



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Hartsiestereiden viskositeetti ja siihen vaikuttavat tekijät

Veikko Riekki

Prosessitekniikka

Kandidaatintyö

Lokakuu 2020

TIIVISTELMÄ

Hartsiestereiden viskositeetti ja siihen vaikuttavat tekijät

Veikko Riekki

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandinaatintyö 2020, 33 s + 1 liite

Työn ohjaaja yliopistolla: Juha Ahola

Kraton Chemical Oy on Oulussa toimiva tuotantolaitos, joka jatkojalostaa raakamäntyöljystä tislaamalla mm. rasvahappoa ja hartsia. Hartsista myös jatkojalostetaan erilaisia mäntyhartsiestereitä samassa tuotantolaitoksessa, joista kahta tutkitaan erityisesti tässä kandidaatin tutkielmassa.

Työssä tutkitaan muutamien eri muuttujien vaikutusten suuruutta kahden nestemäisen hartsiesterin, tarkemmin Sylvamelt 402 ja Sylvatac RE 12 tuotteen viskositeettiin.

Työn tavoitteena on selvittää, kuinka nopeasti Benzoflex niminen raaka-aine saa Sylvamelt 402 viskositeetin laskemaan ja kuinka jyrkkää tämä lasku on. Toisena tavoitteena on tutkia, vaikuttaako Sylvatac RE 12 lähtöhartsin pehmenemispiste tuotteen viskositeettiin. Näiden selvitysten kautta viimeisenä tavoitteena on saada nämä muuttujat hallintaan.

Työssä esitetään ensin teoriaosuus, missä ensin kerrotaan yleisesti raakamäntyöljystä, sen tislauksesta hartsiksi sekä hartsin esteröinnistä. Toinen teoriaosuus käsittelee viskositeettiä yleisesti, sen määrittelyä ja kertoo lopuksi erilaisista viskometreistä. Työn loppupuolella on kokeellinen osuus, jossa Benzoflexin lisäyksestä otetaan näytteitä pätäkissä, joista muodostetaan analysoinnin jälkeen kuvaaja. Kokeellisessa osuudessa myös tehdään korrelaatioanalyysi olemassa olevasta Sylvatac RE 12 loppunäytedatasta.

Kokeiden perusteella pystytään Benzoflexin määrää lisäämään respetiikkaan, sillä siitä nähdään, ettei viskositeetin lasku ole jyrkkää Benzoflexin lisäyksen loppuvaiheessa. Tämä lisäys saa Sylvamelt 402 viskositeetin varmemmin spec alueelle, mikä osaltaan eliminoi tuotantopoikkeamia. Myös Sylvatac RE 12 lähtöhartsin pehmenemispisteen ja viskositeetin korrelaatio voidaan näyttää toteen korrelaatioanalyysillä. Tällä tiedolla voidaan pyrkiä tislamaan sopivaa hartsia Sylvatac RE 12, etenkin silloin, kun osa siitä menee Sylvamelt 402 raaka-aineeksi.

Asiasanat: Viskositeetti, hartsiesteri, Benzoflex, korrelaatioanalyysi, pehmenemispiste

ABSTRACT

The viscosity of resin esters and the factors affecting it

Veikko Riekkö

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Bachelors thesis + 2021, 33 pp. + 1 Appendix

Supervisor(s) at the university: Juha Ahola

Kraton Chemical Oy has a plant in Oulu that for example distills tall oil to fatty acids and rosin. They also produce different kind of rosin esters using polyalcohol. This study focuses on two of those liquid rosin esters.

The study examines two variables that have an effect on Sylvamelt 402 and Sylvatac RE 12 viscosity and how much those variables affect the viscosity.

The first goal of the study is to find out how fast raw material called Benzoflex takes down the viscosity of Sylvamelt 402 and whether the decline is steady. The second goal is to complete a data analysis from rosin softening point used in manufacturing Sylvatac RE 12 and the viscosity of finished product. The main goal is to get these variables under control after the study is complete.

The first theoretical part introduces tall oil distillation to rosin and the process behind rosin produced to different rosin esters using polyalcohols. The second part focuses on viscosity and viscometers. After the theory and before the results there will be an experimental part. The experimental part is about Benzoflex addition to Sylvamelt 402 and a correlation analysis between rosin softening point and viscosity of Sylvatac RE 12.

Based on the results, the amount of Benzoflex can be increased in the recipe. From the diagram a steady decline can be observed, therefore adding the said amount of Benzoflex is safe. This addition of Benzoflex causes Sylvamelt 402 viscosity drop to the spec range more surely, which eliminates production anomalies. The Sylvatac RE 12 rosin softening point correlation to viscosity can be substantiated with a correlation analysis. With this knowledge optimal rosin can be distilled especially when using Sylvatac RE 12 as raw material of Sylvamelt 402.

Keywords: viscosity, rosin ester, Benzoflex, correlation analysis, softening point

ALKUSANAT

Tämän kandidaatin tutkielman aiheena on tutkia hartsiestereiden viskositeettiä ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Tutkimuksen kautta pyritään saamaan viskositeettiin vaikuttavia muuttujia hallintaan sekä parantamaan hieman reseptiikkaa ja eliminoimaan tuotantopoikkeamia. Haluan kiittää Kraton Chemical Oy:tä saamastani kandidaatin tutkielman aiheesta, jonka koin itselleni kesätöiden kautta läheiseksi ja mielenkiintoiseksi.

Työn ohjaajina toimivat Jukka-Pekka Paakkola Kratonilta sekä Juha Ahola Oulun yliopistolta. Haluan kiittää molempia ohjaajia heidän antamastaan panoksesta. Etenkin kiitos kuuluu Jukka-Pekka Paakkolalle, joka osasi neuvoa minua hyvin mihin suuntaan työtä kannattaa pyrkiä viemään ja jaksoi etsiä minulle tietoa ja dataa muilta yrityksen toimihenkilöiltä sekä databaseista. Kiitos kuuluu myös Marikka Paakkaselle, joka osasi opastaa hyvin näytteenottosuunnitelmaa laadittaessa sekä kaikessa muussa, mikä liittyi laboratorionalyysiin.

Oulussa 25.01.2021

Veikko Riecki

SISÄLLYSLUETTELO

Symboliluettelo ja lyhenteet.....	8
1 Johdanto	10
2 Mäntyhartsin valmistus ja esteröinti	11
2.1 Mäntyöljyn koostumus ja käyttö.....	11
2.2 Raakamäntyöljyn tislauksen lyhyesti.....	11
2.3 Mäntyhartsin ja alkoholin välinen esteröityminen	13
2.4 Lisäaineet	17
3 Viskositeetti	20
3.1 Viskositeetti yleisesti	20
3.2 Viskositeetin määrittely.....	20
3.3 Viskositeetin mittaussuunnitelmat.....	23
3.3.1 Kapillaari viskosimetri	23
3.3.2 Pyörivä viskosimetri	23
3.3.3 Värähtelevät viskosimetrit.....	24
3.3.4 Microfluidi viskosimetri	24
3.3.5 Brookfield viskosimetri DV-E	24
4 Materiaalit ja menetelmät.....	25
4.1 Sylvamelt 402.....	25
4.2 Benzoflexin lisäyksen näytteenottosuunnitelma	25
4.2 Sylvameltin analysointi ja tulokset	26
4.4 Sylvatac RE 12	28
4.5 Korrelaatioanalyysi	28
5 Pohdinta ja suositukset.....	32
6 Lähdeluettelo.....	34

Symboliluettelo ja lyhenteet

A pinta-ala

δa matka

AB linja

b levyjen välinen etäisyys

$\delta\beta$ kulman muutos

cP sadasosa poisi

DEG dietyleeniglykoli

$\frac{du}{dy}$ nopeusgradientti

N newton

n otoskoko

n on lukuparien x_i ja y_i lukumäärä

m^2 neliömetri

mPa millipascal

P poisi

P Voima

r korrelaatiokerroin

s sekunti

$s_x s_y$ ovat muuttujien x ja y keskihajonnat

TEG trietyleeniglykoli

t testisuure

δt aika

τ leikkausjännitys

U levyn nopeus

u fluidin nopeus

μ viskositeetti

\bar{x} on muuttujan x keskiarvo

y = alemman levyn vieressä olevan fluidin nopeus

$\gamma \cdot$ =leikkausnopeus

\bar{y} on muuttujan y keskiarvo

1 JOHDANTO

Tämän kandidaatin työn aiheena on tutkia mäntyhartsiestereiden viskositeettiä ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Oulussa toimiva Kraton Chemical

valmistaa muun muassa mäntyhartsia tislamalla raakamäntyöljyä. Samalla tehtaalla mäntyhartsi jatkojalostetaan erilaisiksi hartsiestereiksi. Hartsiesterit valmistetaan panosprosessina, missä hartsihapot ja polyalkoholit reagoivat keskenään muodostaen erilaisia estereitä. Seuraavaksi esterit haihdutetaan lyhyttiehaiduttimella, jonka jälkeen ne voidaan vielä pastilloida hartsiesteripastilleiksi.

Tässä työssä tutkitaan kahta nestemäistä hartsiesteriä, tarkemmin Sylvamelt 402 ja Sylvatac RE 12 nimisten tuotteiden viskositeettiä. Tuotteiden viskositeetti vaihtelee jonkin verran eri muuttujien vaikutuksista. Tässä työssä tutkitaan näiden muuttujien vaikutusten suuruutta ja pyritään saamaan nämä muuttujat hallintaan.

Työssä esitetään ensin teoriaosuus, joka etenee loogisesti aina mäntyöljyn tislauksesta hartsin esteröintiin asti. Lisäksi teoriassa käydään viskositeetin yleisperiaatteita läpi sekä kerrotaan sen mittaustavoista. Tämän teorian tarkoituksena on luoda pohja kokeelliselle tutkimukselle, joka suoritetaan työn lopussa.

Työn tavoitteena on selvittää kuinka paljon nämä eri muuttujat vaikuttavat Sylvameltin 402 ja Sylvatac RE 12 viskositeettiin ja sitä kautta saada viskositeetin ennalta määrittäminen hallintaan.

2 MÄNTYHARTSIN VALMISTUS JA ESTERÖINTI

2.1 Mäntyöljyn koostumus ja käyttö

Sulfaattisellunkeiton sivutuotteena syntyy raakamäntyöljyä. Raakamäntyöljy koostuu hartsihapoista, rasvahapoista ja neutraaleista ainesosista. Tämä seos yleensä tislataan viiteen päätuotteeseen, joita ovat mäntyrasvahapot, mäntyhartsit, mäntypiki, tislattu mäntyöljy sekä esiöljyt. (Bhatia, 2016, s.17)

Tärkeimpinä tuotteina edellä mainituista pidetään rasvahappoja sekä hartsia niiden jatkojalostusarvon takia. Rasvahappojalosteita käytetään muun muassa pinnoite-, maali- sekä metalliteollisuudessa, kun taas hartsijalosteita käytetään muun muassa liimanvalmistusprosesseissa ja esimerkiksi autonrenkaiden raaka-aineena. Mäntypiestä saatavia steroleja käytetään esimerkiksi lääke- ja polttoaineteollisuudessa. (Wang, 2018)

Tislattua mäntyöljyä käytetään muun muassa raaka-aineena metallien työstönesteissä, öljyteollisuuden emulgaattoreissa ja pesuaineissa. Esiöljyä hyödynnetään yleensä laitoksen kuumaöljykattilan polttoaineena tai sitä voidaan myös myydä polttoaineeksi, kun sitä on sekoitettu pikeen. (Ari et al., 2016, s.4)

2.2 Raakamäntyöljyn tislaus lyhyesti

Raakamäntyöljyn alipaine tislausprosessi (Kuva 1.) lähtee liikkeelle esierotuksesta. Esierotuksessa mäntyöljystä haihdutetaan vettä sekä muita keveitä yhdisteitä. Näistä matalan kiehumispisteen öljymäisistä yhdisteistä voidaan myöhemmin tislata raakatärpättiä. Seuraavaksi esierotuksessa erotellaan kuivatusta mäntyöljystä rasvahappo sekä hartsi, jotka ohjataan prosessissa eteenpäin. Piki erottuu mäntyöljystä haihtumattomana sivutuotteena tässä vaiheessa ja se ohjataan sille varattuun säiliöön.

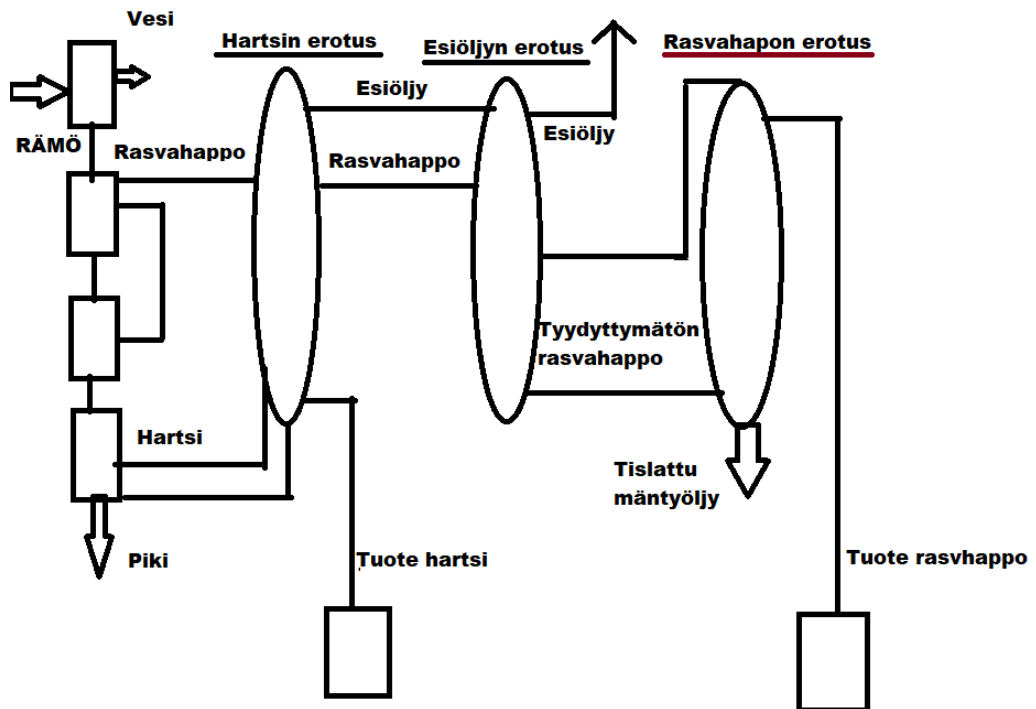
Seuraavaksi seoksesta erotellaan mäntyhartsi suurimmassa kolonnissa. Hartsin erotusvaiheessa syntyy esiöljyä kolonnin huipulla sekä raakarasvahappoa keskivaiheella. Nämä ohjataan prosessissa eteenpäin. Hartsikolonnin pohjatuotteena syntyy niin sanottua B-hartsia, joka on huonompi laatusempaa kuin tuotehartsi. Itse tuotehartsi eli A-hartsi

otetaan hartsikolonnin alaosiosta kaasufaasina ulos ja lauhdutetaan kolonnin ulkopuolella.

Esiöljynerotuksessa raakarasvahaposta tislataan erilleen tyydyttymättömät rasvahapot tyydyttyneistä ja neutraaleista rasvahapoista. Tyydyttymättömät rasvahapot lauhtuvat esiöljykolonnin pohjalle, josta ne ajetaan eteenpäin rasvahappokolonniin. Esiöljykolonnin huipulta saatu esiöljy johdetaan eteenpäin sille varattuun säiliöön tai sekoitetaan pien kanssa.

Rasvahappokolonnissa rasvahappo erotellaan enää kahteen jakeeseen. Kolonnin huipulle tisleenä muodostuu pienempi jakeinen rasvahappo eli esiöljyä ja se ohjataan takaisin kiertoön eli takaisin esiöljykolonniin. Itse tuote rasvahappo otetaan ulos heti sen alapuolelta ja ohjataan jäähdyttimen kautta sille varattuun säiliöön. Rasvahappokolonnissa pohjatuotteeksi jää lopulta tislattu mäntyöljy, joka varastoidaan, ohjataan pikiseokseen tai käytetään kattilan polttoaineena. (KnowPulp, 2016; Kraton Chemical, 2018)

Koko tislausprosessi suoritetaan alipainetislauksella, jolla saadaan aineiden kiehumispisteet laskemaan. Ilman alipainetislausta voisi olla haastavaa nostaa lämpötilat tarpeeksi korkealle, jotta yhdisteet saavuttaisivat niiden kiehumispisteen. Lisäksi osa yhdisteistä voisi hajota niin korkeissa lämpötiloissa. Alipaine luodaan esimerkiksi kalvopumpuilla. (Orgaanisen kemian verkosto, 2005)

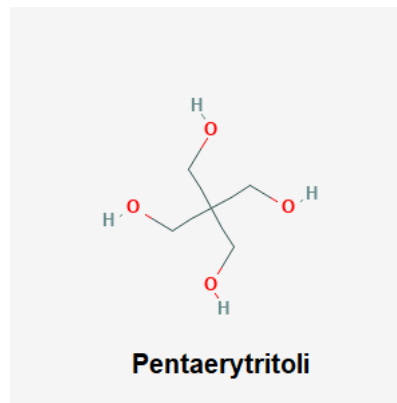


Kuva 1. Mäntyöljyn tislausprosessi (muokattu alkuperäisestä lähteestä KnowPulp, 2016. Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö, mäntyöljyn tislauk)

2.3 Mäntyhartsin ja alkoholien välinen esteröityminen

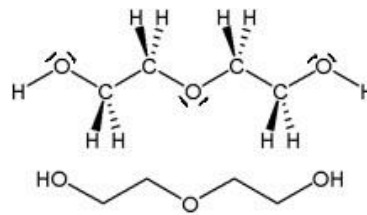
Mäntyhartsin esteröinti polyalkoholeilla (glyseroli, pentaerytritoli, trimetyylipropaani) on yksi yleisimmistä mäntyhartsin käyttösovellutuksista (Wang, 2018). Tälle työlle merkittävää on tutkia hartsin esteröitymistä pentaerytritolin, dietyleeniglykolin ja trietyleeniglykolin kanssa, sillä tuoteresepteissä esteröityminen tapahtuu juuri näillä kolmella polyalkoholilla.

Pentaerytritoli on yksinkertainen viiden hiilen omaava polyoli (Kuva 2.), jota käytetään esimerkiksi lakkojen valmistuksessa sekä polyvinyylidikloridin eli muovin stabiloinnissa. Pentaerytritoli on huoneen lämmössä hajuton, valkoinen ja kiteinen aine. Pentaerytritoli on mielenkiintoinen yhdiste, sillä siihen voi liittyä neljä samanlaista tai erilaista ryhmää, joista taas voi muodostua hyvinkin laajoja yhdisteitä. Pentaerytritoli onkin hyvä rakenneosana esimerkiksi peptideille. (Roy et. al, 2007, s.849)



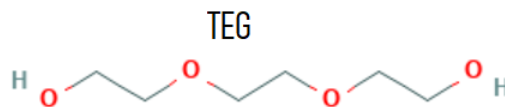
Kuva 2. Pentarytritolin rakenne (muokattu alkuperäisestä lähteestä The chemical company, 2004)

Dietyleeniglykoli eli DEG (Kuva 3.) on makean makuinen, väritön ja hajuton neste. Sitä käytetään muun muassa jäähdytysnesteiden, jarrunesteiden ja tekstiilien väriaineiden valmistuksessa esteröinnin lisäksi. Dietyleeniglykoli on todella hyvä liuotin monille suhteellisen liukeamattomille aineille. Dietyleeniglykolia on käytetty historiassa glyserolin korvaajana joko vahingossa tai tahallaan säästömielessä lääkkeiden valmistuksessa ja se on aiheuttanut paljon myrkytyksiä ja jopa kuolemia. DEG on siis erittäin myrkyllistä ainetta ihmisille ja eläimille ja sen käyttö on nykyään kielletty elintarvikkeiden ja lääkkeiden valmistuksessa. (Marraffa, 2014, s.140)



Kuva 3. Dietyleeniglykolin rakenne (muokattu alkuperäisestä lähteestä Maraffa, 2014)

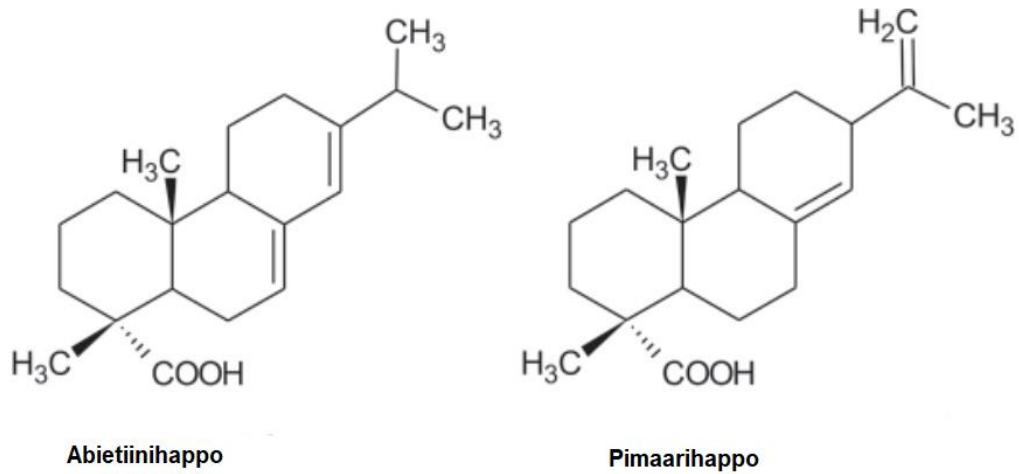
Trietyleeniglykoli eli TEG (Kuva 4.) on viskoosinen ja väritön neste. Trietyleeniglykoli on luokiteltu vaarattomaksi aineeksi ja on vain hieman myrkyllinen toisin kuin dietyleeniglykoli. Trietyleeniglykolilla on hyvin samantyyppiset käyttö kohteet kuin dietyleeniglykolilla. Esimerkiksi TEGiä käytetään ilmanpuhdistusaineiden valmistuksessa esteröinnin lisäksi. (The chemical company TEG description, 2004)



Kuva 4. Trietyleeniglykolin rakenne (muokattu alkuperäisestä lähteestä The chemical company, 2004)

Mäntyhartsi koostuu erilaisista karboksyylihapoista, joita kutsutaan hartsihapoiksi. Yli 90% hartsihapoista on joko abeatiinisia tai pimaarisia happoja (Kuva 5.). Muita hartsihappoja on muun muassa dehydroabiетиinihappo ja isopimaarihappo. (Ladero et al., 2011, s.319)

Mäntyhartsi siis usein sisältää useita erilaisia hartsihappoja riippuen puiden kasvuolosuhteista ja niiden säilytystavasta sekä siitä, miten hartsi on valmistettu. (Hiscock et al., 2007, s. 8)



Kuva 5. Abietiinihapon ja pimaarihapon molekyyli rakenne (muokattu alkuperäisestä lähteestä Wang, 2018).

Mäntyhartsi on amorfinen aine. Amorfisella aineella tarkoitetaan aineita, jonka atomijärjestys ei ole jaksollinen. Amorfisella aineella ei yleensä ole täysin tarkkaa sulamispistettä, jossa kiinteä aine sulaa nesteeksi, vaan amorfisen aineen viskositeetti muuttuu lämpötilan funktiona. Amorfisen aineen voikin ajatella olevan nestettä, jolla on hyvin suuri viskositeetti. (Zallen, 2008, s. 3)

Mäntyhartsin ominaisuuksia mitataan yleensä happoluvulla, pehmenemispisteellä sekä värillä. Happoluku mittaa karboksyyliyhmiin pitoisuutta mäntyhartsissa, pehmenemispiste kuvaa sitä lämpötilaa nimensä mukaisesti, missä mäntyhartsin rakenne pehmenee ja värillä määritellään lähinnä sitä, onko mäntyhartsi tummaa vai vaaleaa. (Hiscock et al., 2007, s.9–14)

Happokatalysoidussa esteröinnissä raaka-aineena toimii siis karboksyylihappo sekä polyalkoholit eli tässä mäntyhartsin esteröinnissä abietiinihappo, pentaerytritoli, dietyleeniglykoli sekä trietyleeniglykoli. Tätä esteröitymisreaktiota kutsutaan yleisesti Fischerin esteröitymisreaktioksi. Tässä reaktiossa mekanismina karboksyyliyhmiä reagoi alkoholien hydroksyyliyhmiin kanssa muodostaen esterimolekyylejä sekä vettä. (Hunt, 2006, s.1)

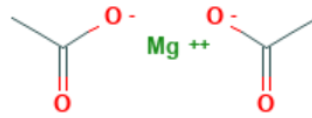
Dietyleeniglykoli ja trietyleeniglykologi reagoivat molemmat itsenäisesti abetiinihapon kanssa. Molemmissa reaktioissa alkoholin hydroksyyli ryhmästä eli OH-ryhmästä irrottautuu yksi vety atomi (H) ja karboksyylihapon karboksyyli ryhmästä eli COOH-ryhmästä irrottautuu yksi hydroksyyli ryhmä (OH) pois. Irronnut vety (H) ja hydroksyyli ryhmä (OH) yhdistyvät ja muodostavat vettä (H_2O). Jäljelle jäänyt karbonyyli (CO) karboksyyli ryhmästä liittyy alkoholin yksinäiseen happeen (O) ja ne muodostavat yhdessä mono- tai diestereitä.

Pentaerytritolin ja abetiinihapon esteröityminen tapahtuu samalla mekanismilla. Yksi pentaerytritoli reagoi neljän abetiinihapon kanssa muodostaen yhden esterimolekyylin sekä neljä molekyyliä vettä. Stoikiometrian mukaan abetiinihappoa eli hartsihappoa tarvitaan siis nelinkertainen määrä yhtä pentaerytritolia kohtaan. (Hiscock et al., 2007, s. 41)

Todellisuudessa esteröitymisreaktio on paljon monimutkaisempi niin kuin Hunt (2016) esittää. Esteröitymisreaktio voi myös tapahtua monen muun reaktion kuin karboksyyli ryhmän kautta. Lisäksi alkoholit reagoivat myös muiden hartsihappojen kanssa, ei vain abetiinihapon kanssa. Tälle työlle esteröityminen ei kuitenkaan ole olennaista ja siksi se esitetään näin yksinkertaisesti.

2.4 Lisäaineet

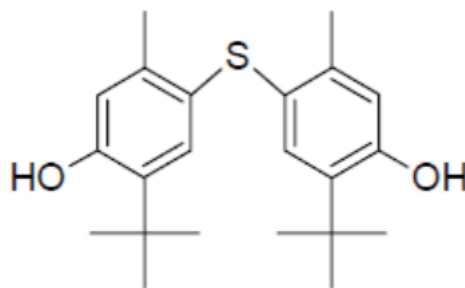
Happokatalysoitu esteröityminen on autokatalyyttinen reaktio, sillä raaka-aineena käytetty karboksyyli happo katalysoi itse reaktiota (Hunt 2006). Lisäksi kyseisen tuotteen valmistuksessa käytetään katalyyttinä magnesiumasetaattia (Kuva 6.). Huoneenlämpötilassa magnesiumasetaatti on väritöntä tai valkoista jauhetta. Sitä käytetään muun muassa rikkihapon neutraloinnissa viskoosikuitujen valmistuksessa. Kidevedetön yhdiste on erittäin hygroskooppinen eli aine on hyvä imemään kosteutta itseensä ja tästä syystä myös hyvä katalyytti hartsin esteröinnissä. (Alen, 2009, s.338)



Magnesiumasetaatti

Kuva 6. Magnesiumasetaatin rakenne (muokattu alkuperäisestä lähteestä The chemical company, 2004).

Esteröinnissä käytetään myös Lowinox TBM-6 antioksidanttia (Kuva 7.). Antioksidantilla varmistetaan tarpeeksi pitkä varastointiaika ilman tuotteen pilaantumista. Se siis estää muiden yhdisteiden hapettumista. (Hiscock et al., 2007, s.75; Sylvatac RE 12 valmistusohje, Kraton chemical)



TBM-6 antioksidantti

Kuva 7. Lowinox TBM-6 antioksidantin rakenne. (Muokattu alkuperäisestä lähteestä Technical information Lowinox TBM-6 stabilizer, 2013)

Toisen tutkittavan tuotteen valmistuksessa käytetään vielä Benzoflex 2088 nimistä pehmitintä. Benzoflexilla on erinomainen kyky parantaa muun muassa tarttuvuutta ja kovettumisaikoja liimoissa. Kyseistä hartsiesteriä käytetään liimojen valmistuksessa,

joten on hyödyllistä lisätä benzoflexiä tuotteeseen jo sen valmistuksessa. (Eastman Benzoflex 2088 plasticizer product description, 2020)

Lisäksi benzoflexillä voidaan säädellä lopputuotteen viskositeettiä alhaisemmaksi, sen pehmennys ominaisuuksien ansiosta ja on siksi merkittävässä roolissa tässä tutkimuksessa. (Sylvamelt valmistusohje, Kraton chemical)

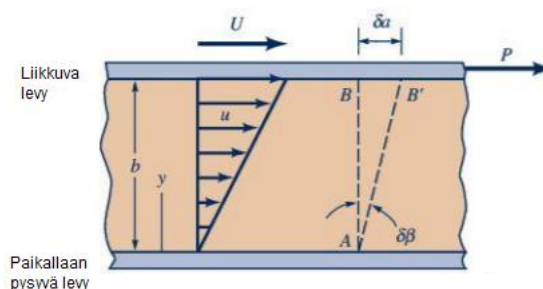
3 VISKOSITEETTI

3.1 Viskositeetti yleisesti

Viskositeetti kuvaa kaasun tai nesteen sisäistä kitkaa tietyssä lämpötilassa. Tässä työssä keskitytään vain nesteiden viskositeetin määrittämiseen. Nesteiden viskositeettiin vaikuttaa lämpötila ja paine, juuri tässä järjestyksessä. Viskositeetin avulla voidaan myös kuvata nesteiden ”juoksevuuutta”. Mitä alhaisempi viskositeetti, sitä juoksevampaa neste on ja taas toisin päin, mitä suurempi viskositeetti, sitä paksumpaa neste on. Nesteillä viskositeetti tyypillisesti pienenee, kun lämpötilaa kasvatetaan ja painetta lasketaan. (Viljanen, 2012, s.4)

3.2 Viskositeetin määritelmä

Viskositeetin määrittämiseksi tarkastellaan kahta levyä (Kuva 8.), joiden välissä on nestemäistä fluidia. Ylempi levy liikkuu, kun siihen kohdistetaan voima P , jolloin ylempi levy saa nopeuden U ja se siirtyy matkan δa . Alempi levy pysyy paikallaan. Huomataan, että ylemmän levyn vieressä olevat fluidit liikkuvat samalla nopeudella U , kuin itse levy. Ylemmän levyn vieressä olevat fluidit siirtävät osan nopeudestaan myös alempiin kerroksiin, mutta alemman levyn vieressä olevien fluidien nopeus on nolla, johtuen kerrosten välisestä kitkasta. Liikemäärä siis siirtyy kohtisuoraan nopeuteen nähden.



Kuva 8. Fluidin käyttäytyminen kahden levyn välissä. (Muokattu alkuperäisestä lähteestä Ainassaari et al., 2018)

Kahden levyn väliin asetettu fluidi siis liikkuu nopeudella

$$u = u(y) \quad (1)$$

missä

u on fluidin nopeus

ja sen on todettu muuttuvan lineaarisesti

$$u = U \frac{y}{b} \quad (2)$$

jossa

U on levyn nopeus

y on alemman levyn vieressä olevan fluidin nopeus

b on levyjen välinen etäisyys

Levyjen välissä olevaan fludiin muodostuu siis nopeusgradientti $\frac{du}{dy}$. Kuvan tilanteessa nopeusgradientti on vakio, mutta läheskään näin ei aina ole. On havaittu, että fluidit tarttuvat paikallaan pysyviin kiinteisiin pintoihin. Kun fluidi tarttuu kiinteään pintaan, on sen nopeusvektorin arvo nolla, kuten myös kiinteän pinnan arvo. Kaikki fluidit täyttävät tämän ehdon. (Ainassaari et al., 2018, s. 4)

Kun tarkastellaan tilanteen kehittymistä pienellä ajan lisäyksellä δt , saadaan kuviteltu linja AB kääntymään hieman uuteen asentoon AB' , jolloin:

$$\tan \approx \delta\beta = \frac{\delta a}{b} \quad (3)$$

missä

$\delta\beta$ on kulman muutos

δa on matka

b on levyjen etäisyys toisistaan.

Koska $\delta a = U\delta t$, voidaan kirjoittaa:

$$\delta\beta = \frac{U\delta t}{b}. \quad (4)$$

Tässä tilanteessa $\delta\beta$ ei ole ainoastaan voiman P funktio, vaan myös ajan t funktio. Määritetään leikkausnopeus $\gamma \cdot$

$$\gamma \cdot = \frac{U}{b} = \frac{du}{dy}. \quad (5)$$

Voiman P yhteys leikkausjännitykseen

$$\tau = \frac{P}{A} \quad (6)$$

missä

τ on leikkausjännitys

A on nopeutta vastaan kohtisuora pinta-ala

P on edelleen voima.

Kun leikkausjännitystä τ lisätään kasvattamalla voimaa P , leikkausnopeus kasvaa suorassa suhteessa:

$$\tau \propto \gamma \cdot \text{ ja } \tau \propto \frac{du}{dy}. \quad (7)$$

Tämä osoittaa, että yleisille fluideille pätee:

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (8)$$

missä

μ on fluidin viskositeetti.

Tätä kaavaa kutsutaan newtonin viskositeetti laiksi.

Fluideja, joilla leikkausjännitys on lineaarisesti riippuvainen leikkausnopeudesta, kutsutaan newtonmaisiksi fluideiksi. Kun taas niitä fluideja, joilla leikkausjännitys ei muutu lineaarisesti suhteessa leikkausnopeuteen, kutsutaan ei-newtonmaisiksi fluideiksi. Viskositeetin yleisesti käytetty yksikkö on poisi P tai sen sadasosa cP, $1\text{cP} = 10^{-3}\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$. (Ainassaari et al. 2018, s. 5-6)

3.3 Viskositeetin mittaamenetelmät

Viskositeettiä voidaan mitata viskometreillä sekä reometreillä. Reometrejä käytetään silloin, kun mittaukset vaativat järeämpiä keinoja, kun taas viskometrejä käytetään lähinnä laboratorioissa. (Labrotek, 2020) Seuraavaksi esitellään muutamia erilaisia visko- sekä reometrejä:

3.3.1 Kapillaari viskometri

Viskositeetin mittaaminen kapillaariputken läpi on yksi vanhimmista menetelmistä mitata viskositeettiä. Nestemäinen fluidi johdetaan U-muotoisen putken läpi, jonka mitat tunnetaan. Aika, joka fluidilla kuluu putken läpi menemiseen, korreloi suoraan kinemaattisen viskositeetin kanssa. Fluidin tiheys sekä tilavuus täytyy tuntea, kun käytetään kapillaari viskometriä. (Formulation blog articles, 2018)

3.3.2 Pyörivä reometri

Pyörivä reometri hyödyntää vääntömomenttia fluidinäytteen muodonmuutoksen tutkimisessa. Reometrissä mitataan sitä vääntömomenin määrää, mitä tarvitaan fluidinäytteen pyörähtämiseen pysty asennosta vaakatasoon. Vääntömomentin suuruus korreloi suoraan fluidinäytteen viskositeettiin. (Formulation blog articles, 2018)

3.3.3 Värähtelevät viskometrit

Viskositeettiä voidaan myös mitata värähtelyn avulla. Näytteeseen kohdistetaan mekaanista värähtelyä, jonka jälkeen seurataan näytteen vaimennusominaisuuksia. Vaimennusominaisuuksia arvioidaan vaihtelemalla värähtelyn tehoa, hajoamisaikaa sekä taajuuden muutoksia. (Formulation blog articles, 2018)

3.3.4 Microfluidi reometri

Viskositeettiä voidaan mitata vielä hyödyntämällä mikrofluidi tekniikkaa, missä pieni fluidi näyte pakotetaan mikrofluidi kanavan läpi laminaarisessa virtauksessa. Viskositeetti saadaan selville tässä tekniikassa vertailemalla virtauseroja. (Formulation blog articles, 2018)

3.3.5 Brookfield viskometri DV-E

Tässä työssä viskositeetin mittauksessa käytetään Brookfieldin digitaalista viskometriä, mallia DV-E. Tämän laitteen toimintaperiaate on pyörittää karaa kalibroidun jousen läpi. Karajousi systeemi on upotettu täysin niin sanottuun testinesteeseen. Näytteen vastus karaa vasten mitataan jousen taipumana. Jousen taipuma taas mitataan pyörivällä anturilla, joka kertoo vääntömomentin suuruuden. Vääntömomentin suuruus taas voidaan korreloida näytteen viskositeettiin.

DV-E:n viskositeetin mittausalue määritetään karan koon, muodon ja pyörimisnopeuden avulla. Brookfield tarjoaa neljää eri karasarjaa, riippuen viskositeetin mittausalueen suuruuden tarpeesta. Mitä suurempi kara, sitä suurempi mittausalue. Laite antaa tulokset, joko millipoiseina (cP) tai millipascalina per sekunti ($mPa \cdot s$) (Brookfield Digital Viscometer Model DV-E käyttöohjeet, s.3)

4 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tässä työssä päädyttiin tutkimaan Sylvamelt 402:n valmistuksessa benzoflexin lisäystä tuotteeseen. Erityisesti kiinnostuksen kohteena oli saada selville, että tapahtuuko suuria muutoksia viskositeetissä lisäyksen loppuvaiheessa.

Toisena kiinnostuksen kohteena oli Sylvatac RE 12 lähtöhartsin pehmenemispisteen vaikutus tuotteen viskositeettiin, mikä taas osaltaan voisi nostaa Sylvameltin lähtöviskositeettiä korkeammalle.

4.1 Sylvamelt 402

Sylvamelt valmistetaan sekoittamalla Sylvatac RE 55, Sylvatac RE 12 ja Benzoflexiä keskenään. Sylvatac RE 55 on pentaerytritolilla esteröity hartsiesteri ja Sylvatac RE 12 taas DEGillä ja TEGillä esteröity hartsiesteri.

Tuote valmistetaan siten, että Sylvatac RE 55 laitetaan kokonainen erä seoksen pohjalle, johon sitten sekoitetaan noin 21 % Sylvatac RE 12. Loppujen lopuksi Sylvamelt tuote sisältää noin 63 % Sylvatac RE 55, 21 % Sylvatac RE12 ja 16 % Benzoflexiä.

Muiden kemikaalien lisääminen, lämmön nosto sekä reaktioajat on tarkkaan mitoitettu ja ajoitettu tarkan reseptiikan, tuotannon ja automaation ansiosta. Benzoflexiä lisätään tuotteeseen vasta loppuvaiheessa, kun tuote on pumpattu pois jalostetehtaalta viimeiseen sekoitussäiliöön odottamaan tynnyröintiä. Tästä syystä oli luonnollista tutkia Benzoflexin määrän vaikutusta viskositeettiin.

4.2 Benzoflexin lisäyksen näytteenottosuunnitelma

Sylvameltin reseptin mukaan benzoflexiä lisätään tuotteeseen 2 900 kg. Benzoflexia säilytetään 1000 kg IBC konteissa. Näytteenottosuunnitelma päätettiin laatia seuraavalla tavalla:

- Sylvatac RE 55 ja Sylvatac RE 12 seos.
- 1000 kg Benzoflexiä
- 2000 kg Benzoflexiä
- 600 litraa jäljellä viimeisessä kontissa
- 400 litraa jäljellä viimeisessä kontissa
- 200 litraa jäljellä viimeisessä kontissa
- 100 litraa jäljellä viimeisessä kontissa
- Kolme konttia lisätty ja loppunäyte.

Benzoflexiä päätettiin siis lisätä 100 kg enemmän kuin yleensä sen turvin, että suurin osa viimeaikaisista Sylvamelteistä oli jäänyt yli viskositeetin tähtäysalueesta (1500-3000 cP) ja näillä kerroilla Benzoflexiä jouduttiin siis lisäämään uudelleen jälkeensä. Jokaisen Benzoflexin lisäyksen välissä annettiin seoksen sekoittua 20 minuuttia, jotta tulokset olisivat mahdollisimman luotettavia. Näytteenottosuunnitelmassa myös jouduttiin vaihtamaan kesken kaiken yksikkö kilosta litraan, sillä yhdessä kontissa on 1000 kg Benzoflexiä, mutta kontin oma asteikko on litroina. Yksi kontti sisältää noin 862 litraa Benzoflexiä (Wt/vol 20°C (1.16 kg/L)). Eli näytteenottosuunnitelma pyrittiin tekemään mahdollisimman helpoksi siten, että ensin lisättiin kaksi kokonaista konttia ja viimeinen kontti lisätään kontin oman mitta-asteikon mukaan.

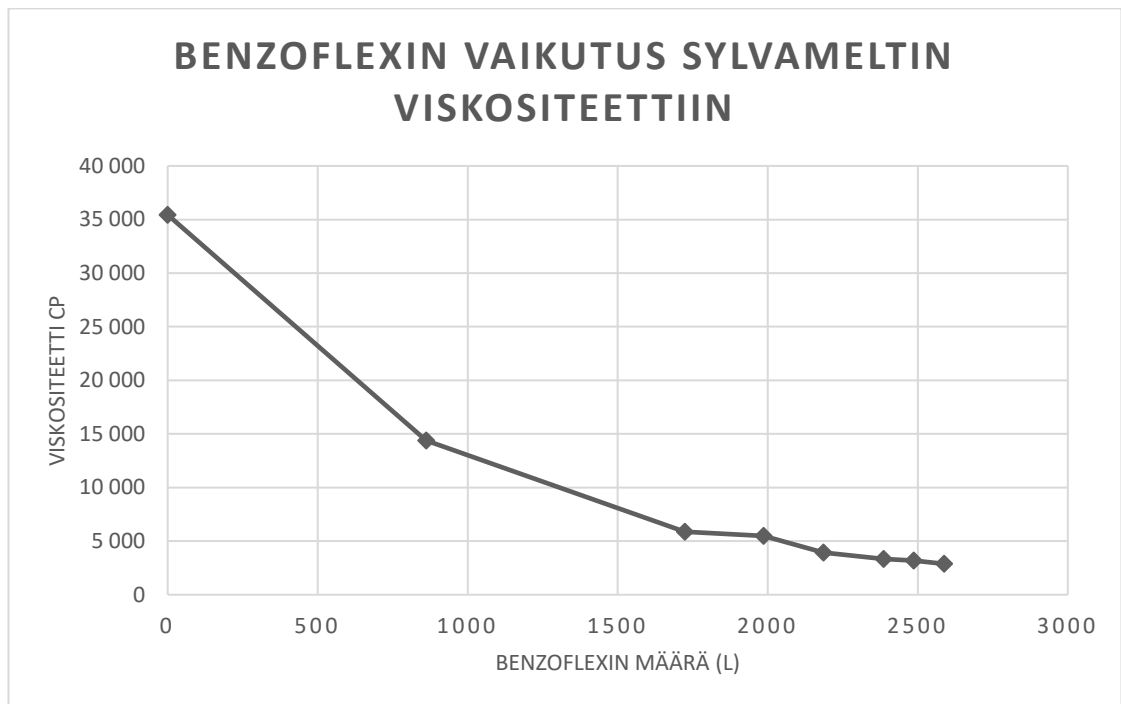
4.2 Sylvameltin analysointi ja tulokset

Näytteet siis otettiin Benzoflexin lisäysten välissä, kun tuotetta oli sekoitettu 20 minuuttia kerrallaan ennen uutta lisäystä. Näytteet kerättiin 1 kg purkkeihin ja toimitettiin laboratorioon.

Laboratoriossa sulasta näytteestä kerättiin pipetillä 9,8 gramman painoinen pienempi näyte viskometriin. 34 kokoluokan spindeli upotettiin testinesteeseen ja viskometrissä säädettiin 60 °C lämpötila. Viskometri myös asetettiin kuplavesivaakojen avulla tasapainoon. Seuraavaksi odotettiin 30 minuuttia, jotta lämpötila ehtisi varmasti tasoittua testinesteessä. Lopulta viskometrissä haettiin kokeilemalla optimi pyörimisnopeus ja mitattiin viskositeettiä kaksi minuuttia ja otettiin tulokset ylös (Taulukko 1.)

Havainnot koottu taulukkoon 1, jossa esitetään tulokset Benzoflexin vaikutuksesta viskositeettiin sekä luotettavuusprosentti ja spindelin kierosnopeus. Viskositeetti näyttää laskevan loppua kohden pehmeämmin, mikä on tämän työn kannalta merkittävä asia (Kuva 9.). Luotettavuusprosentti antaa aluksi todella hyvää tulosta, mutta hieman laskee, kun pyörimisnopeus pysähtyy 12 RPM. Tämä johtuu siitä, että kun viskositeetti laskee, mutta optimi pyörimisnopeus ei nouse, tulee luotettavuusprosentista alhaisempaa. Kuitenkin yli 50 % luotettavuutta pidetään vielä hyvänä, joten data alhaisessa viskositeetissäkin on vielä kelvollista.

Benzoflexin määrä (L)	Benzoflexin määrä (Kg)	Viskositeetti (cP)	Luotettavuus (%)	Kierrosnopeus (RPM)
0	0	35 440	88,6	1,5
862 L	1 000 Kg	14 390	95,9	4
1 724 L	2 000 Kg	5 886	98,1	10
1 986 L	2 303 Kg	5 496	91,6	10
2 186 L	2 536 Kg	3 930	78,6	12
2386 L	2 768 Kg	3 345	66,9	12
2486 L	2 884 Kg	3 190	63,1	12
2586 L	3000 Kg	2 877	-	12



Kuva 9. Piirretty käyrä Benzoflexin vaikutuksesta viskositeettiin.

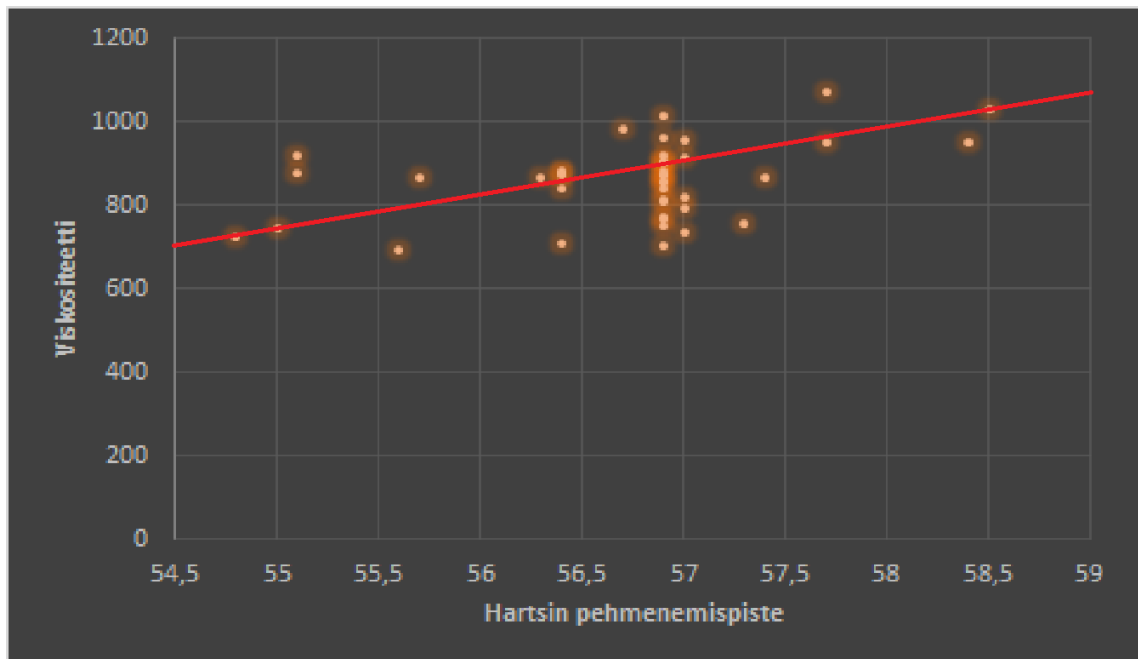
4.4 Sylvatac RE 12

Toisena kiinnostuksen kohteena oli tutkia, onko Sylvatac RE 12 lähtöhartsin pehmenemispisteellä vaikutusta valmiin tuotteen viskositeettiin. Sylvatac RE 12 valmiste on siis itsessään myös tuote, jota käytetään vain Sylvameltin raaka-aineena. Tästä syystä siitä oli paljon dataa jo valmiiksi olemassa, jota pystyttiin hyödyntämään pehmenemispisteen ja viskositeetin yhteyden tutkimisessa. Jos pehmenemispisteellä ja viskositeetillä havaitaan yhteys, voidaan siihen vaikuttaa tislaamalla sopivaa hartsia Sylvatac RE 12, joka menisi Sylvameltin raaka-aineeksi ja täten laskisi Sylvameltin lähtöviskositeettiä.

4.5 Korrelaatioanalyysi

Sylvatac RE 12 pehmenemispisteen ja viskositeetin mahdollisen yhteyden selvittämiseen käytettiin valmiiksi kerättyä dataa noin vuoden ajalta. Havaintojen lukumäärä eli otteen suuruus on 42 eri Sylvatac RE 12 loppunäytettä, jotka löytyvät liitteeltä 1.

Ensin otteesta muodostettiin hajontakuviot eli korrelaatiodiagrammi, joka esitetään alla olevassa kuvassa 10.



Kuva 10. muodostettu lähtöhartsin pehmenemispisteen ja viskositeetin välille hajontakuviot.

Hajontakuviosta nähdään visuaalisesti jo suoraan kohtalainen positiivinen korrelaatio lähtöhartsin pehmenemispisteen ja viskositeetin välillä. Kun pehmenemispiste kasvaa, myös viskositeetti kasvaa.

Seuraavaksi otteesta muodostettiin korrelaatiokerroin r , joka on vähintään kahden intervalliasteikollisen muuttujan keskinäisen lineaarisen riippuvuuden voimakkuutta kuvaava tilastollinen tunnusluku. (KvantiMot menetelmäopetus, 2004). Korrelaatiokerroin asettuu aina $-1 < r < 1$ väliin. Mikäli korrelaatiokerroin asettuu negatiiviselle puolelle, muuttujat korreloivat negatiivisesti keskenään. Yhtä lailla, mikäli korrelaatiokerroin asettuu positiiviselle puolelle, muuttujat korreloivat positiivisesti keskenään. Mitä lähempänä korrelaatiokerroin on -1 tai 1, sitä vahvempaa korrelaatio on. Jos korrelaatiokerroin saa arvon 0, tarkoittaa se, että muuttujat eivät korreloi keskenään.

Korrelaatiokerroin lasketaan kaavalla:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n s_x s_y} \quad (9)$$

missä

n on lukuparien x_i ja y_i lukumäärä

$s_x s_y$ ovat muuttujien x ja y keskihajonnat ja

\bar{x} ja \bar{y} ovat muuttujien x ja y keskiarvot

Excelillä laskettuna aineistosta saatiin korrelaatiokertoimelle arvoksi $r = 0,420339$, mikä vahvistaa siis jo hajontakuviosta saatua tietoa eli näyttäisi siltä, että pehmenemispiste ja viskositeetti korreloivat kohtalaisesti keskenään.

Tämä täytyy kuitenkin vielä varmistaa t-testillä. T-testin avulla voidaan katsoa, poikkeako korrelaatiokertoimen arvo tarpeeksi nolasta, jotta voidaan väittää muuttujien välillä olevan yhteys.

T-testaukselle täytyy asettaa kaksi hypoteesia käyttäen testisuuretta $H_0: \rho = 0$ ja $H_1: \rho \neq 0$. Mikäli testisuure antaa arvon 0 hyväksytään hypoteesi H_0 ja todetaan, että muuttujat eivät korreloi keskenään ja taas, jos testisuure antaa jonkin muun arvo kuin 0, hylätään hypoteesi H_0 . Testisuure lasketaan kaavalla:

$$t = r \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}} \quad (10)$$

joka on t-jakautunut vapausasteilla $(n - 2)$ ja

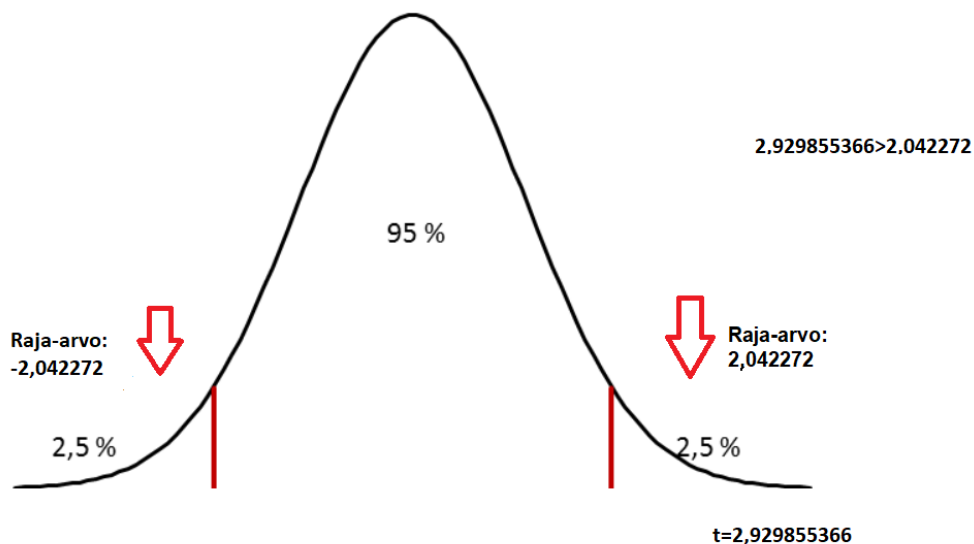
missä n otoksen suuruus ja

r korrelaatiokerroin

Excelin avulla lasketaan testisuureen arvoksi $t = 2,929855366$.

Lopuksi testataan, kuinka todellinen testisuureen antama arvo on 95 % luottamustasolla Studentin t-jakauman funktiolla. 95 % luottamustasolla Studentin t-jakaumasta jää molemmille puolille 2,5 % alueet, joille määritetään raja-arvot käänteisellä t-jakauman funktiolla Excelin avulla. Mikäli testisuureen arvo jää näiden raja-arvojen väliin, hyväksytään silloin hypoteesi H_0 . Käänteinen t-jakauman arvo $TKÄÄNT.2S = 2,042272$.

Testisuureen arvo on suurempi kuin raja-arvo ($2,929866366 > 2,042272$) (Kuva 11.) eli H_0 hypoteesi hylätään ja voidaan todeta, että lähtöhartsin pehmenemispiste ja viskositeetti korreloivat keskenään 95 % luottamustasolla.



Kuva 11. Studentin t-jakauma 95 % luottamusvälillä sekä raja-arvot. (Muokattu alkuperäisestä lähteestä tilastoapu, 2012)

5 POHDINTA JA SUOSITUKSET

Näyttää siltä että, suuressa osassa valmistetuissa Sylvamelt 402 tuotteista 16 % Benzoflexin määrä ei riitä laskemaan tuotteen viskositeettiä spec alueelle (1500–3000 cP). Suosittelenkin reseptiin muuttamaan Benzoflexin määrän aikaisemmasta 2900 kilosta 3000 kiloon. Tämä määrä on myös helppo lisätä tuotteeseen, sillä 3000 kiloa on tasan kolme IBC konttia.

Benzoflexin määrän lisäys tuotteeseen on hieman tappiollista, mutta todellisuudessa nämä pienet tappiot luultavasti kuittaantuvat aika nopeasti, jos sillä saadaan estettyä tuotantopoikkeamat. Esimerkiksi täydessä tuotannossa tuotantosuunnitelmaan ei toivota viivästyksiä ja ne halutaan eliminoida mahdollisimman hyvin.

Benzoflexin määrässä on 20 % maksimaalinen rajoittava tekijä. Kuitenkin esimerkiksi 18 % on vielä hyväksyttävissä oleva Benzoflexin osuus Sylvamelt 402. Pieni nosto Benzoflexin määrässä ei siis pitäisi olla mahdotonta myöskään tässä mielessä.

Benzoflexin lisäyksestä piirretyn käyrän mukaan on turvallista myös nostaa Benzoflexin määrää, sillä viskositeetti näyttää laskevan tasaisesti eikä äkillisesti lisäyksen loppuvaiheessa. Myöskin viskositeetin spec alue on laaja (1500 – 3000 cP), joten uskoisin, että 20 % maksimaalinen rajoittava tekijä tulee enemmän vastaan, kuin spec alueen alaraja.

Sylvameltin reseptissä on asetettu 2200 cP:n tavoite tuotteen viskositeetille. Tämän voisi mielestäni nostaa esimerkiksi 2600 cP, sillä tuonne 2200 cP:hen ei ole viime aikoina päästy lähellekään 2900-3100 kg benzoflexin määrillä.

Korrelaatioanalyysillä pystyttiin myös toteamaan, että Sylvatac RE 12 lähtöhartsin pehmenemispiste ja viskositeetti korreloivat keskenään. Sylvatac RE 12 reseptissä on ohjeena valmistaa tuote 53–57 pp:n hartsista. Kun Sylvatac RE 12 valmistetaan Sylvameltin raaka-aineeksi, kannattaa siis pyrkiä tislamaan hartsia mahdollisimman lähelle alarajaa, jotta Sylvameltin lähtöviskositeetti olisi mahdollisimman matala ja täten saataisiin Sylvameltin viskositeetti spec alueelle yhdellä lisäyksellä. Lisäksi

reseptiikkaan voisi muuttaa lähtöhartsin pehmenemispiste alueen 53-56 pp:hen, mikäli se ei tuota liian suuria ongelmia tislausprosessissa.

6 LÄHDELUETTELO

Ainassaari, K., Väisänen, V., Pääkkönen, T. & Muurinen, E. (2018). Virtaustekniikka luentomoniste, s. 4–6.

Akin menetelmä blogi saatavissa <https://tilastoapu.wordpress.com/tag/studentin-t-jakauma/>. Viitattu 22.01.2021

Alen, R. (2009). Kokoelma orgaanisia yhdisteitä – ominaisuudet ja käyttökohteet, s. 338.

Ari, T. & Fatehi, P. (2016). Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities, 175(3), S.4

Brookfield Digital Viscometer Model DV-E. Käyttöohjeet, s.3.

Dr. Smita, B. (2016). Global impact of the modern pine chemical industry, s. 17-19. Saatavissa https://cdn.ymaws.com/www.pinechemicals.org/resource/resmgr/Studies/PCA-_Global_Impact_of_the_Mo.pdf). Viitattu 14.10.2020

Eastman (2020). Benzoflex 2088 plasticizer product description. Saatavissa <https://www.eastman.com/Pages/ProductHome.aspx?product=71071448&pn=Benzoflex+-+2088+Plasticizer>. Viitattu 27.10.2020

Formulation blog articles (2018). 5 ways to measure viscosity. Saatavissa <https://www.formulation.com/en/about-us/news/blog/5-ways-measure-viscosity>. Viitattu 28.10.2020

Hiscock, K. & Krajca, K. (2007). Rosin Ester Handbook. Arizona Chemical Ltd.

Hunt I. (2006). Chapter 19: Carboxylic Acids, Preparation of Esters. In: Hunt I. & Spinney, R. Organic Chemistry On-Line Learning Center. Calgary, University of

Calgary. Saatavissa <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch19/ch19-3-1-3.html>. Viitattu 22.10.2020

KnowPulp (2016). Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö. Versio 15.0, päivitetty 26.04.2016. Saatavissa <http://www.knowpulp.com/extranet/suomi>. Viitattu 14.10.2020

Kvantimod (2004). Menetelmäopetus. Saatavissa <https://www.fsd.tuni.fi/menetelmaopetus/korrelaatio/korrelaatio.html>. Viitattu 22.01.2021

Ladero, M., De Gracia, M., Tamayo, J. J., Ahumada, I. L., De Trujillo, F., & Garcia-Ochoa, F. (2011). Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation. *Chemical Engineering Journal*, 169(1-3).

Marraffa, J. M. (2014). Diethylene Glycol. *Encyclopedia of Toxicology*.

Orgaanisen kemian verkosto (2005). Alipainetislaus, orgaanisen kemian laboratorio-opas. Saatavissa <http://virtuaali.tkk.fi/fi/orgaaninenkemia/labraopas/menetelmat/erottelu/alipainetislaus/alipainetislaus.htm#> Viitattu 14.10.2020.

Zallen, R. (2008) *The Physics of Amorphous Solids*, s. 3.

Roy, R. & Touaibia, M. (2007). *Comprehensive Glycoscience: Application of Multivalent Mannosylated Dendrimers in Glycobiology* (3), s.849.

The chemical company (2004). Saatavissa <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/> Viitattu 27.10.2020

Kraton Chemical. Tislauksen toimintakuvaus.

Viljanen, V., (2012). Viskositeettimittausten hyödyntäminen bioetanolitehtaan suunnittelussa, s.4.

Wang, B. (2018). Tall oil, its chemistries, and applications. *International News on Fats, Oils and Related Materials*, 29(1), s. 26-30.

Liite 1. Sylvatac RE 12 data

AIKA	TUOTTEET	ERÄ	HL	VISKO	YÄRI	OTTOPAIN	LÄHTÖ	PP
2.7.20 1:50	Sylvatac RE 12	1213892	13,2	807	2	REAKTORI 1	56,9	
24.7.20 8:00	Sylvatac RE 12	1214852	13,6	883	1,9	REAKTORI 1	56,9	
12.8.20 19:00	Sylvatac RE 12	1215392	10,4	906	3,1	REAKTORI 1	56,9	
1.9.20 23:55	Sylvatac RE 12	1216342	13	704	4,4	REAKTORI 1	56,9	
6.9.20 6:15	Sylvatac RE 12	1216740	14,1	751	3,7	REAKTORI 1	56,9	
16.9.20 12:30	Sylvatac RE 12	1217184	12,8	774	4	REAKTORI 1	56,9	
12.10.20 2:40	Sylvatac RE 12	1216982	19,8	858	6,2	REAKTORI 1	56,9	
12.10.20 9:00	Sylvatac RE 12	1216982	15	919	2,2	REAKTORI 1	56,9	
19.10.20 3:30	Sylvatac RE 12	1217183	13,5	766	2,9	REAKTORI 1	56,9	
3.11.20 12:46	Sylvatac RE 12	1218779	14,1	871	3,5	REAKTORI 1	56,9	
4.11.20 11:00	Sylvatac RE 12	1219694	13,7	815	3,2	REAKTORI 1	56,9	
22.11.20 20:02	Sylvatac RE 12	1220485	13,3	1016	3	REAKTORI 1	56,9	
5.12.20 13:20	Sylvatac RE 12	1220488	14,7	858	3,7	REAKTORI 1	56,9	
28.12.20 9:25	Sylvatac RE 12	1221222	18,5	875	3,9	REAKTORI 1	56,9	
28.12.20 10:40	Sylvatac RE 12	1221222	16	906		REAKTORI 1	56,9	
28.12.20 16:10	Sylvatac RE 12	1221222	12,4	963,0	2,7	REAKTORI 1	56,9	
29.12.20 10:10	Sylvatac RE 12	1222052	19			REAKTORI 1	56,9	
29.12.20 14:44	Sylvatac RE 12	1222052	15,3			REAKTORI 1	56,9	
29.12.20 16:50	Sylvatac RE 12	1222052 loppunäyt	13,2	904	2,7	REAKTORI 1	56,9	
AIKA	TUOTTEET	ERÄ	HL	VISKO	YÄRI	OTTOPAIN	LÄHTÖ	PP
4.7.20 2:00	Sylvatac RE 12	1214079	14,3	746	3,8	REAKTORI 3	55	
19.9.20 13:55	Sylvatac RE 12	1217717	12,8	771,0	4,2	REAKTORI 3	?	
17.10.20 16:20	Sylvatac RE 12	1219186	13,6	759	2,5	REAKTORI 3	57,3	
18.10.20 18:15	Sylvatac RE 12	1219187	14,2	736	2	REAKTORI 3	57	
AIKA	TUOTTEET	ERÄ	HL	VISKO	YÄRI	OTTOPAIN	LÄHTÖ	PP
25.6.20 18:35	Sylvatac RE 12	1213453	13,6	918	3,7	REAKTORI 4	55,1	
2.7.20 7:30	Sylvatac RE 12	1213891	11,3	867	3,7	REAKTORI 4	55,7	
4.7.20 4:15	Sylvatac RE 12	1214078	13,8	723	2,8	REAKTORI 4	54,8	
24.7.20 8:01	Sylvatac RE 12	1214851	13,4	710	1,9	REAKTORI 4	56,4	
12.8.20 22:15	Sylvatac RE 12	1215391	12	841	3,2	REAKTORI 4	56,4	
19.8.20 16:33	Sylvatac RE 12	1216029	3,3	883	3,3	REAKTORI 4	56,4	
23.8.20 22:05	Sylvatac RE 12	1215690	19,5	871	5,1	REAKTORI 4	56,4	
24.8.20 6:45	Sylvatac RE 12	1215690	13,7	877	2,2	REAKTORI 4	56,4	
2.9.20 4:10	Sylvatac RE 12	1216340	13,8	867	5,2	REAKTORI 4	56,3	
6.9.20 10:20	Sylvatac RE 12	1216741	14	880	2,2	REAKTORI 4	55,1	
10.9.20 10:35	Sylvatac RE 12	1216877	15,4	692	4	REAKTORI 4	55,6	
16.9.20 21:05	Sylvatac RE 12	1217185	12,3	953	4,3	REAKTORI 4	58,4	
19.10.20 1:05	Sylvatac RE 12	1217182	14,2	984	2	REAKTORI 4	56,7	
3.11.20 0:00	Sylvatac RE 12	1218980	15,5	840	3,1	REAKTORI 4	56,9	
4.11.20 7:35	Sylvatac RE 12	1219695	14,7	795,0	5	REAKTORI 4	57	
4.11.20 13:40	Sylvatac RE 12	1219695	12,8	917	3	REAKTORI 4	57	
15.11.20 3:55	Sylvatac RE 12	1219983	15	959	3	REAKTORI 4	57	
22.11.20 20:10	Sylvatac RE 12	1220486	14,1	819	1,8	REAKTORI 4	57	
28.11.20 10:00	Sylvatac RE 12	1220158	13,9	868	2,4	REAKTORI 4	57,4	
5.12.20 15:35	Sylvatac RE 12	1220489	12,1	1032	2,5	REAKTORI 4	58,5	
28.12.20 15:45	Sylvatac RE 12	1221221	17,8	1072	3,3	REAKTORI 4	57,7	
28.12.20 16:45	Sylvatac RE 12	1221221	15,1	949,0	3,8	REAKTORI 4	57,7	