulaatiolaitteisto ja kuituadheesiomittalaitteen toimintaperiaate**

Mikromanipulaatiolla tarkoitetaan tavallisimmin mekaanista vuorovaikutusta manipulaattorin ja kohteen välillä. Tällaisia vuorovaikutuksia ovat esimerkiksi kosketus, leikkaus, vetäminen, työntäminen sekä kohteeseen tarttuminen ja korvaaminen toisella. Mikromanipulaatioalusta koostuu haptisesta käyttöliittymästä, tietokoneesta sekä piezoelektrisestä aktuaattorista. Mikromanipulaatiolaitteistolla on monia erityyppisiä sovelluskohteita. Esimerkkejä tällaisista laitteistoista ovat:

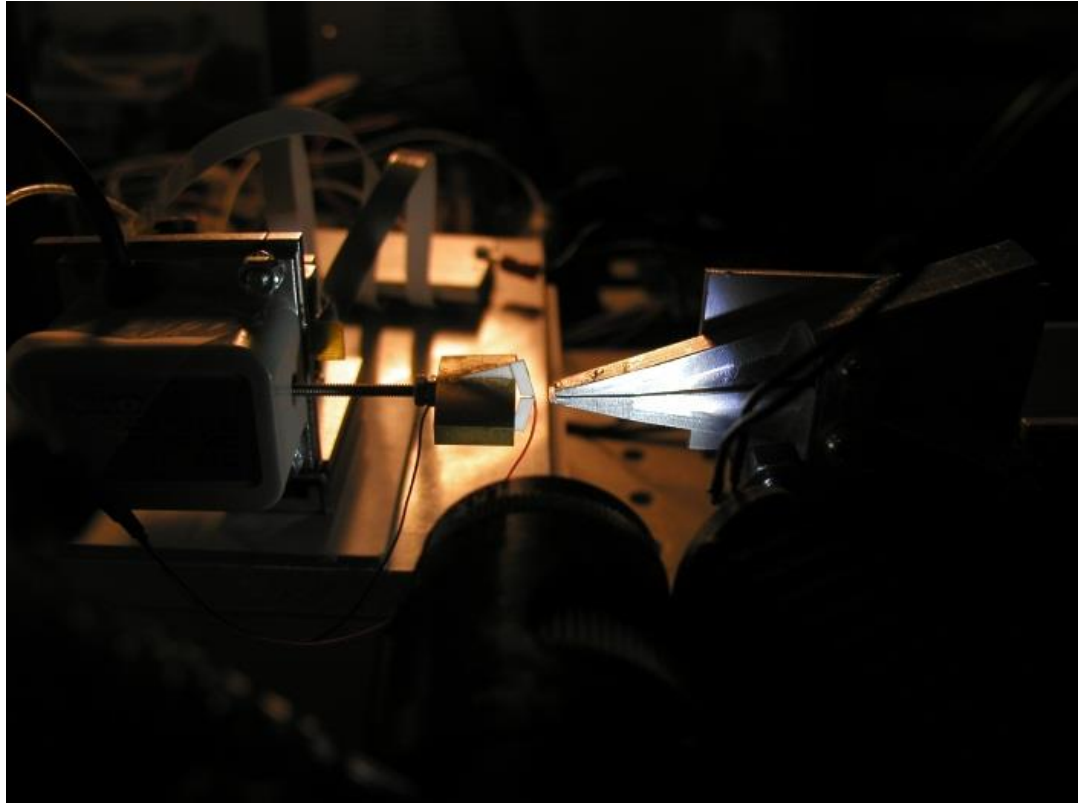
- solujen välisen adheesion mittalaite
- laitteisto ohuiden kalvojen ominaisuuksien tutkimiseen
- kuituadheesiomittalaite sekä
- laitteisto, joka tutkii bakteeriperäisen biofilmin ominaisuuksia.

Kuvassa 3 on esitetty mikromanipulaatiolaitteiston pääkomponentit. /12/



Kuva 3. Mikromanipulaatiolaitteiston pääkomponentit. /12/

Yksittäisten kuitujen vetäminen suoritettiin mikromanipulaatiolaitteistoon liitettyllä kuituadheesiomittalaitteella. Laite mittaa kuinka lujasti kuitu on sitoutunut ympäristöönsä. Laitteisto koostuu mekaanisesta tekokädestä, joka on kytketty lineaariseen pino-tyyppiseen pietsotoimilaitteeseen (Piezomechanik Piezo-stack 150). Laitteiston toiminta-alue on  $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$  ja sen asemointitarkkuus on 5 nm. Pietsoaktuaattoria ohjataan tietokoneen USB-porttiin kytkettävällä ohjaimella. Kuva 4 esittää kuituadheesio- mittauksessa käytetyt kuitupinsetit laitteen sivulta katsottuna. /12, 13/



Kuva 4. Mikromanipulaatiolaitteistoon kytketty kuituadheesiomittalaite sivulta.  
/13/

Mekaaniseen tekokäteen on asennettu kuitupinsetti. Kuitupinsetissä on keraamiset kärjet, jotka on päällystetty ohuella silikonikerroksella. Pinsetti on myös kytketty voima-anturiin (Kyowa LTS-50GA, maks. 500mN), joka mittaa kuidun irtoamiseen tai katkeamiseen tarvittavan voiman. Pinsettejä ja voima-anturia ohjataan erikseen tarkoitusta varten suunnitelluilla tietokoneohjelmilla. /13/

Mikromanipulaatiolaitteistoon liitettyllä kuituadheesiomittalaitteella on etuja verrattuna perinteiseen adheesiomittaukseen. Sillä tutkimus voidaan kohdentaa erittäin tarkasti yksittäisiin kuituihin kuituverkoston sijaan. Laitetta voidaan ohjata erittäin tarkasti ja esimerkiksi kuidun vetonopeutta ja vetosuuntaa voidaan säädellä portaattomasti. Liikeradat ovat sulavia eikä nykimistä esiinny, koska vetolaitteessa ei ole erillistä vaihteistoa. Myös reaktioaika on selkeästi nopeampi kuin perinteisellä tavalla toteutetuilla laitteilla./13, 14/

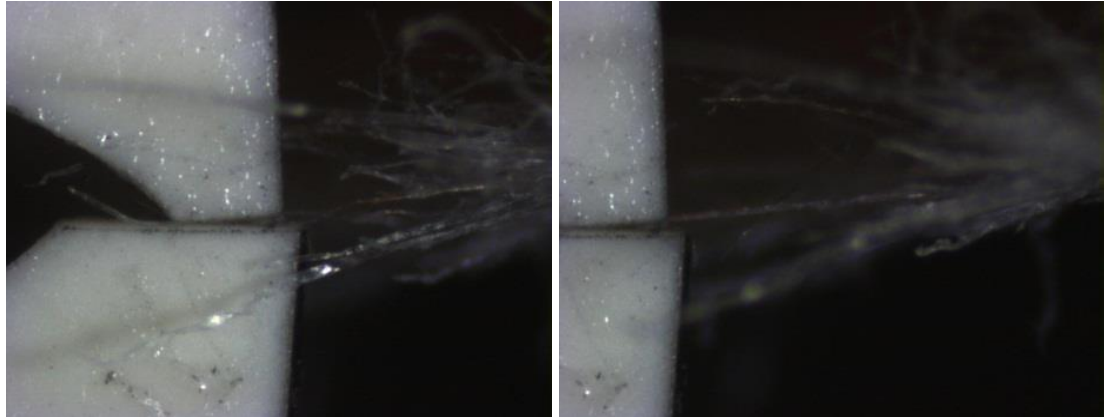
Yksittäisien massakomponenttien ominaisuuksien tutkiminen on helppo järjestää esimerkiksi värjäämällä osa kuduista ja näin saadaan selvitettyä niiden käyttäytyminen erilaisissa seoksissa. Kuituadheesiomittalaitteella saadaan myös tarkka reaaliaikainen mallinnus tarvittavista katkaisu- ja irrotusvoimista. Laite pystyy tarkkaan työhön ja myös vähäiset voimat saadaan selville. Mikromanipulaatiolaitteistoa voidaan käyttää monenlaisissa ympäristöissä, esimerkiksi vaihtelevissa lämpötiloissa ja kosteuksissa, sillä se koostuu keraamisista elementeistä eikä näin ollen tarvitse voitelua./13/

## 4 YKSITTÄISKUIDUN ADHEESIOMITTAUKSET

Luotettava adheesiomittaus vaatii kontrolloidun menetelmän kuidun irrottamiseen. Mikromanipulaatiolaitteistoon yhdistetty kuituadheesiomittalaite mittaa yksittäisen kuidun irrottamiseen tarvittavan voiman tarkasti.

### 4.1 Vetotapahtuma kuituadheesiolaitteella

Kuvassa 5 on esitetty yksittäisen kuidun vetotapahtuma. Kuitupinsettien keraamiset kärjet ovat kuvassa vasemmalla ja paperin reunassa oleva kuitukimppu oikealla.

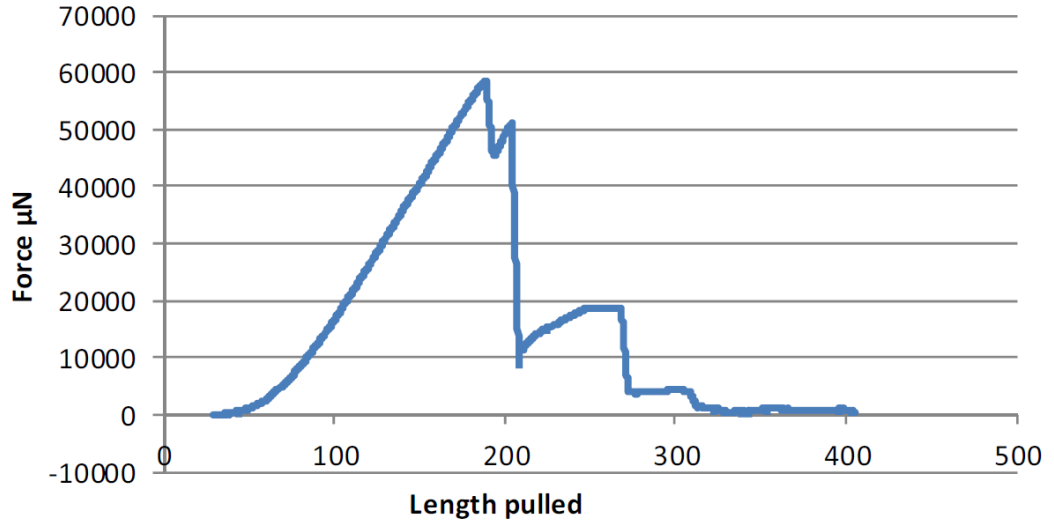


Kuva 5. Vasemmalla on esitetty asemoinnin jälkeinen kuitupinsettien kärkien sulkeminen ja oikealla yksittäisen kuidun irrottaminen. /13/

Mittaus alkaa kuitupinsettien asemoinnilla. Pinsetit asemoidaan manuaalisesti yksittäisen kuidun ympärille. Automaattinen poistotoiminto sulkee pinsetin kärjet ja mekaaninen tekokäsi aloittaa vedon. Kuitua vedetään tasaisella 0.125  $\mu\text{m/s}$  nopeudella kunnes se irtoaa arkista. /13/

Kuidun irrottamiseen tarvittava maksimivoima sekä laitteiston paikkatiedot lasketaan ja tallennetaan erillisiin Excel-tiedostoihin jokaiselle yksittäiselle kuidulle. Tarvittavat arvot lasketaan käyttämällä Excel 2007 Visual Basic makroja. Makro muodostaa kuvaajan, jossa x-akselilla on vedetty matka ( $\mu\text{m}$ ) ja y-akselilla tarvittava voima ( $\mu\text{N}$ ) kussakin yksittäisessä pisteessä. Kuidun irrottamiseen tarvittavan työn

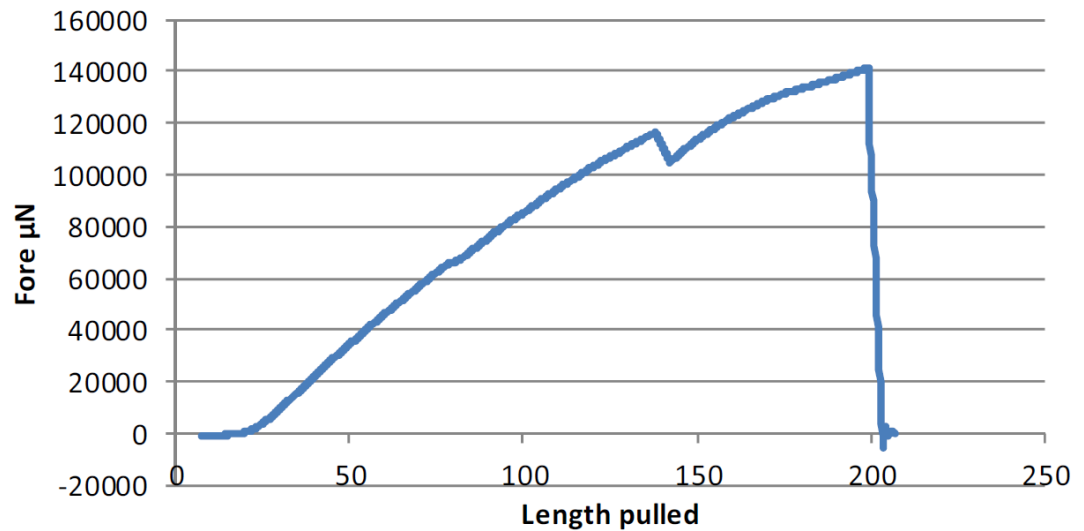
määrä voidaan laskea vetoon tarvittavan voiman ja vedetyn matkan funktiona. Se on käytännössä voimakäyrän rajoittama pinta-alaintegraali. Kuvassa 6 on esitetty esimerkki yhden kuidun irrotusdatasta ehjänä irronneelle kuidulle. /13/



Kuva 6. Esimerkki ehjänä irronneen kuidun Excel-laskelmista. Y-akseli näyttää voiman mikronewtoneissa ja X-akseli aktuaattorin vetosuuntaisen akselin kulkeman matkan mikrometreissä.

Mitattu voimakäyrä nousee maksimiarvoonsa ja alkaa vähitellen laskea kuidun alkaessa irrota. Kun kuitu on kokonaan irronnut, voima laskee nolnaan. Maksimivoima tälle tyypilliselle näytteelle on noin 60 mN. Kuvassa 7 on esitetty samanlainen kuvaaja katkenneelle kuidulle.





Kuva 7. Esimerkki katkenneen kuidun Excel-laskelmista. Y-akseli näyttää voiman mikronewtoneissa ja X-akseli aktuaattorin vetosuuntaisen akselin kulkeman matkan mikrometreissä.

Kuvasta 7 huomataan, että katkenneen kuidun voimakäyrä eroaa selvästi ehjänä irronneen kuidun käyrään verrattuna. Kuidun katketessa voimakäyrä putoaa nopeasti noltaan maksimivoiman jälkeen. Katkeamiseen tarvittava maksimivoima on 140 mN. Vertailtaessa kuvia 6 ja 7 huomataan selvä ero. Kuidun katkeamiseen tarvittava voima on selkeästi suurempi kuin irrottamiseen tarvittava. Hyvin ympäristöönsä sitoutuneet kuidut yleensä katkeavat ennen irtoamista.

Irronneiden ja katkenneiden kuitujen tilastollinen jakauma laskettiin kerätystä aineistosta. Jakauma ei kuitenkaan ole kovin tarkka, koska näytemäärä oli suhteellisen pieni. Suuri osa näytteistä katkesi kuitupinsettien puristuskohdasta eikä niitä huomioitu laskennassa.

## 4.2 Koepisteet

Adheesiotestausta varten valmistettiin testiarkkeja kemiallisesta massasta. Koepisteet erosivat toisistaan sellun jauhatusteen sekä käytetyn märkäpuristusvoiman mukaan. Käytetyt koepisteet sekä niiden yleiset testiarvot ovat taulukoituna liitteessä I.

Koepisteet erosivat myös kosteuden osalta testausolosuhteiden vuoksi, sillä testaamiseen käytetty huone ei ollut kosteusreguloitu. Taulukossa I on esitetty koepisteiden kosteudet ja näytemäärät kussakin koepisteessä.

Taulukko I. Mittaushuoneen kosteus ja näytteiden lukumäärä kussakin koepisteessä.

<b>Koepiste</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>	<b>4</b>	
<b>Kosteus, %</b>	30	43	22	42	30	30	42
<b>Näytemäärä</b>	37	80	42	66	87	8	53

Aikaisemmissa tutkimuksissa on osoitettu, että kuitujen katkeaminen paperin repeytyessä vaihtelee paljon paperityypistä ja jauhatuksesta riippuen. Pitkälle jauhetusta massasta tehdyille papereille kuitujen katkeaminen on todennäköistä kun taas vähän jauhetut kuidut irtoavat helpommin ehjinä. Kuitujen sitoutumiskyky siis vaikuttaa erittäin paljon siihen katkeako kuitu vai irtoaako se ehjänä. /15/

### 4.3 Tulosten luotettavuus

Mittauksessa tuli esiin huomattavia ongelmia. Testihuone ei ollut kosteusreguloitu, joten näytteiden kosteus vaihtelu huomattavasti eri koepisteiden välillä. Lisäksi suuri määrä näytteitä mitattiin käyttämällä väärää vetoetäisyyden arvoa. Etäisyyttä ei laskettu todellisesta positiosta vaan laskennassa käytettiin verrokkimittauksen etäisyyttä. Mittausohjelmassa ollut komponentti ei toiminut halutulla tavalla ja tämä aiheutti virhettä integraalien laskennassa. Virhe huomattiin melko myöhäisessä vaiheessa ja vaikutti kaikkiin muihin koepisteisiin paitsi Koepiste 2 (H~22%) ja Koepiste 3 (H~30%). /13/

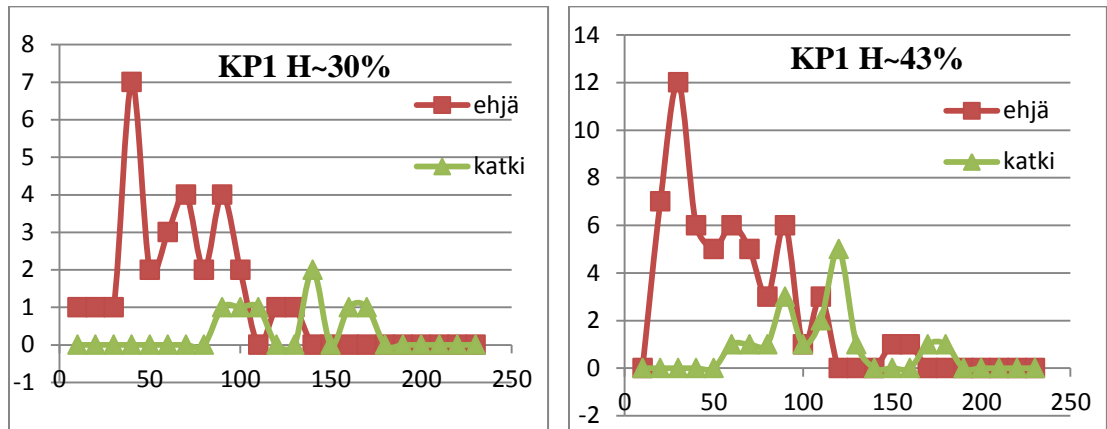
Lisäksi virhettä muodostui väärästä näytteistystaajuudesta. Referenssinäytteen vetomatka mitattiin käyttämällä näytteistystaajuutena 200Hz, kun taas noin

kolmannes näytteistä mitattiin vaihtelevalla taajuudella. Virhe havaittiin ja loput näytteet on mitattu näytteistystaajuudella 200Hz. /13/

Näytepidike ei myöskään toiminut suunnitellulla tavalla. Sen pito ei ilmeisesti riittänyt ja siksi näyte lipsui tai kääntyi vetosuunnan mukaisesti. Tästä johtuen tehdyn työn määrä ei ole pelkästään kuidun irrottamiseen tarvittava työ, vaan mukana on myös paperin pyörittämiseen ja hankaamiseen kulunutta energiaa. Ongelmaan saatiin korjaus asettamalla näytepidikkeeseen kaksipuoleista teippiä. Tämä ei kuitenkaan täysin estänyt paperin kääntymistä, jos kuitu oli vinossa paperin sisällä vetosuuntaan nähden. /13/

## 5 TULOKSET

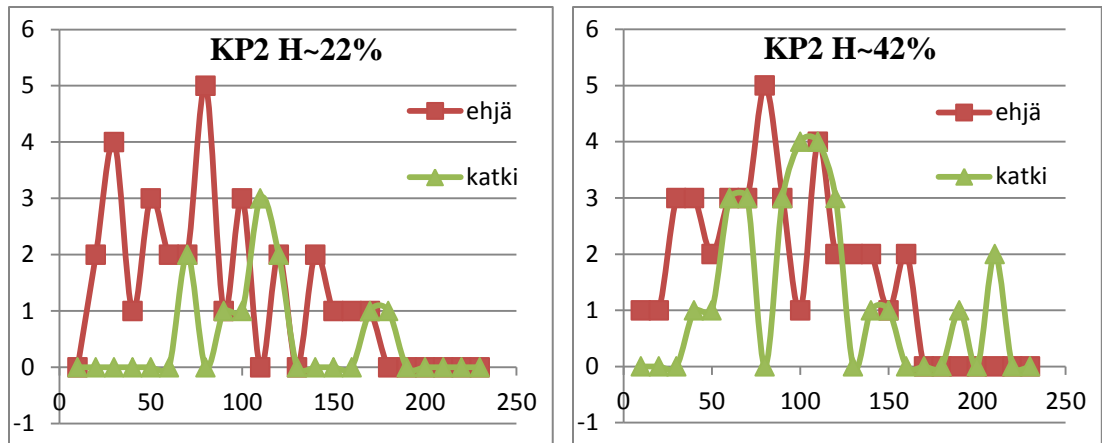
Kuvaajissa esitetään irronneiden ja katkenneiden kuitujen tilastollista jakaumaa eri koepisteissä. Y-akselilla on kuvattuna näytteiden määrä ja X-akseli kuvaa kahden peräkkäisen voiman väliä. Esimerkiksi arvo 30 tarkoittaa väliä 20 – 30 mN. Kuvaajassa punaisella viivalla esitetään kuinka monta kuitua on irronnut ehjänä ja vihreällä kuinka moni on katkennut eri voimaväleillä kussakin koepisteessä. Kuvassa 8 on esitetty ehjänä irronneiden ja katkenneiden kuitujen määrän koepisteessä 1 kosteuden ollessa 30 ja 43 %.



Kuva 8. Ehjänä irronneiden ja katkenneiden kuitujen määrä koepisteessä 1 ilmankosteuden ollessa noin 30 ja 43 %.

Kuvasta 8 huomataan, että kosteuden vaikutus kuitujen ehjänä irtoamiseen tai katkeamiseen on vähäinen. Lähes kaikki näytteet ovat irronneet alle 120 mN voimalla. Vastaavasti ehjänä irronneiden kuitujen voimat ovat luokkaa 20 – 40 mN kosteudesta riippumatta. Ilmankosteuden vaikutus kuitujen katkeamiseen tarvittaviin voimiin on samankaltainen; lähes kaikki katkenneet kuidut ovat voimavälillä 90 – 130 mN ilmankosteudesta riippumatta.

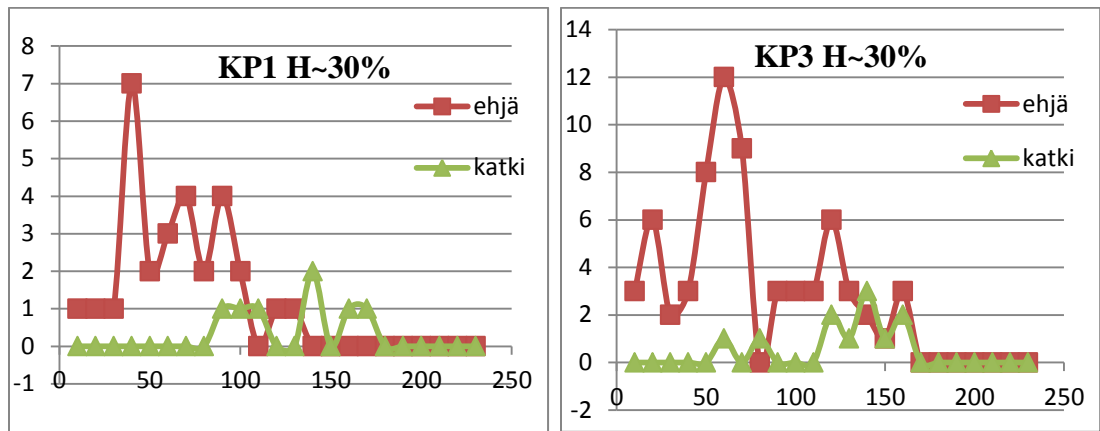
Kuvassa 9 on esitetty irronneiden ja katkenneiden kuitujen määrä koepisteessä 2 ilmankosteuden ollessa 22 ja 42 %.



Kuva 9. Ehjänä irronneiden ja katkenneiden kuitujen määrä koepisteessä 2 ilmankosteuden ollessa noin 22 ja 42 %.

Kuvasta 9 voidaan päätellä, että koepisteessä 2 voimajakaumat muistuttavat normaalijakaumaa. Kosteuden vaikutus on samankaltainen kuin koepisteessä 1; ilmankosteudella ei ole juurikaan merkitystä ehjänä irrotettujen ja katkenneiden kuitujen voimajakaumaan. Katkenneiden ja irronneiden kuitujen suhde on lähes identtinen kummassakin ilmankosteudessa. Suurin osa ehjänä irronneista kuiduista on voimavälillä 30 – 100 mN ja vastaavasti katkenneiden kuitujen voimaväli on 60 – 110 mN.

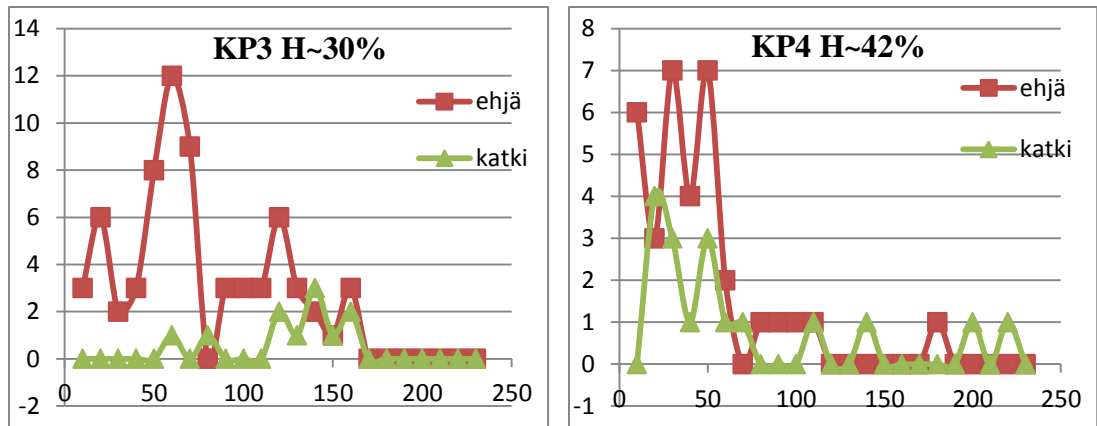
Kuvassa 10 on esitetty irronneiden ja katkenneiden kuitujen määrä koepisteissä 1 ja 3 ilmankosteuden 30 %.



Kuva 10. Irronneiden ja katkenneiden kuitujen määrä koepisteissä 1 ja 3 ilmankosteuden ollessa 30 %.

Koepisteet 1 ja 3 eroavat pääasiallisesti jauhatusteorian eli CSF-arvon (Canadian Standard Freeness) mukaan. Vertailtaessa näitä koepisteitä huomataan, että jauhatusteorialla on vaikutusta irtoamis- ja katkeamisvoimiin. Koepisteessä 1 jauhatus on viety pidemmälle (CSF 310ml) ja tarvittavat voimavälit ovat alhaisemmat kuin koepisteessä 3 (CSF 550ml) vastaavat. Myös ehjänä irronneiden ja katkenneiden kuitujen suhde on suurempi alemmalla CSF-arvolla. Katkeamisvoimat ovat kutakuinkin samat kummallakin jauhatusteorialla. Teorian mukaan pidemmälle viety jauhatus vaikuttaa siten, että kuidut katkeavat helpommin kuin irtoavat, mutta tässä tapauksessa ja näin pienellä näyttemäärällä väitettä ei voida vahvistaa.

Kuvassa 11 on irronneiden ja katkenneiden kuitujen määrä koepisteissä 3 ja 4 ilmankosteuden ollessa vastaavasti 30 ja 42 %.



Kuva 11. Ehjänä irronneiden ja katkenneiden kuitujen määrä koepisteissä 3 ja 4 ilmankosteuden ollessa noin 30 ja 42 %.

Koepisteissä 3 ja 4 on sama jauhatusaste, mutta ne eroavat käytetyn märkäpuristusvoiman osalta; koepisteessä 4 on käytetty kevennettyä märkäpuristusta. Kuvasta 11 huomataan, että märkäpuristuksen merkitys voimajakaumaan on merkittävä. Märkäpuristus edesauttaa vahvojen sisäisten sidosten muodostumisessa, kun paperia kuivataan. Kuidut katkeavat ja irtoavat huomattavasti matalemmilla voimilla, kun märkäpuristus on jätetty kevyeksi. Koepisteessä 6 lähes kaikki kuidut ovat joko irronneet ehjinä tai katkenneet alle 70 mN voimalla, kun taas koepisteessä 3 tarvittava voima on ollut välillä 60 – 160 mN.

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tavoitteena oli tutustua kuitujen väliseen adheesioon ilmiönä ja perehtyä tutkimusaineistoon, joka käsitteli yksittäisen kuidun adheesiovoiman mittausta mikromanipulaatiotekniikan avulla. Pyrkimyksenä oli selvittää mitä etuja tällä menetelmällä saavutetaan perinteisiin adheesiomittauksiin verrattuna. Mittaukset toteutettiin osana NRT-projektia (Nano Resolution Technology) ja ne on tehty yhteistyössä Oulun yliopiston kanssa.

Kuitusidoksen muodostumiseen ja sen voimakkuuteen vaikuttaa monet tekijät, esimerkiksi massatyypin, massan käsittely esimerkiksi jauhatuksella tai polyelektrolyyteillä, hienoaineen määrä massasulpuissa ja prosessiparametrit kuten märkäpuristuksen voimakkuus ja kuivausolosuhteet. Massan jauhaminen erityisesti vaikuttaa sitoutumiskykyyn merkittävästi. Jauhatus lisää fibrillaatiota, hienoaineen määrää ja vaikuttaa kuidun turpoamiskykyyn. Kuitujen välisen adheesio- mittaaminen on kuitenkin haasteellista. Kuituverkoston rakenteeseen ja vahvuuteen vaikuttavat monet tekijät. Perinteiset tavat kuitujen välisen sitoutumisen mittaamiseen kertovat enemmän kuituverkoston kuin yksittäisen kuidun ominaisuuksista. Mikromanipulaatiolaitteistoon yhdistetty kuituadheesiomittalaite kertoo yksittäisen kuidun irrottamiseen tarvittavan voiman.

Valitettavasti alustavat tulokset olivat melko puutteellisia. Kokeissa tuli vastaan paljon teknisiä ongelmia mittalaitteen ja mittaustekniikan osalta. Myöskään näytemäärä ei ollut riittävä, jotta voitaisiin tehdä pitäviä johtopäätöksiä. Pienimuotoinen vertailu on mahdollista, mutta tuloksien analysoinnissa tulee käyttää harkintaa.

Ehjänä irronneiden ja katkenneiden kuitujen suhde ei kuvaa ilmiötä virheettömästi. Suuri osuus katkenneista kuiduista katkesi kohdasta, jossa kuitupinsetit tarttuivat kuituun. Tähän on luonnollinen selitys. Paperin revityssä reunassa olevat kuidut yleensä katkeavat jo siinä vaiheessa, kun paperia revitään käsin. Näiden kuitujen vetäminen tavallisesti johtaa katkeamiseen kohdassa, jossa kuituun kohdistuva paine on suurimmillaan eli kohdassa, josta kuitupinsetit tarttuvat kiinni. Koepisteissä 1, 2 ja 3 katkenneiden kuitujen jakauma on laskettu niiden kuitujen perusteella, jotka katkesivat selkeästi muualta kuin puristuskohtasta.

Mittauksissa käytettyä laitetta voidaan hyödyntää monessa eri käyttötarkoituksessa. Moduuliarkkitehtuuri mahdollistaa erilaisten aktuaattoreiden, sensoreiden ja työkalujen käytön ja näin ollen mikromanipulaatioalustaa voidaan hyödyntää pohjana monentyyppisissä tutkimuskohteissa. Yksittäisen kuidun vetoprosessi vaatii paljon aikaa ja keskittymistä. Jokainen kuitu asemoidaan erikseen, jotta veto tapahtuu kontrolloidusti ja vertailukelpoisesti. Näytemäärän tulisi olla huomattavasti suurempi,



jotta voitaisiin tehdä kunnollisia johtopäätöksiä. Tällä kertaa monen koepisteen tulokset ovat epäluotettavia mittausvirheiden takia.

Tämänkaltainen tutkimus on yhä lapsenkengissään, joten on luonnollista että teknisiä virheitä tapahtui. Standardoiduilla työtavoilla tätä tekniikkaa voidaan hyödyntää monenlaisessa tutkimuksessa.

## LÄHTEET

1. VTT Tuotteet ja tuotanto, Prowledge Oy, KnowPap 10.0, Paperitekniiikan ja automaation oppimisympäristö. Saatavissa: Intranet LTY:n sisäisessä käytössä, vaatii salasanan. [viitattu 28.11.2011]
2. Retulainen, E., Niskanen, K., Nilsen, N.. *Fibers and bonds*. In: Niskanen, K. (ed.), Paper Physics, Papermaking Science and Technology Book 16, Fapet Oy, Jyväskylä, 1998, s. 55-87.
3. Delgado Fornué, E., Graham Allan, G., Contreras Quiñones, H.J., Toriz González, G., Turrado Saucedo, J., Fundamental Aspects of Adhesion between Cellulosic Surfaces in Contact. *O Papel* **72**(2011), 9, 85-90.
4. Retulainen, E., The Role of Fibre Bonding in Paper Properties. Laboratory of Paper Technology, Reports, Series A 7. Helsinki University of Technology, Espoo, 63 s, 1997.
5. Hubbe, M.A., Bonding between Cellulosic Fibers in the Absence and Presence of Dry-strength Agents – a Review. *BioRes* **1**(2006), 2, s. 281-318.
6. Wågberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., Juntti, P. Engineering of Fibre Surface Properties by Application of the Polyelectrolyte Multilayer Concept. Part I: Modification of Paper Strength. *J. Pulp Pap Sci* **28**(2002), 7, s. 222-228.
7. Nanko, H., Ohsawa, J. Structure of fibre bond formation. In: Baker, C. F., Punton, V. W. (eds.): Fundamentals of Papermaking, Vol. 1. Transactions of the Ninth Fundamental Research Symposium, Cambridge, September 1989. Mechanical Engineering Publications Limited, London, s. 786-830.
8. Levlin, J-E., *General physical properties of paper and board*. In: Levlin, J-E., Söderhjelm, L., (eds.), Pulp and Paper Testing, Papermaking Science and Technology Book 17, Fapet Oy, Jyväskylä 1998.
9. Niskanen, K., J. Sirvio, and R. Wathen, Tensile strength of paper revisited. 13<sup>th</sup> Fundamental Research Symposium, Cambridge, 2005, s. 563-589.
10. Page, D.H. A note on the mechanism of tearing strength. *Tappi Journal* **77**(1994), 3, s. 201-203.

11. Lindstrom, T., L. Wagberg, and T. Larsson, On the nature of Joint strength in paper-a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. 13<sup>th</sup> Fundamental Research Symposium, Cambridge, 2005, s. 457-541.
12. Sipola R., Vallius T., Röning J., Different micromanipulation applications on common modular control architecture. University of Oulu and Department of Information and Electrical Engineering, 2009.
13. Kauppinen M., Paperikuitujen testisarjan mittaustulokset. University of Oulu, 2009.
14. Tan, K.K., Zhou, H.X., Computer controlled piezo micromanipulation system for biomedical applications. *Engineering Science and Education Journal* **10**(2001), 6, s. 249 – 256.
15. Helle T., Some Aspects on Fibre Strength and Fibre Bondings in Sulphate and Sulphite Paper. 6<sup>th</sup> Eucepa Symposium/Eighth European Tappi meeting, Stockholm September 1962.

## **LIITTEET**

LIITE I: Koepisteiden testaustulokset

**Koepisteiden testitulokset.**

Taulukko I. Koepisteet ja niiden testitulokset.

<b>Koepiste</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Märkäpuristus	normaali	normaali	normaali	kevennetty
Canadian standard freeness, ml	310	440	550	550
Katkeamispituus, m	10333	9170	8140	7706
Vetolujuus, Nm/g	101.3	89.9	79.8	75.6
Tearing resistance, mN	635	811	902	1044
Puhkaisuindeksi, kPam <sup>2</sup> /g	7.1	6.7	5.9	5.8
Bulkki, cm <sup>3</sup> /g	1.32	1.39	1.43	1.56
Ilmanvastus, Gurley, s/100ml	170	21	6.5	4.0
Sitoutumislujuus, Scott Bond Low, J/m <sup>2</sup>	-	546	424	358