



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

PASI RANTANEN
MUOVIKUITUJEN MÄÄRÄN MITTAUS PAPERISSA JA PAPE-
RISULPUSSA
Diplomityö

Tarkastaja: professori Pentti Järvelä
Tarkastaja ja aihe hyväksytty auto-
maatio-, kone- ja materiaalitekniikan
tiedekuntaneuvoston kokouksessa
6. kesäkuuta 2012

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

RANTANEN, PASI: Muovikuitujen määrän mittauss paperissa ja paperisulpuissa.

Diplomityö, 53 sivua, 21 liitesivua

Kesäkuu 2012

Pääaine: Muovit ja elastomeerit

Tarkastaja: professori Pentti Järvelä

Avainsanat: PET, polyeteenitereftalaatti, mittauss, paperi, paperisulppu, kuitu

Paperin raaka-aineita ovat erilaiset kuidut, täyteaineet, liima-aineet, pigmentit, kemialliset lisäaineet sekä päällystysaineet. Tärkeimpiä raaka-aineita ovat puukuidut mutta myös muita kasvikuituja voidaan käyttää paperin raaka-aineena. Myös muita kuituja kuten muovikuituja voidaan käyttää kasvikuitujen rinnalla paperin tiettyjen ominaisuuksien parantamiseksi.

Paperiteollisuudessa käytetään PET-muovikuituja tiettyjen tapettipapereiden valmistuksessa. PET-kuituja ei kuitenkaan käytetä kaikissa tapettilajikkeissa, jolloin on tärkeää, että kyseiset tapettilajikkeet sisältävät PET-kuituja vain hyvin rajallisen määrän. PET-kuituja lisätään suoraan massan joukkoon, minkä lisäksi kuituja sekoittuu paperisulpuun paperikoneelta palaavien kiertovesien sekä pulpperoidun hylkypaperin mukana. Kiertoveden mukana kulkevien PET-kuitujen takia muovikuitujen määrän kontrollointi paperisulpuissa on vaikeaa ja hidasta, mitä helpottamaan pyrittiin löytämään keinoja PET-kuitujen määrän mittaamiseksi muun massan seassa. Lisäksi pyrittiin löytämään helppo ja yksinkertainen keino mitata PET-kuitujen määrää valmiissa paperituotteissa.

Massakiertojen analysoinnissa lupaavimmilta menetelmiltä vaikuttivat kuvaukseen ja kuvankäsittelyohjelmien käyttöön liittyvät mittaukset. Niiden lisäksi tutkittiin mahdollisuuksia hyväksikäyttää FTIR menetelmää sekä sähkönjohtokyvyn mittausta PET-pitoisuuden mittaamiseksi. Myös tapettipaperien analysointikeinoina käytettiin FTIR menetelmää sekä mikroskopiatutkimuksia, joiden lisäksi tutkittiin paperien pintaresistiivisyyttä. Edellä mainituilla menetelmillä ei kuitenkaan saavutettu toivottuja tuloksia. Menetelmien joukosta löytyi kvalitatiiviseen analyysiin soveltuvia menetelmiä mutta tulosten perusteella niitä ei voi käyttää kvantitatiivisessa analyysissa.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Materials Technology

RANTANEN, PASI: Measuring the amount of plastic fibres in paper pulp

Master of Science Thesis, 53 pages, 21 Appendix pages

June 2012

Major: Plastics and elastomers

Examiner: Professor Pentti Järvelä

Keywords: PET, polyethylene terephthalate, fiber, paper, paper pulp, measuring

The materials paper is made of are fibers, fillers, adhesives, pigments, chemical additives and coating agents. The main materials are wood fibers but also other plant fibers can be used as raw materials. Also other fibers like plastic fibers can be used in paper along plant fibers to improve certain characteristics.

Paper industry uses PET fibers in manufacturing of certain wallpapers. However PET fibers are not used in all wallpaper products and they can only have a minimal amount of PET fibers in them. There are three sources of PET fibers in paper manufacturing process: the fibers can be added straight to the process, the fibers can originate from pulped paper or the fibers can return back into the process with the circulation water. Because of the PET fibers in circulation water, controlling the amount of PET fibers in paper pulp is difficult and slow and therefore ways to measure PET fibers from the pulp were studied. Furthermore ways to easily measure the amount of PET fibers in wallpaper products were also studied.

In the case of circulation water the most promising methods seemed photographing and image processing. Furthermore methods to utilize FTIR and electrical conductivity were studied. FTIR and microscopy were also studied in analysing wallpaper products. In addition, the surface resistivity of the wallpapers was measured. However, these methods didn't produce desired results. Some of the methods could be used in qualitative analysis but according to the test results, these methods can't be used in quantitative analysis.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö käsittelee PET-kuitujen määrän mittaamista paperissa ja paperisulpuissa. Työ on tehty Tampereen teknillisen yliopistossa Materiaaliopin laitoksen tiloissa ja työssä on tehty yhteistyötä paperiteollisuuden kanssa.

Tämä diplomityö on pyritty laatimaan siten, että sen ymmärtämiseen ei vaadita erityisiä muovi- tai paperialan valmiuksia. Haluan kiittää kaikkia Tampereen teknillisen yliopiston henkilöitä, jotka ovat myötävaikuttaneet tämän diplomityön syntymiseen. Erityisesti haluan kiittää Kari Juhelaa yhteistyöstä sekä Tampereen teknillisen yliopiston professori Pentti Järvelää ohjauksesta ja neuvonnasta. Lisäksi haluan kiittää Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitosta siitä, että olen saanut hyvät perustiedot muovialalta erinomaisen opetuksen ansiosta.

SISÄLLYS

1.	Johdanto.....	1
2.	Paperin raaka-aineet	2
2.1	Puukuidut	2
2.2	Päällystyskemikaalit	8
2.3	Täyteaineet	9
2.4	Lisäaineet	9
2.5	PET-kuidut	13
3.	Mittaukset	15
3.1	Prosessimittaukset	15
3.2	Laatumittaukset	18
3.3	Laboratoriomittaukset.....	21
3.4	FTIR.....	24
4.	PET-kuitujen tunnistaminen ja määrän mittaaminen.....	25
4.1	Raaka-aineiden vaikutus analyysikeinoihin.....	25
4.2	Paperin analysointi	26
4.3	Massakierron analysointi	27
5.	Laboratoriotutkimukset	29
5.1	Tutkittavat materiaalit.....	29
5.2	Paperisulpun laboratoriotutkimukset.....	30
5.3	Paperien laboratoriomittaukset.....	33
6.	Tulosten käsittely	35
6.1	Paperisulppujen tulosten analysointi	35
6.2	Paperien tulosten analysointi.....	44
7.	Yhteenveto.....	48
	Lähteet.....	49
	Liite 1: Massojen FTIR-kuvaajat.....	54
	Liite 1: Massojen FTIR-kuvaajat.....	61
	Liite 2: Paperien FTIR-kuvaajat	62
	Liite 3: Paperien mikroskooppikuvat.....	66
	Liite 4: Resistiivisyysmittaukset.....	72
	Liite 5: Sähkönjohtokykyymittaukset.....	73

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

FTIR	Fourier Transform Infrared spektroskopia
BCTMP	Bleached chemi-thermo mechanical pulp eli valkaistu kemikumahierre. Hierreprosessilla valmistettu valkaistu mekaaninen massa, jonka valmistuksessa on käytetty apuna korotettua lämpötilaa ja kemikaaleja.
Sellu	Kemiallisesti valmistettu massa
Sydänpuu	Puunrungon sisin osa
Lumen	Kuidun ontto sisus
Armeerauskuitu	Kuitu, jonka tarkoitus on parantaa tuotteen lujuusominaisuuksia.
GW	Ground wood eli kivihioke. Hiokeprosessilla valmistettua mekaanista massaa.
PGW	Pressurized ground wood eli painehioke. Ylipaineessa ja normaalia korkeammassa lämpötilassa tapahtuva hiokeprosessi
TMP	Thermo mechanical pulp eli kuumahierre on hiertämiseen perustuva mekaanisen massan valmistusprosessi.
CTMP	Chemi-thermo mechanical pulp eli kemikumahierre. Puolikemiallinen massa. Ennen hiertämistä massa on käsitelty kemiallisesti.
DIP	Deinked pulp. Siistatusta keräyspaperista valmistettu massa.
BSK	Bleached softwood kraft eli valkaistu havupuusellu.
Mesh	Partikkelikoon mitta. Reikää per tuuma.

1. JOHDANTO

Tämän diplomityön tarkoituksena on löytää keinoja PET-muovikuitujen havaitsemiseksi ja määrän mittaamiseksi paperikoneen massavirroissa. Paperiteollisuudessa käytetään PET-kuituja tiettyjen tapettilajien valmistuksessa mittapysyvyyden parantamiseksi. Tästä syystä on tärkeää tietää, kuinka paljon PET-kuituja massavirrat sisältävät. Erityisen tärkeää PET-kuitupitoisuuden tunteminen on tapettilajikkeiden kanssa, jotka eivät sisällä PET-kuituja, sillä näiden lajikkeiden PET-pitoisuudet tulee pysyä tiukkojen toleranssien sisällä. Tällä hetkellä PET-kuituja sisältävien lajikkeiden osuus tuotannosta on noin 5 %, joka on alle alan keskiarvon. Tästä syystä sekä yleisestä kehityksestä johtuen PET-kuitua sisältävien tapettilajikkeiden määrän odotetaan kasvavan tulevaisuudessa.

Työn toinen tavoite on etsiä analysointikeinoja tapettipaperin PET-kuitupitoisuuden määrittämiseksi. Tämä tavoite koskee sekä hylkyrullien tutkimiseen tähtääviä offline-menetelmiä että paperikoneen paperirainan tutkimiseen tähtääviä online-menetelmiä. Koska tällä hetkellä ei ole käyttökelpoista keinoa poistaa PET-kuituja massavirtojen joukosta tai mitata PET-kuitupitoisuutta valmistettavassa paperissa, on hylkyrullien koostumuksen tunteminen tärkeää. Vaikka tutkimuksissa löytyisi tehokas keino massavirtojen PET-kuitupitoisuuden mittaamiseksi, ei tämä poistaisi ainakaan täysin hylkyrullien merkitsemiseen ja uudelleenkäyttöön liittyviä ongelmia.

PET-kuitujen määrän seuraaminen paperisulpuissa mahdollistaisi myytävien paperituotteiden paremman laadunvalvonnan ja vähentäisi asiakkailta tulevien valitusten määrää. Lisäksi seuraaminen auttaisi tuotannonsuunnittelua mahdollistamalla tarkemmat ja nopeammat lajinvaihdot. Vastaavat hyödyt saavutettaisiin, mikäli löydettäisiin paperirainan tutkimiseen soveltuva online-menetelmä. PET-kuitujen erottaminen helpottaisi ja nopeuttaisi lajinvaihtoja entisestään mutta tässä työssä kuitujen erottamista ei ole käsitelty. Valmiiden paperirullien tapauksessa PET-pitoisuuksien määrittäminen helpottaisi puolestaan hylkyrullien käsittelyä.

Työ aloitetaan tutustumalla paperituotteiden yleisimpiin raaka-aineisiin sekä PET-kuituihin. Tätä seuraa tutustuminen yleisiin paperinvalmistuksessa käytettäviin prosesseihin ja laatumittauksiin sekä mittauksiin, joita työn päämäärien saavuttamiseksi tullaan tutkimaan. Työn loppuosassa käydään läpi tutkimustuloksia eri tutkimusmenetelmistä, jotka on saatu laboratoriotutkimusten sekä tiedonkeruun avulla.

2. PAPERIN RAAKA-AINEET

Tässä luvussa käsitellään paperin eri raaka-aineiden ominaisuuksia. Ominaisuuksissa keskitytään paperin raaka-aineiden ominaisuuksiin, joilla voi olla merkitystä valmiin paperituotteen tai paperikoneen massavirtojen muovikuitupitoisuuden määrittämisen kannalta.

Paperin tärkein raaka-aine on kuitu, joka on usein peräisin joko havu- tai lehtipuusta. Kuituna voi toimia myös muu kasvikuitu kuten olki tai sokeriruoko mutta näiden käyttö on puukuituihin verrattuna vähäistä. Paperin valmistuksessa tärkeää osaa esittää myös kierrätyskuidun käyttö, jota käytetään paperiteollisuudessa yhtä paljon kuin neitseellistä kuitua. Toisinaan paperinvalmistuksessa käytetään kasvikuitujen lisäksi muitakin kuituja tiettyjen ominaisuuksien parantamiseksi. Muita paperin valmistuksessa tarvittavia raaka-aineita ovat täyteaineet, liima-aineet, pigmentit, kemialliset lisäaineet sekä päällystysaineet. Edellä mainittujen raaka-aineiden ja lisäaineiden keskinäiset määrät vaikuttavat yhdessä niiden käsittelyn kanssa lopullisen paperituotteen laatuun.

2.1 Puukuidut

Massoja pystytään valmistamaan sekä lehti- ja havupuista että monista ei-puuperäisistä kuiduista. Yleisimpiä puukuitujen lähteitä ovat havupuista mänty ja kuusi sekä lehtipuista eukalyptus, haapa, akasia ja koivu. Eri puulajeista valmistetut massat voivat olla ominaisuuksiltaan hyvinkin erilaisia johtuen kuitujen erilaisista dimensioista ja kemiallisesta koostumuksesta. Lisäksi massan valmistustapa vaikuttaa suuresti massan ominaisuuksiin. Monesti kuitujen alkuperä vaikuttaa käytettyyn valmistustapaan: haapaa käytetään yleensä BCTMP:n valmistuksessa mutta myös sellun valmistuksessa yhdessä koivun kanssa, mäntyä käytetään lähinnä kemiallisessa massanvalmistuksessa ja kuusta mekaanisen massan valmistuksessa. [1.]

Kemiallisesti valmistetuilla massoilla on hyvin erilaisia ominaisuuksia riippuen massojen raaka-aineista. Lehtipuuselluilla korostetaan hyvää bulkkia, opasiteettia ja sitoutumiskykyä eli varsinkin painopapereille tärkeitä ominaisuuksia. Havupuuselluilla tärkeitä ominaisuuksia ovat puolestaan hyvät lujuusominaisuudet, mikä mahdollistaa hyvän ajettavuuden paperikoneella sekä sitä seuraavilla jalostuskoneilla.

Myös saman puulajin ja jopa saman puun kuidut eroavat paljon toisistaan riippuen muun muassa kuitujen sijainnista puussa sekä puun kasvupaikasta. Esimerkiksi kuusen kuidut ovat hieman mäntykuituja pidempiä. Toisaalta havupuissa kuidut ovat keskimäärin paljon lehtipuiden kuituja pidempiä. Vanhemmalla iällä puut muodostavat pidempiä

kuituja, joten sydänpuun kuidut ovat pintapuun kuituja lyhempiä. Saman vuosiluston kuidut ovat puolestaan pisimpiä rungon keskivaiheilla ja lyhempiä tyvessä sekä latvasa.

Lisäksi eri aikaan vuodesta kasvaneet kuidut ovat ominaisuuksiltaan hyvin erilaisia, sillä keväisin kasvava kevätpuu on vaaleaa ja huokoista mutta kesällä kasvava kesäpuu tiivistä ja tummaa. Erot johtuvat eri vuodenaikoina kasvaneiden puukuitujen erilaisista tehtävistä ja niitä palvelevista rakenteista. Keväisin kuidut ovat leveitä mutta ohutseinäisiä ja suurionteloisia, mikä mahdollistaa tehokkaan ravinteiden kuljettamiseen. Kesällä kuidut ovat ohuita mutta paksuseinäisiä ja ahdasanteloisia, jolloin ne tukevat puuta talven aikana. Lehtipuilla kevät- ja kesäpuiden väliset erot ovat havupuuta vähäisempiä. [1.]

Puut koostuvat erilaisista soluista. Havupuissa suurin osa kuiduista on sylinterimäisiä ja päistään kartiomaisia pitkiä, kapeita ja onttoja kuituja, joita kutsutaan trakeideiksi. Lisäksi havupuissa on ydinsädesoluja mutta niiden osuus on vain 5-10 %, joten yleensä havukuiduista puhuttaessa tarkoitetaan nimenomaan trakeidisoluja. Trakeidisolujen pituus on 2-4 mm ja niiden pituuden ja paksuuden välinen suhde on yleensä noin 100. Lehtipuilla kuitutyyppinä on enemmän. Lehtipuilla on puusyitä, jotka muodostavat tukisolukon; putkilosoluja, jotka muodostavat ravinteiden johtosolukon sekä ydinsäteiden tylyppysoluja, jotka muodostavat varastosolukon. Lisäksi on olemassa näiden välimuotoja kuten trakeideja. Havupuukuituihin verrattuna lehtipuukuidut ovat lyhyempiä, ohuempia ja vähemmän huokoisia. Pituudeltaan ne ovat 1-2 mm ja pituuden ja paksuuden välinen suhde on luokkaa 50. [2; 3.]

Eri lehtipuulajien kemialliset koostumukset eroavat toisistaan enemmän kuin havupuulajeilla. Havupuilla erot ovat vähäisiä ja voivat koskea esimerkiksi uuteaineipitoisuutta ja kuitujen seinämäpaksuuksia mutta lehtipuilla eroja löytyy selluloosa- ja hemiselluloosapitoisuudessa ja kuitudimensioissa. Havu- ja lehtipuukuitujen eroavaisuuksia on kuvattu taulukossa 2.1. [2; 3.]

Taulukko 2.1. Puukuidut [1].

	Tilavuusosuus, %	Pituus, mm	Leveys, μm
Havupuu			
Trakeidi	90-95	2-4	20-50
Ydinsädesolu	5-10	0,02-0,04	2-50
Lehtipuu			
Trakeidit	50	0,4-1,6	10-40
Ydinsädesolu	25	0,2-0,6	10-300
Putkilosolu	25	<0,1	<30

Puukuitu koostuu välilamellista sekä primääri- sekundaari- ja tertiääriseinästä. Välilamelli koostuu kolmiulotteisesta ligniiniverkostosta ja sen tehtävä on sitoa viereiset puukuidut toisiinsa. Primääriseinä on puolestaan harvasta kaksikulotteisesta ligniinihemiselluloosaverkostosta sekä orientoitumattomasta fibrilliverkostosta muodostuva

solukerros. Sekundaariseinä koostuu kolmesta eri kerroksesta S1, S2 ja S3, joista keskimäinen eli S2 on paksuin ja kuidun kannalta tärkein, koska sillä on suuri merkitys kuidun jäykkyydelle ja koska siinä sijaitsee suurin osa kuidun sisältämästä selluloosasta. Fibrillikulma määrittelee kuidun jäykkyyden ja yleensä se on oikealle kiertyen 5–30 astetta. Ulommainen sekundaariseinän kerros S3 koostuu 2–6 ohuesta erisuuntiin kiertyvästä fibrillikerroksesta, jotka ovat 70–90 asteen kulmassa. S3 kerros antaa kuidulle sen poikkisuuntaisen lujuuden. Sisimmän sekundaarikerroksen S1 fibrillit ovat vasemmalle kiertyviä 60–90 asteen kulmassa. [4.]

Tiheydeltään selluloosa on noin 1580 kg/m^3 , ligniini noin 1410 kg/m^3 ja hemiselluloosa 1660 kg/m^3 . Soluseinien tiheydet havu- ja lehtipuilla ovat hyvin lähellä toisiaan, sillä havupuulla tiheys on noin 1520 kg/m^3 ja lehtipuulla noin 1510 kg/m^3 . [5.] Kuitujen tiheydestä puhuttaessa tarkoitetaan kuitenkin koko kuidun tiheyttä, johon vaikuttaa suuresti kuidun seinämäpaksuus ja kuidun halkaisija eli käytännössä lumen, millä tarkoitetaan kuidun onttoa sisusta [6]. Tästä syystä ehjien kuitujen tiheydet ovat vain luokkaa $600 - 1100 \text{ kg/m}^3$ [7].

Tapettipaperit sisältävät usein mekaanista massaa yhdessä armeeraussellun kanssa mutta myös täysin sellusta valmistettuja tapetteja on olemassa. Tehtaalla käytettyjen havupuusellujen kuitupituudet vaihtelevat 1,8 – 2,4 mm välillä.

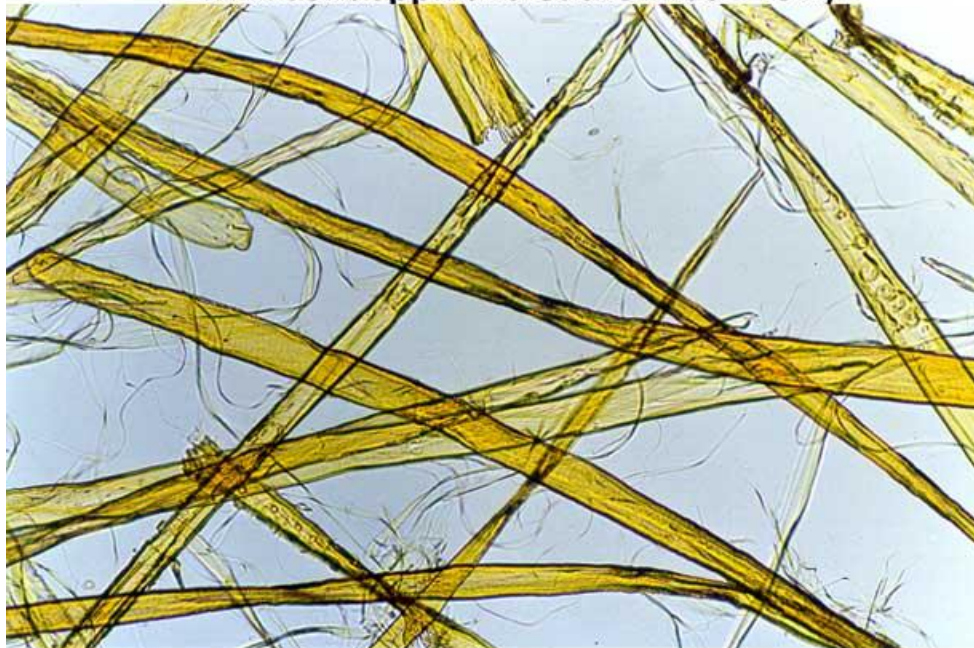
Vaikka kuidut ovat muodoltaan pitkiä ja kapeita, ne eivät ole suorita. Varsinkin sellukuitujen tapauksessa kuiduilla on taipumusta kihartua [8]. Kuvissa 2.1., 2.2 ja 2.3 on esitetty kuvia kuiduista, joista kiertyminen ilmenee varsinkin sellukuitujen tapauksessa.

Havupuusellu (mikroskooppikuva, suurennos 145 x)



Kuva 2.1. Havupuusellukuituja [1].

Hierre (BauerMcNett fraktio +28, mikroskooppikuva suurennos 145 x)



Kuva 2.2. Hierrekuituja [1].

Hioke (mikroskooppikuva, suurennos 145 x)



Kuva 2.3. Hiokekuituja [1].

Selluloosamuuntokuitujen eli täysin selluloosasta valmistettujen kuitujen ominaisuuksia on koottu taulukkoon 2.2. Luvut eivät ole täysin vertailukelpoisia puukuitujen kanssa, sillä selluloosamuuntokuidut eivät sisällä hemiselluloosaa, lumenia, epäpuhta-

uksia tai huokosia kuten tavalliset puukuidut mutta luvut antavat suuntaa ja vihjeitä etsittäessä keinoja puukuitujen ja PET-kuitujen tunnistamiseksi toisistaan. Tiedot on kerätty GoodFellow:n markkinoimasta selluloosasta [9].

Taulukko 2.2. Selluloosamuuntokuitujen ominaisuuksia [10].

Kemiallinen kestävyys		
Miedot hapot		Hyvä
Alkalit		Hyvä
Rasvat ja öljyt		Hyvä
Sähköiset ominaisuudet		
Dielektrinen vakio	1MHz	4 (kuiva)
Dielektrinen vahvuus	kV/mm	30–50 (1 mm)
Häviökerroin	1kHz	0,06
Tilavuusvastus	$\Omega \cdot \text{cm}$	$10^{10} - 10^{12}$
Mekaaniset ominaisuudet		
Murtovenymä	%	20–40
Kimmomoduuli	cN/tex	300–700
Vetolujuus	cN/tex	13–23
Tiheys	kg/m^3	1500–1550
Termiset ominaisuudet		
Ominaislämpö	J/(K*kg)	~1400
Lämpölaajenemiskerroin	1/K	~80*10 ⁶
Muita ominaisuuksia		
Happi-indeksi	%	~18
Säteilynkesto		Kohtalainen
Veden absorptio	tasapaino- %	50

2.1.1 Massojen valmistus

Puussa kuidut ovat lujasti toisiinsa sitoutuneita. Käsittelemättöminä yksittäiset kuidut ovat jäykkiä ja huonosti sitoutuvia paperinvalmistuksen näkökulmasta. Edellä mainituista syistä puu pyritään hajottamaan yksittäisiksi puukuiduiksi ja muokkaamaan yksittäiset kuidut paremmin paperinvalmistukseen soveltuviksi. Tätä prosessia kutsutaan massanvalmistukseksi. Massoja on mahdollista valmistaa sekä mekaanisella että kemiallisella kuidutuksella. Erona menetelmien välillä on niiden valmistustapa, joka mekaanisen kuidutuksen tapauksessa perustuu mekaanisen rasituksen ja kemiallisen kuidutuksen tapauksessa lämmön ja kemikaalien hyväksikäyttöön. Lisäksi on olemassa menetelmiä, jotka ovat näiden kahden menetelmän välimuotoja.

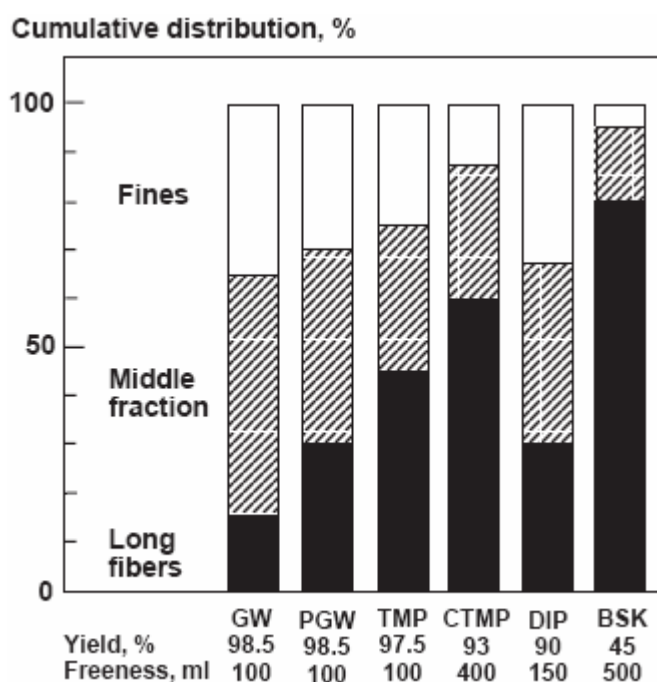
Kemiallisessa massanvalmistuksessa puukuidut irrotetaan toisistaan kemikaalien ja lämmön avulla. Näitä hyväksikäyttäen puun sisältämä ligniini liuotetaan puusta pois, jolloin kuidut irtoavat toisistaan. Koska kemiallinen massanvalmistus perustuu ligniinin

liuottamiseen, minkä lisäksi prosessin aikana liukenee myös merkittävä osuus hemiseluloosasta, on sellun valmistuksen saantoprosentti alle 50 %. Menetelmän hyötynä on prosessin energiaomavaraisuus, sillä liuotetut osat voidaan käyttää energiantuotantoon. Lisäksi sellunkeitossa kuidut säilyvät ehjinä, minkä seurauksena sellun lujuusominaisuudet ovat erinomaiset. Toisin kuin ligniinipitoiset mekaaniset massat, sellu ei myöskään kellastu. Kemiallisen massan ominaisuudet eivät kuitenkaan sellaisenaan sovi paperinvalmistukseen vaan ne saadaan aikaiseksi jauhatuksen avulla.

Mekaanisen massanvalmistuksen kuidut irrotetaan toisistaan veden, lämmön ja toistuvan mekaanisen rasituksen avulla. Prosessia jatketaan kunnes kuituuntumattomien osien osuus on tarpeeksi pieni ja massa on saavuttanut halutun hienousasteen. Hienousastetta kuvataan nimellä freeness. Mekaaninen massanvalmistus voidaan jakaa kahteen pääryhmään: hionta ja hierto. Näistä prosesseista on luotu muunnoksia, joissa kuitujen irrottamista on pyritty parantamaan lämpötilan, paineen tai molempien edellä mainittujen avulla. Mekaanisilla massoilla saantoprosentit ovat suuria, sillä sekä hioke- että hierreprosessin saantoprosentit ovat 96–98 % välillä. Menetelmät eivät poista puusta ainesosia, joten raaka-aineen ainesosat ovat valmiissa massassa lähes samassa suhteessa kuin alkuperäisessä puussa. Pieni saantohäviö johtuu puun liuenneista komponenteista, kuten vesiliukoisista uuteaineista. [11.]

Mekaaninen massa sisältää hyvin erikokoisia partikkeleita kuten kuitukimppuja eli tikkuja, ehjiä kuituja, fragmentoituneita kuituja ja katkenneita kuituja sekä hienoainesta. Ehjät kuidut ovat pituudeltaan yhtä pitkiä kuin sellukuidut mutta ne sisältävät kaikkia puun sisältäviä ainesosia alkuperäisessä suhteessa. Tästä syystä kuidut ovat jäykkiä ja sitoutumiskyvyttömiä. Katkenneet kuidut, kuitufragmentit ja hienoaines ovat sellukuituja lyhyempiä. Hienoaineksella ei ole lainkaan kuitumaista luonnetta mutta niillä on hyvä sitoutumiskyky. Täten mekaanisen massan erikokoiset jakeet yhdessä mahdollistavat massan käytön paperin valmistuksessa. Mekaanisen ja kemiallisen massan kuitupituuksien eroja on kuvattu kuvassa 2.4.

Kolmas tärkeä massojen muoto on keräyspaperi, joka käsittää nykyään lähes puolet maailman kartonki- ja paperiraaka-aineesta, joskin Suomessa sen merkitys on melko vähäinen. Vaikka keräyspaperi pyritään puhdistamaan ja käsittelemään siten, että kuitujen alkuperäiset ominaisuudet palautuvat, eivät kuidut vastaa ominaisuuksiltaan neitseellisiä kuituja. Kuidut voidaan kierrättää 3-5 kertaa, joten kuidut jauhetaan ja kuivataan niiden elinkaaren aikana moneen kertaan. Lisäksi muut ilmiöt kuten valo ja lämpö ovat voineet heikentää paperin ominaisuuksia. Edellä mainitut tekijät vaikuttavat siihen, että kuidut lyhenevät ja niiden ominaisuudet muuttuvat. Myös muut tekijät kuten eri kuitutyypin sekoittuminen keskenään sekä epäpuhtaudet vaikuttavat uusiomassan ominaisuuksiin ja käyttömahdollisuuksiin.



Kuva 2.4. Kuusimassojen saantoprosentteja ja kuitujakaumia. Pitkät kuidut ovat suurempia kuin 30 mesh ja lyhyet kuidut pienempiä kuin 200 mesh [11].

Sellun kierrätyksen suurimpana ongelmana on kuitujen sarveistuminen, joka aiheuttaa kuitujen jäykistymistä ja sitoutumiskyvyn vähenemistä. Käytännössä sarveistuminen tarkoittaa kuitujen lumenin romahtamista eli kuitujen litistymistä. Kuitujen romahtamistapumus riippuu kuidun seinämäpaksuudesta, joten ohutseinämäinen kevätpuu on herkempiä romahtamaan kuin paksuseinämäinen kesäpuu. Myös kuitupituudella on merkitystä, sillä pidemmillä kuiduilla on keskimäärin paksummat soluseinät. [12.]

Mekaanisella massalla ongelmia aiheuttaa siistauksen ja paperinvalmistusprosessin kemikaalit, jotka lisäävät kuitujen luhistumisastetta ja vähentävät samalla sen optisia ominaisuuksia. Toisaalta samalla paranevat kuitujen sitoutumis- ja mukautumiskyky sekä paperin lujuus.

Paperinkierrätys muuttaa siis massan osajakaumaa. Kierrätettyjen massojen keskimääräiset kuitupituudet ovat selvästi neitseellisiä massoja lyhyempiä. Toisaalta kierrätyspaperin siistauksen flotaatiovaiheessa massasta poistuu suuri osa sen sisältämistä täyte- sekä hienoaineesta.

2.2 Päällystyskemikaalit

Päällystyksen tarkoituksena on paperin jalostusarvon nosto. Päällystyksellä ei yleensä pyritä peittämään pohjamateriaalin vikoja, eikä tämä usein ole mahdollistakaan. Päällysteseoksen koostumus riippuu lopputuotteen laatuvaatimuksista ja käyttötarkoituksesta, pohjapaperista, päällystysmenetelmästä sekä päällysteseoksen ominaisuuksista kuten

hinnasta, stabiiliusvaatimuksesta sekä sen komponenttien yhteensopivuudesta. Yleensä päällysteseokset on räätälöity juuri kyseisen tehtaan paperilajikkeita varten. [1.]

Päällysteseos koostuu pigmenteistä, sideaineesta, paksuntaja-aineesta sekä lisäaineista. Suurin osa päällysteseoksesta koostuu pigmenteistä, jotka ovat valkoisia mineraalipohjaisia aineita kuten kaoliinia, kalsiumkarbonaattia, titaanidioksidia, talkkia, tai kipsiä. Pigmenttejä käytetään myös paperien täyteaineina. Pigmentit ovat kooltaan hyvin pieniä vain muutaman mikrometrin kokoisia hiukkasia. Kaoliini- ja talkkihiukkaset ovat muodoltaan levymäisiä, karbonaattihiukkaset puolestaan kuutiomaisia ja kipsi neulasmaista. [1.]

Sideaineiden tehtävä on sitoa pigmentit ja pohjamateriaali kiinni toisiinsa. Sideaineet jaetaan liukoisiin sideaineisiin sekä polymeeridispersioihin eli latekseihin. Liukoisia sideaineita ovat muun muassa tärkkelys, kaseiini ja soijaproteiini. Polymeeridispersioita on esimerkiksi styreenibutadieenilateksi. [1.]

Päällystysseokset sisältävät pieniä määriä lisäaineita, joilla on monia eri tehtäviä kuten virtausominaisuuksien muuttaminen, vaahdonesto ja -poisto, säilöntä, voitelu, kovettaminen sekä optinen kovettaminen. [1.]

2.3 Täyteaineet

Täyteaineiksi kutsutaan aineita, joita käytetään nimensä mukaisesti kuituraaka-ainetta halvemman hintansa takia. Tämä ei kuitenkaan ole ainoa syy vaan täyteaineilla pyritään vaikuttamaan myös paperin formaatioon, opasiteettiin sekä painettavuuteen. Paperituotteiden tyypistä riippuen ne sisältävät täyteaineita 0-30 %. Tärkeimpiä täyteaineet ovat paino- ja kirjoituspapereissa käytettyinä. Esimerkiksi tapettipapereilla täyteainepitoisuudet ovat 8-15 % ja tapettikartongeilla 2-10 %.

Käytettyjä täyteaineita ovat muun muassa kaoliini, talkki, kalsiumkarbonaatti ja titaanidioksidi. Täyteaineet ovat pienikokoisia, sitoutumiskyvyltään kuitumateriaaleja heikompia sekä tiheydeltään suurempia. Myös täyteaineiden pintakemialliset ominaisuudet eroavat kuitumateriaalin ominaisuuksista. Täten täyteaineen laadulla ja määrällä on merkitystä paperin ominaisuuksiin kuten lujuteen ja painettavuuteen sekä paperin valmistusprosessiin. Täyteaineiden ominaisuuksia on listattu taulukkoon 2.3. [13.]

2.4 Lisäaineet

Lisäaineiksi kutsutaan aineita, joiden määrä paperituotteessa on vähäinen. Paperituotteiden valmistuksessa käytetään lukuisia eri lisäaineita, joilla kullakin on oma spesifi tarkoituksensa. Käytettyjä lisäaineita ovat massa- ja pintaliimat, retentioaineet, väriaineet, optiset kirkasteet, saostumien torjuntaan käytetyt kemikaalit, vaahdonestoaineet sekä aluna.

Taulukko 2.3. Täyteaineiden ominaisuuksia [13].

	Density kg/m ³	Particle size		Particle shape
		% under 2 μm	10 μm	
Kaolin	2600	30 - 65	85 - 97	Flat
Talc	2700	10 - 50	60 - 95	Flat
Calcium carbonate - ground - precipitated	2650	30 - 90	95 - 100	Round
	2650	65 - 95	98 - 100	Rod-like, round
Titanium dioxide (anatase)	3900		100	Round
Calcinated kaolin	2600	90	100	Aggregated

2.4.1 Retentioaineet

Retentiolla tarkoitetaan sitä, kuinka paljon paperikoneen perälaatikolta syötetystä massasta jää suotautumatta takaisin paperikoneen kiertoihin eli kuinka paljon massan kiintoaineesta jää paperiin sen kulkiessa paperikoneen lävitse. Retentio voidaan jakaa täyteaine-, hienoaine- ja kuituretentioksi. Kuiduilla retentio voi olla jopa yli 90 %, johtuen niiden suuresta pituudesta, minkä ansiosta ne jäävät mekaanisen suotautumisen avulla viiralle toisin kuin hyvin pienikokoinen hienoaines ja täyteaine.

Pienikokoisen aineksen retentio on mekaanista, mikäli retentioaineita ei käytetä. Tällöin täyteaine kiinnittyy mekaanisesti tai adsorboituu kuituihin kulkiessaan kuituverkoston läpi. Mekaaninen retentio on kuitenkin erittäin vähäistä ja tätä pyritään parantamaan retentioaineiden avulla. Aikaansaattua retentiota kutsutaan kemialliseksi retentioksi. Se on seurausta täyteainepartikkelien kerääntymisestä suuremmiksi flokeiksi, jotka tarttuvat kuituihin kolloidisten voimien avulla.

2.4.2 Massa- ja pintaliimat

Massaliimoilla tarkoitetaan jo ennen perälaatikkoa massaan sekoitettuja liimoja. Liimat jaetaan kolmeen eri ryhmään niiden käyttötarkoituksen mukaan: hydrofobiliimoilla pyritään vähentämään paperin nesteabsorption määrää, kuivalujaliimoilla kuivan paperin lujuutta ja märkälujaliimoilla märän paperin lujuutta. Pintaliimat ovat nimensä mukaisesti paperin pintaan applikoitavia liimoja. Niillä pyritään esimerkiksi vähentämään paperin huokoisuutta ja lisäämään paperin lujuusominaisuuksia.

2.4.3 Väriaineet

Väriaineet antavat nimensä mukaisesti paperituotteelle sen värin. Värivaikutelmaan vaikutetaan värisävyn, värin kylläisyyden ja värin vaaleuden avulla. Väriaineet jaetaan liukoisiin väriaineisiin ja pigmenttiväreihin. Liukoiset väriaineet ovat enemmän käytettyjä paperiteollisuudessa ja ne voidaan edelleen jakaa emäksisiin, suoriin ja happamiin väreihin.

Emäksisiä värejä käytetään ligniinipitoisten massojen kanssa. Suoria värejä käytetään puolestaan puuvapaiden lajikkeiden eli valkaistun sellun kanssa. Happamat värit eivät sitoudu sellaisenaan kasvisperäisiin kuituihin mutta ne tunkeutuvat hyvin kuitujen kapillaareihin. Happamista väreistä muodostetaan yleensä värilakka yhdessä alunan kanssa, mikä saadaan kiinnittymään kuituihin hartsiliiman avulla. Happamia värejä käytetäänkin lähinnä liimattujen paperien valmistuksessa. [1.]

Pigmenttivärit jaetaan orgaanisiin ja epäorgaanisiin pigmenttiväreineisiin. Pigmenttivärejä käytetään puuvapaiden papereiden värjäyksessä. Pigmenttivärit eivät sitoudu kuituihin vaan tähän tarkoitukseen tarvitaan alunaa, hartsia tai kiinnitysaineita. Sen sijaan sävytys ilman lisäaineita pigmenttiväreillä onnistuu, johtuen niiden retentoitumisesta paperiin. [1.]

2.4.4 Optiset kirkasteet

Optisilla kirkasteilla vaikutetaan paperin valkoisuuteen ja se lisätään joko massaan, pintaliimaan tai päällystysmassaan. Oikein käytettynä kirkaste absorboi UV-valon aallonpituuksia ja säteilee sen fluoresenssi-ilmiön ansiosta näkyvän valon aallonpituuksina. Tämän seurauksena paperi heijastaa enemmän näkyvää valoa kuin mitä siihen osuu, jolloin paperi vaikuttaa valkoiselta ja kirkkaalta. [14.]

Liikaa käytettyinä kirkastemolekyylit kerääntyvät kasoiksi ja muuttavat paperin sävyä vihertäväksi sekä alentavat paperin vaaleutta. Myös epäpuhtaudet kuten värijäämät ja raskasmetallit vaikuttavat herkästi optisten kirkasteiden toimintaan. [1.]

2.4.5 Saostumia estävät kemikaalit

Nykyisin paperikoneilla pyritään suljettuihin vesikiertoihin puhtaan veden käytön sekä jätevesien tuottamisen vähentämiseksi. Tämän seurauksena vesikiertojen sisältämät ainepitoisuudet ovat kasvaneet niin suuriksi, että ne pyrkivät saostumaan kuitujen tai prosessien pinnoille. Tällä saattaa olla kuitujen tunnistamista haittaavia ominaisuuksia. Pelkkä ainepitoisuuden nousu ei välttämättä yksistään riitä saostumien muodostumiseen vaan tämä vaatii tapahtuakseen myös tiettyjä ärsykeitä.

Yleisiä paikkoja saostumille ovat paikat, joissa esiintyy lämpötilan, paineen tai pH-luvun muutoksia, värähtelyä, suuria virtausnopeuksia tai toisensa kohtaavia virtauksia. Tämän takia on tärkeää, että vesikiirroista tapahtuva jatkuva näytteenotto on virtausta häiritsemätöntä.

Saostumat jaetaan kemiallisiin, mikrobiologisiin sekä näiden yhteisvaikutuksesta syntyviin saostumiin. Kemiallisten saostumien taustalla ovat paperituotteen raaka- ja lisäaineet ja ne ovat hyvin yleisiä kiertovesisysteemeissä ja prosessivesissä. Mikrobiologiset saostumat syntyvät karkeisiin pintoihin sekä virtaamattomiin eli niin sanottuihin kuolleisiin kohtiin. Uusissa paperikoneissa näiden määrää onkin saatu vähennettyä huomattavasti mutta vanhemmissa koneissa nämä voivat aiheuttaa enemmän ongelmia. Toisaalta kemialliset saostumat aiheuttavat karkeita kasvualustoja mikrobeille. [1.]

2.4.6 Vaahdonestoaineet

Vaahdo aiheuttaa ongelmia sekä laadun että tuotannon suhteen. Prosesseissa kulkeutuva ilma jaetaan pintavaahtoon, joka muodostuu nimensä mukaisesti sulpun ja suodosten pinnalle; liukenemattomaan ilmaan, mikä tarkoittaa väliaineessa olevia vapaita ilmakuplia sekä kuituihin, hienoainekseen ja lisäaineisiin sitoutunutta ilmaa sekä liuenneeseen ilmaan, mikä tarkoittaa veteen liuenneutta ilmaa. Liuennut ilma ei vaikuta prosesseihin niin kauan, kun se on täysin liuenneessa muodossa. [1.]

Vaahdon torjunta tapahtuu estämällä vaahtoaminen poistamalla massaan sitoutunutta ilmaa tai torjumalla vaahtoa hajottamalla jo muodostunutta vaahtoa. Vaahtoamista estetään mekaanisilla keinoilla kuten laitteistojen suunnittelulla ja mitoittamisella sekä kemiallisesti vaahdonestoaineilla, jolloin vaikutus perustuu pinta-aktiivisten aineiden järjestäytyneeseen rakenteeseen vaahdon pinnalla. [15.]

Kemikaalit voivat aiheuttaa liikaa annosteltuina tai reagoidessaan muiden aineiden kanssa saostumia ja sakkoja. Ne voivat myös synnyttää entistä tahmaavampia sakkoja reagoidessaan pihkan kanssa. [1; 15.]

2.4.7 Aluna

Alunaa eli alumiinisulfaattia käytetään paperiteollisuudessa monissa eri käyttökohteissa. Yleisimmin sitä käytetään yhdessä hartsiliiman kanssa parantamaan paperin vettä hylkiviä ominaisuuksia. Kiertovesien ja jätevesien käsittelyssä alunaa käytetään häiriöaineita adsorboivana yhdisteenä. [16.]

Koska alumiinisulfaattiliuoksen pH-luku on matala, käytetään sitä myös happamuuden säädössä. Tarpeeksi happamissa olosuhteissa voidaan anionisia aineita muuttaa kationisiksi, minkä ansiosta monia anionisia vesiliukoisia ja kolloidaalisia paperikemikaaleja voidaan kiinnittää paperikuituihin. Esimerkkejä näistä ovat hartsi-, märkä- ja kuivalujaliimat ja pihkapartikkelit. Aluminiisulfaattiliuos myös flokkaa anionisia kolloideja, minkä ansiosta sillä voidaan parantaa huomattavasti hienoaineksen ja täyteaineen retentiota. [16.]

2.5 PET-kuidut

Paperinvalmistuksessa käytetään toisinaan muovikuituja tiettyjen ominaisuuksien parantamiseksi. Näitä ovat esimerkiksi erilaiset PE-kuidut, PP-kuidut sekä PET-kuidut [17]. Paperin tuotannossa käytetään PET-kuituja tiettyjen tapettilajikkeiden valmistuksessa tapettipaperin mittapysyvyyden parantamiseksi. PET on kestonmuovi, jota voidaan valmistaa sekä läpinäkyvässä amorfisessa muodossa että osittain kiteisessä muodossa. Osittain kiteisen PET:n läpinäkyvyys riippuu kiteiden suuruudesta. Yleensä rajana kaupallisille tuotteille on 60 % kiteisyysaste mutta kuiduilla kiteisyys saattaa olla tätäkin suurempaa. Yli puolet maailman PET-tuotannosta käytetään kuituina ja kolmannes muovipulloina.

Tässä työssä käytetyt PET-kuidut tuottaa Barnet Europe, joka antaa tuotteestaan taulukossa 2.4. ilmoitetut tiedot. Lisäksi kuitujen kerrotaan olevan suorita ja poikkipinta-alaltaan pyöreitä. Kuidut on lisäksi pinnoitettu titaanidioksidilla, jonka avulla kuiduista on saatu lähes mattapintaisia. PET:n ja titaanidioksidin pinnoitteen lisäksi kuidut sisältävät pieniä määriä hiilimustaa. Kuidut on dispersiökäsitelty varauksettomalla pintaaktiivisella aineella, josta yhtiö ei kerro enempää.

Taulukko 2.4. Työssä käytettyjen PET-kuitujen ominaisuuksia.

Ominaisuus	Yksikkö	Tavoite	Vaihteluväli
Tiheys	kg/m ³	1300-1400	
Denier	dtex	1,7	1,6-1,8
Pituus	mm	3	
Kutistuma	%	<2,5 (180 C)	<3,5 at (180 C)
Tenacity	cN/tex	47,0	45,0
Venymä	%	49	40-50
Finishlevel	% owf	0,45	0,35-0,55
Kosteus	% owf	7	6-8
COD cell test	mg/l	<100	50,0-70,0
Fosforipitoisuus	mg/l	0,25	<0,50

PET-kuidut valmistetaan sulasta PET:sta kelaamalla ja vetämällä. Tästä syystä kuiduilla on kiteinen ja orientoitunut rakenne, eikä kuiduilla siten ole havaittavissa lasisiirtymälämpötilaa [18].

Seuraavaan taulukkoon 2.5. on kerätty yleisiä tietoja PET:sta käyttäen hyväksi GoodFellow:n markkinoimaa PET:a. Taulukkoon on lisäksi kerätty tietoja GoodFellow:n TiO₂ tuotteesta.

Taulukko 2.5. PET:n ja TiO₂ ominaisuuksia [19; 20].

Kemiallinen kestävyys		PET	TiO₂
Miedot hapot		Hyvä	Hyvä
Alkalit		Heikko	Heikko
Rasvat ja öljyt		Hyvä	
Sähköiset ominaisuudet			
Dielektrinen vakio	MHz	3.0 (kuiva)	80–100
Dielektrinen vahvuus	kV/mm	17	4
Häviökerroin	kHz	0,002	
Tilavuusvastus	Ohm*cm	>10 ¹⁴	10 ¹³ –10 ¹⁸
Mekaaniset ominaisuudet			
Murtovenymä	%	13–16	
Kimmomoduuli	cN/tex	700–800	
Vetolujuus	cN/tex	36, 70–80	
Tiheys	kg/m ³	1390	4050
Termiset ominaisuudet			
Ominaislämpö	J/(K*kg)	1200–1350	
Lämpölaajenemiskerroin	1/K	2*10 ⁻⁷ –8*10 ⁻⁷	8*10 ⁻⁶ –10 ⁻⁷
Muita ominaisuuksia			
Happi-indeksi	%	21	
Säteilynkesto		Hyvä	
Veden absorptio	tasapaino- %	<0,7	

3. MITTAUKSET

Paperikoneilla tehdään lukuisia erilaisia mittauksia, jotka mittaavat prosessiin tai laatuun liittyviä muuttujia. Yleisiä prosessimittauksia ovat lämpötilan, paineen, virtauksen, pinnankorkeuden ja voiman mittaukset. Muita prosessimittauksia ovat massan sakeuteen, retentioon, freenessiin, kuitu- ja tikkupituuteen liittyvät mittaukset sekä massan laboratoriomittaukset. Lisäksi paperikoneen märkäosalla voidaan tehdä esimerkiksi johdotokykyyn, pH-lukuun, ilmapitoisuuteen, huulisuihkun nopeuteen, tiheyteen sekä kemialliseen tilaan liittyviä mittauksia.

Laatumittauksia ovat valmiille tuotteelle tehtävät optiset, neliömassa-, kosteus-, paksuus-, tuhka-, kiilto-, sileys-, formaatio-, kuituorientaatio-, päällystemäärä-, rainan kireys- ja rullan kovuusmittaukset. Tässä luvussa käydään lyhyesti läpi kaikki edellä mainitut mittaukset.

3.1 Prosessimittaukset

Tässä luvussa käsitellään prosessimittauksia eli mittauksia, jotka suoritetaan online-mittauksina. Luvun tarkoituksena ei ole kuvata mittauksia yksityiskohtaisesti vaan vain esitellä lyhyesti mittauksia, joita tämän työn suorittamisen aikana on käyty läpi ja joista lupaavimpia on päätetty testata laboratoriossa.

3.1.1 Yleiset prosessimittaukset

Yleiset prosessimittaukset eli lämpötilan, paineen, virtauksen, pinnankorkeuden ja voiman mittaukset ovat mittauksia, joiden merkitys on prosessin hallinnan kannalta suuri ja joita voidaan käyttää monissa eri kohteissa. Mittauksista yleisin on lämpötilanmittaus, jota käytetään koko paperinvalmistusprosessin läpi. Mittaukset perustuvat esimerkiksi säteilyyn tai vastus- ja termoelementtien käyttöön riippuen mittaolosuhteista ja mittauksen tarkoituksesta. [1.]

Painemittauksia käytetään epäsuoriin mittauksiin, joiden tarkoituksena on mitata esimerkiksi pinnan korkeuksia tai virtauksia. Virtausmittaukset ovat tärkeitä johtuen energiansiirrosta, joka yleensä tapahtuu polttoaine- tai lämpövirtauksen muodossa. Virtausmittauksissa voidaan mitata tilavuutta, massaa, nopeutta tai määrää, mikä puolestaan määrää käytettävän anturin tyyppin. Pinnankorkeuksia mitataan säiliöiden tapauksessa. Voiman mittaus on tärkeää erilaisten hydraulisten ja paineilmalaitteiden säädössä, joilla vaikutetaan esimerkiksi paperin ajettavuuteen ja laatuun. [1.]

3.1.2 Sakeuden mittaus

Massan sakeudella tarkoitetaan massasulpun sisältämän kuiva-aineen kuten kuitumateriaalin ja täyteaineen määrää. Mittaus voi perustua mikroaaltoihin, valon optisiin ominaisuuksiin tai leikkausvoimiin. Soveltuvimman mittauslaitteen valintaan vaikuttavat aineen virtausnopeus ja sen ominaisuudet. Laitteista käytetyimpiä ovat leikkausvoimamittarit, johtuen niiden luotettavuudesta, tarkkuudesta, edullisuudesta ja helppokäyttöisyydestä. Leikkausvoimamittarien heikkoudet koskevat niiden rajoittunutta mittausaluetta sekä niiden kykyä mitata vain kuitupitoisuutta. [21.]

Optisilla mittareilla pystytään mittaamaan sakeuksia alle 1,5 % sakeuksissa, missä leikkausvoimamittarit eivät toimi. Toisaalta optiset mittarit toimivat vain kapealla mittausalueella, eikä niitä muutenkaan voida soveltaa yhtä laajasti kuin leikkausvoimamittareita. Toisin kuin leikkausvoimamittareilla mikroaaltomittareilla on mahdollista mitata paitsi massan kuitusakeutta myös täyteainesakeutta, mikä voi olla hyvin tärkeää mittatarkkuutta vaativissa sovelluksissa. Sakeusmittauksia tehdään paperikoneen märässä päässä perälaatikkomassasta sekä viiravedestä. [21.]

3.1.3 Viiraretention mittaus

Viiraretention eli paperikoneen viiraosan hyötysuhteen avulla mitataan viiralle jäävän kiintoaineen määrää. Viiraretentio on tärkeä suure, sillä kuivuessaan vedestä poistuva vesi kuljettaa raaka-aineita kuten kuituja ja täyteaineita pois paperista. Mitä pienemmistä raaka-aineista on kyse, sitä huonompi on viiraretentio. Viiraretentio lasketaan viiraveden ja perälaatikkomassojen sakeuksien avulla.

3.1.4 Freeness-mittaus

Freeness-mittauksissa mitataan paperirainan vedenpoistokykyä, joka on kuitupituusjakauman ja -fraktioiden jakauman funktio. Freeness tarkoittaa siis kuitujen hienousastetta. Yleensä vedenpoistokyky on käänteisesti verrannollinen massan sitoutumiskykyyn ja täten massan kykyyn muodostaa tasainen ja tiheä paperiraina. Freeness-mittauksia suoritetaan CSF-, suotautuvuus- sekä permeabiliteettimittareilla, joista CSF- eli Canadian Standard Freeness-mittarit ovat yleisimpiä. [22.]

3.1.5 Kuitu- ja tikkupituuden mittaaminen

Kuituominaisuudet näyttelevät keskeistä roolia paperin laadussa ja tästä syystä ollaan monesti kiinnostuneita kuitupituudesta sekä kuitupituusjakaumasta. Ilmaisimenetelmää eli menetelmää, jossa mittaus perustuu valon polarisaatioon, käytetään prosessinohjauksessa. Ilmaisimenetelmän avulla voidaan näytteestä mitata yksittäisten kuitujen pituudet online-mittauksena. Kameramenetelmä perustuu puolestaan kuva-analyysiin ja mahdollistaa erikokoisten objektien tarkan analyysin. [23.]

Tikkupituuden mittaus tapahtuu joko mekaanisilla tai optisilla menetelmillä. Mekaaniset menetelmät perustuvat sihteihin ja niihin jäävien tikkujen määrään. Optiset

menetelmät perustuvat puolestaan laimennettujen sulppujen yksittäisten tikkujen tunnistamiseen. Sulpussa levien tikkujen kulkiessa valodetektorin lävitse, aiheutuu häiriösignaali, jonka suuruus ja kesto määrittävät tikun dimensiot. Mekaaniset menetelmät ilmoittavat tulokset painoprosentteina toisin kuin optiset menetelmät, jotka ilmoittavat tikkujen lukumäärän sekä matriisin, jossa tikut on lajiteltu koon mukaan. [1.]

3.1.6 Johtokykymittaus

Johtokykymittausta käytetään paperiteollisuudessa esimerkiksi jätevesien ja kattilavesien analysointiin. Johtokykymittausten avulla voidaan mitata liuoksessa olevien ionien vaikutusta sen johtokykyyn ja usein mittausta käytetäänkin jonkin aineen pitoisuuden määrittämisessä. Mittausantureina käytetään 2-johdin elektrodia, 4-johdin elektrodia ja induktiivista elektrodia. [24.]

3.1.7 Sähköinen pH-mittaus

PH-mittaus kertoo mitattavan nesteen pH-arvon. Elektrodeina voidaan käyttää lasi-, antimoni- tai vertailuelektrodeja. Lisäksi voidaan käyttää ISFET-tekniikkaa, jossa elektrodi koostuu puolijohteesta. [1.]

3.1.8 Lyhyen kierron ilmapitoisuus

Ilmapitoisuus vaikuttaa vaahtoamisen määrään, ilmanpoistosäiliön tyhjööön sekä pumpujen kierrosnopeuksiin. Online-mittaukset perustuvat ultraäänen tai mikroaaltojen käyttöön tai akustisen menetelmän hyödyntämiseen. [1.]

3.1.9 Lasermittaukset

Laserin avulla voidaan mitata paperiradan nopeutta sekä perälaatikon huulisuihkun nopeusprofiilia. Täten laseria voidaan käyttää myös suihkuviiranopeussuhteen mittaamiseen sekä paperinradan pituuden määrittämiseen, mikä on mahdollistanut määrämittaisten paperirullien valmistuksen perinteisten määräpainoisten rullien lisäksi. [25.]

3.1.10 Tiheysmittaukset

Tiheysmittauksia hyödynnetään varsinkin paperin päällystyksessä. Tiheysmittauksia suorittamalla pyritään seuraamaan päällysteen tiheyttä ja kuiva-ainepitoisuutta. Menetelminä käytetään gammasäteilyn absorptioon perustuvaa radioaktiivista menetelmää, vakioilavuuden massaa mittaavaa punnitusmenetelmää, värähtelytaajuuden mittaukseen perustuvaa resonanssimenetelmää sekä menetelmää, jossa käytetään hyväksi kuplailuputkia. [1.]

3.2 Laatumittaukset

Tässä luvussa käsitellään laatumittauksia. Laatumittauksilla tarkoitetaan paperille tehtäviä mittauksia, joita voidaan tehdä online-mittauksina paperikoneella tai jälkikäteen offline-mittauksina. Yleensä laatumittauksia tehdään sekä online- että offline-mittauksina, sillä paperituotteen ominaisuudet muuttuvat käsiteltäessä paperia esimerkiksi leikkurilla. Offline-mittaukset käsitellään pääosin luvussa 3.3.

3.2.1 Neliömassa

Neliömassa kertoo nimensä mukaisesti neliön muotoisen paperiarkin painon grammoina. Online-mittaus tapahtuu mittaamalla paperin läpäisevää ja siihen absorboituvaa beta-, gamma- tai infrapunasäteilyä. Säteilylähde valitaan paperin paksuuden mukaan. [26; 27.]

3.2.2 Kosteuden mittaaminen

Kosteusmittauksilla pyritään varmistamaan, että paperin kosteuspitoisuus on sallituissa rajoissa, jotta paperia voidaan jatkojalostaa sekä myydä eteenpäin. Online-mittaus tapahtuu mittaamalla joko paperin sähkönjohtokyky, dielektrisyysvakio, tai infrapunasäteilyn heijastus tai läpäisy. Lisäksi voidaan suorittaa resonaattorimittauksia mikroaaltoja hyväksikäyttäen. [1; 27.]

3.2.3 Paksuus

Paksuusmittaus perustuu paperikoneella paperin pintaa pitkin liikkuvan magneettisen vastuksen ja paperin alapuolella olevan ferriittilevyn välisen etäisyyden mittaukseen. Magneettisen vastuksen ja ferriittilevyn välinen etäisyys määrää syntyneen sähkövirran suuruuden, joka muutetaan oskillaattorin avulla jännitepulsseiksi, jotka edelleen muutetaan tietokoneella paksuuslukemiksi. Paksuuden vaihtelut aiheutuvat neliömassan vaihtelusta sekä kosteudesta ja ne aiheuttavat ongelmia paperin jatkojalostuksessa. [1.]

3.2.4 Tuhkapitoisuus

Tuhkapitoisuudella tarkoitetaan paperin täyteainepitoisuutta ja paperikoneella sitä mitataan mittaamalla paperin kykyä absorboida röntgensäteilyä. Laboratoriossa paperinäyte poltetaan uunissa, jolloin jäljelle jäävät tuhkana paperin sisältämät täyteaineet. [28.]

3.2.5 Optiset mittaukset

Optiset mittaukset tarkoittavat lähinnä paperin opasiteetin, vaaleuden ja värisävyn mitausta. Opasiteetin mittaus tapahtuu mittaamalla painetun tekstin läpinäkyvyyttä paperin painamattomalle puolelle 557 nm aallonpituudella. Vaaleus ja värisävy voidaan mitata samalla anturilla. Vaaleus määritellään paperista heijastuneen valon 457 nm ympärillä

olevien aallonpituuksien funktiona. Väriin mittaaminen tapahtuu mittaamalla diffuusion heijastuksen paperirainasta. [29.]

3.2.6 Kiilto

Paperin kiilto on toivottavaa kuvien painatuksessa mutta toisaalta liika kiilto voi haitata paperin lukemista. Edellä mainituista syistä paperin kiillolla on suuri merkitys. Valon osuessa paperin pintaan, osa siitä heijastuu ja osa tunkeutuu paperiin. Osa paperiin tunkeutuvasta säteilystä läpäisee paperin ja osa heijastuu paperin sisäosista aiheuttaen sirontaheijastusta.

Kiilto määritellään paperin pinnasta heijastuvan säteilyn ja sirontaheijastuksen suhteena. Paperikoneilla mittaaminen suoritetaan joko polarisoidun valon käyttäytymistä hyväksikäyttäen tai mittaamalla valon heijastumisintensiteettiä tiettyssä kulmassa. [29.]

3.2.7 Sileys

Paperikoneella sileys vaikuttaa paperinvalmistuksen tehokkuuteen sekä tuotantoprosessin käyttäytymiseen. Lisäksi sileys vaikuttaa paperinjalostukseen uudelleenrullauksessa, leikkauksessa, arkituksessa, painatuksessa sekä päällystyksessä. Paperinvalmistuksessa sileys on toivottava paperin ominaisuus ja se saadaan aikaiseksi kalanteroinnin avulla. Huonon sileyden syynä on formaation vaihtelu, jota lämpötilan ja kosteuden vaihtelut lisäävät. Sileyttä mitataan mittaamalla paperin pinnasta siroavan valonsäteiden vaihteluvoimakkuutta sekä -taajuutta tai käyttämällä lasertekniikkaan perustuvia tekniikoita, jotka antavat perinteisiä valonlähteitä paremmat mittatarkkuudet. [30.]

3.2.8 Formaatio

Formaatiota eli neliömassan pienimittakaavaista vaihtelua voidaan mitata sekä online-että offline-mittauksena. Online-mittaukset suoritetaan beta-säteilymittauksena, optisella formaatiomittauksella tai elektronisädemittauksena. Beta-säteilyä käytettäessä mitataan eri kohdilta paperia paperin läpäisevää beta-säteilyä, mikä korreloi neliömassan arvojen kanssa. Optista formaatiomittausta käytettäessä mitataan paperin läpäisevän valon intensiteetin vaihtelua. Tähän vaikuttavat paperin neliömassan vaihteluiden lisäksi paperin optiset ominaisuudet sekä niiden jakauma, mikä tekee optisesta formaatiomittauksesta vähemmän houkuttelevan vaihtoehdon. Elektronisädemittaus perustuu paperirainan läpi ammutun elektronisäteiden jännitteen tai taipumakulman mittaukseen, mikä mahdollistaa nopean ja tarkan formaation mittauksen. [1.]

Laboratorio-olosuhteissa suoritettavat mittaukset voidaan jakaa punnitsemiseen, radiografia-, beta-säteily- sekä röntgensäteilymittaukseen. Punnitseminen on erittäin hidas, epätarkka ja virheille altis menetelmä, missä paperista leikataan pieniä palasia ja niiden massat mitataan. Radiografiomittaus on epäsuora mittaustapa, missä paperi asetetaan röntgenfilmiin ja säteilylähteen väliin. Paperin neliömassavaihteluista johtuen filmille syntyy kuva, josta kehittämisen jälkeen voidaan tummuusjakaumaan perustuen mitata formaatio kuva-analysaattoreilla tai mikrodensitometreillä. Beta-säteilymittaus

on vastaava kuin online-mittauksen tapauksessa. Röntgensäteilymittaus on hyvin samantapainen menetelmä kuin beta-säteilymittaus mutta röntgensäteilyä käytettäessä saavutetaan parempi resoluutio ja lyhyemmät mittaussajat. Lisäksi röntgensäteily soveltuu suuremmille neliömassoille. [1.]

3.2.9 Kuituorientaatio

Kuituorientaation mittauksella tarkoitetaan mittausta, jolla selvitetään kuitujen suuntautumisen asteen konesuunnassa paperin tasossa. Orientoituneisuutta kuvaa kuituorientaatiojakauma, joka ilmoittaa eri suuntaan osoittavien kuitujen lukumäärät. Mittauksen tuloksena saadaan luku, joka kuvaa orientoituneisuuden suhteen kone- ja poikkisuunnassa. Tätä kutsutaan orientaationsuhteeksi. Lisäksi saadaan selvitettyä orientaatiokulma, joka kertoo kuitujen keskimääräisen poikkeaman konesuunnasta. [1; 25.]

Kuva-analyysimenetelmän lisäksi erilaisia offline-mittaustapoja ovat ultraäänen käyttöön perustuva menetelmä, RF-onteloresonaattorin käyttöön perustuva menetelmä sekä optinen menetelmä. Ultraääntä käytettäessä mitataan paperin kimmoominaisuuksia paperin eri suunnissa mittaamalla äänennopeutta paperissa. RF-onteloresonaattorin avulla mitataan paperin polaaristen vesimolekyylien aiheuttama dielektrinen anisotropia 2 GHz taajuusalueella. Mittauksen mahdollistaa vesimolekyylien taipumus sitoutua kuituihin niiden pituusakselin suuntaisesti. Optinen menetelmä perustuu valon voimakkaaseen hajaantumiseen paperissa. Kulkiessaan paperin läpi, valonsäde hajaantuu ja muodostaa alkuperäistä sädettä suuremman kuvion paperin toiselle puolelle. Tämä kuvio on elliptinen ja pidempi suuntiin, joihin paperin kuidut ovat orientoituneet. Ellipsin muoto ja suunta määritetään optisesti videokameran ja hahmontunnistusmenetelmää hyväksikäyttäen. Online-mittaukset perustuvat huulisuihkun virtaus-suuntaprofiilin mittaukseen tai lasertekniikkaan. [1; 25.]

3.2.10 Rainan kireys

Rainan kireyden mittauksella tarkoitetaan jännitysvoiman mittausta kahden pisteen välillä. Mittaus perustuu akustiseen menetelmään, missä paperiin synnytetään aalto äänipulssin avulla ja jonka nopeus paperiradassa mitataan. Toinen keino on paineeseen perustuva menetelmä, jossa paperiraina ja sitä poikkeuttava pinta puristavat paperirainan mukana kulkeutuvan ilman niiden väliin. Ilmatyynyssä vallitseva ylipaine vastaa kireysvoiman aiheuttamaa telapainetta. [1.]

3.2.11 Rullien kovuus

Rullien kovuutta voidaan mitata kvalitatiivisella menetelmällä, iskumenetelmällä tai pyörämenetelmällä. Kvalitatiivinen menetelmä perustuu puukepillä lyöntiin, jonka synnyttämää ääntä lyöjä arvioi. Iskumenetelmässä laukaistaan iskukappale jousivoimaa apuna käyttäen rullan pintaan. Kovuus määritetään kiihtyvyyteen tai paikkatietoon perustuen. Pyörämenetelmässä rullan pintaan painetaan pyörä, joka pyörii rullan mukana ja jonka kehällä on anturi, jonka tarkoitus on tunnistaa vaikuttava pintapaine. Rullan

kovuudesta riippuen anturin kosketuspinnan suuruus vaihtelee ja määrää täten pintapaineen suuruuden. [1.]

3.2.12 Päälystemäärän mittaus

Koska hallittu päälystemäärä johtaa korkea- ja tasalaatuiseen paperituotteeseen, parantaa painatusominaisuuksia sekä säästää materiaalia, on päälystemäärän mittaus tärkeää. Mittaus voi perustua kuivapainoeromenetelmään, tuhkaeromenetelmään, röntgenfluorenssimenetelmään, optisiin menetelmiin. [1.]

3.3 Laboratoriomittaukset

Paperituotteita voidaan testata lukemattomilla erilaisilla laboratoriotesteillä. Tässä luvussa kerrotaan lyhyesti niiden käyttötarkoituksesta.

3.3.1 Abraasio

Abraasiolla tarkoitetaan materiaalin kulumista hierottaessa sitä toista pintaa vasten. Testejä suoritetaan märille sekä kuiville papereille ja kartongeille. Testin avulla pyritään määrittämään materiaalin soveltuvuus käyttökohteissa, joissa paperi tai kartonki altistuu abraasiolle. [31.]

3.3.2 Absorptio

Absorptiotesteillä testataan paperin tai kartongin kykyä absorboida aineita kuten öljyä tai vettä. Vedenabsorptio on tärkeä ominaisuus esimerkiksi tarkasteltaessa paperin liimautuvuutta eli kuinka hyvin materiaali absorboi itseensä adhesiiviva. Pehmopapereilla testataan puolestaan kuinka äkkiä paperi imee itseensä tietyn määrän nestettä. Vedenabsorptio voi olla myös ei-toivottu ilmiö papereilla ja kartongeilla. Hercules-testillä voidaan puolestaan arvioida musteen läpäisykykyä ja -nopeutta paperiin ja kartonkiin. [32; 33.]

3.3.3 Nopeutettu vanheneminen

Nopeutetulla vanhenemisella tarkoitetaan paperin tai kartongin altistamista olosuhteille, jotka eivät ole optimaaliset sen säilymisen kannalta. Esimerkiksi säteilyttämällä paperia tai altistamalla se kemikaaleille tai korkeille lämpötiloille saadaan nopeasti selville, kuinka tuote muuttuu normaalissa käytössä vuosien saatossa. [34.]

3.3.4 Neliömassa

Neliömassalla tarkoitetaan neliön kokoisen paperin tai kartongin painoa. Laboratorioolosuhteissa neliömassan mittausta tapahtuu leikkaamalla paperista tunnetun kokoinen ympyränmuotoinen pala ja mittaamalla sen paino. Neliömassan avulla voidaan arvioida erilaisia lujouden arvoja kuten repäisyjuuutta. [35.]

3.3.5 Vaaleus ja väri

Vaaleus kertoo nimensä mukaan kuinka vaaleaa paperi on. Valkoisen paperin vaaleuden mittaamisessa tutkitaan paperin aiheuttamaa hajaheijastusta. Värjättyjen paperien värin määrittämisessä käytetään apuna kolmiulotteista väriavaruutta. [36.]

3.3.6 Puhkeaminen

Paperin puhkeamislujuuden mittaaminen on helppo ja paljon käytetty mittaaminen eräiden käyttövaatimusten testauksessa. Erilaisilla papereilla testausmenetelmät eroavat toisistaan. [37.]

3.3.7 Paksuus

Paksuusmittauksessa mitataan yhden paperiarkin paksuus automatisoidun mikrometri-ruuvien avulla. Paksuus ja paksuuden vaihtelut ovat erityisen tärkeitä mekaanisiin käyttö- ja tarkoituksiin tarkoitetuilla papereilla ja kartongeilla. [38.]

3.3.8 Paperin kostuvuus

Paperin kostuvuutta mitataan kosketuskulmaa mittaavalla menetelmällä. Kosketuskulmalla tarkoitetaan kulmaa, jonka paperin pinnalle laskettava nestepisara muodostaa ilman kanssa. Nesteenä käytetään tislattua vettä tai jotakin muuta nestettä. Mitä suurempi on kosketuskulma, sitä heikommin paperi kostuu eli sitä hydrofobisempi se on. Esimerkiksi piirustus- ja kirjoituspapereilla parhaat ominaisuudet saavutetaan tietyllä kosketuskulma-alueella. [39.]

3.3.9 Paperin käyryys

Paperin käyryydellä tarkoitetaan kosteuden aiheuttamaa paperiarkkien käyritystä. Paperin käyryyden tärkeyden määrää käytännön kokemus kussakin käyttökohteessa. [40.]

3.3.10 Likapitoisuus

Likapitoisuus voidaan määrittää niin massasta kuin valmiista tuotteestakin. Liialla tarkoitetaan arkkiin kuulumatonta materiaalia, joka eroaa väriltään muusta arkista. Likapitoisuuden tutkiminen on tärkeää paperilajikkeiden kanssa, joiden valmistuksessa käytetään kierrätyspaperia. [41.]

3.3.11 Hienoainepitoisuus

Hienoainepitoisuus voidaan selvittää seulonnan avulla. Mittaamalla hienoainepitoisuutta kiertovesistä, voidaan arvioida retentioastetta paperikoneella. Lisäksi on mahdollista mitata hienoaineksen taipumusta pysyä kuidun kanssa sen sijaan, että se poistuisi veden mukana. [42.]

3.3.12 Taivutuksen kestävyys

Papereiden taivutuksen kestävyys tarkoittaa paperin kykyä kestää toistuvaa taivuttelua. Taivutuksen kestävyys heikkenee voimakkaasti paperin ikääntyessä. [43.]

3.3.13 Kitka

Erilaisille paperituotteille voidaan määritellä lepo- ja liikekitka. Kitkamittauksia tehdään usein tulostus- ja kirjoituspapereille määrittelemään kuinka helposti paperituotteet liikkuvat toisiaan pitkin esimerkiksi tulostimissa. [44.]

3.3.14 Kiilto

Kiiltoa mitataan sekä päällystetyillä että päällystämättömillä papereilla ja kartongeilla. Päällystetyillä lajikkeilla mittauksen avulla arvioidaan pinnan laatua. [45.]

3.3.15 Kosteuspitoisuus

Kosteusmittauksia voidaan tehdä massoille sekä paperituotteille. Kosteudella on merkittäviä taloudellisia vaikutuksia, minkä lisäksi se vaikuttaa painettavuuteen, kutistuvuuteen, dimensionaaliseen stabiiliuteen, lujuuteen sekä ajettavuuteen. [46.]

3.3.16 Opasiteetti

Opasiteetin mittausta tapahtuu vertaamalla paperin heijastusta sen ollessa valkoista taustaa ja mustaa taustaa vasten. Mitä suurempi opasiteetti paperilla on, sitä pienempi taustalla olevan värin merkitys on. Opasiteetti kuvaa siis paperin läpäisemättömyyttä. [47.]

3.3.17 Huokoisuus ja karheus

Huokoisuutta testattaessa mitataan paperin tai kartongin läpäisevän ilman määrää. Huokoisuutta testaamalla saadaan epäsuoria indikaatioita jauhatusteesta, z-suuntaisesta nesteen läpäisykyvystä, absorptiokyvystä ja suodatustehokkuudesta. Karheutta mitattaessa paperi tai kartonki puristetaan mittapään avulla lasia vasten. Mittapäästä puhallettava ilma purkautuu näytteen ja mittapään väleistä, jotka ovat seurausta näytteen pinnan epätasaisuudesta. [48; 49.]

3.3.18 Resistiivisyys

Resistiivisyysmittaukset ovat papereilla harvinaisia ja niitä tehdään lähinnä erityistapauksena kirjoituspapereille tietyissä tulostimissa, joissa resistiivisyyden hallinta on tärkeää. Sekä tilavuusresistiivisyys että pintaresistiivisyys voidaan määrittää. ASTM on nykyisin poistanut tämän standardin sivuiltaan. [50.]

3.3.19 Jäykkyys

Jäykkyyttä mitataan papereilla ja kartongeilla. Kartongeilla jäykkyys on ensiarvoisen tärkeää ja pitkälti seurausta kuitupitoisuudesta, mikä puolestaan määrää kartongin hinnan. Papereilla jäykkyys puolestaan vaikuttaa loppukäyttöön. [51.]

3.3.20 Repäisylujuus

Repäisylujuutta mitataan mittaamalla heilurin potentiaalienergian muutosta, joka tarvitaan repimään tietty määrä papereita tietyn etäisyyden verran. Jakamalla tulos paperiarkkien määrällä, saadaan yhden paperiarkin repäisylujuus. [52.]

3.3.21 Vetolujuus

Vetolujuustestejä on monia erilaisia: tavallinen, z-suuntainen, short-span ja zero-span. Lisäksi vetokokeita suoritetaan usein sekä märille että kuiville näytteille erikseen. [53.]

3.3.22 Vesihöyrynläpäisy

Vesihöyrynläpäisytestit ovat suhteellisen pitkäkestoisia ja niissä mitataan, kuinka paljon vesihöyryä läpäisee paperin tai kartongin tietyissä olosuhteissa eri ajanjaksoina. Mittaus tapahtuu käyttämällä paperilla tai kartongilla suljetussa pienessä tilassa ilmankosteutta voimakkaasti sitovaa ainetta ja seuraamalla näytteen painon kehitystä ajan kuluessa. [54.]

3.3.23 Pintalujuus

Pintalujuutta mitataan sekä päällystetyillä että päällystämättömillä papereilla. Samalla voidaan mitata paperin kykyä olla nukkaantumatta. Z-suuntainen lujuus on tärkeä ominaisuus esimerkiksi painatusprosesseissa. [55.]

3.4 FTIR

FTIR eli Fourier Transform Infrared spectroscopy on menetelmä, jolla voidaan mitata näytteen infrapuna-säteilyn absorptiospektri. Näytteen koostumus voidaan määrittää spektriviivojen avulla, jotka ovat seurausta näytteen molekyylien sidosten kyvystä absorboida infrapuna-säteilyä tietyllä energialla. [56.]

4. PET-KUITUJEN TUNNISTAMINEN JA MÄÄRÄN MITTAAMINEN

Tässä osiossa käsitellään PET-kuitujen tunnistamista ja niiden määrien mittaamiseksi. Koska valmiiden paperirullien analysointiin tarvitaan erilaisia analyysimenetelmiä kuin paperikoneen massakierron analysointiin, on molemmille analysointikohteille omistettu omat osuutensa. Luvun alkuosassa pohditaan tekijöitä, joilla on merkitystä rullien ja sulppujen analysoinnissa.

4.1 Raaka-aineiden vaikutus analyysikeinoihin

Valmistettavasta paperilajikkeesta riippuen tuote voi sisältää hyvin erilaisia pitoisuuksia eri raaka-ainekomponentteja. Kuitumateriaalin lähteitä ovat neitseellinen sellu ja mekaaninen massa sekä kierrätyskuitu. Lisäksi PET-kuituja sisältävät lajikkeet sisältävät jopa 15–25 % PET-kuituja ja myös PET-kuituja sisältämättömät paperilajit voivat sisältää marginaalisia määriä PET-kuitua. Näiden lisäksi paperissa voi olla täyte- ja lisäaineita hyvin merkittäviä määriä. Täyte- ja lisäaineet vaikuttavat negatiivisesti paperin kuitupitoisuuksien määrittämiseen niin valmiiden paperituotteiden kuin myös paperisulppun tapauksessa. Päälystettyjen paperien tapauksessa myös päälyste voi vaikuttaa saataviin mittaustuloksiin ja soveltuviin analysointikeinoihin.

Paperisulppun tapauksessa kuitumateriaalin erottaminen muusta materiaalista on suhteellisen yksinkertaista esimerkiksi tiheyteen ja muotoon perustuvien erotusmenetelmien ansiosta. Ongelmaksi siis muodostuu lähinnä PET-kuitujen tunnistaminen puukuitujen joukosta, jotka ovat kooltaan ja tiheydeltään lähellä toisiaan. Toisaalta kuitujen erotus sulpusta ei ole mielekäästä, mikäli se ei välttämättä tai mikäli rejektiä ei voida käyttää hyödyksi paperinvalmistusprosessissa.

Kuten aiemmin on mainittu, kemiallinen, mekaaninen ja kierrätysmassa sisältävät hyvin erilaisia kuituja. Tehtaalla käytetyt sellulajikkeet ovat kuitupituudeltaan 1,8 ja 2,4 mm välillä. Mekaaniset massat sisältävät puolestaan noin 1 mm pituisia kuituja. Kierrätysmassa voi sisältää sekä mekaanista että kemiallista massaa mutta koska osa kierrätysmassan kuiduista voi olla käynyt kierrätysprosessin läpi moneen kertaan, on kuitujen toistuva käsittely kuluttanut kuituja ja tästä syystä kierrätysmassan kuitujen keskimääräiset pituudet ovat selvästi neitseellistä massaa lyhyempiä.

Mekaaninen ja kemiallinen massa eroavat myös muilla tavoilla toisistaan. Kemiallisen sellun valmistusprosessin seurauksena sellukuidut eivät ole suorita toisin kuin suhteellisen suorat mekaanisen massan kuidut. Tiheydeltään puukuidut ovat 0,6 – 1,1 kg/dm³ johtuen kuitujen sisältämistä epäpuhtauksista, huokosista ja ontosta ytimestä.

Varsinkin sellukuiduilla on kuitenkin kuivatessa taipumus sarveistua, jolloin kuitujen lumen luhistuu kasaan. Tämän seurauksena on odotettavissa että sellukuitujen tiheys on lähempänä kuitujen soluseinän tiheyttä, joka on noin 1,4–1,5 kg/dm³. Koska näytteet noudettiin paperitehtaalta, joka ostaa sellun ulkopuolelta, oli käytetty sellu kuivattua ja sen tiheys soluseinän luokkaa. Mekaanisen massan kuidut puolestaan fragmentoituvat valmistusprosessissa niin hyvin, etteivät kuidut juurikaan säily ehjinä ja kuitujen lumen tiheyttä laskeva vaikutus poistuu.

Puukuituihin verrattuna PET-kuidut ovat pidempiä ollen pituudeltaan 3mm. Valmistaja ei ole antanut kuitujen pituudenvaihtelulle toleransseja. Tiheydeltään kuidut ovat luokkaa 1,3–1,4 kg/dm³ eli suhteellisen lähellä puukuitujen tiheyksiä. Kuidut ovat valmistajan mukaan suorita, sylinterimäisiä ja niissä on mattamaisen pinnan antava hyvin ohut titaanidioksidi-pinnoite.

4.2 Paperin analysointi

Valmiita paperirullia analysoitaessa tärkeitä tekijöitä ovat menetelmän luotettavuus, kertatoimisuus, halpuus, yksinkertaisuus ja nopeus. Paperirullien analysointitarve on vaihtelevaa mutta suhteellisen harvinaista. Menetelmän ei tästä syystä tarvitse olla jatkuvatoiminen. Samasta syystä menetelmä ei voi olla kallis hankinta- tai käyttökustannuksiltaan.

Menetelmän tulee olla lisäksi niin yksinkertainen, että paperikoneen henkilöstö voi käyttää sitä virheettömästi ja ilman toistuvaa ja aikaa vievää koulutusta. Menetelmän tulee olla niin nopea, ettei analysointi ole esteenä työntekijöiden ja paperikoneen normaalille toiminnalle. Mikäli analysointi kuitenkin vaatii aikaa, ei se saa sitoa paperikoneen henkilöstöä niin paljoa, että se aiheuttaisi paperikoneen normaalissa toiminnassa ongelmia. Paperirullien analysointimenetelmän lisäksi tutkitaan mahdollisuuksia paperirainan online-mittaukseen, jonka vaatimukset ovat samankaltaisia kuin luvussa 4.3. käsiteltävien massakiertojen analysointimenetelmien yhteydessä. Toisaalta soveltuvat analysointimenetelmät muistuttavat enemmän paperirullien analysointimenetelmiä kuin massakiertojen analysointimenetelmiä.

Valmistettavat tapettipaperit ovat neliömassaltaan 90–180 g/m² ja sisältävät PET-kuitua 0–25 % lajikkeesta riippuen. Paperirullien analysointi tapahtuu valmiista paperirullista, mikä rajoittaa analysointimenetelmiä, sillä mittauksen tulee tapahtua valmiista tuotteesta, eikä sitä voi ainakaan nopeasti hajottaa yksittäisiin kuitutason komponentteihin. Toisaalta mittaus tapahtuu kiinteästä materiaalista, mikä helpottaa itse mittauksen suorittamista ja näytteen käsittelyä. Potentiaaliselta analysointitavalta vaikuttaa optinen menetelmä, joissa paperinäytettä kuvataan suurennoksella ja kuva siirretään kuva-analyysiohjelman analysoitavaksi. Rajoittavia tekijöitä tässä menetelmässä voivat olla laitteiston kokonaiskustannukset ja kestävyys, kuvan selkeys sekä paperin paksuus. Periaatteessa paperin kuvaus on hyvin yksinkertaista mutta ongelmia voivat aiheuttaa kuvassa esiintyvien kuitujen suuri määrä monessa eri kerroksessa sekä täyteaineiden ja mahdollisen päällysteen vaikutus kuitujen tunnistamiseen. Lisäksi epätäydellinen sekoi-

tus aiheuttaa kuitujen esiintymistä kuitukimppuina, joka voi aiheuttaa paperin kuitujauman ja ominaisuusjakauman epätasaisuutta.

Muita potentiaalisia menetelmiä ovat mittaustavat, joissa keskitytään muovikuitujen vaikutukseen paperin mitattavissa ominaisuuksissa. Näissä menetelmissä eteen tulevat kysymykset paperin eri raaka-ainekomponenttien vaikutuksesta kyseisiin ominaisuuksiin. Tutkimuksissa pyritään testaamaan erilaisten muovikuitupitoisten ja muovikuitua sisältämättömien paperituotteiden ominaisuuksia mahdollisimman laajasti sekä etsimään ominaisuuksien muuttumisten väliltä säännönmukaisuuksia. Tutkittaviksi ominaisuuksiksi valitaan sellaiset ominaisuudet, jotka eroavat puukuiduilla ja PET-kuiduilla huomattavasti. Näitä ovat vedenabsorptiokyky sekä sähköiset ominaisuudet. PET-kuitujen sähköiset ominaisuudet eivät ole tässä vaiheessa tiedossa, sillä kuitujen titaani-dioksidipinnoitteella voi olettaa olevan merkitystä sähköisiin ominaisuuksiin. Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi tutkitaan mahdollisuutta tunnistaa PET-kuidut käyttämällä hyväksi FTIR menetelmää.

4.3 Massakierron analysointi

Massakiertoa analysoitaessa tärkeää on menetelmän ajantasaisuus eli että kyseessä on online-mittausmenetelmä. Menetelmän tulee olla myös luotettava, täysin automaattinen, kestävä ja huoltovapaa. Myös käyttökustannuksiltaan menetelmän tulee olla edullinen. Toisaalta hankintahinnan suuruus ei ole yhtä oleellinen kuin paperirullien analysointiin perustuvassa menetelmässä.

Massakierron analysointilaitteiston tapauksessa menetelmävaihtoehdot voivat olla hyvin erilaisia kuin valmiin paperituotteen analysoinnissa, sillä massakierrosta otetusta näytteestä voidaan erilaisten kokoon ja tiheyteen perustuvien suodattimien avulla erotella mittausta mahdollisesti vaikeuttavat materiaalit kuten täyteaineet pois. Myös analysointilaitteiston paikka voidaan valita ja täten valita massakierrosta mittaukseen parhaiten soveltuva kohta.

Massakiertoja analysoitaessa erityisen tärkeää on näytteenoton onnistuminen. Näytteenotto on siis tehtävä paikasta, josta saatu näyte on massakiertoa hyvin kuvaava. Näytteenotto tulisi siis tehdä kohdasta, jossa on turbulenttinen virtaus. Lisäksi näytteenoton olisi hyvä olla virtausta häiritsemätön, jolloin ei olisi vaaraa saostumien syntymisestä.

Koska massakiertoa analysoitaessa näytteestä voidaan poistaa ylimääräinen analyysiä mahdollisesti häiritsevä aines, ovat massakierron analysoimisesta saatavat tulokset yksiselitteisempiä kuin valmiin paperituotteen analysoimisesta saatavat tulokset. Potentiaalisimmalta keinolta vaikuttaa online-mittauksena tapahtuva näytteen kuvaus, jossa yksittäiset kuidut kuvataan ja tunnistetaan perustuen kuitujen muotoon. Ongelmia tosin saattaa aiheuttaa PET-kuitujen kierrätys, sillä kierrätys todennäköisesti hajottaa ja muuttaa PET-kuituja puukuitujen tapaan.

Muita potentiaalisia menetelmiä ovat mittaustavat, joissa keskitytään muovikuitujen vaikutukseen paperisulpun mitattavissa ominaisuuksissa. Toisin kuin valmiiden paperi-

tuotteiden kanssa, massakiertoa tutkittaessa on vaikea hyödyntää kuitujen erilaista vedenabsorptiokykyä. Sähköiset ominaisuudet saattavat tarjota kuitenkin keinon mitata PET-kuitujen pitoisuutta luotettavasti mutta koska PET-kuitujen titaanidioksidipinnoitteen vaikutusta ei tiedetä, on tulosten ennakointi mahdotonta. Kuten paperirullien analysoinnissa myös massavirtojen analysoinnissa testataan lisäksi molekyylien tunnistukseen perustuvaa FTIR menetelmää.

5. LABORATORIOTUTKIMUKSET

Eri paperilajikkeita sekä paperisulppuja tutkittiin tutkimusmenetelmillä, jotka on esitetty tarkemmin tässä luvussa. Paperisulppua tutkittiin sähkönjohtavuusmittauksilla, FTIR-tekniikalla sekä optisilla mikroskoopeilla. Paperiarkkien tutkimuksissa keskityttiin puolestaan pintaresistanssiin, FTIR-tekniikan hyväksikäyttöön sekä mikroskopiaan.

5.1 Tutkittavat materiaalit

Tutkittavat materiaalit on noudettu teollisuudesta ja ne koostuivat erilaisista paperilajikkeista sekä sellu-, hioke- ja PET-kuiduista. Myöhemmässä vaiheessa noudettiin näytteet sekoitussäiliöstä ja perälaatikosta sekä laimennusvettä kiertovesisäiliöstä. Tutkittavia paperilajikkeita oli yhteensä kuusi kappaletta ja ne oli valittu siten, että ne muodostaisivat tehtaalla tuotetuista muovikuitua sisältävistä paperilajikkeista mahdollisimman monipuolisen ja kattavan kuvan. Lisäksi paperilajikkeet sisälsivät PET-muovikuitua sisältämättömät referenssilajikkeet. Tutkitut paperilajikkeet olivat M 100 Simplex, D2 130 Duplex, NG 120, NG2 150 (pohja hioke+PET), NG2 150 (pohja sellu+PET) ja NGX 90.

M 100 Simplex on neliömassaltaan 100 g/m^2 painoinen päällystämätön mekaanisesta massasta valmistettu yksikerroksinen paperilajike ja D2 130 Duplex 130 g/m^2 painoinen, kahteen kertaan päällystetty paperilajike. Muut lajikkeet ovat PET-muovikuituja sisältäviä lajikkeita, joista NG 120 on päällystämätön 120 g/m^2 painoinen lajike, NGX 90 molemmiin puoliin päällystetty 90 g/m^2 painoinen lajike ja NG2 150 kolmeen kertaan päällystetty 150 g/m^2 painoinen lajike.

Taulukko 5.1. Eri paperilajikkeiden koostumukset.

Paperilajike	Mekaaninen massa	Kemiallinen massa	Pigmentit ja täyteaineet	Kosteus	Sideaine
M 100 Simplex	74 %	9 %	9 %	7 %	1 %
D2 130 Duplex	37 %	31 %	22 %	6 %	4 %
NG 120	54 %	9 %	30 %	3 %	4 %
NGX 90 (sellu+PET)	40 %	32 %	22 %	3 %	3 %
NG2 150*	25 %	26 %	38 %	4 %	7 %

*Testattavana oli kaksi lajiketta (sellu+PET sekä hioke+PET) mutta tilastoista ei löytenyt näiden lajikkeiden erittelyä.

Ensimmäisen vaiheen kuitumateriaalit koostuivat kuivassa muodossa olevasta PET-kuidusta sekä sellu- ja hiokemassoista. Sellumassan kuiva-ainepitoisuus oli noin 4 % ja hiokemassan noin 3,5 %. Nämä kuiva-ainepitoisuudet oletettiin oikeiksi ja niitä käytettiin tehdyissä kokeissa. Kuitumateriaaleista valmistettiin keskenään seoksia, joiden ominaisuuksien muutoksia tarkasteltiin. PET-kuitujen lisäyksestä johtuva kiintoainepitoisuuden nousu kompensoitiin lisäämällä seoksiin ionivaihdettua vettä. Seokset valmistettiin käyttämällä mekaanisia sekoittimia.

Toisen vaiheen kuitumateriaalit koostuivat sekoitussäiliömassasta sekä perälaatikkomassasta. Lisäksi testeissä käytettiin laimennusvetenä kiertovesisäiliön vettä. Sekoitussäiliömassa oli noin 3 % sakeaa ja se koostui sellusta, hiokkeesta sekä näiden muodostamasta hylystä. Perälaatikkomassan sakeus oli noin 0,8 %. Kiertovesisäiliön sakeudesta ei ollut tietoa. Testeissä käytettiin vastaavia PET-kuituja kuin ensimmäisen vaiheen tutkimuksissa. Koska kiertovesisäiliön laimennusveden sakeutta ei tunnettu ja koska sekoitussäiliön ja perälaatikon paperisulppujen sakeuksista haluttiin olla varmoja, mitattiin kunkin näytteen kiintoainepitoisuus lämpöuunissa.

5.2 Paperisulpun laboriotutkimukset

Tässä luvussa käsitellään paperisulpulle suoritettut tutkimukset. Näitä ovat sähkönjohtokyvynmittaus, tutkimukset optisilla mikroskoopeilla sekä FTIR menetelmällä suoritettut mittaukset. Mittaukset suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston tiloissa käytettävissä olleilla laitteistoilla.

Ensimmäisen vaiheen mittauksissa oletettiin massojen ilmoitettujen sakeuksien olevan tarpeeksi tarkkoja testien suorittamiseksi ilman erillisiä kiintoainepitoisuuden mittauksia. Toisen vaiheen mittauksissa käytettyjen sulppujen sakeudet mitattiin laboratoriossa lämpökaappia käyttäen. Mittaus aloitettiin mittaamalla näyteastian paino tyhjänä, minkä jälkeen näyteastian lisättiin hyvin sekoitettua massaa. Näyteastia punnittiin uudeksi ja siirrettiin 105 °C lämpöiseen lämpökaappiin, jossa näytteiden annettiin olla yön yli, jotta kaikki kosteus saatiin poistettua näytteistä. Kun näyte oli kuivunut, mitattiin näyteastian paino kertaalleen. Vastaava mittaus tehtiin kaikille näytteille kolme kertaa.

5.2.1 Sähkönjohtokyky

Sähkönjohtokyvyn mittaamiseksi valmistettiin 24 tutkittavaa näytettä. Tutkimukset aloitettiin sekoittamalla tehtaalta noudettua hioketta omassa astiassaan, jonka jälkeen sitä mitattiin mitta-astiaan 100 grammaa. Apuna käytettiin kahden desimaalin tarkkuudella tuloksen näyttävää vaakaa. 100 grammaa hioketta vastasi 3,5 grammaa hiokekuitua, sillä hiokemassan kuiva-ainepitoisuus oli 3,5 %.

Sähkönjohtokyky mitattiin asettamalla mittarin mittapää astiaan ja kirjaamalla ylös mittarin näyttämä lukema. Tämän jälkeen mittarin anturi puhdistettiin ionivaihdetulla vedellä, minkä jälkeen mittaus toistettiin, jotta saatiin varmistettua ensimmäisen mittauksen tuloksen oikeellisuus. Mikäli tulos oli samaa suuruusluokkaa, kirjattiin ylös ensimmäinen mittauksen tulos. Jos toinen mittaus antoi ensimmäisestä poikkeavan tuloksen, suo-

ritettiin mittausta uusiksi ja kirjattiin ylös tulos, joka toistui. Seuraavaksi hiokkeen sekaan lisättiin ionivaihdettua vettä ja PET-muovikuituja siten, että seoksen kuiva-ainepitoisuus oli 3,5 % ja PET-pitoisuus kuiva-aineesta 1 %. Tämän jälkeen seosta sekoitettiin mekaanisella sekoittimella 4 minuuttia noin nopeudella 900 1/min. Seoksen sähkönsäilytyskyky mitattiin ja tulos merkittiin ylös. Hiokkeen testaaminen jatkui edellä mainitulla tavalla käyttäen PET-kuitupitoisuuksia 2 %, 4 %, 7 %, 10 %, 15 % ja 25 %. Viimeisen seoksen valmistuksen jälkeen sekoitin, käytetyt astiat ja mittari puhdistettiin veden ja ionivaihdetun veden avulla.

Edellä mainitut mittaukset tehtiin myös sellulle sekä sellun ja hiokkeen seokselle. Erotuksena yllä oleviin mittauksiin oli sellumassan tapauksessa sellun kuiva-ainepitoisuus, joka oli 4 %. Sellun ja hiokkeen sekoituksen sähkönsäilytyskykyä mitattaessa sekoitettiin sellua ja hioketta samassa suhteessa, jolloin massan kuiva-ainepitoisuus oli 3,75 %. Sähkönsäilytyskyvyn muutoksia testattiin lyhyesti myös kuiva-ainepitoisuuden funktiona käyttäen sellun ja hiokkeen sekoitusta 25 % PET-kuitupitoisuudella.

Toisen vaiheen mittauksissa mittaukset tapahtuivat samaan tapaan kuin ensimmäisen vaiheen sähkönsäilytyskyvyn mittauksissa mutta nyt keskityttiin tutkimaan perälaatikkomassaa sekä sekoitussäiliömassaa eli massoja, joiden sakeudet olivat 0,8 % ja 3 %. Lisäksi laimennusvetenä käytettiin kiertovesisäiliön kierrätettyä vettä.

Ensimmäisestä vaiheesta poiketen mittauksissa keskityttiin erityisesti pienten PET-pitoisuuksien tutkimiseen. Tutkitut PET-pitoisuudet olivat 0 ja 5 % välillä siten, että välillä 0-3 % sähkönsäilytyskykyä tutkittiin 0,2 % välein, välillä 3-5 % 0,5 % välein. Sekä sekoitussäiliö- että perälaatikkomassasta valmistettiin 300 gramman painoiset näytteet, joiden sähkönsäilytyskykyä mitattiin kussakin mittauspisteessä 15 kertaa. Näytekokona käytettiin 300 grammaa, koska ensimmäisessä vaiheessa havaittiin ongelmia pieniä PET-kuitu- ja laimennusvesimääriä mitattaessa. Suurentamalla näytekojoja pienennettiin samalla pienten punnitusvirheiden aiheuttamia muutoksia tuloksissa. PET-kuitujen ja laimennusveden lisäyksessä käytettiin apuna 4 desimaalin tarkkuudella tuloksen osoittavaa vaakaa.b

Aluksi näytteet lämmitettiin 20 °C lämpötilaan. Mittausten edetessä näytteillä tapahtui pienimuotoista lämpötilanvaihtelua johtuen näytteen käsittelystä sekä laboratorion olosuhteiden vaihtelusta. Mittaukset aloitettiin perälaatikkomassalla, jonka lämpötila oli kokeiden alkuvaiheessa 20 °C. Kokeiden edetessä massan lämpötila kuitenkin laski 18,9 °C asteeseen. Seuraavaksi siirryttiin mittaamaan 20 °C sekoitussäiliömassaa, jonka lämpötilaksi oli testien loppuvaiheessa vakiintunut 20,8 °C asteeseen.

Laskutoimitusten helpottamiseksi laskuissa tehtiin yksinkertaistuksia, joilla oli hyvin pieni näytteen sakeutta alentava vaikutus. Lisäksi PET-kuituja lisättiin määrä, joka vastasi haluttua määrää alkuperäisessä massassa. Esimerkiksi ensimmäisessä lisäyksessä lisättiin näytteeseen PET-kuitua määrä, joka vastasi 2 % alkuperäisestä kuitumäärästä. Eli PET-kuitua lisättiin määrä, joka vastasi noin 1,96 % PET-kuitupitoisuutta. Tämän jälkeen näytteeseen lisättiin laimennusvesi kompensoimaan PET-kuitujen kasvattamaa näytteen sakeutta. Laimennusvettä tai sen sisältämää kuiva-ainetta ei huomioitu aiemmin lisätyn PET:n määrässä. Eli testeissä lisättiin PET-kuitua hieman liian vähän, minkä

lisäksi laimennusveden sisältämä kuiva-ainepitoisuus laskee PET-pitoisuutta hieman lisää. Myös kuiva-ainepitoisuus laskee, sillä PET-kuituja lisättiin liian vähän, sillä sen annostelu perustui alempaan arvoon kuin laimennusveden annostelu. Toisaalta laimennusveden sisältämä kuiva-aine kompensoi tätä.

Yksinkertaistusten aiheuttamat poikkeavuudet olivat kuitenkin pieniä, joten ne olivat hyväksyttävissä. Lisäksi tulokset on ilmoitettu oikeiden PET-kuitupitoisuuksien funktiona, joten tämä ei aiheuta virheitä tuloksiin. Asia on kuitenkin erikseen ilmoitettu tässä, jotta tulosten tulkinnassa ei virheellisesti ajatella PET-kuitupitoisuuksien olevan taaprosentteja tai -prosentinosa.

5.2.2 FTIR-mittaus

FTIR eli Fourier Transform Infrared spectroscopy on menetelmä, jonka avulla voidaan mitata näytteen absorptiospektri infrapunasäteilyn aallonpituuksilla. Menetelmä perustuu molekyylien välisten sidosten kykyyn sitoa infrapunasäteilyä tietyllä energialla, joka vastaa tiettyä aallonpituutta. Tutkimalla näytteen kykyä absorboida infrapunasäteilyä, saadaan määritettyä spektriviivoja, joiden avulla voidaan edelleen määrittää näytteen koostumus. FTIR-menetelmä soveltuu sekä kvalitatiiviseen että kvantitatiiviseen analyysiin ja se soveltuu hyvin orgaanisten yhdisteiden kuten polymeerien tunnistamiseen. [56.]

Tutkittavia massanäytteitä valmistettiin yhteensä 18 kappaletta. Massojen valmistus aloitettiin sekoittamalla sellua manuaalisesti sen alkuperäisessä astiassa. Tämän jälkeen sellua mitattiin 50 grammaa mitta-astiaan käyttäen apuna kahden desimaalin tarkkuudella painon ilmoittavaa vaakaa ja säilöttiin näyte ilmatiiviiseen purkkiin. Seuraavaksi mitta-astiat puhdistettiin veden ja ionivaihdetun veden avulla ja mitattiin astiaan uudestaan 50 grammaa sellumassaa. Tähän sekoitettiin ionivaihdettua vettä ja PET-muovikuitua siten, että kuiva-ainepitoisuus pysyi vakiona eli 4 % ja että PET-kuitua oli kuituaineksesta 1 %. Tämän jälkeen seosta sekoitettiin mekaanisella sekoittajalla 4 minuuttia noin nopeudella 900 1/min, minkä jälkeen valmis massa säilöttiin ilmatiiviiseen muovipurkkiin. Käytetyt astiat sekä sekoitin puhdistettiin jälleen veden ja ionivaihdetun veden avulla, jonka jälkeen massojen valmistusta jatkettiin vastaavalla tavalla. Tehdyt massat voidaan jakaa kolmeen eri luokkaan: sellupohjaiseen massaan, hiokepohjaiseen massaan sekä sellua ja hioketta yhtä paljon sisältävään massaan. Sellupohjaisten massojen kuiva-ainepitoisuus oli 4 %, hiokemassojen 3,5 % ja hioketta ja sellua sisältävien massojen 3,75 %. Näistä kaikista valmistettiin PET-kuitua sisältämättömät massat sekä massat, jotka sisälsivät PET-kuitua 1 %, 2 %, 4 %, 10 % ja 20 % kuiva-aineesta. Edellä mainittujen massojen lisäksi tutkittiin kuivaa PET-kuitua, jotta saatiin selville, millä aallonpituuksilla PET absorboi infrapunasäteilyä.

FTIR-mittauksessa massaa asetettiin pieni määrä mittakiteen päälle ja massa painettiin tiiviisti kiinni kiteeseen laitteessa olevan painimen avulla, minkä jälkeen suoritettiin mittaus, joka koostui 32 rinnakkaisesta mittauksesta, joiden perusteella saatiin massan infrapunasäteilyn absorptiota kuvaava kuvaaja. Seuraavaksi painin nostettiin ylös ja

massaa siirrettiin varovasti, jonka jälkeen painin laskettiin takaisin alas ja mittaus suoritettiin uudestaan. Edellä mainittua toimenpidettä toistettiin niin kauan, kunnes saatiin kaksi samanmuotoista kuvaajaa. Yleensä tämä vaati 2 tai 3 mittausta. Tämän jälkeen painin nostettiin ylös, hävitettiin tutkittu massa, putsattiin kide alkoholin avulla ja alkoholin haihduttua asetettiin seuraavaa näytemassaa kiteen päälle.

5.2.3 Mikroskopia

Mikroskopiaturkimuksissa tutkittiin samoja näytteitä kuin FTIR-tutkimuksissa. Tutkimusvälineiksi rajattiin optiset mikroskoopit, johtuen niiden suhteellisen edullisesta hinnasta. Mikroskooppeina käytettiin materiaaliopin laitoksen laboratorioista löytynyttä materiaalmikroskooppia Leica DM 2500 M sekä zoomstereomikroskooppia Leica MZ 7.5. Materiaalmikroskoopissa oli mahdollista käyttää 5x, 10x, 20x, 50x ja 100x taso-objektiveja sekä ottaa näytteestä kuvia 3.3 Mpix Leica DFC320 R2 värividigitaalikameralla. Kuvia käsiteltiin Leica Application Suite-ohjelmiston avulla.

Zoomstereomikroskoopilla oli valittavina 0,5x ja 2x objektiivit, joiden suurennusalueet olivat 3,2x-25x ja 12,6x-100x. Värividigitaalikamerana toimi 5 Mpix Leica DFC420 ja ohjelmistona Leica Application Suite Multifocus-lisätoiminnolla.

Molemmilla mikroskoopeilla oli tarkoitus ottaa yksi edustava kustakin näytteestä. Tavoitteesta kuitenkin luovuttiin, sillä massoista oli lähes mahdotonta saada hyviä ja teräviä kuvia.

5.3 Paperien laboratoriomittaukset

Paperien laboratoriomittauksissa keskityttiin mikroskopiaan, pintaresistanssiin sekä FTIR-analyysiin. Aiemmin työssä mainittua vedenabsorptiokykyä ei tutkittu mittauksissa. Alkuperäisen laboratoriosuunnitelman mukaan papereilla oli tarkoitus mitata myös vedenabsorptiokykyä Cobb-testillä sekä paperin kostuvuutta kosketuskulmamenetelmällä mutta näistä luovuttiin, johtuen paperien sisältämistä hydrofobiliimoista, joiden vaikutus papereilla on dominoiva, eikä testeillä täten saavutettaisi hyödyllisiä tuloksia.

5.3.1 FTIR-spektroskopia

Kuten massoilla myös paperinäytteillä näyte asetettiin mittakiteen päälle ja näyte painettiin tiiviisti kidettä vasten laitteessa olevan painimen avulla. Tämän jälkeen suoritettiin mittaus, jonka jälkeen painin nostettiin ylös, näytettä siirrettiin ja painin laskettiin alas, minkä jälkeen suoritettiin uusi mittaus. Siirto tapahtui siten, että uusi mittauspiste oli sekä kone- että poikkisuunnassa hieman eri paikassa kuin aiemmissa mittauksissa. Mittauksia suoritettiin kunnes saatiin kaksi samanlaista kuvaajaa. Kuten massoilla myös papereilla tähän vaadittiin yleensä kaksi tai kolme mittausta.

Seuraavaksi painin nostettiin ylös ja mittakide puhdistettiin alkoholin avulla. Kun kide oli kuivunut, käännettiin paperi ja suoritettiin mittaukset uusiksi. Kun kaksi vastaa-

vaa tulosta oli saatu, siirryttiin mittaamaan seuraavaa paperilajiketta heti kiteen puhdistuksen ja kuivumisen jälkeen.

5.3.2 Mikroskopia

Papereita tutkittiin käyttäen materiaalmikroskooppia Leica DM 2500 M, jota käytettiin myös tutkittaessa paperimassoja eli käytössä oli 5x, 10x, 20x, 50x ja 100x tasoobjektiiveja ja 3.3 Mpix Leica DFC320 R2 väridigitaalikamera. Kuvia käsiteltiin Leica Application Suite-ohjelmiston avulla. Kaikki paperinäytteet kuvattiin molemmin puolin ja kuvattavan alueen valinnassa käytettiin harkintaa pyrkien valitsemaan kohta, joka kuvasi paperin keskimääräistä rakennetta. Papereita ei tutkittu stereomikroskoopilla johtuen sen käytön hankaluudesta. Lisäksi paperit olivat tarpeeksi tasomaisia, jotta niistä saatiin hyviä kuvia materiaalmikroskoopilla, joten stereomikroskoopilla saavutettavaa kolmiulotteista tarkastelua ei tarvittu.

5.3.3 Pintaresistanssi

Pintaresistanssin mittaaminen suoritettiin kaksissa eri laboratorio-olosuhteissa. Ensimmäisellä kerralla mittaaminen suoritettiin 22 °C lämpötilassa ja 63 % ilmankosteudessa. Toisella kerralla lämpötila oli sama mutta ilmankosteus 25 %. Mittaaminen suoritettiin Metrigo 2000 mittarilla käyttäen 100 V jännitettä ja mittausalueena 100 kΩ - 1 TΩ. Mittauksen kesto-
na käytettiin standardin SFS-EN 1149-1 mukaisesti 15 sekuntia.

Ennen tutkimuksia tutkittavat paperit oli jätetty vuorokaudeksi laboratorioon, jotta niiden kosteuspitoisuus ja lämpötila vastaisivat mahdollisimman hyvin laboratorion olosuhteita. Lisäksi tutkimusten aikana käytettiin maadoitettua ranneketta staattisesta sähköstä johtuvien mittavirheiden välttämiseksi. Tutkittava paperi asetettiin eristetyn alustan ja mittalaitteen väliin. Mittalaite muodostui kahdesta samankeskeisestä renkaasta, joiden välistä resistanssia mittari mittasi mittalaitetta vasten olevalta puolelta paperia. Mittaaminen suoritettiin viisi kertaa ja merkittiin tulokset ylös. Mittaukset suoritettiin paperin molemmin puolin.

6. TULOSTEN KÄSITTELY

Laboratoriomittausten analysointi on käsitelty tässä luvussa. Myös tässä luvussa tulosten käsittely on jaettu erikseen papereihin ja massoihin liittyviin osioihin. Tulosten käsittely aloitetaan massojen tulosten analysoinnilla ja päätetään paperien tulosten analysointiin.

6.1 Paperisulppujen tulosten analysointi

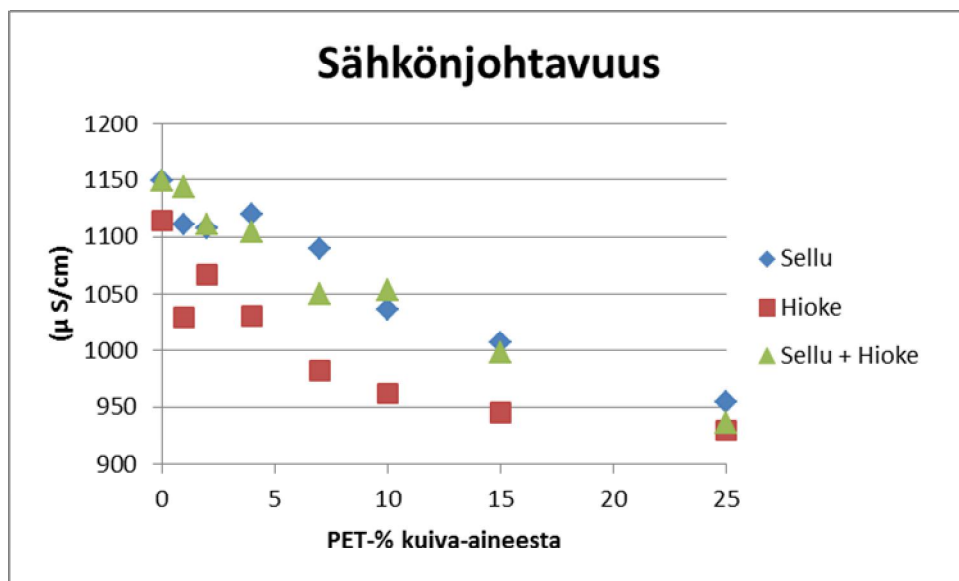
Osio aloitetaan massojen ensimmäisen ja toisen vaiheen sähkönjohtokykymittausten analysoinnilla, jonka jälkeen käsitellään FTIR menetelmän sekä mikroskopiattutkimusten tulokset. FTIR menetelmällä ja mikroskopiattutkimuksilla saavutetut tulokset eivät olleet tarpeeksi lupaavia, jotta niistä olisi tehty toisen vaiheen tutkimuksia.

6.1.1 Sähkönjohtokyvyn ensimmäisen vaiheen mittaukset

Sähkönjohtokyvyn ensimmäisen vaiheen mittaustulokset on ilmoitettu taulukossa 6.1. Tuloksista havaitaan, että PET-pitoisuuden kasvu laskee massan kykyä johtaa sähköä. Tulokset on ilmoitettu muodossa $\mu\text{S}/\text{cm}$. Tulokset eivät olleet jokaisella mittauksella odotetun kaltaisia vaan osassa mittauksia PET-pitoisuuden kasvu nosti massan johtavuutta. Sähkönjohtokyvyt PET-pitoisuuden funktiona on esitetty graafisessa muodossa kuvassa 6.1. Mittauspisteille ei löydetty hyvää sovitetta Microsoft Excelin valikoimista. Mittauspisteistä huomataan, että ne sijoittuvat eri tasoille kuiva-ainepitoisuuden mukaan siten, että suurimman kuiva-ainepitoisuuden omaava massa on ylimpänä ja alimman kuiva-ainepitoisuuden massa alimpana.

Taulukko 6.1. Sähkönjohtokyky testatuilla näytteillä.

PET/kuiva-aine	Sähkönjohtokyky eri massoilla ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
	Sellu	Hioke	Sellu+hioke
0 %	1149	1114	1149
1 %	1111	1030	1144
2 %	1108	1067	1111
4 %	1120	1031	1104
7 %	1090	983	1050
10 %	1037	962	1053
15 %	1007	953	998
25 %	954	929	936



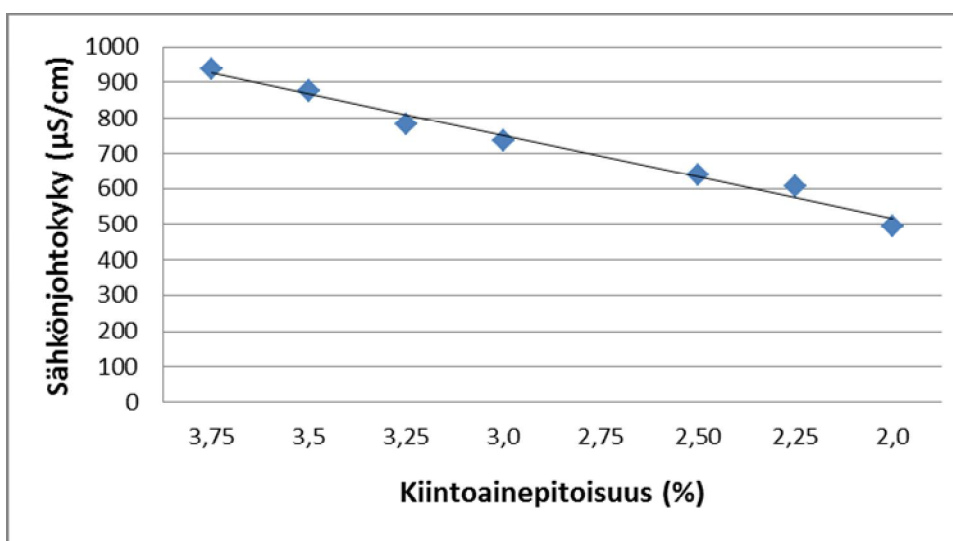
Kuva 6.1. Eri massojen sähkönjohtokyvyt PET-kuitupitoisuuden funktiona.

Tulosten ristiriitaisuuksien takana lienevät olleen yksittäisten mittaustulosten käyttö, epätäydellinen sekoitus ja pienet näytekoot. Myös seosten lämpötilojen pienimuotoisilla muutoksilla saattoi olla vaikutusta. Seosten sekoittamisen epätäydellisyys paljastui jo mittausvaiheessa, sillä muutamassa tapauksessa tarkastusmittaus antoi ensimmäisestä mittauksesta poikkeavan tuloksen. Näissä tapauksissa suoritettiin kolmas mittaus, jolloin saatiin selville, kumpi mittauksista oli oikea. Tulosten erilaisuus kuitenkin paljasti, ettei johtokyky ollut yhtä suuri joka puolella massaa eli massa ei ollut täysin homogeenista. Toisaalta myös alkuperäiset sellu- ja hiokemassat olivat silminnähten epähomogeenisia, joten mittauksen perusteella ei voinut varmaksi sanoa, kuinka suurta osaa sellu- ja hiokemassojen epähomogeenisuus tai PET-kuitujen epätasainen jakaantuminen näytteli mittauksissa.

Pienet näytekoot saattoivat olla ristiriitaisuuksien taustalla, sillä tämä teki kuitujen ja laimennusveden tarkasta lisäyksestä haastavaa, jolloin kuiva-ainepitoisuus saattoi vaihdella. Vaikka lisäyksessä käytettiin apuna vaakaa, oli tarkka veden ja kuitujen lisäys käytännössä mahdotonta, sillä esimerkiksi pipetteihin jäävän veden määrää oli mahdotonta säädellä tarkasti. Kuiva-ainepitoisuuden vaikutusta tutkittiin lyhyesti ja tulokset on käyty läpi taulukossa 6.2. ja kuvassa 6.2. Lisäksi lämpötilan pienet vaihtelut saattoivat aiheuttaa tulosten vaihtelua. Käytetyt massat säilytettiin testipäivään asti kylmiössä, eivätkä näytteet ehtineet saavuttaa laboratorion lämpötilaa ennen testien aloittamista. Kullakin näytteellä lämpötila nousi testien aikana 2-3 °C. PET-kuidut ja ionivaihdettu vesi olivat koko tutkimusten ajan laboratoriolämpötilassa.

Taulukko 6.2. Kuiva-ainepitoisuuden vaikutus sähkönjohtokykyyn. Tutkittavana oli massaa, joka koostui sellusta ja hiokkeesta sekä 25 % PET-pitoisuudesta.

Kiintoainepitoisuus (%)	Sähkönjohtokyky ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
3,75	936
3,5	877
3,25	781
3,0	736
2,75	Mittausvirhe
2,50	639
2,25	607
2,0	493



Kuva 6.2. Kuiva-ainepitoisuuden vaikutus sähkönjohtokykyyn. Tutkittavana käytettiin massaa, joka koostui sellusta ja hiokkeesta sekä 25 % PET-kuitupitoisuudesta.

6.1.2 Sähkönjohtokyvyn toisen vaiheen mittaukset

Koska ensimmäisen vaiheen mittauksen vaikuttivat lupaavilta, suoritettiin tarkemmat ja kattavammat sähkönjohtokykymittaukset. Mittaukset tehtiin sekoitussäiliömassalle sekä perälaatikkomassalle ja mittauksissa keskityttiin 0-5 % PET-pitoisuuksiin.

Testit aloitettiin näytteen valmistuksella, mitä varten noudettiin tehtaalta perälaatikko- ja sekoitussäiliömassaa sekä kiertovettä kiertovesisäiliöstä laimennusvedeksi. Näiden jokaisen sakeus mitattiin kolmeen kertaan, joista laskettiin keskiarvot. Mittaukset suoritettiin käyttäen neljän desimaalin tarkkuudella mittaavaa vaakaa. Tulokset on ilmoitettu taulukossa 6.3.

Taulukon 6.3. tietoja hyväksikäyttäen laimennettiin sekoitussäiliömassa sakeuteen 3 % ja perälaatikkomassa sakeuteen 0,8 %. Laimennuksessa käytettiin kiertovesisäiliöstä saatua vettä. Kun näytteet oli laimennettu, sekoitettiin niitä mekaanisella sekoittajalla noin 4 minuutin ajan nopeudella 800 1/min, jonka jälkeen niiden sähkönjohtavuudet

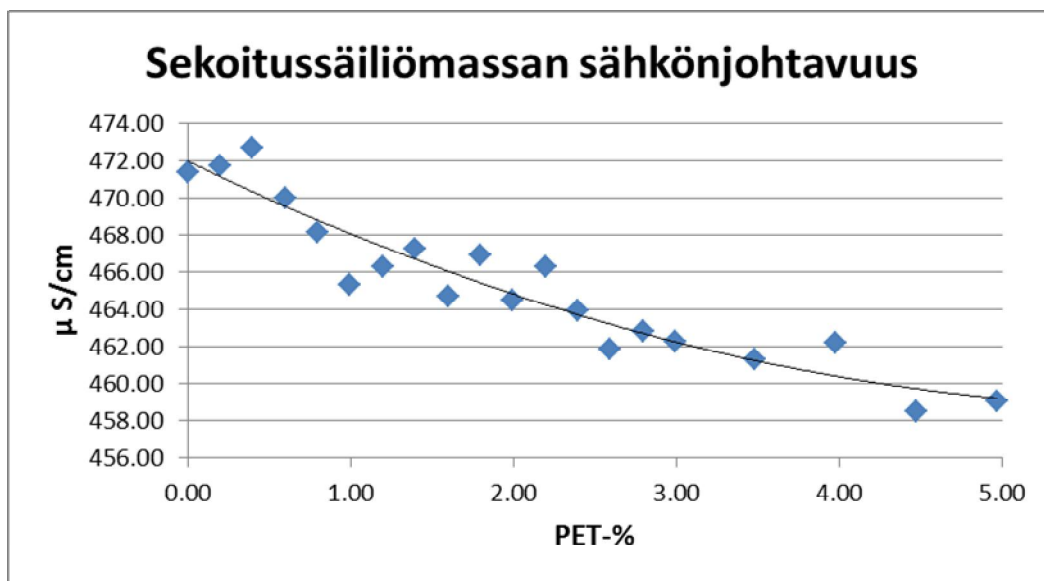
mitattiin 15 kertaan, joiden avulla laskettiin taulukossa 6.4. ilmoitetut keskiarvot sekä keskihajonnat. Tämän jälkeen näytteisiin lisättiin haluttu määrä PET-kuitua sekä laimennusvettä ja sekoitettiin mekaanisella sekoittajalla samoin kuin edellisessä vaiheessa, jonka jälkeen mitattiin näytteen sähkönjohtavuus. Tulokset on ilmoitettu taulukossa 6.4. Tulosten perusteella on myös piirretty kuvat 6.3 ja 6.4. Tarkemmat tulokset on taulukoi-
tu liitteessä 5.

Taulukko 6.3. Näytteiden sakeudet

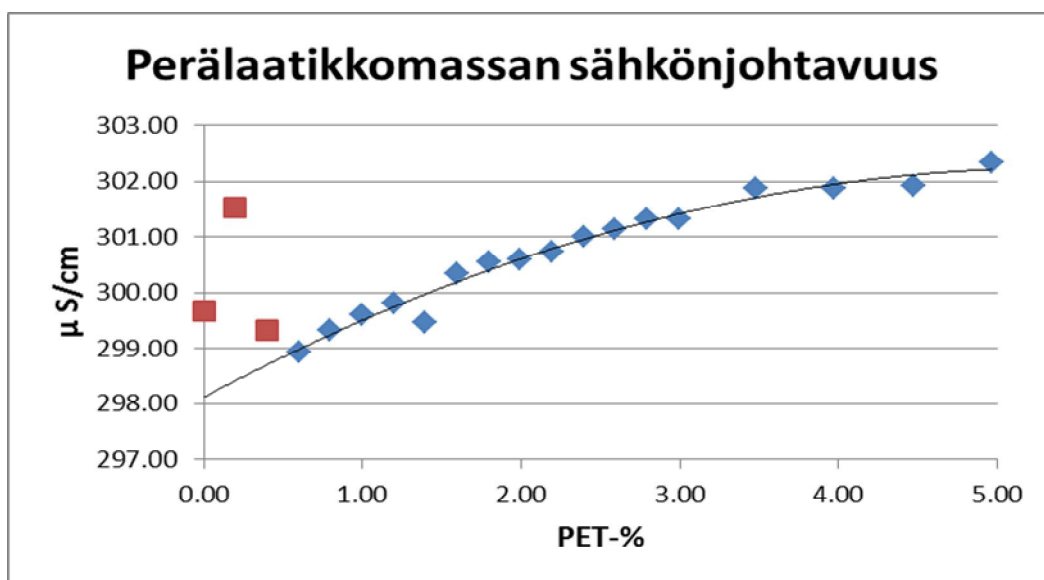
	Sekoitussäiliö	Perälaatikko	Kiertovesisäiliö
Mittaus 1	3.3843%	1.0812%	0.2246%
Mittaus 2	3.3658%	1.0795%	0.2332%
Mittaus 3	3.3491%	1.0411%	0.2042%
Keskiarvo	3.3664%	1.0673%	0.2207%

Taulukko 6.4. Sekoitussäiliö- ja perälaatikkomassan sähkönjohtavuus PET-pitoisuuden funktiona. Taulukossa ilmoitettu mittausten keskiarvot sekä keskihajonnat.

PET-%	Sekoitussäiliömässä		Perälaatikkomassa	
	keskiarvo	keskihajonta	keskiarvo	keskihajonta
0.00	471.40	3.7202	299.67	1.4960
0.20	471.73	2.8860	301.53	1.5055
0.40	472.73	3.0434	299.33	0.6172
0.60	470.00	2.3094	298.93	0.2582
0.80	468.13	3.3440	299.33	1.1127
1.00	465.33	4.6999	299.60	0.5071
1.20	466.27	5.9941	299.80	0.6761
1.40	467.27	3.8029	299.47	0.6399
1.60	464.67	5.5936	300.33	0.6172
1.79	466.93	3.2958	300.53	0.5164
1.99	464.47	5.3773	300.60	0.6325
2.19	466.27	3.7142	300.73	0.5936
2.39	463.93	5.0658	301.00	0.3780
2.59	461.87	6.4588	301.13	0.5164
2.79	462.80	10.1272	301.33	0.6172
2.99	462.27	10.6800	301.33	0.6172
3.48	461.33	9.8093	301.87	0.3519
3.97	462.20	3.9699	301.87	0.3519
4.47	458.47	8.3336	301.93	0.2582
4.96	459.07	6.6379	302.33	0.6172



Kuva 6.3. Sekoitussäiliömassan sähkönjohtavuus PET-kuituosuuden funktiona.



Kuva 6.4. Perälaatikkomassan sähkönjohtavuus PET-pitoisuuden funktiona.

Tulosten perusteella voidaan heti todeta, että käytetyllä laimennusvedellä oli suuri vaikutus saatuihin tuloksiin. Lisäksi voidaan todeta tutkittujen massojen eroavan hyvin paljon ensimmäisen vaiheen massoista.

Sekoitussäiliömassan tutkimuksissa havaitaan eri mittauspisteiden välillä melko suurta vaihtelua ja epätasaisuutta. PET-pitoisuuden kasvun havaitaan kuitenkin vähentävän sähkönjohtokykyä. Sovitteena on käytetty toisen asteen polynomisovitetta, joka sovituu kuvaajaan hyvin. Mittausalueella soviteen arvo vähenee noin 13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ eli alle 3 % alkuperäisestä arvosta. Tämä on melko vähän varsinkin, kun kahden mittauspisteen keskihajonnat olivat yli 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Syynä tulosten keskihajontojen suuruuteen sekä eri mittauspisteiden epätasaisuuteen oli tutkitun massan epähomogeenisuus. Massan epähomogeenisuudella oli kaksi merkittävää haittavaikutusta. Epähomogeenisuus aiheuttaa tulosten epätasaisuutta, minkä li-

säksi näytteen puuromaisuus aiheutti ongelmia mittalaitteen kanssa. Mittalaite oli muodoltaan ontto putki, jonka sisällä oli mitta-anturi. Paakkumainen näyte ei päässyt helposti levittymään tasaisesti mittaputken sisälle, mikä aiheutti hajontaa tuloksissa. Mittaukset aloitettiin 20 °C lämpötilassa mutta johtuen laboratorion olosuhteiden muuttumisesta mittauspäivänä, näytteen lämpötila vakiintui 20,9 °C asteeseen mittausten edetessä. Ensimmäisten mittauspisteiden tulokset saattavat siis olla hieman pienempiä, kuin mitä ne olisivat olleet 20,9 C asteessa mutta tätä eroa ei havaitse kuvaajasta.

Perälaatikkomassan mittauksissa kolme ensimmäistä mittauspistettä on merkitty punaisella, eikä niitä ole sisällytetty trendisovitteeseen, joka oli toisen asteen polynomisovite. Kuten sekoitussäiliömassan tapauksessa myös perälaatikkomassan tapauksessa lämpötila muuttui hieman mittausten edetessä. Mittausten alussa lämpötila oli 20 C astetta mutta laboratorio-olosuhteista johtuen näytteen lämpötila laski melko nopeasti 18,9 C asteeseen. Tulosten perusteella voidaan päätellä kolmen ensimmäisen mittauspisteen tulosten olleen liian suuria johtuen juuri näytteen liian korkeasta lämpötilasta. Tästä syystä pisteet on jätetty sovitteen ulkopuolelle ja sovitteen arvot kuvaajan alkuosassa on arvioitu tietokoneavusteisesti.

Perälaatikkomassan kuvaajasta havaitaan, että tulokset ovat hyvin linjassa sekä rinnakkaisten mittausten että eri mittauspisteiden tulosten kanssa. Toisaalta vaikka tulosten välinen hajonta on hyvin pientä, on myös sähkönjohtavuuden lisääntyminen tutkitulla alueella hyvin vähäistä. Muutos on vain noin 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ eli noin 1,3 % alkuperäisestä tuloksesta. Huomionarvoista on myös sähkönjohtavuuden muutoksen suunta, joka on nousujohteinen toisin kuin sekoitussäiliömassan tapauksessa tai ensimmäisen vaiheen tutkimuksissa.

Tulosten selittämiseksi tutkittiin kiertovesisäiliön laimennusveden sekä ensimmäisessä vaiheessa käytetyn ionivaihdetun veden eroja. Havaittiin, että käytetyllä laimennusvedellä on vaikutusta, sillä laimennusvesien sähkönjohtavuudet erosivat toisistaan selvästi. Tämä saattoi osaltaan selittää ensimmäisessä vaiheessa saatuja tuloksia. Kymmenen mittauksen keskiarvona saadut sähkönjohtavuudet on ilmoitettu taulukossa 6.5.

Taulukko 6.5. Laimennusvesien sähkönjohtavuudet

Ionivaihdettu vesi	1,29 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Kiertovesi	304,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tulosten perusteella voidaan todeta, että tutkittujen näytteiden mittaustulokset kehittyivät kohti laimennusvesinä käytettyjen vesien arvoja. Tästä syystä on hyvin vaikea arvioida PET:n vaikutusta mittaustuloksiin.

6.1.3 FTIR menetelmällä saadut tulokset massasulpuilla

FTIR menetelmällä tutkittujen massojen kuvaajat on esitetty liitteessä 1. Massojen kuvaajat on koottu kolmeen kuvaajaan siten, että yhteen kuvaajaan on koottu sellupohjaisten näytteiden tulokset, toiseen hiokepohjaisten näytteiden tulokset ja kolmanteen sellua

ja hioketta sisältävien näytteiden tulokset. Lisäksi liitteessä 1 on nähtävissä tarkemmat kuvat kuvaajien mielenkiintoisimmista osista. Tulosten tarkastelun helpottamiseksi liitteessä 1 on lisäksi esitetty PET-kuitujen sekä veden kuvaaja. Vedellä tarkoitetaan tässä tapauksessa hiokenäytettä, jota tutkittiin käyttämättä laitteiston paininta, jolloin kuidut eivät vaikuttaneet tuloksiin.

Eri massoilla saadut tulokset ovat keskenään melko samanlaisia ja vedellä havaitaan olevan testeissä dominoiva vaikutus. Veden kuvaajasta havaitaan hyvin suuri ja leveä absorptioalue aaltoluvun 3250 cm^{-1} ympärillä. Lisäksi noin aaltoluvun 1637 cm^{-1} kohdalla on terävä absorptioalue. Noin aaltoluvun 1000 cm^{-1} alapuolella absorptio määrä kasvaa aina mitta-alueen loppuun asti eli aaltolukuun 400 cm^{-1} . PET-kuiduille tehdyn mittauksen perusteella mielenkiintoisia aaltolukuja ovat erityisesti 1712 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} ja 722 cm^{-1} . Lisäksi selkeät piikit havaitaan kohdissa 1408 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} ja 872 cm^{-1} .

PET:n absorptiohuipuista aaltoluvut 1712 cm^{-1} ja 722 cm^{-1} piiloutuvat melko tehokkaasti veden absorptioalueisiin ja näytteestä riippuen kuvaajassa näkyy näissä kohdissa vain pieni piikki tai pykälä. Puukuidut muodostavat puolestaan suuren absorptiopiikin noin kohtaan 1020 cm^{-1} , mikä tekee kohdassa 1093 cm^{-1} olevan absorptiopiikin hyväksikäyttämisen hankalaksi. Sen sijaan absorptiohuippu on havaittavissa kohdassa 1240 cm^{-1} .

Hiokkeen kuvaajia tutkiessa, havaitaan, että aaltoluvun 1240 cm^{-1} absorptio kasvaa PET-pitoisuuden funktiona. Kuvaajien absorptiopiikit eivät kuitenkaan kasva täysin loogisessa järjestyksessä. Selkeästi syvimmän piikin muodostaa 20 % PET-kuitua sisältävä näyte mutta 4 % ja 10 % PET-kuitua sisältävät näytteet muodostavat yhtä syvät piikit. Seuraavaksi syvimvät piikit muodostavat 2 % ja 0 % PET-kuitua sisältävät näytteet. Matalimman piikin muodosti 1 % PET-kuitua sisältävä näyte.

Sellun kuvaajia tutkiessa huomataan selluilla oleva absorptiopiikki kohdassa 1260 cm^{-1} , joka vaikeuttaa absorptiopiikin havaitsemista kohdassa 1240 cm^{-1} . Kohdan 1240 cm^{-1} kuvaajat ovat PET-pitoisuuden suhteen syvyysjärjestyksessä 20 %, 4 %, 1 %, 0 %, 10 % ja 2 %. Sellun ja hiokkeen yhteismassoilla kohdan 1240 cm^{-1} kuvaajat ovat PET-pitoisuuden suhteen syvyysjärjestyksessä 20 %, 2 %, 4 %, 1 %, 0 % ja 10 %.

Ongelmat näytteiden kuvaajien kanssa johtuvat epätäydellisestä sekoittumisesta, minkä takia PET-kuidut sekä sellun ja hiokkeen yhteismassojen tapauksessa myös sellu- ja hiokekuidut eivät ole sekoittuneet niin hyvin, että ne olisivat muodostaneet täysin homogeenisen massan. Lisäksi ongelmia aiheuttaa suuri vesipitoisuus, joka teki kahden PET:n tärkeän absorptiohuipun hyödyntämisestä mahdotonta. Tutkittujen massojen kuiva-ainepitoisuudet olivat massoiksi melko korkeita eli massasta riippuen jossain 3,5 % ja 4,0 % välissä. Alemman kuiva-ainepitoisuuden näytteillä veden vaikutus olisi ollut entistä suurempi.

Laitteiston käytössä kohdattiin muutamia merkittäviä ongelmia. Kuten aiemmin mainittiin, ei käytetyllä laitteistolla saavutettu tuloksia, ellei tutkittavaa näytettä puristettu tiukasti mittakidettä vasten. Tämä herättää epäilyksiä siitä, kuinka hyvin menetelmää voi käyttää hyväksi online-mittauksissa. Lisäksi veden dominoiva vaikutus on kuvaajis-

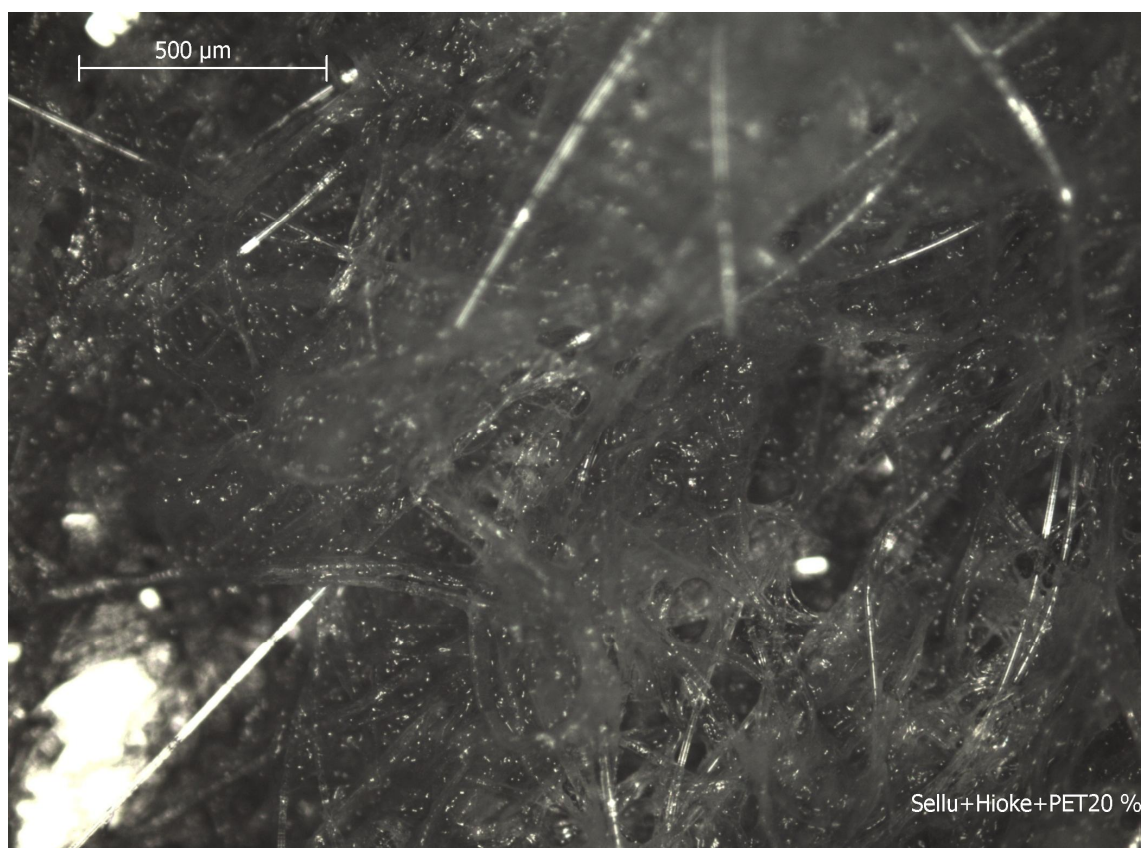
sa niin suuri, että jopa tutkituilla kuiva-ainepitoisuuksilla varsinkin pienten PET-pitoisuuksien tunnistaminen on hyvin haastavaa. Käytännössä kuiva-ainepitoisuudet ovat tutkittuja kuiva-ainepitoisuuksia matalampia, mikä tekee tunnistamisesta entistä vaikeampaa. Lisäksi käytännön tilanteissa mukaan tulisivat myös muut massaan lisättävät aineet. Näistä syistä FTIR menetelmää ei voi pitää tutkimuksen tavoitteiden mukaisena.

6.1.4 Massoilla suoritettut mikroskopiattutkimukset

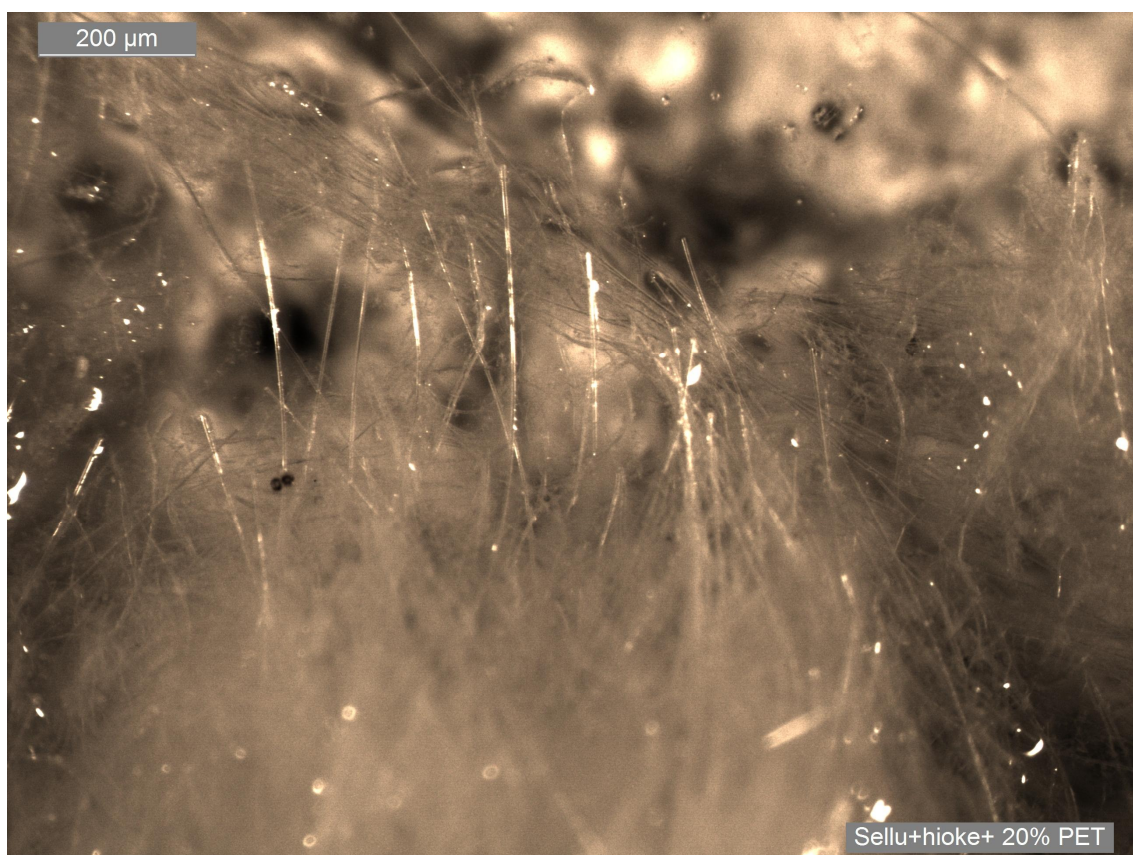
Tutkimukset aloitettiin siirtämällä pieni määrä tutkittavaa massaa lasilevyn päälle, jonka jälkeen päälle asetettiin toinen lasilevy ja reunoilta yli valuvat vedet kuivattiin varovasti pois. Lasilevyjen välissä oleva näyte asetettiin materiaalimikroskooppiin ja näytettä tutkittiin erilaisilla suurennoksilla. Kahden lasilevyn välissä olevaa näytettä oli kuitenkin vaikea tutkia, joten päällimmäisen lasilevyn käytöstä päätettiin luopua.

Kun päällimmäisen lasilevyn käytöstä luovuttiin, mahdollistui näytteiden tutkiminen. Ongelmia aiheutti kuitenkin kuvien syvyysterävyys, mistä syystä näytteitä tyydyttiin tutkimaan 5x suurennoksella. Tälläkin suurennoksella syvyysterävyys oli riittämätön, minkä takia näytettä jouduttiin käsittelemään. Käsitteily tapahtui hienontamalla tutkittava näyte kertakäyttölusikkaa ja pinsettejä apuna käyttäen mahdollisimman hienojakoiseksi. Käsitteily paransi näytteestä saatavia kuvia mutta kuvien syvyysterävyys ei edelleenkään ollut riittävä. Myös stereomikroskoopilla, jolla käytettiin 10X suurennosta, kohdattiin samantyyppisiä ongelmia. Kuvat 6.5. ja 6.6. esittävät materiaalimikroskoopilla ja stereomikroskoopilla saatuja suurennoksia massasta, joka sisälsi sellua, hioketta sekä 20 % PET-kuitua. Vaikka kuvat ovat huonoja, voidaan positiivisena seikkana pitää sitä, että kuvista voi erottaa PET-kuituja, joilla on kuvissa suora tankomainen rakenne.

Vaikka optisilla mikroskoopeilla ei saavutettu hyviä tuloksia, on markkinoilla olemassa erilaisia optisuuteen perustuvia kuva-analyysilaitteistoja kuten STFI Fibermaster, Kajaani FS300 ja Pulpeye. Nämä laitteet ovat keskenään hyvin samankaltaisia ja ne pystyvät mittaamaan massan koostumuksen, kuitupituuksia ja -jakaumia, freenessin ja tikkupitoisuuden. Paperiteollisuudessa on kokeiltu käyttää Kajaani FS 300 laitteistoa mutta sen avulla ei kyetty tunnistamaan PET-kuituja ja tästä syystä näihin laitteisiin ei keskitytä tarkasti. STFI Fibermaster eroaa edellä mainituista siinä, että voidaan mitata kuitujen ”taipuisuutta” [57]. Koska GoodFellow:n selluloosamuuntokuitujen kimmomoduuli on 300–700 cN/tex ja PET-kuitujen 700–800 cN/tex, on hyvin todennäköistä, että myös PET-kuitujen ja puukuitujen kimmomoduulien välillä on eroa.



Kuva 6.5. Materiaalimikroskoopilla otettu kuva sellu+hiokke+20 % PET-näytteestä.



Kuva 6.6. Stereomikroskoopilla otettu kuva sellu+hiokke+20 % PET-näytteestä.

6.2 Paperien tulosten analysointi

Osio aloitetaan pintaresistanssimittausten analysoinnilla, jonka jälkeen käsitellään FTIR menetelmän sekä mikroskopiaturkimusten tulokset. FTIR menetelmän osuudessa käydään selkeyden vuoksi läpi osittain samoja asioita kuin paperisulppujen kohdalla.

6.2.1 Pintaresistanssi

Pintaresistanssimittaukset suoritettiin kahdella eri mittauskerralla siten, että ensimmäisellä kerralla suoritettiin mittaukset korkeassa 63 % ilmankosteudessa. Toisella kerralla käytettiin ilmankosteutena 25 %. Molempina kertoina laboratorion lämpötila oli 22 °C astetta. Tutkitut näytteet jätettiin ennen mittauksia laboratorioon yön yli, jotta näytteiden kosteuspitoisuus ja lämpötila saavuttivat laboratorioissa vallitsevat olosuhteet. Mittaustulosten keskiarvot on ilmoitettu taulukoissa 6.6 ja 6.7 yhdessä keskihajontojen kanssa. Tarkemmat mittaustulokset on esitetty liitteessä 4. Tulosten perusteella voidaan havaita ilmankosteuden ja täten paperinkosteuden suuri vaikutus mittaustuloksiin. Toisaalta tuloksista havaitaan myös se, että korkeassa kosteudessa mitatuilla tuloksilla on pienempi keskihajonta kuin matalassa kosteudessa suoritetuilla mittauksilla.

Suuressa kosteuspitoisuudessa paperin mitattavalla puolella ei vaikuta olevan suurta merkitystä, vaikka osa papereista oli päällystettyjä toiselta puolelta. PET-kuiduillakaan ei vaikuta olevan suurta vaikutusta mittaustuloksiin. Matalassa kosteudessa mitattujen tulosten keskihajonnat olivat erittäin suuria, eikä tuloksia voi täten pitää erityisen luotettavina. Johtuen mittaustulosten suuresta hajonnasta mittaukset keskeytettiin, jonka jälkeen mittalaitteiston kytkennät tarkistettiin ja laitteistolla suoritettiin tarkistusmittaukset jo mitatuille paperilajikkeille. Saadut tulokset olivat kuitenkin samaa suuruusluokkaa ja yhtä hajautuneita, joten alkuperäiset mittaukset jätettiin virallisiksi mittauksiksi. Matalassa kosteudessa saadut pintaresistanssit olivat niin suuria, että muutamassa mittauksessa tulokset ylittivät laitteiston mitta-asteikon. Näissä tapauksissa mittaustuloksena on käytetty mittarin maksiminäyttämää 1 TΩ. Tästä syystä oikeat keskiarvot ja keskihajonnat olisivat kahdessa mittauksessa taulukon lukuja suurempia.

Taulukon 6.7. perusteellakaan ei voida nähdä PET-kuitujen vaikutusta mittaustuloksiin. Päällysteen vaikutukseen ei yksiselitteisesti selviä tuloksista. Päällystämättömillä lajikkeilla eri puolilta paperia saatavat tulokset ovat hyvin lähellä toisiaan. Sen sijaan päällystetyillä lajikkeilla tulokset ovat vaihtelevia. Molemmilta puolilta päällystetty NGX antaa hieman erilaiset tulokset eri puolilta paperia samoin kuin NG2 150 (sellu+PET). Sen sijaan NG2 150 (hioke+PET) antaa hyvin erilaiset tulokset eri puolilta paperia. Lisäksi tuloksista ilmenee mekaanisen massan tuloksia kasvattava vaikutus. M 100 Simplex, NG 120 ja NG2 150 (hioke+PET) on valmistettu käyttäen pääasiassa mekaanista massaa. Eniten sellua käytetään lajikkeiden D2 130 Duplex, NGX 90 (sellu+PET) ja NG2 150 (sellu+PET). Eri paperilajikkeiden koostumukset on listattu luvussa 5.

Tulosten perusteella ei voida sanoa mitään varmaa paperien PET-pitoisuudesta, sillä PET:n vaikutukset peittyvät muiden muuttujien alle. Lisäksi paperin kosteuspitoisuuden

vähetessä tulosten keskihajonnat kasvoivat niin suuriksi, että mittaustulokset menettivät käyttökelpoisuutensa.

Taulukko 6.6. Mittaustulokset 22 °C lämpötilassa ja 25 % ilmankosteudessa. Tähdellä merkityissä mittauksissa on mittaustulos ainakin yhdessä mittauksessa ylittänyt mittalaitteen asteikon. Puolella A tarkoitetaan mahdollista päällystämätöntä puolta paperista ja puolella B mahdollista päällystettyä puolta paperista.

	22°C, 25 RH%			
	Puoli A		Puoli B	
	Keskiarvo	Keskihajonta	Keskiarvo	Keskihajonta
M 100 Simplex	442,1 GΩ	264,8 GΩ	305,0 GΩ	287,7 GΩ
D2 130 Duplex	263,8 GΩ	176,4 GΩ	241,0 GΩ	98,79 GΩ
NG120	646,6 GΩ*	345,8 GΩ*	526,0 GΩ	242,8 GΩ
NGX 90 (sellu+PET)	366,8 GΩ	231,4 GΩ	307,4 GΩ	75,39 GΩ
NG2 150 (sellu+PET)	421,0 GΩ	266,5 GΩ	277,0 GΩ	149,5 GΩ
NG2 150 (hioke+PET)	779,4 GΩ*	205,0 GΩ*	398,8 GΩ	246,1 GΩ

Taulukko 6.7. Mittaustulokset 22 °C lämpötilassa ja 63 % ilmankosteudessa. Puolella A tarkoitetaan mahdollista päällystämätöntä puolta paperista ja puolella B mahdollista päällystettyä puolta paperista

	22 °C, 63 RH%			
	Puoli A		Puoli B	
	Keskiarvo	Keskihajonta	Keskiarvo	Keskihajonta
M 100 Simplex	935,6 MΩ	65,71 MΩ	938,8 MΩ	14,06 MΩ
D2 130 Duplex	640,6 MΩ	41,45 MΩ	657,4 MΩ	48,72 MΩ
NG120	896,2 MΩ	46,15 MΩ	887 MΩ	49,14 MΩ
NGX 90 (sellu+PET)	853,6 MΩ	41,40 MΩ	906 MΩ	45,14 MΩ
NG2 150 (sellu+PET)	620 MΩ	26,10 MΩ	558,2 MΩ	47,48 MΩ
NG2 150 (hioke+PET)	950 MΩ	30,74 MΩ	601,8 MΩ	65,41 MΩ

6.2.2 FTIR menetelmällä saadut tulokset papereilla

FTIR menetelmällä saatuja tuloksia on esitetty liitteessä 2. Papereita koskien liitteessä 2 on kaksi FTIR menetelmän kuvaajaa. Toinen kuvaajista kuvaa paperien toista puolta ja toinen toista. Ensimmäisessä kuvaajassa on siis viisi päällystämättömän paperin kuvaajaa sekä molemmiin puolin päällystetyn paperilajikkeen NGX 90 (sellu+PET) kuvaaja. Toisessa kuvaajassa on puolestaan päällystämättömien lajikkeiden M 100 Simplex ja NG 120 kuvaajat sekä neljän päällystetyn paperilajikkeen kuvaajat.

Kuvaajien tulkinnassa tulee huomata, että keskivaiheen absorptiopiikit ovat merkityksettömiä, sillä ne löytyvät kaikista kuvaajista ja johtuvat käytetystä mittakiteestä. Myös käyrän alun ja lopun mahdolliset piikit jätetään vähemmälle huomiolle. Pelkille PET-kuiduille tehdyn mittauksen perusteella mielenkiintoisia aaltolukuja ovat erityisesti

1712 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} ja 722 cm^{-1} . Lisäksi selkeät piikit havaitaan kohdissa 1408 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} ja 872 cm^{-1} .

Kuvaajia katsoessa havaitaan heti muovikuitua sisältämättömien M 100 Simplexin ja D2 130 Duplexin päällystämättömän puolen käyrien samankaltaisuus. Voidaan sanoa kuvaajien olevan lähes symmetrisiä. Näillä kuten kaikilla muillakin tutkituilla näytteillä havaitaan syvä piikki noin kohdassa 1020 cm^{-1} , joka tekee PET:n aaltolukujen 1093 cm^{-1} ja 1016 cm^{-1} hyväksikäytön hyvin haasteelliseksi. Muiden tarkasteltavien aaltolukujen kohdalla ei näy suuria piikkejä.

Tutkittaessa näytteiden NG2 150 (sellu+PET) ja NG2 150 (hioke+PET) päällystämättömältä puolta sekä päällystämättömältä näytettä NG 120, havaitaan melko selkeät piikit kohtien 1712 cm^{-1} ja 1240 cm^{-1} . Samat piikit löytyvät myös päällystetyn paperin NGX 90 kuvaajasta. Kaikilla PET-kuitua sisältävillä paperilajikkeilla löytyy selkeät piikit myös kohdassa 700 cm^{-1} . Muut piikit erottuvat eri näytteistä vaihtelevasti. Päällystämättömällä muovikuitua sisältävillä lajikkeilla piikit kohdissa 1408 cm^{-1} ja 872 cm^{-1} erottuvat erityisen hyvin lajikkeilla NG 120 ja NG2 150 (hioke+PET) mutta kohtalaisen hyvin myös lajikkeilla NG2 150 (sellu+PET).

Toinen mahdollinen vaihtoehto olisi miettiä PET-kuitupitoisuutta epäsuorasti tutkimalla puukuitujen aiheuttamien piikkien muutoksia. Paras tutkittava piikki tähän on kohdassa 1020 cm^{-1} , jonka havaitaan olevan PET-kuitupitoisilla paperilajikkeilla selkeästi matalampi. Tämäkään ei tosin kerro tarkasti PET-pitoisuutta paperissa tai paperirainassa vaan ainoastaan kuvaa sellun ja mekaanisen massan osuutta paperissa. Esimerkiksi täyteaineiden määrän kasvu vähentää näiden kuitujen suhteellista määrää paperissa ja mataltaa täten kuvaajissa havaittavaa huippua. Mekaanisen massan ja sellun osuuttakaan piikki ei täysin onnistu selittämään, sillä hiokkeen kuvaajassa havaitaan syvempi piikki kuin sellun kuvaajassa.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että tutkittaessa päällystämättömiä papereita aaltoluvun 1720 cm^{-1} avulla voidaan tunnistaa PET-kuituja sisältävät paperilajikkeet. Lisäksi PET-pitoisuus havaitaan kertaalleen päällystetystä lajikkeesta NGX 90 (sellu+PET). Toisaalta tulokset herättävät epäilyjä siitä, kuinka pieniä PET-pitoisuuksia menetelmällä voidaan havaita.

6.2.3 Papereilla suoritettavat mikroskopiitutkimukset

Paperien mikroskooppitutkimusten kanssa kohdattiin vastaavia ongelmia syvyyserävytyden kanssa kuin massoja tutkittaessa. Ongelmat eivät kuitenkaan olleet yhtä merkittäviä ja materiaalmikroskoopilla saatiin melko hyviä kuvia 5x suurennoksella. Kustakin tutkittavasta paperista otettiin yksi edustava kuva molemmilta puolilta paperia, jotka on esitetty liitteessä 3. Kuvista havaitaan selvästi lajikkeet, jotka sisältävät PET-kuituja mutta tämän enempää kuvista on vaikea sanoa. Menetelmä siis soveltuu kvalitatiiviseen analyysiin mutta kvantitatiivinen analyysi on haastavaa. Periaatteessa PET-kuitujen tunnistaminen on hyvin helppoa mutta johtuen paperin paksuudesta kuituja on monessa kerroksessa, mikä tekee kuitujen laskemisesta vaikeaa.

Päällystyksellä on suuri merkitys kuitujen tunnistamisessa ja useat päällystekerrokset tekevät kuitujen tunnistamisesta vieläkin vaikeampaa. Molemmin puolin päällystetyn NGX 90 (sellu+PET) tapauksessa PET-kuidut ovat vielä melko hyvin nähtävissä mutta esimerkiksi kolmeen kertaan päällystetyillä lajikkeilla päällyste peittää kuidut lähes täysin alleen.

7. YHTEENVETO

Tässä työssä käsiteltiin PET-kuitujen tunnistamista ja määrän mittaamista paperissa ja paperisulpuissa. Teoreettisen osuuden jälkeen päädyttiin tutkimaan paperien ja paperisulppujen mikroskooppista rakennetta, sähköisiä ominaisuuksia sekä infrapuna-aallonpituuksien absorptiota. Mikroskooppista rakennetta tutkittiin lähinnä materiaali-mikroskoopilla mutta massoja myös stereomikroskoopilla. Sähköisistä ominaisuuksista valittiin tutkittaviksi paperin pintaresistiivisyys ja paperisulppujen sähkönjohtokyky. Infrapunasäteilyn absorptiota tutkittiin FTIR menetelmällä.

Mikroskopiaturkimuksissa luovuttiin nopeasti paperisulppujen tutkimisesta johtuen syvyyserävyuden kanssa kohdatuista ongelmista. Paperien tapauksessa mikroskooppien todettiin olevan käyttökelpoisia mutta lähinnä laadullisessa arvioinnissa. Numeerisessa analyysissä kohdattiin ongelmia, joiden vuoksi menetelmän tutkimisesta luovuttiin.

Paperien pintaresistiivisyystutkimukset eivät antaneet toivottuja tuloksia, eikä menetelmä ole käyttökelpoinen muovipitoisuuden tutkimisessa. Paperisulppujen sähkönjohtokykytutkimukset vaikuttivat lupaavilta mutta tulosten perusteella ei lopulta kyetty sanomaan, mikä rooli tuloksissa oli laimennusvedellä ja mikä PET-kuiduilla.

FTIR-tutkimukset eivät onnistuneet paperisulpun tapauksessa. Johtuen massojen epähomogeenisesta rakenteesta sekä mahdollisesti PET-kuitujen huonosta sekoittumisesta tulokset vaihtelivat laajasti, eivätkä antaneet yksiselitteisiä tuloksia. Toisaalta papereilla tutkimukset vaikuttivat lupaavilta mutta menetelmä ei välttämättä ole tarpeeksi tarkka, jotta sillä voitaisiin havaita ja mitata paperissa tai paperirainassa olevia pieniä PET-pitoisuuksia.

LÄHTEET

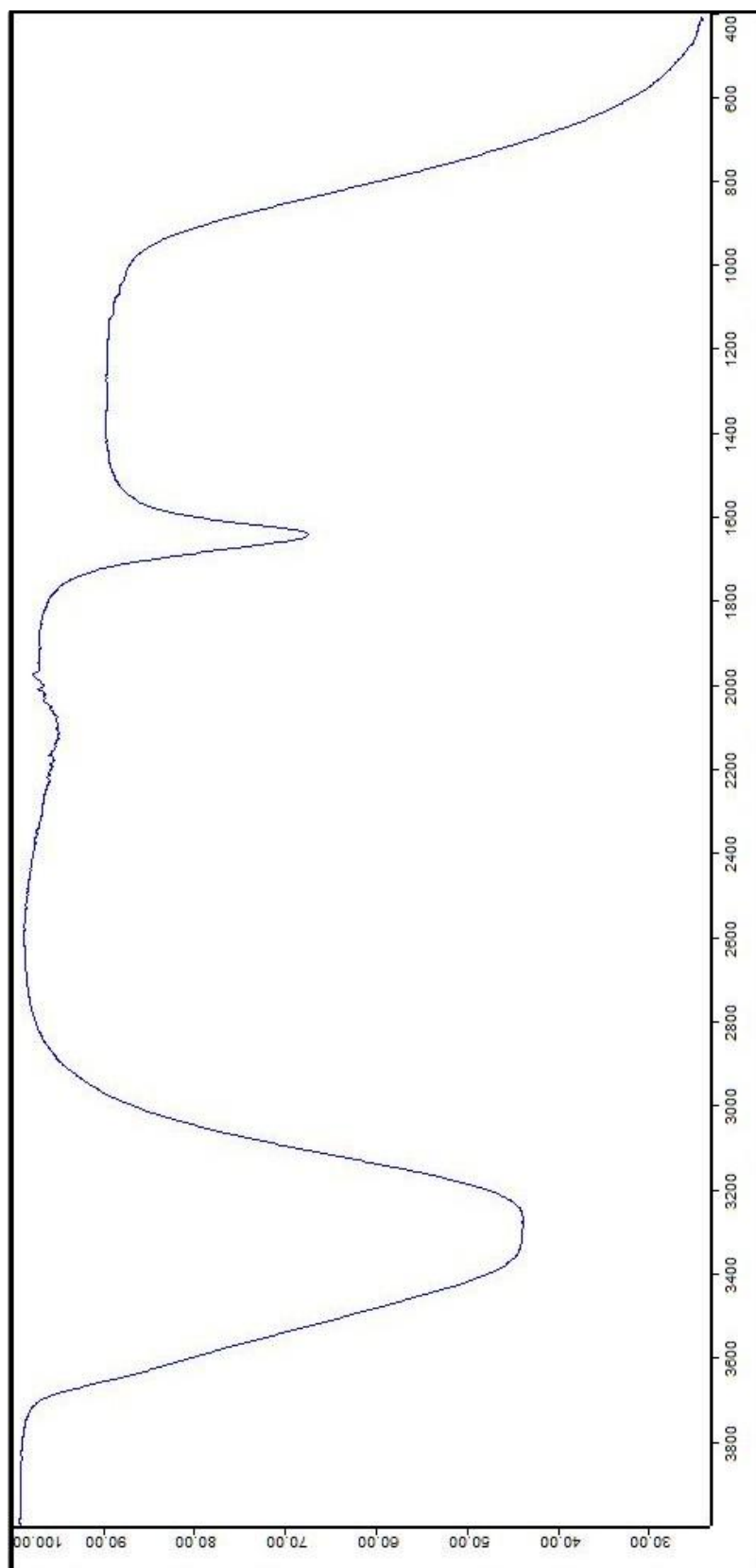
- [1] VTT. 2011. Knowpap. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: https://www.tut.fi/pop/pap/suomi/knowpap_system/user_interfaces/frontpage.htm
- [2] Martin Hubbe. Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry, Hardwood. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/HW.htm>
- [3] Martin Hubbe. Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry, Softwood. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/SW.htm>
- [4] U.S. Forest Service. 1963. Elements of Wood Fiber Structure and Fiber Bonding. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.fpl.fs.fed.us/documents/fplrp/fplrp5.pdf>
- [5] Erkki Varonen. 2011. Liimapuun valmistus ja laadunvalvonta. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: http://epublications.uef.fi/pub/urn_isbn_978-952-61-0348-8/urn_isbn_978-952-61-0348-8.pdf
- [6] Prof. Dr. R. Wimmer. Wood Quality: Causes, Methods, Control. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.boku.ac.at/botanik/wood/woodquality/Chapter2.pdf>
- [7] Johannes Ritamäki. 2010. Luonnonkuitulujitteiset polymeerikomposiitit. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://cc.oulu.fi/~jpjaako/d/nro118.pdf>
- [8] Patrick Sutton. Cathy Joss. Bruce Grossely. 2000. Factors Affecting Fiber Characteristics in Pulp. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.danbell.com/uploadfiles/UploadFile/20071814273182.pdf>
- [9] Goodfellow. Cellulose (Regenerated Cellulose). [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.goodfellow.com/E/Cellulose.html?referrer=AZOMDOTCOM&id=3937>
- [10] L. Y. Mwaikambo. M. P. Ansell. 2001. The determination of porosity and cellulose content of plant fibers by density methods. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.springerlink.com/content/g5un137685g24866/>

- [11] Matias Hietanen. 2007. Hiokkeen Laatu vaihteluja Aiheuttavat Tekijät ja Vaihteluiden Vaimentamismahdollisuudet. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/30186/TMP.objres.645.pdf?sequence=1>
- [12] U.S. Forest Service. 1972. Fiber Bonding and Tensile Stress-Strain Properties of Earlywood and Latewood Handsheets. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplrp/fplrp193.pdf>
- [13] Jarkko Grönfors. 2010. Use of fillers in paper and paperboard grades. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/16226/Gronfors_Jarkko.pdf?sequence=1
- [14] Ciba. 2001. Optical Brighteners. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: http://www.mufong.com.tw/Ciba/ciba_guid/optical_brighteners.pdf
- [15] Martin Hubbe. Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry, Anti-Foam/Defoamers. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/DFOM.htm>
- [16] Maaarit Janhunen. 2007. Kemimekaanisen puhdistamon toimintaan vaikuttavien tehtävien hallinta. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/18473/URN_NBN_fi_jyu-200803031215.pdf?sequence=1
- [17] Swicofil. PE and PP Fibers for paper applications. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.swicofil.com/paper.html>
- [18] K. De Clerck. H. Rahier. B. Van Mele. P. Kiekens. 2003. Thermal properties relevant to the processing of PET fibers. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.12543/pdf>
- [19] Goodfellow. Polyethylene terephthalate. Material Information. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.goodfellow.com/E/Polyethylene-terephthalate.html>
- [20] Goodfellow. Titanium Dioxide. Material Information. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.goodfellowusa.com/A/Titanium-Dioxide.html>

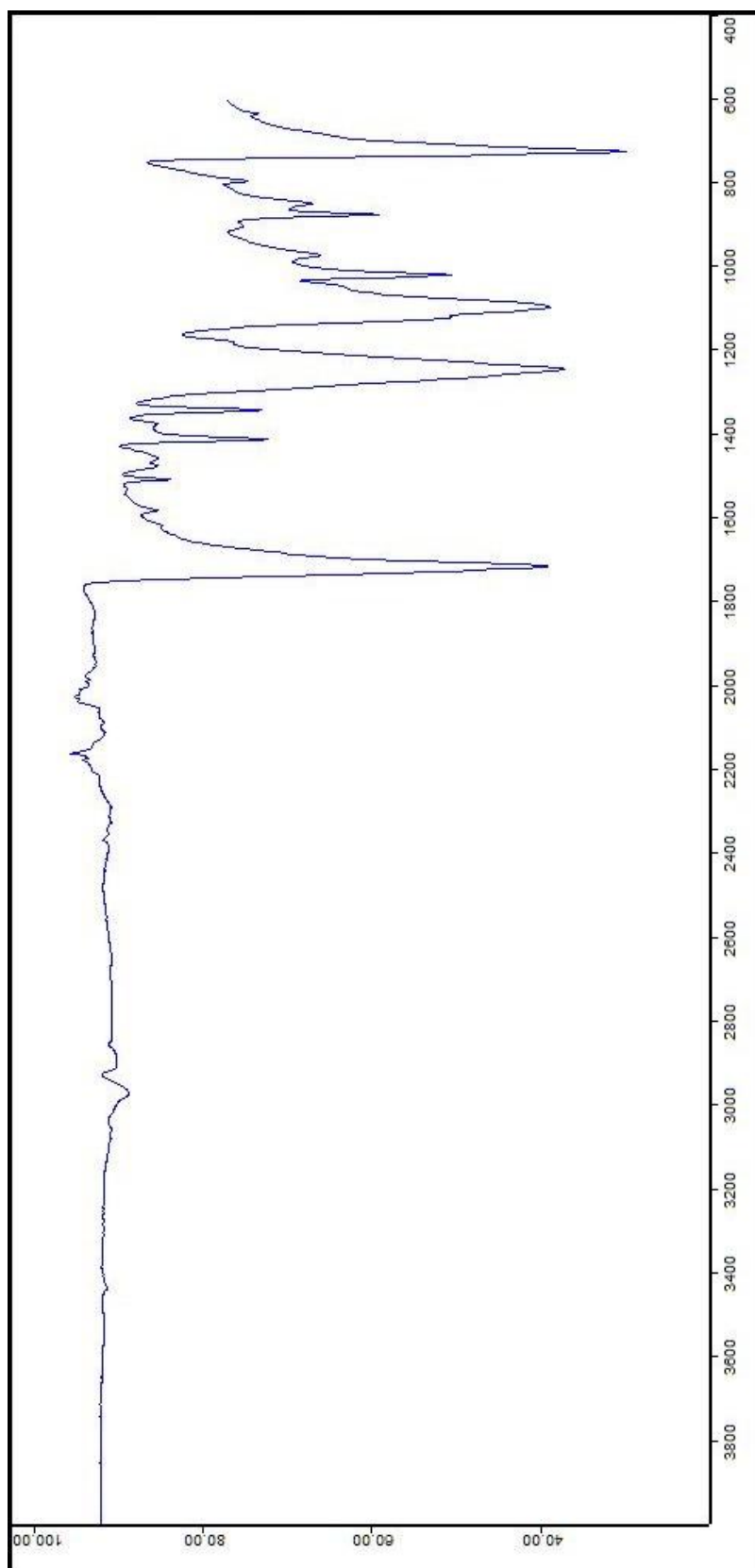
- [21] Heikki Leinonen. 2004. Sakeusmittaukset kehittyvät voimakkaasti. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.promaint.net/downloader.asp?id=477&type=1>
- [22] Oulun Yliopisto. 2000. Fractionation of thermomechanical pulp in pressure screening: An experimental study on the classification of fibres with slotted screen plates. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://herkules oulu.fi/isbn951425919X/html/x540.html>
- [23] T 271 om-07. Fiber length of pulp and paper by automated optical analyser using polarized light. 2007. Tappi. 16s.
- [24] Yokogawa. Conductivity analyzers. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.yokogawa.com/an/conduct/an-conduct-001en.htm>
- [25] Dantec Dynamics. Paper Process optimisation. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.dantecdynamics.com/Default.aspx?ID=747>
- [26] META. Weight Measurement Function. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.meta-automation.com/weight-measurement-function.pdf>
- [27] Dr. Dave Lang. Piotr Wasowski. 2012. Experiences with Online Measurement of Tissue Weight Using Infrared Technology. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2012/12PAPE RCON/12PAP32.aspx>
- [28] Metso. Metso IQ Total Ash Measurement. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: http://www.metso.com/automation/pp_prod.nsf/WebWID/WTB-041112-2256F-D6E37?OpenDocument
- [29] Millie Starnes. 2002. Optical Testing Application Information for Paper and Paperboard. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.testingmachines.com/pdf/guidopt.pdf>
- [30] Kari Juvonen. R. Hannele Järvinen. Olli Suontausta. 1999. Characterization of Surface Topography of Coated Paper by Laser Profilometry. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavissa: <http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED--cfun99165pdf.aspx>
- [31] T 476 om-06. Abrasion loss of paper and paperboard (Taber-type method). 2006. Tappi. 27s.

- [32] T 441 om-04. Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test). 2004. Tappi. 26s.
- [33] T 530 om-07. Size test for paper by ink resistance (Hercules-type method). 2007. Tappi 26s.
- [34] T 453 sp-04. Effect of dry heat on properties of paper and board. 2004. Tappi. 14s.
- [35] T 410 om-02. Grammage of paper and paper board. 2002. Tappi. 15s.
- [36] T 525 om-06. Diffuse brightness of paper, paperboard and pulp (d/0) – ultraviolet level C. 2006. Tappi. 29s.
- [37] T 403 om-02. Bursting strength of paper. 2002. Tappi. 40s.
- [38] T 411 om-05. Thickness (caliper) of paper, paperboard and combined board. 2005. Tappi. 18s.
- [39] T 458 cm-04. Surface wettability of paper (angle of contact method). 2004. Tappi. 7s.
- [40] T 520 cm-07. Curl of gummed flat paper. 2007. Tappi. 3s.
- [41] T 213 om-06. Dirt in pulp – chart method. 2006. Tappi. 12s.
- [42] T 261 cm-00. Fines fraction by weight of paper stock by wet screening. 2000. Tappi. 25s.
- [43] T 511 om-06. Folding endurance of paper (MIT tester). 2006. Tappi. 13s.
- [44] T 549 om-06. Coefficients of static and kinetic friction of uncoated writing and printing paper by use of the horizontal plane method. 2006. Tappi. 27s.
- [45] T 480 om-05. Specular gloss of paper and paperboard at 75 degrees. 2005. Tappi. 8s.
- [46] T 412 om-06. Moisture in pulp, paper and paperboard. 2006. Tappi. 20s.
- [47] T 425 om-06. Opacity of paper (15/d geometry, illuminant A/2°, 89% reflectance backing and paper backing). 2006. Tappi. 16s.

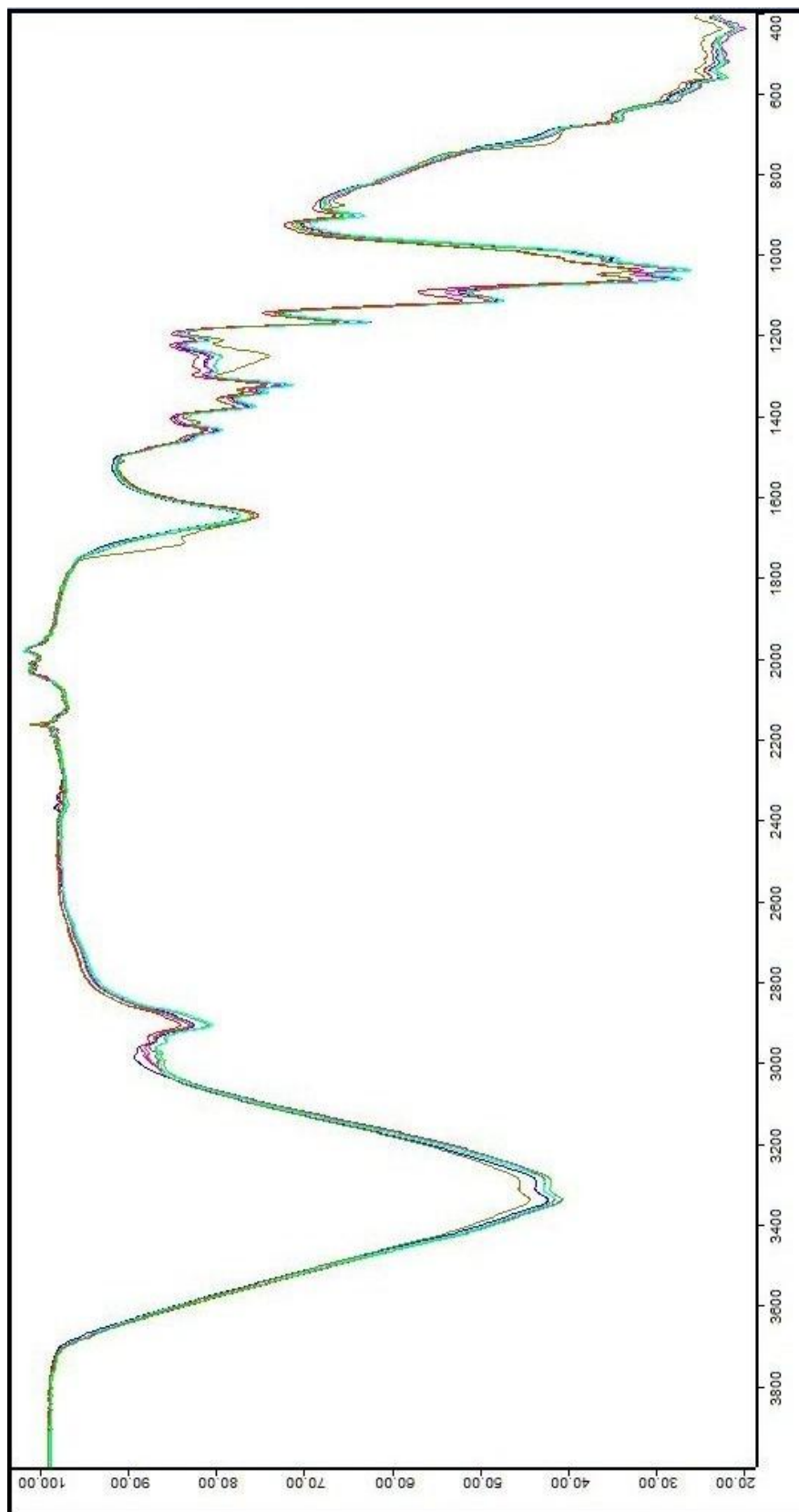
- [48] T 460 om-06. Air resistance of paper (Gurley method). 2006. Tappi. 18s.
- [49] T 538 om-01. Roughness of paper and paperboard (Sheffield method). 2001. Tappi. 15s.
- [50] ASTM D4949-94(2002). Standard Test Method for Determination of D-C Resistivity of Writing Paper (Keithley Method). 2002. American Society for Testing and Materials.
- [51] T 489 om-04. Bending resistance (stiffness) of paper and paperboard (Taber-type tester in basic configuration). 2004. Tappi. 16s.
- [52] T 414 om-04. Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method). 2004. Tappi. 7s.
- [53] Georgia Tech. Institute of Paper Science and Technology. Available tests. [WWW]. Viitattu 10.6.2012. Saatavilla: http://ipst.gatech.edu/testing_services/paper_physical_testing/avail_tests.html
- [54] T 448 om-09. Water Vapor transmission rate of paper and paperboard at 23°C and 50% RH. 2009. Tappi. 4s.
- [55] T 459 om-03. Surface strength of paper (wax pick test). 2003. Tappi. 5s.
- [56] Top analytica. FTIR. [WWW]. [Viitattu 10.6.2012]. Saatavilla: <http://www.topanalytica.com/index.phtml?l=fi&s=16>
- [57] Jan Niemi. 2007. Towards a New Sensing Strategy for Measuring Paper Pulp Properties. [WWW]. [Viitattu 13.6.2012]. Saatavissa: <http://epubl.ltu.se/1402-1757/2007/17/LTU-LIC-0717-SE.pdf>

LIITE 1: MASSOJEN FTIR-KUVAAJAT

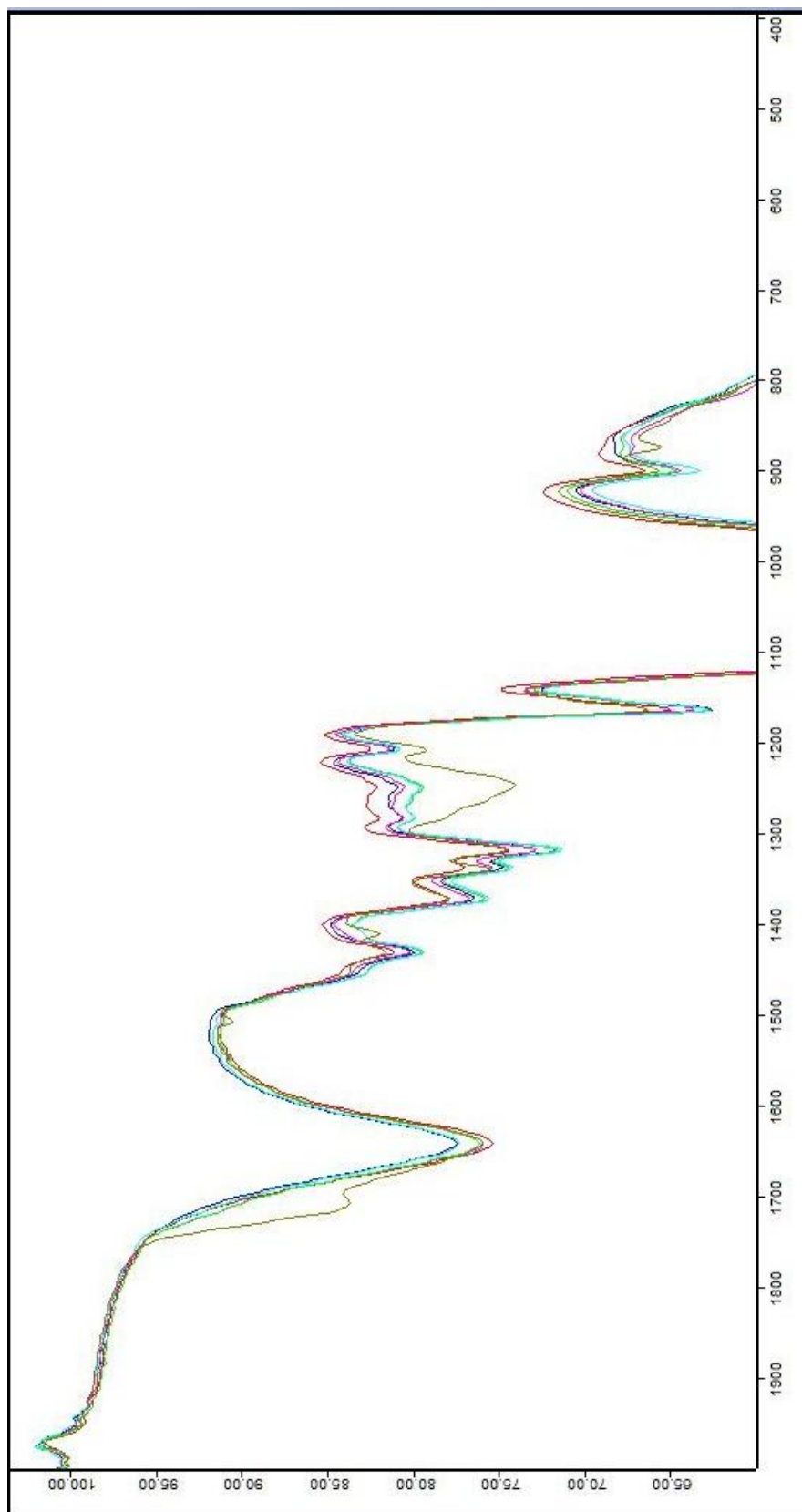
Vesi. Kuva saatu puhtaasta hiokemassasta käyttämättä testilaitteiston paininta, jolloin kuitujen vaikutus ei näkynyt kuvaajassa.

LIITE 1: MASSOJEN FTIR-KUVAAJAT

PET. FTIR laitteistolla kuvattu kuiva PET-kuitu.

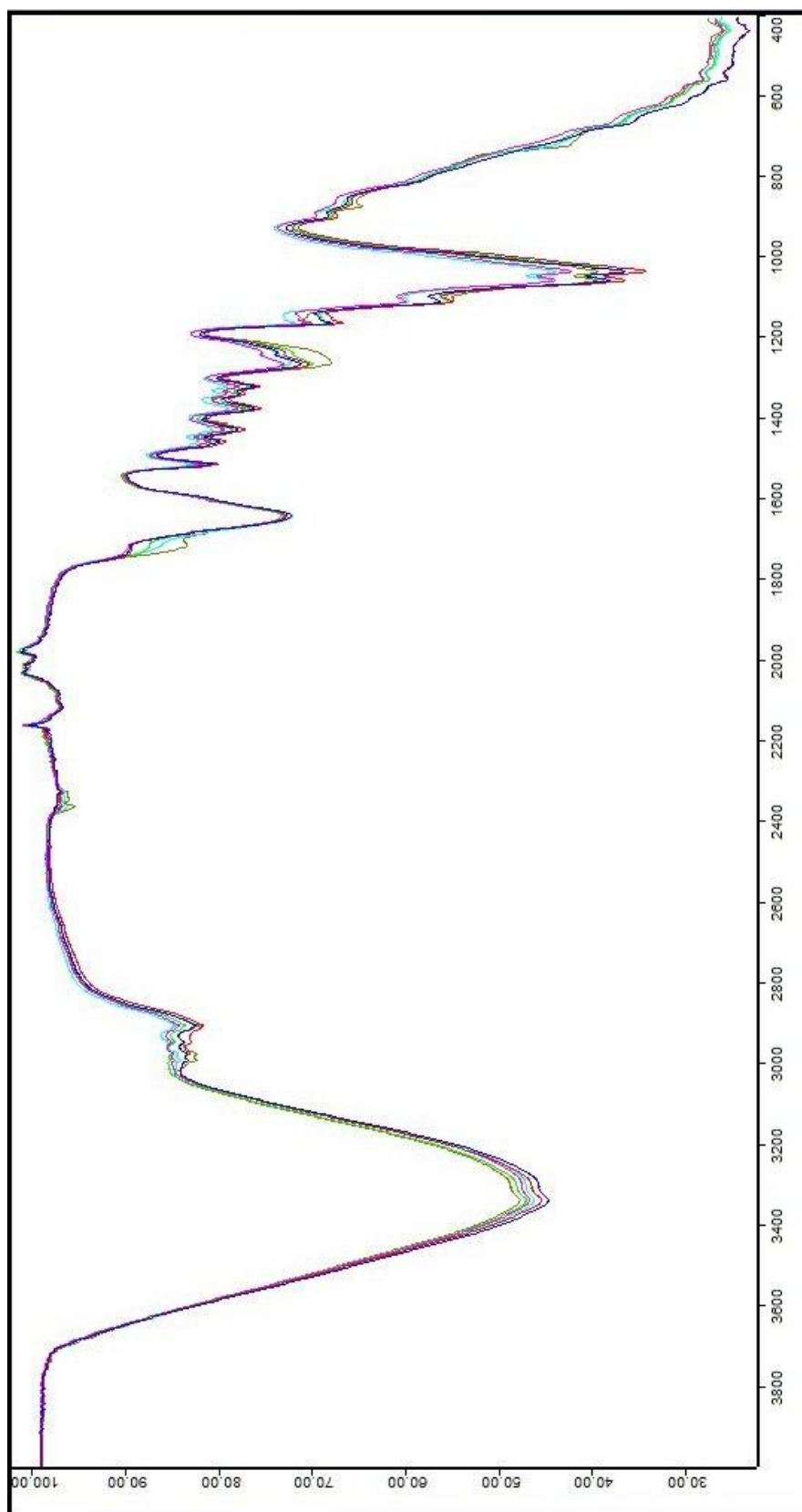
LIITE 1: MASSOJEN FTIR-KUVAAJAT

Hioke. Sininen = 0 PET-%, tumman punainen = 1 PET-%, vaalean punainen = 2 PET-%, vaalean vihreä = 4 PET-%, turkoosi = 10 PET-%, oliivinvihreä = 20 PET-%.

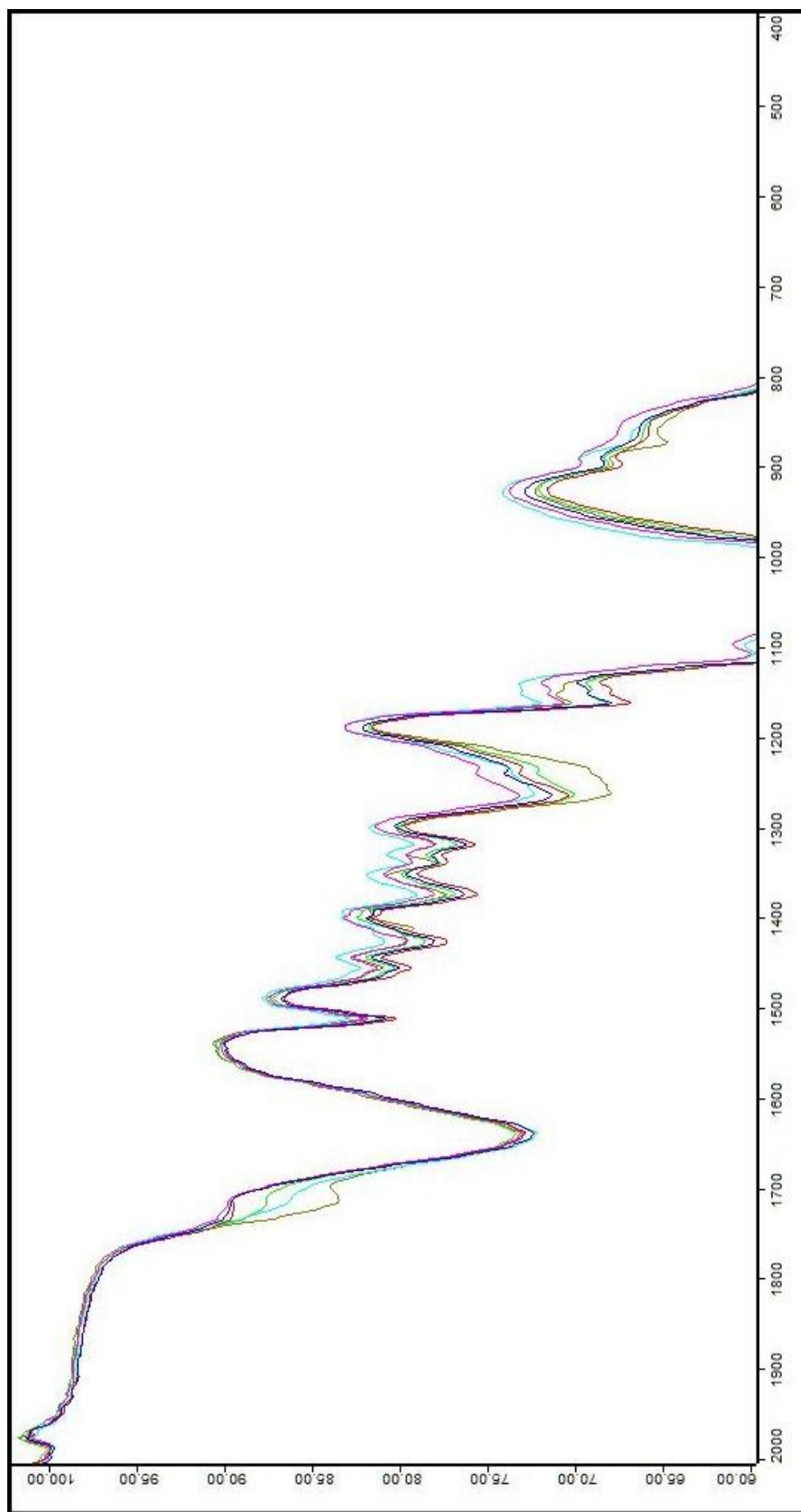
LIITE 1: MASSOJEN FTIR-KUVAAJAT

Hioke 2. Sininen = 0 PET-%, tumman punainen = 1 PET-%, vaalean punainen = 2 PET-%, vaalean vihreä = 4 PET-%, turkoosi = 10 PET-%, oliivinvihreä = 20 PET-%.

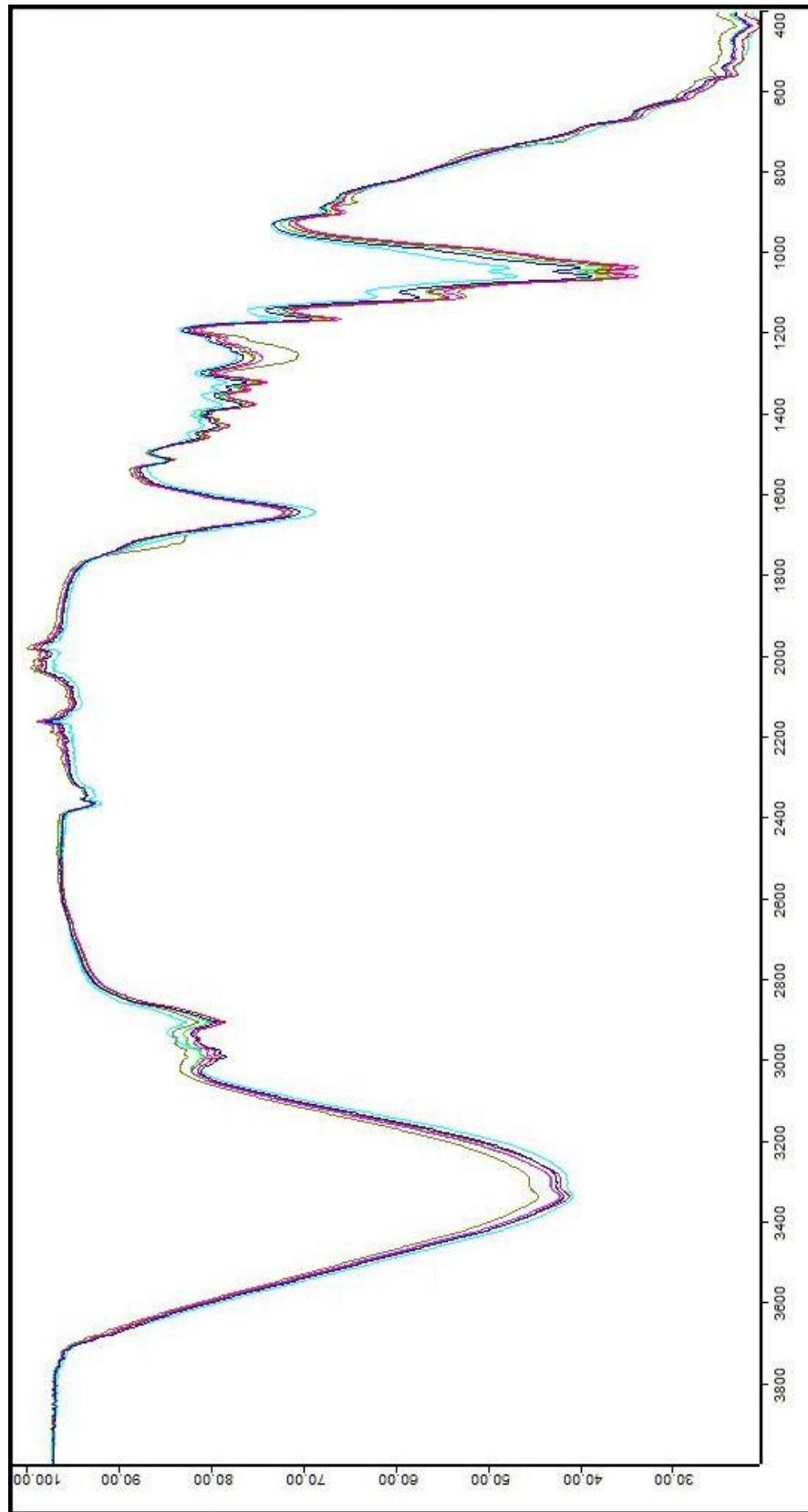
LIITE 1: MASSOJEN FTIR-KUVAAJAT



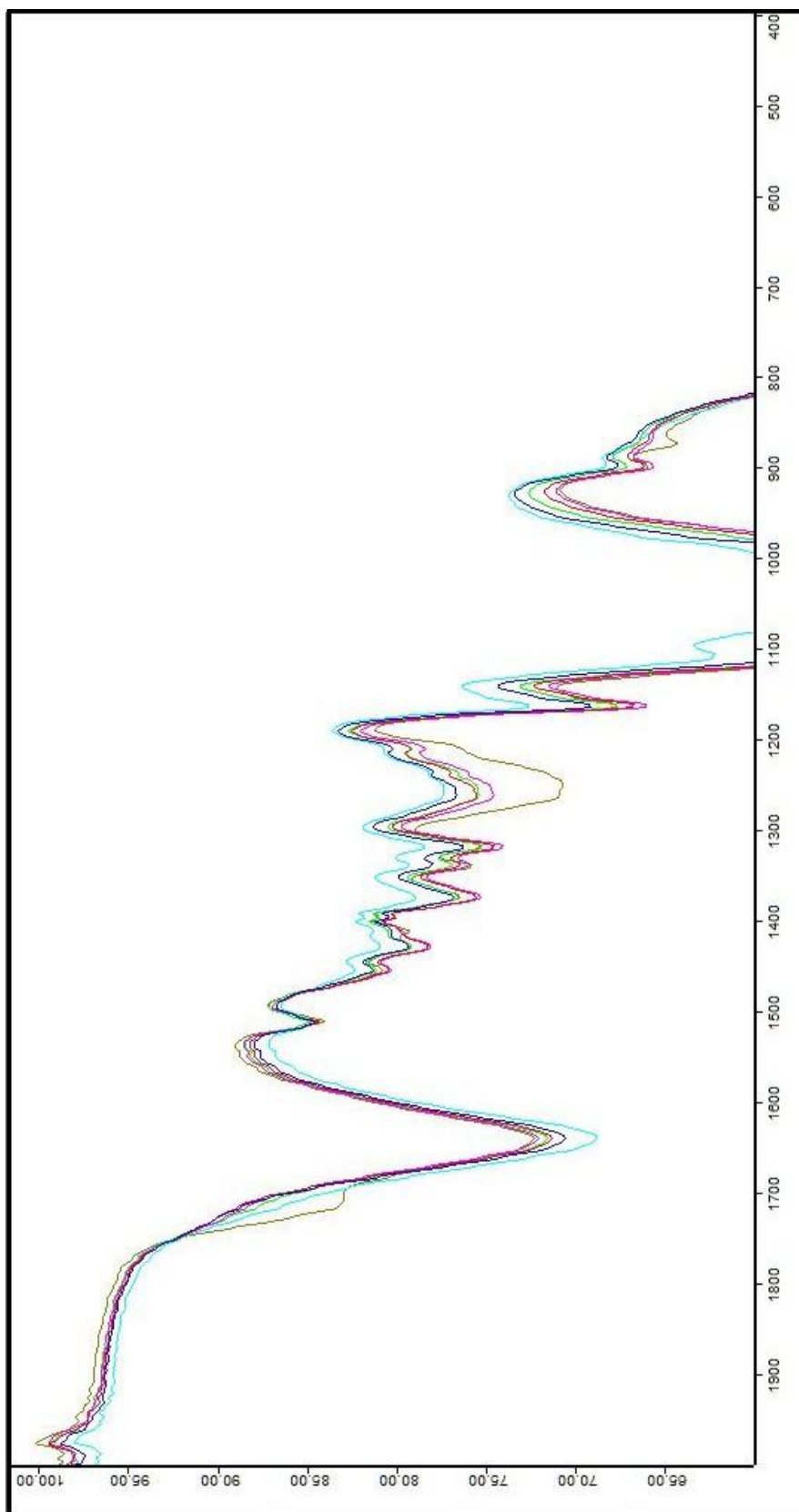
Sellu. Sininen = 0 PET-%, tumman punainen = 1 PET-%, vaalean punainen = 2 PET-%, vaalean vihreä = 4 PET-%, turkoosi = 10 PET-%, oliivinvihreä = 20 PET-%.

LIITE 1: MASSOJEN FTIR-KUVAAJAT

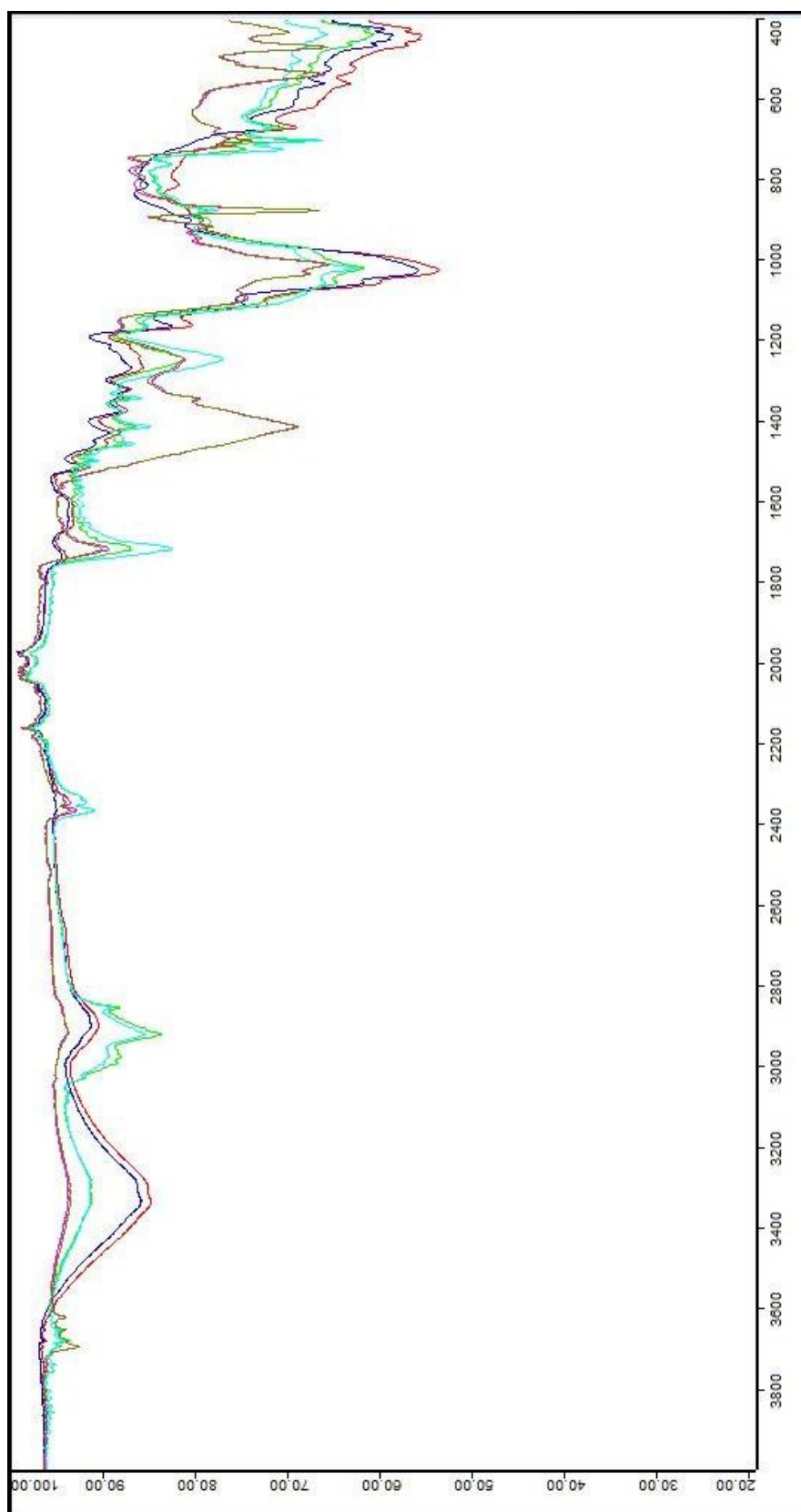
Sellu 2. Sininen = 0 PET-%, tumman punainen = 1 PET-%, vaalean punainen = 2 PET-%, vaalean vihreä = 4 PET-%, turkoosi = 10 PET-%, oliivinvihreä = 20 PET-%.

LIITE 1: MASSOJEN FTIR-KUVAAJAT

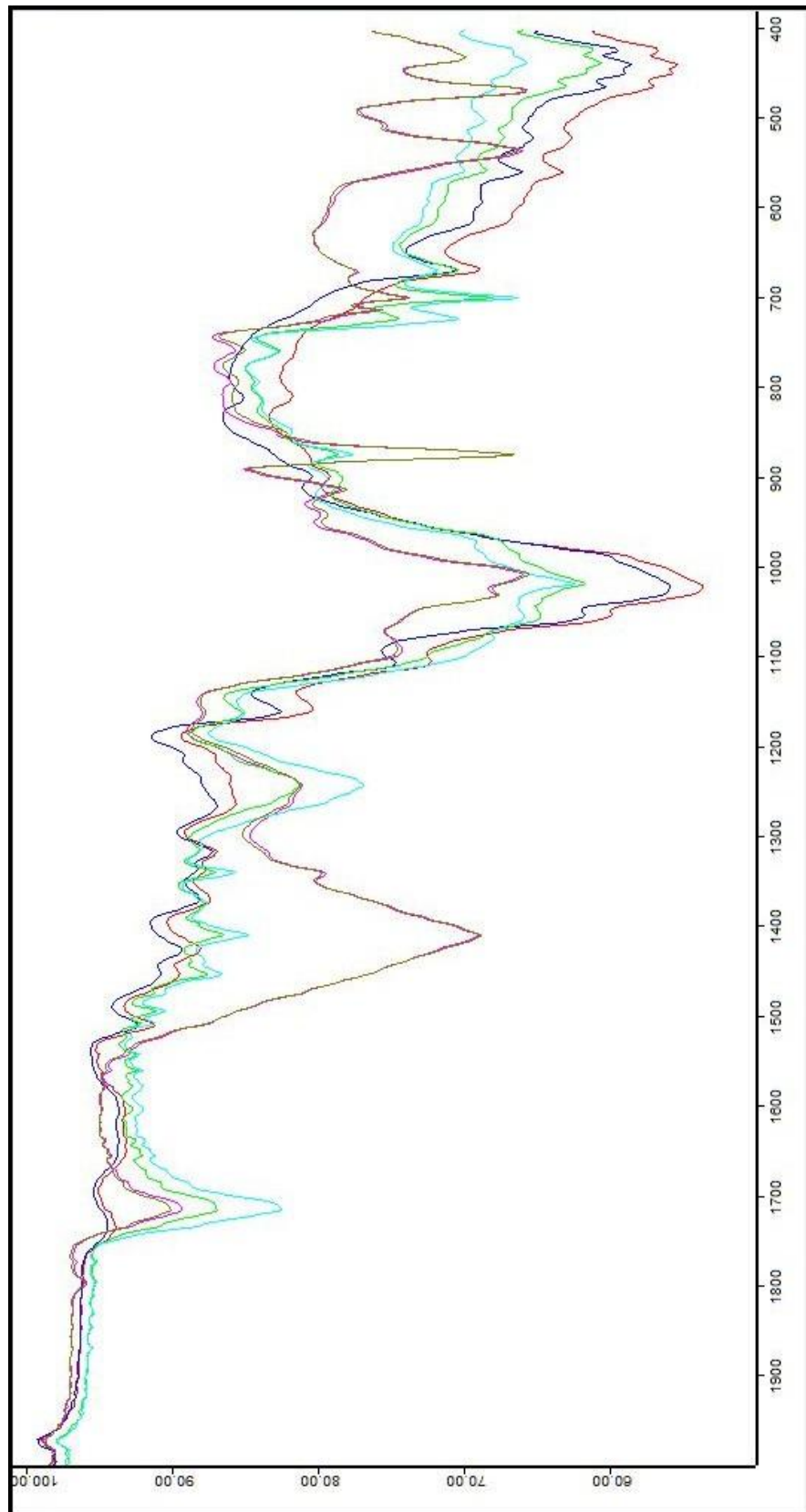
Sellu+hioke. Sininen = 0 PET-%, tumman punainen = 1 PET-%, vaalean punainen = 2 PET-%, vaalean vihreä = 4 PET-%, turkoosi = 10 PET-%, oliivinvihreä = 20 PET-%.

LIITE 1: MASSOJEN FTIR-KUVAAJAT

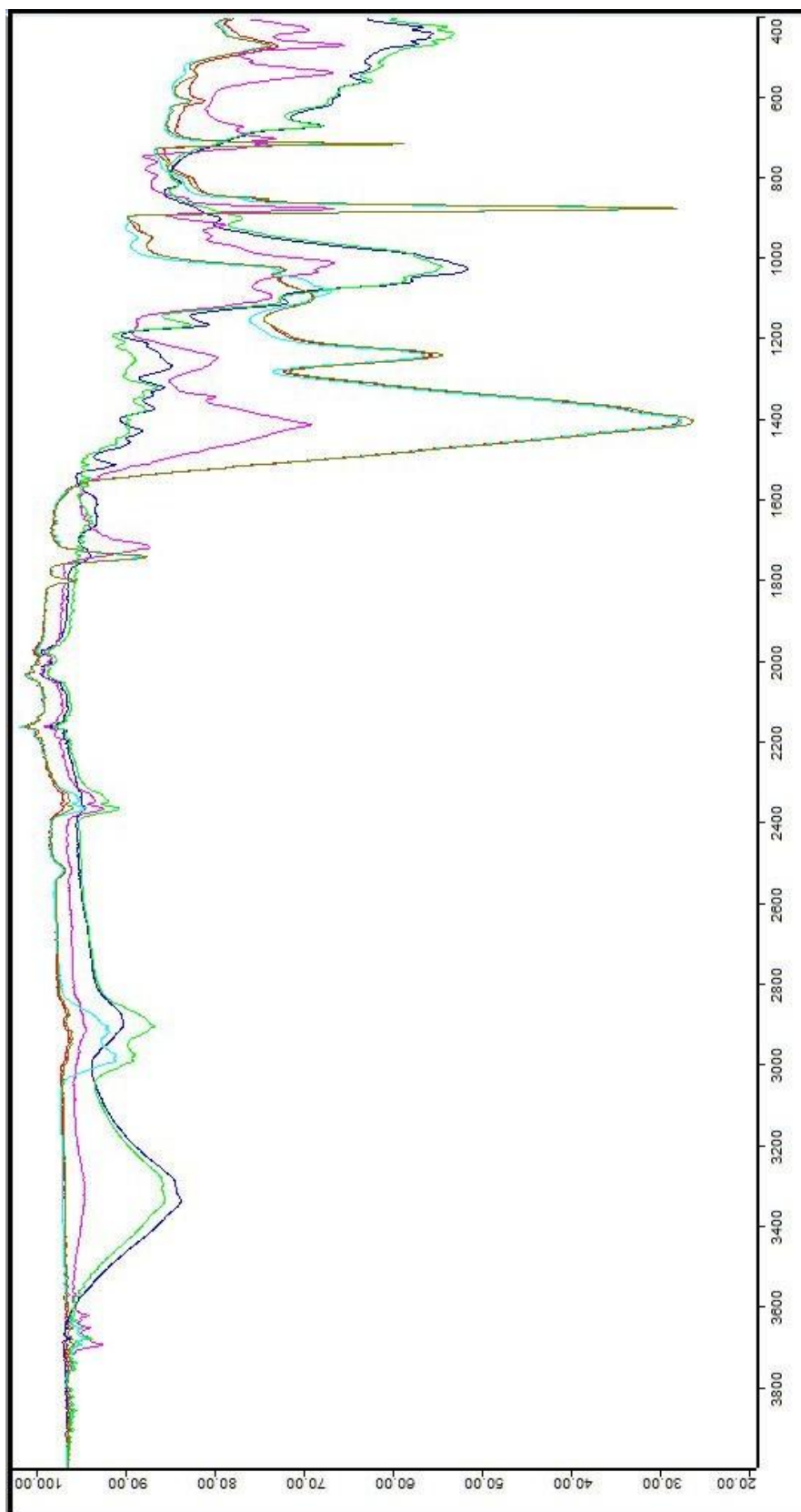
Sellu+hioke 2. Sininen = 0 PET-%, tumman punainen = 1 PET-%, vaalean punainen = 2 PET-%, vaalean vihreä = 4 PET-%, turkoosi = 10 PET-%, oliivinvihreä = 20 PET-%.

LIITE 2: PAPERIEN FTIR-KUVAAJAT

Paperien päällystämätön puoli sekä päällystetty NGX 90 (sellu+pet). Sininen = M 100, tumman punainen = D2 130, vaalean punainen = NG 120, vaalean vihreä = NGX 90 (sellu+PET), turkoosi = NG2 (sellu+PET), oliivinvihreä = NG2 (hioke+PET).

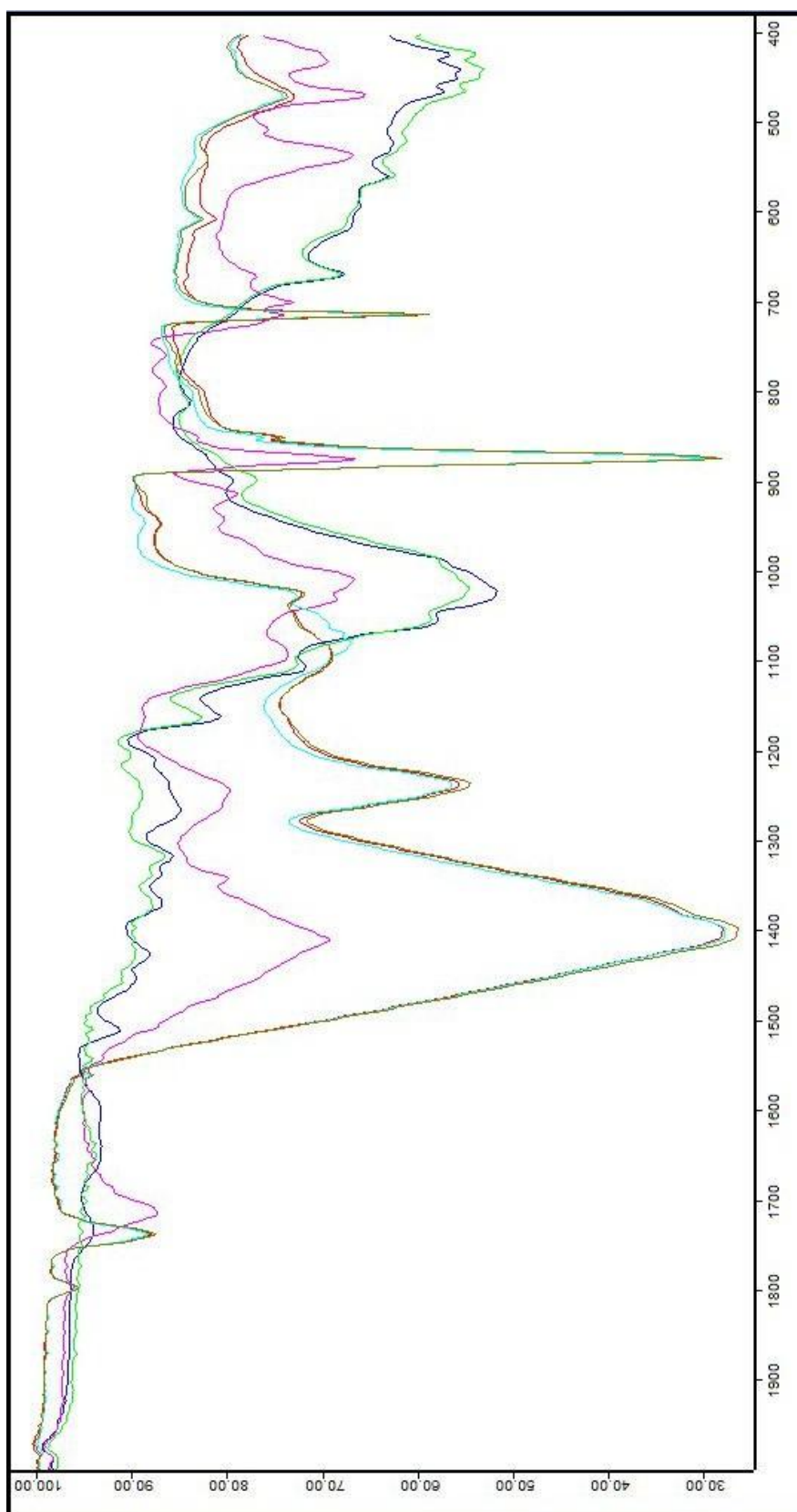
LIITE 2: PAPERIEN FTIR-KUVAAJAT

Paperien päällystämätön puoli sekä päällystetty NGX 90 (sellu+pet) 2. Sininen = M 100, tumman punainen = D2 130, vaalean punainen = NG 120, vaalean vihreä = NGX 90 (sellu+PET), turkoosi = NG2 (sellu+PET), oliivinvihreä = NG2 (hieke+PET).

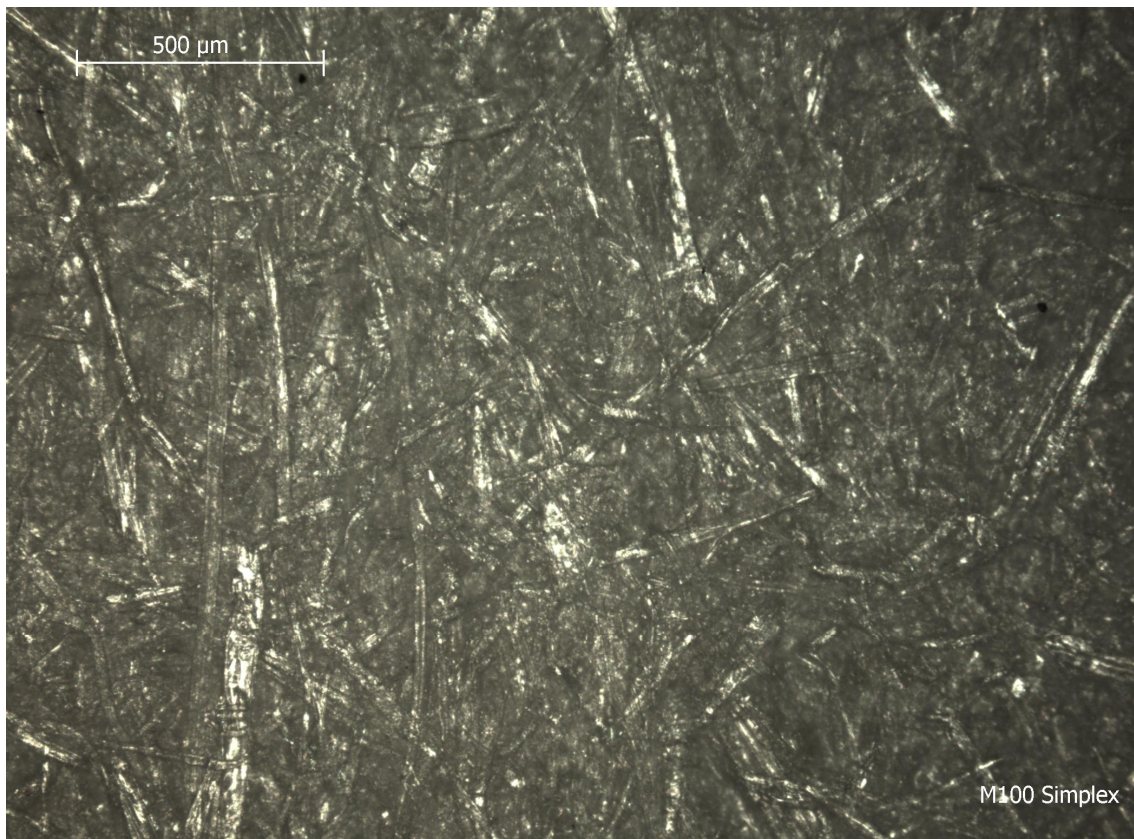
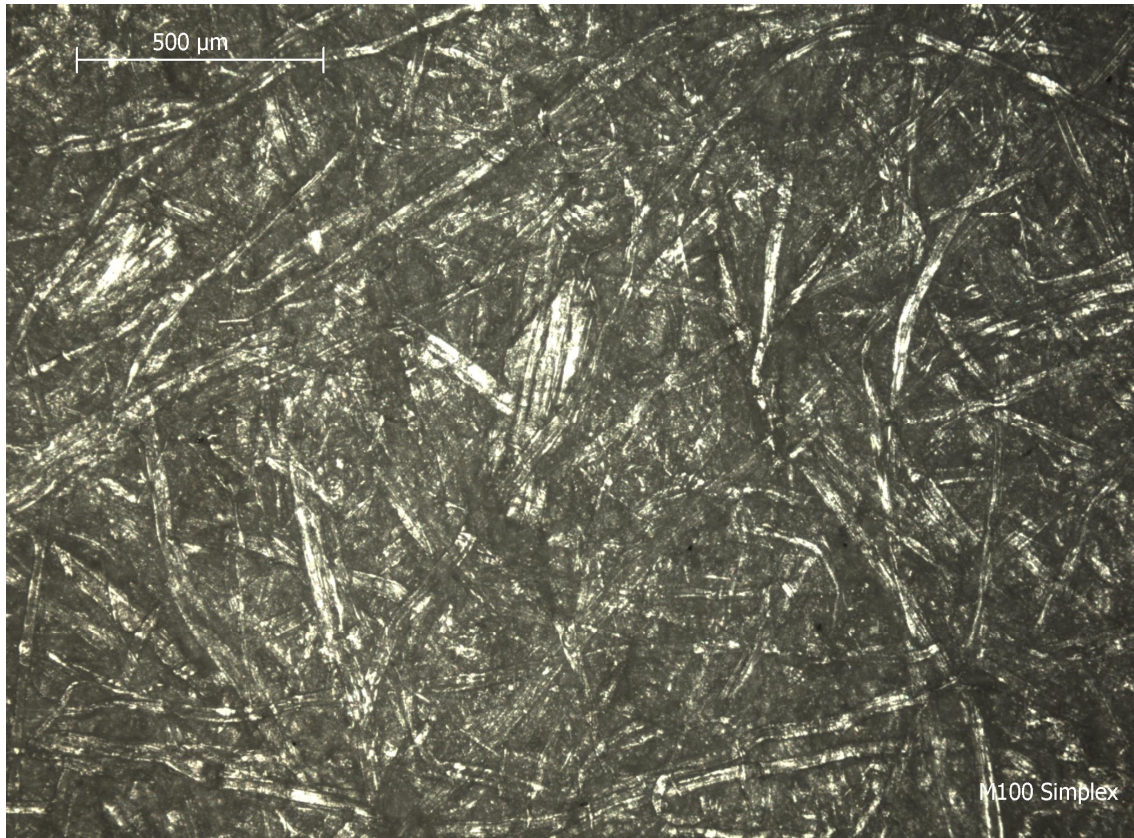
LIITE 2: PAPERIEN FTIR-KUVAAJAT

Paperien päällystetty puoli sekä päällystämättömät NG 120 ja M 100. Sininen = M 100, tumman punainen = D2 130, vaalean punainen = NG 120, vaalean vihreä = NGX 90 (sellu+PET), turkoosi = NG2 (sellu+PET), oliivinvihreä = NG2 (hioke+PET).

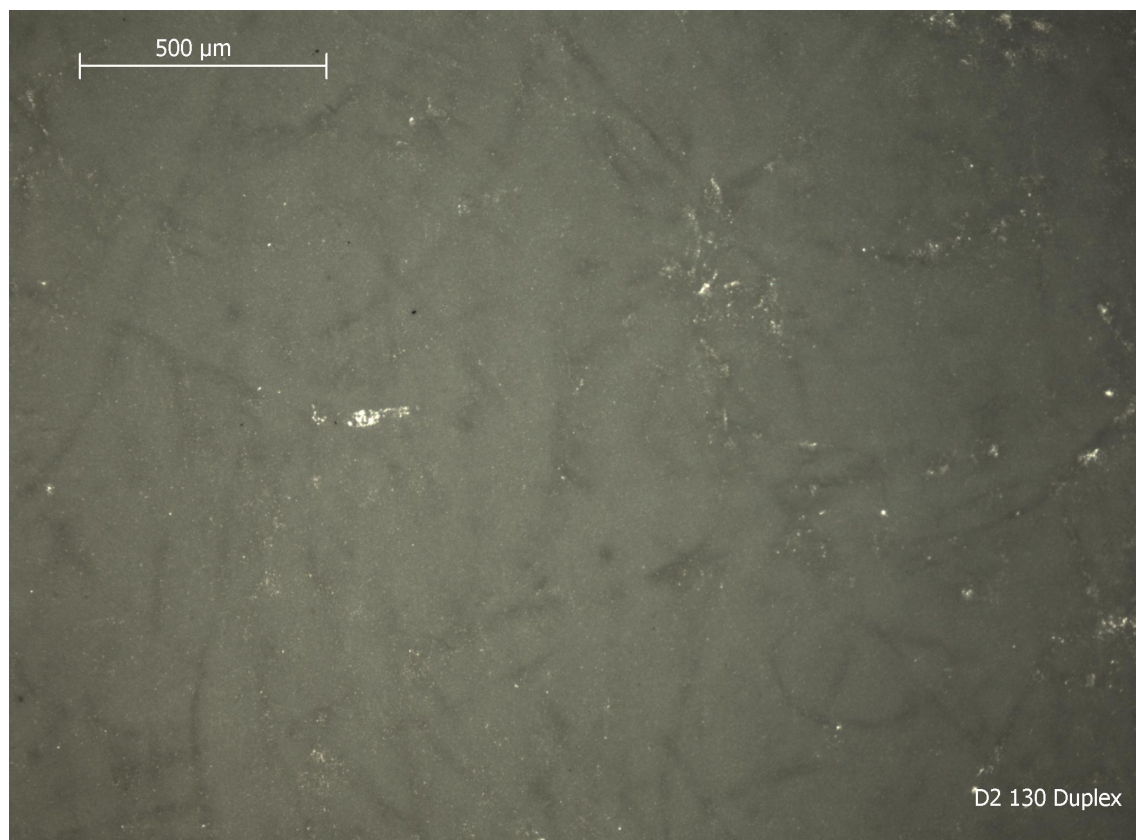
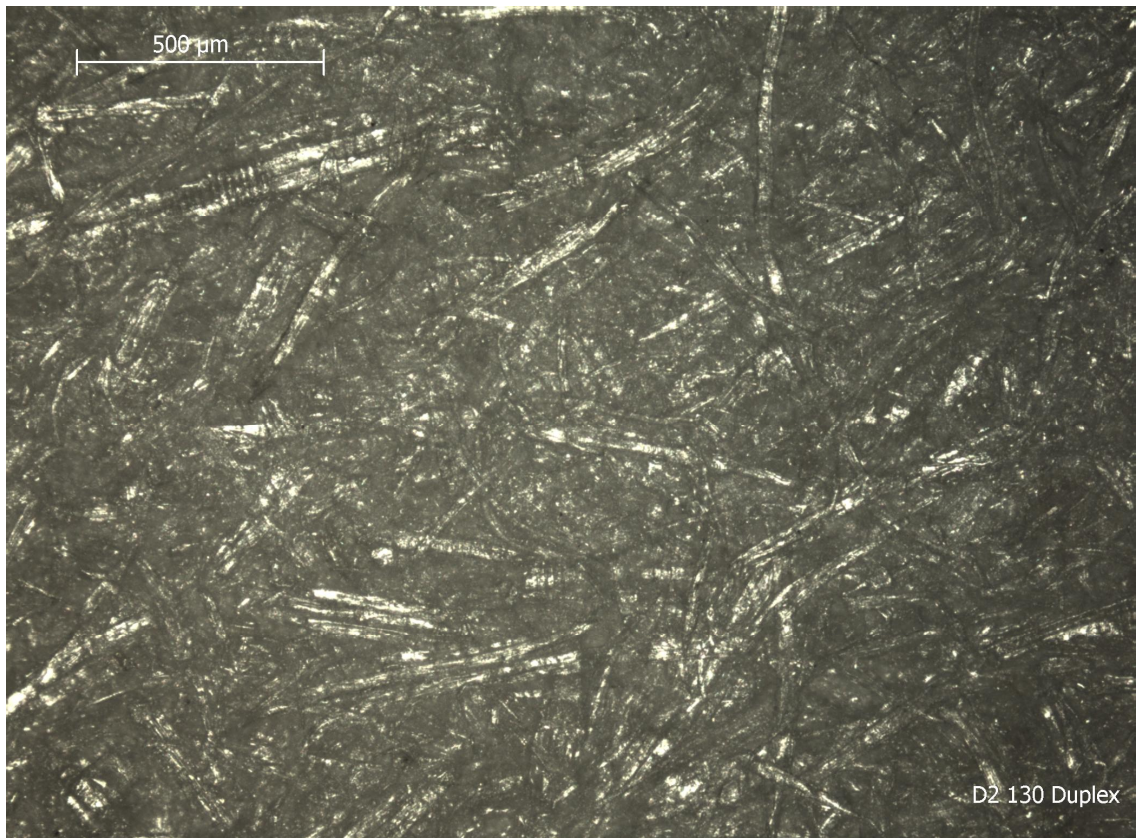
LIITE 2: PAPERIEN FTIR-KUVAAJAT



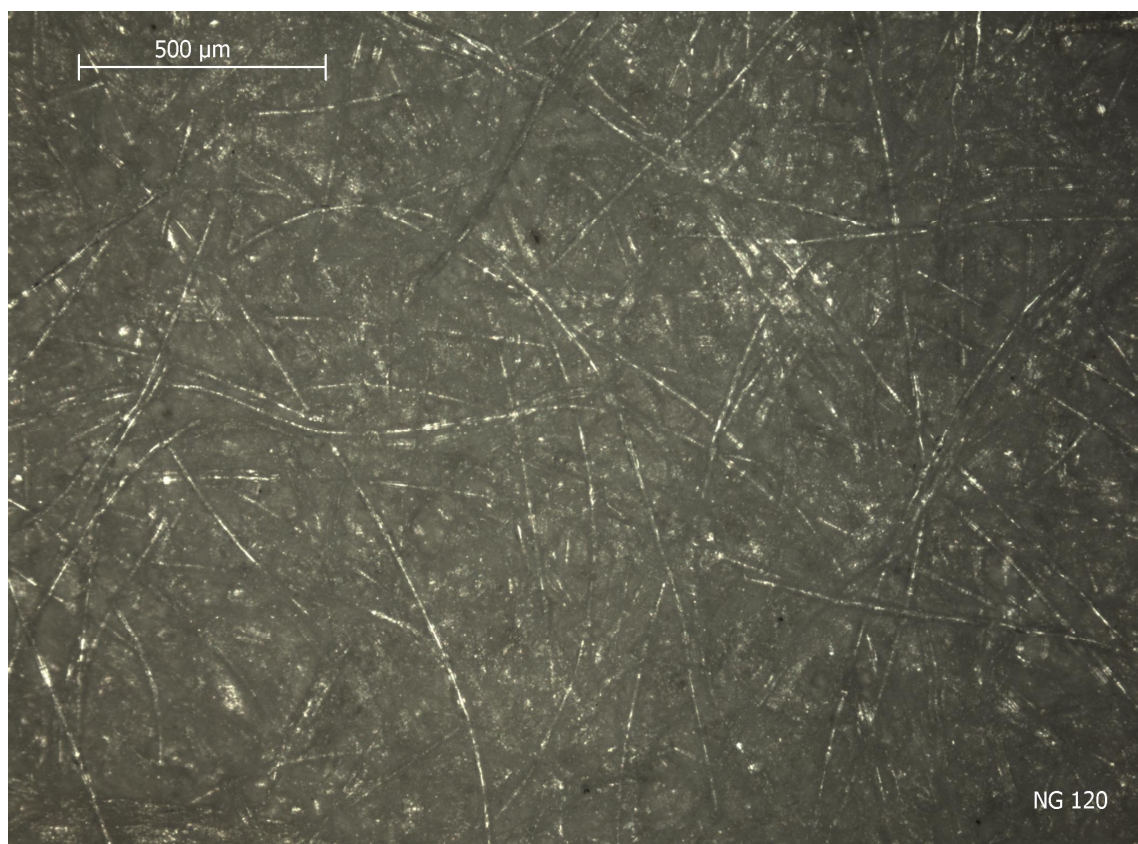
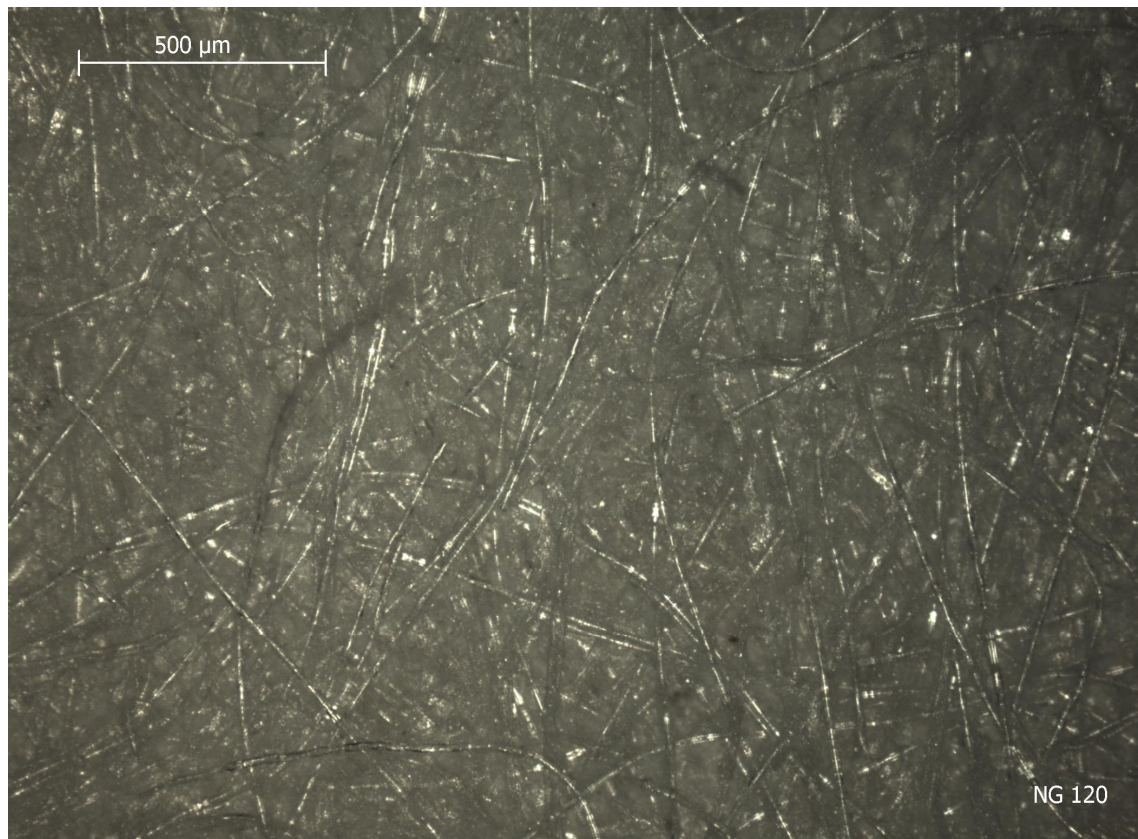
Paperien päällystetty puoli sekä päällystämättömät NG 120 ja M 100 2. Sininen = M 100, tumman punainen = D2 130, vaalean punainen = NG 120, vaalean vihreä = NGX 90 (sellu+PET), turkoosi = NG2 (sellu+PET), oliivinvihreä = NG2 (hioke+PET).

LIITE 3: PAPERIEN MIKROSKOOPPIKUVAT

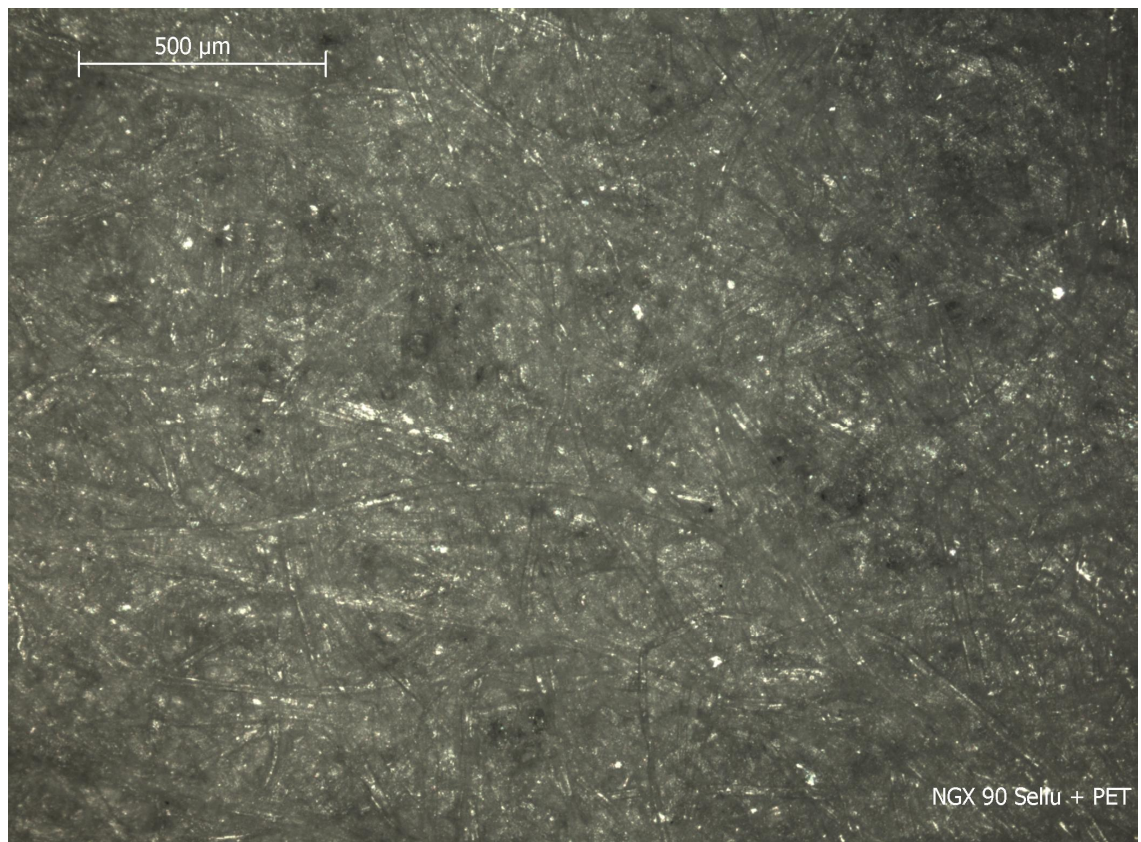
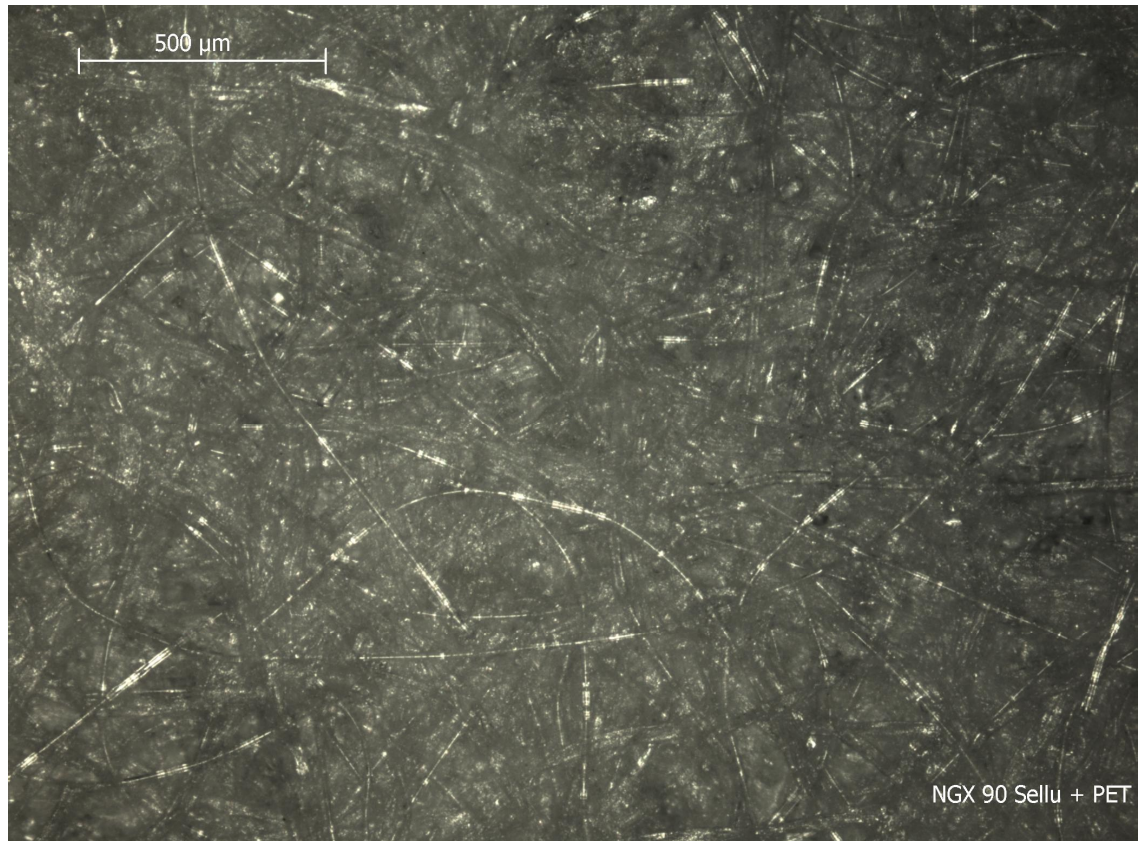
M 100 Simplex. Kuvat mittakaavalla paperin molemmilta puolilta.

LIITE 3: PAPERIEN MIKROSKOOPPIKUVAT

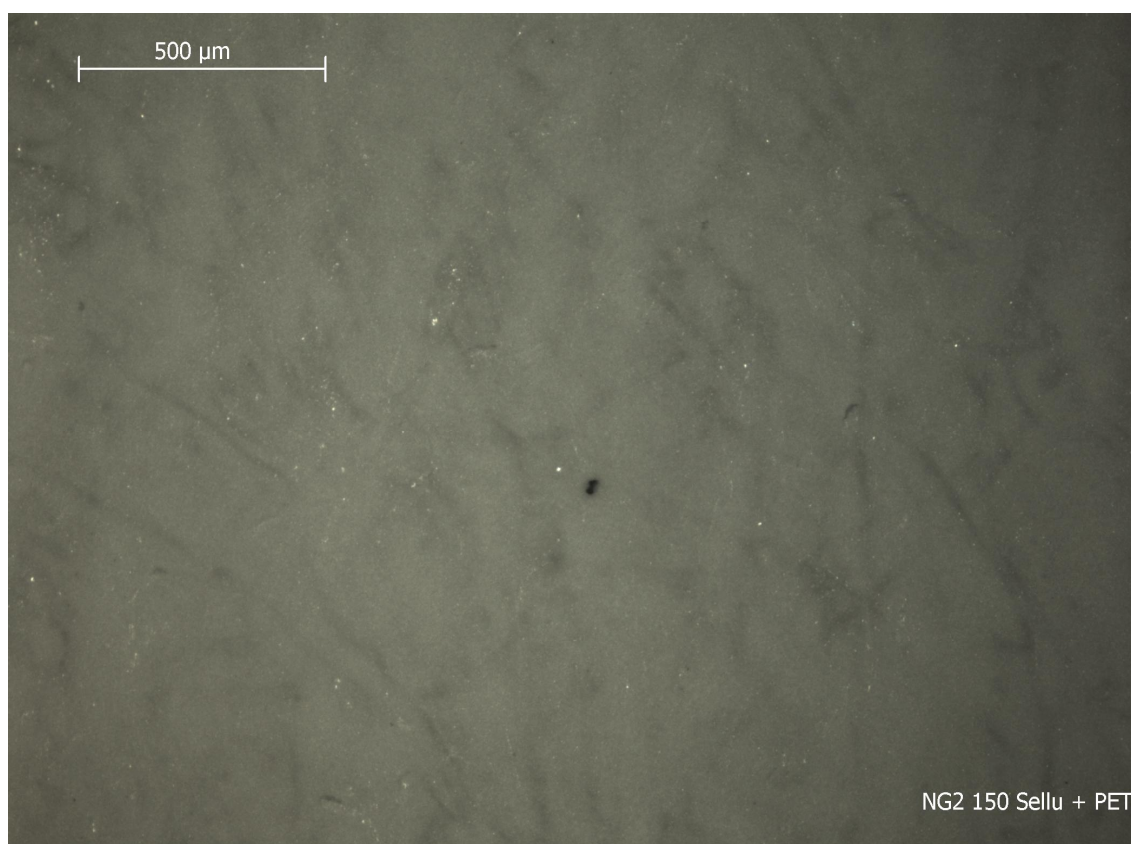
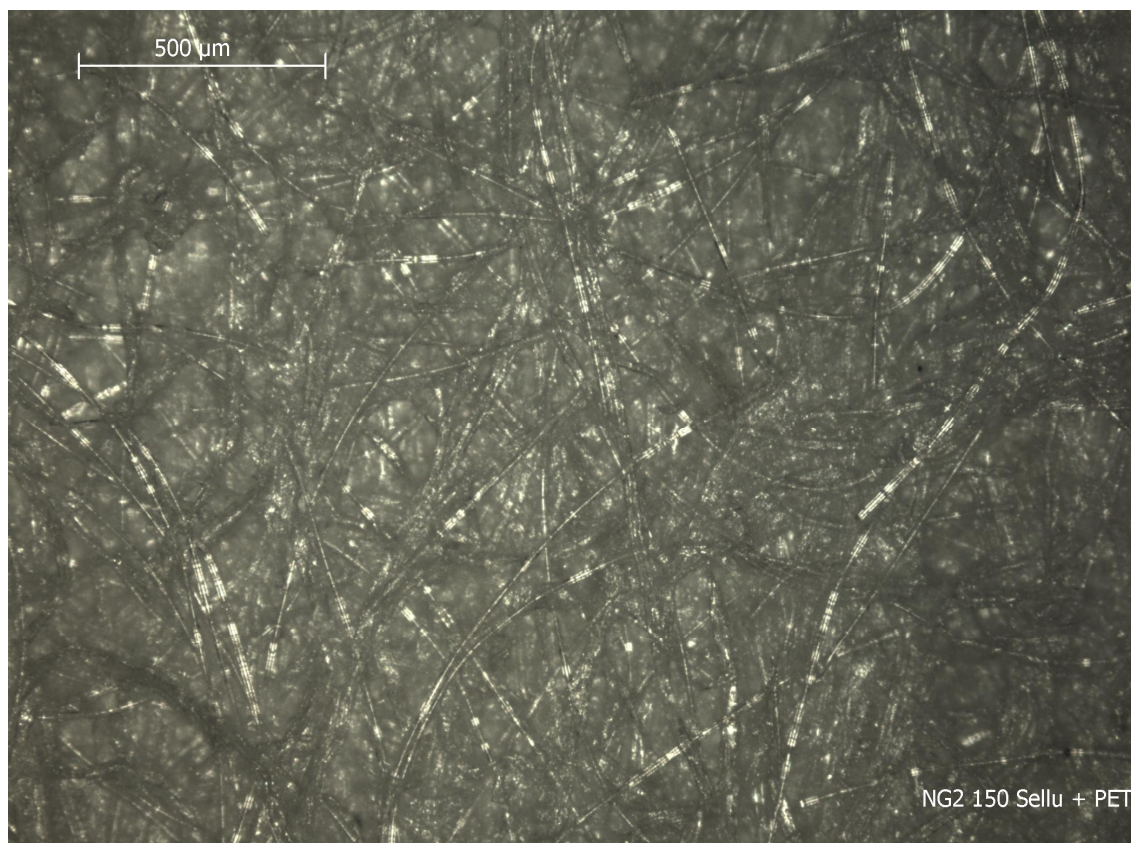
D2 130 Duplex. Kuvat mittakaavalla paperin molemmilta puolilta. Yllä päällystämätön puoli ja alla päällystetty.

LIITE 3: PAPERIEN MIKROSKOOPPIKUVAT

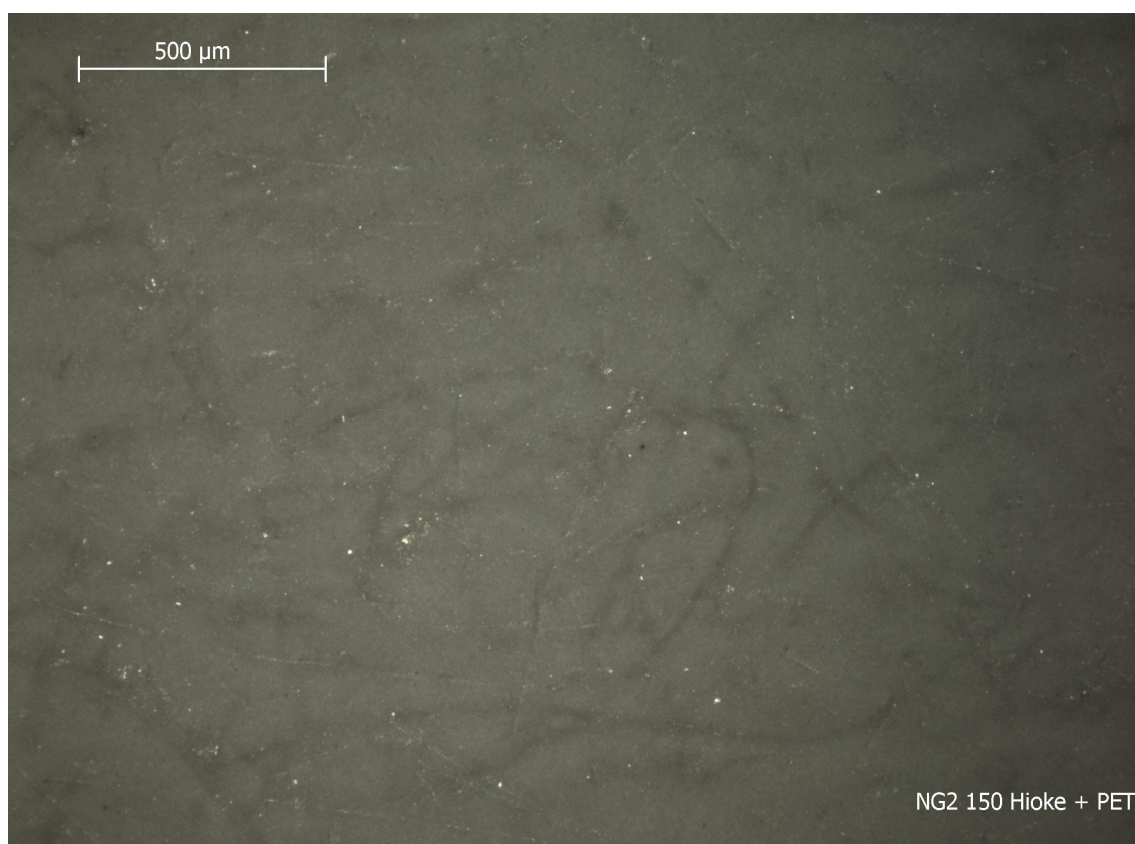
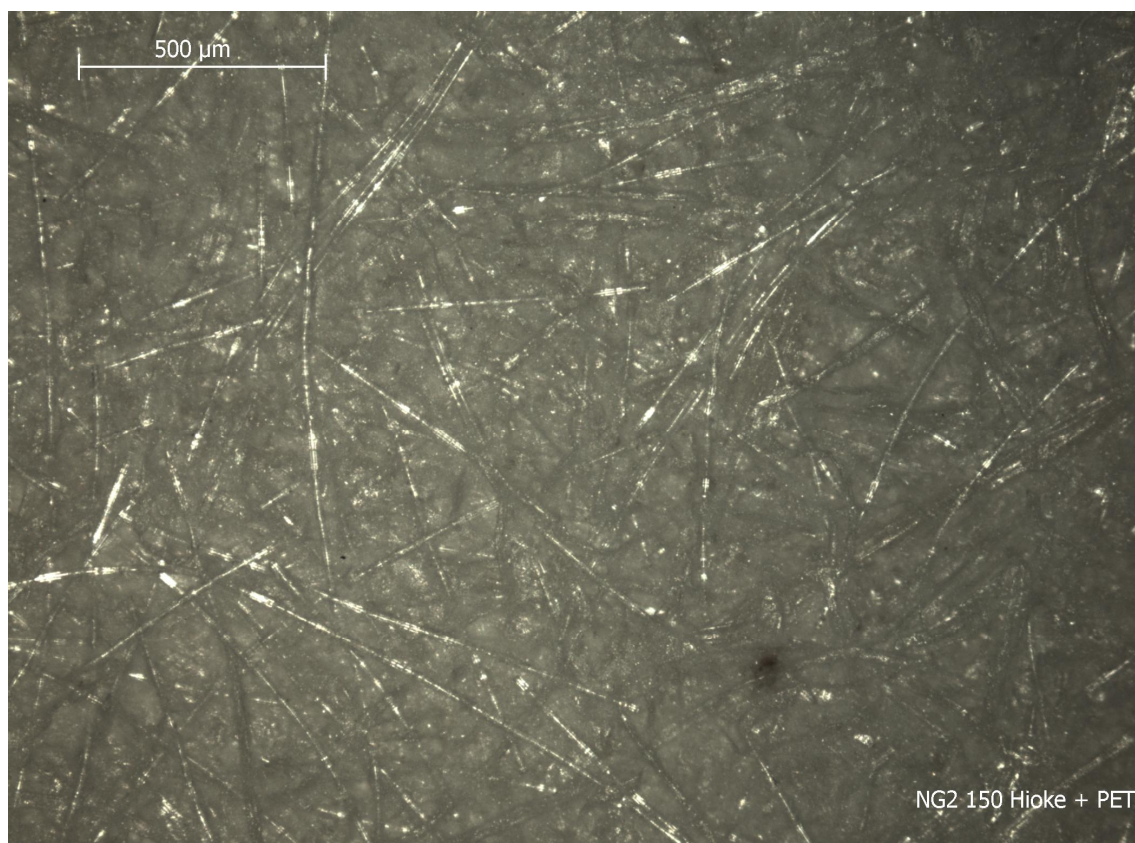
NG 120. Kuvat mittakaavalla paperin molemmilta puolilta.

LIITE 3: PAPERIEN MIKROSKOOPPIKUVAT

NGX 90 sellu+PET. Kuvat mittakaavalla paperin molemmilta puolilta.

LIITE 3: PAPERIEN MIKROSKOOPPIKUVAT

NG2 150 sellu+PET. Kuvat mittakaavalla paperin molemmilta puolilta. Yllä päällystämätön puoli ja alla päällystetty.

LIITE 3: PAPERIEN MIKROSKOOPPIKUVAT

NG2 150 sellu+PET. Kuvat mittakaavalla paperin molemmilta puolilta. Yllä päällystämätön puoli ja alla päällystetty.

LIITE 4: RESISTIIVISYYSMITTAUKSET

	RH	63%	T	22°C		
Mittaus	M 100	D2 130	NG 120	NGX 90	NG2 S	NG2 H
	Puoli A (mahdollinen päällystämätön puoli), MΩ					
1	858	701	850	803	603	911
2	931	609	872	839	587	939
3	896	656	889	839	636	987
4	963	641	898	875	653	975
5	1030	596	972	912	621	938
	Puoli B (mahdollinen päällystetty puoli), GΩ					
1	960	603	925	843	564	517
2	936	667	878	880	542	582
3	943	612	912	929	492	683
4	922	715	915	959	623	650
5	933	690	805	919	570	577
	RH	25%	T	22°C		
Mittaus	M 100	D2 130	NG 120	NGX 90	NG2 S	NG2 H
	Puoli A (mahdollinen päällystämätön puoli), MΩ					
1	858	701	850	803	603	911
2	931	609	872	839	587	939
3	896	656	889	839	636	987
4	963	641	898	875	653	975
5	1030	596	972	912	621	938
	Puoli B (mahdollinen päällystetty puoli), GΩ					
1	960	603	925	843	564	517
2	936	667	878	880	542	582
3	943	612	912	929	492	683
4	922	715	915	959	623	650
5	933	690	805	919	570	577
5	1030	596	972	912	621	938
	Puoli B (mahdollinen päällystetty puoli), GΩ					
1	960	603	925	843	564	517
2	936	667	878	880	542	582
3	943	612	912	929	492	683
4	922	715	915	959	623	650
5	933	690	805	919	570	577

LIITE 5: SÄHKÖNJOHTOKYKYMITTAUKSET

Perälaatikkomassa PET-% \ Mittaus	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15 k.a.	keskihajonta	
	0.00	302	302	301	301	300	297	299	300	297	300	299	300	299	299	299	299.67
0.20	300	301	298	303	302	303	303	303	302	303	302	302	301	300	300	301.53	1.5055
0.40	299	300	300	300	300	299	300	300	299	299	299	298	299	299	299	299.33	0.6172
0.60	299	299	299	299	299	299	299	299	299	299	299	298	299	299	299	298.93	0.2582
0.80	296	298	299	300	300	300	300	300	299	300	299	300	300	299	300	299.33	1.1127
1.00	299	299	299	300	300	300	300	300	299	300	299	300	299	300	300	299.60	0.5071
1.20	299	298	300	300	300	299	300	300	300	300	300	300	301	300	300	299.80	0.6761
1.40	299	299	299	300	300	300	299	300	300	299	300	300	299	299	300	299.47	0.6399
1.60	299	300	301	300	301	300	301	300	300	301	300	300	301	300	301	300.33	0.6172
1.79	301	300	300	300	300	300	300	301	301	301	301	300	301	301	301	300.53	0.5164
1.99	299	300	301	301	300	301	301	301	301	300	301	300	301	301	301	300.60	0.6325
2.19	299	300	301	301	300	301	301	301	301	301	301	301	301	301	301	300.73	0.5936
2.39	300	301	301	301	301	301	301	302	301	301	301	301	301	301	301	301.00	0.3780
2.59	301	300	301	301	301	301	301	302	301	301	301	301	301	302	302	301.13	0.5164
2.79	300	301	301	301	301	301	302	301	302	302	302	301	302	301	302	301.33	0.6172
2.99	300	301	301	301	301	301	302	301	302	301	302	302	301	302	302	301.33	0.6172
3.48	301	301	302	302	302	302	302	302	302	302	302	302	302	302	302	301.87	0.3519
3.97	301	302	302	302	302	302	302	302	302	302	302	302	302	301	302	301.87	0.3519
4.47	302	302	302	302	302	301	302	302	302	302	302	302	302	302	302	301.93	0.2582
4.96	301	302	302	302	302	303	302	302	302	302	303	303	303	303	303	302.33	0.6172

LIITE 5: SÄHKÖNJOHTOKYKYMITTAUKSET

Sekoitusäilömassa PET-% \ Mittaus	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15 k.a.	keskihajonta	
	0.00	469	468	473	473	472	467	471	466	477	473	474	474	464	473	477	471.40
0.20	471	464	474	473	472	469	474	471	468	472	476	472	472	473	475	471.73	2.8860
0.40	473	471	471	466	469	470	472	474	476	472	477	476	475	477	472	472.73	3.0434
0.60	471	469	471	472	469	472	471	470	472	471	473	469	466	470	464	470.00	2.3094
0.80	473	471	467	468	470	460	470	467	470	471	466	467	467	463	472	468.13	3.3440
1.00	465	461	463	470	451	468	467	465	467	468	469	464	463	468	471	465.33	4.6999
1.20	456	463	472	473	473	474	461	471	458	465	472	458	466	469	463	466.27	5.9941
1.40	468	471	461	463	465	471	472	469	463	469	472	468	468	469	460	467.27	3.8029
1.60	457	451	468	468	469	465	470	461	470	460	460	470	463	469	469	464.67	5.5936
1.79	465	470	469	473	467	460	465	466	462	468	467	465	466	471	470	466.93	3.2958
1.99	465	455	463	453	469	465	468	471	457	464	470	468	463	470	466	464.47	5.3773
2.19	459	463	467	467	465	464	464	460	469	467	469	467	469	473	471	466.27	3.7142
2.39	463	465	457	461	467	466	465	462	451	468	471	462	471	462	468	463.93	5.0658
2.59	454	451	460	467	473	456	458	470	451	462	466	466	465	464	465	461.87	6.4588
2.79	453	439	467	465	470	464	468	469	440	470	465	471	462	469	470	462.80	10.1272
2.99	468	459	466	472	468	471	467	467	468	439	466	435	457	462	469	462.27	10.6800
3.48	460	437	447	465	468	472	473	468	452	470	461	452	465	466	464	461.33	9.8093
3.97	456	460	471	463	464	460	455	463	467	460	463	463	466	459	463	462.20	3.9699
4.47	464	439	463	464	454	468	465	441	457	461	464	463	457	453	464	458.47	8.3336
4.96	457	460	446	461	452	448	455	467	460	462	456	460	467	466	469	459.07	6.6379