



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

HENNA LAMPINEN

PAPERIN ABSORPTIO-OMINAISUUKSIEN HALLINTA
JA OFFSET-PAINETTAVUUDEN PARANTAMINEN
MODIFIOIDUILLA TÄRKKELYSPOLYMEEREILLÄ

Lisensiaatintutkimus

Tarkastajat: Prof. Jurkka Kuusipalo ja
TkT Elias Retulainen

Aihe ja tarkastajat hyväksytyt
Teknisten tieteiden tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 5. marraskuuta 2015.

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknisten tieteiden tiedekunta

LAMPINEN, HENNA: Paperin absorptio-ominaisuuksien hallinta ja offset-painettavuuden parantaminen modifioituilla tärkkelyspolymeereillä

Lisensiaatintutkimus, 117 sivua, 10 liitesivua

Lokakuu 2016

Pääaine: Materiaalitiede ja -tekniikka

Tarkastajat: Prof. Jurkka Kuusipalo ja TkT Elias Retulainen

Avainsanat: modifioitu tärkkelys, perunatärkkelys, absorptio, offset, spray, pintaenergia, painettavuus

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli hallita paperin absorptio-ominaisuuksia ja parantaa offset-painettavuutta pienillä määrillä modifioituja perunapohjaisia tärkkelyksiä. Tutkimuksessa etsittiin sopiva päällystystekniikka pienten tärkkelysmäärien applikoimiseksi sekä analyysimenetelmiä modifioitujen tärkkelyksien määrän ja tasaisuuden analysoimiseksi. Spraytekniikka osoittautui sopivaksi ja toistettavaksi applikointimenetelmäksi. Perinteinen tärkkelyksen värjääminen jodilla ilmeni käyttökelpoiseksi analysointimenetelmäksi niin tärkkelyksen tasaisuuden kuin tunkeuman määrittämiseksi vähemmän modifioitujen tärkkelysten osalta, mutta pitkälle modifioituille tärkkelyksille se ei soveltunut.

Keskeisenä osana tutkimusta oli ymmärtää modifioitujen tärkkelysten rakenteelliset ja kemialliset erot ja selvittää niiden vaikutus tärkkelyksien asettumiseen ja järjestäytymiseen erilaisilla paperipinnoilla. Tärkkelysliuoksen viskositeetti vaikutti merkittävästi tärkkelyksen tunkeutumissyvyyteen etenkin huokoisella hienopaperin pohjapaperilla ja käytettäessä hydrofiilisiä tärkkelyksiä. Tiiviimmällä LWC-pohjapaperilla viskositeettia tärkeämmäksi tekijäksi nousi kemia ja tärkkelykseen liitetyt substituentit. Suuremman molekyylipainon omaavat tai vähemmän modifioidut tärkkelykset jäivät enemmän LWC-pohjapaperin pintaan ja niillä oli myös suuremmat vaikutukset pintalujuuksien paranemiseen. Kontaktikulmamittausten perusteella voitiin päätellä tärkkelysketjujen järjestäytyminen paperin pintaan. Järjestäytymiseen vaikuttivat tärkkelyksen kemiallisten ominaisuuksien lisäksi paperin pinnan hydrofiilisyytys/-fobisuus.

Kontaktikulma ja pintaenergia kertovat pinnan hydrofiilisyydestä/-fobisuudesta, mutta absorptiomittaukseen vaikuttavat edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi myös pinnan huokoisuus ja huokoskokojakauma. PRINT-absorptiomittaukselle saatiin hyvä korrelaatio paineenalaisen absorptiomittauksen kanssa. Sen perusteella pienet muutokset paineetomassa absorptiomittauksessa kumoutuvat todellista painonippiä vastaavassa paineessa. Vaikka laboratoriotulosten perusteella useimmat tarkoitukseensa räätälöidyt tärkkelykset antoivat lupaavia tuloksia niin vesi- kuin öljyabsorption sekä pintaenergian osalta, ei varsinaisissa painatuksissa saatu tärkkelyspolymeereillä merkittävää painatusteknistä hyötyä. Kuitenkin kaikki tässä tutkimuksessa testatut modifioidut tärkkelykset paransivat tutkittujen paperien pintalujuutta. LWC-pohjapaperilla pintalujuus parani jopa 250 % vain pienellä määrällä ($0,5 \text{ g/m}^2$) modifioitua tärkkelyspolymeeriä. Modifioitujen tärkkelysten pintalujuutta parantava vaikutus oli niin merkittävä, että pohjapaperin puupohjaisia raaka-aineita voitaisiin korvata edullisemmilla täyteaineilla. Nostamalla LWC-paperin täyteainepitoisuus SC-paperin tasolle voisi vuotuinen raaka-ainesäästö olla 300 000 tonnia vuodessa tuottavalla paperikoneella jopa 3,2 miljoona euroa.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Faculty of Engineering Sciences

LAMPINEN, HENNA: Control of Absorption Properties and Improvement of Offset Printability by Using Modified Starch Polymers

Licentiate's Thesis, 117 pages, 10 Appendix pages

October 2016

Major: Materials Science and Technology

Examiner: Prof. Jurkka Kuusipalo and D.Sc. (Tech.) Elias Retulainen

Keywords: modified starch, potato starch, absorption, offset, spray, surface energy, printability

The objective of this study was to control the absorption properties of paper and to improve the offset printability of paper products with a small amount of modified potato-based starches. The aim of this work was to find a suitable coating technique for applying a small amount of starch polymer and suitable analytical methods to analyze the amount and uniformity of modified starches on paper surfaces. The most appropriate application method was the spray technique. The traditional starch staining method with iodine proved to be suitable method to determine the uniformity and penetration of starch with less modified starches, but it was not appropriate to highly modified starches.

The main part of the study was to understand the structural and chemical differences of modified starches. Also, explain how starches are self-organizing on a variety of paper surfaces. The viscosity of applied starch polymer had a significant effect on the penetration depth of the starch. This phenomenon was emphasized upon application of hydrophilic starch polymers on a porous fine base paper. On the less porous LWC base paper, chemistry was more dominant factor than viscosity. Starch polymers with the higher molecular weight or the smaller degree of substitution remain on surface of the LWC base paper and also had a greater impact to surface strength. Surface energy results showed the starch chains organization on the paper surface. The organization was affected by the chemical properties of starch and hydrophilicity/-fobicity of the surface of the paper.

The contact angle and surface energy are used to indicate the hydrophilicity and hydrophobicity of the surface. Also, porosity and pore size distribution of paper surface, in addition to hydrophilicity and hydrophobicity, have a strong effect on the absorption properties. PRINT-absorption measurements without pressure correlated well with the absorption measurement under pressure. Small changes in the pressure-free absorption measurement were disappeared in the nip's pressure. Though the laboratory results promised excellent results in both water and oil absorption and surface energy, printability did not improve significantly. However, all in this study tested modified starch polymers enhanced surface strength. LWC base paper surface strength improvement was significant. Modified starch improved surface strength by over 250% when the surface was applied to only 0.5 g/m² of the modified starch. The surface strength improving effect was so significant that the base paper wood-based raw materials could be replaced with cheaper fillers. An increase of filler content in the LWC paper to SC paper levels, result an annual raw material savings up to 3.2 million euros in a paper machine with 300 000 t yearly production.

ALKUSANAT

Tämä lisensiaatintutkimus on koostettu VTT:llä vuosina 2003–2013 käynnissä olleista tutkimusprojekteista, joissa toimin keskeisenä tutkijana. Pääasiassa tutkimukset kuuluivat Tekesin NETCOAT projekteihin TailorPap 1 ja TailorPap 2 sekä EffNet-projektiin. Tätä lisensiaatintutkimusta ajatellen näihin projekteihin on tehty lisäksi täydentäviä kokeita. Oma tutkimusroolini projekteissa oli tutkittavien tärkkelysmodifikaattien vieminen paperin pintaan spraytekniikalla, sprayteknologian kehittäminen, absorptiomittaukset sekä vastaaminen pilot-kokeiden applikoinneista ja offset-painatuksista. Osan tässä lisensiaatintutkimuksessa kuvatuista tutkimuksista ovat suorittaneet projektin toiset tutkimushenkilöt.

Haluan kiittää tutkimusprojektien rahoittajayrityksiä hyvästä yhteistyöstä ja mielenkiintoisista tutkimusaiheista. Hyvästä yhteistyöstä haluan kiittää myös projektien tutkimusryhmiin kuuluneita henkilöitä sekä kaikkia työkavereitani. Erityiskiitokset haluan välittää DI Kirsi Katajalle ja FL Sari Hyväriselle loistavasta ja antoisasta tiimityöskentelystä.

Lämpimät kiitokset TkT Elias Retulaiselle, FL Timo Lappalaiselle ja TkL Pauliina Tuikiaiselle, jotka auttoivat tutkimustyössäni VTT:llä sekä erityiskiitokset jatko-opintojeni ohjaajalleni professori Jurkka Kuusipalolle. Lisäksi haluan kiittää ystävääni DI Elli Ikosta neuvoista kielenhuoltokysymyksissäni.

Sydämelliset kiitokset myös perheelleni ja läheisilleni, jotka jaksoivat kannustaa ja uskoa uurastukseni valmistumiseen. Toivon tämän lisensiaatintutkimuksen kannustavan myös koulutiensä aloittanutta Joel-poikaani ahkeraan opiskeluun.

Jyväskylä, lokakuu 2016

Henna Lampinen

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	1
2	Paperinvalmistuksen tärkkelykset	2
2.1	Tärkkelyspolymeerien ominaisuudet	2
2.2	Tärkkelysliuosten ominaisuudet	4
2.3	Tärkkelysten modifiointi	5
2.4	Tärkkelysten käyttökohteet paperinvalmistuksessa	7
2.4.1	Pintaliimaus	9
3	Paperin absorptio-ominaisuudet	11
3.1	Nesteen tunkeutuminen paperiin	11
3.2	Nesteen ja paperin törmäyshetken vuorovaikutukset	13
3.3	Nesteen penetraation mallinnus	14
3.4	Pintaenergia ja kontaktikulma	16
3.5	Karheuden vaikutus kontaktikulmaan	21
3.6	Paperin kastuvuus	22
3.7	Paperin absorption mittaussmenetelmät	23
4	Paperin offset-painatus	25
4.1	Offset-menetelmät	25
4.1.1	Arkkioffset	25
4.1.2	Heatset	26
4.1.3	Coldset	27
4.1.4	Vedetön offset	27
4.2	Offset-painovärit	28
4.3	Painojäljen laatuongelmat	29
	KOKEELLINEN OSA	32
5	Mittaus- ja analysointimenetelmät	32
5.1	Paperitekniset mittaukset	32
5.2	Tärkkelysten analysointi	32
5.2.1	Tärkkelysten ja niiden vesiliuosten ominaisuudet	32
5.2.2	Tärkkelyksen määrä paperissa	33
5.2.3	Tärkkelyksen tunkeuma paperiin	34
5.2.4	Tärkkelyspinnoitteen tasaisuus paperissa	35
5.3	Absorptio-ominaisuudet ja offset-painettavuus	36
5.3.1	Kontaktikulma ja pintaenergia	36
5.3.2	Absorptio	37
5.3.3	Paineenalainen absorptio	39
5.3.4	Kuivapintalujuus (IGT)	40
5.3.5	Märkäpintalujuus ja painoväriin märkähylykkyys (Prüfbau)	41
5.3.6	Painoväriin asettuminen	42
5.3.7	Painojäljen epätasaisuus	43
6	Paperinäytteiden valmistus	44
6.1	Paperinäytteet	44

6.2	Modifioidut tärkkelykset.....	45
6.3	Tärkkelysliuosten valmistus ja säilytys	48
6.4	Laboratoriomittakaavan applikointimenetelmät	48
6.5	Pilot-mittakaavan applikointimenetelmät	50
6.6	Kalanteroinnit	52
6.7	Pilot-mittakaavan painatuskokeet	53
7	Tulokset.....	55
7.1	Applikointimenetelmien vertailu	55
7.2	Tärkkelyksen määrä.....	58
7.3	Spraylaitteiston optimointi.....	59
7.4	Paineenalainen absorptio vs. paineeton absorptio.....	63
7.5	Pohjapaperien vaihtelut ja veden vaikutus.....	66
7.5.1	LWC ja Novel LWC.....	66
7.5.2	Hienopaperi	68
7.5.3	Esipäällystetty hienopaperi.....	69
7.6	Tärkkelysominaisuuksien vaikutus pohjapaperien ominaisuuksiin	70
7.6.1	Molekyylipaino	70
7.6.2	Hydroksipropylointi	74
7.6.3	Asetylointi	76
7.6.4	Karboksimetylointi	77
7.6.5	Oktenyyilisukkinointi	79
7.6.6	Yhteenvedo tärkkelysominaisuuksien vaikutuksista pohjapapereihin	80
7.7	Tärkkelysominaisuuksien vaikutus Novel LWC paperin ominaisuuksiin	81
7.8	Tärkkelysominaisuuksien vaikutus esipäällistetyn paperin ominaisuuksiin	83
7.9	Pilot tulokset	85
7.9.1	Sheet-fed offset (SFO).....	85
7.9.2	Coldset web offset (CSWO).....	86
7.9.3	Sheet fed offset (SFO).....	86
7.9.4	Heatset web offset (HSWO).....	88
7.10	Tärkkelyksien järjestäytyminen	89
7.10.1	Anioniset tärkkelysmodifikaatit.....	90
7.10.2	Nonioniset tärkkelysmodifikaatit.....	93
7.10.3	Kationiset tärkkelysmodifikaatit.....	94
7.10.4	Yhteenvedo järjestäytymisestä	95
7.11	Käytetyn mallin vaikutus laskettuun pintaenergiaan	96
7.12	Modifioidun tärkkelyksen applikointi prosessimittakaavassa	98
7.12.1	Spraypäällistys kuivan vs. puristinkuivan paperi pintaan.....	100
7.12.2	OSA tärkkelyksen määrä ja kustannustehokkuus.....	104
7.13	Jatkotutkimuskohteet	105
8	Yhteenvedo	106
	LÄHTEET	108
	STANDARDIT	117
	LIITTEET	118

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Ac	Asetaatti
C_Ac	Kationinen tärkkelysasettaatti
CIJ	Jatkuvatoiminen mustesuihku (Continuous InkJet)
CMe	Karboksimetyyli
CSWO	Coldset web offset
DP	Polymerointiaste (Degree of Polymerization)
DS	Substituutioaste (Degree of Substitution)
FP	Hienopaperin pohjapaperi
FP pre	Esipäällystetty hienopaperi
GvOC	Good, van Oss ja Chaudhury
HP	Hydroksipropyyli
HP_Ac	Hydroksipropyylitärkkelysasettaatti
HP_OSA	Hydroksipropyloitu oktenyyilisukkinaattitärkkelys
HSWO	Heatset web offset
KAP	Kuiva-ainepitoisuus
L-W	Lucas-Washburn
LW_AB	Litshitz-van der Waals happo-emäs (acid-base) menetelmä
LWC	LWC-paperin pohjapaperi
MS	Molaarinen substituutioaste (the Molar degree of Substitution)
Mw	Molekyylipaino (Molecular weight)
Novel LWC	Koekoneella valmistettu LWC-paperi
OSA	Oktenyyilisukkinaatti
OWRK	Owen, Wendth, Rabel ja Kaeble matemaattinen malli
PVA	Polyvinyylialkoholi
SFE	Vapaa pintaenergia (Surface free energy)
SFO	Arkkioffset (Sheet Fed Offset)

1 JOHDANTO

Hyvän painojäljen kannalta paperilta vaaditaan tiettyjä ominaisuuksia riippuen painomenetelmästä. Etenkin offset-painopaperilta vaaditaan hyvää pintalujuutta ja pölyämättömyyttä sekä sellaista painoalustaa, johon painoväri sopivasti kiinnittyy. Perinteisesti offset-papereiden painopintaa parannetaan kalanteroinnin lisäksi pintaliimauksella, pigmentoinnilla ja päällystyksellä. Näillä menetelmillä paperin pintaan applikoidaan suuriakin määriä pinnoitetta. Tässä työssä paperin offset-painettavuutta pyrittiin parantamaan erityäin pienillä määrillä (alle $0,5 \text{ g/m}^2$) tähän tarkoitukseen modifioituilla perunapohjaisilla tärkkelyspolymeereillä. Ajatuksena oli, että pohjapaperina voitaisiin käyttää hinnaltaan edullisempaa ja laadultaan heikompa tuotetta, jonka pinta räätälöitäisiin pienellä määrällä modifioitua perunatärkkelystä kuhunkin käyttötarkoitukseen sopivaksi.

Tärkkelyksen modifioinnilla parannetaan natiivitärkkelysten ominaisuuksia paperin valmistusprosessiin soveltuvaksi, sillä natiivitärkkelys itsessään on liian viskoottista jo matalissa kuiva-ainepitoisuuksissa. Viskositeetin alentamisen lisäksi tärkkelyksiä voidaan modifioida lisäämällä tärkkelyksen hydroksyyliiryhmiin erilaisia funktionaalisia ryhmiä toiminnan parantamiseksi. Funktionaalisilla ryhmillä vaikutetaan tärkkelyksen varaukseen ja hydrofiilisyyteen/-fobisuuteen. Tärkkelysten modifiointi nostaa valmistuskustannuksia, mutta täsmätärkkelyksien käyttö vähentää tarvittavaa tärkkelysmäärää.

Kirjallisuusosan tavoitteena oli selvittää tärkkelyksien ominaisuuksia, niiden modifiointia ja käyttökohteita nykyisissä paperinvalmistusprosesseissa. Lisäksi selvitettiin eri offset-painomenetelmiä ja niiden painopaperille asettamia vaatimuksia. Tarkemmin paneuduttiin paperin absorptio-ominaisuuksiin ja pintaenergiaan, jotta voitiin ymmärtää modifioitujen tärkkelysten vaikutustapaa paperin pintaominaisuuksiin.

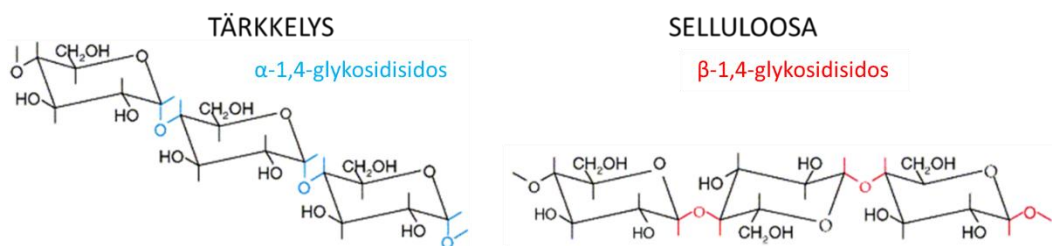
Kokeellisessa osassa testattiin erilaisia tärkkelyspolymeerien applikointitekniikoita ja tutkittiin tähän tarkoitukseen modifioitujen perunapohjaisten tärkkelyspolymeerien vaikutuksia paperin pintaominaisuuksiin ja offset-painettavuuteen. Kokeissa käytettiin neljää hyvin erilaista paperilajia. Näistä kaksi olivat kaupallisia pohjapapereita (LWC- ja hienopaperi), kolmas oli kaupallinen esipäällystetty hienopaperi ja neljäs oli koekoneella ajettu hienoaineköyhdytetty Novel LWC-paperi. Offset-painettavuudelle pyrittiin löytämään sopivia laboratoriomittauksia pienten näytemäärien testaamiseen. Työssä testattiin myös erilaisia menetelmiä applikoidun tärkkelyspolymeerin määrän ja tasaisuuden selvittämiseksi.

2 PAPERINVALMISTUKSEN TÄRKKELYKSET

Tässä kappaleessa on esitetty tärkkelyspolymeerien ominaisuudet ja käyttäytyminen vesiliuoksessa. Lisäksi on selvitetty tärkkelyksien modifiointitavat ja käyttökohteet paperinvalmistusprosessissa.

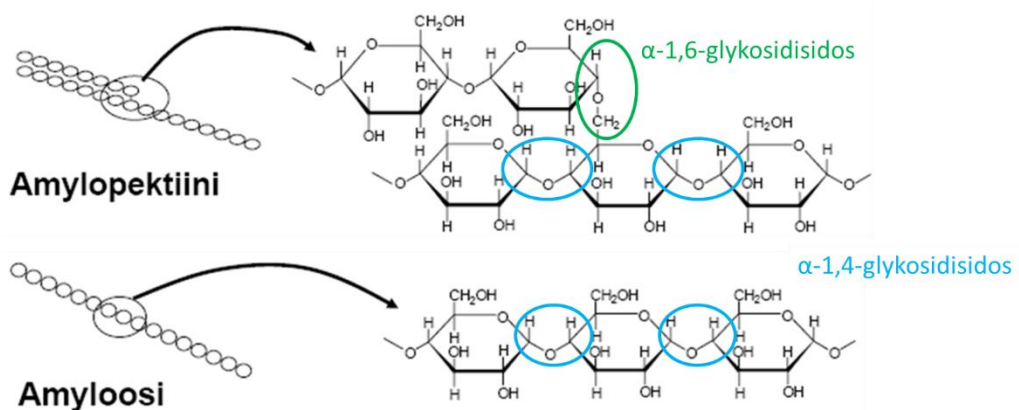
2.1 Tärkkelyspolymeerien ominaisuudet

Tärkkelys on glukoosiyksiköistä ($C_6H_{10}O_5$) koostuva hiilihydraatti. Tärkkelys eroaa selluloosasta glukoosiyksiköiden sitoutumisella, kuten kuvasta 1 voidaan havaita. Tärkkelyksellä glykosidiset sidokset (α -1,4) ovat suuntautuneet samalle puolelle, kun taas selluloosalla sidokset ovat vastakkaisilla puolilla (β -1,4). Saman puolisten glykosididosten takia tärkkelys kiertyy ja muodostaa ”sykeröitä”, kun taas vastakkaispuoleisten glykosididosten takia selluloosa pysyy suorana ja muodostaa kuituja. [5,7,10,87]. Selluloosa ei liukene veteen, mutta tärkkelys liukenee [6]. Tärkkelyksen liukeneminen vaatii kuitenkin kuumennusta, sillä tärkkelysjyvät ovat liukenemattomia alle $50\text{ }^\circ\text{C}$ veteen [94].



Kuva 1. Tärkkelyksen ja selluloosan rakenteet [69], muokattu.

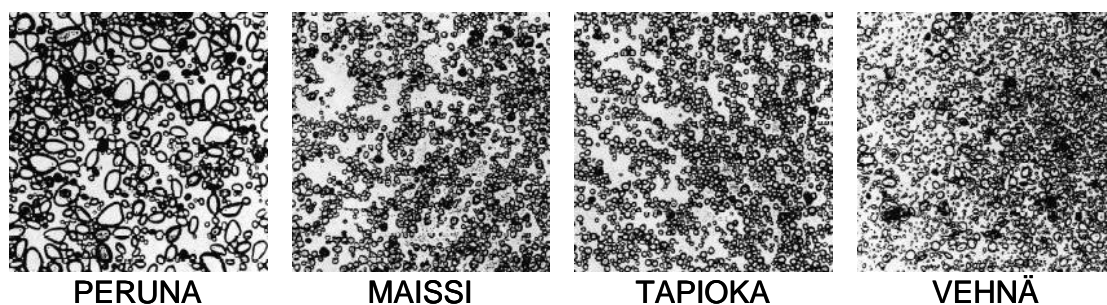
Tärkkelys muodostuu sekä suoraketjuisesta amyloosista että haaroittuneesta amylopektiinistä. Niiden rakenteet on esitetty kuvassa 2. Suoraketjuisessa rakenteessa glukoosiyksiköt ovat sitoutuneet toisiinsa α -1,4-glykosididoksiin ja haaroittuneet sivuketjut ovat liittyneet suoraketjuiseen rakenteeseen α -1,6-glykosididoksiin [3,7,10,84].



Kuva 2. Amyloosin ja amylopektiinin rakenteet [44], muokattu.

Eri kasveilla amyloosin ja amylopektiinin suhde on erilainen. Vahamainen maissi koostuu lähes kokonaan haaroittuneesta amylopektiinistä, kun taas useimmat tärkkelykset (esimerkiksi peruna, maissi, vehnä ja tapioka) sisältävät amylopektiinin lisäksi noin 20–30 % suoraketjuista amyloosia [3,5,10]. Polymerointiaste (DP) kertoo kuinka monesta glukoosiyksiköstä polymeeri on muodostunut [92]. Saarisen [73] mukaan on raportoitu, että amyloosin polymerointiaste on alle 7000 ja amylopektiinin polymerointiaste on yli 7000. Kuitenkin Bruunin [6] mukaan amyloosiketjun pituus voi olla 250–22 000 glukoosiyksikköä ja amylopektiiniketjun 300 000–3 000 000 glukoosiyksikköä. Yhden glukoosiyksikön molekyylipaino (M_w) on noin 163.

Tärkkelys esiintyy kasveissa yleensä granulaatteina eli jyvinä [3,7]. Niiden koko ja muoto vaihtelevat eri kasvilajeilla. Eklundin ja Lindströmin [10] mukaan perunatärkkelyksen keskimääräinen partikkelikoko on noin 30 μm . Kuvasta 3 havaitaan, että perunatärkkelyksen partikkelikojakauma on suuri (10–100 μm), kun taas viljakasveilla (ohra, vehnä, maissi ja vahamainen maissi) partikkelikojakauma on huomattavasti pienempi (4–35 μm) [5].

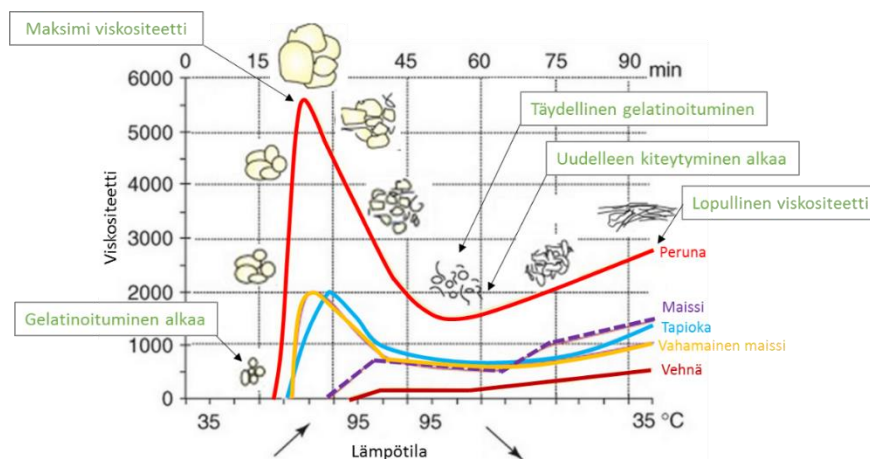


Kuva 3. Kuvat perunan, maissin, tapiokan ja vehnän tärkkelysjyvistä [5], muokattu.

Tärkkelysjyvät sisältävät 10–20 % vettä ja pieniä määriä muita aineita, kuten proteiineja (0,05–0,5 %), rasvoja (0,05–0,8 %) ja epäorgaanisia aineita (0,1–0,4 %) [5]. Aineiden määrät vaihtelevat eri tärkkelyslajien välillä. Myös saman tärkkelyslajin sisällä on vaihteluja aineiden määrissä mm. maaperän ja ilmaston vaikutuksesta [94]. Pääsääntöisesti viljatärkkelyksiin on sitoutunut enemmän proteiineja ja rasvoja, kun taas mukula- ja juuritärkkelyksissä on enemmän vettä [5,94].

2.2 Tärkkelysliuosten ominaisuudet

Natiivitärkkelys ei liukene kylmään veteen hydroksyyliiryhmistä johtuvista heikoista, mutta lukuisista vetysidoksista johtuen [3,7,94]. Tärkkelyksen ja veden suspensiota kuumennettaessa alkavat tärkkelysryväset absorboida vettä ja turvota, jolloin liuoksen viskositeetti kasvaa (kuva 4). Lämpötilan noustessa tärkkelysryväset turpoavat lisää ja saavuttavat moninkertaisen koon alkuperäiseen kokoonsa verrattuna. Samalla liuoksen viskositeetti kasvaa voimakkaasti, kunnes saavutetaan lämpötila, jossa tärkkelysryväset repeävät. Tällöin viskositeetti alkaa laskea ja tärkkelysryväset hajoavat täydellisesti. [3,10,94].



Kuva 4. Tärkkelysryvän käyttäytyminen ja tärkkelysliuosten viskositeetit kuumennettaessa ja jäädytettäessä. Viskositeettikäyrät on mitattu tärkkelysliuoksista, joiden kuiva-ainepitoisuus oli 6,6 %. Muokattu lähteistä [25,78,79].

Tärkkelysliuoksen viskositeetti ja tärkkelyksen gelatinointumis- eli liisteröitymislämpötila ovat tärkkelyslajikohtaisia. Modifioimattoman perunatärkkelyksen gelatinointumislämpötila (60–65 °C) on matalampi kuin maissi- ja vehnätärkkelysten (75–85 °C) [79]. Perunalle, tapiokalle ja vahamaiselle maisille on tunnusomaista, että niiden viskositeetit kasvavat keitettäessä voimakkaasti aiheuttaen viskositeettiä ennen tärkkelysryvästen repeytymistä [10,79,94]. Viskositeettiä on selvästi korkein perunapohjaisilla tärkkelyksillä. Tärkkelyslajin ja sen amyloosi/amylopektiini -suhteen lisäksi liuoksen konsentraatiolla ja modifioinnilla on merkittävä vaikutus liuoksen viskositeettiin.

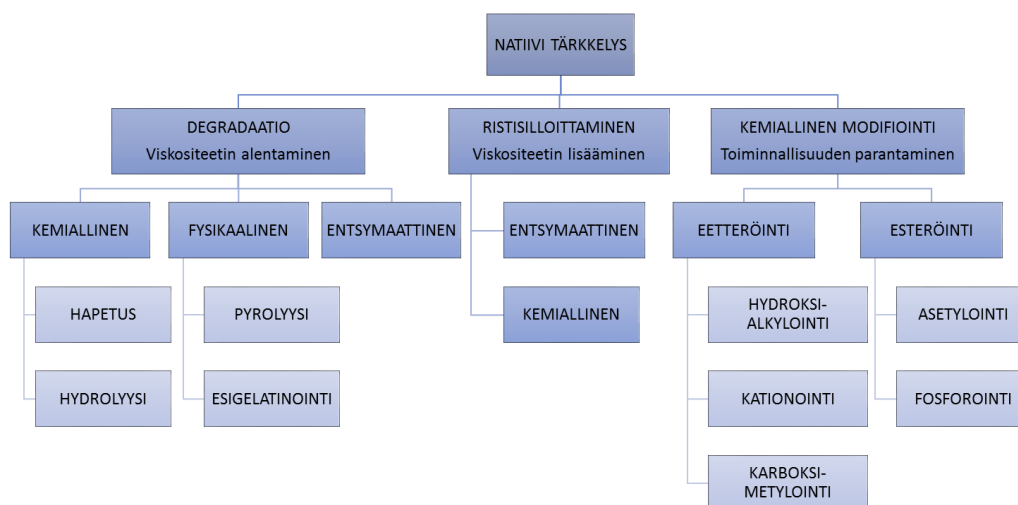
Kuvasta 4 havaitaan myös, että jäähtyessään tärkkelysliuoksen viskositeetti kasvaa, sillä keitetty tärkkelysliuos alkaa uudelleen kiteytyä eli retrogradatoitua [3,54,78,94]. Retrogradaatio tapahtuu rakenteellisia muutoksia, eikä molekyylien uudelleen järjestäytyminen palauta tärkkelyksen alkuperäistä rakennetta. Jäähtymisen aiheuttama nopea retrogradaatio aiheuttaa geelinmuodostumista ja hidas retrogradaatio laimennetuilla liuoksilla aiheuttaa samentumista ja lopulta saostumista [10,94]. Retrogradaatio riippuu tärkkelyksen konsentraation, varastointiajan ja -lämpötilan lisäksi mm. käytetystä tärkkelyksestä, muista yhdisteistä sekä pH-arvosta [54,94]. Retrogradaatio on nopeinta pH-alueella 5–7. Tärkkelyksen uudelleen järjestäytyminen vähenee pH-arvon noustessa tai laskiessa edellä

mainitusta pH-arvosta. Retrogradaatiota ei enää tapahdu, jos pH on yli kymmenen tai alle kaksi. Yhdenarvoiset suolat sekä urea hidastavat retrogradaatiota. [94]

Natiivitärkkelyksistä viljatärkkelykset kuten maissi ja vehnä retrogradataituvat nopeammin kuin juuri- tai mukulatärkkelykset kuten peruna ja tapioka [3,94]. Maurerin [54] esittämien viskositeetikäyrien mukaan lämpötilan laskiessa 30 °C:een amyloosia sisältävän maissitärkkelysliuoksen lopullinen viskositeetti nousee voimakkaasti ja on epästabiili retrogradaation takia. Pelkästä amylopektiinistä koostuva vahamainen maissi retrogradataituu kaikkein hitaimmin tai ei ollenkaan, sillä amylopektiinin molekyylit ovat amyloosin molekyyliä estyneempiä retrogradataitumaan haaroittuneen rakenteensa ansiosta [54,94]. Myös amyloositärkkelyksen molekyyliketjun pituudella on selvä yhteys retrogradaatioon. Swinkels [94] onkin todennut amyloositärkkelyksen retrogradaation olevan voimakkainta polymerointiasteen (DP) ollessa 100–200 glukoosiyksikköä. Tehokkain keino estää retrogradaatiota on derivatisoida tärkkelysmolekyylit pienellä määrällä eeteri- tai esteriryhmiä [94].

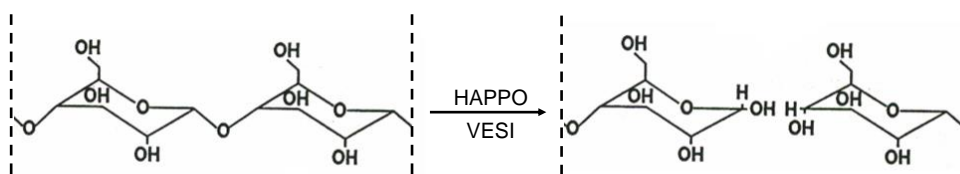
2.3 Tärkkelysten modifiointi

Natiivitärkkelyksen ominaisuudet eivät läheskään aina riitä paperinvalmistusprosessin asettamiin vaatimuksiin, sillä keitetty natiivitärkkelys on liian viskoottista ja muodostaa geelejä jo matalissa kuiva-ainepitoisuuksissa. Luonnontärkkelyksen toimivuutta eri kohteissa voidaan parantaa mm. alentamalla viskositeettia tai muuttamalla sen funktionaalisia ominaisuuksia. Tärkkelysten modifiointi voidaan jakaa lopullisen varauksen, käyttötarkoituksen tai modifiointitavan mukaan. Kuvassa 5 on esitetty tärkkelyksien modifiointi modifiointitapojen mukaan. Tärkkelyksiä modifioitaessa voidaan käyttää joko yhtä menetelmää tai yhdistää kahta tai useampaa menetelmää. Käyttökohteissa modifioidut tärkkelykset jaetaan kuitenkin yleensä lopullisen varauksen mukaan kationisiin, anionisiin ja neutraaleihin eli nonionisiin tärkkelyksiin.

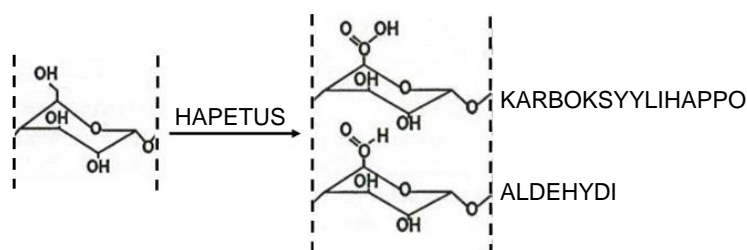


Kuva 5. Kaaviokuva tärkkelyksen modifiointitavoista. Yhdistetty ja muokattu useista lähteistä [5,6,54,94].

Tärkkelyksen viskositeettia voidaan alentaa entsyymaattisesti, fysikaalisesti, kemiallisesti tai useimmiten yhdistämällä edellä mainittuja menetelmiä. Samalla parannetaan tärkkelyksen liukoisuutta ja lämpötilastabiiliteettia. Tärkkelysketjun lyhentäminen hallitusti glukoosiyksiköiden välisistä glykosididoksista (C-O-C) voidaan tehdä pyrolysoimalla korkeassa lämmössä, entsyymaattisesti α -amylaasientsyymillä, hapolla hydrolysoimalla tai hapettamalla mm. hypokloriitilla tai peroksidilla [3,55,94]. Kuvissa 6 ja 7 on esitetty tärkkelyksen happohydrolyysin ja hapetuksen yksinkertaistetut kemialliset reaktiot.



Kuva 6. Tärkkelysketjun pilkkominen happohydrolyysillä [54].

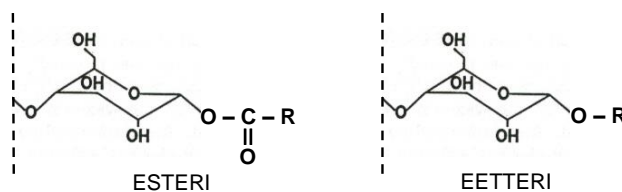


Kuva 7. Tärkkelyksen pilkkominen hapettamalla hypokloriitilla [54].

Kylmään veteen liukenemisen parantamiseksi tärkkelyksiä voidaan esigelatinoida (pregelatinized starch), jolloin veden, lämmön ja mekaanisen rasituksen vaikutuksesta vettyneet tärkkelysjyvät hajoavat ja liisteröityvät [54,94]. Tällöin tärkkelys rikkoutuu myös glukoosiyksiköiden sisältä, eikä vain hallitusti glykosididoksista pilkkoutumalla.

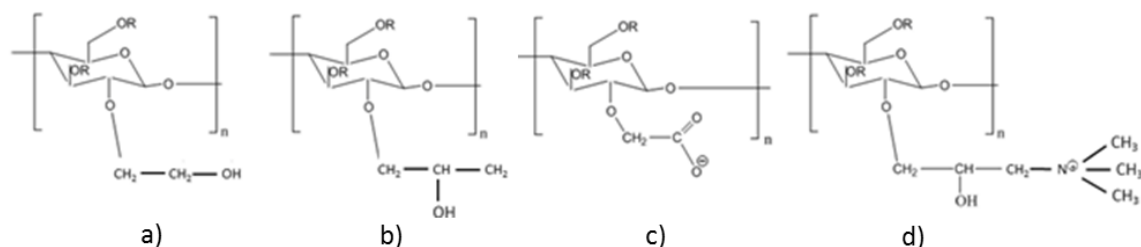
Tärkkelysten viskositeettia voidaan nostaa ristisilloittamalla. Tällöin tärkkelykset kestävät paremmin keittämistä, sekoittamista ja happamia olosuhteita. Ristisilloitusmenetelmää käytetään lähinnä ruokateollisuuden tarpeisiin [22,94].

Tärkkelysten toiminnallisuuden parantamiseksi tärkkelyksen anhydroglukoosiyksikön ryhmiin voidaan liittää kemiallisesti substituentteja eetteri- ja esterisidoksilla [3,94]. Eetteri- ja esterisidosten yksinkertaistetut rakennekaavat on esitetty kuvassa 8. Liitettävillä substituentteilla voidaan muuttaa sekä tärkkelyksen varausta että hydrofobisuutta/-fiilisyttä.



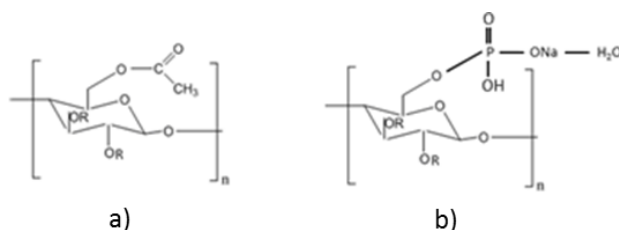
Kuva 8. Tärkkelyksen esteri- ja eetterisidos.

Tärkkelyksiä voidaan esteröidä alkyloimalla joko etyleenioksidilla tai propyleenioksidilla, karboksimetyloimalla natriummonokloraatilla tai kationoimalla 2,3-epoksipropyyli-trimetyyliammoniumkloridilla [94]. Näiden tärkkelysmodifikaattien rakennekaavat on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Modifioidut tärkkelyseetterit: a) hydroksialkyloitu hydroksietyylitärkkelys, b) hydroksialkyloitu hydroksi-propyyli-tärkkelys, c) karboksimetyloitu karboksimetyyli-tärkkelys ja d) kationoitu tärkkelysasettaatti.

Tärkkelyksiä voidaan esteröidä asetyloimalla etikkahappoanhydridillä tai fosforoida ortofosfaatilla [94]. Näiden tärkkelysmodifikaattien rakennekaavat on esitetty kuvassa 10.



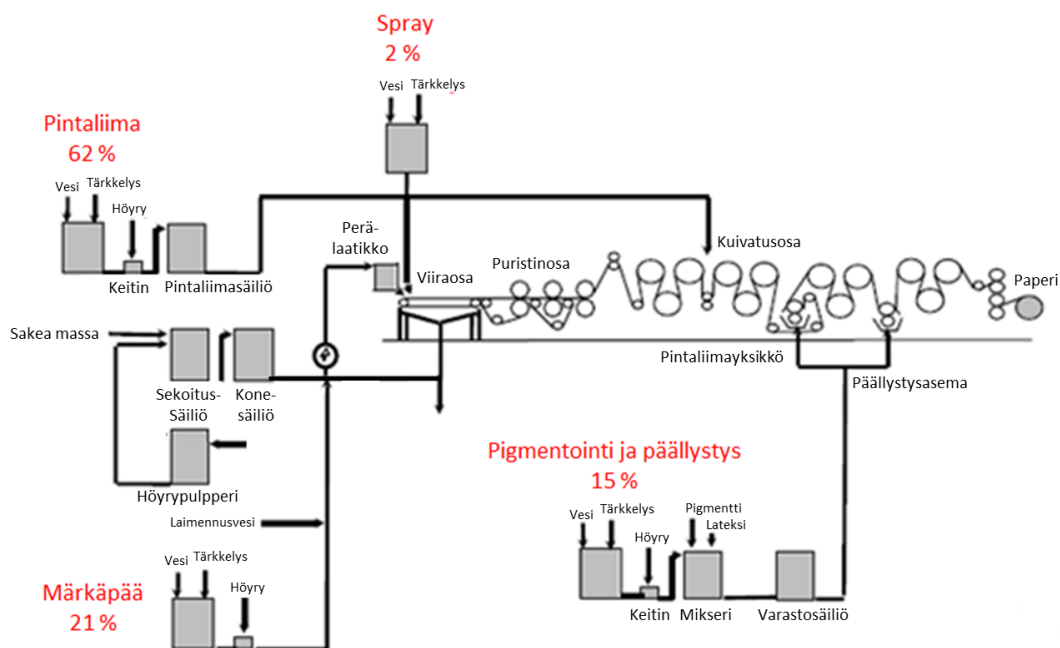
Kuva 10. Modifioidut tärkkelysesterit: a) asetyloitu tärkkelysasettaatti ja b) fosforoitu tärkkelysfosfaatti.

Liitettyjen substituenttien tai sivuketjujen määrää kuvataan substituutioasteella (DS). Jos anhydroglukoosiyksikön jokaiseen kolmeen OH-ryhmään on liitetty substituentti, substituutioaste (DS) on 3. Yleensä paperiteollisuudessa käytettyjen kaupallisten modifioitujen tärkkelysten DS on alle 0,2 eli keskimäärin kymmeneen OH-ryhmään on liitetty korkeintaan kaksi substituenttia.

2.4 Tärkkelysten käyttökohteet paperinvalmistuksessa

Euroopan tärkkelysten tuottajien mukaan [91] vuonna 2014 paperi- ja kartonkiteollisuuden tarpeisiin käytettiin lähes kolmannes (29 %) EU-alueen tärkkelysten kokonaiskulutuksesta. Suomalainen paperiteollisuus on käyttänyt tärkkelystä noin 130 000 tonnia vuodessa [21]. Suurin osa tärkkelyksistä tuodaan ulkomailta lukuun ottamatta ohratärkkelystä, jota valmistetaan Suomessa myös paperiteollisuuden tarpeisiin [21]. Maailmanlaajuisesti yleisimmin käytettyjä tärkkelyslähteitä paperiteollisuudessa ovat maissi, vehnä, peruna, ja tapioka [5]. Hiivan *et al* [21] mukaan peruna on viljaa kalliimpi raaka-aine, mutta sen modifiointi on viljatärkkelysten modifiointia edullisempaa.

Tärkkelyksiä käytetään paperin- ja kartonginvalmistuksessa parantamaan tuotteen kuivalujuutta, pintaominaisuuksia sekä täyte- ja lisäaineiden retentiota. Tärkkelyksiä käytetään myös sideaineena pigmentoinnissa ja päällystyksessä sekä monikerroskartonkien liimauksessa. Kuvassa 11 on esitetty tärkkelysten käyttökohteet paperin- ja kartonginvalmistuksessa ja niiden suhteelliset osuudet [6,79].



Kuva 11. Tärkkelysten perinteiset käyttökohteet paperin- ja kartonginvalmistuksessa [6] ja niiden suhteelliset osuudet [79], muokattu.

Tärkkelyksiä käytetään paperinvalmistuksessa pääasiassa parantamaan paperin kuivalujuutta. Tärkkelyksen hydroksyyli-ryhmät muodostavat vetysidoksia vesimolekyylien kanssa ja veden poistuessa kuivatuksen vaikutuksesta vetysidokset muodostuvat tärkkelyksen ja muiden väliaineiden kuten kuitujen ja hienoaineen välille. Tärkkelys voidaan lisätä prosessiin massaliimana sulpun joukkoon ennen perälaatikkoa tai applikoida pintaliimana (ks. kappale 2.4.1) paperin pintaan kuivatusosalla.

Kuitujen anionisen varauksen takia massaliimana käytetään eniten kationisia tärkkelyksiä. Kationisen massaliimatärkin annostelu on 0,2–2,5 % massan kokonaismäärästä ja kationoinnin substituutioaste on 0,02–0,05 [103]. Nämä kationiset tärkkelykset sitovat myös anionisia täyteaineita ja hienoaineita kuituihin, jolloin tärkkelykset toimivat retentioaineina [24,79]. Märkäpäähän lisättävillä kationisilla tärkkelyksillä vaikuttaa myös vedenpoistoon ja formaatioon [24].

Monikerroskartonkeja valmistettaessa keittämätön tärkkelys applikoidaan spraytekniikalla halutun kerroksen pintaan hienojakoisena sumuna ennen kerrosten yhteen liittämistä. Tähän käytetään yleensä modifioimattomia ja matalassa lämpötilassa gelatinoituvia tärkkelyksiä, sillä spraytärkkelyksen tulee gelatinoitua heti kuivatusosan alussa

[55,58]. Tällöin rainassa on vielä paljon vettä ja tärkkelyksestä vapautuvat hydroksyyli-ryhmät pystyvät muodostamaan lujutta parantavia sidoksia kerrosten rajapinnoilla. Schrijverin mukaan lopputuotteessa voi olla tärkkelystä jopa 20 % [79].

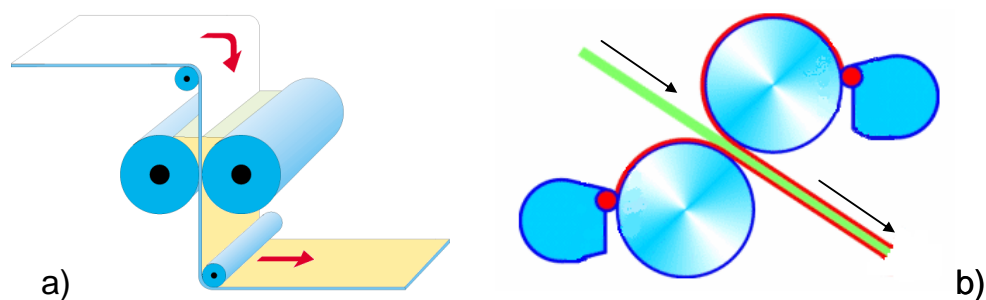
Edullisen hinnan ja tärkkelyksen hyvän vedenpidätyskyvyn ansiosta alennetun viskositeetin tärkkelys on yleisin vesiliukoinen päällystepastan sideaine. Näitä ovat mm. hapetetut tärkkelykset, hapetetut hydroksialkyylitärkkelykset, tärkkelysfosfaatit sekä entsyymaattisesti tai termokemiallisesti konvertoituneet tärkkelykset [94]. Tärkkelys kulkeutuu kuitenkin helposti pastan vesifaasin mukana, jolloin siitä voi aiheutua painojälkeen laikkaisuutta [90].

2.4.1 Pintaliimaus

Pintaliimaus on suurin tärkkelyksien käyttökohde paperin- ja kartonginvalmistuksessa, mm. Schrijverin [79] mukaan paperiteollisuuden tärkkelyksen kokonaiskulutuksesta käytetään pintaliimaukseen 62 %. Pintaliimauksen ensisijaisena tavoitteena on parantaa paperin ja kartongin lujuusominaisuuksia: palstautumislujutta ja pintalujutta (pölyävyyden pieneminen) sekä painettavuutta, mittapysyvyyttä ja jäykkyyttä. Pintaliimauksella estetään myös jatkojalostuskemikaalien liiallista tunkeutumista mm. huokoisuutta pienentämällä ja absorptio-ominaisuuksia muuttamalla.

Pintaliimausta käytetään hienopapereille, päällystettäville raakapapereille, kartongeille ja erikoispapereille. Natiivitärkkelys itsessään on liian viskoottista pintaliimaukseen, joten pintaliimaukseen käytettävät tärkkelykset ovat viskositeeltaan alennettuja tärkkelyksiä: mm. hapetettuja tärkkelyksiä, hapetettuja tärkkelyseettereitä (hydroksialkyylitärkkelykset ja kationiset tärkkelysasetaatit) sekä entsyymaattisesti tai termokemiallisesti konvertoituneita tärkkelyksiä [94]. Pintaliiman määrä paperin tai kartongin pinnalla voi olla molemmilla puolilla 0,5–3,0 g/m² [90].

Kirjallisuudessa on kuvattu monia mahdollisia pintaliimaustekniikoita. Yleensä kartonkien pintaliimaukseen käytetään lammikkoliimapuristinta ja paperien pintaliimaukseen filmiliimapuristinta (kuva 12). [15]



Kuva 12. Pintaliimaustekniikoiden periaatteet: a) lammikkoliimaukspuristin, b) filmiliimaukspuristin [37].

Lammikkoliimapuristimessa kahden pyörivän telan väliin applikoidaan liimalammikko, jonka läpi kartonkirata kulkeutuu. Applikoitu liima puristetaan rataa telojen välisessä nipissä, jolloin liima tunkeutuu syvälle rakenteeseen. [16]

Filmiliimapuristuksessa pintaliima applikoidaan ensin ohuena filminä nippitelan (liimapuristimen) telojen pinnalle, josta se siirretään telojen välisessä nipissä paperiradan pintaan. Liiman applikointi liimapuristimelle voidaan tehdä monella tapaa; esimerkiksi käyttämällä filminsiirtotela, urasauvaa tai suutinapplikointia. Filmiliimapuristuksessa liimaa jää enemmän radan pintaan kuin lammikkoliimapuristuksessa ja liimamäärän säätö on helpompaa. Filmiliimapuristuksessa liiman kuiva-ainepitoisuus voi olla korkeampi, jolloin radan kuivatustarve on vähäisempi ja ajettavuus on parempi.

Molemmilla menetelmillä liiman tunkeutuminen rataa määrättyä ajoparametrien lisäksi paperin tai kartongin huokoisuudesta, liimausasteesta ja kosteudesta sekä liiman ominaisuuksista, etenkin kuiva-ainepitoisuudesta ja viskositeetista. Mitä korkeampi liiman kuiva-ainepitoisuus tai viskoottisuus on, sitä enemmän liimaa jää paperin pintaan. Haaviston [16] mukaan kationiset liimat jäävät myös enemmän paperin pintaan kuin anioniset laadut. Kuitenkin Remmer ja Eklund [50,71] esittävät, ettei kationointiasteella ole vaikutusta liiman tunkeumaan. Heidän mukaansa tärkkelyksen viskositeetti on liiman tunkeutumisen kannalta määräävä tekijä.

Pintaliiman kuiva-ainepitoisuus on yleensä 3–18 % riippuen käytetystä applikointitekniikasta: liimapuristimella 3–8 % ja filmiliimapuristimella MSP 5–18 % [51]. Filmiliimapuristustekniikalla pintaliimausta on tehty kuiva-aineeltaan jopa 30-prosenttisella modifioidulla, matalaviskoottisella (158 mPa*s) tärkkelyksellä. Tällöin lopullinen kokonais-tärkkelysmäärä molemmin puolin liimatussa paperissa oli 3,9 g/m². [48]

3 PAPERIN ABSORPTIO-OMINAISUUDET

Paperi on huokoinen materiaali. Bulkkisen kirjapaperin huokostilavuus on yli 65 % ja voimakkaasti kalanteroidun aikakauslehtipaperin huokostilavuus on noin 35 % [35]. Johtuen paperin rakenteen huokoisuudesta, pääsevät erilaiset nesteet tunkeutumaan eli absorboitumaan paperiin. Monissa paperin- ja kartongin jalostusprosesseissa (kuten painatuksessa, pintaliimauksessa, päällystyksessä ja impregnoinnissa) nestemäisen aineen hallittu tunkeutuminen paperiin on välttämätöntä.

Tässä kappaleessa on pohdittu nesteen tunkeutumista huokoiseen paperiin ja sen matemaattista mallinnusta. Lisäksi on selvitetty kontaktikulmamittauksen ja pintaenergian laskemisen perusteet, sillä paperin pintaominaisuudet antavat lähtökohdan nesteen absorptiolle. Lopuksi on koostettu paperin absorptio-ominaisuuksien mittaamiseen käytettyjä menetelmiä ja vertailtu niitä keskenään.

3.1 Nesteen tunkeutuminen paperiin

Nesteen tunkeutuminen paperiin riippuu paperin ominaisuuksista, tunkeutuvan nesteen ominaisuuksista ja prosessiolosuhteista. Paperin sorptio-ominaisuudet riippuvat paperin rakenteen fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista [56,62]. Kuituverkoston fysikaalisia ominaisuuksia ovat paperin huokoisuus, huokoskokojakauma ja huokosten orientaatio sekä paperin pinnan karheus. Kuitujen väliset huokokset ovat kooltaan suhteellisen suuria (1–20 μm), kun taas kuidun seinämien ja päällysteen huokokset ovat kooltaan huomattavasti pienempiä (0,02–1 μm). Huokoskokojakaumaa voidaan muuttaa lisäämällä kemiallisen massan jauhatusta ja/tai käyttämällä epäorgaanisia täyteaineita. Myös kalanteroinnilla voidaan vaikuttaa paperin huokoskokojakaumaan. Huokosten koon pienentyessä kapillaaripaine kasvaa. Kuitenkin nesteen virtaus kapillaareissa pienenee, sillä kapillaarien sisällä tapahtuvaa virtausta vastustavat viskoottiset voimat kasvavat kapillaaripainetta enemmän [31]. Sekä huokokset että kuidut ovat orientoituneet paperissa pääasiassa konesuuntaisesti. Tästä johtuen nesteen penetraationopeudet paperin kone- ja poikkisuunnassa ovat erilaiset.

Paperin kemiallisissa ominaisuuksissa on runsaasti vaihtelua eri paperilajien välillä. Paperin kuituverkosto koostuu selluloosakuiduista, joissa on vaihtelevia määriä kemiallisilta ominaisuuksiltaan selluloosasta poikkeavia hemiselluloosaa ja ligniiniä [62]. Paperin kemiallisiin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa mm. massakomponenttien valinnalla, massan jauhatuksella (vapaiden OH-ryhmien määrä) sekä erilaisilla orgaanisilla ja epäorgaanisilla lisäaineilla, kuten mineraaleilla ja kemikaaleilla. Paperin absorptio-ominaisuuksia voidaan myös räätälöidä käsittelemällä paperia funktionaalisilla kemikaaleilla, kuten mo-

difioituilla tärkkelyksillä. Funktionaalisten kemikaalien vaikutus paperin absorptio-ominaisuuksiin voi perustua kuituverkoston kemiallisten ominaisuuksien muutoksiin tai kemikaalien aiheuttamiin muutoksiin paperin fysikaalisessa huokosrakenteessa.

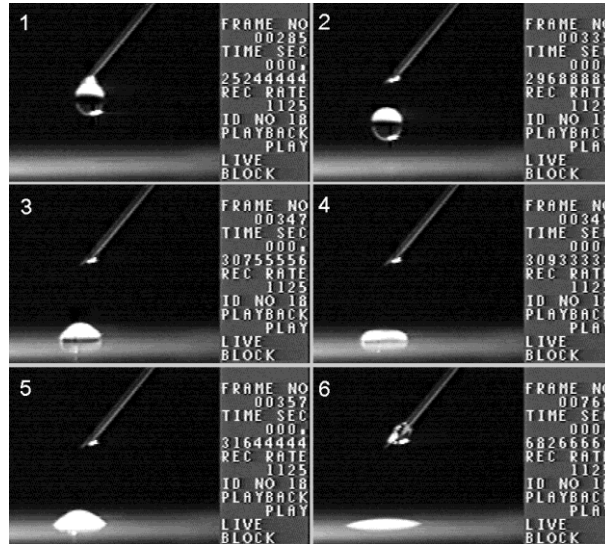
Sen lisäksi, että paperilajien välillä on sorptiovaihteluita, on paperin sorptio-ominaisuuksissa myös paikallisia vaihteluita. Paperin huokoisuudessa on lokaaleja vaihteluita, sillä sekä kuidut että huokokset ovat jakautuneet epätasaisesti sekä paperin taso- että paksuus-suunnassa. Myös kemialliset ominaisuudet vaihtelevat kuituverkostossa aiheuttaen paikallisia muutoksia paperin sorptio-ominaisuuksiin. Paperin ylä- ja alapintojen absorptio-ominaisuuksien on havaittu poikkeavan toisistaan johtuen pääasiassa hieno- ja täyteainepartikkelien epäsymmetrisistä jakaumista paperin paksuus-suunnassa (epäsymmetrinen vedenpoisto) ja eroista pintojen sileydessä [83]. Paperin sorptio-ominaisuuksista puhuttaessa ei yleensä voida puhua vain fysikaalisista tai kemiallisista ominaisuuksista erikseen, sillä molemmat vaikuttavat samanaikaisesti.

Absorptiotapahtumaan vaikuttavat myös absorboituvan nesteen ominaisuudet, kuten liuoksen viskositeetti, poolisuus ja pintajännitys. Neste voi absorboitua paperissa sekä huokosiin että kuituihin. Inertit nesteet, kuten öljyt, absorboituvat vain huokosiin, kun taas vesi absorboituu sekä huokosiin että kuituihin vuorovaikuttaen kuitujen kanssa. Vesi penetroituu kapilaaripenetraatiolla huokosiin ja diffuusiolla kuituihin. Hoylandin mukaan diffuusio on kapilaaripenetraatiota dominoivampi tapa, sillä turpoaminen on diffusiivinen prosessi [40,62]. Veden tunkeutuessa paperiin kuitusidoksia purkautuu, joten paperin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet muuttuvat prosessin aikana. Kuitujen turpoaminen vesiabsorptiossa aiheuttaa muutoksia myös kuitujen välisten huokosten tilavuuksiin, mikä vuorostaan vaikuttaa huokosten kautta tapahtuvaan nesteen kapilaaripenetraatioon [62].

Prosessiolosuhteista merkittävin tekijä on ulkoinen paine. Offset-painatuksessa sillä on merkitystä penetraatioon, koska nippipaineen ja vastapaineen erotus on suurempi kuin kapillaari-imu [105]. Ulkoisen paineen kasvaessa tunkeutuva neste penetroituu pääasiassa huokosten kautta, jolloin nesteen sorptio ja diffuusio kuituihin pienenee [40]. Tällöin kuituverkosto ei turpoa yhtä paljon kuin ilman ulkoista painetta, ja nesteen pintakemiallisten ominaisuuksien merkitys vähenee. Suurilla ulkoisilla paineilla (CIJ-tulostus, painonipit, filminsiirtopäällystysnipit) fysikaaliset ominaisuudet, kuten nesteen viskositeetti ja paperin huokos rakenne, muodostuvat määrääviksi tekijöiksi nesteen penetraatioon paperiin. Prosessiolosuhteista lämpötila vaikuttaa mm. nesteen viskositeettiin ja sitä kautta nesteen diffuusionopeuteen paperissa.

3.2 Nesteen ja paperin törmäyshetken vuorovaikutukset

Vuorovaikutusta nesteen ja paperin välillä havainnollistettiin kuvaamalla suurnopeuskameralla liuotinpisaran iskeytymistä ja absorboitumista paperiin (Kuva 13).



Kuva 13. Kuvasarja mineraaliöljypisaran irtoamisesta neulankärjestä ja tipahtamisesta paperin pinnalle suurnopeuskameralla kuvattuna.

Vuorovaikutus nesteen ja paperin välillä alkaa pisaran iskeytyessä paperin pintaan (kuva 13, osakuvien 2 ja 3 välissä). Pisaran iskeytymiseen vaikuttavat pisaran massa m ja nopeus v . Pisaran liike-energian määrä E voidaan määrittää kaavalla [57]:

$$E = \frac{1}{2} mv^2. \quad (1)$$

Hitailla nopeuksilla pisara säilyttää sisäisen koheesionsa vaikutuksesta lähes pyöreän muodon paperin pintaan osuessaan, kun taas nopeuden kasvaessa törmäysprofiili litistyy sylinterimäiseksi. Pisaran litistytessä ja leviessä paperin ja nesteen välinen kontaktiala kasvaa, minkä seurauksena myös nestettä vastaanottavien huokosten määrä kasvaa. Pisaran leviämistä vastustavat pisaran sisäinen koheesio, pinnan mekaaninen karheus sekä nesteen ja paperin pintaenergiasuhteet. [57,105].

Törmäyksen jälkeistä lyhyttä aikaa, jossa pisaran hitausvoimat (värähtely ja leviäminen) häviävät ja pisara saavuttaa mekaanisen tasapainon (kuva 13, osakuvat 3–5), kutsutaan mekaaniseksi vaiheeksi. Mekaaniset voimat häviävät muutamassa millisekunnissa pieninopeuksisten pisaroiden törmätessä paperin pinnalle. Hitaasti absorboivalla paperilla mekaaninen vaihe on yleensä pidempi kuin absorptiokykyisemmällä paperilla, sillä absorptio vähentää paperin pintaan jäävää nesteen määrää [40,57,105]. Pitkän mekaanisen vaiheen on havaittu lisäävän pisaran tason suuntaista leviämistä [40,57,62,105].

Jotta neste voisi tunkeutua paperiin kapillaaripenetraatiolla, on paperin pinnan ensin kasuttava eli nesteen on päästävä kontaktiin paperin pinnan kanssa. Vaihetta, jolloin nestettä ei vielä siirry paperiin, kutsutaan ns. kastumisviiveeksi (wetting delay) ja se riippuu pinnan hydrofobisuudesta. Kastumisviiveen pituus vaihtelee noin 5 ms:sta (kemiallisista massoista valmistettu päällystämätön paperi) aina useisiin sekunteihin (päällystetyt paperit). [40,57].

Kastumisviiveelle on useita tulkintoja. Hoang on esittänyt, että kastumisviive johtuu ajasta, joka tarvitaan muuttamaan kontaktikulma alle 90° [23]. Todennäköisemmin kyse on kuitenkin siitä, että kontaktia nesteen ja kiinteän pinnan välille ei ole ehtinyt alkuvaiheessa muodostua. Tällöin adheesiovoimat, jotka edellyttävät lyhyttä etäisyyttä, eivät vielä vaikuta. Nesteen spontaanin penetraation on esitetty johtuvan erityisesti lyhyen kantaman van der Waals vuorovaikutuksista nesteen ja kiinteän aineen molekyylien välillä. Kastumisviiveen voidaan siis olettaa johtuvan pienistä ilmakuplista paperin pinnan ja nestepisaran välissä. Toisin sanoen nesteen on syrjäytettävä nämä ilmatilavuudet ennen kuin neste pääsee penetroitumaan paperiin. [4,12,76]

Nesteen penetraatio paperiin on monimutkainen prosessi, joka koostuu ainakin neljästä osittain samanaikaisesta osaprosessista [57]:

- 1) kapillaaripaineen aiheuttama nestefaasin kapillaaripenetraatio huokosissa
- 2) pintadiffuusion aiheuttama nesteen virtaus huokosissa
- 3) kuitusorptiosta aiheutuva nesteen sorptio kuitujen sisälle
- 4) kaasufaasin liikkuminen paperin huokosissa.

3.3 Nesteen penetraation mallinnus

Nesteen penetroitumista huokoiseen paperiin on pyritty mallintamaan useilla eri malleilla ja ne voidaan jakaa kapillaaripenetraatio- ja diffuusiomalleihin. Teoreettisten mallien laatimisen ongelmana on paperin kolmiulotteinen ja heterogeeninen rakenne ja ilmiön dynaamisuus.

Yleisimmin käytetty ja yksinkertaisin tapa arvioida nesteen penetroitumista paperiin on Lucas-Washburn (L-W) malli [17,23,40,62,76,105]. Siinä nesteen ajatellaan penetroituvan kapillaari-imun vaikutuksesta avoimeen vakiosäteiseen kapillaariputkeen syrjäyttäen samalla putkessa olevan ilman. L-W mallissa virtaus tapahtuu ainoastaan pintajännitysvoimien vaikutuksesta ja matemaattinen malli voidaan kirjoittaa muotoon:

$$l(t) = \sqrt{\frac{\gamma_{l/g} r \cos \theta}{2\eta}} * \sqrt{t} , \quad (2)$$

missä $l(t)$ on nesteen penetraatiosyvyys huokoiseen aineeseen ajassa t , r on huokosten keskimääräinen säde, θ on neste-kiinteä rajapinnan kontaktikulma, $\gamma_{l/g}$ on pintajännitys neste-kaasu rajapinnalla ja η on nesteen viskositeetti.

L-W malli soveltuu parhaiten nesteille, joilla ei ole vuorovaikutusta kuitujen kanssa. Tällaisia nesteitä ovat mm. öljypohjaiset ja polaarittomat orgaaniset liuottimet. Vesipohjaisille ja muille polaarisisille nesteille L-W malli soveltuu huonommin, sillä mallissa ei huomioida nesteiden aiheuttamaa paperin kuitujen turpoamista sekä paperin huokostilavuuden ja virtausvastuksen muuttumista penetraatiotapahtuman aikana. Lisäksi mallissa oletetaan, että huokokset ovat sylinterimäisiä yhdensuuntaisia putkia ja kontaktikulma on vakio koko prosessin ajan. Todellisuudessa karhealla ja huokoisella paperipinnalla kontaktikulma on paikasta ja ajasta riippuva termi (ks. kappale 3.5). Myös paperin huokosten koko, muoto ja suunta vaihtelevat paperin rakenteessa.

Toinen kapillaaripenetraatiomalli on Kissan malli, joka perustuu Gillespien malliin [62]. Kissan kapillaaripenetraatiomalli on muotoa:

$$A = K \left(\frac{\gamma_{lg}}{\eta} \right)^u V^m t^n, \quad (3)$$

missä A paperin pintaan absorboituneen pisaran pinta-ala, γ_{lg} on pintajännitys neste-kaasu rajapinnalla, η on nesteen viskositeetti, V on paperin pinnalla olevan nestepisaran tilavuus ja t on aika [56,62]. K on kerroin, jonka arvo riippuu nesteen etenevästä kontaktikulmasta, paperin läpäisevyydestä ja paksuudesta. Eksponentit u , m ja n ovat nesteestä ja kuiduista riippuvia vakioita. Huomioitavaa on, että tämäkin malli edellyttää, ettei neste tunkeudu kuituihin vaan nesteen penetraatio tapahtuu ainoastaan huokosten kautta.

Vaihtoehtoisesti nesteen penetroitumista paperiin voidaan tarkastella molekulaarisena diffuusiona. Diffuusiolla neste liikkuu lämpöliikkeen avulla kohti aluetta, jossa sen pitoisuus on pienempi. Diffuusiomalleissa on siis kyse konsentraatiogradientista aiheutuvasta massan siirrosta. Diffuusiomalleissa kapillaaripenetraatiota käsitellään Fickin toisen diffuusiolain avulla [40,41,62,105]:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}, \quad (4)$$

missä c on konsentraatio, t on aika, x on paikka ja D on diffuusiokerroin. Diffuusiokerroimeen D on sisällytetty huokosjärjestelmän ja penetroituvan nesteen ominaisuudet ja se tulee määrittää jokaiselle paperi/neste-yhdistelmälle erikseen [40,57].

Diffuusiokerroin D voidaan määrittää Bristowin suulakelevitysmenetelmällä [52] ja käyttämällä Hoylandin kehittämää vesipohjaisille nesteille sopivaa mallia [40,57,62]:

$$F = \frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} = \frac{2}{h} \sqrt{\left(\frac{D}{\pi} \right)}, \quad (5)$$

missä F on paperiin penetroituvan nesteen osuus ajan t suhteessa rajoittamattomaan aikaan, m_0 , m_t ja m_∞ ovat penetroituneen nesteen määrät ajanhetkillä nolla, t ja ∞ sekä h on paperin alkuperäinen paksuus.

Myös Chang, Juntunen ja Xeroxin tutkijat ovat kehittäneet omat mallinsa diffuusioker-
toimen laskemiseksi. Juntunen johti kokeellisten tulosten perusteella mallin (yhtälö 6),
jossa huomioidaan paperin karheus ja huokosrakenne pintakemiallisten mekanismien (ad-
heesio, penetraatio ja leviäminen) lisäksi [40,57].

$$V(t) = f(t, \varepsilon, h, R_0, D_z, D_{xy}, m, n, t_w), \quad (6)$$

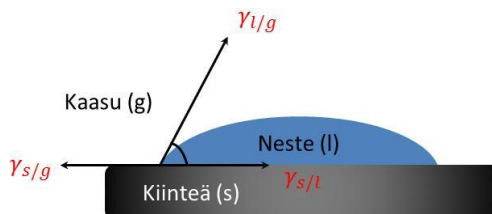
missä t on aika, ε on huokostilavuus, h on paperin paksuus, R_0 on pisaran säde absorptio-
alkaessa, D_z ja D_{xy} ovat nesteen diffuusiokertoimet paperin syvyys (z)- ja pinnan (xy)
suuntaan, m ja n ovat materiaalin ja nesteen välisiä vuorovaikutuksia kuvaavia vakioita
ja t_w on kastumisviive.

Juntusen mallin mukaan nestepisara saavuttaa karhealla pinnalla kastumisviiveen t_w ku-
luessa adheesioenergian ja karheustekijöiden määräämän leveyden ja korkeuden [40]. Tä-
män jälkeen alkaa pisaran tilavuutta pienentävä absorptio sekä paperin z - että xy -suun-
nassa [57]. Juntusen mukaan pisaran korkeus pienenee, mutta pisarakalotin leveys pysyy
vakiona [40,57]. Juntusen mallin heikkoutena on siinä tarvittavien parametrien työläs
määrittäminen. Lisäksi diffuusiokertoimet D_z ja D_{xy} ovat lämpötilasta ja nesteen konsent-
raatiosta riippuvia vakioita. Malli ei myöskään huomioi veden aiheuttamaa kuitujen tur-
poamista ja huokostilavuuden pienenemistä.

3.4 Pintaenergia ja kontaktikulma

Pintaenergia kuvaa pinnan vuorovaikutusvoimia ja se ilmoitetaan pinta-alayksikköä koh-
den olevana työnä, joka vaaditaan vapaan pinnan muodostamiseksi. Kiinteän aineen pin-
tajännitystä eli pintaenergiaa ei voida suoraan mitata, toisin kuin nesteen pintajännitystä.
Kiinteän aineen pintaenergia voidaan kuitenkin määrittää kahden eri faasin (kiinteä ja
neste) vuorovaikutusten perusteella ns. kosketuskulma- eli kontaktikulmamittauksella,
jossa käytetään vähintään kahta poolisuudeltaan erilaista, mutta ominaisuuksiltaan tun-
nettua nestettä.

Kuvassa 14 on tarkasteltu sivulta päin nestepisaraa kiinteän näytteen pinnalla. Siinä nes-
teen kosketuskulma θ paperin pinnassa määräytyy kolmen rajapinnan: kiinteä/kaasu (s/g),
kiinteä/neste (s/l) ja neste/kaasu (l/g) vapaiden energioiden vuorovaikutuksista.



Kuva 14. Nesteen kosketuskulma paperin pinnassa.

Yli 200 vuotta sitten Young kehitti näiden rajapintojen välisille vuorovaikutuksille yhtälön, joka tunnetaan edelleen Youngin yhtälönä [19,106]:

$$\gamma_{s/g} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/g} * \cos \theta, \quad (7)$$

missä $\gamma_{s/g}$ on kiinteän aineen ja ilman välinen rajapintaenergia, $\gamma_{s/l}$ on kiinteän ja nesteen välinen rajapintaenergia, $\gamma_{l/g}$ on nesteen ja ilman välinen rajapintaenergia eli pintajännitys ja θ on nesteen ja kiinteän aineen välinen kontaktikulma. Youngin yhtälö olettaa, että kiinteän aineen pinta on kemiallisesti homogeeninen ja topografialtaan tasainen [81], mitä paperi ei kuitenkaan koskaan ole (ks. kappale 3.5).

Mikäli kiinteä aine absorboi itseensä nesteen höyryä, sen pintaenergia $\gamma_{s/g}$ pienenee ja kontaktikulma kasvaa. Tällöin yhtälössä (7) tulisi huomioida pinnan höyrynpaine π , jolloin saadaan yhtälö [19]:

$$\gamma_{s/g} = \pi + \gamma_{s/l} + \gamma_{l/g} \cos \theta. \quad (8)$$

Höyrynpaine on kuitenkin vaikea mitata ja sen vaikutus on hyvin pieni yli 10° kontaktikulmilla. Näin ollen sen poisjättäminen ei yleensä aiheuta merkittävää virhettä [99].

Vaikka kontaktikulma itsessään kertoo pinnan kastumisesta, yksi tärkeimmistä kontaktikulmamittauksen sovelluksista on vapaan pintaenergian (SFE, surface free energy) määrittäminen. Kiinteän aineen SFE vastaa nesteen pintajännitystä ja yksikkö on dimensioanalyysin mukaan sama (mN/m). Jotta SFE voidaan laskea yhtälöstä (7), tulee tuntematon muuttuja $\gamma_{s/l}$ määrittää, sillä sitä ei voida suoraan mitata. Tähän on kehitetty monia matemaattisia malleja.

Ilmiöiden kuvaamiseksi on tarpeen ymmärtää molekyyli-tason vuorovaikutukset: adheesio ja koheesio. Termodynaamisesti ajateltuna adheesiotyö on se energia, mikä tarvitaan muodostamaan kahdesta toisiinsa sekoittumattomien materiaalien rajapinnasta kaksi kokonaan erillistä rajapintaa. Adheesiotyö tarkoittaa siis sitä energiaa, mikä tarvitaan irrotettaessa neste ja kiinteä aine toisistaan. Dupren mukaan adheesiotyö $W_{s/l}^a$ voidaan kirjoittaa kahden eri faasin (kiinteän ja nesteen) välillä muotoon [81]:

$$W_{s/l}^A = \gamma_{l/g} + \gamma_{s/g} - \gamma_{s/l}. \quad (9)$$

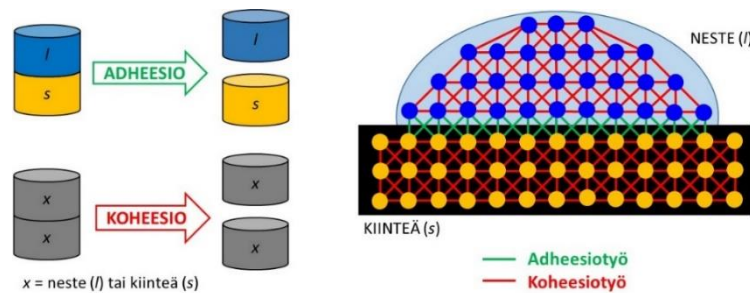
Yhdistämällä Youngin ja Dupren yhtälöt saadaan Young–Dupre yhtälö adheesiotyön määrittämiseen $W_{s/l}^A$ [19,81]:

$$W_{s/l}^A = \gamma_{l/g} (1 + \cos \theta). \quad (10)$$

Koheesio puolestaan kuvaa aineen keskinäisiä vetovoimia. Toisin sanoen koheesio pitää ainetta koossa eli vastustaa sitä rikkovia voimia. Koheesiotyö tarkoittaa sitä työmäärää, mikä tarvitaan saman aineen erottamiseksi kahteen osaan niin, että muodostuu kaksi uutta ja toisistaan erillään olevaa pintaa. Koheesiotyö W_x^C voidaan kirjoittaa yleisesti muotoon [81]:

$$W_x^C = \gamma_x + \gamma_x - 0 = 2 * \gamma_x, \quad (11)$$

missä γ_x on faasin x rajapintaenergia. Termi x esitetään jatkossa nesteen osalta l/l ja kiinteän paperin osalta s/s . Kuvassa 15 on esitetty havainnekuvan avulla adheesio- ja koheesioeroavaisuudet.



Kuva 15. Havainnekuva adheesiosta ja koheesiosta. Muokattu useista eri lähteistä [19,70,81].

SFE:n laskemiseksi Berthelot teki 1800-luvun lopulla oletuksen, että kiinteän ja nesteen välinen adheesio on yhtä suuri kuin kiinteän ja nesteen koheesioiden geometrinen keskiarvo [106]:

$$W_{s/l}^A = \sqrt{(W_{s/s}^C * W_{l/l}^C)}. \quad (12)$$

Yhdistämällä yhtälöt 10, 11 ja 12 saadaan seuraava yhtälö [81]:

$$W_{s/l}^A = \sqrt{2\gamma_{l/g} * 2\gamma_{s/g}} = 2\sqrt{\gamma_{l/g} \gamma_{s/g}} = \gamma_{l/g}(1 + \cos\theta) \quad (13)$$

Kaikki matemaattiset mallit SFE:n laskemiseksi perustuvat tähän yhtälöön 13. Taulukossa 1 on esitetty SFE:n laskemiseen käytettäviä matemaattisia malleja.

Taulukko 1. Matemaattiset mallit SFE:n laskemiseksi [38,39].

Tekijä/tekijät	Metodi	Laskentaan huomioitavat komponentit
Neumann	Tilayhtälö (EQS)	Ei huomioida
Fowkes	Geometrinen keskiarvo	Dispersiivinen ja ei-dispersiivinen
Owens-Wendt-Rabel&Kaeble	Geometrinen keskiarvo	Dispersiivinen ja polaarinen
Wu	Harmoninen keskiarvo	Dispersiivinen ja polaarinen
Van Oss-Chaudry-Good	Happo-emäs tasapaino	Lewisin happo- ja emäsosa
Schultz	Schultz	Dispersiivinen ja polaarinen
Zisman	Kriittinen pintajännitys	Ei huomioida

Ogwyn *et al* [60] mukaan teoreettisista näkökohdista pintaenergia voidaan jakaa kahteen lähestymistapaan eli mikroskooppiseen ja makroskooppiseen. Tunnetuin makroskooppinen lähestymistapa on Neumannin kuvaama tilayhtälöön (EQS) perustuva malli. Menetelmä on ainoa, jossa käytetään vain yhtä liuosta, eikä siinä jaeta pintajännitystä eri komponentteihin kuten muissa teorioissa [81].

Mikroskooppisen teorian mukaan pintaenergiamittauksissa komponentit luokitellaan kahteen pääryhmään: dispersiiviseen ja polaariseen. Polaarinen komponentti aiheutuu vetysidosten vuorovaikutuksesta [60] ja dispersiivinen komponentti koostuu van der Waalsin voimista, joita ovat [41,60]:

- 1) molekyylin elektroniverhon varausjakaman muutoksiin liittyvät Londonin dispersiovoimat,
- 2) pysyvien dipolien orientoitumisesta syntyvät Keesomin voimat ja
- 3) polaroituvien molekyylien dipoli-induktiosta aiheutuvat Debyen voimat.

Fowkes oli mikroskooppisen lähestymistavan edelläkävijä, sillä hän oletti että parametri γ_{sl} määräytyy eri faasien vuorovaikutuksista eli siinä tulee ottaa huomioon sekä mitatun alustan että käytettävän nesteen ominaisuudet. Fowkes määrittä, että kiinteän ja nesteen SFE:t ovat summa itsenäisistä komponenteista, joita ovat dispersiivinen, polaarinen, vetysidos, induktio, happo-emäs sekä yhdistelmä muista jäljelle jääneistä vuorovaikutuksista. Fowkesin mukaan Londonin voimat sisältyivät dispersiiviseen komponenttiin, kun taas Keesomin ja Debyen voimat sisältyivät induktiokomponenttiin. [81,106]

Owen ja Wendt yksinkertaistivat Fowkesin ajatusta yhdistämällä kaikki muut komponentit polaariseksi komponentiksi paitsi dispersiivisen komponentin ja kirjoittivat yhtälön muotoon [81]:

$$\gamma_{s/l} = \gamma_{s/g} + \gamma_{l/g} - 2\sqrt{\gamma_{s/g}^D * \gamma_{l/g}^D} - 2\sqrt{\gamma_{s/g}^P * \gamma_{l/g}^P}, \quad (14)$$

missä $\gamma_{s/g}^D$ ja $\gamma_{l/g}^D$ merkitsevät dispersiivisen osan rajapintaenergioita ja $\gamma_{s/g}^P$ ja $\gamma_{l/g}^P$ merkitsevät ei-dispersiivisen eli polaarisen osan rajapintaenergioita.

Yhdistämällä saatu yhtälö (14) Youngin yhtälöön (7) saadaan yleisimmin SFE:n laskentaan käytetty matemaattinen malli OWRK (Owen, Wendth, Rabel ja Kaeble), joka voidaan kirjoittaa muotoon [81]:

$$\sqrt{\gamma_{s/g}^D * \gamma_{l/g}^D} + \sqrt{\gamma_{s/g}^P * \gamma_{l/g}^P} = 0.5 * \gamma_{l/g} * (1 + \cos \theta) \quad (15)$$

Koska kaavassa on kaksi tuntematonta termiä ($\gamma_{s/g}^D$ ja $\gamma_{s/g}^P$), tarvitaan kaksi tunnettua nestettä, joista toisen tulee olla dispersiivinen ja toisen polaarinen neste. Yleisimmin mittauksissa käytetään polaarisenä liuoksena vettä ja dispersiivisenä liuoksena dijodimetäänä.

Wu jakoi Owen ja Wendthin tapaan SFE:n kahteen komponenttiin: polaariseen ja dispersiiviseen, mutta laskentaan hän käytti harmonista keskiarvoa. Myös Wun laskentatavassa tarvitaan sekä polaarinen että dispersiivinen mittaliuos. Teoreettisesta näkökulmasta ajatellen geometrinen keskiarvo on tarkempi kuin harmoninen keskiarvo, vaikkakin erot ovat hyvin pienet. [81]

Good, van Oss ja Chaudhury (GvOC) ovat esittäneet uusimman teorian SFE:n matemaattisesta mallista ja tätä kutsutaan yleisesti happo-emäs malliksi. Mallissa pintaenergia on jaettu kahteen komponenttiin [60,106]:

- 1) dispersiiviseen Lifshitz-van der Waalsin komponenttiin, joka sisältää pitkän kantaman vuorovaikutuksia (London, Keesom ja Debye) ja
- 2) polaariseen happo-emäs komponenttiin, joka sisältää muut lyhyen kantaman vuorovaikutukset (happo-emäs).

Lyhyen kantaman (alle 0,3 nm) Lewisin happo-emäs vuorovaikutuksissa emäs luovuttaa elektronin hapolle ja muodostuvat sidokset ovat vahvasti suuntautuneita. Useimpien Lewisin happo-emäs sidosten vahvuus on 5–40 kJ/mol, joten ne ovat vahvempia kuin tyyppilliset pitkän kantaman (0,3–0,4 nm) van der Waals -sidokset (noin 1 kJ/mol). [32] GvOC malli voidaan kirjoittaa muotoon [81]:

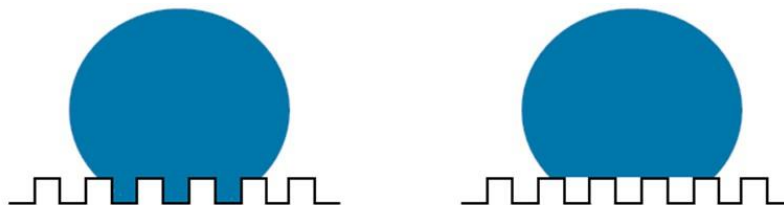
$$\sqrt{\gamma_{s/g}^{LW} * \gamma_{l/g}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{s/g}^{Acid} * \gamma_{l/g}^{Base}} + \sqrt{\gamma_{s/g}^{Base} * \gamma_{l/g}^{Acid}} = 0.5 * \gamma_{l/g} * (1 + \cos\theta) \quad (16)$$

missä $\gamma_{s/g}^{LW}$ ja $\gamma_{l/g}^{LW}$ ovat Lifshitz-van der Waalsin komponentin rajapintaenergioita, $\gamma_{s/g}^{Acid}$ ja $\gamma_{l/g}^{Acid}$ ovat happokomponentin rajapintaenergioita ja $\gamma_{l/g}^{Base}$ ja $\gamma_{s/g}^{Base}$ ovat emäskomponentin rajapintaenergioita. Koska tässä on kaikkiaan kolme tuntematonta komponenttia ($\gamma_{s/g}^{LW}$, $\gamma_{s/g}^{Acid}$ ja $\gamma_{l/g}^{Base}$), tarvitaan vähintään kolme tunnettua mittaliuosta kaavan ratkaisemiseksi, yksi dispersiivinen ja kaksi polaarista [32,60,106].

Tällä menetelmällä on mahdollisuus saada syvällisempää tietoa pinnan ominaisuuksista. Menetelmää on kuitenkin kritisoitu sen herkkyydestä pieniinkin kontaktikulmamittauksen tai mittaliuoksen ominaisuuksien vaihteluihin [106]. Kallion mukaan [32] happo-emäs reaktioissa elektroniorbitaalien sekoittumistapahtumaa ei tunneta kovin hyvin ja sen selittämiseksi tarvittaisiin kvanttikemiallisia käsitteitä. Tästä syystä Lewisin happo-emäs reaktioiden muodostumista ja vahvuutta voidaan usein ennustaa vain kvalitatiivisesti. Lisäksi happo-emäs vuorovaikutuksen voimakkuus voi heikentyä veden läsnä ollessa. Vesimolekyylit kilpailevat usein happo-emäs vuorovaikutuksen kanssa pinnan ja suspension kolloidisten partikkelien välillä, sillä vesimolekyyleillä on aina protonin luovuttajan ja vastaanottajan ominaisuuksia. Van der Waalsin voimista nesteiden ja kiinteiden aineiden välisissä vuorovaikutuksissa Londonin dispersiovoimat ovat vallitsevia. [32]

3.5 Karheuden vaikutus kontaktikulmaan

Edellä esitetty Youngin yhtälö (7) kuvaa nesteen käyttäytymistä täysin sileällä pinnalla, mitä paperi ei kuitenkaan koskaan ole. Paperi on aina heterogeenistä niin topografisesti kuin kemiallisestikin. Paperin pinnankarheus voidaan huomioida Wenzelin ja Cassie-Baxterin malleilla (kuva 16).



Kuva 16. Nestepisaran käyttäytyminen karhealla pinnalla. Vasemmalla Wenzelin malli ja oikealla Cassie-Baxterin malli [8], muokattu.

Wenzel lisäsi Youngin yhtälöön (7) karheustekijän (r), missä nesteen kanssa kontaktissa oleva todellinen pinta-ala (A_c) jaetaan todellisen alueen projektiolla (A_p). Tästä saadaan Wenzelin yhtälö [8,82]:

$$\cos \theta_W = r * \cos \theta_Y \quad \text{ja} \quad r \geq 1, \quad (17)$$

missä θ_W on Wenzelin karheustekijällä korjattu kontaktikulma ja θ_Y on kontaktikulma täysin sileällä pinnalla. Wenzelin lain mukaisesti [8]:

- hydrofiilisessä tapauksessa ($\theta_W < \theta_Y$, kun $\theta_Y < \pi/2$) pinnan karheus lisää hydrofiilisyyttä ja
- hydrofobisessa tapauksessa ($\theta_W > \theta_Y$, kun $\theta_Y > \pi/2$) pinnan karheus lisää hydrofobisuutta

eli pinnankarheus toimii pinnan ominaisuuksien vahvistajana.

Karheustekijä (r) saadaan määrittämällä 3D-karheuden tunnusluku (S_{dr}) atomivoimamikroskoopilla (AFM) tai optisella profilometrillä ja laskemalla kaavalla:

$$r = 1 + \frac{S_{dr}}{100}. \quad (18)$$

Wenzelin yhtälö ei sovellu tilanteisiin, missä neste ei tunkeudu huokosiin. Cassie-Baxterin mallissa nestepisara koskettaa vain karhean pinnan huippuja, jolloin nesteen ja pinnan väliin jää ilmataskuja. Malli pohjautuu Cassien yhtälöön, missä kontaktikulma lasketaan erikseen kahdelle kemiallisesti erilaiselle fraktioille 1 ja 2 [82]:

$$\cos \theta_C = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{ja} \quad f_1 + f_2 = 1 \quad (19)$$

missä f_1 on alueen 1 pinta-alan osuus, θ_1 on alueen 1 kontaktikulma, f_2 on alueen 2 pinta-alan osuus ja θ_2 on alueen 2 kontaktikulma.

Cassie-Baxterin yhtälö voidaan kirjoittaa hydrofobisella pinnalla ($\theta_1 > 90^\circ$) muotoon:

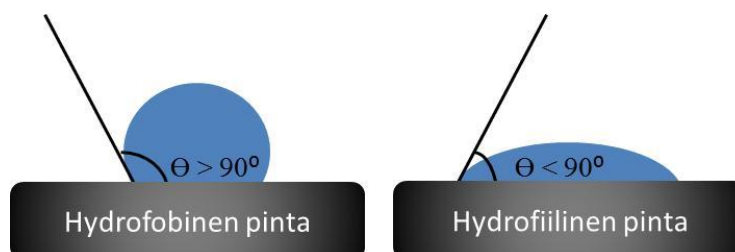
$$\cos \theta_{CB} = f_1 (\cos \theta_1 + 1) - 1, \quad (20)$$

sillä nesteen ja ilman välinen kontaktikulma $\theta_2 = 180^\circ$. Tällöin kontaktikulman hystereesi on pienempi ja neste pääsee helpommin leviämään eli Cassie-Baxterin teorian mukaan pinnan karheus suurentaa aina kontaktikulmaa. Cassien mallin voidaan ajatella sopivan myös kemiallisesti heterogeeneille pinnoille, ei vain pinnan topografiasta aiheutuviin vaihteluihin.

On selvää, että karheus vaikuttaa kontaktikulmaan [8,85], mutta tarkkaa suhdetta on vaikea arvioida. Niinpä tämän työn kokeellisessa osassa topografian aiheuttavat muutokset on pyritty minimoimaan kalanteroimalla kaikki näytteet samaan karheustasoon.

3.6 Paperin kastuvuus

Paperin kastuvuutta voidaan kuvata pintaenergian avulla. Kiinteän pinnan SFE pyrkii kumoamaan nestepisaran pintajännityksen. Mitä suurempi kiinteän pinnan SFE on suhteessa nestepisaran pintajännitykseen, sitä laajemmalle alalle nestepisara leviää. Kuvassa 17 on esitetty vesipisaran käyttäytyminen hydrofobisella ja hydrofiilisellä pinnoilla. Hydrofobisella pinnalla kosketuskulma on suurempi kuin 90° kun taas hydrofiilisellä pinnalla kosketuskulma on pienempi kuin 90° , jolloin neste kastelee pinnan [39].



Kuva 17. Vesipisaran käyttäytyminen hydrofobisella ja hydrofiilisellä pinnalla.

Painatuksen kannalta painoväriin pintajännityksen tulee olla matalampi kuin painettavan pinnan pintaenergia. Yleisesti ottaen painettava pinta kastuu sitä helpommin, mitä korkeampi pinnan kokonaispintaenergia on. Kokonaispintaenergian lisäksi painettavan pinnan kastuvuuteen vaikuttavat pintaenergian polaarinen ja dispersiivinen komponentti. Toisin sanoen kahdella materiaalilla voi olla sama kokonaispintaenergia, mutta niiden polaarisen ja dispersiivisen komponenttien suhde on eri.

Feinin [13] mukaan dispersiiviset liuokset, kuten öljy- tai toluenipohjaiset painovärit, kastelevat dispersiivisen painopinnan riippumatta pinnan polaarista komponentista. Polaarisen liuoksen käyttäytymiseen painopinnalla vaikuttavat molemmat komponentit. Toisin sanoen Feinin mukaan dispersiivisiä voimia esiintyy kaikilla materiaaleilla, mutta polaarisia voimia vain silloin, kun dipoleita esiintyy (+/- varaukset). Kuitenkin Lewisin

happo-emäs teorian mukaan polaariset voimat ovat esiintyessään hallitsevampia kuin tyyppilliset pitkän kantaman vuorovaikutusvoimat [32]. Kostutusvesillä ja vesipohjaisilla painoväreillä on korkea polaarinen komponentti [13].

3.7 Paperin absorptio-ominaisuuksien mittaussysteemit

Paperin absorptio-ominaisuuksien määrittämiseen on kehitetty useita erilaisia menetelmiä. Optiset menetelmät ovat yleistyneet kuvantamistekniikoiden kehittyttyä. Kuvantavissa optisissa systeemeissä voi olla kaksi kameraa, joista toisella mitataan muutoksia paperista heijastuneen tai paperin läpäisseen valon määrässä nesteen tunkeutuessa paperiin ja toisella mitataan paperin pinnalle applikoidun pisaran muotoa sivusuunnasta, kuten kontaktikulmamittauksissa.

Optisilla mittauksilla (optinen koherenssitomografia) on kyetty määrittämään jopa kuivan ja kostuneen alueen rajapinta paperin paksuussuunnassa ajan funktiona [12]. Kaikki optiset mittaussysteemit perustuvat paperin optisten ominaisuuksien (valon sironnan) muutoksen detektointiin nesteen penetroitessa paperiin. Paperi on voimakkaasti valoa sirottava materiaali ja valon sironta paperissa tapahtuu pääasiassa eteenpäin [12]. Taitekerroin n kuvaa sitä, kuinka valo heijastuu ja muuttaa suuntaa, kun se lävistää materiaalin. Ilman taitekerroin on 1,00 ja paperin taitekerroin on noin 1,55, riippuen täyte- ja päällystepartikkeleiden määrästä paperissa [12]. Kuivassa paperissa valo siroaa kaasukiinteä rajapinnoilta, joten kokonaissironta on riippuvainen paperin rakenteessa olevien kaasukiinteä-rajapintojen lukumäärästä. Kun neste, jonka taitekerroin on suurempi kuin ilman taitekerroin, tunkeutuu paperiin täyttäen huokosia, pienenee valon sironta paperissa. Näin ollen paperin läpi transmittoituneen valon intensiteetti kasvaa. Mineraaliöljyn taitekerroin (n on noin 1,5) on suurempi kuin veden taitekerroin (n on 1,33) [68], joten öljyllä paperista läpi päässeeseen valon intensiteetin tulisi olla suurempi.

Optisten menetelmien lisäksi paperin absorptiota voidaan tutkia mm. painovärien pyyhkäisytesteillä, joissa testipainoväri (K&N, Noir Porometrique) levitetään näytteen pintaan ja ylimäärä pyyhkitään pois valitun ajan jälkeen [34]. Tulokseen vaikuttavat suuresti testaajan työtavat. Testaajasta vähemmän riippuvia karkeita öljyabsorption testausmenetelmiä ovat Patra ja Cobb-Unger. Patra-menetelmässä määritetään kiillon vähenemisestä se aika, jonka kuluttua pyörivällä metallirullalla paperin pinnalle levitetty öljypisara on imeytynyt paperiin 75 % [1]. Cobb-Unger -menetelmässä määritetään gravimetrisesti Cobb-Unger -laitteella paperiin absorboitunut öljyn määrä valitussa ajassa (SCAN-P 37:77). Samalla laitteella ja periaatteella voidaan määrittää veden absorboitavuutta paperiin tai kartonkiin Cobb-testinä (SCAN-P 12:64). Veden absorboitumista voidaan määrittää myös Klemmin menetelmällä, jossa testikappale asetetaan veteen ja tietyn ajan kuluttua mitataan veden nousukorkeus pystyssä olevaan näytteeseen (ISO 8787). Emtec on ultraääneen perustuva menetelmä nesteen penetraationopeuden ja tasaisuuden määrittämiseksi [30] ja siinä voidaan käyttää eri liuottimia (vesi, öljy ja painoväri).

Paperin pinnalle applikoitu nestemäärä on hyvin erilainen eri mittaussysteemeissä. Inkjet-tulostimella applikoidun nestepisaran koko on hyvin pieni, vain noin 40 pl [57]. Injektioneulalla applikoitaessa pisaran tilavuus on huomattavasti suurempi, noin 4 μ l [40]. Vielä suurempia nestemääriä käytetään mm. paineistettavissa kammiomenetelmissä (Clara ja Vihtori), gravimetrisissä menetelmissä (Cobb) sekä menetelmissä, joissa näyte koskettaa nestettä (Klemm) tai upotetaan nesteeseen (Emtec).

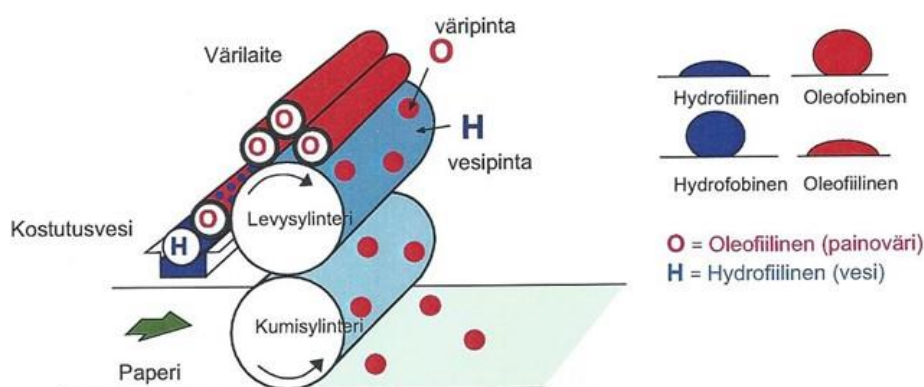
Myös ulkoinen paine on hyvin erilainen eri mittaussysteemeissä. Joissakin menetelmissä selvitetään paperin ja liuottimen välisiä kemiallisia vuorovaikutuksia, jolloin ulkoinen paine pyritään minimoimaan. Toisaalta joissakin menetelmissä pyritään jäljittelemään todellista painatusta vastaavia olosuhteita, jolloin käytetään suurta tulostusnopeutta tai ulkoista painetta. Mustesuihkutulostimissa nestepisaran nopeudet pisaran iskeytyessä paperin pintaan ovat CIJ-tulostimilla (continuous inkjet) 15-60 m/s ja DOD-tulostimilla (drop-on-demand) 5-15 m/s [57]. CIJ-menetelmällä pisaran kineettinen energia on niin suuri, että iskeytymisestä aiheutuva ulkoinen paine vaikuttaa merkittävästi nesteen tunkeutumiseen. Joissakin menetelmissä absorboituva liuos voidaan paineistaa jopa painonipin painetta vastaavaan paineeseen (5 bar), kuten Clara ja Vihtori menetelmissä [46] ja KRK Bristow -laitteistolla [64].

4 PAPERIN OFFSET-PAINATUS

Tässä kappaleessa on selvitetty offset-painatuksen periaate ja eri offset-painomenetelmät, sekä niiden painoväreille ja -papereille asettamat vaatimukset. Lisäksi on pohdittu offset-painatuksen keskeisimpiä painojäljen laatuvaatimuksia ja -ongelmia.

4.1 Offset-menetelmät

Offset-painatus on yleisin perinteisistä mekaanisista painomenetelmistä. Sitä kutsutaan usein laakapainomenetelmäksi, sillä siinä painava ja ei-painava pinta ovat samalla tasolla, mutta ne hylkivät eri lailla vettä ja rasvaa. Offset-painatuksen periaate on esitetty kuvassa 18. Menetelmässä kostutusvesi kulkeutuu kostutustelojen kautta painolevyn ei-painaville pinnoille ja painoväri siirtyy väritelojen kautta painolevyn painaville pinnoille. Painolevyltä painoväri siirtyy kumisylinterin kautta painonipissä kumisylinterin ja vastasynterin välissä painopaperille. Jokainen osaväri painetaan omalla värilaitteella ja uusi osaväri painetaan suoraan edellisen määrän värin päälle. [33]



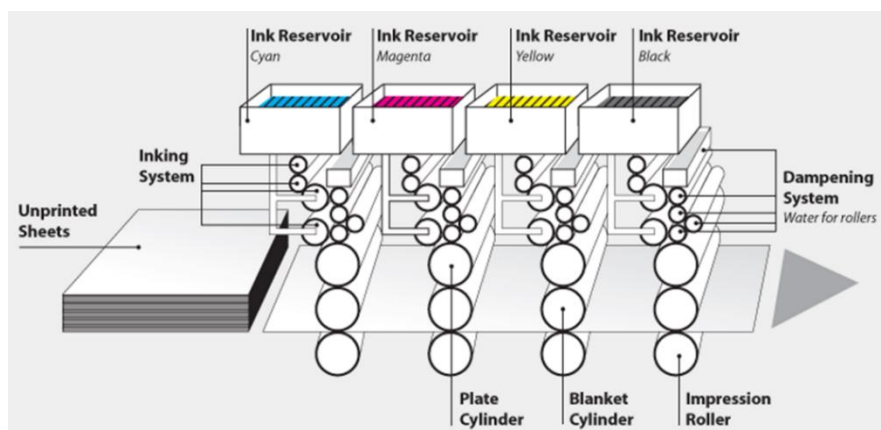
Kuva 18. Offset-painatuksen periaate [66].

4.1.1 Arkkioffset

Arkkioffset eli SFO (sheet fed offset) on yleisin painokonetyyppi ja sen tuote- ja paperivalikoima on erittäin laaja. Nimensä mukaisesti paperi liikkuu koneessa arkkeina, joiden koko voi vaihdella aina A4-kokoisista arkeista erikoissuuriin B0-kokoisiin arkkeihin. SFO-koneiden nopeudet vaihtelevat 5000:sta 15 000:teen arkki/tunti. Käytetyt paperilajit ovat päällystetyt paperit (neliöpaino yli 80 g/m²) ja kartongit. Tyypillisiä painotuotteita ovat mainospainotuotteet, esitteet, erikoisaikakauslehdet, pakkaukset ja kirjat [66].

SFO-painokoneen rakenne on esitetty kuvassa 19. Arkit siirretään alustusyksiköllä painopinosta painokoneelle ja painokoneelta ketjunaukkareilla luovutuspinon. SFO-koneilla voidaan painaa vain toinen puoli kerrallaan, joten nelivärituotteen painamiseen molem-

min puolin yhdellä läpiajolla tarvitaan kahdeksan painoyksikköä. Molemmin puolin painettu nelivärituote voidaan painaa myös neljällä yksiköllä käyttämällä kääntölaitetta, jolloin tuote ajetaan läpi kaksi kertaa. Erikoisvärien käytön myötä arkkioffset-painatuksessa painoyksiköiden lukumäärä on kasvanut jopa 10- ja 12-yksikköisiin koneisiin. Kääntölaitteiden lisäksi arkkioffset-koneissa käytetään lisävarusteina mm. IR- ja UV-kuivaajia, lakkalaitteita, numerointi- ja perforointiyksiköitä, stansseja sekä liimayksiköitä.



Kuva 19. Kaaviokuva arkkioffset-menetelmästä [89].

Arkkioffset-painatuksessa painoväri kuivuu polymeroitumalla. Sideaineen hapettuessa katalyytin vaikutuksesta kuivuminen kestää 1–3 vuorokautta, mutta UV-kuivatuksella painoväri polymeroituu välittömästi. Arkkioffset-koneet vaativat lujapintaisia ja ryhdikkäitä materiaaleja, jotta arkit kulkevat koneen läpi häiriöttä. Myös paperin kitkan tulee olla sopiva naukkareiden kannalta.

4.1.2 Heatset

Heatset eli HSWO-koneissa (heatset web offset) paperi kulkee ratana ja painoväri kuivataan haihduttamalla liuotin kuumalla ilmalla. Painoväriin kuivatukseen ja korkean ajonopeuden (8–15 m/s) takia painoväriin ja paperin välisille vuorovaikutuksille jää vähemmän aikaa asettua kuin muilla perinteisillä offset-painotekniikoilla. Kuvassa 20 on esitetty kaaviokuva HSWO-painokoneesta. Siinä paperirata kulkee rullanvaihtajalta painoyksiköille, missä jokainen osaväri painetaan peräkkäin molemmille puolille samanaikaisesti kumi-kumi nipissä. Kuivatuksessa lämmennyt paperirata ajetaan jäähdytystelojen läpi ja mahdollisesti jälkikostutetaan. Lopuksi rata ajetaan taittolaitteelle, jossa rata katkaistaan oikeaan mittaan, taitetaan ja mahdollisesti nidotaan tai liimataan. Taittolaitteen sijaan voidaan käyttää myös arkkileikkuria.



Kuva 20. Kaaviokuva heatset-painatuksesta [77].

HSWO-painokoneella painetaan tyypillisesti suuren levikin tuotteita, kuten aikakauslehtiä, kuvastoja ja erilaisia mainostuotteita. Tärkeimmät painopaperit ovat kevyesti päällystetyt puupitoiset paperit (LWC, MWC ja MFC) sekä päällystämätön superkalanteroitu puupitoinen paperi (SC). Myös alle 200 g/m² neliömassaisia kartonkeja painetaan heatset-painatuksella [66]. HSWO-painokoneessa paperin irtoamiskiihtyvyys painokumilta on yli 10-kertainen arkkioffset-painatukseen verrattuna. Pintaan kohdistuvaa rasitusta kompensoidaan käyttämällä HSWO-painatuksessa tahmeudeltaan alhaisempia painovärejä kuin arkkioffset-painatuksessa.

4.1.3 Coldset

Coldset eli CWSO-menetelmässä (coldset web offset) paperi kulkee myös ratana, mutta painokoneessa ei ole kuivatusyksikköä, sillä painoväriin kantoaine imeytyy paperiin. Todellisuudessa väri ei kuivu koskaan, joten painojäljen pintaa hangattaessa siitä irtoaa väriä. Painojäljen liian alhainen hankauskestävyys aiheuttaa tahraavuutta (rub-off) lukijan käteen [33]. CSWO-menetelmä sopii tuotteisiin, joita tuotetaan suuria määriä kohtuullisella painojäljen laadulla, kuten sanomalehdet, mainoslehdet ja kirjat. CSWO-painatukseen käytetään päällystämättömiä mekaanisia papereita [66]. Tuotantotehokkuus on tärkeää, joten tiukka painatusaikataulu ei salli lukuisia paperista johtuvia katkoja tai kuminpesutaukoja.

CSWO-painatuksessa 4-väripainatus on yleistynyt ja yleisin painojärjestys on syaani (C - cyan), magenta (M - magenda), keltainen (Y - yellow) ja musta (B - black). Musta nimetään usein avainväriksi (K - key). Coldset-painatuksessa musta painetaan yleensä viimeisenä, sillä sitä on paljon ja silmä havaitsee siinä virheet parhaiten.

CSWO-paperilta vaaditaan pintalujuuden ja pölyämättömyyden lisäksi tasaista ja riittävän nopeaa värin asettumista, jotta vältetään painokoneen telojen ja painetun tuotteen sivujen tahraantuminen vastakkaiselle sivulle taitossa ja jälkikäsitelyssä. Toisin sanoen coldset-paperi ei saa olla liian sileää ja tiivistä, jotta painoväri ehtii absorboitua paperin karheustilavuuteen ja huokosiin. Toisaalta painoväri pääsee tunkeutumaan liikaa, jos paperi on liian karheaa ja huokoista. Tällöin painojälki on epätasainen, densiteetti on alhainen ja läpipainatuksen (print-through) riski kasvaa. Läpipainatuksesta onkin tullut tärkeä laatutekijä alhaisilla paperin neliömassoilla moniväripainatuksen yleistyttyä [53].

4.1.4 Vedetön offset

Vedettömässä offsetissa kostutusvesi korvataan silikonoimalla painolevyn ei-painava pinta. Silikonipinta hylkii painoväriä, sillä painoväriin pintaenergia on suurempi kuin silikonoidun alueen (ei-painavan) pinnan pintaenergia, mutta pienempi kuin painavan pinnan energia. [33]

Vedettömän offsetin etu on se, että siinä vältytään kostutusveden aiheuttamilta ongelmilta ja säästetään ympäristöä, sillä kostutusveden lisäaineita ja alkoholia ei tarvita [33]. Painojäljen laatu on korkea ja stabiili sekä värien säätö on nopeaa. Painolevyt ja -värit ovat kuitenkin perinteisiä offset-menetelmiä kalliimpia. Levyt ovat herkkiä mekaanisille vaurioille ja värin viskositeetin vakioiminen edellyttää termostoituja väritelöjä. [66,96]

4.2 Offset-painovärit

Offset-painotekniikka asettaa vaatimukset painovärin koostumukselle. Offset-painovärit ovat öljypohjaisia, jotta ne siirtyisivät painolevyn painaville pinnoille, mutta eivät kulkeutuisi ei-painaville pinnoille. Offset-painovärien on kuitenkin toimittava veden kanssa ja pystyttävä emulgoimaan itseensä sopiva määrä kostutusvettä. Offset-painovärit eivät saa kuivua väritelastolle, joten ne eivät voi sisältää liian nopeasti haihtuvia komponentteja. Reologisesti offset-painovärit ovat viskoottisia ja tahmeita, jolloin painovärit tarttuvat paperin pintaan. Painovärit eivät saa olla kuitenkaan liian tahmeita, jotta paperi ei vahingoitu painettaessa.

Eri offset-tekniikat eroavat toisistaan, joten kullekin offset-menetelmälle on omat vaatimuksensa myös painovärin suhteen. Kooste perinteisten offset-tekniikoiden painovärien koostumuksesta ja ominaisuuksista on esitetty taulukossa 2. Perinteiset offset-tekniikat eroavat merkittävästi toisistaan painovärin asettumisen ja kuivumisen osalta, joten nämä vaikuttavat mm. painovärin komponenttien suhteellisiin osuuksiin ja viskositeettiin. CSWO-tekniikassa käytetään edullisempia painovärin komponentteja kuin muissa offset-tekniikoissa.

Taulukko 2. Offset-painovärien ominaisuuksia. Tiedot kasattu useista eri lähteistä [33,42,61,66,95,100].

	Coldset	Heatset	Arkki
Pigmentin osuus, (%)	15–25	20–30	20–30
Liuottimen osuus, (%)	30–70	30–40	10–30
Sideaineen osuus, (%)			
Kasviöljy			20
Alkydi	0–10	0–10	10
Hartsi	10–40	30–40	20–40
Viskositeetti, (Pa*s)	1–10	5–20	10–40
Värin määrä (g/m²)	2–3	1,5–2,5	1–2
Asettumisaika, (s)	Useita sekunteja	1 s	Useita sekunteja
Painovärin kuivuminen	Absorboituminen paperiin, ei kuivu	Liuottimen haihtuminen kuumalla ilmalla	Polymeroituminen; hapettumalla tai UV-kuivauksella *)

*) Lopullinen polymerisaatio ilman UV-kuivausta voi kestää vuorokausia.

Painovärien valmistuksessa sideaine liuotetaan tai emulsioidaan liuottimeen eli kantofaasiin. Tätä väliainetta kutsutaan offset-painoväreissä vernissaksi, ja painoväriin pigmentti dispergoitetaan siihen [61].

Painoväriin pigmentin tehtävänä on absorboida valoa eli tuottaa silmän havaitsema värihavainto. Offset-painatuksessa paperin pintaan muodostuu hyvin ohut painovärikerros (0,25–3 µm), joten painatuksessa käytettyjen pigmenttien värin voimakkuuden tulee olla erittäin korkea. Tyypillisesti offset-painoväri sisältää 15–30 % liukenemattomia orgaanisia tai epäorgaanisia pigmenttejä. [33,42,61,66,100]

Sideaineen tehtävänä on sitoa pigmentti painoalustaan ja parantaa kiiltoa. Offset-painatuksessa käytetyt sideaineet ovat kasviöljyjohdannaisia ja kovahartseja. Sideaineiden osuus offset-painoväreissä on 10–40 %. [33,42,61,66,100]

Painoprosessissa kantofaasin eli liuottimen tehtävänä on liuottaa sideaine ja toimia kanttoaineena värin muille komponenteille. Kantoaineen tulee kuitenkin poistua tai kiinteytyä painoväristä värinsiirron jälkeen. Offset-painatuksessa liuottimina käytetään sekä mineraali- että kasviöljyjä ja niiden osuus painoväriin on noin 15–40 %. Kasviöljyt toimivat sekä sideaineina että liuottimina. [33,42,61,66,100]

Painoväreissä käytetään pigmenttien, sideaineiden ja liuottimien lisäksi myös pieniä määriä lisäaineita (0,5–3 %) painoväriin ominaisuuksien parantamiseksi [33]. Lisäaineilla vaikutetaan painoväriin valmistukseen (dispergointi-, geelinmuodostus- ja kostutusaineet), prosessitekniisiin ominaisuuksiin (ohentimet, pehmittimet ja vaahdonestoaineet) ja lopulliseen painojäljen laatuun (täyteaineet ja vahat). Hapettumalla kuivuviin arkkioffset-väreihin käytetään hapettumisen estoaineita (antioksidantteja) estämään varastoinnin aikaista painoväriin kuivumista. Toisaalta painetun painoväriin kuivumisen nopeuttamiseksi käytetään SFO-painoväreissä polymeroitumisen katalyyttejä (kuivikkeet). [33,61]

4.3 Painojäljen laatuongelmat

Perinteisten offset-painatuksien tahmeat painovärit ja kostutusveden läsnäolo tuovat paperille erityisiä haasteita, joten offset-painopapereilta vaaditaan hyvää pintalujuutta niin kuivana kuin märkää märeille painettaessa sekä pölyämättömyyttä. CSWO-menetelmässä käytetään päällystämättömiä paperilajeja, joten niissä esiintyy osittain erilaisia laatuongelmia kuin arkki- ja HSWO-menetelmissä. Nämä CSWO-menetelmän omat laatuongelmat (rub-off ja läpipainatus) on esitetty menetelmän kuvauksen yhteydessä kappaleessa 4.1.3. Koska arkki- ja HSWO-painatuksissa molemmista käytetään päällystettyjä paperilajeja, ilmenee niissä samoja painatuksen laatuongelmia: painojäljen epätasaisuutta ja pintalujuusongelmia.

Painojäljen epätasaisuus eli laikullisuus (mottling) on yksi keskeisimpiä päällystetyn offset-painopaperin ongelmia. Ihmissilmä havaitsee (lähinnä tasaisilla painopinnoilla) painoväriin tummuus- tai kiiltovaihtelut painojäljen epätasaisuutena. Yksiväripainatuksessa laikullisuus johtuu paperin optisten ominaisuuksien epätasaisuudesta tai paperin pinnan profiilin vaihteluista [59]. Kiiltovaihteluista aiheutuvaa laikullisuutta kutsutaan kiiltolai- kullisuudeksi. Yksiväripainatuksen laikullisuus on usein havaittavissa jo painamatto- massa paperissa ja eikä sitä voida painatuksella peittää [42].

Moniväripainatuksessa esiintyy myös märkähylykivyySLaikullisuutta (wet repellence mott- ling) ja takaisinsiirtymälai- kullisuutta (back-trap mottling). MärkähylykivyySLaikullisuu- dessa värin siirtyminen paperin pintaan estyy kostutusveden vaikutuksesta joko painovä- rin pinnalla olevan ns. pintaveden vaikutuksesta tai edellisestä painoyksiköstä siirtyneen kostutusveden vaikutuksesta. Myös rasteripisteiden välistä siirtynyt vesi voi lisätä epäta- saisuutta etenkin vaaleilla sävyillä. Takaisinsiirtymälai- kullisuudessa uusi painoväri vie mukanaan edellisessä painoyksikössä painetun värin. [42,59,65]

Jos paperin pintalujuus on alhainen, voivat tahmeat offset-painovärit irrottaa paperin pin- nasta kuituja, kuitukimppuja tai päällystepartikkeleita. Nämä pinnasta irtoavat aineosat aiheuttavat painokoneella pölyämistä (linting ja dusting), nukkaamista (picking) ja kerty- miä (piling).

Päällystämättömillä tai kevyesti päällystetyillä paperilajeilla kuitumaisen materiaalin ke- rääntyminen painokumille aiheuttaa linting-pölyämistä. Sitä esiintyy yleensä ensimmäi- sellä painoyksiköllä ja se vähenee seuraavilla yksiköillä. Kuitujäämä on helppo pestä pai- nokumilta, mutta jos sitä joutuu värlaitteistoon, on puhdistaminen työlästä. Päällyste- ja täyteainepigmenteistä aiheutuvaa dusting-pölyämistä esiintyy myös ensimmäisellä pai- noyksiköllä sen ei-painavalla pinnalla. Näitä jäämiä on vaikea pestä ja ne voivat lasittaa painokumin pinnan aiheuttaen painojälkeen haamukuvia (ghosting). [65]

Nukkaamisessa (picking) päällystetyn paperin tai kartongin pinta repeytyy, jos halkai- suvastus painonipissä on suurempi kuin materiaalin sitoutuminen paperin pintaan [59]. Nukkaaminen jaetaan syntymekanismin mukaan kolmeen nukkaamistyyppiin:

1. Kuivanukkaamisessa (dry picking) pinta rikkoutuu ensimmäisessä painonipissä ja yleensä se on kuitunukkaamista.
2. Takaisinsiirtymänukkaamisesta (back-trap picking) puhutaan, jos paperin pinta rikkoutuu aiemmalla yksiköllä siirretyn värin haljetessa uudelleen. Tämä on yleensä kuitunukkaamista, mutta se voi olla myös päällystenukkaamista.
3. Märkänukkaamisesta (wet picking) puhutaan, kun edellisestä yksiköstä siirtynyt kostutusvesi heikentää päällysteen lujuutta, jolloin painovärikerroksen halkeamis- vastus irrottaa seuraavassa painoyksikössä materiaalia paperin pinnalta. Tämä on yleensä päällysteen pintanukkaamista. [59,65]

Paperin tai kartongin pinnasta irronneet painovärit tai päällystepartikkelit voivat kertyä kumulatiivisesti painokumeille [42,101]. Painoväristä johtuvia kertymiä havaitaan lähinnä viimeisten painoyksiköiden kumeilla [42] ja ne aiheuttavat painojäljessä yksityiskohtien häviämistä ja sävyvirheitä [101]. Päällystepartikkeleiden aiheuttamat kertymät esiintyvät kompaktien pintojen jättöreunoissa [42,59] ja sävypinnoilla [59]. Kertymät vaikuttavat paperin painettavuuteen ja ajettavuuteen [42].

Painokuvien kohdistuksen onnistumiseksi offset-papereilta vaaditaan mittapysyvyyttä. Kostutusveden vuorovaikutuksesta paperirataan aiheutuu leveyssuuntaista laajenemista (fan-out) painoyksiköiden välillä, mikä tuo ongelmia osavärien kohdistuksessa [66]. Päällystämättömillä ja liimaamattomilla paperilajeilla mittamuutosta on mahdotonta täysin estää, joten sitä kompensoidaan mm. valmistamalla eri painoyksiköiden painolevyt eri kokoisiksi ja käyttämällä erityisiä radankavennusrissoja [33]. Kostutusvesi lisää myös paperin pölyämistä ja käyristymistä sekä ajettavuusongelmia ratajännityshäviöiden vaikutuksesta.

Lisäksi HSWO-painatuksen kuivatus aiheuttaa erityisiä laatuongelmia: päällysteen kuplimista, aaltomaisuutta, taittomurtumaa ja kuitukarhentumaa. Etenkin korkeasti päällystetyillä paperilajeilla päällyste ja painoväri vastustavat veden höyrystymistä päällystekerroksen läpi, jolloin paperin sisältämä kosteus höyrystyy ja laajenee paperin sisällä. Koska kosteus ei pääse haihtumaan tiiviin päällystekerroksen läpi, päällystekerros irtoaa runkopaperista höyrypaineen vaikutuksesta aiheuttaen paikallista palstautumista eli kuplia paperin pintaan (blistering). Aaltomaisuus aiheutuu veden epätasaisesta haihtumisesta dimensiomuutosten ja ratakireysvaihteluiden takia. Painamattomilla alueilla aaltomaisuus vähenee paperin absorboidessa ilmasta kosteutta, mutta painetuilla pinnoilla painoväri jähmettää aaltomaisuuden pysyväksi. Kosteuden menetys paperissa heikentää kuituja ja kuitujen välisiä sidoksia. Taittomurtumassa heikentyneet kuidut murtuvat taitettaessa ja kuitukarhentumassa toisistaan irronneet kuidut nousevat pintaan. [42,65]

Toisaalta riittämätön kuivaus aiheuttaa määrän värin tahraantumista (set-off) vastakkaiselle sivulle taitossa tai jälkikäsitelyssä. Pahimmassa tapauksessa painetut sivut voivat tarttua toisiinsa kiinni (blocking). [42,65]

KOKEELLINEN OSA

5 MITTAUS- JA ANALYSOINTIMENETELMÄT

Tässä kappaleessa on esitetty kaikki työssä käytetyt mittaus- ja analysointimenetelmät. Standardimenetelmien mukaisista mittauksista on ilmoitettu pelkästään standardinumero, johon mittaus on perustunut.

5.1 Paperitekniset mittaukset

Taulukkoon 3 listatut paperitekniset mittaukset tehtiin paperinäytteistä standardien mukaisesti vakioilmastoidussa tilassa (Rh 50 %, 23 °C). Rinnakkaismittausten määrää jouduttiin vähentämään standardeista poiketen vähäisen näytemäärän takia. Lisäksi painetuista näytteistä mitattiin laboratoriossa vakioilmastoidussa tilassa painoväriin tummuus eli densiteetti ja painoväriin läpipainatus VTT:n työohjeiden mukaan.

Taulukko 3. Paperitekniisiin mittauksiin käytetyt standardit.

Mittaus	Standardi	
Neliömassa	SCAN-P 6:75	
Paksuus	SCAN-P 7:75	
Tiheys	SCAN-P 7:96	
Karheus	Bendtsen	SCAN-P 84:01
	PPS	SCAN-P 76:65
Kiilto	TAPPI T 480	
Ilmanläpäisevyys	SCAN-P 60:87	
Tuhka (500°C)	SCAN-P 5:63	
Taivutusjäykkyys	ISO 2493-1:2010	
Scott bond	TAPPI T569 om-09	
Vetolujuus	SCAN-P 38:80	
Z-suuntainen vetolujuus	SCAN-P 80:98	

5.2 Tärkkelysten analysointi

5.2.1 Tärkkelysten ja niiden vesiliuosten ominaisuudet

Modifioitujen tärkkelysten kemialliset rakenteet varmistettiin tärkkelyksen valmistajan toimesta VTT:llä Rajamäellä FT-IR spektroskopiolla (Thermo Scientific Nicolet SXCE) ja/tai NMR spektroskopiolla (Bruker Avance DRX500). Kationisointiaste määritettiin analysoimalla typpipitoisuus Kjeldahl-menetelmällä ja karboksimeetylointiaste määritettiin potentiometrisellä titrauksella. Asetylointiaste ja oktenyyllisukkinaattiaste (täydelliset

esterisidokset) määritettiin mukaillen Wurzburgia [104] titraamalla näytteen ylimääräinen alkali 0,5 M vetykloridihapolla fenoliftaleiini-indikaattorin läsnä ollessa.

Tärkkelysliuosten kuiva-ainepitoisuus määritettiin termogravimetrisesti kosteusanalyysaattorilla (Sartorius M100). Mittauksessa ensin kuivattiin ja taarattiin imupaperi, johon analysoitava näyte pipetoitiin. Analysoitava näyte punnittiin ennen ja jälkeen IR-kuivatuksen ja näytteen kuiva-ainepitoisuus laskettiin massan muutoksesta.

Tärkkelysliuosten viskositeetti eli näytteen sisäinen kitka määritettiin huoneenlämpöisistä näytteistä rotaatioviskosimetreillä (Haake VT 501 tai Brookfield LVDV-II+pro). Molemmat laitteet ovat vääntömomenttiin perustuvia, mutta niissä käytetyt spindelit olivat erilaiset. Haake:ssa käytettiin matalaviskootisille ja newtonilaisille liuokselle tarkoitettua spindeliä NV, jossa raon leveys oli 0,55 mm. Haake-mittauksessa vääntömomentti vakioitiin (0,92–0,97 Ncm) lähelle laitteen maksimiarvoa. Brookfield-viskositeetti määritettiin käyttämällä spindeliä LV-2 kierrosnopeudella 100 rpm. Haakella mitatut tulokset on esitetty yksiköllä mPa*s ja Brookfieldillä mitatut yksiköllä cP.

5.2.2 Tärkkelyksen määrä paperissa

Applikoidun tärkkelyksen määrä määritettiin punnitsemalla kuiva laboratorioarkin kokoinen imukartonkinäyte ennen spraypäälylystystä ja märkä näyte heti spraypäälylystyksen jälkeen. Lopullinen tärkkelyksen määrä laskettiin applikoidun veden tai tärkkelysliuoksen massasta ja tärkkelysliuoksen kuiva-ainepitoisuudesta. Näin saatu tulos oli näytteen analysoitavan alueen maksimaalinen tärkkelyksen määrä.

Paperin pintaan applikoidun modifioidun tärkkelyksen kokonaismäärä pyrittiin varmistamaan spektrofotometrisesti standardin TAPPI 419 om-91 pohjalta kehitetyllä menetelmällä [86]. Menetelmässä tärkkelys uutettiin paperista kuumen veden ja vetykloridihapon avulla. Jäähdytettyyn ja sentrifugoituun liuokseen lisättiin jodikaliumdijodia (KI-I₂), joka tärkkelyksen kanssa reagoidessaan muodosti sinisen värin. Värimuutoksen jälkeen mitattiin välittömästi näytteen transmittanssi (T) spektrofotometrillä (Minolta CM-3610d) aallonpituudella 580 nm. Tärkkelyksen määrä paperissa laskettiin Lambert-Beerin lain pohjalta yhtälöllä 21. Jokaiselle tärkkelykselle määritettiin oma kalibrointikäyrä, sillä tärkkelyksen värireaktion voimakkuus riippui tärkkelyksen substituutioasteesta.

$$A = \varepsilon * c * b = \frac{I_0}{I} = -\log T, \quad (21)$$

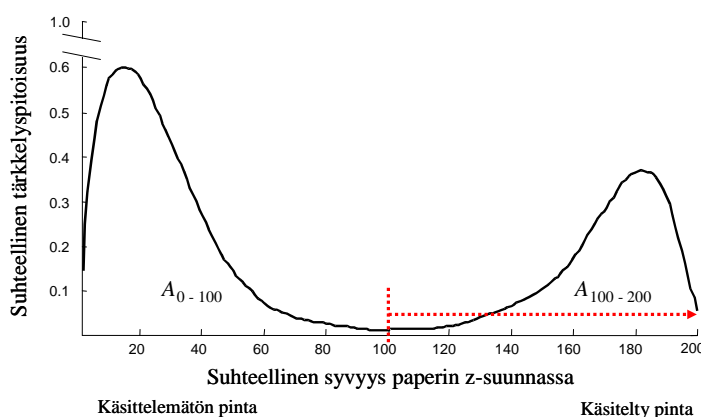
missä A on absorbanssi, ε on molaarinen absorptiokerroin, c on absorboivan aineen konsentraatio, b on säteilyn aineessa kulkema matka eli kyvetin paksuus, I_0 on säteilyn alkuperäinen intensiteetti ja I on näytteestä läpi päässeän säteilyn intensiteetti.

Tärkkelyksen kokonaismäärän varmistamiseksi kokeiltiin myös kaasugromatografista menetelmää, jossa hemiselluloosien monosakkaridipitoisuudet määritettiin kvantitatiivisesti [88,93]. Menetelmässä kylmäkuivattujen näytteiden hemiselluloosat pilkottiin vedettömällä metanolilla metyyli glykosidiksi. Monosakkaridit muutettiin helpommin haihtuviksi yhdisteiksi silyloimalla ja analysoitiin GC:lla (Hewlett Packard 6890, FID-detektori, kolonni HP-5) monosakkaridien silyyli johdannaisina (arabinoosi, galaktoosi, galakturonihappo, glukoosi, glukuronihappo, ksyloosi, mannoosi ja ramnoosi) VTT:n työohjeen mukaan. Metanolyysissä selluloosa ei pilkkoudu glukoosiksi, kuten happohydrolyysissä.

5.2.3 Tärkkelyksen tunkeuma paperiin

Tärkkelyksen penetroitumista paperiin arvioitiin menetelmällä ”paperin paksuussuuntaisen tärkkelysjakauman määrittäminen” [47,49,51]. Menetelmässä paperinäyte kostutettiin dippaamalla sitä pieneen määrään KI-I₂-liuosta, jolloin paperissa oleva tärkkelys värjäytyi tummaksi. Värjäyksen jälkeen paperiliuska kiinnitettiin kuvaustelineeseen ja poikkileike kuvattiin valomikroskoopin ja CCD-kameran avulla. Kuvat analysoitiin automaattisesti Matlab-ympäristössä toimivilla kuva-analyysohjelmilla.

Tärkkijakauma voidaan jakaa paperin z-suunnassa osiin ja määrittää kunkin alueen integraalin suhteellinen osuus koko tärkkijakauman integraalista [47,49]. Tässä tutkimuksessa tärkkijakaumakäyrä jaettiin kahteen yhtä leveään osaan A₀₋₁₀₀ ja A₁₀₀₋₂₀₀, missä A₂₀₀ kuvaa näytteen käsiteltyä pintaa ja A₀ kuvaa käsittelemätöntä näytteen pintaa (kuva 21). Jakaumakäyrästä laskettiin SCSS-tunnusluku (starch content on sprayed side) yhtälön 22 mukaisesti.



Kuva 21. Esimerkki paperin tärkkijakaumasta, mikä on jaettu alueisiin A₀₋₁₀₀ ja A₁₀₀₋₂₀₀.

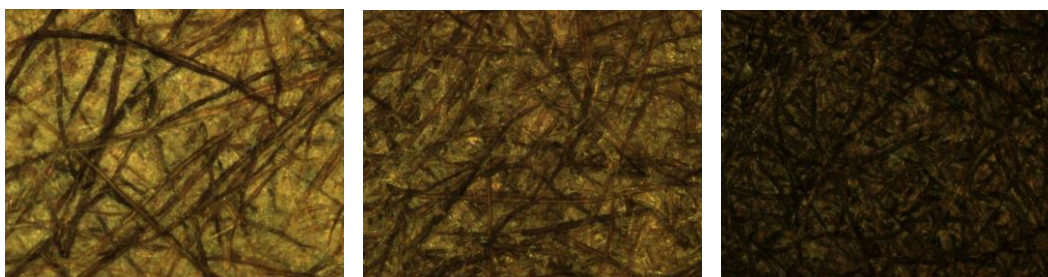
$$SCSS = \frac{A_{100-200}}{A_{0-100} + A_{100-200}} * 100(\%) \quad (22)$$

Menetelmän vaatimuksena oli, että applikoitu tärkkelys muodosti värireaktion jodin kanssa ja pohjapaperi itsessään ei sisältänyt tärkkelystä.

5.2.4 Tärkkelyspinnoitteen tasaisuus paperissa

Applikoidun tärkkelyspolymeerin tasaisuutta paperin pinnassa määritettiin tärkkelyksen värjäysmenetelmällä. Perinteisesti tärkkelys värjätään kostutetun paperin pinnasta jodi-höyryllä [107]. Tässä työssä värjäys yksinkertaistettiin ja näytteen pinta siveltiin telan tai pensselin avulla 0,05 M KI-I₂-liuoksella visuaalista arviointia varten.

Päällysteen tasaisuutta tutkittiin myös polttopeittävyysmenetelmällä (burnout), millä perinteisesti määritetään paperin tai kartongin pinnassa olevan epäorgaanisen päällysteen määrä ja päällystekerroksen tasaisuus [9,11,27,63]. O'Neill ja Jordan [63] totesivat, että polttopeittävyyskäsittelyn aiheuttama värimuutoksen voimakkuus vaihtelee kuitulajikohtaisesti: valkaistun kemiallisen massan kuidut muuttuvat mustiksi, mekaanisen massan kuidut ruskeiksi ja mekaanisen massan hienoaine muuttuu vaalean ruskeaksi (kuva 22). Hienoaineen ja kuitujen optisten ominaisuuksien välinen ero voi johtua joko fysikaalisesta rakenteesta, jolloin valonsironta on erilainen tai eroista kemiallisissa ominaisuuksista [63]. On esitetty, että polttopeittävyyskäsittely vaikuttaa selluloosaan ja ligniini on reaktion inhibiittori [9]. Näin ollen, jos ligniiniä on hienoaineessa enemmän kuin kuiduissa, on reaktio voimakkaampi kuiduissa kuin hienoaineessa.



Kuva 22. Mikroskoopilla otetut havainnekuvat kolmesta eri massasta valmistetuista käsiarkeista polttopeittävyyskäsittelyn jälkeen. Vasemmalla TMP, keskellä CTMP ja oikealla havusellu.

Koska eri kuitulajien välillä värireaktioon saatiin menetelmällä eroa, testattiin tässä tutkimuksessa polttopeittävyysmenetelmää selluloosan ja tärkkelyksen värireaktioiden väliin eroihin. Polttopeittävyysmenetelmässä paperinäyte kostutettiin ammoniumkloridin vesi/etanoliliuokseen (50/50), ilmakeivattiin ja lämpökäsiteltiin VTT:n työohjeen mukaisesti. Lämpökäsittelyssä näytteen kuituaines hiiltyi tummaksi ja tärkkelys muuttui vielä tummemmaksi, joten käsittelyllä saatiin aikaan riittävän suuri kontrasti pohjapaperin kuitumateriaalin ja tärkkelyksen välille. Käsitellyt näytteet skannattiin ja kuva-analyysimenetelmillä analysoitiin tärkkelyksen peittoaste ja tasaisuus.

Päällysteen tasaisuuden määrittämiseksi testattiin myösToF-SIMS menetelmää, jossa paperin pinnan kemiallista rakennetta analysoidaan alle kahden nanometrin syvyydeltä lentoaikaeroitteisella sekundääri-ionimassaspektrometrillä. Siinä näytteen pinnalta irrotetta-

vien ionien massa detektoidaan lentoajan perusteella. Menetelmä soveltuu erityisesti orgaanisten aineiden tunnistamiseen [98]. ToF-SIMS-näytteet analysoitiin Top Analytissä spektrofotometrillä (PHI TRIFT II). Menetelmässä tarkkelystä edustavat ionit, joiden atomimassa oli 43 Da [29].

5.3 Absorptio-ominaisuudet ja offset-painettavuus

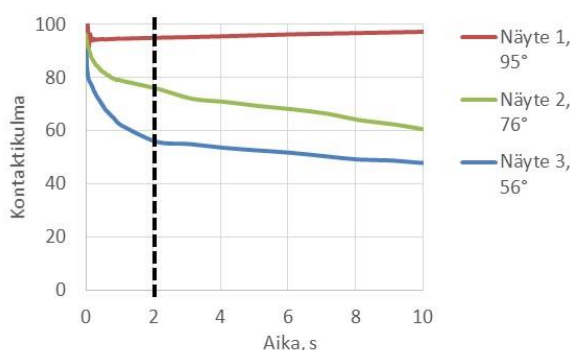
5.3.1 Kontaktikulma ja pintaenergia

Kontaktikulma ja pintaenergia sekä sen polaarisin ja dispersiivinen komponentti määritettiin kosketuskulmaan perustuvalla CAM 200 -mittalaitteella (KSV Instruments Ltd.). Menetelmässä CCD kameralla (512x480) kuvattiin sivusuunnasta pisaran leviämistä paperin pinnalla ajan funktiona. Mittauksissa käytettiin viittä ominaisuuksiltaan tunnettua nestettä: vesi, etyleeniglykoli, trikresyylifosfaatti, formamidi ja dijodimetaani. Näistä malliliuoksista vesi oli polaarinen ja dijodimetaani oli täysin dispersiivinen ($\gamma_1 = \gamma_1^D$, $\gamma_1^P = 0$) [106]. Muut malliliuokset asettuivat pintaominaisuuksiltaan näiden kahden liuoksen väliin (taulukko 4).

Taulukko 4. Malliliuosten pintajännitysarvot (mN/m, 20 °C), missä γ_1 = pintajännitys, γ_1^D = dispersiivinen komponentti ja γ_1^P = polaarinen komponentti [72,102].

	γ_1	γ_1^D	γ_1^P
Vesi	72.8	26.3	46.6
Etyleeniglykoli	48.0	33.9	14.1
Trikresyylifosfaatti	40.7	36.2	4.5
Formamidi	58.0	35.5	22.6
Dijodimetaani	50.8	50.8	0

Kullakin viidellä nesteellä tehtiin vähintään kolme rinnakkaismittausta. Laitteiston oma tietokoneohjelma laski pintaominaisuuksiltaan tunnettujen malliliuosten kontaktikulmien avulla tutkittavien näytteiden pintaenergiat. Pintaenergian määrittämiseen käytettiin kontaktikulma-arvoja, jotka määritettiin noin 2 sekunnin kuluttua pisaran ja paperin kohtaamisesta, jolloin pisaran muoto oli stabiloitunut paperin pinnalle (kuva 24).

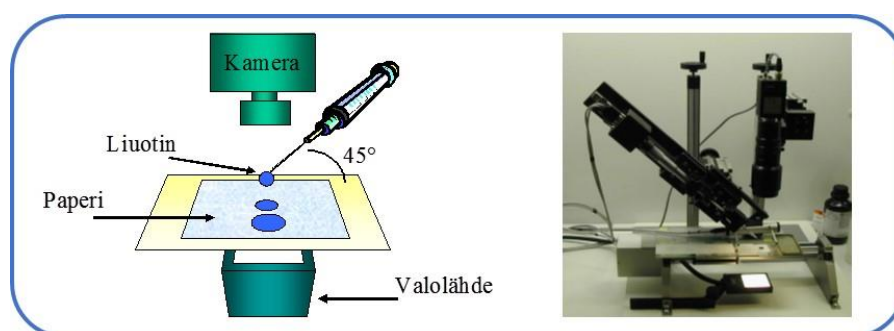


Kuva 23. Kontaktikulman muuttuminen ajan funktiona. Kuvaan on merkitty mustalla katkoviivalla ajankohta, jonka kontaktikulmaa käytettiin pintaenergioiden laskemiseen.

CAM 200 -mittalaitteen laskentaohjelma päivitettiin vuoden 2010 aikana. Sitä ennen mitattujen näytteiden laskenta perustui Fowkesin metodiin ja päivityksen jälkeen laskenta perustui käytännössä yleistyneempään OWRK metodiin. Molemmissa pintaenergia jaettiin kahteen komponenttiin: polaariseen (hydrofobiseen) ja dispersiiviseen (hydrofiiliseen), joten laskentatavan muutoksen vaikutus tuloksiin oli hyvin pieni.

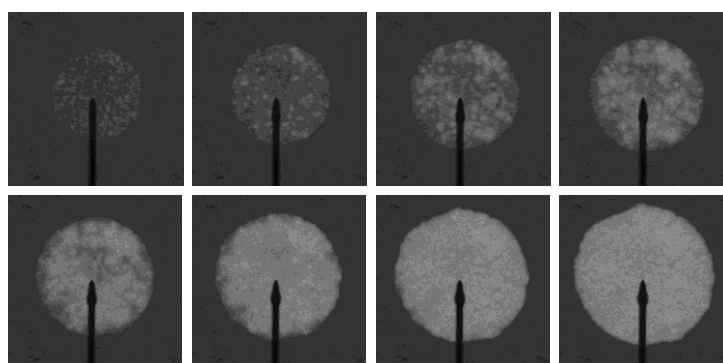
5.3.2 Absorptio

Paperin absorptio-ominaisuuksia tutkittiin FC Print -mittalaitteella (kuva 24). Käytetyssä mittausrjestelyssä pisara tiputettiin paperin pinnalle noin 5 mm etäisyydeltä, jolloin pisara kohtasi paperin pinnan erittäin alhaisella (0,3 m/s) nopeudella ja ulkoisen paineen vaikutus absorptiotapahtumaan oli hyvin vähäinen. Muut absorptiotapahtuman prosessiolosuhteet (nesteen ominaisuudet ja lämpötila) vakioitiin, jotta voitiin ymmärtää modifioitujen tärkkelysten vaikutus paperin absorptio-ominaisuuksiin. Mittaliuoksina käytettiin ionivaihdettua vettä (pintajännitys 72 mN/m, 23 °C) ja mineraaliöljyä (Teresstic VG150, viskositeetti 270 mPa*s, 23 °C).



Kuva 24. Kaaviokuva (vasemmalla) ja valokuva (oikealla) FC Print -mittalaitteesta.

Absorptiomittauksissa paperinäyte asetettiin lasilevyille ja sitä valaistiin kohtisuoraan alapuolelta. Valon intensiteettiä säädettiin niin, että jokaisen näytteen keskimääräinen harmaasävyarvo saatiin samaksi. Paperinäytteen pinnalle tiputettiin pisara valittua liuotinta ja pisaran absorboitumista näytteeseen seurattiin kohtisuoraan näytteen yläpuolelta asetetun 8-bittisen CCD-kameran avulla kymmenen sekunnin ajan. Esimerkkikuvia liuoksen absorboitumisesta näytteeseen on esitetty kuvassa 25.

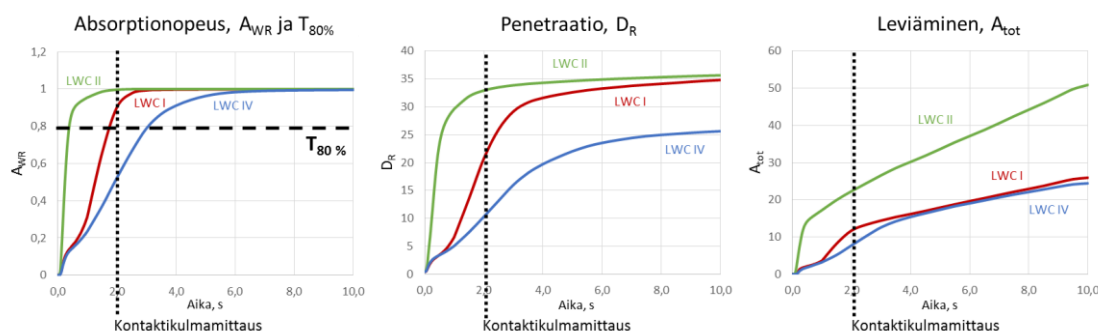


Kuva 25. Pisarakuvia esipäälllystettyyn hienopaperiin absorboituneesta mineraaliöljystä ajoilta 0,16 s, 0,30 s, 0,50 s, 0,70 s, 0,90 s, 1,50 s ja 2,50 s.

Digitoiduista kuvasarjoista laskettiin Fotocomp Oy:n Print-ohjelmistolla absorptiota kuvaavia tunnuslukuja. Laskennassa liuotinta absorboineiksi alueiksi luokiteltiin ne pikselit, joiden harmaasävyarvon muutos alkuperäiseen kuvaan verrattuna oli vähintään kymmenen harmaasävy-yksikköä. Mitä vaaleampi alue oli, sitä syvemälle liuotin oli tunkeutunut kyseisellä alueella. Tutkittavalla alueella tarkoitettiin sitä ympyränmuotoista aluetta, joka saatiin optimaalisella sovituksella niiden alueiden ulkoreunoihin, jotka kynnystettiin absorboituneiksi valitulla ajanhetkellä. Valittu ajanhetki oli keskenään vertailtavilla näytteillä sama ja tutkittavan alueen pinta-ala oli vakio koko mittauksen ajan. Jokaisesta näytteestä tehtiin vähintään viisi rinnakkaismittausta.

Tuloksissa esitetyt tunnusluvut olivat (kuva 26):

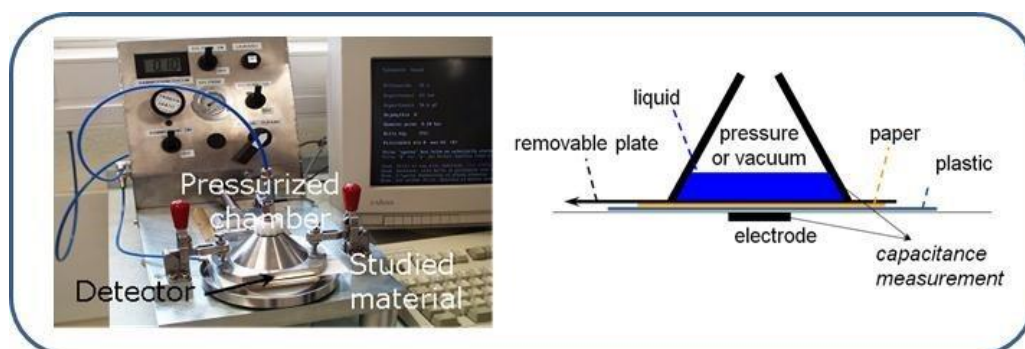
- A_{WR} = Tutkittavan alueen sisäpuolella liuotinta absorboineiden alueiden kokonaispinta-alan suhde tutkittavan alueen pinta-alaan ajan (t) funktiona. Määritettävä tunnusluku on dimensioton ja sen maksimiarvo on 1.
- $T_{80\%}$ = Tunnusluku saadaan edellisen A_{WR} -tunnusluvun arvoa 0,8 vastaavalta ajanhetkeltä. Tunnusluku kuvaa sitä ajan hetkeä sekunteina, jolloin 80 % näytteen pinnasta on kastunut. Tämän tunnusluvun avulla voidaan verrata keskenään hyvin erilaisia näytteitä, joten tätä tunnuslukua on käytetty tulosten esittämisessä. Hietaasti absorboivista näytteistä on laskettu myös $T_{20\%}$ eli se aika sekunteina, jolloin 20 % näytteen pinnasta on kastunut.
- D_R = Tutkittavan alueen sisäpuolella liuotinta absorboineiden alueiden keskimääräinen tunkeutumissyvyys harmaasävyarvona ajan (t) funktiona. Tunnusluku kuvaa liuoksen penetraatiota.
- A_{tot} = Absorboituneiden alueiden kokonaispinta-ala (mm^2) ajan (t) funktiona. Tunnusluku kuvaa leviämistä.



Kuva 26. Absorptiota kuvaavat tunnusluvut A_{WR} , D_R ja A_{tot} . Kuviiin on piirretty tuloksissa pääasiassa käytetty tunnusluku $T_{80\%}$ ja kontaktikulmamittauksen ajanhetki suhteessa absorptiomittaukseen.

5.3.3 Paineenalainen absorptio

Paineenalainen absorptio määritettiin Clara ja Vihtori -mittalaitteilla KCL:ssä [46]. Clara-menetelmä perustuu tutkittavan näytteen kapasitanssin mittaamiseen sähköä johtavan liuoksen avulla ajan funktiona, sillä kuiva näyte on hyvin resistiivinen kun taas kastunut näyte johtaa hyvin sähköä [74]. Laitteen mittausperiaate on esitetty kuvassa 27. Mittauksessa paperinäyte asetettiin irrotettavan levyn alle kammion ja elektrodin väliin. Kammiota paineistettiin 10 ml ionivaihdettua vettä (72 mN/m, 23 °C) ja kammio paineistettiin. Kammiota voitiin paineistaa -0,5 bar:sta 5 bar:iin, jolloin saavutettiin sama painealue kuin painonipissä. Kapasitanssimittaus alkoi, kun irrotettava levy otettiin pois ja neste alkoi tunkeutua alustaan. Jokaisesta tutkitusta näytteestä mitattiin viisi rinnakkaismittausta ja mitausväli oli 10 ms.



Kuva 27. Clara-mittalaite ja sen mittausperiaate, muokattu [46].

Tunkeutumisenopeus voidaan laskea, kun neste on tunkeutunut näytteen läpi ja tiedetään näytteen paksuus. Näytteen paksuus voidaan ajatella kuivan ja märän paperin syvyyksien (paksuuksien) summana aikayksikössä:

$$d_{paper} = d_{dry}(t) + d_{wet}(t), \quad (23)$$

missä d_{paper} on paperin todellinen paksuus (μm), $d_{wet}(t)$ on märän paperin syvyys ja $d_{dry}(t)$ on kuivan paperin syvyys.

Oletuksena on, että kokonaan kastuneen näytteen impedanssi on nolla eli se toimii puhtaana johtimena. Tällöin mittauksen lopussa kokonaiskapasitanssi on sama kuin irrotettavan muovilevyn kapasitanssi oli mittauksen alussa. Tällöin:

$$d_{wet}(t) = d_{paper} - \frac{A\varepsilon}{C(t)} = d_{paper} - A\varepsilon \left(\frac{1}{C_{tot}} - \frac{1}{C_{pl}} \right), \quad (24)$$

missä A on pinta-ala, ε on materiaalin dielektrinen permittiivisyys, C_t on näytteen kapasitanssi, C_{tot} on kokonaiskapasitanssi ja C_{pl} on muovilevyn kapasitanssi. Tunkeutumisenopeus saadaan kuvaajasta lineaariselta osalta, kun tunkeutumissyvyys piirretään ajan funktiona.

Edellä esitetty menetelmä sopii hyvin sähköä johtaville liuoksille (vesi), mutta se ei sovellu liuoksille, jotka eivät johda hyvin sähköä (öljyt). Huonosti sähköä johtaville liuoksille sopii Vihtori menetelmä, jossa paineistetussa kammiossa olevan öljyn (2–5 ml) absorboitumista seurataan suurnopeuskameralla. Mittauksessa näyte asetetaan lasilevyille. Lasilevyn yläpuolella on halogeenilamppu ja alapuolella on CCD-kamera (512x512), joka tallentaa näytteen valonläpäisevyyttä ajan funktiona (intervalli 6,25 ms). Mitä enemmän öljy on tunkeutunut näytteeseen, sitä enemmän näyte läpäisee valoa. Mittauksissa harmaasävyalue oli 10–245. Kokeissa käytettiin samaa mineraaliöljyä kuin ilman ulkoista painetta mitatuissa FC Print -absorptiomittauksissa (Teresstic VG150, viskositeetti 270 mPa*s, 23 °C).

5.3.4 Kuivapintalujuus (IGT)

Kuivapintalujuus eli ns. nukkautumislujuus (pick-up) määritettiin IGT AIC2-5 -laitteella standardiin SCAN-P 63:90 pohjautuen. Menetelmä on tarkoitettu ensisijaisesti koho- ja offset-painomenetelmillä painettavien papereiden ja kartonkien mittauksiin. Laitteella voidaan kuitenkin testata kaikkia paperilaatuja valitsemalla näytteelle sopiva nopeus ja Pick Test öljyn viskositeetti. Näissä kokeissa käytettiin joko korkeaviskoottista öljyä (IGT reprotest B.V, 1160 mPa*s, 23 °C) tai normaaliviskoottista öljyä (IGT reprotest B.V, 570 mPa*s, 23 °C). Saman mittaussarjan sisällä on käytetty aina samaa öljyä ja se on esitetty tulosten yhteydessä.

Menetelmässä ilmastoitu näyte painetaan kiekolla, jonka pinnalla on vakio määrä öljyä. Käytettävä puristusaine oli vakio (350 N) ja painatusnopeus oli kiihtyvä. Nukkaantumissella tarkoitetaan painovaiheessa ilmenevää paperin tai kartongin pinnan murtumista, kun pintaan vaikuttava ulkoinen vetovoima on suurempi kuin tutkittavan näytteen koheesivoima. Nukkautumislujuus X_{IGT} on alhaisin painatusnopeus, jossa nukkaantuminen esiintyy määritellyissä oloissa ja se lasketaan kaavalla (SCAN-P 63:90):

$$X_{IGT} = \frac{(a+20)*b}{220}, \quad (25)$$

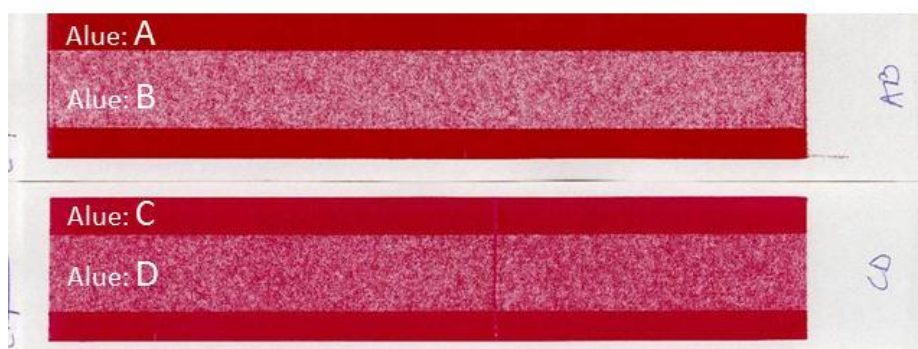
jossa a on etäisyys nukkaantumisen alkamisajankohdasta (mm) ja b on lopullinen nopeus (m/s).

Korkeaviskoottista öljyä käytettäessä tehtiin vähintään kaksi rinnakkaismittausta kone-suuntaan ja kaikki saman pohjapaperin näytesarjat mitattiin samalla nopeudella. Normaaliviskoottista öljyä käytettäessä tehtiin kaksi rinnakkaismittausta sekä kone- että poikki-suuntaan ja laskettiin niiden keskiarvo. Näissä näytteissä nopeus valittiin näytekohtaisesti, mutta nopeus huomioitiin tulosten laskennassa, kuten kaavassa 25 on esitetty.

5.3.5 Märkäpintalujuus ja painoväriin märkähylykyvyys (Prüfbau)

Painatuksessa esiintyy märälle pinnalle painettaessa sekä värin hylkimistä että märkänukautumista, joiden seurauksena painojäljen painatusdensiteetti laskee kuivaan pintaan verrattuna. Märkäpintalujuus (wet-pick) ja painoväriin hylkiminen (wet repellance) määritettiin Prüfbau-laitteella standardiin SCAN-P 79:02 pohjautuen. Menetelmässä ilmasoidun näytteen keskiosa kostutetaan vedellä kostutusyksikössä ja näyte painetaan heti sen jälkeen ensimmäisessä yksikössä (liuska AB). Tämän jälkeen painokiekko siirretään toiseen yksikköön ja sillä painetaan saman näytteen toinen kuiva liuska (liuska CD). Käytetty painoväri oli Huber Rupftestfarbe nro 2 ja kustakin näytteestä painettiin vakio-olosuhteilla yksi näytepari.

Seuraavana päivänä liuskoista AB ja CD mitattiin densiteetit alueilta A, B, C ja D (kuva 28). Jokaisesta liuskasta mitattiin 10 mittausa kultakin alueelta ja niiden keskiarvotuloksista laskettiin värinsiirto (X_P), värin hylkiminen (Y_P) ja märkäpintalujuus eli wet-pick (Z_P).



Kuva 28. Esimerkkikuva Prüfbauilla painetusta näyteparista [34].

Värinsiirto (X_P) kuvaa kostutusveden vaikutusta painatukseen (yhtälö 26). Mitä suurempi X_P -arvo on, sitä vähemmän kostutusvesi vaikuttaa painatukseen. Värinsiirron ollessa riittävän hyvä (vähintään noin 80 %), tiedetään, ettei painoväriin hylkimisessä ja märkälujuudessa tule ongelmia. Jos värinsiirto ei ole ensimmäisessä liuskassa tarpeeksi hyvä, niin tunnuslukujen Y_P ja Z_P avulla voidaan selvittää ongelman syy.

$$X_P (\%) = \frac{B}{A} * 100 \%, \quad (26)$$

Painoväriin hylkiminen (Y_P) kuvaa sitä, kuinka paljon vesi siirtää/estää painoväriä (yhtälö 27). Jos toisessa painatuksessa liuskan keskiosa on tummempi (tai lähes yhtä tumma) kuin liuskan reunaosat, on kyse värin hylkimisestä. Mitä suurempi Y_P -arvo on, sitä enemmän vesi estää painoväriin siirtymistä. Painatuksessa havaitaan ongelmia, jos märkähylykyvyys saavuttaa 20 % (mm. laikullisuutta keskiväreissä, epätasaisia reunoja kontaktipinnoilla ja yksittäisissä pisteissä).

$$Y_P (\%) = \frac{100 * (D - X * C)}{100 * A} * 100 \%, \quad (27)$$

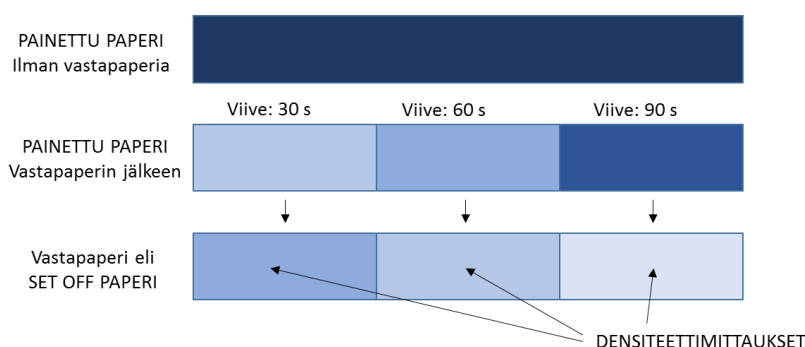
Wet-pick (Z_P) kuvaa näytteen märkäpintalujuutta eli ns. märkänukkautumista (yhtälö 28). Jos toisessa painatuksessa (CD liuskan) keskiosa (alue D) on huomattavasti reunaosia vaaleampi tai siinä on valkoisia pisteitä, on kysymyksessä märkänukkautuminen. Mitä suurempi Z_P -arvo on, sitä heikompi märkäpintalujuus näytteellä on. Huono märkäpintalujuus aiheuttaa moniväripainatuksessa takaisinsiirtymää. Märkäpintalujuudeltaan näyte on hyvä, jos Z_P -arvo on nolla tai negatiivinen.

$$Z_P (\%) = 100 - X_P - Y_P, \quad (28)$$

5.3.6 Painoväriin asettuminen

Painoväriin sopiva asettuminen on tärkeää painettavuuden ja painojäljen tasaisuuden kannalta, sillä monivärioffset-painatuksessa painovärikerros halkeaa seuraavassa nipissä asettumattomasta värikerroksesta. Painoväriin tulee kuitenkin asettua riittävän nopeasti, jotta vältetään vastakkaisten sivujen tahraantuminen. Hyvin nopea painoväriin asettuminen taas aiheuttaa takaisinsiirtymäongelmia ja huonontaa kiiltoa. [42] Painoväriin asettumista voidaan mitata set off -mittauksella IGT:llä (SCAN-P 86:02) ja Prüfbau:lla (SCAN-P 78:02). Painoväriin asettumisen mittaaminen on tärkeää hapettumalla kuivuvilla arkkioffset-painoväreille [26].

Tässä työssä painoväriin asettumista määritettiin pilot-näytteistä KCL:ssä. Menetelmässä SFO-koneelta otettiin painatuksen aikana kolme arkkia kustakin koepisteestä. Arkkit leikattiin ja ajettiin samankokoisen vastapaperin (Galerie Art 115 g/m²) kanssa set off -laitteen läpi asettumisajan (30 s, 60 s ja 90 s) jälkeen. Set off määritettiin mittaamalla painamattomaan paperiin eli vastapaperiin siirtyneen värin määrä densitometrillä aikaisintaan neljän tunnin kuluttua. Menetelmä on havainnollistettu kuvassa 29.



Kuva 29. Havainnekuva set off paperiliuskoista.

5.3.7 Painojäljen epätasaisuus

Ihmissilmä havaitsee lähinnä tasaisilla painopinnoilla ympäröivää painopintaa vaaleammat tai tummemmat pienet alueet ei-toivottuna painojäljen epätasaisuutena (mottling). Tätä painojäljen epätasaisuutta määritetään kuva-analyysiin perustuvilla mottling- eli laikullisuusmenetelmillä. Salmelan [75] mukaan noin 30 cm katseluetäisyydellä ihmisen erottelukyky on herkimmillään laikkujen koon ollessa välillä 0,5–10,0 mm.

Tässä työssä painojäljen epätasaisuutta analysoitiin KCL:ssä skannatuista pilot-näytteistä Tapio Pap Eye -ohjelmistolla [97]. Menetelmällä saadaan arvo (0–100), joka kuvaa mottlingin voimakkuutta eri resoluutioilla (0,17 mm, 0,34 mm, 0,67 mm, 1,34 mm, 5,54 mm, 5,1 mm ja 10,2 mm). Mitä suurempi arvo on, sitä epätasaisempi painojälki on. Käytännössä mottling-arvo on välillä 0–10. Ohjelmistossa on painotettu kertoimilla alueita 0,67–5,1 mm, jotta tulos vastaisi ihmissilmän kykyä tunnistaa epätasaisuuksia. Jokaiselle näytteelle tehtiin viisi rinnakkaismittausta.

6 PAPERINÄYTTEIDEN VALMISTUS

Tässä kappaleessa on esitetty työssä käytetyt paperinäytteet ja modifioidut tärkkelys-
polymeerit. Lisäksi on esitetty näytteiden valmistus- ja jälkikäsittelemenetelmät sekä pilot-
mittakaavan painatuskokeet.

6.1 Paperinäytteet

Modifioitujen tärkkelysten tutkimiseen käytettiin neljää hyvin erilaista paperia. Kauppalisia pohjapaperilajeja oli kaksi: pigmenttipäällystettävän hienopaperin pohjapaperi (FP I ja II) ja LWC-paperin pohjapaperi (LWC I ja II). Polymeerejä testattiin lisäksi uudenselulle hienoaineköyhdytetylle Novel LWC-paperille (LWC III, IV ja V). LWC III ja V näytteillä pohjapaperista vähennetty hienoaine oli lisätty täyte- ja apuaineiden kanssa paperin pintaan (LWC III: 4 g/m² ja LWC V: 7 g/m²). Polymeerejä testattiin myös esipäällystetylle hienopaperille (FP pre). Taulukossa 5 on esitetty paperilajien keskimääräiset ominaisuudet ennen käsittelyä. Tuhkajakaumat on esitetty liitteessä 1.

Taulukko 5. Työssä käytetyt paperilajit ja niiden ominaisuudet ennen käsittelyä.

	LWC I	LWC II	LWC III	LWC IV	LWC V	FP I	FP II	FP pre
Tehdas	UPM Kaukaa	UPM Ausburg	Novel VTT	Novel VTT	Novel VTT	SE Oulu	SE Oulu	SE Oulu
Neliömassa (g/m ²)	47	43,5	47,8	48,4	49,9	60	80,5	67,7
Tuhkapitoisuus (525 °C), (%)	10,8	15,4	4,6	2,7	~8 ^{*)}	14,3	18,9	31,2
Ilmanläpäisevyys (ml/min)	210	223	100	68	Ei mitattu	500	764	82
Sisälsi tärkkelystä	Ei	Kyllä	Kyllä	Kyllä	Kyllä	Kyllä	Kyllä	Kyllä

^{*)}LWC V näytteen tuhkapitoisuutta ei mitattu, arvio on laskennallinen.

Saman tehtaan, mutta eri erän paperinäytteet on erotettu tuloksissa isoilla kirjaimilla (A, B tai C), ja niistä saman erän, mutta eri sarjassa työstetyt näytteet on merkattu pienillä kirjaimilla (a, b tai c). Tehdasnäytteiden rullatavara on merkattu pilot-kokeissa kirjaimella R. Kaikki muut paperit sisälsivät tärkkelystä, paitsi LWC I, jota käytettiin tärkkelyksen tasaisuuden ja tunkeuman tutkimiseen. LWC II näytteen tärkkelyslähde oli pääasiassa siistausmassa ja Novel LWC näytteillä tärkkelystä lisättiin koekoneella sekä massan että pinnoitteen joukkoon. Hienopapereiden tärkkelyslähteitä olivat massa- ja pinta-liima sekä päällysteen sideaine.

6.2 Modifioidut tärkkelykset

Modifioidut tärkkelyspolymeerit valmistettiin VTT:llä Rajamäellä (taulukko 6). Tähän työhön valittiin veteen keitettäessä liukenevia perunapohjaisia tärkkelyspolymeerejä, joiden lopullista varausta ja liukoisuutta veteen oli muokattu. Tärkkelyspolymeerien varausta ja hydrofiilisyyttä/-fobisuutta säädettiin liittämällä tärkkelykseen erilaisia funktionaalisia ryhmiä, joita olivat hydroksipropyyli (HP), asetaatti (Ac), karboksimeytyyli (CMe) ja oktenyyilisukkinaatti (OSA) yksin tai kaksi yhdessä.

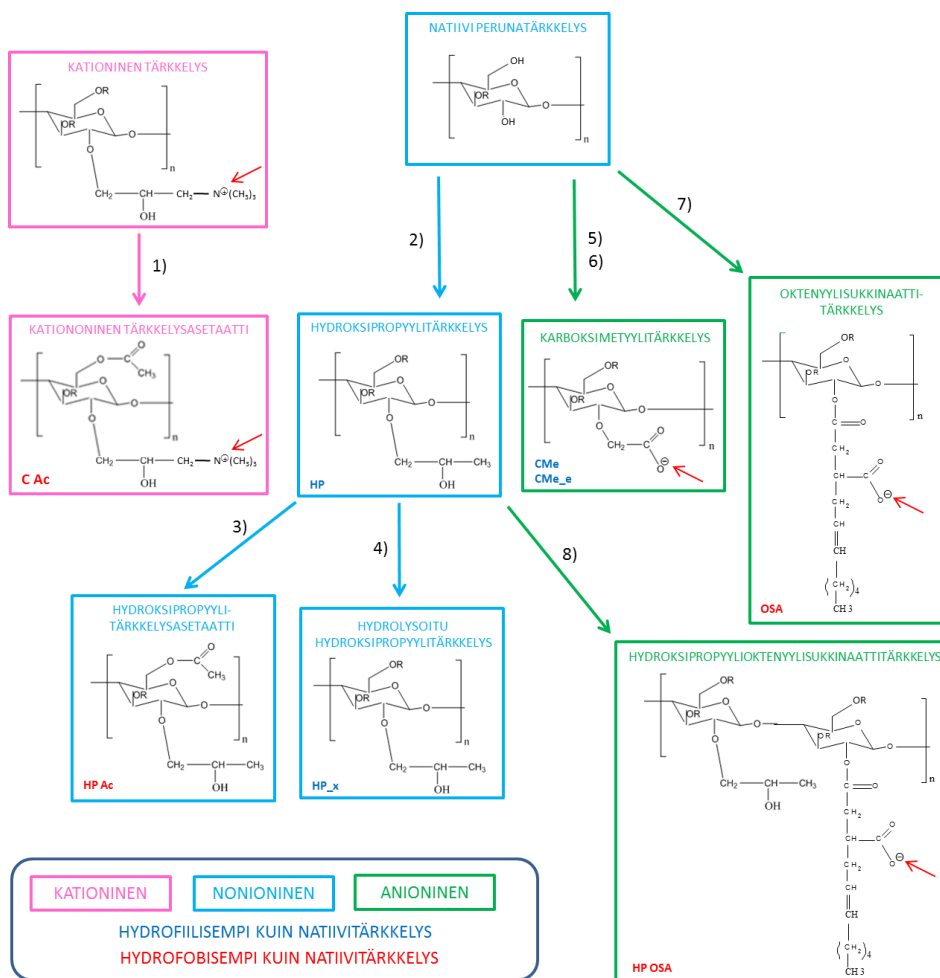
Taulukko 6. Modifioidut tärkkelykset ja kaupallinen referenssi ja niiden ominaisuudet.

Koodi	MS	DS	Hydrolysointiaika (h)	Mw
KATIONOITU TÄRKKELYSASETAATTI				
C(0.15)Ac(2.4)	Kat.aste: 0,15	2,4	x ^{a)}	x ^{b)}
HYDROKSIPROPYYLITÄRKKELYS				
HP(0.3)	0,3	0	x ^{a)}	1 700 000
HP(0.4)	0,4	0	x ^{a)}	
HP(0.5)	0,5	0	x ^{a)}	2 000 000
HP(0.6)	0,6	0	x ^{a)}	1 800 000
HYDROLYSOITU HYDROKSIPROPYYLITÄRKKELYS				
HP(0.5)_0	0,5	0	0	2 000 000
HP(0.5)_24	0,5	0	24	1 500 000
HP(0.5)_48	0,5	0	48	500 000
HP(0.5)_216	0,5	0	216	16 000
HYDROKSIPROPYYLITÄRKKELYSASETAATTI				
HP(0.3)Ac(0.15)	0,3	0,15	x ^{a)}	x ^{b)}
HP(0.3)Ac(0.7)	0,3	0,7	x ^{a)}	x ^{b)}
HP(0.6)Ac(0.15)	0,6	0,15	x ^{a)}	x ^{b)}
HP(0.6)Ac(0.7)	0,6	0,7	x ^{a)}	x ^{b)}
HP(0.5)Ac(0.4)	0,5	0,4	x ^{a)}	x ^{b)}
HP(0.4)Ac(0.3)	0,4	0,3	x ^{a)}	x ^{b)}
HP(0.4)Ac(0.4)	0,4	0,4	x ^{a)}	x ^{b)}
HP(0.4)Ac(0.9)	0,4	0,9	x ^{a)}	x ^{b)}
KARBOKSIMETYYLITÄRKKELYS				
CMe(0.1)	0	0,1	x ^{a)}	2 000 000
CMe(0.5)	0	0,5	x ^{a)}	2 000 000
CMe(1.1)	0	1,1	x ^{a)}	2 000 000
ENTSYMAATTISESTI HYDROLYSOITU KARBOKSIMETYYLITÄRKKELYS				
CMe(0.5)_e	0	0,5	x ^{a)}	185 000
CMe(1.1)_e	0	1,1	x ^{a)}	185 000
OKTENYYLISUKKINAATTITÄRKKELYS				
OSA(0.1)	0	0,1	x ^{a)}	x ^{b)}
OSA(0.15)	0	0,15	x ^{a)}	x ^{b)}
HYDROKSIPROPYLOITUOKTENYYLISUKKINAATTITÄRKKELYS				
HP(0.6)OSA(0.12)	0,6	0,12	x ^{a)}	x ^{b)}
KAUPALLISET, Polyvinyylialkoholi				
PVA	Hydrolyysiaste 98 %			

x^{a)} Tärkkelystä ei ole hydrolysoitu, x^{b)} Molekyysipainoa ei ole määritetty

Pääsääntöisesti substituotujen tärkkelyspolymeerien molekyyliaino oli noin 2 miljoonaa. Lisäksi testattiin joko happohydrolyysillä tai entsymaattisesti pienempään molekyylikokoon pilkottuja modifioituja tärkkelyspolymeerejä. Kaupallisena referenssinä käytettiin polyvinyylialkoholia (PVA).

Tärkkelyspolymeerien yksinkertaistetut rakennekaavat on esitetty kuvassa 30. Kuvassa on esitetty myös modifioitujen tärkkelyspolymeerien varaus ja vesiliukoisuuden muutos natiivitärkkelykseen verrattuna. Hydroksipropyylitärkkelykset ovat varaukseltaan nonionisia ja niiden luonne on hydrofiilinen. Hydroksipropyylitärkkelysasettaatti on myös varaukseltaan nonioninen, mutta se on vettä hylkivämpi eli hydrofobisempi asetaattiryhmän vaikutuksesta. Sekä karboksimeetyli- että oktenyylisukkinaattitärkkelykset ovat molemmat anionisia, mutta karboksimeetylitärkkelys on hydrofiilisempi ja oktenyylisukkinaattitärkkelys on hydrofobisempi kuin natiivitärkkelys. Myös oktenyylisukkinaattikäsitelty hydroksipropyylitärkkelys on anioninen ja hydrofobisempi kuin lähtötärkkelys. Tärkkelysasettaatti on kationinen ja se on myös lähtötärkkelystä hydrofobisempi.



Kuva 30. Modifioitujen perunatärkkelyksien yksinkertaistetut rakennekaavat. Rakennekaavoissa ei ole otettu huomioon substituutioasteita eikä anionisten ionien vastaioneja. Kuvassa laatikoiden värit kuvaavat varausta: kationinen (pun), nonioninen (sin.) ja anioninen (vihr.). Näytekodein kirjainlyhenne kuvaa tärkkelysmodifikaatin vesiliukoisuutta natiivitärkkelykseen verrattuna: hydrofobisempi (pun.) ja hydrofiilisempi (sin.).

Kuvassa 30 esitetyt numerot (1–8) tarkoittavat tekstissä esitettyjä modifioitujen tärkkelysten valmistustapoja:

- 1) Kationinen tärkkelysasettaatti (C Ac) valmistettiin asetyloimalla Raisio Chemicalsin kationista perunatärkkelystä (Raibond 15) patentin FI 107386 mukaisesti [45]. Kationinen tärkkelys asetyloitiin etikkahapon anhydridin ja etikkahapon seoksessa refluksointilämpötilassa (115–120 °C) emäksisen katalyytin (natriumhydroksidi) läsnä ollessa. Syntetisoinnin jälkeen tärkkelys saostettiin ja pestiin vedellä ja natriumhydroksidilla, kunnes suodoksen pH-arvo oli yli 5. Lopuksi modifikaatti ultrasuodatettiin ja kuivattiin.
- 2) Hydroksipropyylitärkkelys (HP) valmistettiin Kokemäen Periva Oy:n perunatärkkelyksestä patentin FI 107930 mukaan [67]. Propyleenioksidi reagoi perunatärkkelyksen OH-ryhmien kanssa emäksisissä olosuhteissa (natriumhydroksidi) muodostaen tärkkelyseetterin. Tästä tärkkelyseetteristä valmistettiin hydroksipropyylitärkkelysasettaatti (3), hydrolysoitu hydroksipropyylitärkkelys (4) ja hydroksipropyyliokteenyylisukkinaattitärkkelys (8).
- 3) Hydroksipropyylitärkkelysasettaatti (HP Ac) valmistettiin kohdassa 2) valmistetusta HP tärkkelyksestä asetyloimalla se kohdan 1) mukaan.
- 4) Hydrolysoitu hydroksipropyylitärkkelys (HP x) valmistettiin kohdan 2) HP tärkkelyksestä pilkkomalla tärkkelysketjua happohydrolyysillä. Happohydrolyysissä tärkkelys sekoitettiin rikkihapon vesiliuokseen patentin FI 20070440 mukaisesti ja sekoitettiin huoneenlämmössä tarvittava aika (24–216 h) [36]. Mitä pidempään tärkkelyksen annettiin pilkkoutua, sitä pienempi oli hydroksipropyylitärkkelyksen lopullinen molekyylipaino (Mw). Seos neutralisoitiin, kun pilkkominen haluttiin lopettaa. Lopuksi seos puhdistettiin ultrasuodatuksella ja kylmäkuivattiin.
- 5) Karboksimetyylitärkkelys (CMe) valmistettiin Kokemäen Periva Oy:n natiivista perunatärkkelyksestä. Tärkkelyksen ja etanolin seosta sekoitettiin jäähdyttimellä varustetussa reaktorissa patentin FI 20070440 [36] mukaisesti. Reaktoriin lisättiin natriumhydroksidin vesiliuosta ja sekoitettiin lyhyen ajan. Sen jälkeen lisättiin monokloorihappoa ja seoksen annettiin reagoida korotetussa lämpötilassa (58 °C) kahden tunnin ajan. Seoksesta kaadettiin ylimääräinen vesi pois, minkä jälkeen seos neutralisoitiin ja pestiin ylimäärällä etanolia ja kuivattiin.
- 6) Karboksimetyylitärkkelystä valmistettiin edellä mainitun kohdan 5) mukaisesti myös entsyymikäsitellystä perunatärkkelyksestä (CMe_e). Entsyymikäsitelyllä Kokemäen Periva Oy:n natiivi perunatärkkelys (Mw 2 000 000) pilkottiin pienempään molekyylikokoon (Mw 185 000) ennen tärkkelyksen karboksimetylointia.

- 7) Oktenyylisukkinaattitärkkelys (OSA) valmistettiin Kokemäen Periva Oy:n natiivitärkkelyksestä patentin FI 20070440 mukaisesti [36]. Tärkkelys lietettiin veteen ja pH säädettiin natriumhydroksidilla arvoon 8. Tärkkelyksen vesilietettä sekoitettiin huoneenlämmössä ja siihen lisättiin vedetöntä meripihkahappoa koko ajan sekoittaen. Seoksen pH pidettiin natriumhydroksidilla arvossa 8 ja reaktion annettiin jatkua 6 tuntia (DS 0,1) tai 18 tuntia (DS 0,15). Reaktio pysäytettiin laskemalla pH laimennetulla suolahapolla arvoon 6. Sakka pestiin vedellä ja alkoholilla ja lopuksi ilma-kuivattiin.
- 8) Hydroksipropylioktenyyli-tärkkelys (HP OSA) valmistettiin kuten kohdan 7) OSA tärkkelys, mutta lähtöaineena oli kohdan 2) HP tärkkelys natiivin perunatärkkelyksen sijaan. Hydroksipropylioktenyyli-tärkkelyksessä on sekä hydroksipropyyli- että oktenyylisukkinaattiryhmiä liittyneenä C-2 hiileen.

6.3 Tärkkelysliuosten valmistus ja säilytys

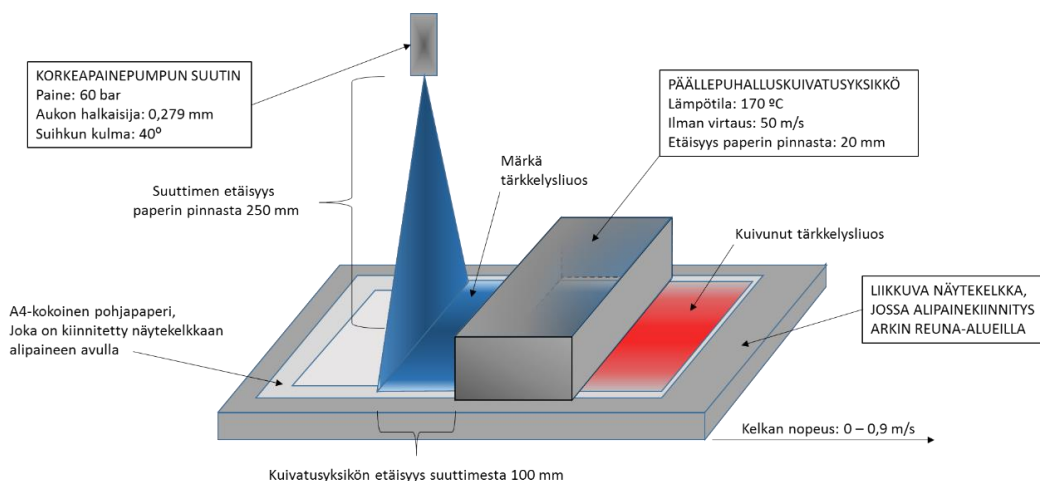
Tärkkelysliuokset valmistettiin suoraan käyttökonsentraatioon ja ne on esitetty liitteiden 2–6 taulukoiden kohdassa polymeerin annostelu, KAP (%). Tärkkelystä punnittiin tarvittava määrä tärkkelyksen sisältämä kosteus huomioiden. Tärkkelys lietettiin huoneenlämpöiseen ionivaihdettuun veteen ja sekoitettiin magneettisekoittajalla yön yli. Seuraavana päivänä tärkkelyksen vesiliuosta keitettiin 30 minuuttia 95–97 °C:ssa koko ajan huolellisesti sekoittaen. Näytteen pinta peitettiin alumiinifoliolla haihtumisen minimoimiseksi. Näyte jäädytettiin huoneenlämpöön ja laimennettiin oikeaan tilavuuteen eli korvattiin keitossa mahdollisesti haihtunut vesimäärä. Lopuksi määritettiin todellinen kuiva-ainepitoisuus ja viskositeetti.

Tärkkelysten toiminnallisuuden kannalta tärkkelysliuokset pyrittiin käyttämään valmistuspäivänä. Jos näytteitä säilytettiin kylmiössä, niin niissä havaittiin tärkkelyksen retrogradaatiota.

6.4 Laboratoriomittakaavan applikointimenetelmät

Modifioitujen tärkkelysten vesiliuokset applikoitiin pääsääntöisesti kuivan paperin pintaan, koska puristinkuiva paperi ei säily. Lisäksi tehtiin koesarja, jossa tärkkelysliuokset applikoitiin sekä kuivan paperin että puristinkuivan paperin pintaan. LWC III näytteet otettiin näihin kokeisiin koekoneelta puristinkuivana. Puolet näytteistä kuivattiin Kodak-laitteella (Kodak Glazing machine model 24) ennen tärkkelysten applikointia ja puolet säilytettiin suljetussa muovipussissa kylmiössä puristinkuivina applikointia varten.

Vesiliukoiset tärkkelyspolymeeriliuokset applikoitiin paperin pintaan pääasiassa spraytekniikalla VTT:n Combo-laitteistolla. Periaatekuva laitteistosta on esitetty kuvassa 31. Combo-laitteisto koostuu liikkuvasta näytekeltasta, spray-yksiköstä (korkeapaine-pumpusta Merkur 1:40 tai Falcon II 1:20 sekä suuttimesta 163-411) ja päällepuhalluskuivatusyksiköstä [2,29]. Sprayparametrien optimointi on esitetty kappaleessa 7.3. Laboriomittakaavassa spraypäällystetyt näytteet on taulukoitu liitteisiin 2–5. Taulukoihin ei ole listattu spraylaitteiston optimointiin, applikoinnin tasaisuuteen ja tunkeuman määrittämiin käytettyjä näytteitä, sillä niistä ei mitattu muita analysejä.



Kuva 31. Periaatekuva Combo-laitteistosta.

Veden määrän vähentämiseksi ja pienen päällystekerroksen aikaansaamiseksi tehtiin flexopäällystystä IGT F1 -laitteella. Flexopäällystyksessä tärkkelysmodifikaatti siirrettiin painosylinterille anilox-telan kautta. Kaavari esti liian suuren tärkkelysmäärän pääsyn anilox-telalta painosylinterille. Flexopäällystyksen ongelmana oli päällystetyn näytteen pieni koko (40 mm x 190 mm) analysejä varten.

Pienten tärkkelyserien testaukseen käytettiin sauvapäällystystä (K Control Coater), sillä muutamalla grammalla tärkkelyspolymeeriä voitiin valmistaa 1–2 arkkia Cobb-testiä varten. Sauvapäällystetyistä näytteistä oli vaikea arvioida lopullista applikoidun tärkkelyspolymeerin määrää paperin pinnassa, mutta arviolta se oli pienimmillään 1,2 g/m², mikä sekkin oli liian paljon tavoitteeseen nähden. Lisäksi näytteiden aaltoilu ja kutistuminen kastumisen ja kuivumisen vaikutuksesta aiheuttivat ongelmia.

Erittäin pienten tärkkelysmäärien applikointiin (< 0,1 g/m²) käytettiin Tampereen teknillisen yliopiston materiaalitekniikan osaston sähköavusteisia päällystyslaitteistoja. Menetelmässä tärkkelysliuos siirretään sähkökentän avulla näytteen pinnalle [20]. Kentän voimakkuuteen vaikuttavat mm. jännite-ero, etäisyys ja liuoksen ominaisuudet. Näissä koikeissa tärkkelysliuokset applikoitiin noin 2 % sakeudessa, jolloin liuoksen viskositeetti oli niin matala, että näyte iskeytyi pisaroina paperin pintaan. Tällöin menetelmästä käytetään nimitystä e-spray. Varsinaisesti laitteiston tavoitteena on muodostaa kuitumaisia

rakenteita, jolloin menetelmää kutsutaan nimellä e-spinning [20]. E-spray olosuhteet etsittiin kullekin liuokselle sopiviksi. Tärkkelyksen CMe(0.5) applikointiolosuhteet olivat: neula 18G (sisähalkaisija 0,84 mm ja pituus 25 mm), kenttä ± 30 kV ja etäisyys 250 mm.

6.5 Pilot-mittakaavan applikointimenetelmät

Laboratoriokokeissa lupaavimmiksi havaittuja tärkkelyspolymeerejä testattiin myös pilot-ympäristössä. Kaiken kaikkiaan ajettiin viisi pilot-koeajoa, joista neljälle tehtiin myös pilot-mittakaavan koepainatukset. Kaikki pilot-näytteet ja niiden mittaustulokset on esitetty liitteessä 6.

Ensimmäiset rullalta rullalle tehtävät päällystykset tehtiin VTT:llä pilot-mittakaavan flexopäällystysyksiköllä (TAPIO LPM). Päällystys toteutettiin ”yksiväripainatuksena” nopeudella 1,0 m/s. Painosylinterin pituus oli 90 cm ja radan leveys oli 21 cm. Päällystyksessä käytettiin samanaikaisesti kahta tilavuudeltaan erilaista anilox-telaa (10 ml/m² ja 13 ml/m²), jolloin radan molemmille reunoille saatiin applikoitua eri määrä tärkkelystä. Tärkkelysliuokset applikoitiin 2 % ja 5 % kuiva-ainepitoisuudessa ja kaupallinen PVA 4 % ja 6 % kuiva-ainepitoisuudessa. Myös vesi applikoitiin paperin pintaan käyttäen molempia anilox-teloja. Applikoitujen polymeerien määrä tarkistettiin punnitsemalla kalanteroidut ja arkeiksi leikatut näytteet vakioilmastoidussa tilassa 50 arkin näyte-erissä. Korkeammassa kuiva-ainepitoisuudessa applikoitu kaupallinen PVA siirtyi tärkkelysliuoksia tehokkaammin, joten PVA:n lopullinen määrä paperissa oli jopa 1,1 g/m². Modifioitujen tärkkelysten määrä paperissa oli matalamman konsentraation ja vaahtoamisen takia alimmillaan alle 0,2 g/m². Tärkkelysliuosten konsentraatiota ei voitu nostaa joko tärkkelysliuosten huonon liukoisuuden tai liian korkean viskositeetin takia. Lopulliset tärkkelyssaannot on esitetty tulosten yhteydessä.

Toiset rullalta rullalle tehtävät tärkkelyspolymeerien applikoinnit tehtiin TKK:n spraypäällystyslaitteistolla. Päällystyksissä käytettiin laboratoriopäällystyksissä käytettyä spraysuutinta ja -painetta. Kaikki modifioidut tärkkelykset ja kaupallinen referenssi applikoitiin 2 % kuiva-ainepitoisuudessa. Radan nopeus määritettiin vastaamaan nopeutta, jolla laskennallisesti saatiin kemikaalisaannoksi 0,5 g/m² liuoksen konsentraatio huomioiden. Vedellä ja tärkkelyspolymeereillä käsitellyistä näytteistä ajettiin 500 metrin rullat. Kaupallisella PVA:lla käsitellyistä näytteistä ajettiin 5 km rulla, jotta saatiin riittävästi koerullaa painatusolosuhteiden vakioimiseksi.

Kolmannet pilot-mittakaavan päällystykset tehtiin VTT:llä Otaniemessä Coatema flexopäällystyslaitteistolla. Tärkkelysliuos siirrettiin värikkäältä anilox-telalta kumitelalle ja pehmeältä kumitelalta paperin pintaan. Päällystykseen ja päällepuhalluskuivatuksen välinen etäisyys oli 0,5 metriä ja ajonopeus oli 10 m/min, joten applikoitu tärkkelyspolymeeri ehti penetroitua 3 s ennen kuivatusta. Päällepuhalluskuivatuksessa ilman lämpötila oli 230 °C. Applikoidun tärkkelyspolymeerin määrä laskettiin mittaamalla radan

kosteus IR:llä heti applikoinnin jälkeen ennen kuivatusta. Tästä saatiin laskettua applikoidun tärkkelyspolymeerin määrä, kun tiedettiin tärkkelysliuoksen konsentraatio ja IR-mittaus oli säädetty näyttämään pohjapaperille nollaa ilman tärkkelysliuoksen applikointia. Lopulliset tärkkelyssaannot on esitetty tulosten yhteydessä.

Neljännessä pilot-mittakaavan päällystyksessä tärkkelysliuos applikoitiin paperiradan pintaan VTT:llä Jyväskylässä kuivatuslaitteeseen rakennetun spraylaitteiston avulla. Combo-laitteiston spray-yksikkö siirrettiin kuivatuslaitteen alkupäähän 20 cm:n etäisyydelle paperin pinnasta ja spray-yksikön ympärille rakennettiin roiskeiden välttämiseksi ylimääräisen sumunpoisto. Lisäksi heti spray-yksikön jälkeen asennettiin IR-kuivatusyksikkö (Heatlight IP55 HLW15 H1500W) ennen ensimmäistä kuivatussylinteriä tehostamaan kuivatusta, jotta tärkkelys voitaisiin applikoida puristinkuivan paperin pintaan. Tämä ei ollut kuitenkaan mahdollista, sillä puristinkuivana tärkkelyskäsitelty paperi ei ehtinyt kuivua kuivatussylinterien läpi ajettaessa. Kuivatusta ei voitu tehostaa nostamalla kuivatussylinterien pintalämpötilaa 80 °C:seen, sillä applikoitu tärkkelys olisi tarttunut telojen pintaan aiheuttaen jatkuvia ratakatkoja. Siksi puristinkuiva näyte ajettiin ennen applikointia kertaalleen neljän kuivatussylinterin läpi samoilla olosuhteilla kuin referenssirulla. Ajonopeus oli 30 m/min, ja kuivatussylinterien lämpötilat olivat: 70 °C, 70 °C, 95 °C ja 105 °C. Kuivatusosan jälkeen paperiradan loppukosteus oli 11 %. Tärkkelysliuos applikoitiin lämpimänä (33 °C) kertaalleen kuivatun paperiradan pintaan 1 % sakeudessa, jolloin loppusaanto saatiin halutulle tasolle (0,38 g/m²). Kuivatusosan ajonopeus oli 30 m/min, pumpun paine oli noin 30 bar ja kuivatussylinterien todelliset lämpötilat olivat: 67 °C, 67 °C, 78 °C, 78 °C.

Viides ja viimeisin pilot-päällystys tehtiin Sutco:lla (aikaisemmin Coatema) VTT:llä Espoossa. Tärkkelysliuos applikoitiin anilox-telan (13 ml/m²) ja kumitelan kautta paperin pintaan liki 2 % sakeudessa (KAP 1,9 % ja viskositeetti 910 mPa*s). Ajonopeus oli 15 m/min, päällepuhalluksen kuivatuslämpötila oli 85 °C kaikilla viidellä yksiköllä ja lopullinen tärkkelyssaanto oli 0,2 g/m².

6.6 Kalanteroinnit

Kaikki tärkkelyspolymeereillä käsitellyt näytteet sekä käsittelemättömät pohjapaperit kalanteroitiin ennen mittauksia ja painatuskokeita. Laboratoriomittakaavan arkinäytteiden kalanterointiin käytettiin TAMK:n ja HUT:n laboratoriokalantereita sekä Metson Gekko tasopuristuskalanteria. Laboratoriokalanteroinneissa käytettiin pehmeää polymeeritela ja lämmitettävää kovaa metallitela. Kalanterointiolosuhteet on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Laboratoriomittakaavan kalanterointiolosuhteet.

	TAMK tai HUT	GEKKO
Nippiaika (ms)	22	6
Viivakuorma (kN/m)	130	x ^{a)}
Nippipaine (MPa)	x ^{a)}	22
Lämpötila (°C)	60	160
Nippien lukumäärä (kpl)	1	5
Rh (%)	50	70

x^{a)} Ei määritetty

Pilot-mittakaavan rullanäytteet kalanteroitiin joko Stora Enson Imatran tutkimuskeskuksessa tai Metson Järvenpään yksikössä. Kalanterointiolosuhteet määritettiin niin, että referenssinäyte saatiin ilmanläpäisevyydeltään ja karheudeltaan samalle tasolle kuin laboratorionäytteiden ilmanläpäisevyys ja karheus. Stora Enso Imatralla kaikki näytteet kalanteroitiin kertaalleen 60 asteisen kovan, metallinipin läpi. Metso Järvenpäässä näytteet kalanteroitiin Calamari-kalanterilla OptiLoad-6 konseptilla. Lämmitettävän metallitelan lämpötila oli 120 °C ja vastatelana oli polymeeritela. Nippien lukumäärä oli 2 (metalli-polymeeri) + 1 (polymeeri-polymeeri) + 2 (metalli-polymeeri). Taulukossa 8 on esitetty kalanterointinopeus, -paine ja viivakuorma.

Taulukko 8. Kalanterointiolosuhteet.

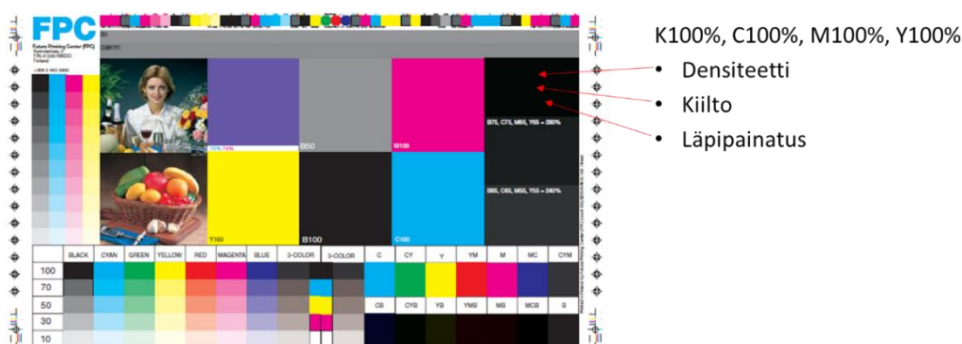
	Pilot 1. Flexo	Pilot 2. Spray	Pilot 3. Flexo	Pilot 4. Spray	Pilot 5. Flexo
Paikka	Stora Enso	Stora Enso	Stora Enso	Metso	Metso
Nopeus (m/s)	100	50	50	150	150
Paine (bar)	x ^{a)}	5	FP: 4 FP pre: 3 LWC: 4	x ^{a)}	x ^{a)}
Viivakuorma (kN/m)	FP: 160	FP: 240	FP: 190 FP pre: 150 LWC: 115	LWC: 250	LWC: 300
Painatus	SFO (FPC)	CSWO (FPC)	SFO (KCL)	x ^{b)}	HSWO (KCL)

x^{a)} Ei tiedossa

x^{b)} Näytteille ei tehty koepainatuksia

6.7 Pilot-mittakaavan painatuskokeet

Ensimmäiset pilot-mittakaavan painatuskokeet toteutettiin neliväripainatuksena SFO-koneella (Heidelberg Speedmaster CD 74) flexopäällystetyille hienopaperinäytteille FPC:llä (Future Printing center) Raisiossa. Koepainatuksissa käytetty painoväri oli Champion by Flint Group ja värijärjestys oli KCMY. Nippipaine säädettiin tyypillisen arkkioffset-painatuksen tasolle, mutta nopeus laskettiin melko alas: 4500 arkkia/tunti. Painovärimäärä säädettiin vakioksi kaikille koepisteille (kalanteroidun hienopaperin densiteettiarvot: K=1,04 C=0,92 M=0,92 Y=1,02). Koepisteistä analysoitiin painetulta alueelta painovärin kiilto, densiteetti ja läpipainatus (kuva 32).



Kuva 32. SFO-painatusten layout ja siitä mitatut laboratorioanalyysit.

Toiset pilot-mittakaavan painatuskokeet toteutettiin CSWO-painatuksena Heidelberg Web-8 painokoneella neliväripainatuksena (CMYK) spraypäällystetyille koerullille FPC:llä Raisiossa. Offset-painatuksen menetelmäksi valittiin sanomalehtien painatuksessa yleisesti käytettävä coldset-menetelmä, sillä sen ajateltiin vastaavan eniten laboratoriossa tehtäviä absorptiomittauksia. Coldset-menetelmässä liuotinväri absorboituu paperin rakenteeseen kuten laboratoriossa tehtävissä absorptiomittauksissa, tosin laboratoriomittauksissa ei ole ulkoista painetta mukana. Koepainatuksissa painovärimäärä vakioitiin kaupallisella PVA:lla käsitellyllä paperilla ja sen jälkeen kaikki koepisteet ajettiin välittömästi samoilla asetuksilla. Koepisteistä analysoitiin painetuilta alueilta painovärimäärä (K100%, C100% ja CMYK280%), läpipainatus (CMYK280%) ja kiilto (CMYK280%) sekä painamattomalta alueelta määritettiin kiilto, Bendtsen karheus ja ilmanläpäisevyys sekä vesi- ja öljyabsorptio (kuva 33).



Kuva 33. Kuvissa CSWO-painetun rullan alapinta ja painetut koepisteet.

Kolmannet pilot-painatukset toteutettiin SFO-painatuksena flexopäällystetyille koepapereille KCL:ssä Espoossa Roland Favorit RVF painokoneella neliväripainatuksena (KCMY). Painoväreinä käytettiin Sun Chemical World värejä ja painatusnopeus oli 5000 arkkia/tunti. Painoväriin määrää vakioitiin kaupallisella referenssipaperilla (Stora Enso Oulu, LumiArt) kahdelle tasolle:

1. K=1,40 C=1,15 M=1,05 Y=1,05 (ref.)
2. K=1,85 C=1,50 M=1,15 Y=1,15 (ref.)

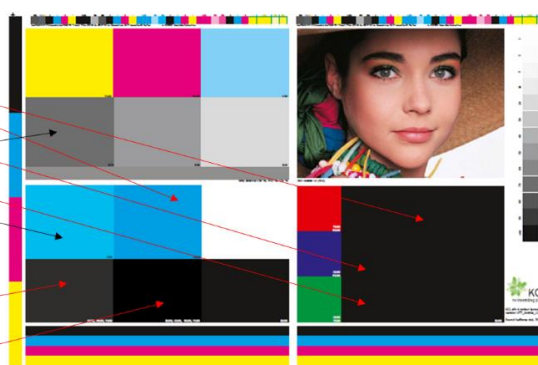
Näytteistä määritettiin matalammalta densiteettitasolta painoväriin densiteetti, kiilto, läpipainatus, mottling ja set off eli painoväriin asettuminen (kuva 34). Set off määritettiin myös korkeammalta densiteettitasolta.

Densiteettitaso 1:

- Densiteetti (K100% ja C100%)
- Kiilto (K100% ja C100%)
- Läpipainatus (K100%)
- Mottling (K70% ja C70%)

Densiteettitaso 1 ja 2:

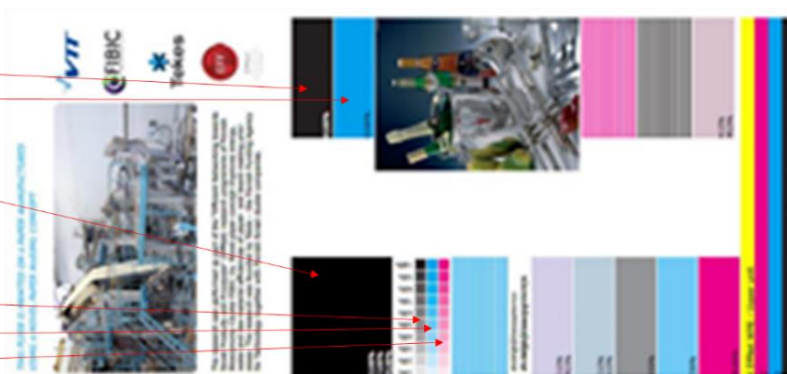
- Set off
 - 3 väriä: (C100%,M100%,Y100%)
 - 4 väriä: (K100%,C100%,M100%,Y100%)



Kuva 34. SFO-painatuksen layout ja siitä mitatut laboratoriomittaukset.

Viimeiset koepainatukset tehtiin HSWO-koepainatuksina KCL:ssä. Näytteet painettiin Albert Frankenthal A 101 S painokoneella ja Flint 6000-sarjan low-tack painovärillä neliväripainatuksena (KCMY). Painoväriin määrää vakioitiin kaupallisella LWC gloss painopaperilla haluttuun densiteettiin (K=1,7 C=1,5 M=1,3 Y=1,2). Painokoneen ajonopeus oli 300 m/min (18 000 m/h). Näytteistä määritettiin painoväriin densiteetti, pisteenkasvu, kiilto, sileys ja mottling (kuva 35).

- Mottling (K100%) (C100%)
- Kiilto ja sileys (K100%, C100%, M100%)
- Densiteetti ja pisteenkasvu (K10-100%) (C10-100%) (M10-100%)



Kuva 35. HSWO-painatuksen layout ja siitä mitatut laboratoriomittaukset.

7 TULOKSET

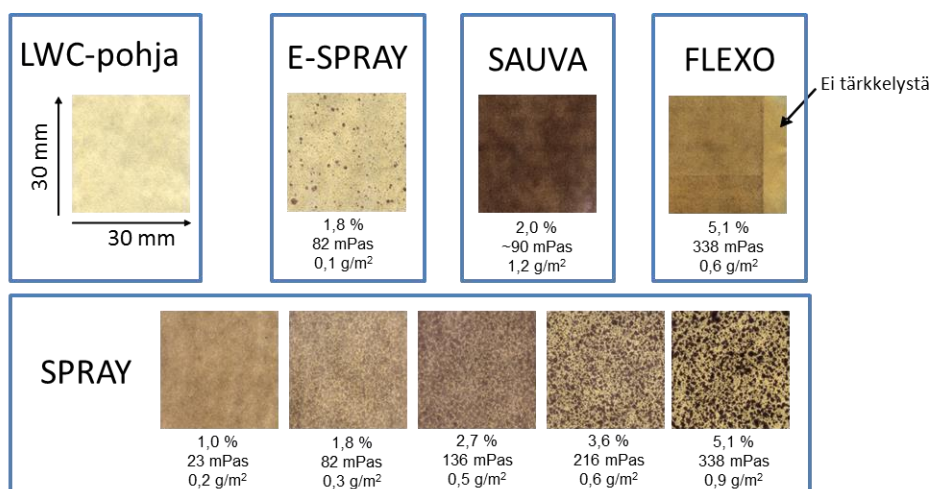
Tässä kappaleessa on esitetty kaikki työn tulokset. Ensin on esitetty applikointitekniikan valintaan ja optimointiin liittyvät tulokset. Lisäksi on verrattu paineetonta absorptiomittauksista paineenalaiseen absorptiomittaukseen ja pohjapaperien vaihteluja. Laboratorio ja pilot mittakaavan tulokset on esitetty erikseen. Laboratoriomittakaavan tuloksissa on pohdittu modifioitujen tärkkelyspolymeerien ominaisuuksien vaikutusta tunkeutumissyvyyteen ja paperien ominaisuuksiin (karheus, ilmanläpäisevyys, veden kontaktikulma, pintalujuus, vesi- ja öljyabsorptio). Painokoneilla ajettujen painatuskokeiden tulokset on esitetty kohdassa pilot tulokset.

Modifioitujen tärkkelyspolymeerien järjestäytymistä on pohdittu hydrofiilisyydeltään ja –fobisuudeltaan erilaisille paperipinnoille veden kontaktikulmamittausten pohjalta. Lisäksi on pohdittu modifioitujen tärkkelyspolymeerien mahdollisia paperinvalmistusprosessin käyttökohteita ja tärkkelyspolymeerien tuotantokustannuksia. Modifioitujen tärkkelyspolymeerien käyttöönotto vaatii vielä lisätutkimuksia ja niitä on esitetty kohdassa jatkotutkimuskohteet.

7.1 Applikointimenetelmien vertailu

Laboratoriomittakaavan applikointitekniikoista testattiin spray-, flexo-, e-spray- ja sauvapäällystyksiä. Tavoitteena oli mahdollisimman pieni ja paperin pintaan jäävä tärkkelyspäällyste (max. 0,5 g/m²). Päällysteeltä vaadittiin myös tasaisuutta, millä ei kuitenkaan tarkoitettu täysin peittävää kalvomaista pintaa.

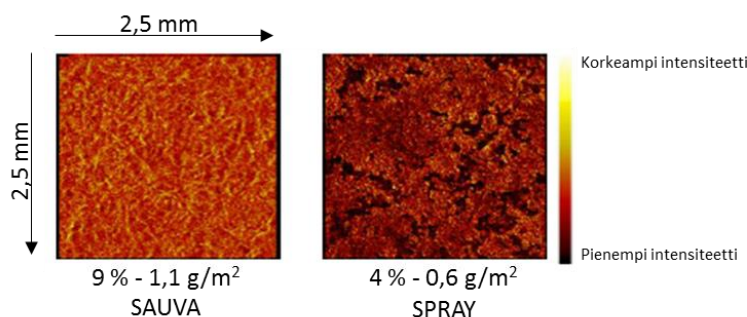
Päällystystekniikoiden visuaalista vertailua varten tärkkelyksillä CMe(0.5) ja HP(0.5) päällystetyt näytteet värjättiin tärkkelysten jodivärjäysmenetelmällä. Seuraavan sivun kuvasta 36 havaitaan, että flexo- ja sauvapäällystysmenetelmillä, joissa tärkkelyspinnoite vietiin pintaan koskettamalla, saatiin täysin peittävä pinta. Pintaa koskettamattomilla spraytekniikoilla on nähtävissä pinnoitteen pisaramaisuus. HP(0.5) tärkkelyksellä käsiteltyjen näytteiden värjäyskuvat on esitetty liitteessä 7.



Kuva 36. Karboksimeetyloidun tärkkelyksen $C_{Me}(0.5)$ tasaisuus LWC-paperin pinnassa eri applikointitekniikoilla. Näytteiden tärkkelys värjättiin KI-I₂-liuoksella ja kuvattiin valomikroskoopiin liitetyllä CCD-kameralla. Osakuvan alla on esitetty applikoidun tärkkelysliuoksen konsentraatio, viskositeetti ja lopullinen tärkkelysmäärä. Flexopäällystetty näyte värjättiin ja kuvattiin eri kerralla, joten sen tummuustaso eroaa muista.

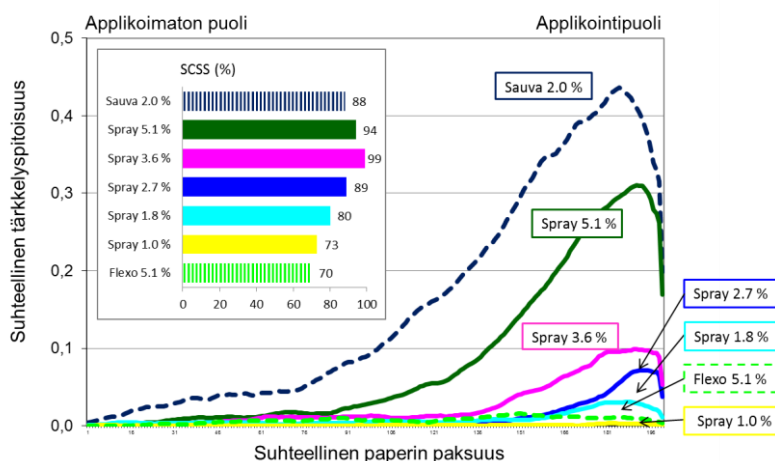
Kuvasta 36 ja liitteestä 7 havaitaan lisäksi, että spraytekniikalla tärkkelyksen muodostama pinta oli sitä tasaisempi, mitä laimeampaa liuosta käytettiin. Tärkkelysliuoksen viskositeetti kasvoi voimakkaasti konsentraation funktiona. Ilman mekaanista levitystä/painetta (sauva tai flexonippi) tärkkelys jäi paperin pintaan pisaramaiseksi. Testatuilla tärkkelyksillä $C_{Me}(0.5)$ ja $HP(0.5)$ pisaramaisuus korostui merkittävästi Haake-viskositeetin ollessa vähintään 150–200 mPa*s.

Erot tärkkelyksen tasaisuudessa sauva- ja spraytekniikoiden välillä olivat nähtävissä myös pienessä mittakaavassa (kuva 37). Toisin sanoen sauvapäällystyksellä saatiin täysin tärkkelyspolymeerillä peitetty paperin pinta ja pinnoitteen paksuus oli suurempi kuin spraypäällystetyllä. On myös huomioitava, että sauvapäällystyksessä tärkkelysliuoksen kuiva-ainepitoisuus ja lopullinen päällystemäärä olivat huomattavasti suuremmat kuin spraypäällystetyllä.



Kuva 37. Kationisen tärkkelyksen $C(0.15)Ac(2,4)$ tasaisuus LWC-paperin pinnassa sauva- ja spraytekniikoilla applikoiduista näytteistä. Kuvassa on esitetty Top Analyti-cassa ToF-SIMS:llä analysoitu ionin 43 Da intensiteetti [29]. Kuvan alla on esitetty tärkkelysliuoksen applikointikonsentraatio ja lopullinen laskennallinen tärkkelysmäärä.

Tärkkelysliuoksen viskositeetti vaikutti spraytekniikassa myös siihen, kuinka hyvin se jäi paperin pintaan (kuva 38 ja liite 7). Mitä viskoottisempaa liuosta käytettiin, sitä enemmän tärkkelystä jäi paperin pintaan. Flexopäällystyksessä tärkkelys tunkeutui lähes koko paperin rakenteeseen (SCSS 70 %), vaikka tärkkelyksen kuiva-ainepitoisuus (5,1 %) ja viskositeetti (338 mPa*s) olivat korkeat ja lopullinen päällystemäärä oli pieni.



Kuva 38. $CME(0.5)$ tärkkelyksen tunkeutuminen LWC-paperin rakenteeseen eri päällystystekniikoilla. Päällystystekniikan yhteydessä mainittu %-luku tarkoittaa tärkkelysliuoksen konsentraatiota. Tärkkelysliuosten viskositeetit on esitetty kuvassa 36.

Tärkkelyksen tunkeutumiseen vaikutti applikoititekniikan ja tärkkelysliuoksen viskositeetin lisäksi myös tärkkelyksen modifiointiaste. Etenkin spraytekniikalla tärkkelyksen modifioidut osat pääsivät järjestäytymään paperin pinnassa. Ilmiötä on pohdittu tarkemmin tärkkelyksen järjestäytymistä käsittelevässä kappaleessa 7.10.

Visuaalisen arvioinnin lisäksi huomioon täytyi ottaa applikoitien käytännön toteutus. Sauvapäällystys oli hyvä tekniikka tärkkelyspolymeerien karkeaan haravointiin, kuten tärkkelyspolymeerin valmistajien Cobb-testiin pienillä tärkkelysmäärillä (1–3 g). Menetelmän heikkous oli kuitenkin näytteiden käyristyminen ja kutistuminen kuivatuksen aikana sekä lopullisen tärkkelyspolymeerin liian suuri määrä paperin pinnassa. Menetelmä oli myös hidaskäyttöinen ja toistettavuus oli huono pienillä tärkkelysmäärillä. E-sprayllä eli sähköavusteisella päällystystekniikalla päästiin todella pieniin tärkkelysmääriin paperin pinnassa (alle $0,1 \text{ g/m}^2$), mutta menetelmä oli kuitenkin äärimmäisen hidaskäyttöinen laimeita liuoksia applikoitaessa. Flexopäällystyksellä päästiin tasaiseen ja pieneen päällystemäärään ($0,4 \text{ g/m}^2$), mutta ongelmana oli tärkkelyksen liiallinen tunkeutuminen paperin rakenteeseen. Ongelmia aiheutti myös anilox-telan yhteensopivuus joidenkin tärkkelysliuosten kanssa, sillä anilox-tela ei siirtänyt riittävästi tärkkelystä tai se siirsi tärkkelysliuoksen laikullisesti. Laboratoriomittakaavan IGT F1-laitetta käytettäessä päällystettyjen näytteiden pinta-ala oli liian pieni mm. ilmanläpäisevyysmittauksiin.

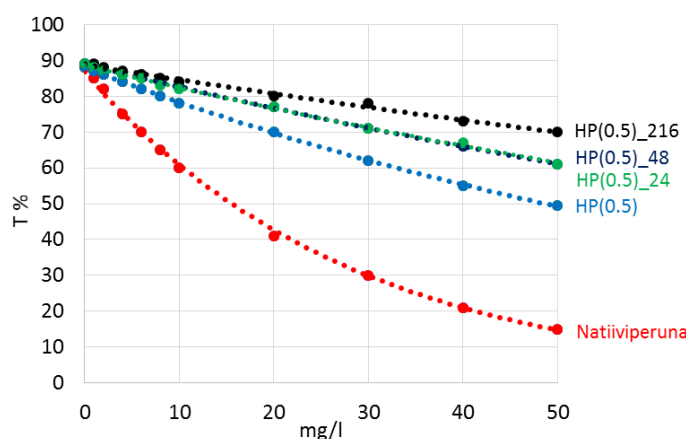
Spraytekniikka osoittautui kaikkein soveltuvimmaksi tekniikaksi useiden arkkien (10 kpl/tärkkelys/paperilaji) valmistamiseen useilla erilaisilla tärkkelysliuoksilla.

Spraytekniikan hyviä puolia olivat toistettavuus ja rinnakkaisnäytteiden nopea valmistus. Myös näytteen välitön kuivatus sekä kutistumisen ja käyristymisen minimoiminen puhuivat menetelmän puolesta. Menetelmä mahdollisti päällystämisen erilaisilla päällystemäärillä ja se sopi myös kaikille tärkkelyksien vesiliuoksille, kunhan liuoksen viskositeetti ei ollut liian korkea (Haake 150 - 200 mPa*s). Spraytekniikan heikkous oli näytteeseen siirtyvä suuri vesimäärä (noin 20 g/m²), mikä oli ongelma myös sauva- ja flexopäällystyksessä.

7.2 Tärkkelyksen määrä

Applikoidun tärkkelyksen todellista määrää paperissa oli vaikea mitata. Gravimetrisesti kuivuneen tärkkelyksen määrittäminen ei onnistunut, sillä aplikoidun tärkkelyksen määrä oli liian pieni suhteessa pohjapaperien neliömassavaihteluihin. Myös näytteen kutistuminen sauva- ja flexopäällystyksessä vääristi punnitustulosta. Jokaista näytettä ei voitu punnita yksitellen myöskään märkänä, sillä näyte tuli kuivata välittömästi applikoinnin jälkeen tärkkelysliuoksen penetraation estämiseksi. Combo-laitteistolla sarjassa valmistetuille laboratorionäytteille ei voitu myöskään tehdä jokaisella tärkkelysliuoksella erikseen saantopistettä ennen varsinaista sarjaa, sillä päällepuhalluskuivatuksen käynnistäminen ja sammuttaminen olivat hitaita prosesseja ja tärkkelysliuos kuivui helposti linjastoon.

Tärkkelyksen kokonaismäärä paperissa voitiin selvittää luotettavasti spektrofotometrisellä menetelmällä, mikäli tärkkelyksen ja jodin välinen värireaktio oli riittävä kuten natiivilla perunatärkkelyksellä. Menetelmää testattiin myös modifioiduista tärkkelyksistä hydroksiipropyylitärkkelyksille HP(0.5), HP(0.5)_24, HP(0.5)_48 ja HP(0.5)_216. Näillä näytteillä kalibrointikäyrä oli melko lineaarinen, eikä noudattanut perinteistä spektrofotometrisen määrittämisen kalibrointikäyrän muotoa (kuva 39). Lisäksi kalibrointikäyrä oli optimaalisen spektrofotometrian mittausalueen (10–50 T %) ulkopuolella [28].



Kuva 39. Natiivin ja HP perunatärkkelyksien spektrofotometrisen määrittämisen kalibrointikäyrät.

Hydrolysoimaton hydroksipropyylitärkkelys HP(0.5) antoi vielä melko luotettavan tuloksen ($0,4 \text{ g/m}^2$), kun laskennallinen saanto oli $0,5 \text{ g/m}^2$. Happohydrolysoiduilla HP tärkkelyksillä mitattu saanto oli aivan liian suuri ($0,9 \text{ g/m}^2$) laskennalliseen saantoon ($0,5 \text{ g/m}^2$) verrattuna. Menetelmällä kuitenkin varmistettiin, että LWC I pohja ei sisältänyt tärkkelystä.

Spektrofotometrisen määrittämisen lisäksi testattiin kaasukromatografista menetelmää heemiselluloosien määrittämiseksi. Tälläkin menetelmällä puhtaan natiivitärkkelyksen määrittäminen onnistui hyvin, mutta paperin pintaan applikoidun modifioitujen tärkkelyksen määrää oli mahdoton määrittää luotettavasti. Applikoidun tärkkelyksen määrä oli vain noin 1 % pohjapaperin neliömassasta ja kylmäkuivattua näytettä otettiin analyysiin vain noin 40 mg, joten analysoitava näytemäärä oli liian pieni suhteessa paperin neliömassavaihteluihin.

Koska paperin pintaan applikoitujen modifioitujen tärkkelysten kvantitatiivinen analysointi ei onnistunut luotettavasti, päädyttiin luottamaan laskennalliseen menetelmään. Toisin sanoen tärkkelyksen määrä laskettiin applikoidun liuoksen määrästä ja tärkkelysliuoksen kuiva-ainepitoisuudesta. Tämä tarkoittaa, että laboratoriomittakaavassa valmistettujen näytteiden esitetty tärkkelysmäärän pitoisuus paperissa ei välttämättä ole absoluuttisesti oikein, mutta taso on oikea.

7.3 Spraylaitteiston optimointi

Spraylaitteiston optimointi mahdollisimman pienen ($0,5 \text{ g/m}^2$ tai alle), mutta tasaisen päällystemäärän sekä mahdollisimman nopean kuivumisen aikaansaamiseksi vaatii useita koesarjoja, sillä Combo-laitteistossa oli monta muuttujaa:

- näytteen kiinnitys (metallikehikko, teippi ja alipaine)
- liuoksen konsentraatio (1–20 %)
- korkeapainepumpun paine (asetuspaine 1–4 bar eli todellinen paine 40–160 bar)
- suutin (163-307, 163-411 ja 163-413)
- suuttimen etäisyys paperin pinnasta (10–30 cm)
- kelkan nopeus (0–0,9 m/s)
- kuivatusyksikön etäisyys suuttimesta (10–41 cm)
- kuivatusyksikön etäisyys paperin pinnasta (2–10 cm)
- päällepuhalluskuivatusyksikön ilman lämpötila (165–300°C)
- päällepuhalluksen virtausnopeus (50–90 m/s)

Applikointimenetelmien vertailussa todettiin, että spraypäällystyksessä viskositeetin tuli olla Haake:lla määritettynä alle $150\text{--}200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Matalaviskoottisilla liuoksilla konsentraatio ei saanut olla liian suuri, sillä silloin ei päästy tarpeeksi pieniin applikointimääriin paperin pinnassa (tavoite oli alle $0,5 \text{ g/m}^2$). Tärkkelysliuoksia päädyttiin käyttämään

2–3 % sakeudessa, sillä se oli useimmille tärkkelysliuoksille sopiva lopullisen saannon ja viskositeetin suhteen.

Spraylaitteiston optimointia varten applikoitiin kopiokonekalvoille ja useille paperilajeille kaupallisia tärkkelysliuoksia (Raisamyl 135, Raisamyl 302 ja Raibond 15) useissa eri konsentraatioissa. Applikoiduista tärkkelysliuoksista määritettiin kuiva-ainepitoisuuden lisäksi viskositeetit ja ne olivat välillä 2,1–23,4 mPa*s. Spraypäällystyksen onnistumista arvioitiin ensisijaisesti visuaalisesti joko käyttämällä tärkkelysliuoksissa 1 paino-% Sirius blau kuituväriä tai värjäämällä paperin pintaan applikoitu tärkkelys jodilla tai käsittelemällä näyte polttopeittävyysmenetelmällä.

Aluksi näytteet kiinnitettiin näytekelkkaan metallisen kehikon avulla. Tällä menetelmällä ei kuitenkaan voitu estää näytteen rypistymistä ja kutistumista kastumisen ja kuivatuksen vaikutuksesta. Kutistumisen minimoimiseksi näytteet kiinnitettiin kaksipuolisella (3M) teipillä kiiltolevyyn ja kiiltolevy kiinnitettiin kelkkaan edellä mainitulla metallikehikolla. Tällä tavoin menetellen kutistuminen saatiin minimoitua, mutta näytteiden kiinnitys ja irrotus olivat hitaita. Teippiä ei voitu poistaa näytteistä, joten näytteet jouduttiin leikkaamaan yksitellen irti alustasta. Teipin irrottaminen kiiltolevyistä vaati puolestaan liuottimien käyttöä. Näytteet päädyttiin kiinnittämään kelkkaan A4-arkkien kaikilta reuna-alueilta (noin 2,5 cm leveydeltä) alipaineen avulla, jolloin kutistuminen minimoitiin ja näytteen kiinnitys ja irrotus oli nopeaa. Kiinnitysalueita ei käytetty mittauksiin.

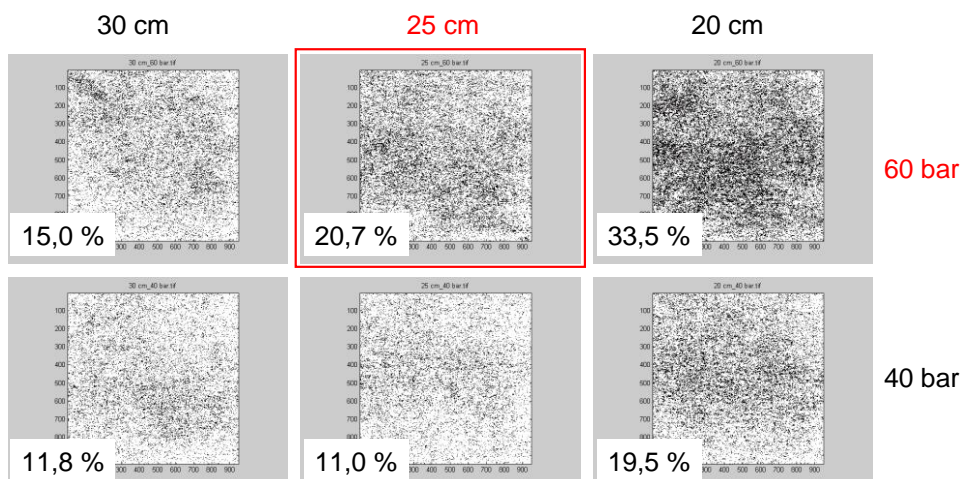
Spraysuuttimista testattiin aikaisemmissa kokeissa hyviksi havaittuja Gracon ”Silver”-viivasuuttimia [14]. Suuttimeksi vakioitiin Gracon viivasuutin 163-411, missä aukon halkaisija oli 0,279 mm ja suihkun kulma oli 33,7°. Valitulla suuttimella suihku levisi leveämmälle alueelle ja ajettavuusongelmia (suihkun tasaisuus ja tukkeutumiset) oli huomattavasti vähemmän kuin suuttimella 163-307, mutta saanto oli pienempi ja liuoksen vuoto-ongelmat suuttimesta huomattavasti vähäisemmät kuin suuttimella 163-413.

Valitulle suuttimelle (163-411) vakioitiin korkeapainepumpun paine ja suuttimen etäisyys paperin pinnasta. Mitä suurempi paine oli tai mitä lähempänä suutin oli paperin pintaa, sitä suurempi tärkkelyssaanto saatiin. Etäisyyden valintaan vaikutti merkittävästi suihkun leveys paperin pinnassa (taulukko 9), sillä applikoidun alueen tuli olla riittävän suuri analysointeja varten. Lyhyillä etäisyyksillä (10–15 cm) suihku ei auennut riittävän leveälle alueelle, joten suuttimen etäisyyden tuli olla vähintään 20 cm paperin pinnasta.

Taulukko 9. Suuttimen 163-411 etäisyyden vaikutus suihkun leveyteen paperin pinnassa.

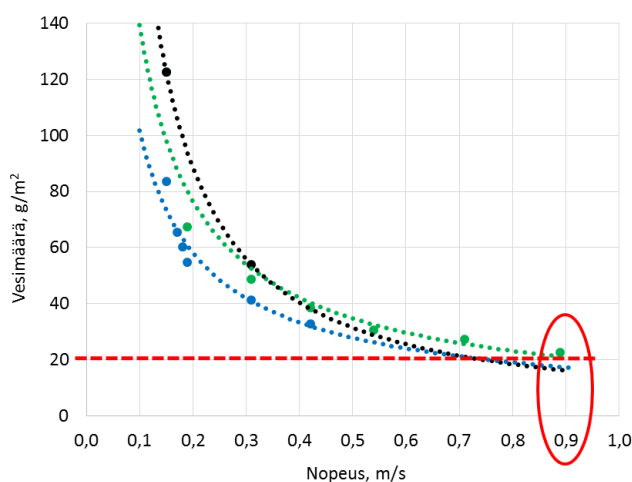
Suutin 163-411	Suuttimen etäisyys paperin pinnasta cm				
	10	15	20	25	30
Suihkun leveys, cm	6,7	10,0	13,3	16,7	20,0

Lopullinen valinta tehtiin applikointietäisyyksien 20, 25 ja 30 cm ja korkeapainepumpun paineiden 40 ja 60 bar:n välillä visuaalisen arvioinnin perusteella polttopeittävyyskäsitelystä näytteistä. (kuva 40). Viisihenkinen raati valitsi pisteittämällä parhaimmaksi kombinaatioksi applikointietäisyyden 25 cm ja korkeapainepumpun paineeksi 60 bar.



Kuva 40. Etäisyyden ja paineen vaikutus Raibond 15 tärkkelyksen tasaisuuteen LWC-paperin pinnassa polttopeittävyysmenetelmällä. Ilmoitettu prosenttilukema kuvaa tärkkelyksen peittoprosenttia.

Vakioksi säädettyjen applikointimuuttujien (suutin, paine ja etäisyys) perusteella valittiin kelkan liikkumisnopeus, jotta saatiin haluttu tärkkelyspolymeerin määrä paperin pintaan. Kuvassa 41 on esitetty nopeuden vaikutus applikoidun veden määrään. Kelkan maksiminopeudella (0,9 m/s) applikoidun veden määrä paperissa oli noin 20 g/m², joten haluttu tärkkelyspolymeerimäärä paperissa saatiin 2–2,5 % kuiva-ainepitoisuudessa. Vesisaannon perusteella tärkkelyspolymeerin määrä paperissa oli laskennallisesti 0,4 g/m², kun tärkkelysliuoksen konsentraatio oli 2 %. Kun tärkkelysliuoksen konsentraatio oli 2,5 %, oli tärkkelyksen määrä paperissa 0,5 g/m².



Kuva 41. Kelkan liikkumisnopeuden vaikutus applikoituun vesimäärään satunnaisesta kolmesta testisarjasta. Jokainen piste on useamman rinnakkaismäärityksen keskiarvotulos.

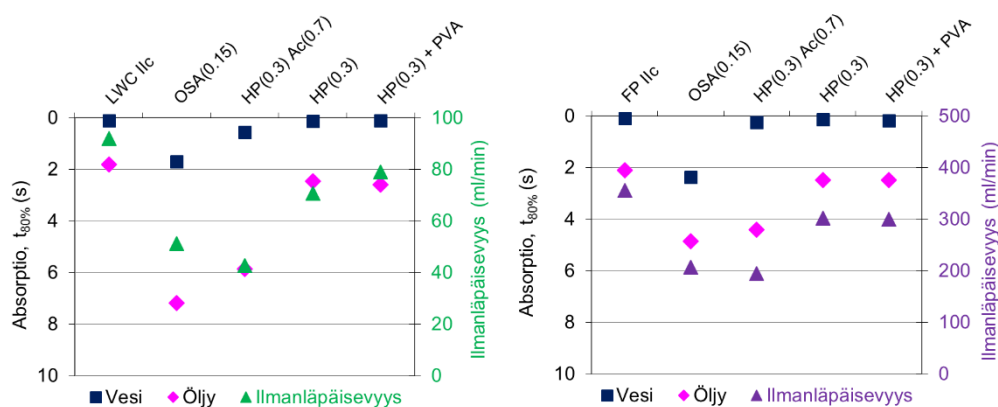
Nopeuden säätö oli manuaalinen, joten nopeuden hienosäätö määritettiin joka applikointikerta uudelleen. Hienosäätö olisi tullut tehdä erikseen myös jokaiselle tärkkelysliuokselle, sillä applikoidun tärkkelyksen määrään vaikuttivat myös tärkkelysliuoksen reologiset ominaisuudet.

Kuivatusolosuhteet vakioitiin hyödyntämällä VTT:llä aikaisemmin tehtyä kuivatustutkimusta. Tärkkelysliuoksen liiallisen penetroitumisen estämiseksi näyte täytyisi kuivata mahdollisimman nopeasti ja tämä onnistuisi parhaiten, jos näyte kuivattaisiin kertaalleen korkeassa lämpötilassa (300 °C). Työturvallisuuden vuoksi päädyttiin kuitenkin käyttämään matalampaa lämpötilaa (175–180 °C). Ilmavirtauksen nopeudeksi säädettiin 50 m/s ja kuivatusyksikkö siirrettiin mahdollisimman lähelle spray-yksikköä (etäisyys 10 cm) sekä mahdollisimman lähelle kuivattavan paperin pintaa (etäisyys 2 cm). Valituilla kuivatusmuuttujilla näyte jouduttiin ajamaan kuivatusyksikön alitse 5–9 kertaa paperilajista ja tärkkelysliuoksen konsentraatiosta riippuen.

7.4 Paineenalainen absorptio vs. paineeton absorptio

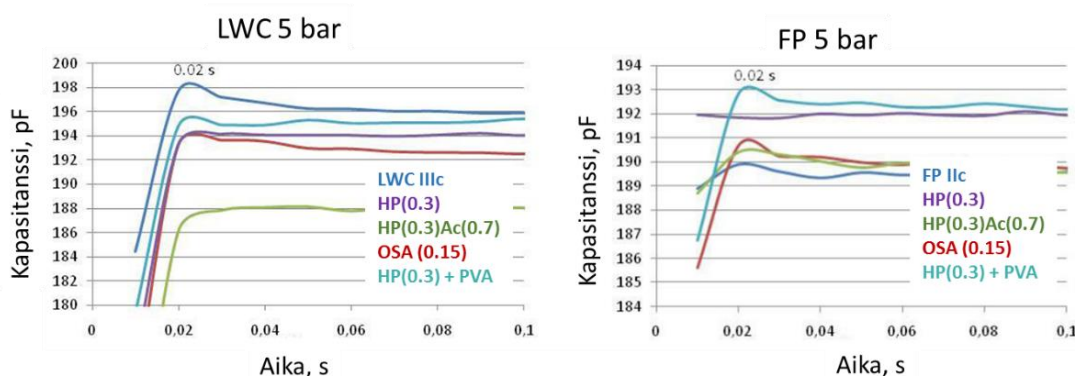
Paineenalaiset absorptiomittaukset tehtiin kolmella modifioidulla tärkkelyspolymeerillä, OSA(0.15), HP(0.3) ja HP(0.3)Ac(0.7), sekä yhdellä modifioidun tärkkelyspolymeerin ja kaupallisen polymeerin seoksella, HP(0.3) + PVA, käsitellyille LWC- ja hienopaperinäytteille. Näistä näytteistä analysoitiin paineenalaisen absorptioon lisäksi vesi- ja öljyabsorptio ilman ulkoista painetta sekä näytteiden ilmanläpäisevyys, karheus ja paksuus.

Kaikki polymeerikäsittelyt pienensivät näytteiden ilmanläpäisevyyttä ja paineetonta öljyn absorptiota (kuva 42). Voimakkain vaikutus oli anionisella OSA(0.15) ja kationisella HP(0.3)Ac(0.7) tärkkelyksillä. Molemmilla paperilajeilla OSA(0.15) esti hiukan enemmän öljyn absorboitumista, vaikka ilmanläpäisevyys oli hieman suurempi kuin HP(0.3) tärkkelyksellä. Näillä kahdella tärkkelyksellä (OSA ja HP(0.3)Ac) oli myös pieni veden absorptiota hidastava vaikutus, vaikka molemmat pohjat olivat alun perin hyvin hydrofiilisiä.



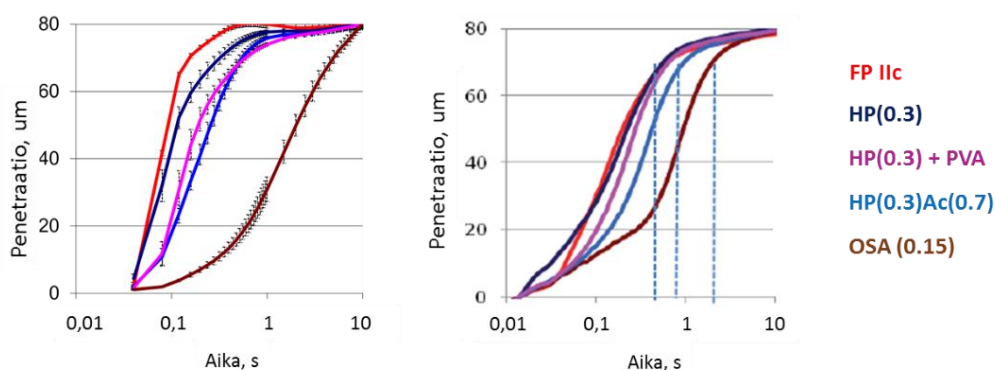
Kuva 42. LWC ja FP näytteiden vesi- ja öljyabsorptiot sekä ilmanläpäisevydet.

Paineenalaisissa absorptiomittauksissa offset-painettavuuden nippipainetta vastaavassa paineessa (5 bar) vesi tunkeutui kaikilla näytteillä ja molemmilla paperilajeilla välittömästi (0,02 s) näytteen läpi (kuva 43). Tämä vahvistaa fysikaalisten voimien muodostumisen hallitseviksi tekijöiksi nesteen penetraatiossa paperiin ulkoisen paineen kasvaessa.



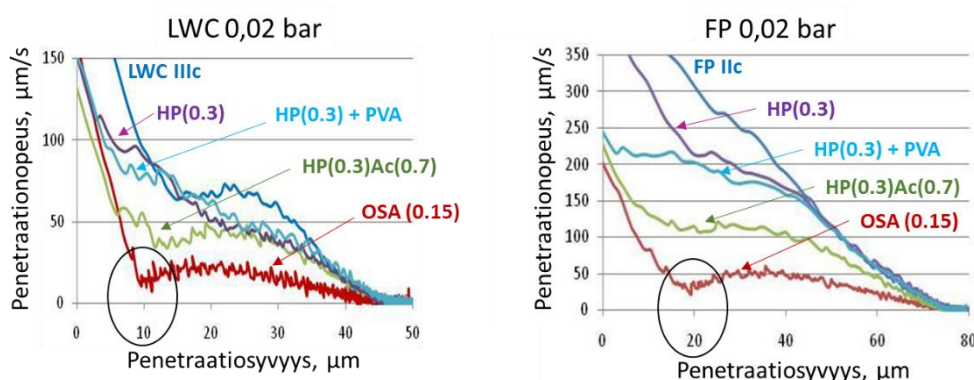
Kuva 43. Vesiabsorptioon kapasitanssikäyrät 5 bar:n paineessa LWC ja FP näytteillä.

Ulkoista painetta pienennettäessä tasolle 0,02 bar veden penetroituminen hienopaperinäytteiden läpi hidastui vastaamaan ilman ulkopuolista painetta mitattujen tulosten tasolle (kuva 44). Pienellä ulkoisella paineella pintakemialliset voimat pääsevät vaikuttamaan fysikaalisten voimien lisäksi. Tällöin vesi voi myös diffusoitua kuituihin ja turvottaa niitä, jolloin huokosten koko pienenee ja kapillaaripenetraatio niihin vähenee. Molemmissa tuloksissa penetraatio (harmaasävy tai kapasitanssin muutos) on suhteutettu näytteen paksuuteen niin, että oletettiin näytteen kastuneen läpi 10 sekunnin kohdalla, vaikka hitaimmin penetroituneiden näytteiden harmaasävy- tai kapasitanssimuutos ei ollut vielä täysin tasaantunut.



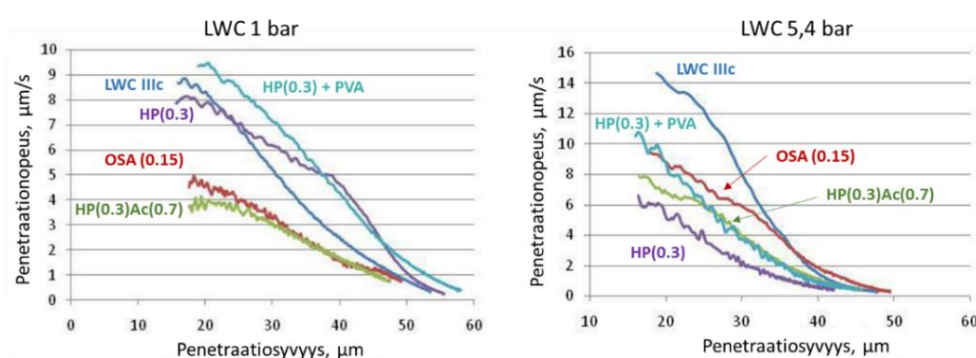
Kuva 44. Veden penetroituminen FP näytteiden paksuussuunnassa. Vasemmalla ilman ulkopuolista painetta ja oikealla 0,02 bar:n paineessa.

Kuvasta 45 havaitaan, että pienemmällä ulkoisella paineella (0,02 bar) hydrofobiset OSA(0.15) ja HP(0.3)Ac(0.7) tärkkelykset estivät muita voimakkaammin veden penetroitumista paperin pintaosissa (LWC: 10 µm ja FP: 20 µm syvyydessä). Oletettavasti nämä muita hydrofobisemmat tärkkelykset ovat jääneet enemmän paperin pintaan ja/tai ne ovat hydrofoboineet enemmän paperin pintaa ja näin ollen aiheuttaneet pidemmän ns. kastumisviiveen.



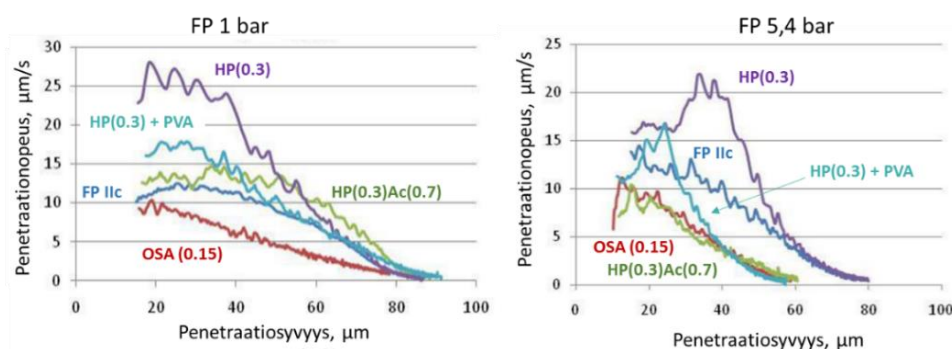
Kuva 45. Veden penetroitumisnopeus LWC ja FP näytteisiin 0,02 bar:n paineessa.

Öljyn absorptiossa LWC-paperilla pienellä paineella (1 bar) tulokset olivat paineettomien mittausten kaltaiset eli OSA(0,15) ja HP(0,3)Ac(0,7) hidastivat muita tärkkelyksiä enemmän öljyn absorboitumista (kuva 46). Kuitenkin ilmanläpäisevyyttä hiukan tehokkaammin pienentänyt ja paineettomissa oloissa heikommin öljyabsorptioon vaikuttanut HP(0,3)Ac tärkkelys esti nyt paineen alla hieman enemmän öljyn absorboitumista kuin OSA tärkkelys. Tämä vahvistaa pintakemiallisten voimien merkityksen pienenemisen ja fysikaalisten voimien merkityksen kasvamisen nesteen penetraatioon ulkoisen paineen kasvaessa. Tässä tapauksessa dominoiva tekijä oli huokoisuus, sillä liuoksen viskositeetti oli vakio. Korkeammassa paineessa (5,4 bar) kaikilla tärkkelyskäsittelyillä oli selvä öljyn absorptiota hidastava vaikutus käsittelemättömään LWC-paperiin verrattuna. Yllättävää oli, että vaikutus oli yhtä suuri myös tärkkelyksillä, joiden vaikutukset paineettomaan ja 1 bar:n öljyabsorptioon sekä ilmanläpäisevyyteen olivat vähäiset.



Kuva 46. Öljyn paineenalainen penetraationopeus LWC näytteisiin, vasemmalla 1 bar:n ja oikealla 5,4 bar:n paineessa.

Huokoisemmalla hienopaperilla eri tärkkelyspolymeerien väliset erot ilmanläpäisevyydessä ja paineettomassa öljyn absorptiossa olivat pienemmät kuin LWC:llä. Kuvasta 47 havaitaan, että öljyn penetraationopeus paineen alla oli jopa nopeampaa tärkkelyskäsittelyillä kuin hienopaperipohjalla. Etenkin HP(0.3) tärkkelyksellä öljyn penetraationopeus oli voimakkainta paperin keskiosassa molemmilla paineilla. Mahdollisesti hydrofiilinen HP(0.3) tärkkelyksen vesiliuos ilman hydrofobista PVA:ta avasi paperin keskiosan rakennetta tärkkelysliuosta applikoitaessa. Anioninen OSA tärkkelys esti voimakkaimmin öljyn absorptiota hienopaperiin molemmilla paineilla.



Kuva 47. Öljyn paineenalainen penetraationopeus FP näytteisiin, vasemmalla 1 bar:n ja oikealla 5,4 bar:n paineessa.

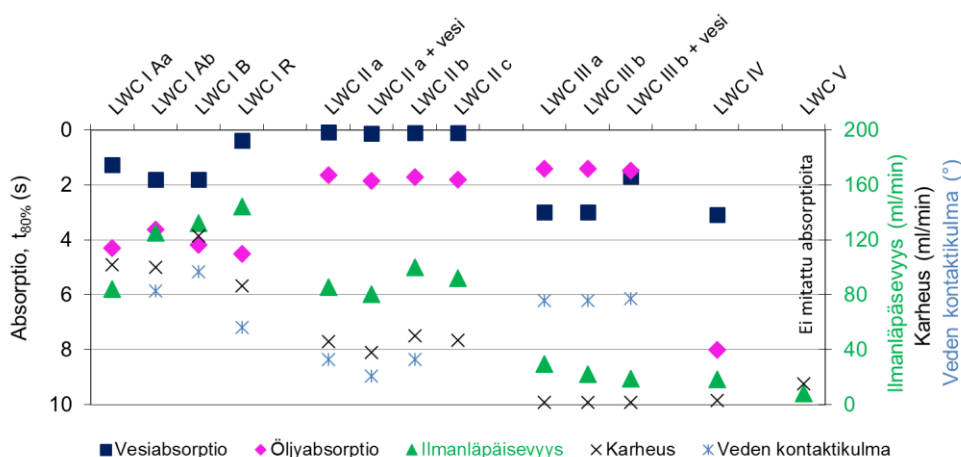
7.5 Pohjapaperien vaihtelut ja veden vaikutus

Modifioitujen tärkkelysten tutkimiseen käytettiin neljää erilaista paperia (LWC-pohjapaperi, Novel LWC, hienopaperin pohjapaperi ja esipäällystetty hienopaperi). Lisäksi LWC- ja hienopaperipohjien eri erät erosivat merkittävästi toisistaan. Myös kalanteroinneista aiheutui pieniä vaihteluita, sillä näytteet kalanteroititiin omissa erissä laboratorio- tai pilot-mittakaavassa.

Tärkkelyksien applikoinneissa jouduttiin käyttämään paljon vettä tarpeeksi pienen pinnoitemäärän aikaansaamiseksi. Sen vuoksi osassa sarjoja otettiin mukaan referenssinäytteeksi pelkällä vedellä applikoitu pohjapaperi. Pääsääntöisesti vesi huononsi pohjapaperin ominaisuuksia etenkin nostamalla paperin karheutta ja ilmanläpäisevyyttä ennen kalanterointia. Kalanteroinnin jälkeen veden aiheuttamat haittavaikutukset vähenivät. Tässä työssä ei ole raportoitu kalanteroimattomien näytteiden tuloksia.

7.5.1 LWC ja Novel LWC

Tutkimuksessa käytettiin viittä erilaista LWC-paperia. Näistä kaksi olivat kaupallisia pohjapapereita: LWC I (47 g/m²) ja LWC II (43,5 g/m²). Koekoneella ajettuja hienoaineköyhdytettyjä Novel LWC-papereita oli kolme (LWC III, IV ja V). Kuvasta 48 havaitaan, että Novel LWC näytteiden karheus- ja ilmanläpäisevyytulokset olivat hyvin matalat. Niissä käytettiin voimakkaampia kalanterointiolosuhteita, sillä Novel LWC näytteillä haluttiin päästä LWC-paperin tuotantotason sileyksiin.

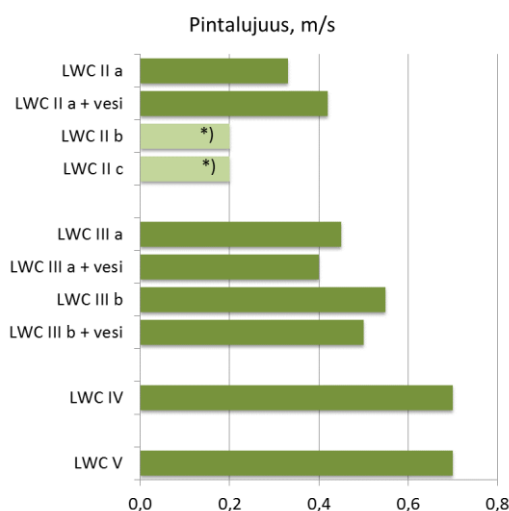


Kuva 48. Kalanteroitujen LWC-paperien vesi- ja öljyabsorptiot sekä ilmanläpäisevyydet, karheudet ja veden kontaktikulmat. LWC V näytteestä ei mitattu absorptioita, eikä veden kontaktikulmaa. Kontaktikulmia ei mitattu myöskään näytteistä LWC I Aa ja LWC IV.

Kaupallinen LWC II oli selvästi hydrofiilisin, mikä näkyy kuvassa 48 veden välittömänä absorboitumisena (vesi $t_{80\%}$: 0,1 s) ja matalana veden kontaktikulmana (33°). Kaupallisista pohjapapereista neliömassaltaan painavampi LWC I oli kevyempää LWC II näytettä

hydrofobisempi. Se esti myös enemmän öljyn absorboitumista. LWC I näytteiden pape-riteknisissä ominaisuuksissa (karheus ja ilmanläpäisevyys) oli eniten hajontaa erien välillä, sillä ne kalanteroitiin eri laboratorioissa. Pilot-näyte LWC I R oli laboratorionäytteitä (LWC I Aa, Ab ja B) hydrofiilisempi. Mitatuista näytteistä Novel LWC IV hylki eniten öljyä (öljy $t_{80\%}$: 8 s) ja se oli myös hydrofobisuudeltaan yhtä hydrofobinen kuin Novel LWC III (vesi $t_{80\%}$: 3 s ja veden kontaktikulma oli 76°). Novel LWC V näytteestä ei mitattu absorptioita eikä veden kontaktikulmaa. Kontaktikulmia ei mitattu myöskään näytteistä LWC I Aa ja LWC IV.

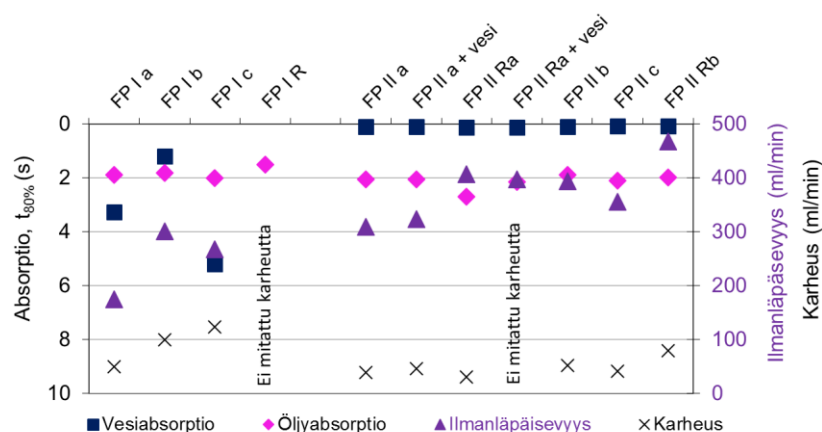
LWC-paperien pintalujuudet on esitetty kuvassa 49. Novel LWC näytteet (III, IV ja V) mitattiin matalaviskoottisemmalla öljyllä kuin LWC II näytteet. LWC I näytteestä ei mitattu pintalujuuksia. Vesikäsitelyn haittavaikutus on havaittavissa pintalujuuteen vielä kalanteroinnin jälkeenkin Novel LWC III näytteillä. Vesikäsitelyllä oli myös veden absorptiota nopeuttava vaikutus, vaikka veden kontaktikulmaan sillä ei ollut vaikutusta. Hydrofiilisellä LWC II näytteellä vesikäsitely pienensi veden kontaktikulmaa (LWC II a + vesi: 21°) ja paransi pintalujuutta. Oletettavasti vesikäsitelty LWC II oli kalanteroitunut tehokkaammin, sillä sen ilmanläpäisevyys ja karheus olivat pienemmät ja siten myös pintalujuus parempi kuin ilman vesikäsitelyä. Karheammaksi ja ilmanläpäisevyydeltään huokoisemmaksi jääneet LWC II b ja c eivät kestäneet korkeaviskoottisella öljyllä tehtyjä pintalujuusmittauksia.



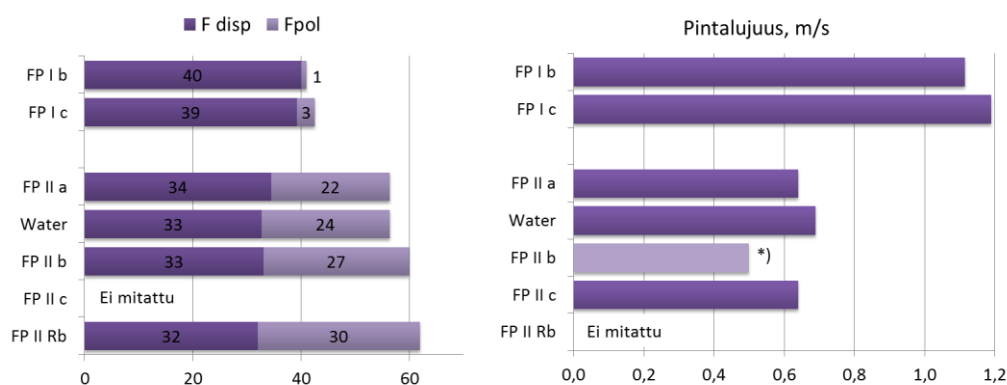
Kuva 49. Kalanteroitujen LWC-paperien pintalujuudet. Kaupallinen LWC II a, b ja c mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä ja Novel LWC näytteet (LWC III a ja b, LWC IV ja LWC V) mitattiin normaaliviskoottisella öljyllä. Alle määritysrajan olleet tulokset ovat esitetty vaaleammalla värillä ja tähdellä *).

7.5.2 Hienopaperi

Hienopaperipohjia oli kaksi: FP I (60 g/m²) ja FP II (80,5 g/m²). Kuvasta 50 havaitaan, että hienopaperit olivat huomattavasti LWC-papereita huokoisempia (ilmanläpäisevyys: 300 - 400 ml/min), mutta pääosin öljyabsorptio oli samalla tasolla (öljy t_{80%}: 2 s). Vesiabsorptio- (kuva 50) ja pintaenergiatulosten (kuva 51) perusteella FP I oli hydrofobisempi kuin FP II. Hydrofobisempi, mutta neliömassaltaan 20 g/m² matalampi FP I oli pintalujuudelta huomattavasti vahvempi kuin FP II (kuva 51). Myös hienopaperilla kalanterointiolosuhteiden vaihtelu eri laboratorioiden välillä näkyi näytteen FP I tuloksissa. Hydrofiilisellä hienopaperilla ei ollut havaittavissa vesikäsitellyn haittavaikutuksia kalanteroinnin jälkeen.



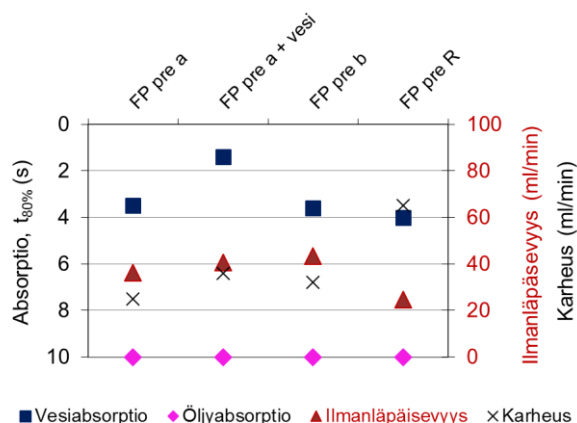
Kuva 50. Kalanteroitujen hienopaperien (FP) vesi- ja öljyabsorptiot sekä karheudet ja ilmanläpäisevydet.



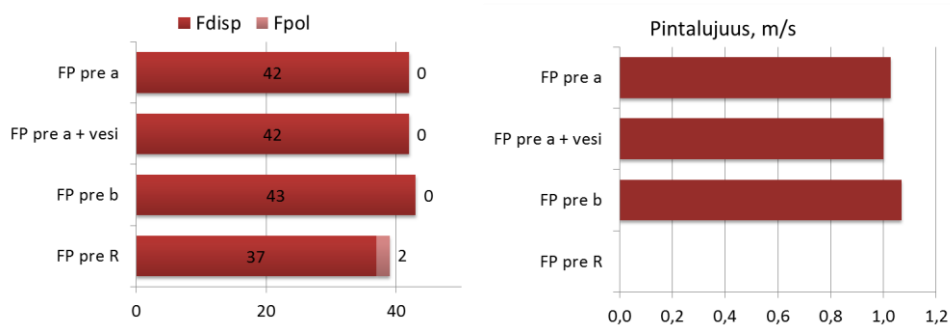
Kuva 51. Kalanteroitujen hienopaperien (FP) pintaenergiat (vasemmalla) ja pintalujuudet (oikealla). Pintalujuudet mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä. Alle määrittäysrajan olleet tulokset on esitetty vaaleammalla värillä ja tähdellä *).

7.5.3 Esipäällystetty hienopaperi

Esipäällystetty hienopaperi oli hyvin tiivis ja se esti voimakkaasti öljyn absorboitumista (öljyn $t_{80\%}$: yli 10 s), kuten kuvasta 52 voidaan havaita. Näyte oli myös hydrofobinen: veden kontaktikulma oli $97\text{--}98^\circ$ ja veden absorboituminen kesti noin 4 sekuntia. Vesikäsitteilyn vaikutuksesta veden absorboituminen nopeutui merkittävästi ja veden kontaktikulma pieneni 97° :sta 75° :een, mutta pintaenergiassa ei tapahtunut muutosta (kuva 53). Esipäällystettyjen näytteiden pintalujuus oli hyvä ja vesikäsitteilyllä oli lievä pintalujuutta heikentävä vaikutus.



Kuva 52. Kalanteroitujen esipäällystettyjen hienopaperien (FP pre) vesi- ja öljyabsorptiot sekä karheudet ja ilmanläpäisevyydet. Öljyabsorptiotulokset olivat yli määrittäysrajan (10 s).



Kuva 53. Kalanteroitujen esipäällystettyjen hienopaperien (FP pre) pintaenergiat (vasemmalla) ja pintalujuudet (oikealla). Pintalujuudet mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä.

7.6 Tärkkelysominaisuuksien vaikutus pohjapaperien ominaisuuksiin

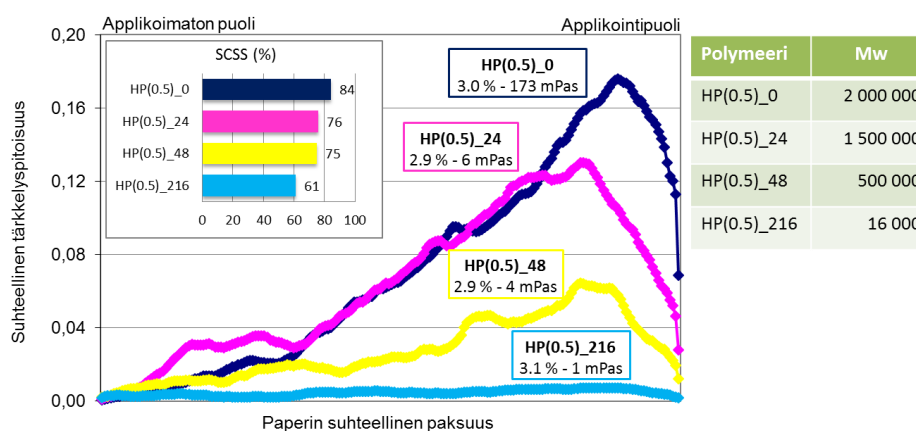
7.6.1 Molekyylipaino

Tärkkelyksen molekyylipainon (Mw) vaikutusta paperin ominaisuuksiin testattiin eri molekyylipainoon (2 000 000, 1 500 000, 500 000 ja 16 000) happohydrolyysillä pilkottuilla neutraaleilla perunapohjaisilla hydroksipropyylitärkkelyksillä (taulukko 10). HP tärkkelys on natiivitärkkelystä hydrofiilisempi ja sen vesiliuoksen viskositeetti alenee molekyyliin pienentyessä.

Taulukko 10. Happohydrolysoitujen HP tärkkelyksien molekyylipaino (Mw) ja applikoitujen tärkkelysliuoksien kuiva-ainepitoisuus (KAP) ja viskositeetti.

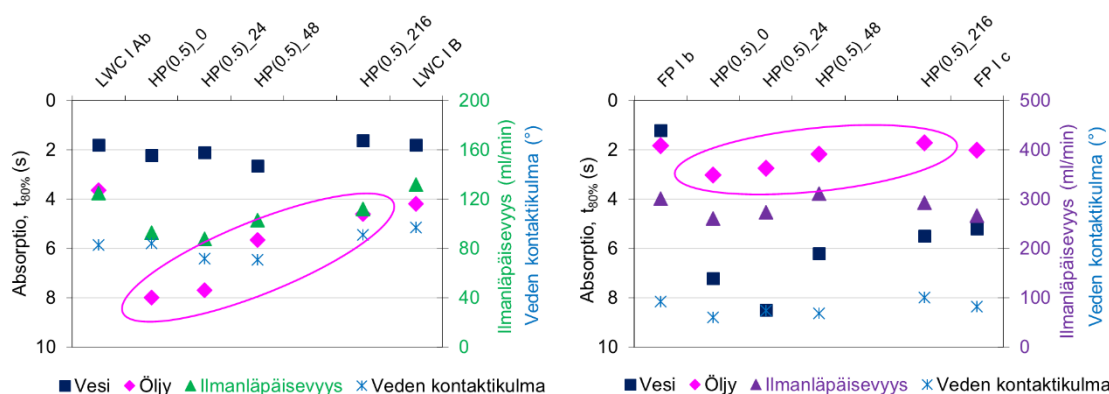
Näyte	Mw	KAP %	Viskositeetti mPa*s
HP(0.5)_0	2 000 000	3,0	173
HP(0.5)_24	1 500 000	2,9	6
HP(0.5)_48	500 000	2,9	4
HP(0.5)_216	16 000	3,1	1

Kuvassa 54 on esitetty molekyylipainon vaikutus tärkkelyksen z-suuntaiseen jakaamaan LWC näytteillä. Kuvasta havaitaan, että mitä suurempi tärkkelyksen molekyylipaino oli, sitä enemmän tärkkelystä oli jäänyt LWC-paperin pintaan. On kuitenkin huomioitava, että applikoitujen tärkkelysliuoksen viskositeetti laski molekyyliin pienentyessä. Tilastollisen korrelaation laskemiseen näytepisteiden määrä oli vähäinen, mutta tärkkelyksen tunkeumaan (SCSS) molekyylipainolla oli kuitenkin suurempi korrelaatio ($r^2 = 0,8$) kuin viskositeetilla ($r^2 = 0,5$). Tärkkelysliuosten penetroitumista ei voitu testata huokoisemalla hienopaperilla, sillä hienopaperipohjassa oli massaliimatärkkelystä, joka värjäytyi jodikäsittelyssä niin tummaksi, ettei applikoitua tärkkelystä voitu erottaa massatärkkelyksestä.



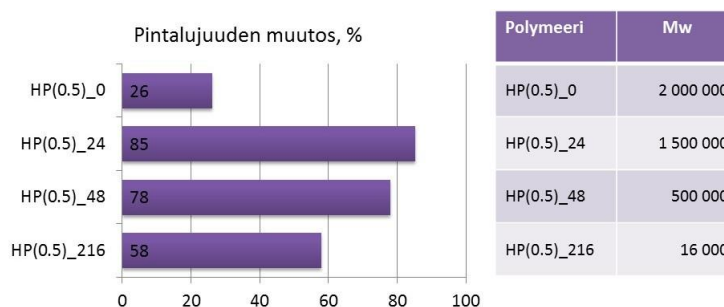
Kuva 54. Molekyylipainon vaikutus tärkkelyksen tunkeutumiseen LWC-paperiin.

HP tärkkelykset estivät veden absorboitumista etenkin huokoisemmalla hienopaperilla, vaikka niillä oli pääsääntöisesti veden kontaktikulmaa pienentävä ja pintaenergian polaarista komponenttia lisäävä vaikutus (kuva 55 ja liitteet 2 ja 4). Veden absorptiomittaukseen vaikutti pintaominaisuuksien lisäksi paperin huokoisuus. Tärkkelykset tukkivat huokosia, sillä näytteiden ilmanläpäisevyys ja öljyabsorptio pienenivät HP tärkkelysten vaikutuksesta. Mitä suurempi HP tärkkelyksen molekyylikoko oli, sitä enemmän pinta esti öljyn absorboitumista molemmilla paperilajeilla.



Kuva 55. Eri molekyylikokoon pilkokuilla HP tärkkelyksillä käsiteltyjen LWC ja FP näytteiden vesi- ja öljyabsorptiot sekä ilmanläpäisevyydet ja veden kontaktikulmat. Pienimmän molekyylikokoon omaava HP(0.5)_216 oli applikoitu ja kalanteroitu eri erässä kuin muut sarjan tärkkelykset, joten sillä oli myös eri referenssi (LWC I B ja FP I c).

Kaikki HP tärkkelykset paransivat pinalujuutta ja tärkkelyksen molekyylipainolla oli siihen selvä vaikutus (kuva 56). Kuitenkin suurimman molekyylipainon omaavalla tärkkelyspolymeerillä HP(0.5)_0 vaikutus oli vähäisin, vaikka sen todettiin jääneen eniten LWC näytteen pintaan. Mahdollisesti se oli korkean viskositeetin (173 mPa*s) takia muodostanut epätasaisen (pisaramaisen) pinnoitteen, jolloin näyte repeytyi pinalujuusmittauksissa alueilta, joissa ei ollut tärkkelystä. Matalammassa viskositeetissä applikoidut HP tärkkelykset muodostivat tasaisemman pinnoitteen ja sitoivat näin paremmin pinnan hienoainetta. Kuitenkin molekyylipainon pienentyessä tärkkelyspolymeerit pääsivät tunkeutumaan syvemmälle paperin rakenteeseen, jolloin pinalujuus pieneni molekyylikokoon pienentyessä. Pinalujuudet mitattiin vain hienopaperinäytteiltä.



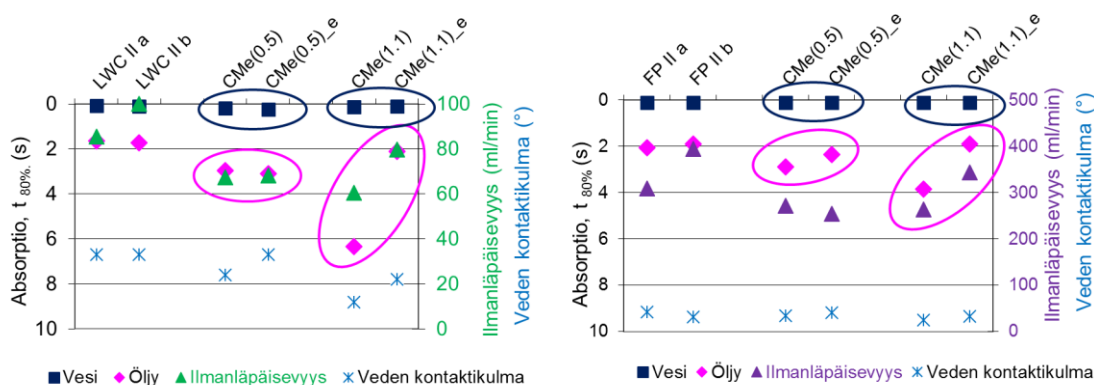
Kuva 56. Tärkkelyspolymeerin molekyylipainon vaikutus hienopaperinäytteiden (FP) pinalujuuksiin. HP(0.5)_216 oli tehty eri sarjassa muiden näytteiden kanssa. Kaikki sarjan näytteet mitattiin korkeaviskositeetillä öljyllä.

Molekyylipainon vaikutusta tutkittiin myös entsyymaattisesti pienempään molekyyli-
koon pilkotulla perunatärkkelyksellä (2 000 000 ja 1 850 000) ja karboksime-
tyloimalla ne kahteen substituutiotasoon (0,5 ja 1,1) (taulukko 11). Karboksime-
tylylitärkkelys on anioninen ja karboksime-tylointiasteen nostaminen lisäsi sen hydrofiilisuutta. Karboksi-
metyloitu tärkkelys CMe(1.1) valmistui eri erässä, joten se myös applikoitiin ja kalante-
roitiin eri erässä kuin muut tärkkelykset. CMe(1.1) näytteen referenssi oli LWC II b ja
muiden näytteiden referenssi oli LWC II a.

Taulukko 11. Karboksime-tyloitujen tärkkelyksien molekyyli-
paino (M_w), CMe-aste (DS)
ja applikoitujen tärkkelysliuoksien KAP ja viskositeetti.

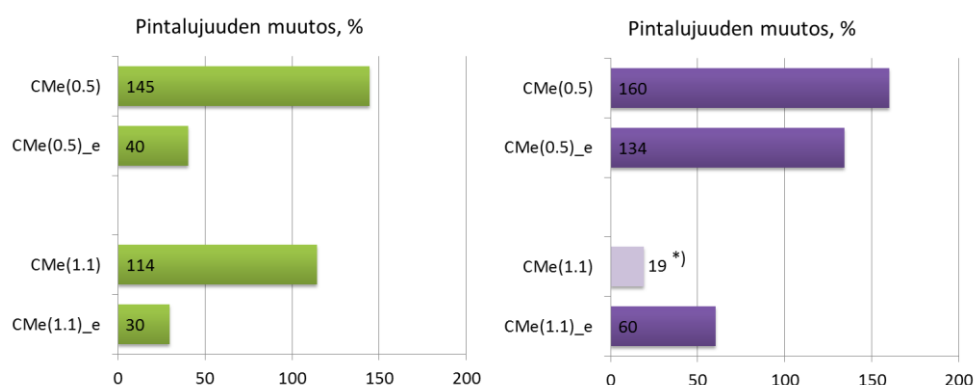
Näyte	M_w	DS	KAP %	Viskositeetti mPa*s
CMe(0.5)	2 000 000	0,5	2,5	153
CMe(0.5)_e	1 850 000	0,5	2,6	15
CMe(1.1)	2 000 000	1,1	1,8	20
CMe(1.1)_e	1 850 000	1,1	2,5	6

Oletettavasti suurempi M_w oli jäänyt enemmän paperin pintaan, sillä suurempi CMe tärk-
kelyksen molekyyli-
paino laski enemmän veden kontaktikulmaa (kuva 57). CMe tärk-
kelyksien molekyyli-
koo-
lla ei kuitenkaan ollut merkittävää vaikutusta veden absorptio-omi-
naisuuksiin, vaikka molemmat pohjapaperit olivat vettä nopeasti absorboivia. Molem-
milla paperilajeilla korkeammin karboksime-tyloidun tärkkelyksen suurempi molekyyli-
koko hidasti öljyn absorboitumista ja ilmanläpäisevyyttä. Huokoisemmalla hienopape-
rilla öljyabsorption hidastuminen oli havaittavissa myös alhaisemmalla karboksime-
tylointiasteella.



Kuva 57. Entsyymaattisesti pilkottujen CMe tärkkelysten vaikutukset LWC ja FP näyttei-
den absorptio- ja ilmanläpäisevyyssominaisuuksiin sekä veden kontaktikulmiin. CMe(1.1)
näytteen referenssi oli LWC II b ja muiden näytteiden referenssi oli LWC II a.

Vaikka molekyylikoon muutos ei ollut suuri, oli sillä vaikutusta pintalujuuteen (kuva 58). Tiiviimmällä LWC-paperilla korkeampi molekyylipaino paransi merkittävästi enemmän pintalujuutta molemmilla karboksimeytylointiasteilla. Huokoisemmalla hienopaperilla molekyylipainolla ei ollut yhtä selvä vaikutus pintalujuuteen. Pienemmällä karboksimeytylointiasteella suurempi molekyylipaino paransi enemmän pintalujuutta, mutta suuremmalla karboksimeytylointiasteella tilanne oli toisin päin. Todennäköisesti eri erässä valmistetun CMe(1.1) näytteen huonompi pintalujuus johtui heikommasta kalanteroinnista. Jälkimmäisessä CMe(1.1) näytteen erässä valmistettujen pohjapaperien ilmanläpäisevyydet olivat korkeammat (LWC: 17,6 % ja FP: 27,5 %) ja pintalujuudet matalammat (LWC: 200 % ja FP: 20 %) kuin ensimmäisessä erässä valmistettujen pohjapaperien ilmanläpäisevyydet ja pintalujuudet. Lisäksi CMe(1.1) oli applikoitu matalammassa kuiva-ainepitoisuudessa kuin muut karboksimeytyloidut tärkkelykset. On siis mahdollista, että se kulkeutui hydrofiilisenä tärkkelyksenä syvemmälle hydrofiiliseen ja huokoiseen hienopaperiin.



*Kuva 58. Entsymaattisesti pilkottujen CMe tärkkelysten vaikutukset LWC ja FP näytteiden pintalujuuksiin. Kaikki näytteet mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä. Alle määritysrajan olleet tulokset on esitetty vaaleammalla värillä ja tähdellä *). CMe(1.1) näytteet valmistettiin ja käsiteltiin eri erässä kuin muut näytteet.*

Molekyylikoon vaikutusta tutkittaessa HP tärkkelykset applikoitiin vähemmän hydrofiilisille pohjille (LWC I ja FP I) kuin CMe tärkkelykset (LWC II ja FP II), jolloin HP tärkkelyksillä nähtiin vaikutusta myös vesiabsorptiossa. Suuremman molekyylipainon omaavat modifioidut tärkkelykset jäivät enemmän paperin pintaan ja niillä oli myös suuremmat vaikutukset pintalujuuksien paranemiseen. Huokoisella hienopaperilla korostuivat applikoitavan tärkkelysliuoksen fysikaaliset ominaisuudet (kuiva-ainepitoisuus ja viskositeetti) tärkkelyksen tunkeutumissyvytydessä. Spraytekniikalla liian korkea tärkkelysliuoksen viskositeetti aiheutti epätasaisen päällysteen.

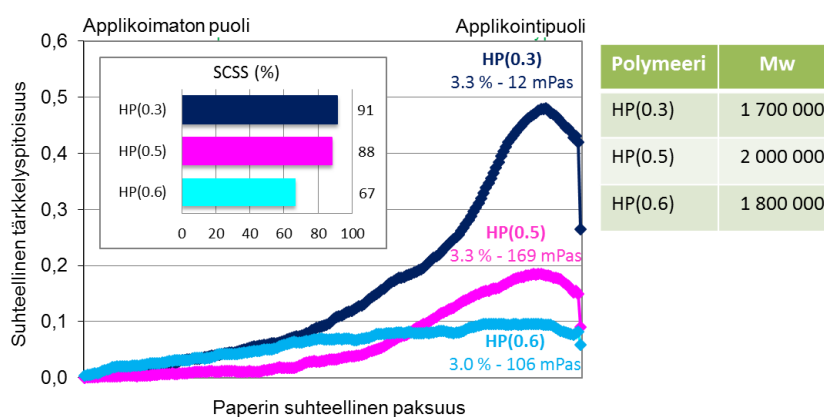
7.6.2 Hydroksipropylointi

Hydroksipropyloinnin vaikutusta tutkittiin kolmeen eri substituutioasteeseen (MS 0,3, 0,5 ja 0,6) modifioituilla hydroksipropyloituilla perunatärkkelyksillä (taulukko 12). Hydroksipropylointi lisää nonionisen tärkkelysmodifikaatin hydrofiilisyyttä.

Taulukko 12. HP tärkkelysten substituutioaste (MS) ja molekyylipaino (Mw) sekä applikoitujen tärkkelysliuosten KAP ja viskositeetti sekä valmistuserä.

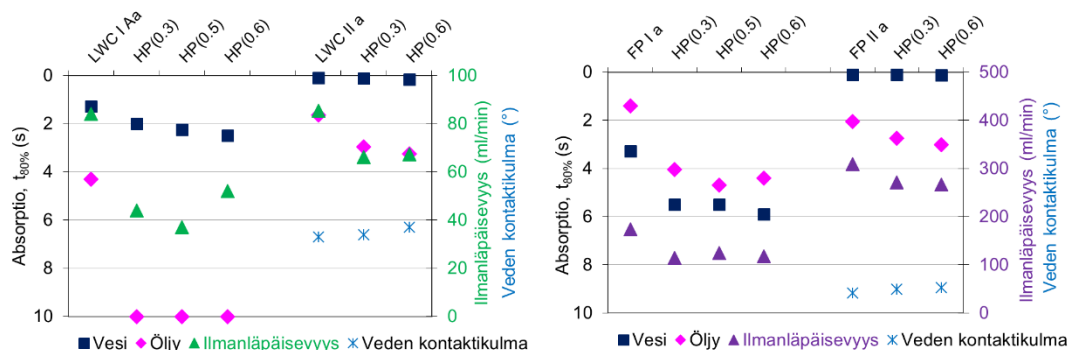
Näyte	MS	Mw	KAP %	Viskositeetti mPa*s	Erä
HP(0.3)	0,3	1 700 000	3,3	12	1
HP(0.5)	0,5	2 000 000	3,3	169	1
HP(0.6)	0,6	1 800 000	3,0	106	1
HP(0.3)	0,3	1 700 000	2,2	53	2
HP(0.6)	0,6	1 800 000	2,4	69	2

Kuvassa 59 on esitetty substituutioasteen vaikutus tärkkelyksen z-suuntaiseen jakaamaan LWC näytteissä. Vähiten substituoitu tärkkelys HP(0.3), joka oli myös vähiten hydrofiilinen, jäi eniten LWC-paperin pintaan (SCSS 91 %), vaikka ko. tärkkelyksen vesiliuoksen viskositeetti oli alhaisin (12 mPa*s). Vastaavasti eniten substituoitu tärkkelys HP(0.6), joka oli myös hydrofiilisin, tunkeutui eniten paperiin (SCSS 67 %), vaikka sen viskositeetti oli 106 mPa*s. Substituutioasteen ja tunkeuman tunnusluvun (SCSS) välinen korrelaatio oli 0,7. Todennäköisesti tärkkelyksen hydrofiilisyyttä tai -fobisuutta vaikutti siihen, kuinka syväälle paperiin tärkkelys veden mukana tunkeutui. Mitä hydrofiilisempi tärkkelys oli, sitä enemmän se tunkeutui paperiin. Modifioinnin vaikutuksesta OH-ryhmien määrä ei muuttunut, mutta OH-ryhmät tulivat liikkuvammiksi, jolloin tärkkelys pääsi paremmin ”taipumaan” kuitujen väliin.



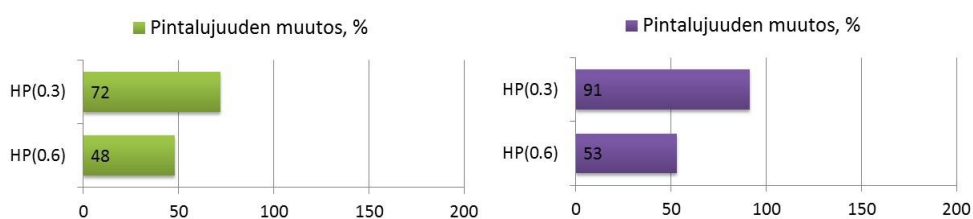
Kuva 59. HP tärkkelyksen substituutioasteen vaikutus tärkkelyksen tunkeutumiseen LWC näytteiden z-suunnassa.

Kaikki kolme HP tärkkelystä hidastivat veden ja mineraaliöljyn absorboitumista molemmilla vähemmän hydrofiilisillä paperilajeilla (LWC I ja FP I) sekä pienensivät näytteiden ilmanläpäisevyyttä (kuva 60). Tärkkelyksen substituutioasteen suuruudella (MS: 0,3–0,6) ei kuitenkaan havaittu selvää vaikutusta paperin absorptio-ominaisuuksiin. Tutkimus uusittiin kahden tärkkelyspolymeerin osalta, jotta voitiin tehdä lisäanalyysyjä (veden kontaktikulma ja pintalujuus). Uusinnassa molemmat pohjapaperit vaihtuivat enemmän hydrofiilisemmiksi ja tärkkelysliuokset applikoitiin vähän laimeampina. Tämän seurauksena hydroksipropyloidulla tärkkelyksellä ei ollut enää vaikutusta veden absorptioon ja öljyabsorptioonkin vaikutukset olivat huomattavasti vähäisemmät.



Kuva 60. Hydroksipropyylitärkkelyksien vaikutukset paperin absorptio-ominaisuuksiin, ilmanläpäisevyyksiin ja veden kontaktikulmiin. Kuvissa on esitetty kaksi erillistä sarjaa.

Molemmat hydroksipropyloidut tärkkelykset paransivat molempien hydrofiilisten pohjapaperien pintalujuutta (kuva 61). Vähemmän substituoitu ja paremmin LWC-paperin pintaan jäänyt hydroksipropyylitärkkelys HP(0.3) paransi enemmän molempien pohjapaperien pintalujuutta kuin pidemmälle substituoitu ja enemmän paperin rakenteeseen tunkeutunut hydroksipropyylitärkkelys HP(0.6).



Kuva 61. HP tärkkelyksien vaikutukset LWC ja FP näytteiden pintalujuuksiin. Pintalujuudet mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä.

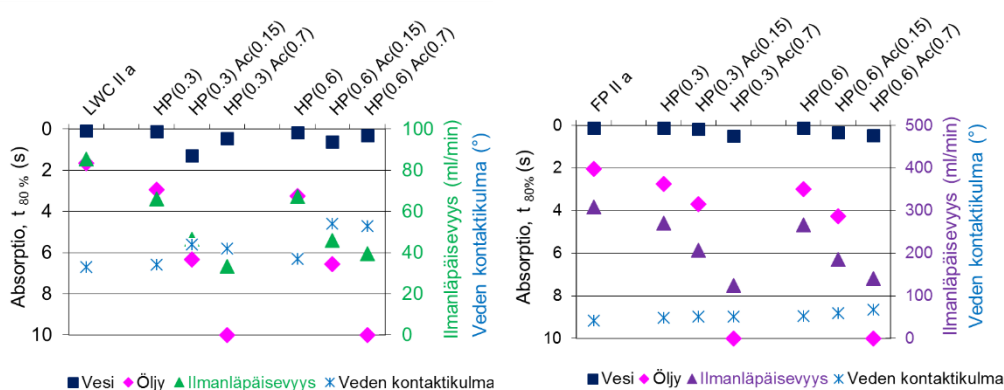
7.6.3 Asetylointi

Tärkkelyksen asetyloinnin vaikutusta paperin ominaisuuksiin tutkittiin asetyloimalla kahden eri tasoon (DS: 0,15 ja 0,7) aikaisemmin uusintakokeissa esitettyjä HP tärkkelyksiä (taulukko 13). Asetyloinnin (Ac) vaikutuksesta tärkkelysmodifikaatti on edelleen nonioninen, mutta tärkkelysmodifikaatista tulee natiivitärkkelystä hydrofobisempi.

Taulukko 13. Asetyloitujen HP tärkkelysten HP-aste (MS) ja Ac-aste (DS) sekä applikoitujen tärkkelysliuosten KAP ja viskositeetti.

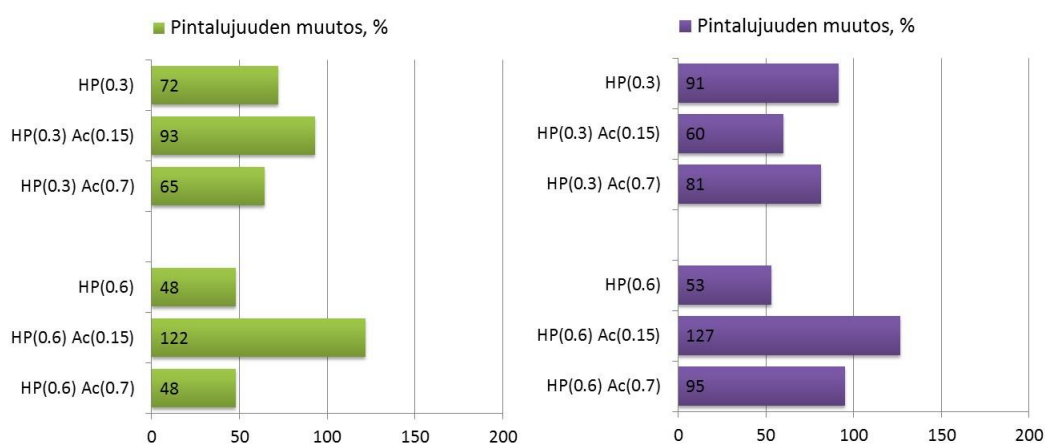
Näyte	MS	DS	KAP %	Viskositeetti mPa*s
HP(0.3)	0,3	0	2,2	53
HP(0.3) Ac(0.15)	0,3	0,15	1,3	17
HP(0.3) Ac(0.7)	0,3	0,7	2,7	30
HP(0.6)	0,6	0	2,4	69
HP(0.6) Ac(0.15)	0,6	0,15	1,4	22
HP(0.6) Ac(0.7)	0,6	0,7	2,2	43

Aikaisemmin todettiin, että hydroksipropylointiasteen suuruudella ei ollut juurikaan merkitystä absorptio-ominaisuuksiin, mutta pienempi hydroksipropylointiaste paransi enemmän pintalujuutta. Asetyloinnin vaikutuksesta pohjapaperien öljyabsorptio pieneni merkittävästi molemmilla hydroksipropyliasteilla (kuva 62). Molemmilla paperilajeilla vaikutus oli sitä suurempi, mitä korkeampi asetylointiaste oli. Asetyloinnin vaikutus näkyi myös näytteiden ilmanläpäisevyyden pienenemisenä eli asetyloitu tärkkelysmodifikaatti oli tukkinut paperin huokosia. Asetyloinnilla oli hydrofiilisiä pohjapapereita lievästi hydrofoboiva vaikutus, sillä veden kontaktikulmat kasvoivat. Myös veden absorboitumiset näytteisiin hidastuivat vähän kaikilla näytteillä. LWC näytteillä pieni asetylointi hidasti enemmän veden absorptiota, mutta FP näytteillä korkeampi asetylointi esti enemmän veden absorboitumista. Nämä olivat yhtenevät kontaktikulma- ja pintaenergiatuloksiin.



Kuva 62. HP ja HPAc tärkkelyksien vaikutukset paperien absorptio-ominaisuuksiin, ilmanläpäisevyyksiin ja veden kontaktikulmiin. Korkeasti asetyloitujen (0.7) näytteiden öljyabsorptio oli yli 10 s eli yli määritysrajan.

Kaikilla asetyloiduilla HP tärkkelyksillä oli pintalujuutta parantava vaikutus (kuva 63). Pienemmällä asetylointiasteella oli suurempi vaikutus pintalujuuteen kuin suuremmalla asetylointiasteella tiiviimmällä LWC-paperilla. Todennäköisesti matalampi asetylointi oli optimaalisempi sitomaan paperin pinnan hienoainetta, kuten todettiin myös HP-asteen kohdalla. Mahdollisesti tämä optimaalisuus tuli tärkkelyksen järjestäytymisestä paperin pintaan (ks. kappale 7.10.2.). Hienopaperilla tilanne oli sama korkeammalla HP-asteella, mutta matalammalla HP-asteella korkeammalla asetylointiasteella oli suurempi vaikutus pintalujuuden paranemiseen. Mahdollisesti huokoisella hienopaperilla korostuivat jälleen applikoitavan liuoksen ominaisuudet, sillä HP(0.3)Ac(0.17) tärkkelysmodifikaatin kuiva-ainepitoisuus (1,3 %) ja viskositeetti (17 mPa*s) olivat sarjan matalimmat.



Kuva 63. Asetyloitujen hydroksipropyylitärkkelyksien vaikutukset LWC ja FP näytteiden pintalujuuksiin. Pintalujuudet mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä.

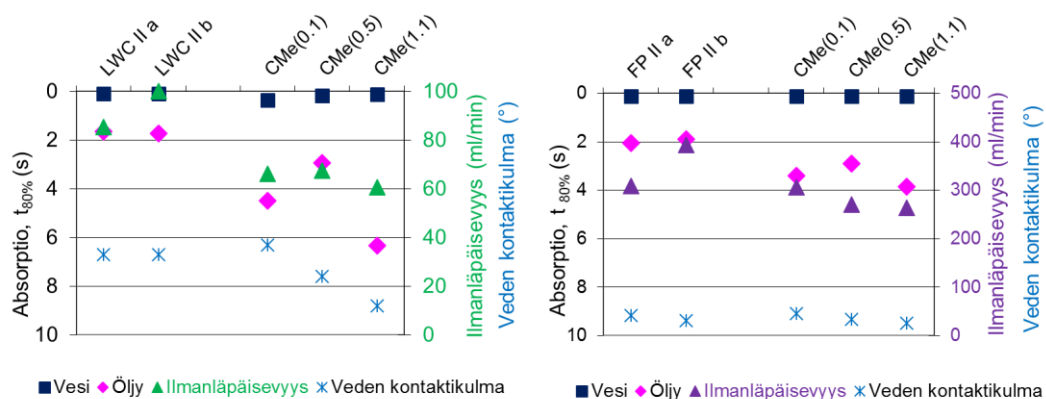
7.6.4 Karboksimeytylointi

Karboksimeytylointiasteen vaikutusta testattiin kolmella karboksimeytylointiasteella (0,1, 0,5 ja 1,1) (taulukko 14). Karboksimeytylylitärkkelys oli anioninen ja natiivitärkkelystä hydrofiilisempi. Karboksimeytylointiasteen nostaminen lisäsi sen hydrofiilisyyttä. Substituutioaste 0,5 valmistettiin eri erässä muiden kanssa ja sen referenssi on merkitty kirjaimella a. Muiden näytteiden referenssi on merkitty kirjaimella b.

Taulukko 14. Karboksimeytyloitujen tärkkelyksien CMe-aste (DS) ja applikoitujen tärkkelysliuoksen KAP ja viskositeetti.

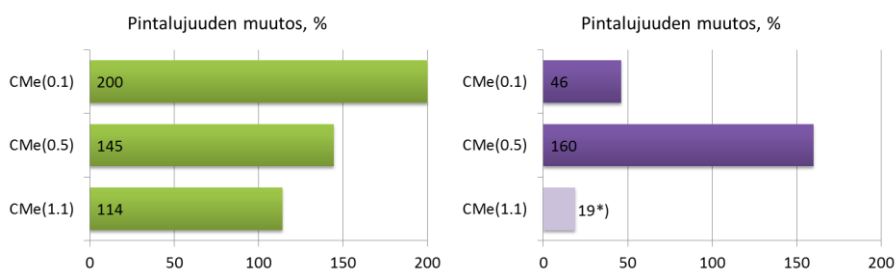
Näyte	DS	KAP %	Viskositeetti mPa*s
CMe(0.1)	0,1	2,1	106
CMe(0.5)	0,5	2,5	153
CMe(1.1)	1,1	1,8	20

Pienin CMe-aste (MS: 0,1) muutti molempien hydrofiilisten pohjapaperien pintoja hiukan vähemmän hydrofiilisiksi, mutta CMe-asteen kasvaessa pinnat muuttuivat pohjapaperia hydrofiilisemmiksi. Tämä näkyi selvimmin veden kontaktikulmatuloksissa, mutta oli havaittavissa myös LWC näytteiden vesiabsorptiotuloksissa (kuva 64). Kaikki CMe tärkkelykset hidastivat öljyn absorboitumista ja pienensivät ilmanläpäisevyyttä molemmilla pohjapapereilla. CMe-asteella ei kuitenkaan ollut merkittävää vaikutusta.



Kuva 64. CMe tärkkelyksien vaikutukset LWC ja FP näytteiden vesi- ja öljyabsorptioihin, ilmanläpäisevyyksiin ja veden kontaktikulmiin. CMe(0.5) näytteen referenssi on merkitty kirjaimella a ja CMe(0.1) ja CMe(1.1) näytteiden referenssi on merkitty kirjaimella b.

Kaikki CMe tärkkelykset paransivat näytteiden pintalujuutta (kuva 65). Myös karboksimeetyloinnissa LWC näytteiden pintalujuus parani sitä enemmän, mitä pienempi karboksimeetyloinnin MS oli. Pienin CMe-aste (0,1) paransi LWC näytteiden pintalujuutta jopa 200 %. Huokoisella hienopaperilla korostuivat jälleen tärkkelysliuoksen kuiva-ainepitoisuus ja viskositeetti. Mitä korkeampi hydrofiilisen tärkkelysliuoksen KAP ja viskositeetti olivat, sitä enemmän ne paransivat hienopaperin pintalujuutta. Todennäköisesti tämä johtui siitä, että ne jäivät enemmän hienopaperin pintaan. Huomioitava on myös se, että CMe(0.1) ja CMe(1.1) näytteet valmistettiin erässä (II b), jossa kalanterointi ei ollut yhtä tehokasta kuin CMe(0.5) näytteen erässä (II a). Erässä II b valmistettujen pohjapaperien ilmanläpäisevyydet olivat korkeammat (LWC: 17,6 % ja FP: 27,5 %) ja pintalujuudet matalammat (LWC: 200 % ja FP: 20 %) kuin ensimmäisessä erässä II a valmistettujen pohjapaperien ilmanläpäisevyydet ja pintalujuudet.



Kuva 65. CMe tärkkelyksien vaikutukset LWC ja FP näytteiden pintalujuuksiin. Pintalujuudet mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä. Alle määritysrajan olleet tulokset on esitetty vaaleammalla värillä ja tähdellä *).

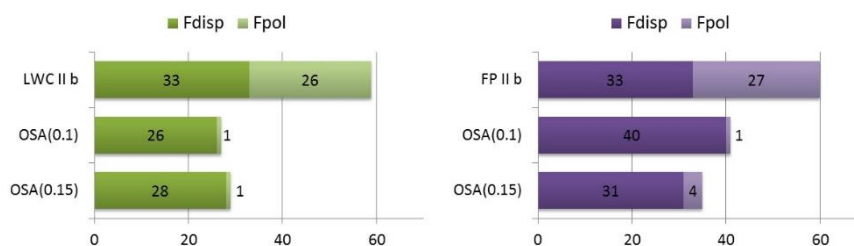
7.6.5 Oktenyylisukkinointi

Substituutioasteen vaikutusta testattiin myös liittämällä tärkkelykseen oktenyylisukki-naattiryhmiä kahdella substituutioasteella (0,1 ja 0,15) (taulukko 15). Oktenyylisukki-naattitärkkelys on anioninen ja oktenyylisukki-naattiasteen nostaminen lisää sen hydrofobisuutta.

Taulukko 15. OSA tärkkelysten substituutioaste (DS) sekä applikoitujen tärkkelysliuosten KAP ja viskositeetti.

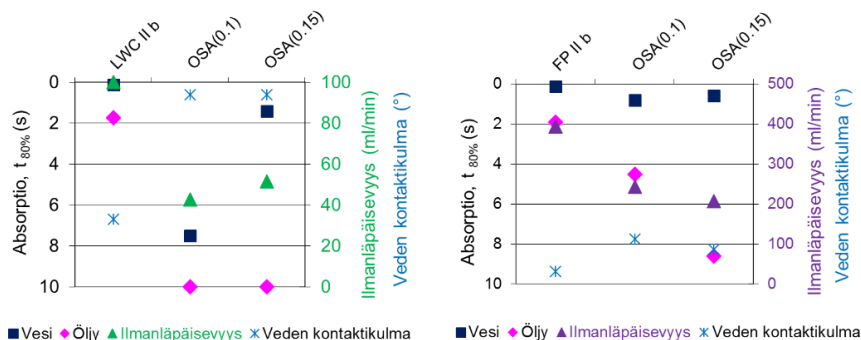
Näyte	DS	KAP %	Viskositeetti mPa*s
OSA(0.1)	0,1	2,4	39
OSA(0.15)	0,15	2,6	49

Lievästi substituoiduilla OSA tärkkelyksillä oli sekä LWC että FP näytteitä voimakkaasti hydrofoboiva vaikutus. Molempien pohjapaperien kokonaispintaenergiat ja niiden polaariset komponentit laskivat merkittävästi (kuva 66).



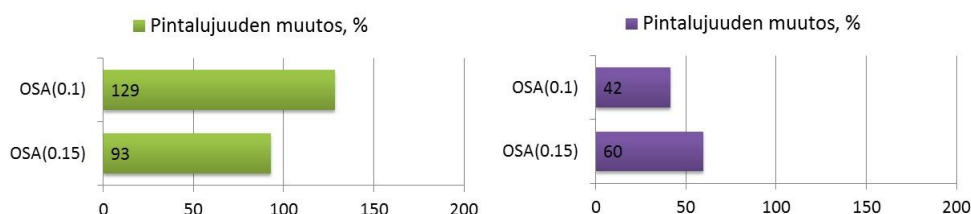
Kuva 66. OSA tärkkelyksellä käsiteltyjen LWC ja FP näytteiden pintaenergiat.

Myös veden absorboitumiset hidastuivat OSA tärkkelysten vaikutuksesta. Etenkin LWC-paperilla OSA(0,1) tärkkelys hidasti merkittävästi vesiabsorptiota, mutta hieman suurempana määränä (0,6 g/m²) applikoidun OSA(0.15) tärkkelyksen vaikutus oli yllättävän pieni (kuva 67). Molemmat OSA tärkkelykset estivät öljyn absorboitumista molemmilla paperilajeilla. LWC näytteillä molemmat OSA tärkkelykset estivät öljyabsorptiota yli 10 s. Huokoisella hienopaperilla vaikutus öljyabsorptioon oli voimakkaampi suuremmalla modifiointiasteella.



Kuva 67. OSA tärkkelyksien vaikutukset LWC ja FP näytteiden absorptio-ominaisuuksiin, ilmanläpäisevyyksiin ja veden kontaktikulmiin. LWC näytteillä molemmat OSA tärkkelykset estivät öljyn absorboitumista yli mittausajan (10 s).

OSA tärkkelyksillä oli pintalujuutta parantava vaikutus (kuva 68). Hydrofobiset OSA tärkkelykset paransivat merkittävästi LWC näytteiden pintalujuuksia. Hienopaperilla OSA tärkkelysten vaikutukset olivat yllättävän pienet pintalujuuksiin, vaikka niillä oli merkittävä vaikutus öljyabsorptioihin ja ilmanläpäisevyyksiin. Todennäköisesti matalan viskositeetin takia OSA tärkkelykset olivat tunkeutuneet applikoitaessa huokoisen hienopaperin rakenteeseen, vaikka tärkkelysliuokset olivatkin hydrofobisia ja kuiva-ainepitoisuus oli melko korkea.



Kuva 68. OSA tärkkelyksien vaikutukset LWC ja FP näytteiden pintalujuuksiin. Pintalujuudet mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä.

7.6.6 Yhteenveto tärkkelysominaisuuksien vaikutuksista pohjapapereihin

Kaikki tärkkelysmodifikaatit paransivat pohjapaperien pintalujuutta. Kaikilla tutkituilla tärkkelysmodifikaateilla (HP, Ac, CMe ja OSA) pienempi substituutioaste oli pintalujuuden kannalta parempi etenkin LWC-paperilla. LWC-paperilla tehtyjen tutkimusten mukaan sekä suuremmat molekyylikoot että pienemmät substituutioasteet jäivät enemmän paperin pintaan lähinnä lievemmän hydrofiilisyytensä ansiosta. Huokoisella hienopaperilla korostuivat tärkkelyksen tunkeutumissyvyydessä applikoitavan tärkkelysliuoksen fysikaaliset ominaisuudet (KAP ja viskositeetti).

Lähes kaikki tärkkelysmodifikaatit hidastivat öljyn absorboitumista, mutta hydrofiilisten tärkkelysten substituutioasteen suuruudella ei ollut selvää korrelaatiota öljyabsorption kanssa. Kuitenkin hydrofobisilla substituenteilla öljyabsorption hidastuminen oli sitä voimakkaampi, mitä hydrofobisempi substituentti oli. Hydrofobisten substituenttien öljyabsorptiota hidastavat vaikutukset olivat voimakkaammat tiiviimmällä LWC-paperilla kuin huokoisella hienopaperilla. Ilmanläpäisevyydessä vaikutukset olivat samansuuntaiset, mutta eivät yhtä voimakkaat kuin öljyabsorptiossa. Myös molekyylipainolla oli selvä yhteys öljyabsorptioon: mitä suurempi molekyylipaino sitä enemmän se hidasti öljyn absorboitumista.

Tärkkelysmodifikaattien vaikutukset vesiabsorptioon olivat vähäiset, sillä pohjapaperit olivat lähtöjään hyvin hydrofiilisiä ja suurin osa tärkkelysmodifikaateista oli natiivitärkkelystä hydrofiilisempiä. Vain anionisella OSA tärkkelyksellä oli pohjapapereita merkittävästi hydrofoboiva vaikutus ja myös eniten vesiabsorptiota hidastava vaikutus.

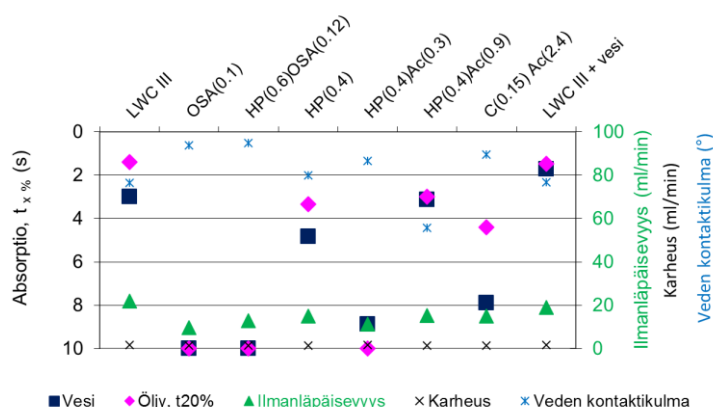
7.7 Tärkkelysominaisuuksien vaikutus Novel LWC paperin ominaisuuksiin

Aikaisempia pohjapapereita vähemmän hydrofiiliselle Novel LWC III paperille applikoitiin viisi modifioitua tärkkelystä (taulukko 16). Kaikkien applikoitujen tärkkelysten lopullinen määrä papereissa oli 0,5 g/m².

Taulukko 16. Novel LWC paperin pintaan applikoitujen tärkkelysten HP-aste (MS), OSA- tai Ac-aste (DS) sekä applikoitujen tärkkelysliuosten KAP ja viskositeetti.

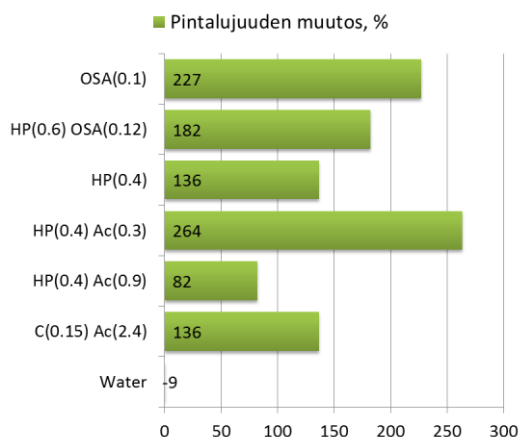
Näyte	MS	DS	KAP %	Viskositeetti cP
OSA(0.1)	0	0,1	2,1	268
HP(0.6) OSA(0.12)	0,6	0,12	1,0	330
HP(0.4)	0,4	0	2,4	122
HP(0.4) Ac(0.9)	0,4	0,9	2,1	8,2
C(0.15) Ac(2,4)	Kat.aste: 0,15	2,4	1,6	10,7

Kuvassa 69 on esitetty tärkkelysmodifikaattien vaikutus Novel LWC näytteiden absorptio-ominaisuuksiin, ilmanläpäisevyyksiin, karheuksiin ja veden kontaktikulmiin. Kaikki tärkkelysmodifikaatit hidastivat veden absorboitumista. Myös natiivitärkkelystä hydrofiilisemmällä HP tärkkelyksellä oli vesiabsorptiota hidastava vaikutus. Sama ilmiö havaittiin myös aikaisemmin, kun käytettiin kaupallisista pohjapapereista vähemmän hydrofiilistä LWC I pohjaa. Natiivitärkkelystä hydrofobisemmilla OSA ja HP_OSA tärkkelyksillä oli hydrofoboiva vaikutus: veden kontaktikulma oli 94–95° ja veden absorboituminen kesti yli 10 s. Myös natiivitärkkelystä hydrofobisemmalla C_Ac tärkkelyksellä oli pintaa hydrofoboiva vaikutus. Jälleen pienempi asetylointi hidasti veden absorptiota korkeaa asetylointia enemmän kuten aikaisemissa kaupalliselle LWC-paperille tehdyissä kokeissa ilmeni.



Kuva 69. Tärkkelysmodifikaattien vaikutukset Novel LWC näytteiden absorptio-ominaisuuksiin, ilmanläpäisevyyksiin, karheuksiin ja veden kontaktikulmiin. Kaikki näytteet esitivät öljyn absorboitumista yli mittausajan (10 s), joten tuloksissa on esitetty t_{20%} eli se aika sekunteina, jolloin 20 % näytteen pinnasta on kastunut.

Asetylointiasteen vaikutus pintalujuuteen oli myös aikaisempien tulosten kaltainen: pienempi asetylointiaste oli pintalujuuden kannalta parempi kuin korkeampi asetylointiaste (kuva 70). Myös OSA tärkkelyksellä pienempi substituutioaste oli pintalujuuden kannalta edullisempi. Tosin korkeammalla OSA-asteella tärkkelykseen oli lisätty myös hydrofiilisiä HP ryhmiä.



Kuva 70. Tärkkelysmodifikaattien vaikutukset Novel LWC paperien pintalujuuksiin. Mitauksissa käytettiin normaaliviskoottista öljyä.

Kuivapintalujuuden lisäksi näytteistä mitattiin värinsiirto, märkäpintalujuus ja painoväriin hylkiminen (taulukko 17). Novel LWC III pohjalla oli havaittavissa painoväriin hylkimistä, mikä aiheuttaa mm. laikullisuutta keskiväreissä ja epätasaisia reunoja sekä kontaktipinnoilla että yksittäisissä pisteissä. Kaikkien modifioitujen tärkkelysten ansiosta Novel LWC III näytteiden värinsiirrot (Z_P yli 80 %) paranivat niin paljon, ettei kostutusvesi aiheuttanut niillä painoväriin hylkimistä (Y_P alle 20 %) tai ongelmia märkälujuudessa (Z_P negatiivinen). Vesikäsitteily ilman tärkkelyspolymeerejä huononsi LWC III pohjaa lisää. Lähinnä vesikäsitteilyn vaikutuksesta näytteen märkäpintalujuus huononi niin paljon, että moniväripainatuksessa syntyisi takaisinsiirtymää.

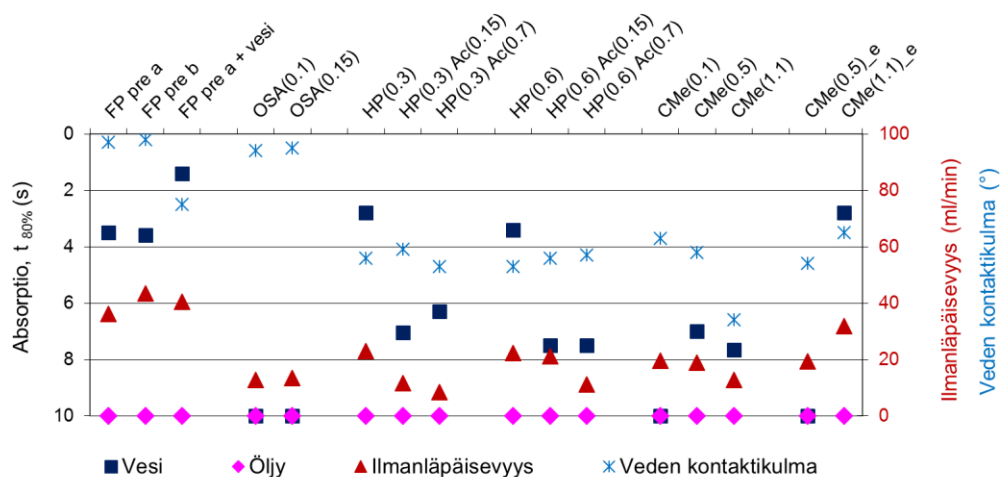
Taulukko 17. Novel LWC näytteiden värinsiirto (Z_P), painoväriin hylkiminen (Y_P) ja märkäpintalujuus (Z_P).

Näyte	Z_P , % Värinsiirto	Y_P , % Painoväriin hylkiminen	Z_P , % Märkäpintalujuus
LWC III	81,5	16,7	1,8
OSA(0.1)	101	-0,1	-1,0
HP(0.6) OSA(0.12)	101	0,1	-1,6
HP(0.4)	97,9	2,8	-0,7
HP(0.4) Ac(0.3)	97,8	4,2	-2,0
HP(0.4) Ac(0.9)	95,2	3,7	1,1
C(0.15) Ac(2.4)	94,0	9,1	-3,1
LWC III + vesi	75,2	14,8	9,9

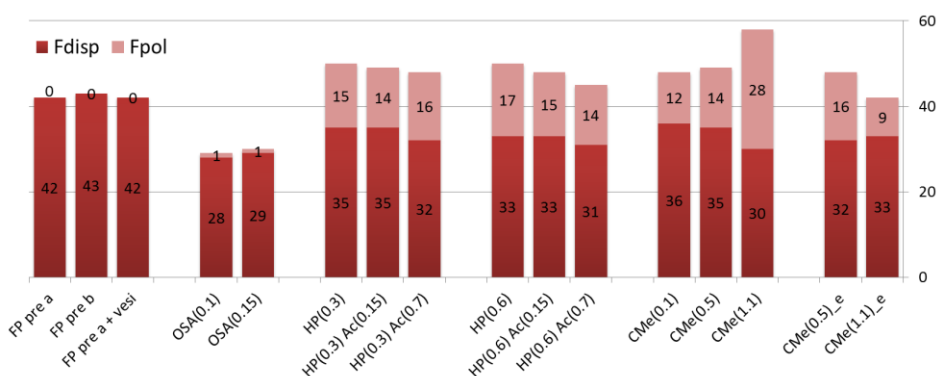
7.8 Tärkkelysominaisuuksien vaikutus esipäällystetyn paperin ominaisuuksiin

Esipäällystetylle hienopaperille (FP pre) testattiin samoja tärkkelysmodifikaatteja kuin LWC- ja hienopaperipohjille. Näiden applikoitujen tärkkelysmodifikaattien applikoit ominaisuudet on esitetty liitteessä 5.

Esipäällystetty hienopaperi oli hyvin tiivistä. Öljyn absorboituminen oli niin hidasta ($T_{80\%}$ yli 10 s), ettei tärkkelyspolymeerien vaikutusta öljyabsorptioon voitu arvioida (kuva 71). Kalanteroinnin jälkeen Bendtsen-ilmanläpäisevyys oli noin 40 ml/min. Tärkkelyskäsittelyjen vaikutuksesta paperin huokokset tukkeutuivat lisää ja ilmanläpäisevyys pieneni tasolle 20 ml/min tai sen alle (kuva 71). Esipäällystetyn paperin pinta oli myös hydrofobinen: veden kontaktikulma oli 97–98 °C (kuva 71), kokonaispintaenergia oli 42–43 mN/m ja sen polaarinen komponentti oli 0 mN/m (kuva 72). Hydrofobinen ja tiivis pinta estivät veden absorboitumista kohtalaisesti ($T_{80\%} = 3,5$ s).



Kuva 71. Tärkkelysmodifikaattien vaikutukset esipäällystetyn hienopaperin (FP pre) ominaisuuksiin: vesi- ja öljyabsorptiot, ilmanläpäisevyys ja veden kontaktikulmat.



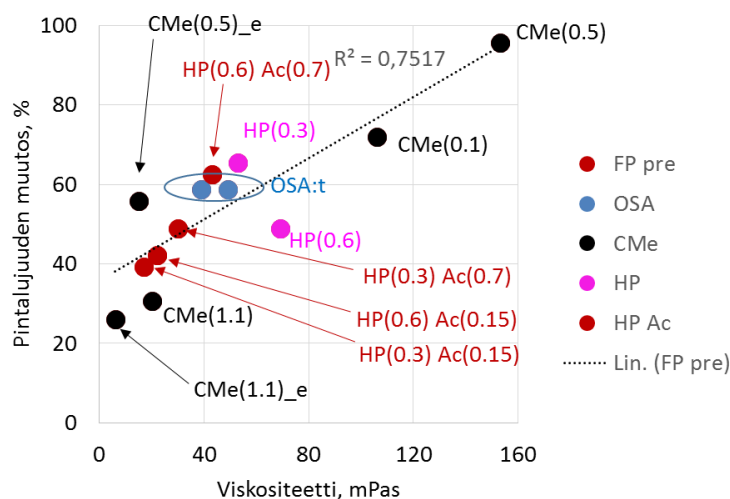
Kuva 72. Tärkkelysmodifikaattien vaikutukset esipäällystetyn hienopaperin (FP pre) pintaenergiaan sekä sen polaariseen ja dispersiiviseen komponenttiin.

Esipäällystetyn paperin käsittelyt hydrofobisilla OSA tärkkelyksillä pienensivät kokonaispintaenergiaa entisestään (43:sta 30:een mN/m) ja hidastivat veden absorboitumista merkittävästi ($T_{80\%}$ 3,5 sekunnista yli 10 sekuntiin), vaikka veden kontaktikulmat laskivat vähän ja polaariset komponentit kasvoivat.

Natiivitärkkelystä hydrofiilisempien tärkkelyspolymeerien (CMe, HP ja HP_Ac) vaikutuksesta esipäällystetyn hienopaperin pinta muuttui hydrofiiliseksi. Veden kontaktikulma laski noin 40–60 °:seen ja pinnan kokonaispintaenergia nousi, etenkin sen polaarinen komponentti (0:sta jopa 28:aan mN/m). CMe tärkkelyksen vaikutuksesta veden absorptio kuitenkin hidastui, sillä suurimolekyyliset tärkkelykset (M_w 2 000 000) tukkivat pinnan huokosia. Tällöin kapillaari-imu oli heikkoa, eikä vesi päässyt penetroitumaan rakenteeseen, vaikka vesi olikin levittynyt nopeammin hydrofiilisen paperin pintaan.

Molekyylikooltaan karboksimeyloituja tärkkelyksiä vähän pienemmät hydroksiopropyylitärkkelykset (1 700 000–1 800 000) eivät hidastaneet veden absorptiota, mutta niiden asetaatit hidastivat. Asetyloinnin vaikutuksesta HP tärkkelyksen hydrofiilisyyden väheni, mikä näkyi vesiabsorption hidastumisena ja kokonaispintaenergian pienemisenä.

Kaikki modifioidut tärkkelyspolymeerit paransivat esipäällystetyn paperin pintalujuutta. Pintalujuuden paranemiset olivat kuitenkin pienempiä kuin pohjapapereilla, sillä esipäällystetyn paperin pintalujuus oli itsessään jo hyvä. Eniten pintalujuutta paransi anioninen karboksimeyloitu tärkkelys substituutioasteella 0,5 (kuva 73). Tällä tärkkelyksellä pintalujuuden paraneminen oli liki 100 %. Applikoidun tärkkelyksen viskositeetillä oli selvä yhteys pintalujuuteen tiiviillä esipäällystetyllä hienopaperilla. Mitä viskoottisempaa tärkkelysliuos applikoitiin paperin pintaan, sitä enemmän se paransi pintalujuutta.



Kuva 73. Applikoidun tärkkelysliuoksen viskositeetin vaikutus esipäällystetyn hienopaperin pintalujuuteen. Pintalujuudet mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä.

7.9 Pilot tulokset

7.9.1 Sheet-fed offset (SFO)

Välittömästi SFO-painatuksen jälkeen oli silmin nähtävissä flexopäällystettyjen hienopaperinäytteiden välillä eroja densiteetissä, läpipainatuksessa ja kiillossa. Muutaman päivän päästä painoväriin asettumisen ja kuivumisen jälkeen näitä eroja ei ollut enää yhtä selvästi nähtävissä.

Tuloksista (taulukko 18) on kuitenkin nähtävissä kiillon paraneminen sekä PVA:lla että hydroksipropyloidulla tärkkelysasetaatilla HP(0.5)Ac(0.4). Kiillon paraneminen oli samaa tasoa, vaikka modifioidun tärkkelyksen määrä oli huomattavasti pienempi kuin kaupallisen PVA:n määrä. Näytteiden kiillot ja densiteetit olivat kuitenkin selkeästi eri tasolla kuin korkeasti päällystetyllä lopputuotteella. Mahdollisesti pohja oli liian avointa (ilmanläpäisevyys 350 ml/min) arkkioffset-painatukseen.

Taulukko 18. SFO-painettujen näytteiden tulokset.

Näyte	KAP %	Polymeerin määrä g/m ²	Densiteetti		Läpipainatus		Kiilto		
			x ^{a)}	x ^{b)}	x ^{a)}	x ^{b)}	x ^{a)}	x ^{b)}	
FP I R			1,24		0,11		22,2		
PVA	4	0,7	0,9	1,28	1,29	0,13	0,14	22,2	29,2
PVA	6	0,9	1,1	1,26	1,27	0,11	0,12	23,0	27,3
HP(0.5)Ac(0.4)	2	< 0,2	~ 0,2	1,26	1,27	0,11	0,13	26,1	27,1
HP(0.5)Ac(0.4)	5	0,45	0,55	1,24	1,28	0,11	0,13	23,5	27,1
FP I R + Vesi				1,27	1,30	0,12	0,13	19,4	22,9
Lopputuote				1,84		0,06		91,0	

x^{a)} Polymeeri applikoitu anilox-telalla, jossa pienempi rasterikuppi (10 ml/m²)

x^{b)} Polymeeri applikoitu anilox-telalla, jossa suurempi rasterikuppi (13 ml/m²)

SFO-painatuksia ei voitu tehdä LWC näytteille, sillä syväpainoon tarkoitettun LWC-paperin pintalujuus ei kestänyt tahmeita SFO-painovärejä.

7.9.2 Coldset web offset (CSWO)

Toiset pilot-näytteet painettiin spraypäällystetyille näytteille sanomalehdille tyypillisellä CSWO-painatuksena, sillä pohjan todettiin olevan liian avoin SFO-painatukseen. Modifioitujen tärkkelysten ja kaupallisen referenssin (PVA) määrä paperissa oli noin 0,5 g/m². Pohjapaperi kalanterointiin samaan ilmanläpäisevyytasoon (350 ml/min), mutta nyt pohja oli neliömassaltaan 20 g/m² painavampaa. Paperi osoittautui liian tiiviiksi CSWO-painatukseen, sillä käsittelemättömän hienopaperin painojäljen laatu oli jo itsessään niin hyvä, ettei tärkkelyspolymeereillä käsitellyillä näytteillä saatu laadun parannusta. Ainoastaan enemmän hydroksipropyloitu, mutta vähemmän asetyloitu tärkkelysmodifikaatti, HP(0.6)Ac(0.15), paransi kiiltoa etenkin painamattomalla alueella (taulukko 19).

Taulukko 19. CSWO:lla painettujen näytteiden tulokset.

Näyte	Kiilto Painamaton	Kiilto 280%	Läpipainatus 280%	Densiteetti K100%	Densiteetti C100%	Densiteetti 100%
FP II Ra	14,1	10,3	0,06	0,86	0,64	0,95
PVA	16,9	11,7	0,06	0,85	0,71	0,96
HP(0.3)Ac(0.7)	13,4	12,2	0,06	0,83	0,65	0,94
HP(0.6)Ac(0.15)	17,3	12,8	0,07	0,83	0,66	0,96
Water	13,7	12,2	0,07	0,81	0,63	0,96

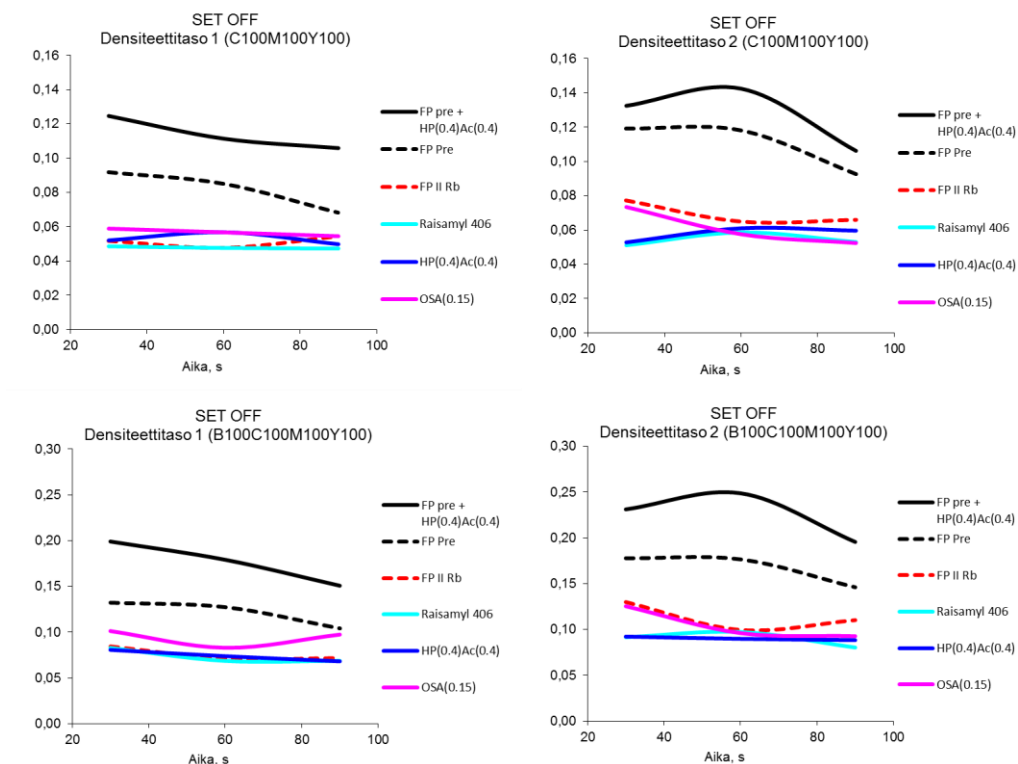
7.9.3 Sheet fed offset (SFO)

Kolmannet offset-painatukset tehtiin korkeamman neliömassan hienopaperille sekä esipäällystetyille hienopaperille SFO-painatuksena. Modifioidut tärkkelykset ja kaupallinen referenssi (PVA) oli applikoitu näytteiden pintaan flexotekniikalla. Niiden saannot on esitetty taulukossa 20. Hienopaperipohjan kalanterointi oli kevyempi kuin aiemmin, jolloin hienopaperinäytteiden huokoisuus jäi aikaisempaa korkeammaksi (ilmanläpäisevyys 440 ml/min) ja liian avoimeksi SFO-painatukseen. Tärkkelyspolymeerikäsittelyillä ei ollut vaikutusta painoväriin densiteettiin tai läpipainatukseen kummallakaan paperilla (taulukko 20). Kuitenkin anioninen ja hydrofobinen OSA(0.15) tärkkelys paransi pohjapaperin pinnan kiiltoa jopa enemmän kuin hienopaperin esipäällystys (FP pre).

Taulukko 20. SFO-painettujen näytteiden tulokset.

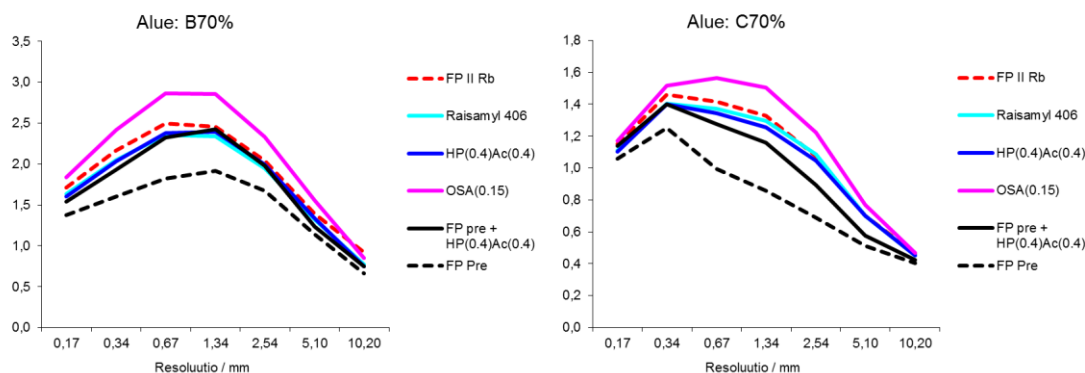
	KAP %	Polymeerin määrä g/m ²	Densiteetti B	Densiteetti C	Läpi- painatus B	Kiilto B	Kiilto C
FP II Rb			0,93	0,90	0,05	15,4	13,1
Raisamyl 406	10,3	0,3	0,90	0,88	0,06	15,1	13,1
HP(0.4)Ac(0.4)	9,5	0,4	0,89	0,88	0,05	14,0	13,9
OSA(0.15)	2,0	0,4	0,86	0,88	0,05	16,5	16,4
FP pre			1,06	1,06	0,09	14,2	15,3
HP(0.4)Ac(0.4)	10,4	0,5	1,07	1,03	0,09	15,6	15,8

Painovärin asettumisessa eli set off -mittauksissa näkyi hienopaperipohjan korkea huokoisuus tärkkelyspolymeerillä käsittelyistä huolimatta (kuva 74). Pohjapapereilla densiteettitaso oli matala ja värin asettuminen oli nopeaa, koska set-off arvo oli vakio lähes 90 s ajan. Esipäällystetyn paperin tiivis pinta näkyi painovärin hitaampana asettumisena, sillä set off -densiteetti oli korkeampi ja se laski ajan funktiona. HP(0.4)Ac(0.4) tärkkelys lisäsi selvästi esipäällystetyn paperin set off densiteettiä.



Kuva 74. SFO-painettujen näytteiden set off tulokset alueilta C100M100Y100 ja B100C100M100Y100 densiteettitasoilla 1 ja 2.

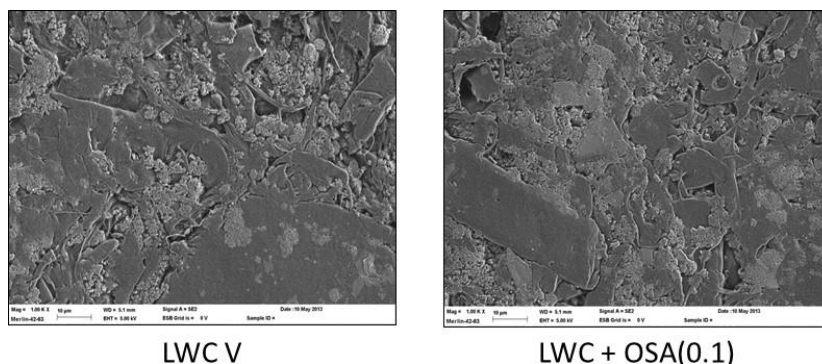
Kiiltoa eniten parantanut OSA tärkkelys huononsi mottlingia etenkin mustan painovärin alueella (kuva 75). Huonompi mottling johtui mahdollisesti OSA tärkkelyksen epätasaisesta siirtymisestä flexopäällystyksessä.



Kuva 75. SFO-painettujen näytteiden mottling tulokset alueilta B70 ja C70.

7.9.4 Heatset web offset (HSWO)

Viimeiset offset-koepainatukset tehtiin Novel LWC V näytteille HSWO-painatuksena. Näissä OSA(0.1) tärkkelys applikoitiin flexotekniikalla ja pinnoitteen määrä oli vain 0,2 g/m². Näytteistä otettujen SEM-kuvien perusteella OSA tärkkelys (0,2 g/m²) tasoitti LWC V pohjan kuitujen ja päällysteen (7 g/m²) välisiä aukkoja (kuva 76). OSA tärkkelys asettui applikoitaessa joko näihin aukkoihin tai todennäköisemmin se siirtyi sinne kalanteroinnin vaikutuksesta, sillä kuitujen pinnalla tärkkelystä ei ole havaittavissa.



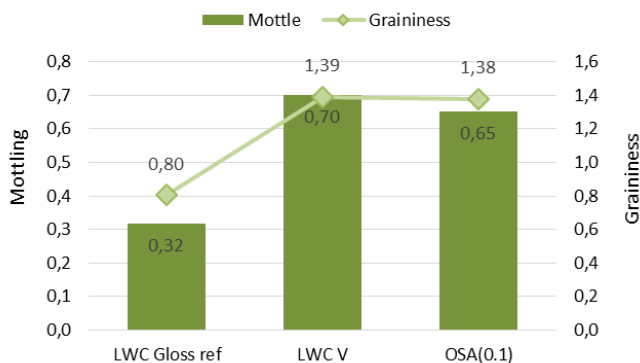
Kuva 76. SEM-kuvat LWC V pohjasta ja OSA tärkkelyksellä applikoidusta näytteestä. Vasemman puoleisessa kuvassa LWC V pohjassa oli pieni päällystekerros (7 g/m²) ja oikean puoleisessa kuvassa siihen oli lisätty OSA tärkkelystä flexopäällystyksellä 0,2 g/m².

Paperiteknisiltä ominaisuuksiltaan OSA tärkkelyksellä applikoitu paperi oli liian kuivaa flexopäällystyksen jäljiltä (kosteus 6,3 %) ja kuivui kalanteroinnissa vielä lisää. Loppukosteus kalanteroinnin jälkeen olikin vain 3,9 %, mikä karhensi näytettä (liite 6). OSA tärkkelys paransi LWC V paperin IGT-pintalujuutta 42 % sekä Scott bondia konesuuntaan 18 % ja poikkisuuntaan 7 % (taulukko 21). Myös konesuuntainen taivutusjäykkyys parani OSA tärkkelyksellä 20 %, mutta poikkisuuntaisessa taivutusjäykkyydessä ei ollut eroa.

Taulukko 21. Flexopäällystettyjen näytteiden lujuustulokset.

	LWC V	OSA(0.1)	Muutos, %
IGT pintalujuus, m/s	0,7	1,0	+42 %
Scott Bond, J/m²			
MD	410	471	+18 %
CD	400	438	+ 7 %
Z-suuntainen vetolujuus, kPa	407	424	+4 %
Indeksoitu vetolujuus, Nm/g			
MD	53,0	53,1	±0 %
CD	25,6	27,0	+5 %
Taivutusjäykkyys, mN			
MD	13,1	15,8	+20 %
CD	7,3	7,3	±0 %

OSA tärkkelys paransi myös painojäljen tasaisuutta pienentämällä pohjapaperin painojäljen mottlingia ja rakeisuutta (kuva 77). Erittäin pienellä määrällä ($0,2 \text{ g/m}^2$) modifioitua OSA tärkkelystä ei kuitenkaan päästy päällystetyn referenssin tasolle. Applikoidun tärkkelyksen määrä paperissa oli niin pieni, että ei olisi relevanttia verrata niitä keskenään.



Kuva 77. Täyspeittävän pinnan (B 100 %) painojäljen tasaisuus ja rakeisuus.

Varsinaisissa painatustuloksissa OSA tärkkelyksen vaikutukset olivat pienet. Vaikka OSA tärkkelyksellä käsitellyn näytteen pinta oli lähinnä kuivatusteknisistä syistä hiukan karheampi (LWC V: $1,4 \mu\text{m}$ ja OSA: $1,8 \mu\text{m}$) ja kiillostaan huonompi (LWC V: 33 % ja OSA: 29 %), niin painatuksen jälkeen OSA tärkkelyksellä käsitellyn painopinnan kiilto oli hivenen parempi (OSA: 32 %) kuin painetun LWC-pohjan kiilto (LWC V: 31 %). Kiillossa jäätii kuitenkin kauas kaupallisen päällystetyn tuotteen (LWC gloss) kiillosta (72 %). Painojäljen densiteetissä ei myöskään päästy kaupallisen tuotteen tasolle tummissa ja keskivaaleissa sävyissä, mutta matalissa sävyissä (10–30 %) densiteetit olivat jo samalla tasolla kaupallisen tuotteen kanssa (liite 8). Pisteiden kasvussa erot koepisteiden ja kaupallisen referenssin välillä olivat pienet (liite 9).

7.10 Tärkkelyksien järjestäytyminen

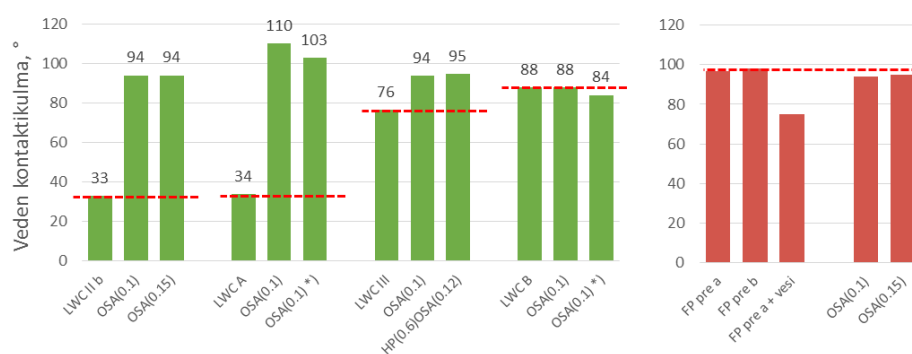
Aikaisemmin todettiin, että spraytekniikalla applikoidun tärkkelysmodifikaatin vaikutus paperin ominaisuuksiin oli erilainen paperilajista riippuen. Tärkkelysliuoksen fysikaaliset ominaisuudet (KAP ja viskositeetti) olivat dominoivia tekijöitä huokoisella hienopaperilla, mutta tiiviimmällä LWC-paperilla tärkkelyspolymeerin kemialla oli enemmän merkitystä paperin absorptio-ominaisuuksiin ja pintalujuuteen. Esipäällystetyllä hienopaperilla liuoksen viskositeetilla oli merkittävä vaikutus pintalujuuteen.

Tässä kappaleessa on pohdittu tärkkelysmodifikaattien järjestäytymistä LWC-paperin ja esipäällystetyn hienopaperin (FP pre) pintaan kontaktikulma- ja pintaenergiamittausten pohjalta. Hienopaperipohja (FP) on jätetty pois, sillä sen huokoisuudesta johtuen tärkkelysliuokset tunkeutuivat syvemmälle paperin rakenteeseen. Kallion [32] mukaan ohuilla (monomolekulaarinen) pinnoitteilla van der Waals vuorovaikutuksiin vaikuttavat sekä pohjan että pinnoitteen ominaisuudet, mutta pohjan ominaisuudet eivät enää vaikuta pin-

noitekerroksen kasvaessa noin 100 nm paksuiseksi. Voidaan siis ajatella, että pohjapaperin ominaisuudet alkavat uudelleen dominoida, jos tärkkelyspolymeerin määrä on hyvin pieni ja se penetroituu syvemmälle paperin rakenteeseen.

7.10.1 Anioniset tärkkelysmodifikaatit

Kuvassa 78 on esitetty anionisten OSA tärkkelyksien vaikutukset veden kontaktikulmiin. LWC-paperit on esitetty vihreällä ja esipäällystetyt hienopaperit punaisella. Anioniset OSA tärkkelykset hydrofoboivat voimakkaasti hydrofiiliset pinnat, sillä OSA käsittelyn vaikutuksesta hydrofiilisten pintojen kontaktikulmat vedellä nousivat yli 90°:seen (LWC II b, LWC A ja LWC III). Hydrofiilisen paperin pinta on anioninen, jolloin pinnassa olevat negatiiviset varaukset (COO^-) vetivät todennäköisesti puoleensa tärkkelysosan positiivisia varauksia ja tärkkelysketjun anioniset OSA substituentit asettuivat paperista ulospäin muodostaen hydrofobisen paperin pinnan.



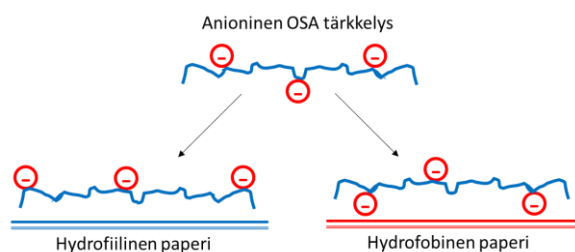
Kuva 78. Anionisten OSA tärkkelyksien vaikutukset veden kontaktikulmiin hydrofiilisyydeltään erilaisten LWC-paperien (vihr.) sekä esipäällystetyin hienopaperin (pun.) pintoihin. LWC A ja LWC B näytteiden tulokset on julkaistu aikaisemmin [2]. Tähdellä *) merkittyjen näytteiden tärkkelysannostus oli $0,8 \text{ g/m}^2$, muiden $0,4\text{--}0,5 \text{ g/m}^2$.

Anttila *et al.* [2] tutkimuksista selviää, että OSA tärkkelyksen paperin pintaa hydrofoboiva vaikutus vähenee applikoitaessa OSA tärkkelystä hydrofobisemmalle LWC-paperille tai nostamalla applikoidun OSA tärkkelyksen määrää (kuva 78). Hydrofobisemmalla LWC B paperilla veden kontaktikulma jää OSA tärkkelyksen annostelusta huolimatta alle 90°:seen. Paperin pinnan hydrofobisuuden kasvaessa lyhyen kantaman polaariset voimat vähenevät ja pitkän kantaman dispersiovoimat alkavat vaikuttaa. Tällöin oletettavasti ainakin osa tärkkelyksen hydrofobisista OSA substitueista järjestyi hydrofobista paperin pintaa kohti ja tärkkelyksen hydrofiiliset osat järjestäytyivät ulospäin.

Todennäköisesti OSA tärkkelys järjestäytyi samoin myös esipäällystetyllä hienopaperilla, jonka pinta oli päällystekerroksen johdosta hydrofobisin kaikista tutkituista paperilajeista (kuva 78, punaiset pylväät). Sen kokonaispintaenergia oli matala (42–44 mN/m), polaarinen komponentti pieni (0 mN/m) ja veden kontaktikulma korkea (97–98°). Hydrofobisen OSA tärkkelyksen vaikutuksesta FP pre näytteiden kokonaispintaenergia laski merkittävästi (30 mN/m tai alle), mutta polaarinen komponentti nousi hieman (1 mN/m).

Näytteiden kontaktikulma vedellä pieneni, tosin se oli edelleen yli 90° . Pelkän vesikäsitellyn esipäällystetyn paperin kontaktikulma vedellä pieneni merkittävästi (75°), mutta sillä ei ollut kuitenkaan muutoksia kokonaispintaenergiaan. Lisäksi OSA käsiteltyjen näytteiden pinnan karheudet kasvoivat vesikäsiteltyä enemmän. Oletettavasti hydrofobisella esipäällystetyllä paperilla ainakin osa OSA tärkkelyksen hydrofobisista substituen-teista asettui paperin pintaa kohti, jolloin tärkkelyksen runkoa jäi pinnasta ulospäin. Tä-män seurauksena veden kontaktikulma pieneni hieman. Silti OSA tärkkelyksellä käsitelty pinta esti voimakkaasti veden absorboitumisen näytteeseen, sillä kokonaispintaenergia oli matala ja veden kontaktikulma yli 90° .

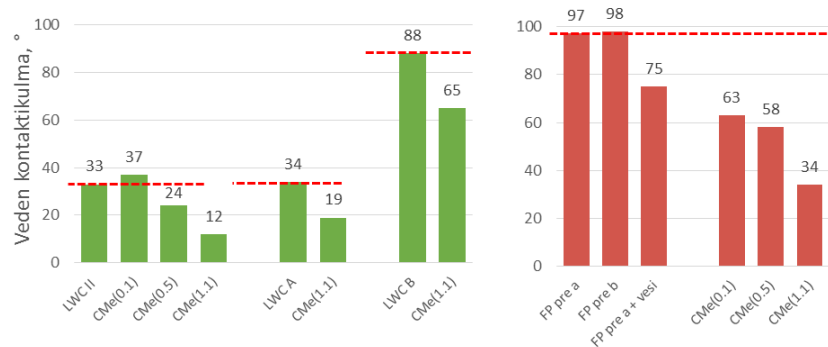
Kuvassa 79 on esitetty oletus siitä, miten anioninen ja hydrofobinen OSA tärkkelys jär-jestäytyi hydrofiilisellä ja hydrofobisella paperipinnalla. Sininen ketju kuvaa tärkkelyk-sen runkoa, jolla on todellisuudessa lievä fosfaattiryhmien aiheuttama anioninen varaus. Tärkkelyksen runko on hydrofiilinen lukuisten OH-ryhmien ansiosta. Tärkkelykseen lii-tetyt varaukselliset substituentit on merkitty punaisilla ympyröillä ja niiden sisälle OSA substituentin anioninen varaus (-). Hydrofiilisellä paperipinnalla polaaristen voimien vai-kutuksesta hydrofiilinen tärkkelyksen runko asettuu paperin pintaa vasten, jolloin anioni-set ja hydrofobiset OSA substituentit suuntautuvat pinnasta ulospäin hydrofoboiden voi-makkaasti paperin pinnan. Hydrofobisella pinnalla hallitsevat dispersiiviset voimat, jol-loin hydrofobisia OSA substituentteja hakeutuu paperin pintaa kohden. Tällöin tärkke-lyksen hydrofiilistä runkoa jää pinnasta ulospäin ja pinta muuttuu lähtötilannetta hydro-fiilisemmäksi.



Kuva 79. OSA tärkkelyksen järjestäytyminen hydrofiilisellä ja -fobisella paperipinnalla.

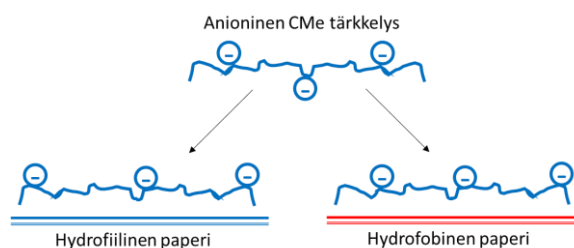
Anttila *et al.* [2] tutkimuksista havaitaan myös, että kaksinkertaistamalla applikoidun OSA tärkkelyksen määrä pieneni veden kontaktikulma molemmilla hydrofobisuustasoilla (kuva 78). Tällöin oli mahdollista, että tärkkelystä järjestäytyi pintaan useita kerroksia. Hydrofiilisen pinnan päälle järjestäytyi tärkkelyksen hydrofiilinen osa ja hydrofobinen osa jäi ulospäin. Tähän ulospäin jääneeseen hydrofobiseen osaan järjestäytyi seuraavaksi tärkkelyksen hydrofobinen osa, jolloin seuraavana pintaan jäi hydrofiilinen osa. Lopullinen pinnan varaus määräytyi kerrosten lukumäärästä. Veden kontaktikulman pienenemi-nen voi olla seurausta myös siitä, että suurempaa tärkkelysmäärää applikoitaessa myös applikoidun veden määrä kaksinkertaistui.

Kuvassa 80 on esitetty anionisen, mutta natiivitärkkelystä hydrofiilisemmän CMe tärkkelyksen vaikutukset veden kontaktikulmiin LWC-paperilla (vihreät pylväät) ja esipäällystetyllä hienopaperilla (punaiset pylväät). CMe tärkkelyksillä oli voimakas vaikutus muuttaa sekä hydrofiiliset että –fobiset pinnat hydrofiilisemmiksi ja sitä enemmän, mitä korkeampi CMe substituutioaste oli.



Kuva 80. CMe tärkkelyksien vaikutukset veden kontaktikulmiin hydrofiilisyydeltään erilaisten LWC-paperien (vihr.) ja esipäällystetyn hienopaperin (pun.) pintoihin. LWC A ja LWC B näytteiden tulokset on julkaistu aikaisemmin [2].

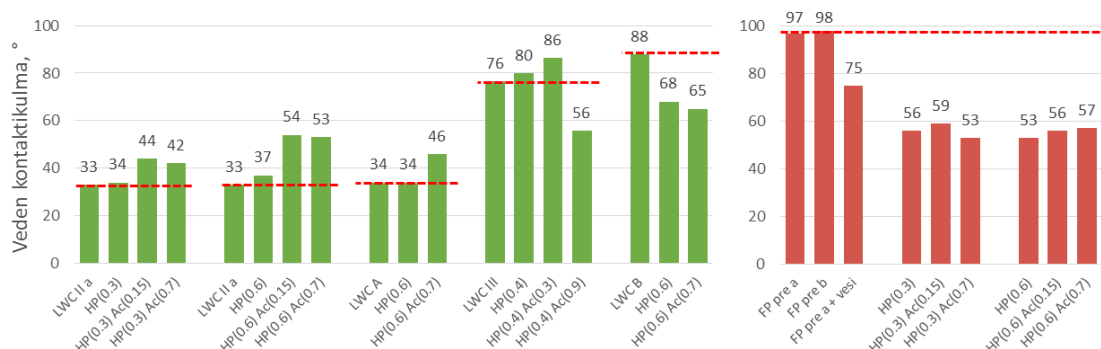
Kuvassa 81 on esitetty oletus siitä, miten anioninen mutta hydrofiilinen CMe tärkkelys järjestäytyi hydrofiilisen ja –fobisen paperin pinnalle. Hydrofiilisellä pinnalla hydrofiiliset, mutta negatiivisen varauksen omaavat CMe substituentit asettuvat paperista pois päin ja tärkkelyksen runko asettuu paperin pintaa kohden. Tällöin CMe substituenttien vaikutuksesta pinnasta tulee entistä hydrofiilisempi. Tilanne on samoin hydrofobisella pinnalla, sillä siinä vähemmän hydrofobinen runko asettuu paperiin päin ja hydrofiilinen substituentti jää ulospäin.



Kuva 81. CMe tärkkelyksen järjestäytyminen hydrofiilisellä ja hydrofobisella paperipinnalla. Lopullinen hydrofiilisyyden on riippuvainen CMe substituenttien määrästä. Mitä enemmän tärkkelyksessä on CMe substituentteja, sitä hydrofiilisempi näytteestä tuli.

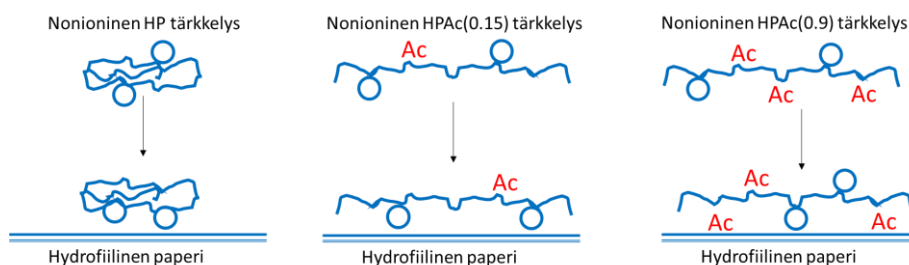
7.10.2 Nonioniset tärkkelysmodyfiikaatit

Kuvassa 82 on esitetty nonionisten HP ja HPAc tärkkelyskäsittelyjen vaikutukset veden kontaktikulmiin. LWC-paperit on esitetty vihreällä ja esipäällystetyt hienopaperit punaisella. HP tärkkelyksillä HP(0.3), HP(0.4) ja HP(0.6) oli pieni hydrofiilisiä pohjapapereita (LWC II a, LWC A ja LWC III) hydrofoboiva vaikutus, mutta hydrofobisimmalla pohjalla (LWC B) pinta muuttui hydrofiilisemmäksi. Lisäämällä nonioniseen tärkkelykseen muutamia hydrofobisempia asetyyliryhmiä (Ac:0.15 ja Ac:0.3) pinnat muuttuivat vähemmän hydrofiiliseksi. Kuitenkin lisäämällä asetyyliryhmiä lisää ja/tai applikoimalla ase taatti hydrofobisemmalle LWC-paperille, alkoivat pinnat muuttua takaisin hydrofiilise mmiksi. HP ja HPAc tärkkelyksillä oli sama vaikutus myös esipäällystetyllä paperilla ja pienemmällä HP-asteella.



Kuva 82. HP ja HPAc tärkkelyksien vaikutukset veden kontaktikulmiin hydrofiilisydel tään erilaisten LWC-paperien (vibr.) sekä esipäällystetyn hienopaperin (pun.) pintoihin. LWC A ja LWC B näytteiden tulokset on julkaistu aikaisemmin [2].

Kuvassa 83 on esitetty oletus siitä, miten nonioniset HP ja HPAc tärkkelykset asettuvat hydrofiilisen paperin pinnalle. Nonionisella HP tärkkelyksellä OH-ryhmät ovat tärkkelyksen omia OH-ryhmiä liikkuvampia, jolloin tärkkelys pääsee paremmin ”taipumaan” kuitujen väliin. Lisäksi nämä ovat tärkkelysrunkoa hydrofiilisempiä, joten ne asettuvat lähemmäksi hydrofiilisen paperin pintaa. Tärkkelyksen runko asettuu ulospäin, joten lo pullinen paperin pinta ei muutu hydrofiilisemmäksi.

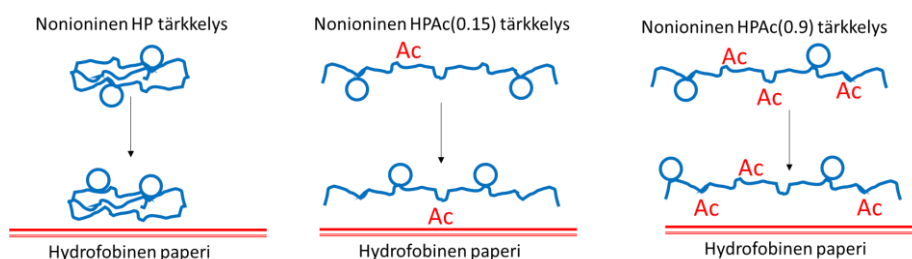


Kuva 83. HP ja HPAc tärkkelysten järjestäytyminen hydrofiilisen paperin pintaan.

Asetyloitu HPAc tärkkelys on myös nonioninen, mutta Ac substituentti on natiivitärkkelystä hydrofobisempi. Hydrofiilisellä pinnalla lievästi asetyloitujen (Ac0.15 ja Ac0.3)

tärkkelyksien hydrofiiliset tärkkelyksien rungot asettuvat hydrofiilistä paperia kohden polaaristen voimien vaikutuksesta (kuva 83). Tällöin hydrofobisemmat Ac substituentit jäävät pinnassa ulospäin hydrofoboiden paperin pintaa. Voimakkaammin asetyloiduilla (Ac0.7 ja Ac0.9) tärkkelyksillä hydrofobisten Ac ryhmien määrä on suurempi, jolloin myös Ac ryhmät pääsevät helpommin asettumaan hydrofiilisen paperin pintaa kohti. Toisin sanoen paperin pintaa kohti hakeutuu molempia sekä hydrofiilisiä HP ryhmiä että hydrofobisia Ac ryhmiä. Pinnasta ulospäin jää kuitenkin enemmän modifioidun tärkkelyksen hydrofiilisiä osia (tärkkelyksen runkoa ja siihen liitettjä hydrofiilisiä HP substituentteja), joten paperin pinta muuttuu hydrofiilisemmäksi. Lopullinen pinnan hydrofiilisyys/-fobisuus riippuu pohjapaperin ominaisuuksien lisäksi HP ja Ac ryhmien määrästä. Mallipintatutkimuksen mukaan 29 % Ac ryhmistä kääntyi paperin pintaa kohti ja 71 % jäi pinnasta ulospäin, kun hydroksipropyylitärkkelysasettiin HP-aste oli 0,4 ja Ac-aste oli 0,7 [2].

Kuvassa 84 on esitetty oletus siitä, miten nonioniset HP ja HPAC tärkkelykset järjestäytyvät hydrofobisella paperin pinnalla dispersiovoimien vaikutuksesta. Natiivitärkkelystä hydrofiilisemmällä HP tärkkelyksellä vähemmän hydrofiilinen runko asettuu lähemmäksi hydrofobista paperia, jolloin hydrofiiliset HP substituentit jäävät paperin pinnasta ulospäin muuttaen pinnan hydrofiiliseksi. HPAC tärkkelyksillä hydrofobisemmat Ac substituentit asettuvat paperin pintaan päin asetylointiasteesta riippumatta, jolloin hydrofiiliset substituentit asettuvat jälleen paperista poispäin. Lopullinen pinnan hydrofiilisyys määräytyy HP substituenttien määrän mukaan.

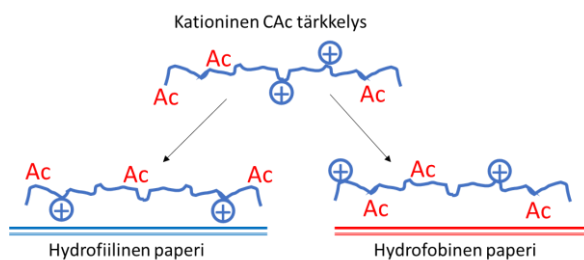


Kuva 84. HP ja HPAC tärkkelysten järjestäytyminen hydrofobisen paperin pintaan.

7.10.3 Kationiset tärkkelysmodifikaatit

Tässä työssä tutkittiin hyvin vähän kationisia tärkkelyksiä. Ainoa testattu kationinen tärkkelys oli C(0.15)Ac(2.4). Sillä oli Novel LWC III paperin pintaa hydrofoboiva vaikutus, sillä veden kontaktikulma nousi 76°:sta 89°:seen.

Oletettavasti positiivisesti varautuneet kationiset ryhmät sitoutuvat hydrofiilisen paperin COO^- ryhmiin ja hydrofobiset Ac ryhmät jäävät paperista ulospäin (kuva 85). Hydrofobisella paperilla on vähemmän COO^- ryhmiä, joihin polymeerin kationiset ryhmät voivat sitoutua. Lisäksi hydrofobinen paperin pinta vetää puoleensa hydrofobisia Ac ryhmiä, jolloin hydrofiiliset kationiset ryhmät jäävät pinnasta ulospäin. Mallipintatutkimuksen mukaan korkeasti substituoidun kationisen tärkkelysasetaatin C(0.2)Ac(2.9) Ac ryhmistä paperin pintaa kohden 13 % ja pinnasta ulospäin jäi 87 % [2].



Kuva 85. CAc tärkkelyksen järjestäytyminen hydrofiilisellä ja -fobisella paperipinnalla.

7.10.4 Yhteenveto järjestäytymisestä

Tärkkelyksen järjestäytyminen paperin pintaan määräytyy tärkkelyksen kemiallisista ominaisuuksista ja pinnoitettavan paperin hydrofiilisyydestä/-fobisuudesta. Hydrofiilillä paperin pinnoilla on negatiivisia varauksia (COO^-), jolloin lyhyen kantaman polaariset voimat ovat hallitsevia. Lähimmäksi hydrofiilisen paperin pintaa järjestäytyvät hydrofiilisimmät tärkkelyksen osat (substituentti tai tärkkelyksen runko) ja hydrofobisemmat osat jäävät pinnasta ulospäin. Kuitenkin voimakkaasti asetyloiduilla tärkkelyksillä alka- vat vaikuttaa myös lyhyen kantaman dispersiovoimat lukuisten asetyyliryhmien johdosta. Tällöin asetyyliryhmiä hakeutuu myös paperin pintaa päin, jolloin pinnasta tulee lähtö- lannetta hydrofiilisempi.

Hydrofobisilla paperin pinnoilla ei ole polaarisia voimia tai niitä on hyvin vähän, joten dispersiiviset voimat ovat hallitsevia. Hydrofobisilla pinnoilla tärkkelyksen hydrofobisin osa asettuu aina paperin pintaan päin ja vähiten hydrofobinen osa jää pinnasta ulospäin. Kuitenkin voimakkaasti hydrofobisilla substituenteilla modifioituilla tärkkelyksillä osa hydrofobisista osista jää myös paperin pinnasta ulospäin.

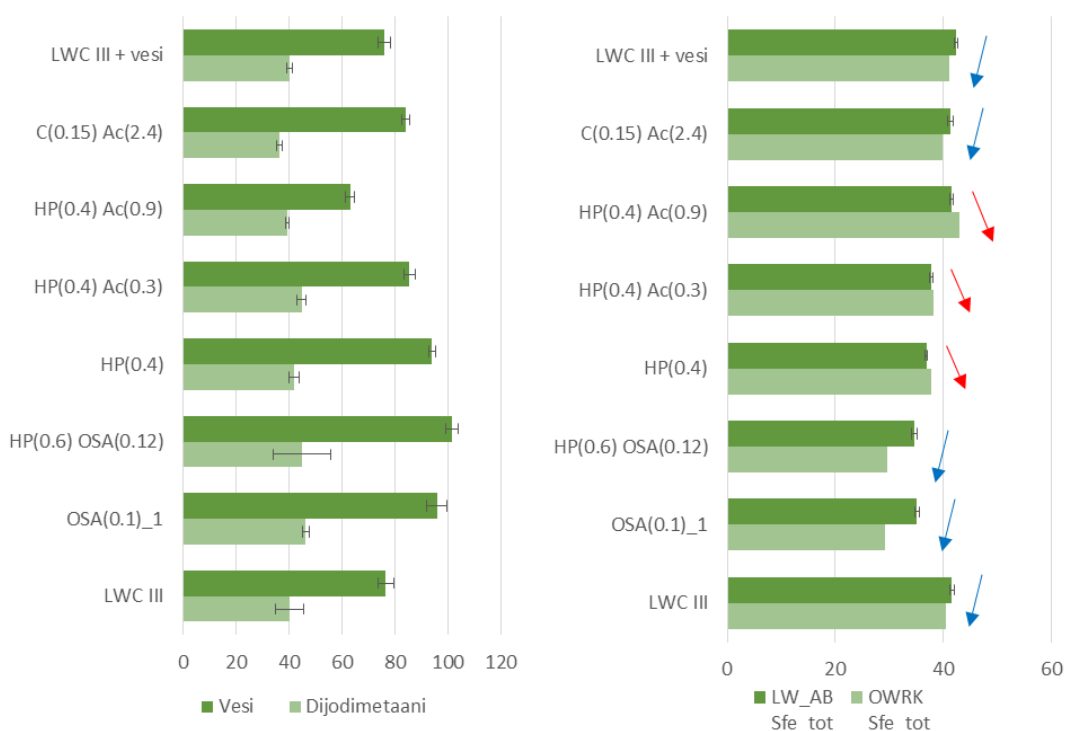
Paksummilla pinnoitekerroksilla on myös mahdollista, että tärkkelyspolymeerit muodostivat useampia kerroksia paperin pintaan. Sen seurauksena uusi tärkkelyskerros järjestäytyi aina edellisen tärkkelyskerroksen mukaan, jolloin pinnan lopullinen varaus riippuu tärkkelyspolymeerikerrosten määrästä.

Huomioitavaa on kuitenkin, että lopputuotteen absorptio-ominaisuuksiin ja painettavuuteen vaikuttavat pinnan adheesio-ominaisuuksien lisäksi myös muut paperitekniset ominaisuudet, kuten pinnan karheus ja huokoisuus. Nämä fysikaaliset ominaisuudet korostuvat painatuksissa, joissa käytetään suuria ulkoisia paineita.

7.11 Käytetyn mallin vaikutus laskettuun pintaenergiaan

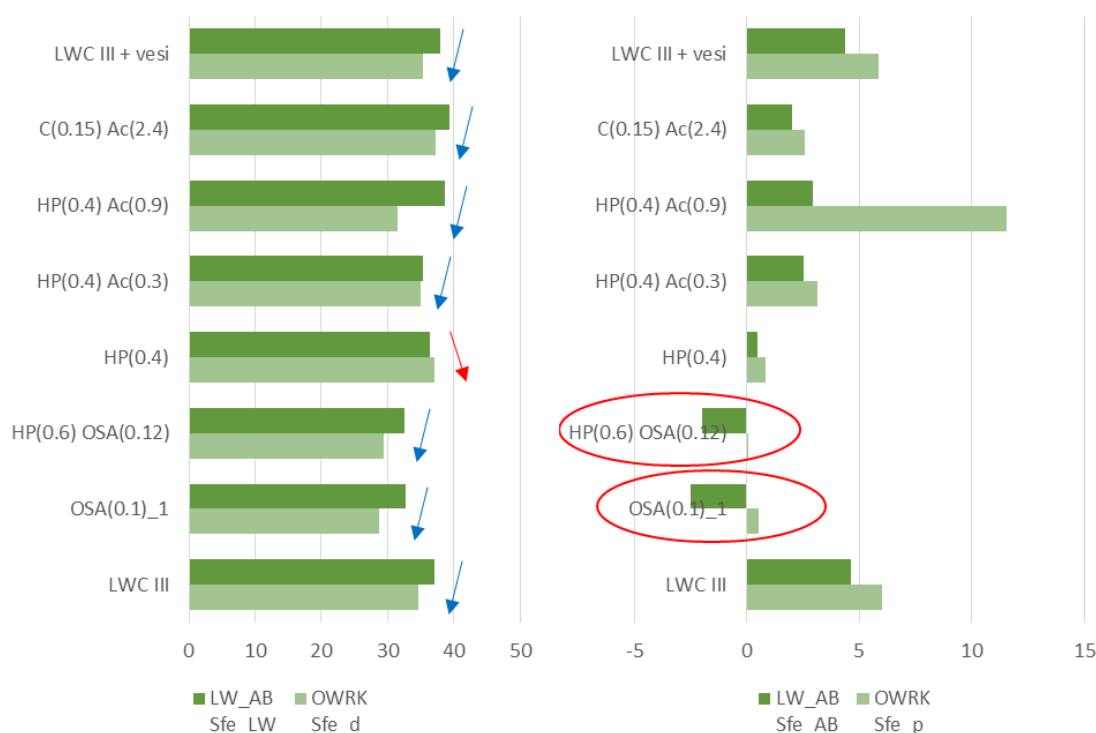
Kirjallisuudessa esitettiin erilaisia matemaattisia malleja vapaan pintaenergian (SFE) laskemiseksi. Tässä kappaleessa on vertailtu CAM 200 -mittalaitteen kahta laskentaohjelmaa: yleisimmin käytettyä OWRK (Owens-Wendt-Rabel&Kaeble) sekä vähemmän perustutkimuksessa käytettyä LW_AB (Litshitz-van der Waals acid-base) malleja.

Kuvassa 86 on esitetty vesi- ja diiodimetaanipisaroiden kontaktikulmat näytteiden pinnalla 2 s kuluttua pisaran ja näytteen kontaktista. Pohjapaperina oli puristinkuiva LWC III paperi ja applikoidun tärkkelyspolymeerin määrä oli $0,5 \text{ g/m}^2$. Ainoastaan OSA(0.1) tärkkelystä applikoitiin kaksinkertainen määrä ($1,0 \text{ g/m}^2$). Samassa kuvassa on esitetty myös molemmilla edellä mainituilla matemaattisilla malleilla lasketut SFE:t. Nonionisilla polymeereillä (HP, HPAC) käsitellyillä näytteillä kokonaispintaenergia oli pienempi happo-emäs mallia (LW_AB) käytettäessä kuin OWRK mallia käytettäessä. Varautuneilla polymeereillä käsitellyillä tai ilman tärkkelyskäsittelyä olevilla näytteillä happo-emäs malli (LW_AB) antoi suuremmat kokonaispintaenergiat kuin OWRK malli. Ilman tärkkelyskäsittelyä olevien näytteiden osalta tulokseen vaikuttivat LWC III pohjapaperin pinnoitteen epäorgaaniset aineet.



Kuva 86. Vasemman puoleisessa kuvassa on esitetty veden (polaarinen) ja diiodimetaanin (dispersiivinen) kontaktikulmat Novel LWC näytteillä 2 s kohdalla. Oikean puoleisessa kuvassa on esitetty kontaktikulmista lasketut SFE:t LW_AB ja OWRK malleilla laskettuna. Näyte "LWC III + vesi" oli pelkällä vedellä käsitelty LWC-paperi. Tulokset ovat neljän rinnakkaismittauksen keskiarvoja.

LW_AB mallin ei-polaarisen Sfe_LW-komponentin voidaan ajatella vastaavan OWRK-mallin dispersiivistä osaa (Sfe_d) ja LW_AB mallin polaarisen Sfe_AB komponentin vastaavan OWRK mallin polaarista osaa (Sfe_p) [80]. Kuvasta 87 havaitaan, että sarjan ainoalla natiivitärkkelystä hydrofiilisemmällä tärkkelyspolymeerillä (HP) käsitellyn näytteen LW_AB mallin ei-polaarinen (Sfe_LW) osa oli pienempi kuin OWRK mallin dispersiivinen osa (Sfe_d). Kaikilla muilla tärkkelyspolymeereillä käsitellyillä näytteillä, kuten myös vesikäsitellyllä ja pohjapaperilla, LW_AB mallin Sfe_LW oli suurempi kuin OWRK mallin Sfe_d. Jälleen ilman tärkkelyspolymeeriä olevilla näytteillä pinnan epäorganianinen aines näyttää vaikuttavan hydrofobisten tärkkelyspolymeerien tavoin. LW_AB mallin (Sfe_AB) mukaan polaarinen komponentti oli kaikilla näytteillä pienempi kuin perinteisen OWRK mallin (Sfe_p) mukaan. Lisäksi LW_AB mallin mukaan polaarinen komponentti oli negatiivinen anionisten tärkkelyspolymeerien (OSA tärkkelykset) osalta. Aikaisemmin todettiin, että korkeasti asetyloitu hydroksiopropyylitärkkelys HP(0.4)Ac(0.9) muutti paperin pinnan hydrofiilisemmäksi ja palautti veden absorptiopesuden pohjapaperin tasolle. Tämä näkyi OWRK mallilla korkeana polaarisuutena, mutta LW_AB mallilla Sfe_AB oli muiden, ei-anionisten näytteiden tasolla.

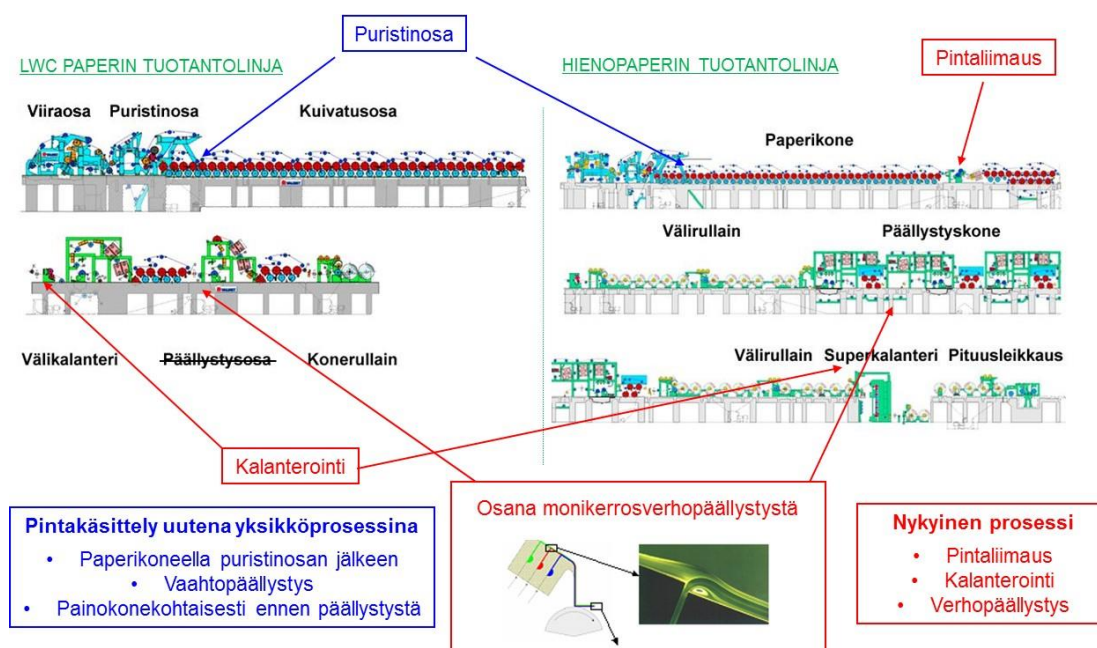


Kuva 87. Novel LWC III näytteiden LW_AB ja OWRK malleilla lasketut polaariset ja ei-polaariset komponentit.

Polaarisuudeltaan ja dispersiivisyydeltään erilaisilla liuksilla mitatut kontaktikulmat kertovat pinnan ominaisuuksista. Nämä kontaktikulmat voidaan yhdistää laskemalla niistä matemaattisten mallien avulla vapaa pintaenergia (SFE). Perinteisesti enemmän käytetty OWRK malli oli hyvä, mutta happo-emäs malli antoi tässä tutkimuksessa merkittävämpiä eroja tärkkelysmodifikaattien kemiallista ominaisuuksista riippuen.

7.12 Modifioidun tärkkelyksen applikointi prosessimittakaavassa

Modifioitu tärkkelyspolymeeri olisi mahdollista lisätä paperinvalmistusprosessiin joko osana nykyistä prosessia tai erillisellä applikointiyksiköllä (kuva 88). Osana nykyistä prosessia modifioitu tärkkelyspolymeeri olisi teoriassa mahdollista lisätä pintaliimauksessa, verhopäällystyksessä tai kalanteroinnin kostutusveden yhteydessä. Erillisellä pintakäsittely-yksiköllä modifioitu tärkkelyspolymeeri voitaisiin lisätä päällystämättömillä lajeilla puristinosan jälkeen ennen kuivatusta ja päällystetyillä lajeilla heti päällystyksen jälkeen tai vasta painokoneella. Myös vaahtopäällystys olisi mahdollinen applikointitapa.



Kuva 88. Havainnekuva modifioitujen tärkkelyspolymeerien mahdollisista applikointikohdista LWC- ja hienopaperin tuotantolinjoilla. Tuotantolinjojen kuvat otettu lähteestä [37] ja muokattu.

Pintaliimauksen yhteydessä modifioitu tärkkelyspolymeeri lisättäisiin seoksena tavallisen pintaliiman kanssa, jolloin osa tavallista pintaliimaa kalliimman modifioidun tärkkelyspolymeerin eduista voi hävitä. Tämä vaatisi lisätutkimusta pintaliiman ja modifioidun tärkkelyksen vuorovaikutuksista, vaikka edellä esitetyissä tuloksissa modifioitu tärkkelyspolymeeri toimikin seoksena kaupallisen PVA:n kanssa.

Modifioidun tärkkelyspolymeerin määrä voisi olla pintaliimauksen annostelua pienempi, jos se lisättäisiin monikerrosverhopäällystyksen päällimmäisenä kerroksena. Tämä vaatisi myös erillistä tutkimusta siitä, miten modifioitu tärkkelyspolymeeri toimisi verhopäällystyksen muiden kerrosten kanssa ja tulisiko modifioidun tärkkelyspolymeerin muodostaa kokonaan peittävä ohut kerros verhopäällystysprosessin toimivuuden kannalta. Tämä lisäisi taas kalliimman modifioidun tärkkelyspolymeerin kulutusta, joten löytämällä sopiva apuaine, voisi modifioitu tärkkelyspolymeeri olla tasaisesti jakautuneina

pieninä pisaroina tämän apuaineen pinnalla päällimmäisessä verhopäällysteen kerroksessa.

Modifioitu tärkkelys voitaisiin lisätä nykyiseen prosessiin ilman erillisiä applikointiyksikköä myös kalanteroinnissa kostutusveden mukana. Tällöin tärkkelysliuosten viskositeetin tulee olla riittävän matala. Tässä tutkimuksessa kaikki tärkkelysliuokset oli keitetty ennen applikointia, mutta tärkkelysliuos voitaisiin lisätä tässä tapauksessa viskositeetin alentamiseksi myös ilman keittämistä. Tällöin tärkkelyspolymeeri gelatinoituisi lämpötilan ja paineen vaikutuksesta kalanterinipissä kuten nykyisissä kartonkiprosesseissa.

Tällä hetkellä paljon tutkittu vaahtopäällystys voisi olla optimaalinen tekniikka pienten tärkkelysmäärien applikointiin paperin pintaan. Monet tutkituista modifioiduista tärkkelyksistä olivat jo itsessään helposti vaahtoavia, joten erillisiä lisäaineita vaahtonmuodotamiseen ei edes välttämättä tarvittaisi. Tämä oli jo projektin aikana suunnitelmissa, mutta silloin ei ollut sopivaa laitteistoa tutkimukseen käytettävissä, joten tämäkin menetelmä tarvitsisi tutkimusta ennen käyttöönottoa.

Lähimpänä tässä työssä käytettyä applikointitapaa olisi lisätä modifioitu tärkkelys erillisellä applikointiyksiköllä joko paperikoneella tai vasta painotalolla ennen painokonetta kullekin painomenetelmälle erikseen. Painokoneen yhteydessä modifioidun tärkkelyspolymeerin applikointi edellyttäisi erillisen päällystys- ja kuivatuslaitteiston rakentamista, mikä vaatisi painotaloille investointeja sekä lisätyötä painoprosessin yhteyteen. Paperikoneella modifioitu tärkkelyspolymeeri voitaisiin lisätä erillisellä spraytekniikkaan perustuvalla applikointiyksiköllä puristinosan jälkeen, jolloin ei tarvitsisi rakentaa erillistä kuivatusosaa. Kuivatusosan alussa olisi hyvä olla koskettamaton kuivatusyksikkö tarttumisen estämiseksi kuivatussylintereihin. Seuraavassa kappaleessa on vertailtu modifioitujen tärkkelyspolymeerien toimivuutta puristinkuivan ja kuivan paperin pintaan applikoitaessa.

On myös muistettava, että tärkkelykset ovat mikrobien ravintoa. On siis huolehdittava mikrobitoiminnan estämisestä joko biosidein tai säilyttämällä tärkkelysliuokset yli 60 °C:ssa keittämisen jälkeen.

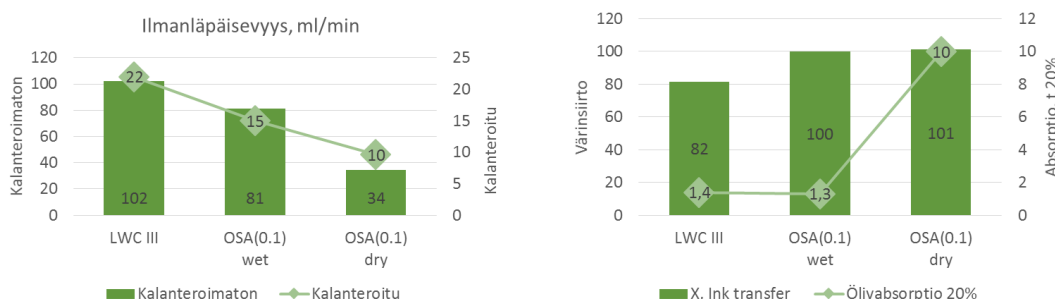
7.12.1 Spraypäällystys kuivan vs. puristinkuivan paperi pintaan

Kuusi modifioitua tärkkelyspolymeeriä applikoitiin sekä puristinkuivan että kuivan Novel LWC III paperin pintaan spraytekniikalla Combo-laitteistolla (taulukko 22). Molempien sarjojen referenssipohja LWC III kuivattiin vain Kodak-kuivaimella, eikä Combo-laitteistolla kuten tärkkelyspolymeerillä käsitellyt näytteet. Näytteet kalanteroitiin ja analysoitiin kahdessa erässä. Ainoastaan OSA tärkkelys pienemmällä tärkkelysmäärällä (0,5 g/m²) kalanteroitiin ja analysoitiin samanaikaisesti (erä 2).

Taulukko 22. Puristinkuivan (wet) ja kuivan (dry) LWC-paperin pintaan applikoidut tärkkelyspolymeerit ja niiden vesiliuosten KAP ja viskositeetti sekä valmistuserät.

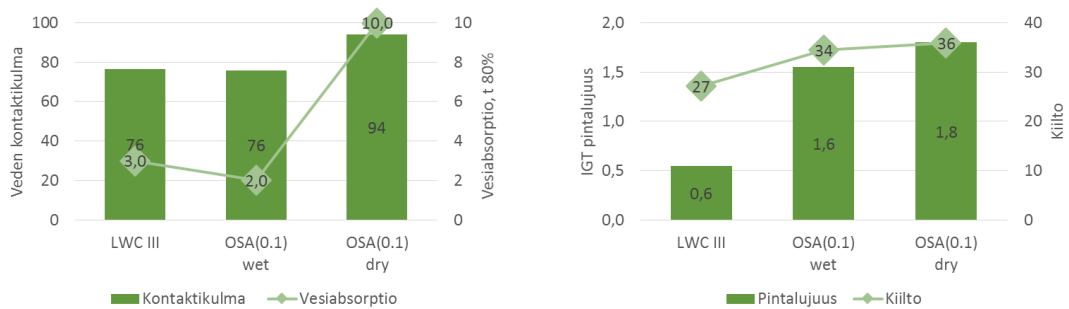
Näyte	KAP %	Viskositeetti cP	LWC g/m ²	Erä 1	Erä 2
OSA(0.1)	2,1	268	0,5 1,0	wet	wet, dry
HP(0.6)OSA(0.12)	1,0	330	0,5	wet	dry
HP(0.4)	2,1	26	0,5	wet	dry
HP(0.4) Ac(0.3)	2,4	122	0,5	wet	dry
HP(0.4) Ac(0.9)	2,1	8,2	0,5	wet	dry
C(0.15) Ac(2.4)	1,6	10,7	0,5	wet	dry
LWC III + vesi	-	-	-	wet	dry

Kuivan paperin pintaan applikoitu anioninen OSA tärkkelys pienensi enemmän sekä kalanteroimattoman että kalanteroidun paperin ilmanläpäisevyyttä kuin puristinkuivan paperin pintaan applikoitu OSA tärkkelys (kuva 89). Kuivan paperin pintaan applikoitaessa OSA tärkkelys myös blokkasi öljyn absorboitumisen toisin kuin puristinkuivan paperin pintaan applikoitaessa. Puristinkuivana OSA tärkkelyksellä käsitellyllä näytteellä öljyabsorptio oli nopeampaa kuin pelkällä LWC III pohjalla. On mahdollista, että näytteet pääsivät kutistumaan Kodak-kuivatuksen aikana. Molempien, sekä puristinkuivan että kuivan paperin pintaan applikoitaessa OSA tärkkelys paransi värinsiirtoa, tosin pelkän pohjan värinsiirto oli jo lähes riittävällä tasolla (yli 80 %).



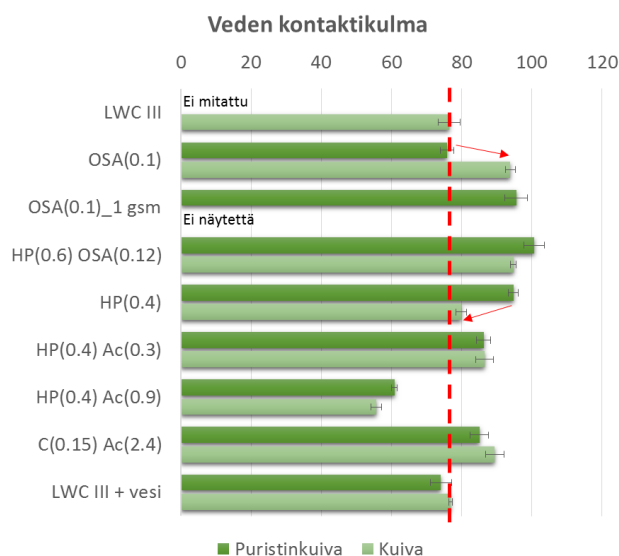
Kuva 89. Puristinkuivan (wet) ja kuivan (dry) LWC-paperin pintaan applikoidun OSA tärkkelyksen vaikutukset ilmanläpäisevyyteen, värinsiirtoon (ink transfer) ja öljyabsorptioon. Öljyabsorptiossa on ilmoitettu T_{20%} eli se aika sekunteina, jolloin 20 % näytteen pinnasta on kastunut.

Kuivan paperin pintaan applikoitaessa OSA tärkkelys hydrofoboi paperin pintaa ja esti veden absorboitumista (kuva 90). Puristinkuivan paperin pintaan applikoitaessa OSA tärkkelyksellä ei ollut vaikutusta veden kontaktikulmaan ja veden absorboituminen jopa nopeutui. Edelleen on mahdollista, että näytteet ovat kutistuneet Kodak-kuivatuksen aikana, toisin kuin puristinkuivana käsitellyt näytteet. Ei kuitenkaan ole todennäköistä, että OSA tärkkelys olisi tunkeutunut syvemmälle paperin rakenteeseen, koska applikoidun liuoksen viskositeetti oli korkea ja OSA tärkkelys paransi molempien paperien pintalujuutta ja kiiltoa. Kuitenkin kuivan paperin pintaan applikoitaessa vaikutus pintalujuuteen ja kiiltoon oli parempi.



Kuva 90. Puristinkuivan (wet) ja kuivan (dry) LWC-paperin pintaan applikoidun OSA tärkkelyksen vaikutukset veden kontaktikulmaan, vesiabsorptioon, pintalujuuteen ja kiiltoon.

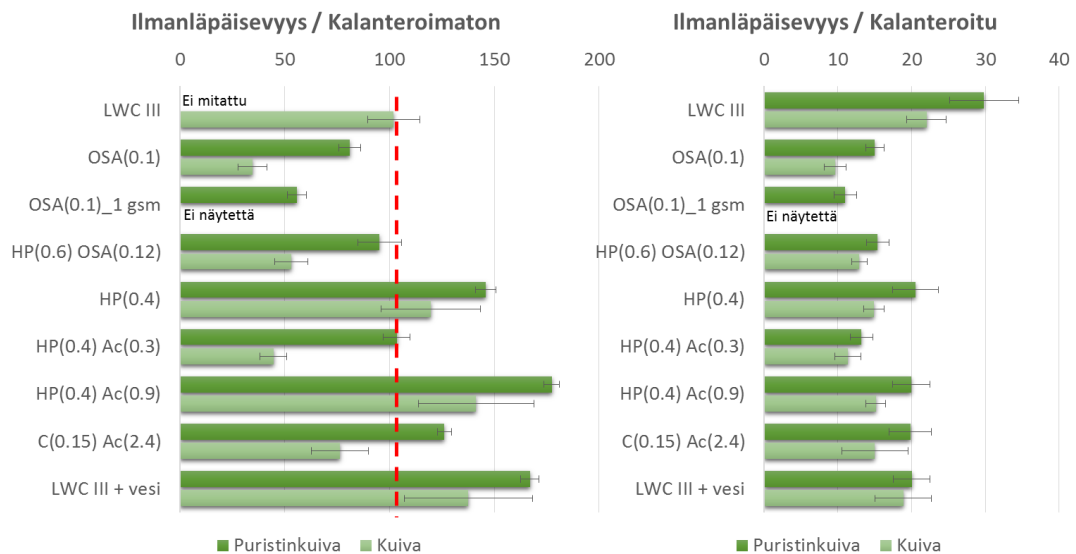
OSA tärkkelys hydrofoboi myös puristinkuivaa LWC-paperin pintaa, kun OSA tärkkelystä applikoitiin kaksinkertainen määrä (kuva 91). Tällöin veden kontaktikulma oli samalla tasolla kuin pienemmällä tärkkelysannostuksella kuivan paperin pintaan applikoidulla näytteellä. Myös hydroksipropyloidulla HP(0.4) tärkkelyksellä pohjapaperin kosteudella oli vaikutusta veden kontaktikulmaan, tosin päinvastaisesti kuin OSA tärkkelyksellä.



Kuva 91. Puristinkuivan ja kuivan LWC-paperin pintaan applikoitujen tärkkelyspolymeerien vaikutukset veden kontaktikulmiin.

Pohjapaperin kosteuden vaikutuksen ymmärtämiseksi tulisi kontaktikulmien sijaan tarkastella pintaenergiaa ja sen polaarista ja dispersiivistä komponenttia. Tätä ei voitu kuitenkaan tehdä, sillä puristinkuivat ja kuivat näytteet analysoitiin eri aikaan ja tietokoneohjelman laskenta toteutettiin eri ajanhetkiltä (kuivat 0,5 s ja puristinkuivat 2,0 s). Tässä esitetyt kontaktikulmat laskettiin jälkeinpäin tallennetusta datasta 2,0 s kohdalta, mutta pintaenergioita ei voitu enää laskea koneen laskentaohjelmalla uudelleen.

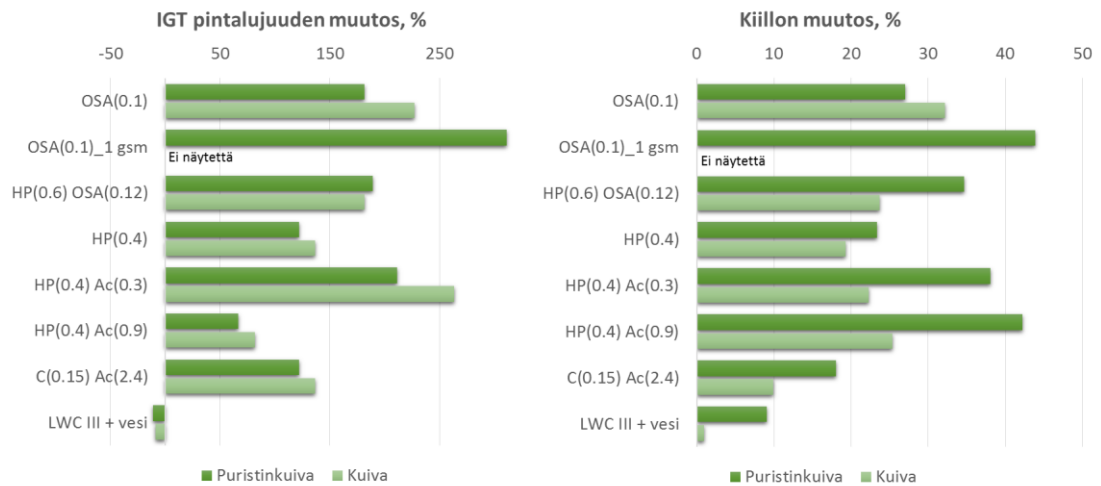
Puristinkuivana käsiteltyjen näytteiden ilmanläpäisevyydet olivat suuremmat kuin kuivana käsiteltyjen näytteiden ilmanläpäisevyydet (kuva 92). Todennäköisesti kuivien näytteiden kalanterointi oli tehokkaampi, sillä kuivien näytteiden yhteydessä kalanteroidun pohjan ilmanläpäisevyys (erä 2; LWC III: 22 ml/min) oli pienempi kuin puristinkuivana kalanteroidun mukana ollut pohja (erä 1; LWC III: 30 ml/min). Kuitenkin ilmanläpäisevyyden hajonta ennen kalanterointia oli pienempi applikoitaessa tärkkelykset puristinkuivan paperin pintaan. Kuivan paperin pintaan applikoitaessa matalaviskootiset ja nonioniset tärkkelysliuokset HP(0.4) ja HP(0.4)Ac(0.9) lisäsivät näytteen ilmanläpäisevyyttä ennen kalanterointia, kuten pelkkä vesikäsitely. Kalanteroinnin jälkeen kaikkien käsiteltyjen näytteiden ilmanläpäisevyys oli pienempi kuin käsittelemättömien pohjien.



Kuva 92. Puristinkuivien ja kuivien näytteiden ilmanläpäisevyydet ennen ja jälkeen kalanteroinnin.

Kaikki tärkkelyskäsitellyt paransivat näytteiden pinalujuutta, toisin kuin pelkkä vesikäsitely, joka huononsi LWC III paperin pinalujuutta (kuva 93). Pääsääntöisesti kuivien näytteiden tärkkelyskäsitely paransi enemmän pinalujuutta kuin puristinkuivien näytteiden käsitely, mikä oli nähtävissä jo pienempänä ilmanläpäisevyytenä. Tähän mahdollisesti vaikutti se, että näytteet saattoivat kutistua Kodak-kuivatuksessa. Tämän seurauksena tärkkelykset jäivät mahdollisesti enemmän kuivan paperin pintaan kuin puristinkui-

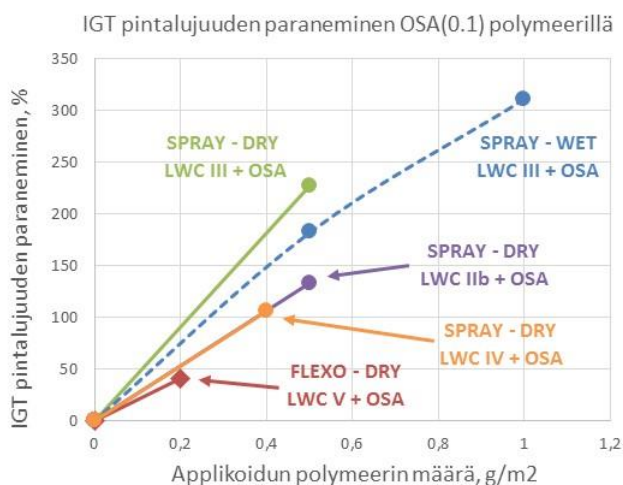
van paperin pintaan. Pintalujuuden paraneminen oli voimakkainta molemmilla OSA tärkkelyksillä ja lievästi asetyloidulla HP tärkkelyksellä HP(0.4)Ac(0.3). Näiden tärkkelysliuosten viskositeetit olivat applikoitaessa huomattavasti korkeammat kuin muilla tärkkelysliuoksilla. Pintalujuudella ja viskositeetilla ei kuitenkaan ollut selvää korrelaatiota. OSA tärkkelystä lukuun ottamatta näytteiden käsittely puristinkuivina paransi enemmän kiiltoa.



Kuva 93. Puristinkuivien ja kuivien näytteiden pintalujuuden ja kiillon muutokset suhteessa samassa erässä kalanteroituun ja analysoituun LWC III paperiin.

7.12.2 OSA tärkkelyksen määrä ja kustannustehokkuus

Anionisen ja hydrofobisen luonteensa ansiosta OSA(0.1) osoittautui sopivaksi tärkkelyspolymeeriksi useammalle paperilajille ja tässä työssä se oli yksi eniten testatuista modifioiduista tärkkelyspolymeereistä. Kuvasta 94 havaitaan, että tärkkelyspolymeerin määrällä oli merkittävä vaikutus paperin pintalujuuden paranemiseen. Sprayapplikoinnilla vaikuttaisi olevan paperin pintalujuutta enemmän parantava vaikutus kuin flexoapplikoinnilla. Spraytekniikalla applikoitu modifioitu tärkkelys jäi enemmän paperin pintaan kuin flexotekniikalla ja mahdollisesti modifioitu tärkkelys pääsi myös vapaammin järjestäytymään paperin pintaan spraytekniikkaa käytettäessä. Myös applikoitaessa OSA tärkkelystä kuivan paperin pintaan, oli pintalujuuden paraneminen voimakkaampaa kuin applikoitaessa sitä puristinkuivan paperin pintaan. LWC III (4 g/m²) ja LWC V (7 g/m²) pohjissa oli pieni päällystekerros ennen OSA tärkkelyksen applikointia. LWC Iib ja LWC IV pohjissa ei ollut lainkaan päällystettä, joten niiden pintalujuus jäi samalla applikointitekniikalla päällystettyä LWC III pohjaa heikommaksi. Toisin sanoen päällystekerros LWC-paperin pinnassa paransi OSA tärkkelyksen pintalujuutta parantavaa vaikutusta.



Kuva 94. OSA(0.1) tärkkelyspolymeerin vaikutus paperin pintalujuuden paranemiseen eri applikointitekniikoilla sekä kuivan (dry) että puristinkuivan (wet) LWC-paperin pintaan. LWC Iib + OSA mitattiin korkeaviskoottisella öljyllä, mutta kaikki muut mitattiin normaaliviskoottisella öljyllä.

OSA tärkkelyksen vaikutusta raaka-ainekustannuksiin on arvioitu seuraavalla sivulla taulukossa 23. LWC-paperin valmistuskustannukset arvioitiin olevan noin 500 €/t, josta puupohjaisten raaka-aineiden osuudeksi arvioitiin noin 20 % eli 100 €/t [18]. Kustannuslaskennassa puupohjaisten raaka-aineiden osuus on korvattu suoraan täyteaineella (10 %, 20 % ja 30 %), jonka hinnaksi on oletettu puolet puuraaka-aineen hinnasta eli 50 €/t. OSA tärkkelyksen raaka-ainekustannus on laskettu patentissa FI 20070440 [36] esitetyllä reseptisuhteella, eikä siinä ole huomioitu valmistuksen mahdollisia raaka-ainehäviöitä. OSA reagenssin hinnaksi on arvioitu 4 €/kg ja natiivin perunatärkkelyksen hinnaksi 475 €/t [43]. OSA tärkkelyksen kustannusarviossa ei ole

huomioitu valmistuskustannuksia, eikä siinä käytettyjen apuaineiden raaka-ainekustannuksia (NaOH ja etanoli). Laskennassa ei ole myöskään huomioitu investointi- ja kuljetuskustannuksia. On kuitenkin oletettavaa, että puuraka-aineen kuljetuksen vähenemisestä saatava taloudellinen etu korvautuu osin tai kokonaan täyteaineen ja tärkkelysmodifikaatin valmistuskemikaalien kuljetuksiin. Mahdollisesti kuituraaka-aineen vähentäminen pienentäisi radan kuivatustarvetta ja tehostaisi vedenpoistoa, jolloin energiankulutus pienenesi ja koneen ajonopeudet kasvaisivat. Osa kuivatuksessa säästyvästä energiasta kuluisi kuitenkin tärkkelyksen koskettamattomaan kuivatukseen ja vaatisi ehkä myös lisäinvestointeja, joita ei tässä ole huomioitu. Mahdollisten ajonopeuksien kasvu tehostaisi paperikoneen kokonaistuotantoa, mutta sitä ei ole otettu huomioon tässä kustannuslaskelmassa.

Taulukko 23. Osa tärkkelyksen vaikutus 60 g/m² LWC-paperin raaka-ainekustannuksiin koneella, jonka vuosituotanto on 300 000 tonnia vuodessa.

OSA annostus g/m ²	OSA kustannus €/v	Säästö, €/v		
		10 %	20 %	30 %
Säästö puupohjaisissa raaka-aineissa:		1 500 000	3 000 000	4 500 000
Puuraaka-ainesäästö – OSA kustannus				
0,3	975 500	525 000	2 025 000	3 525 000
0,4	1 300 000	200 000	1 700 000	3 200 000
0,5	1 625 000	-125 000	1 375 000	2 875 000

Kun potentiaalinen OSA tärkkelyksen annostus olisi 0,4 g/m², voisi vuotuinen säästö esimerkkikoneella olla jopa 3,2 miljoona euroa, kun täyteainepitoisuus nostettaisiin SC-paperin tasolle ja oletetaan ajettavuuden säilyvän entisellään. OSA tärkkelyksen annostus voisi olla annostuksen optimoinnin jälkeen myös matalampi, jolloin kustannussäästö olisi suurempi. Myös substituutioaste voisi mahdollisesti olla matalampi, jolloin materiaalikustannukset olisivat hieman pienemmät. Myös OSA tärkkelyksen valmistuksen optimointi laskisi lopullista modifioidun tärkkelyksen kilohintaa.

7.13 Jatkotutkimuskohteet

Modifioitujen tärkkelysten käyttöönotto vaatii vielä jatkotutkimuksia. Jatkotutkimuksissa tulisi selvittää, mikä olisi optimaalisin applikointikohta ja –tekniikka modifioitujen tärkkelysten annostelussa. Potentiaalisia tärkkelysmodifikaatteja tulisi myös tutkia tarkemmin. Edellä esitetty kustannuslaskelma tehtiin raaka-ainekuluiltaan kalleimmalla modifikaatilla, vaikka pintalujuuden paraneminen ei ollutkaan sillä aina kaikkein paras.

Kokeellisesti tulisi myös selvittää tärkkelysmodifikaattien optimaalinen annostusmäärä ja kuinka paljon tärkkelysmodifikaattien ansiosta kuituraaka-ainetta voitaisiin täyteaineella korvata. Jatkotutkimuksissa tulisi myös selvittää tärkkelysmodifikaattien valmistuskulut ja vaikutukset paperinvalmistusprosessiin, esimerkiksi paperikoneen rakenteeseen ja tuotannon tehokkuuteen.

8 YHTEENVETO

Spraypäällistys osoittautui sopivaksi modifioitujen tärkkelyspolymeerien applikointitekniikaksi. Spraypäällistyksellä oli helppo säätää tärkkelyspolymeerin määrä riittävän pieneksi ja tasaiseksi sekä tehdä toistettavasti rinnakkaisia näytteitä. Myös näytteen kutistuminen kostutuksen ja kuivatuksen vaikutuksesta saatiin minimoitua laboratoriotesteissä näytteen alipaineikiinnityksen ansiosta. Analysointimenetelmistä perinteinen tärkkelyksen värjääminen jodilla ilmeni käyttökelpoiseksi analysointimenetelmäksi vähemmän modifioitujen tärkkelysten osalta. Pitkälle modifioituille tärkkelyksille värjäysmenetelmä ei soveltunut, eikä niille lähdetty kustannussyistä etsimään muita menetelmiä.

Tutkimuksessa opittiin ymmärtämään modifioitujen tärkkelysten rakenteelliset ja kemialliset erot ja nähtiin niiden vaikutukset tärkkelyksien asettumiseen ja järjestäytymiseen erilaisilla paperipinnoilla. Suuremman molekyylipainon omaavat tai vähemmän modifioidut tärkkelykset jäivät enemmän paperin pintaan ja niillä oli myös suuremmat vaikutukset pintalujuuksien paranemiseen. Kuitenkin huokoisella hienopaperilla korostuivat applikoitavan tärkkelysliuoksen fysikaaliset ominaisuudet (kuiva-ainepitoisuus ja viskositeetti) tärkkelyksen tunkeutumissyvytydessä. Myös tärkkelyksen hydrofiilisyyden kasvaminen lisäsi tärkkelysten tunkeutumista veden mukana paperin rakenteeseen.

Kontaktikulmamittauksista voitiin päätellä modifioitujen tärkkelyspolymeerien järjestäytyminen paperin pintaan. Järjestäytyminen riippui paperin hydrofiilisyydestä/-fobisuudesta sekä tärkkelykseen liitetyistä substitueista. Hydrofiilisellä pinnalla lyhyen kantaman polaariset voimat olivat hallitsevia, jolloin lähimmäksi paperin pintaa järjestäytyivät hydrofiilisimmät tärkkelyksen osat (substituentti tai tärkkelyksen runko), jolloin hydrofobisemmat osat jäivät pinnasta ulospäin. Kuitenkin voimakkaasti asetyloidulla HP tärkkelyksellä alkoivat vaikuttaa lukuisten asetyyliryhmien johdosta myös lyhyen kantaman dispersiovoimat, jolloin myös asetyyliryhmät hakeutuivat paperin pintaan päin. Tällöin pinnasta tuli lähtötilannetta hydrofiilisempi. Hydrofobisilla pinnoilla ei ole polaarisia voimia, joten dispersiiviset voimat olivat hallitsevia. Hydrofobisilla pinnoilla tärkkelyksen hydrofobisin osa asettui aina paperin pintaan päin ja vähiten hydrofobinen osa jäi pinnasta ulospäin. Paksummilla pinnoitekerroksilla oli mahdollista, että tärkkelyspolymeerit muodostivat useampia kerroksia paperin pintaan, jolloin pinnan lopullinen varaus riippui tärkkelyspolymeerikerrosten määrästä.

Tuloksista havaittiin myös, että absorptio ja kontaktikulma kertovat paperin pinnasta ja rakenteesta eri asioita. Kontaktikulma ja pintaenergia kertoivat pinnan hydrofiilisyydestä/-fobisuudesta eli lähinnä adheesiosta, mutta absorptiomittaustulokseen vaikuttivat edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi myös paperin fysikaaliset ominaisuudet, kuten

huokoisuus ja huokoskokojakauma. Kontaktikulmatuloksista voidaan laskea matemaattisilla malleilla vapaa pintaenergia (SFE). Perinteisesti paljon käytetty OWRK malli oli hyvä, mutta happo-emäs malli antoi tässä tutkimuksessa merkittävämpiä eroja tärkkelysmodifikaattien kemiallista ominaisuuksista riippuen. Yksinkertaiselle PRINT-absorptiomittaukselle löydettiin hyvä korrelaatio paineenalaisen absorptiomittauksen kanssa. Sen perusteella pienet muutokset paineettomissa absorptiomittauksissa kumoutuivat todellista painonippiä vastaavissa paineissa.

Vaikka laboratoriotulosten perusteella useimmat tärkkelyspolymeerit antoivat lupaavia tuloksia niin vesi- kuin öljyabsorption sekä pintaenergian osalta, ei varsinaisissa painatuksissa saatu polymeereillä merkittävää painatusteknistä hyötyä. Todennäköisesti paperin fysikaaliset ominaisuudet muodostuvat kemiallisia ominaisuuksia hallitsevimiksi tekijöiksi suuria ulkoisia paineita käytettäessä.

Pintalujuuden paraneminen oli merkittävää kaikilla paperilajeilla ja kaikilla tähän projektiin modifioituilla tärkkelyspolymeereillä. LWC-paperilla pintalujuuden paraneminen oli huomattavaa (jopa yli 250 %) vain pienellä määrällä (alle $0,5 \text{ g/m}^2$) modifioitua tärkkelyspolymeeriä. Spraytekniikalla applikoitu tärkkelyspolymeeri paransi enemmän pintalujuutta kuin flexotekniikalla applikoitu tärkkelyspolymeeri. Myös kuivan paperin pintaan applikoitaessa pintalujuus oli parempi kuin puristinkuivan paperin pintaan applikoitaessa. Todennäköisesti parempi pintalujuus johtui siitä, että modifioitu tärkkelys jäi paremmin paperin pintaan sekä spraytekniikalla että applikoitaessa kuivan paperin pintaan. Modifioituilla tärkkelyksillä oli myös kiiltoa parantava vaikutus. Toisin kuin pintalujuus, oli kiillon paraneminen OSA tärkkelystä lukuun ottamatta suurempaa applikoitaessa tärkkelysliuokset puristinkuivan paperin pintaan kuin kuivan paperin pintaan.

Modifioituilla tärkkelyksillä voidaan saada merkittäviä taloudellisia etuja paperinvalmistuskustannuksiin, vaikka modifioidun tärkkelyksen raaka-ainekustannukset ovat perinteisiä tärkkelyksiä kalliimmat. Modifioitujen tärkkelysten pintalujuutta parantava vaikutus on niin merkittävä, että pohjapaperin puupohjaisia raaka-aineita voitaisiin korvata edullisemmilla täyteaineilla. Nostamalla LWC-paperin täyteainepitoisuus SC-paperin tasolle, voisi vuotuinen raaka-ainesäästö olla 300 000 tonnia vuodessa tuottavalla paperikoneella jopa 3,2 miljoona euroa. Modifioitujen tärkkelysten käyttöönotto vaatii kuitenkin jatkotutkimusta.

LÄHTEET

- [1] P. Aaltonen, Kuituraaka-aineen ja paperin testausmenetelmiä 492, Otakustantamo, Otaniemi, 1986, 98 s.
- [2] M. Anttila, K. Kataja, L. Kela, S. Hyvärinen, H. Lampinen, M. Toivakka, The self-organization of starch on paper, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 27, no. 3, 2012, s. 621 - 630.
- [3] E. Bobu, G. Benea, M. Bacaran, Performance and Limits of Starch as a Papermaking Additive, teoksessa: *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 31, no. 5-6, 1997, s. 499-513.
- [4] J. Bristow, Liquid Absorption into paper during Short Time Intervals, teoksessa: *Svensk Papperstidning*, no. 19, oktober 1967, s. 623-629.
- [5] S.-E. Bruun, Starch, teoksessa: *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Fapet oy, Book 11, Chapter 16, 2000, s. 240-250.
- [6] S.-E. Bruun, Chemistry and Application of Modern Soluble Binders for Coating, *Luentomateriaali, PaPSat-kurssi: Pigment Coating Chemistry*, Turku 5.-9.2.2007.
- [7] M. Campbell, S. Farrel, *Biochemistry*, Thomson Books/Cole, 5. painos, 2006, s. 451-453.
- [8] E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 402, 2013, s. 1 - 18.
- [9] R. Dobson, Burnout, a Coat Weight Determination Test Re-examined, *Proceedings, TAPPI Coating Conference*, Chicago 1975, s. 123-131.
- [10] D. Eklund, T. Lidström, *Paper Chemistry - An Introduction*, DT Paper Science Publications, GranKulla 1991, s.64-81.
- [11] G. Engström, J. Lafaye, Precalendering and Its Effect on Paper-coating Interactions, *Tappi Journal*, vol. 75, no. 8, 1992, s. 177-122.

- [12] T. Fabritius, Optical Method for Liquid Sorption Measurements in Paper, Väitöskirja, Oulun yliopisto, Teknillinen tiedekunta, Sähkö- ja tietotekniikan osasto, 2007, 48 s.
- [13] M. Fein, Understanding Surface Energy: Theory, Measurement, and Application. Gravure, 2003, s. 50-54.
- [14] Graco, “Silver” and “Contractor” Flat Spray Tips, Saatavissa (viitattu 11.3.2016): http://www.graco.com/content/dam/graco/tech_documents/manuals/306/306686/306686EN-C.pdf
- [15] J. Grön, R. Rantanen, Surface Sizing and Film Coating, teoksessa: Pigment Coating and surface Sizing of Paper, Papermaking Science and Technology, Fapet, Book 11, Chapter 25, 2000, s. 487-541.
- [16] J. Haavisto, Painopaperien ja kartonkien päällystystekniikat, Päällystysseminaari, Finn-Fiber Oy, Järvenpää 1.-2.10.2003.
- [17] L. Hakola, Mustekoostumuksen vaikutus inkjet-tulostusjälkeen, Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Puunjalostustekniikan osasto, 2002, 97 s.
- [18] O. Haltia, A. Fürstenberg, Ph. Guinet, E. Bömcke, J. Mertens, J. Holloway, Financing the European Pulp, Paper and Board Industry, EIB Sector Papers, Lyhennetty versio, Luxemburg 1997, 48 s. Saatavissa (viitattu 11.5.2016): http://www.eib.org/attachments/pj/financing_european_pulp_paper_board_industry_en.pdf
- [19] F. Hansen, The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces - A short overview of frequently used methods, University of Oslo, 2004, 12 s., Saatavissa (viitattu 10.1.2015): http://folk.uio.no/fhansen/surface_energy.pdf
- [20] P. Heikkilä, Nanostructured Fibre Composites, and Materials for Air Filtration, Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto, Julkaisu 749, 2008, 92 s.
- [21] E. Hiiiva, A. Lavonen, O. Paakki, R. Korkman, M. Säynevirta, M. Ojalehto, B. Vainio-Mattila, P. Lähdetie, J. Virolainen, Perunatärkkelyksen tuotannon strategia 2006 - 2013. Työryhmämuistio 2006:10, Maa- ja metsätalousministeriö, Helsinki 2006, 54 s.

- [22] J. Hirsch, J. Kokini, Understanding the Mechanism of Cross-Linking Agents (POCl₃, STMP, and EPI) Through Swelling Behavior and Pasting Properties of Cross-Linked Waxy Maize Starches. *Cereal Chem.*, 79(1), 2002, s. 102-107.
- [23] V. Hoang, H. H. Ly, W. Shen, I. Parker, The Interaction of Ink-jet Inks and Uncoated Papers. *Appita Annual Conference*, Hobart, Australia, 30.4.-2.5.2001, 285-292.
- [24] B. Hofreiter, *Natural Products for Wet-end Addition*, 1981, p. 1475-1514.
- [25] Hosokawa Micron Corporation, Saatavissa (viitattu 18.2.2016): <http://www.hosokawamicron.co.jp/en/applications/1047>
- [26] IGT Testing Systems - Set Off, Saatavissa (viitattu 30.1.2016): <http://www.igt.com.sg/application/set-off>
- [27] W. Irby, Control = Economy when You're Coating Board, *Pulp Paper*, Vol. 41, no. 10, 1967, s. 35-37.
- [28] S. Jaarinen, J. Niiranen, *Laboratorion analyysitekniikka*, 5. uudistettu painos. Helsinki, Edita Prima, 2005, 223 s.
- [29] J. Juhanaja, H. Fagerholm, S. Hyvärinen, S. Peltonen, K. Kataja, H. Lampinen, P. Fardim, ToF-SIMS characterization of modified starch on fine and LWC base papers, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 22, no. 1, 2007, s. 131 - 135.
- [30] K. Juvonen, *Measurement of Physical Properties of Paper Surface*, AEL-koulutus, *Paperin pintaominaisuudet*, Vantaa 1.-2.11.5005.
- [31] A. Jäsberg, Senior Scientist, VTT, Sähköpostitse saatu tiedonanto, 6.4.2016.
- [32] T. Kallio, *Interfacial Interactions and Fouling in Paper Machines*, Doctoral thesis, Helsinki University of Technology, Laboratory of Forest Products Chemistry, 2007, 82 s.
- [33] H. Karhuketo, M. Seppälä, T. Törn, P. Viluksela, *Kemiallinen metsäteollisuus III*, *Paperin ja kartongin jalostus*, Opetushallitus, 2. uudistettu painos, 2004, 219 s.
- [34] M. Kariniemi, *Painettavuuden ennakointi*, KCL Printing School, Espoo 31.8.-2.9.2004.

- [35] I. Kartovaara, Nesteen tunkeutuminen huokoiseen aineeseen, Kuitu- ja paperifysiikka, INSKO julkaisu: 98-87, 1987, 18 s.
- [36] K. Kataja, P. Qvintus-Leino, S. Peltonen, S. Hyvärinen, H. Lampinen, P. Moilanen, J. Pauku, Methods of modifying paper and cardboard, Patentti FI 20070440, 2007.
- [37] Knowpap, Paperitekniiikan ja automaation oppimisympäristö, versio 5.0., 2006.
- [38] Kruss, Surface Free Energy, Saatavissa (viitattu 20.10.2014): <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/surface-free-energy/>
- [39] KSV, Contact Angle and Surface Tension meter, CAM Operation Manual, Revision 1.31., KSV Instruments, 2001.
- [40] T. Kuivala, Pisaran leviäminen huokoisessa aineessa, Pro Gradu työ, Jyväskylän yliopisto, Fysiikan laitos, 1999, 74 s.
- [41] A. Kuusisto-Rajala, Paperin öljynabsorptio-ominaisuuksien hallinta kemikaaleilla, Lisensiaattitutkimus, Jyväskylän Yliopisto, Kemian laitos, Soveltava kemia, 2003, 99 s.
- [42] J. Lahti, Painatustekniikka, Luentomoniste: PAP2030, Tampereen teknillinen yliopisto, 2008, 229 s.
- [43] A. Laine, R&D Manager, Chemigate Oy, Sähköpostitse saatu tiedonanto, 21.4.2016.
- [44] T. Laine, Tärkkelys pintaliimana - perustietoa tärkkelyksestä. PowerPoint diasarja, Ciba Specialty Chemicals, 2006
- [45] G. Lammers, P. Tiitola, A method for preparation of starch esters, Patentti FI 107386, 2001.
- [46] T. Lamminmäki, H. Lampinen, S. Hyvärinen, K. Kataja, Measuring the penetration properties of starch-treated wood-free paper, Nordic Pulp and Paper Research Journal, vol. 25, no. 3, 2010, s. 372 - 379.
- [47] T. Lappalainen, Determination of Z-directional Distribution of Starch, Proceedings of 8th International PIRA Sizing Conference, Stockholm 22.-23.11.2006.

- [48] J. Lipponen, J. Grön, S. Bruun, T. Laine, Surface Sizing with Starch Solutions at Solids Content up to 30 %, Professional Papermaking, no. 1, 2003, s. 55-59.
- [49] J. Lipponen, T. Lappalainen, J. Astola, J. Grön, Novel Method for Quantitative Starch Penetration Analysis through Iodine Staining and Image of Cross-sections of Uncoated Fine Paper, Nordic Pulp and Paper Research Journal, Vol. 19, no. 3, 2004, s. 300-308.
- [50] J. Lipponen, J. Grön, S.-E. Bruun, Surface sizing with starch solutions at solids contents up to 18 %, Journal of pulp and paper science, Vol. 30, no. 3, 2004, s. 82-90.
- [51] J. Lipponen, Surface Sizing with Starch Solutions at High Solids Content, Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology, Laboratory of Paper Technology, 2005, 83 s.
- [52] M. B. Lyne, J. S. Aspler, Wetting and sorption of water by paper under dynamic conditions, Tappi Journal, vol. 65, no. 12, 1982, s. 98-101.
- [53] U. Mattila, Vuorovaikutukset coldset offsetissa, KCL Printing School, Espoo 31.8.-2.9.2004.
- [54] H. Maurer, Starch and Starch Products in Surface Sizing and Paper Coating, TAPPI Press, 2001, 170 s.
- [55] H. Maurer, Starch in the Paper Industry, teoksessa: J. BeMiller, R. Whistler, Starch: Chemistry and Technology, A Volume in Food Science and Technology, 2009, Academic Press, s. 657-713.
- [56] H. Modaressi, G. Garnier, Mechanism of Wetting and Absorption of Water Droplets on Sized Paper: Effects of Chemical and Physical Heterogeneity, Langmuir 18, 2002, s. 642-649.
- [57] A. Mähönen, Dynaamiset paperi/väri-vuorovaikutusmekanismit ink jet -tuloksessa, Osaraportti projektiin Vuorovaikutusmekanismien dynamiikka ja laadunmuodostus ink jet -painatuksessa, VTT Tietotekniikka, Espoo, 1996, 26 s.
- [58] R. Mätäsaho, Tärkkelyksen suihkutuslaitteen rakenteen kehittäminen, Opinnäytetyö, Jyväskylän ammattikorkeakoulu, Tekniikan ja liikenteen ala, Paperinvalmistusteknologia, 2010, 58 s.

- [59] M. Nors, Vuorovaikutukset offsetpainatuksessa päällystetyillä papereilla, KCL printing School, Espoo 31.8.-2.9.2004.
- [60] A. Ogwy, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, An Investigation of the Surface Energy and Optical Transmittance of Copper Oxide Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, *Acta Materilia*, 53, 2005, s. 5151-5159.
- [61] P. Oittinen, H. Saarelma, *Printing, Papermaking Science and Technology*, Book 13, Fapet, Helsinki, 1998, 295 s.
- [62] J. Oliver, *Wetting and Penetration of Paper Surfaces*, teoksessa: *Colloids and surfaces in reprographic technology*, American Chemical Society, New York, 1982, s.435-453.
- [63] M. O'Neill, B. Jordan, The Burnout Test Revisited, *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol. 26, no. 4, 2000, s. 131-134.
- [64] OpTest Equipment Inc., KRK Bristow tester, Saatavissa (viitattu 23.3.2016): http://www.optest.com/KRK/Brochure_KRK_Bristow.pdf
- [65] S. Passoja, Vuorovaikutukset Heatset offetissa. KCL Printing Shcool, Espoo, 31.8.-2.9.2004.
- [66] S. Passoja, Offset painatus, KCL Printing School, Espoo 31.8-2.9.2004.
- [67] S. Peltonen, P. Tiitola, J. Vuorenpää, H. Happonen, P. Törmälä, Hydroksialkyloitu tärkkelysesteri, sen valmistus ja käyttö, Patentti FI 107930, 1996.
- [68] *Physics Hypertextbook*, Saatavissa (viitattu 21. 03 2016): <http://physics.info/refraction/>
- [69] Prenhall, *Charbohydrates*, Figure 25.26., Saatavissa (viitattu 9.6.2016): <http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3085/3159329/blb2508.html>
- [70] Rame-hart instrument co., *Glossary of Surface Science Terms*, Saatavissa (viitattu 15.1.2015): <http://www.ramehart.com/glossary.htm>
- [71] J. Remmer, D. E. Eklund, Absorption of Starch During Surface sizing with Different Methods, TAPPI Coating Conference, 1991, s. 285-291.

- [72] A. Roberts, Acid-base interactions in the adhesion of rubber surfaces, *Langmuir*, Vol. 8, no. 5, 1992, 1479-1486.
- [73] T. Saarinen, The Surface Properties of Gels Formed Cationic Starch and Surfactants, Licentiate's Thesis, Helsinki University of Technology, Laboratory of Forest product Chemistry, Espoo, 2000, 100 s.
- [74] M. Salerma, Menetelmä ja laitteisto nesteen imeytymisen mittaamiseksi väliaineissa, Patentti FI 102571 B, 1998.
- [75] P. Salmela, Offset-painojäljen laikullisuuden mittaus konenäkömenetelmillä, Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Tietotekniikan osasto, 2003, 77 s.
- [76] P. Salminen, Studies of Water Transport in paper During Short Contact Times, PhD Thesis, Åbo Akademi, Department of Chemical Engineering, 1988, 94 s.
- [77] Saxoprint. Saatavissa (viitattu 13.4.2015): <http://www.saxoprint.co.uk/blog/web-offset-rotary-printing-process/>
- [78] M. Schirmer, M. Jekle, T. Becker, Starch gelatinization and its complexity for analysis, *Starch/Stärke*, Vol. 67, 2015, s. 30-41.
- [79] J. Schrijver, Starches in papermaking, teoksessa: H. Holik, *Handbook of Paper and Board*, Second, Revised and Enlarged Edition, Volume 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, 992 s.
- [80] J. Schuster, C. Schevezov, M. Rosenberger, Analysis of the results of surface free energy measurement of Ti6Al4V by different methods, *Procedia Materials Science*, Vol. 8, 2015, s. 732 - 741.
- [81] Scientific, Theory Note 4 - Surface Free energy - Theory and Calculations, Saatavissa (viitattu 15.10.2014): www.biolinscientific.com/application/theory-notes/
- [82] Scientific, Theory note 7 - Influence of surface roughness on contact angle and wettability, Saatavissa (viitattu 21.4.2014): <http://www.biolinscientific.com/application/theory-notes/>
- [83] W. Scott, J. Abbot, S. Trosset, *Properties of paper: An Introduction*, Tappi Press, Atlanta, 1995, 191 s.

- [84] W. Scott, Principles of Wet End Chemistry, Tappi Press. Atlanta, 1996, 185 s.
- [85] W. Shen, Y. Filonanko, Y. Truong, I. H. Parker, N. Brack, P. Pigram, J. Liesegang, Contact Angle Measurement and Surface Energetics of Sized and Unsized Paper, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspect, vol. 173, 2000, s. 117-126.
- [86] M. Sinkkonen, Paperin kokonaistärkkelysmäärän analysointi - spektrofotometrisen menetelmän käyttöönotto, Opinnäytetyö, Jyväskylän Ammattikorkeakoulu, 2007, 81 s.
- [87] E. Sjöström, Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, Second Edition, Academic Press inc. 1993, 265 s.
- [88] E. Sjöström, R. Alén, Analytical methods in wood chemistry and papermaking, Springer, 1999, 316 s.
- [89] Softpedia, Saatavissa (noudettu 15.4.2015): <http://softpedia.egloos.com/m/376712>
- [90] T. Sokka, Päällistykseen kemiaa, Luentomateriaali BJ60A0600, LUT Kemia, Kuitu- ja paperitekniikan laboratorio, 2009, 66 s.
- [91] Starch Europe, European starch industry, Saatavissa (viitattu: 23.2.2016): [http://www.starch.eu/european-starch-industry/#prettyPhoto\[gallery\]/4/](http://www.starch.eu/european-starch-industry/#prettyPhoto[gallery]/4/)
- [92] P. Stenius, Forest Products Chemistry, Papermaking Science and Technology, Book 3, Fapet, Helsinki, 2000, 315 s.
- [93] A. Sundberg, K. Sundberg, C. Lillandt, B. Holmblom, Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography, Nordic pulp and paper, vol. 11, no. 4, 1996, s. 216 - 219.
- [94] J. Swinkels, Industrial Starch Chemistry - Properties, Modifications and Applications of Starches. AVEBE Veendam-Holland, Product information, Ref. nro.: 05.00.02.006 EF, 1990, 48 s.
- [95] S. Särelä, Paperin, painoväriin ja painomenetelmän vuorovaikutukset. AEL-koulutus, Paperin pintaominaisuudet, Vantaa, 1.-2.11.2005.
- [96] V. Taiminen, Offset-tekniikka ja sen paperille asettamat vaatimukset, AEL-koulutus, Paperinvalmistus 2, Jakso 4, Paperin painatus, Mikkeli 28. - 29.5.2002.

- [97] Tapio, PapEye User Manua, Vesion 1.0, s. 61-63.
- [98] Top Analytica, Saatavissa (viitattu 21.1.2016): <http://www.topanalytica.com/fi/tutkimuspalvelut/tof-sims>
- [99] P. Valtari, Paperirainan tarttuminen alkukuivatusosalla, Diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan osasto, Espoo, 2004, 71 s.
- [100] P. Viluksela, S. Ristimäki, T. Spännäri, Painoviestinnän tekniikka, Opetushallitus, Hekslsinki, 2007, 192 s.
- [101] V. Viuhkola, Täyteaineen ja tärkkelyksen annostelun optimointi paperikoneen lyhyeen kiertoön, Diplomityö, Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto, Kuitu- ja paperitekniikan laboratorio, Lappeenranta, 2013, 140 s.
- [102] C. Volpe, S. Siboni, Acis-base surface free energies of solids and the definition of scales in the Good-van-Oss-Chaudhury theory, Journal of Adhesion Science and Technology, 2000, vol. 14, no. 2, s. 235 - 272.
- [103] X. H. Wang, C. Jiang, Papermaking Part II: Surface and Colloid Chemistry of Papermaking Processes, teoksessa P. Somasundaran, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2. painos, 2006, s. 4446.
- [104] O. Wurzburg, Acetylation, teoksessa: R. L. Whistler, Methods in Carbohydrates Chemistry, Academic Press, New York, 1964, s. 286-288.
- [105] J. Ylinen, Pisaran leviäminen huokoisessa materiaalissa, Lisensiaattitutkielma, Jyväskylän Yliopisto, Fysiikan laitos, 2003, 91 s.
- [106] M. Zenkiewicz, Methods for the Calculation of Surface Free Energy of Solids, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 24, Issue 1, 2007, s. 137-145.
- [107] B. Zsoldos, I. Sebess, I. Die Bestimmung des Sträkegehaltes von mit modifizierter Stärke behandelten Papieren, Zellstoff und Papier, vol. 24, no. 10, 1975, s. 299-302.

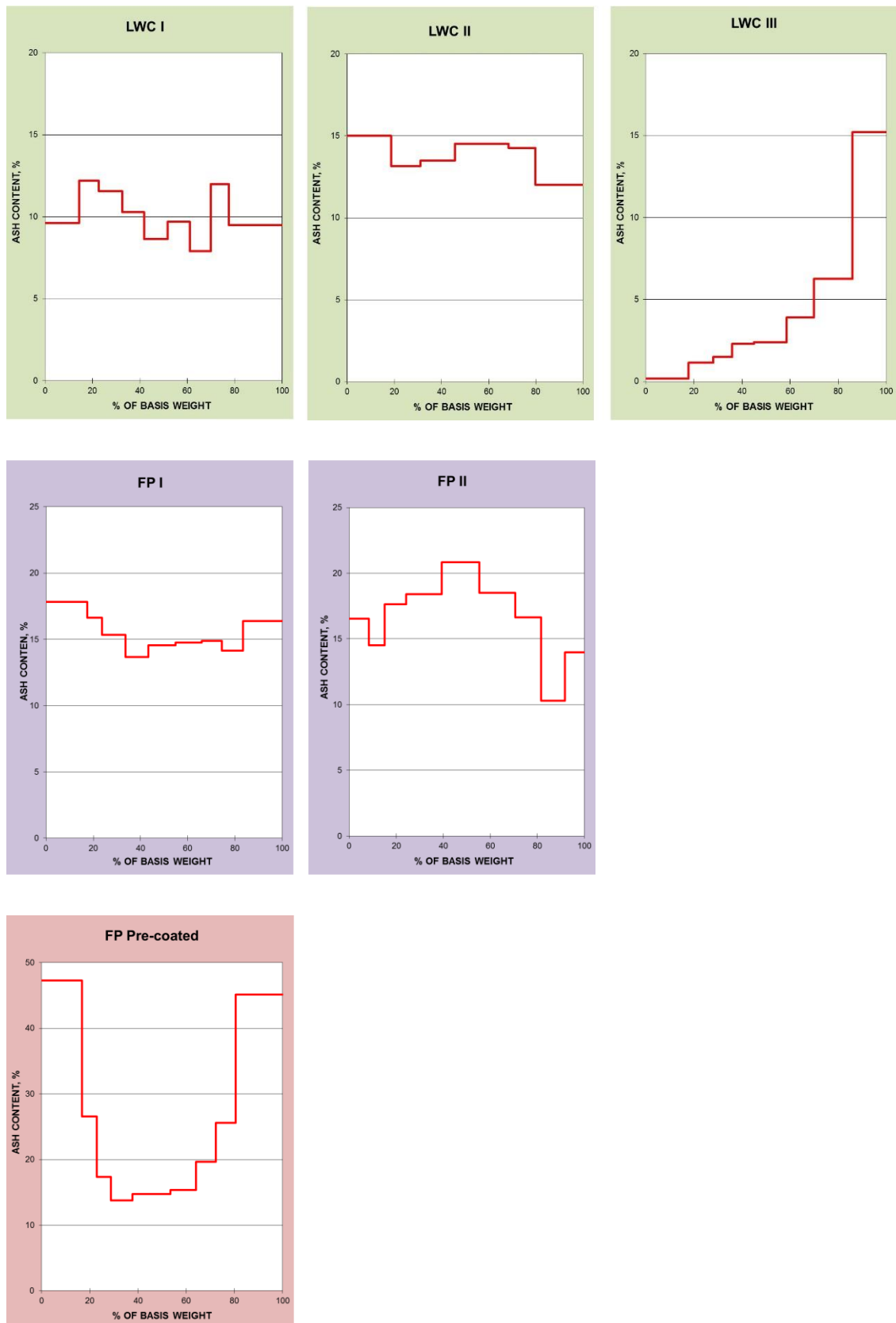
STANDARDIT

ISO 2493-1:2010	Paper and board -- Determination of bending resistance, Part 1: Constant rate of deflection
ISO 8787-1986	Paper and board -- Determination of capillary rise -- Klemm method
SCAN-P 5:63	Paper and board -- Ash in paper and paperboard
SCAN-P 6:75	Paper and board -- Determination of grammage
SCAN-P 7:75	Paper and board -- Paksuus
SCAN-P 7:96	Paper and board -- Determination of thickness and apparent bulk density or apparent sheet density
SCAN-P 12:64	Paper and board -- Determination of water absorptiveness -- Cobb method
SCAN-P 37:77	Paper and board -- Oil Absorbency -- Cobb-Unger method
SCAN-P 38:80	Paper and board -- Tensile index
SCAN-P 60:87	Paper and board -- Air permeance, Bendtsen
SCAN-P 63:90	Paper and board -- Nukkautumislujuus
SCAN-P 76:65	Paper and Board -- PPS
SCAN-P 79:02	Paper and board -- Newsprint -- Test printing, using a Prüfbau type printability tester
SCAN-P 80:98	Paper and Board -- Z-directional tensile strength
SCAN-P 84:01	Paper and board -- Karheus
TAPPI 419 om-91	Starch in paper
TAPPI T 480	Specular gloss of paper and paperboard at 75 degrees
TAPPI T569 om-09	Internal Bond Strength (Scott Type)

LIITTEET

LIITE 1. Käsittelemättömien näytteiden kerrokselliset tuhka- ja kaumat.....	119
LIITE 2. LWC näytteiden mittaustulokset.....	120
LIITE 3. Novel LWC III näytteiden mittaustulokset	121
LIITE 4. Hienopaperinäytteiden mittaustulokset	122
LIITE 5. Esipäällystettyjen hienopaperinäytteiden mittaustulokset	123
LIITE 6. Pilot-näytteiden mittaustulokset.....	124
LIITE 7. HP(0.5) tärkkelyksen tasaisuus ja tunkeuma	125
LIITE 8. Heatset web offset (HSWO) näytteiden painopintojen densiteetti	126
LIITE 9. Heatset web offset (HSWO) näytteiden pisteen kasvu (dot gain).....	127

LIITE 1. Käsittelmättömien näytteiden kerrokselliset tuhkejakaumat



LIITE 2. LWC näytteiden mittaustulokset

Sarja	Näyte	Polymeerin annostelu			Paperitekniset		Vesiabsorptio			Öljyabsorptio			Veden kontaktikulma °	Pintaenergia			Pintalujuus	
		KAP %	Viskositeetti mPa*s	Polymeerin määrä g/m2	Ilmanläpäisevyys ml/min	Karheus ml/min	t _{50%} s	DR, 0,4 s hs	A _{tot} 5s mm ²	t _{50%} s	DR, 5 s hs	A _{tot} 5s mm ²		F _{tot} mN/m	F _{disp} mN/m	E _{pol} mN/m	Pick-up cm	Pick-up m/s
10/2005	LWC I Aa	-	-	-	84	102	1,3	x ^{b)}	x ^{b)}	4,3	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}
10/2005	HP(0.3)	3,3	12	0,5	44	63	2,0	x ^{b)}	x ^{b)}	>10	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}
10/2005	HP(0.5)	3,3	169	0,5	37	46	2,2	x ^{b)}	x ^{b)}	>10	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}
10/2005	HP(0.6)	3,0	106	0,5	52	64	2,5	x ^{b)}	x ^{b)}	>10	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}
11/2005	LWC I Ab	-	-	-	125	100	1,8	x ^{b)}	x ^{b)}	3,6	x ^{b)}	x ^{b)}	83	43	40,0	3,0	x ^{b)}	x ^{b)}
11/2005	HP(0.5)_0	3,0	173	0,5	93	91	2,2	0,9	x ^{b)}	8,0	3,7	x ^{b)}	84	43	40,0	3,0	x ^{b)}	x ^{b)}
11/2005	HP(0.5)_24	2,9	6	0,5	88	105	2,1	0,8	x ^{b)}	7,7	3,4	x ^{b)}	72	46	39,0	7,0	x ^{b)}	x ^{b)}
11/2005	HP(0.5)_48	2,9	4	0,5	103	103	2,7	1,4	x ^{b)}	5,7	1,4	x ^{b)}	71	47	41,0	7,0	x ^{b)}	x ^{b)}
4/2006	LWC I B	-	-	-	132	123	1,8	x ^{b)}	x ^{b)}	4,2	x ^{b)}	x ^{b)}	97	46	45,1	0,5	x ^{b)}	x ^{b)}
4/2006	HP(0.5)_216	3,1	1	0,5	112	92	1,6	-0,2	x ^{b)}	4,6	0,4	x ^{b)}	91	42	41,2	1,0	x ^{b)}	x ^{b)}
9/2007	LWC II a	-	-	-	85	46	0,1	35,0	48,8	1,7	35,1	16,2	33	59	33,5	25,8	5,3	0,3
9/2007	HP(0.3)	2,2	53	0,4	66	52	0,1	28,6	35,7	3,0	24,7	15,1	34	59	33,3	25,9	10,5	0,6
9/2007	HP(0.3) Ac(0.15)	1,3	17	0,4	46	45	1,3	9,1	24,5	6,4	15,2	10,1	44	56	34,4	21,2	12,0	0,6
9/2007	HP(0.3) Ac(0.7)	2,7	30	0,5	33	59	0,4	19,4	31,6	>10	10,5	4,4	42	55	33,1	21,9	10,0	0,5
9/2007	HP(0.6)	2,4	69	0,5	67	56	0,2	25,4	34,4	3,3	23,0	14,8	37	58	33,4	24,8	8,8	0,5
9/2007	HP(0.6) Ac(0.15)	1,4	22	0,4	46	46	0,6	14,4	25,6	6,6	14,0	9,1	54	52	36,3	15,7	14,3	0,7
9/2007	HP(0.6) Ac(0.7)	2,2	43	0,4	40	48	0,3	23,9	32,0	>10	11,4	4,6	53	50	34,4	15,8	8,8	0,5
9/2007	CMC(0.5)	2,5	153	0,5	67	59	0,2	21,8	31,1	3,0	24,1	15,2	24	62	31,7	30,5	15,8	0,8
9/2007	CMC(0.5)_e	2,6	15	0,5	68	59	0,2	22,1	29,1	3,1	23,4	15,0	33	59	32,0	27,3	8,3	0,5
9/2007	CMC(1.1)_e	2,5	6	0,5	80	48	0,1	30,8	42,2	2,1	28,5	16,2	22	63	31,5	31,4	7,5	0,4
9/2007	Water	-	-	-	81	38	0,1	34,0	49,0	1,9	31,4	16,5	21	63	32,0	30,9	7,3	0,4
9/2007	LWC II a	-	-	-	85	46	0,1	35,0	48,8	1,7	35,1	16,2	33	59	33,5	25,8	5,3	0,3
1/2008	LWC II b	-	-	-	100	50	0,1	34,8	47,2	1,7	33,3	16,7	33	59	33,0	25,8	1,0	x ^{c)}
1/2008	CMC(0.1)	2,1	106	0,6	66	71	0,4	20,0	32,1	4,5	17,4	12,9	37	58	33,0	25,0	7,3	0,4
1/2008	CMC(1.1)	1,8	20	0,6	61	55	0,1	30,1	53,8	6,3	14,6	10,1	12	64	29,0	35,0	4,5	0,3
1/2008	M_CMC(1.0)	2,0	20	0,5	82	66	0,1	28,6	39,5	2,5	25,4	16,2	25	62	31,0	31,0	3,0	0,2
1/2008	OSA(0.1)	2,4	39	0,5	43	62	7,5	6,1	11,4	>10	12,4	5,6	94	26	26,0	1,0	5,0	0,3
1/2008	OSA(0.15)	2,6	49	0,6	52	62	1,4	11,8	20,0	>10	12,4	4,9	94	29	28,0	1,0	4,0	0,3
5/2008	LWC II c	-	-	-	92	47	0,1	35	47	1,8	5	18	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{c)}	x ^{c)}
5/2008	OSA(0.15)	2,5	x ^{b)}	0,5	51	51	1,7	7	16	7,2	3	5	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	4,0	0,3
5/2008	HP(0.3) Ac(0.7)	2,5	x ^{b)}	0,5	43	54	0,6	18	30	5,9	3	7	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	10,0	0,5
5/2008	HP(0.3)	2,5	x ^{b)}	0,5	71	60	0,1	27	38	2,5	4	17	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	10,5	0,6
5/2008	HP(0.3) + PVA	2,5	x ^{b)}	0,5	79	60	0,1	28	31	2,6	4	17	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	4,5	0,3

x^{a)} Ei laskettux^{b)} Ei mitattux^{c)} Tulos alle määrittärajän

LIITE 3. Novel LWC III näytteiden mittaustulokset

Sarja	Näyte	Polymeerin annostelu			Paperitekniset			Vesiabsorptio			Öljyabsorptio				Veden kontaktikulma °	Wet-pick test, Prüfbau			Pintalujuus Pick-up m/s
		KAP %	Viskositeetti cP	Polymeerin määrä g/m ²	Ilmanläpäisevyys ml/min	Karheus ml/min	Kiilto	t _{50%} s	DR, 5 s hs	A _{50%} mm ²	t _{50%} s	t _{20%} s	DR, 10 s hs	A _{50%} mm ²		X Ink transfer	Y Ink repellence	Z Wet pick	
5/2012	LWC III	-	-	-	22	1,7	27,1	3,0	26,9	19,1	>10	1,4	12,7	10,1	76	81,5	16,7	1,8	0,6
5/2012	OSA(0.1)	2,1	270	0,5	10	1,5	35,9	>10	2,4	0,2	>10	>10	2,8	0,0	94	101,1	-0,1	-1,0	1,8
5/2012	HP(0.6)OSA(0.12)	1,0	330	0,5	13	1,5	33,6	>10	2,7	0,6	>10	>10	3,7	0,0	95	101,4	0,1	-1,6	1,6
5/2012	HP(0.4)	2,1	26	0,5	15	1,4	32,4	4,8	18,9	11,6	>10	3,3	8,8	1,5	80	97,9	2,8	-0,7	1,3
5/2012	HP(0.4) Ac(0.3)	2,4	122	0,5	11	1,6	33,2	8,9	9,8	6,0	>10	>10	3,7	0,1	86	97,8	4,2	-2,0	2,0
5/2012	HP(0.4) Ac(0.9)	2,1	8,2	0,5	15	1,3	34,0	3,1	25,5	18,8	>10	3,0	9,3	1,9	56	95,2	3,7	1,1	1,0
5/2012	C(0.15) Ac(2.4)	1,6	10,7	0,5	15	1,5	29,8	7,9	10,5	7,6	>10	4,4	8,0	0,8	89	94,0	9,1	-3,1	1,3
5/2012	Water	-	-	-	19	1,7	27,4	1,7	27,0	19,2	>10	1,5	13,2	10,5	77	75,2	14,8	9,9	0,5
5/2012	LWC III_wet	-	-	-	30	1,6	28,5	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	76	74,0	18,4	7,6	0,5
5/2012	OSA(0.1)_wet	2,1	270	0,5	15	1,5	34,5	2,0	23,0	20,3	x ^{b)}	1,3	15,1	15,7	76	99,9	-0,2	0,4	1,6
5/2012	OSA(0.1)_wet	2,1	270	1,0	11	1,3	41,0	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	96	102,8	-1,2	-1,6	1,9
5/2012	HP(0.6)OSA(0.12)_wet	1,0	330	0,5	15	1,3	38,4	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	101	98,0	3,6	-1,6	1,3
5/2012	HP(0.4)_wet	2,1	26	0,5	21	1,4	35,2	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	95	100,6	0,8	-1,4	1,0
5/2012	HP(0.4) Ac(0.3)_wet	2,4	122	0,5	13	1,3	39,3	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	86	99,2	2,1	-1,3	1,4
5/2012	HP(0.4) Ac(0.9)_wet	2,1	8,2	0,5	20	1,2	40,5	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	61	94,6	6,9	-1,5	0,8
5/2012	C(0.15) Ac(2.4)_wet	1,6	10,7	0,5	20	1,4	33,7	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	85	101,7	1,1	-2,8	1,0
5/2012	Water_wet	-	-	-	20	1,3	31,1	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	x ^{b)}	74	62,2	24,4	13,4	0,4

x^{b)}Ei mitattu

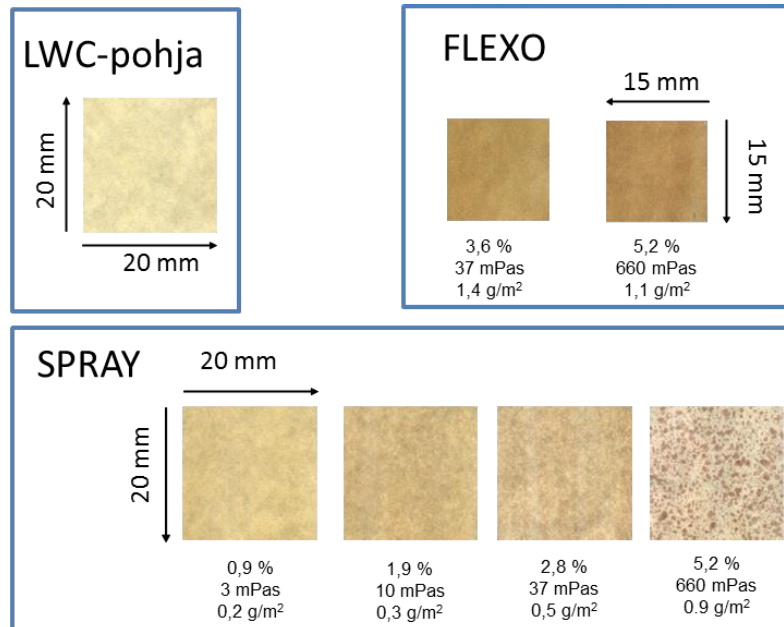
LIITE 5. Esipäälystettyjen hienopaperinäytteiden mittaustulokset

Sarja	Näyte	Polymeerin annostelu			Paperitekniset		Vesi absorptio	Öljy absorptio	Veden	Pintaenergia			Pintalujuus	
		KAP %	Viskositeetti mPa*s	Polymeerin määrä g/m ²	Ilmanläpäisevyys ml/min	Karheus ml/min	t _{80%} s	t _{80%} s	kontaktikulma °	F _{tot} mN/m	F _{disp} mN/m	F _{pot} mN/m	Pick-up cm	Pick-up m/s
9/2007	FP pre a	-	-	-	36	25	3,5	>10	97	42	42	0	5,3	1,0
9/2007	HP(0.3)	2,2	53	0,4	23	35	2,8	>10	56	50	35	15	10,8	1,7
9/2007	HP(0.3) Ac(0.15)	1,3	17	0,4	12	58	7,1	>10	59	49	35	14	8,5	1,4
9/2007	HP(0.3) Ac(0.7)	2,7	30	0,5	8	31	6,3	>10	53	49	32	16	9,3	1,5
9/2007	HP(0.6)	2,4	69	0,5	22	35	3,4	>10	53	50	33	17	9,3	1,5
9/2007	HP(0.6) Ac(0.15)	1,4	22	0,4	21	54	7,5	>10	56	48	33	15	8,8	1,5
9/2007	HP(0.6) Ac(0.7)	2,2	43	0,4	11	35	7,5	>10	57	45	31	14	10,5	1,7
9/2007	CMC(0.5)	2,5	153	0,5	19	60	7,0	>10	58	48	35	14	12,8	2,0
9/2007	CMC(0.5)_e	2,6	15	0,5	19	39	>10	>10	54	48	32	16	9,8	1,6
9/2007	CMC(1.1)_e	2,5	6	0,5	32	42	2,8	>10	65	42	33	9	7,5	1,3
9/2007	Water	-	-	-	41	36	1,4	>10	75	43	42	0	5,0	1,0
9/2007	FP pre a	-	-	-	36	25	3,5	>10	97	42	42	0	5,3	1,0
1/2008	FP pre b	-	-	-	44	32	3,6	>10	98	44	43	0	5,8	1,1
1/2008	CMC(0.1)	2,1	106	0,6	20	129	10,0	>10	63	48	36	12	11,5	1,8
1/2008	CMC(1.1)	1,8	20	0,6	13	51	7,7	>10	34	58	30	28	8,3	1,4
1/2008	M_CMC(1.0)	2	20	0,5	46	124	2,4	>10	45	53	33	20	11,0	1,8
1/2008	FP pre b	-	-	-	44	32	3,6	>10	98	44	43	0	5,8	1,1
1/2008	OSA(0.1)	2,4	39	0,5	13	81	>10	>10	94	29	28	1	10,5	1,7
1/2008	OSA(0.15)	2,6	49	0,6	14	74	>10	>10	95	30	29	1	10,5	1,7

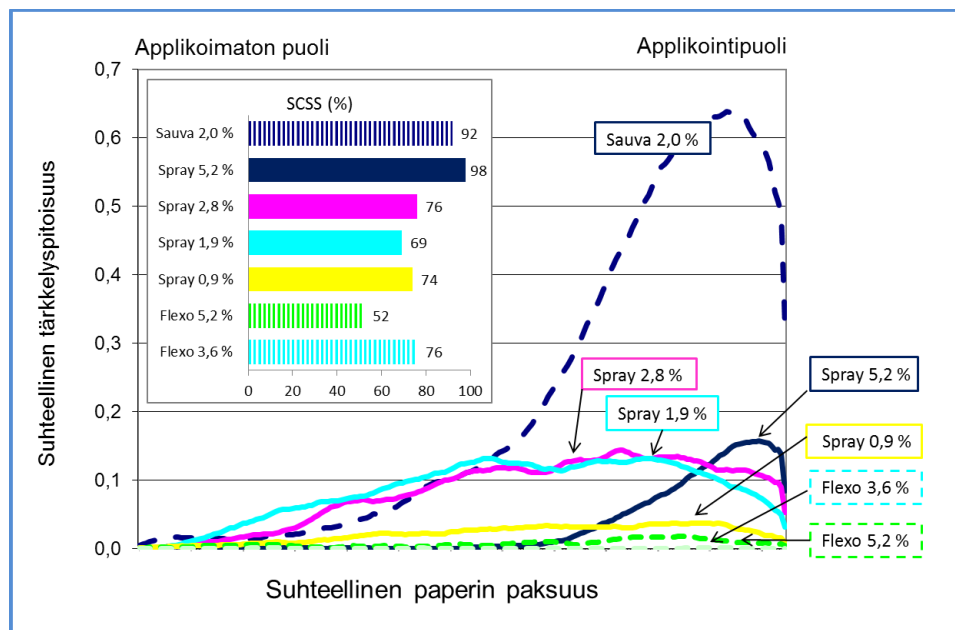
LIITE 6. Pilot-näytteiden mittaustulokset

	Polymeerin annostelu		Paperitekniset			Vesisorptio	Öljyabsorptio	Veden	Pintaenergia		
	KAP %	Polymeerin määrä g/m ²	Ilmanläpäisevyys ml/min	Karheus ml/min	Paksuus µm	t _{80%} s	t _{80%} s	kontaktikulma °	F _{tot} mN/m	F _{disp} mN/m	F _{pol} mN/m
Flexo TAPIO & SFO / FPC											
FP I R (59 g/m ²)	-	0	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ PVA	4	0,7 ja 0,9	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ PVA	6	0,9 ja 1,1	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ HP(0.5)Ac(0.4)	2	~ 0,2	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ HP(0.5)Ac(0.4)	5	0,45 ja 0,55	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ Water	-	0	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
Spray TKK & CSWO / FPC											
FP II Ra (80 g/m ²)	-	0	407	31	x ^{a)}	0,1	2,7	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ PVA	2,0	0,5	315	x ^{a)}	x ^{a)}	0,2	4,0	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ HP(0.3)Ac(0.7)	2,0	0,5	267	x ^{a)}	x ^{a)}	0,6	5,2	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ HP(0.6)Ac(0.15)	2,0	0,5	220	x ^{a)}	x ^{a)}	0,3	3,9	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ Water	-	0	397	x ^{a)}	x ^{a)}	0,1	2,2	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
Flexo Coatema & SFO / KCL											
FP II Rb (74 g/m ²)	-	0	467	18	80	0,1	2,0	22	62	32	30
+ Raisamyl 406	10,3	0,3	425	29	84	0,1	2,5	24	62	33	29
+ HP(0.4)Ac(0.4)	9,5	0,4	363	24	83	0,1	3,7	31	60	33	27
+ OSA(0.15)	2,0	0,3	348	12	80	5,0	6,0	84	41	38	2
FP pre R (67 g/m ²)	-	0	25	33	65	4,0	10	83	39	37	2
+ HP(0.4)Ac(0.4)	10,4	0,5	4,3	43	65	5,5	10	53	51	34	17
LWC I R (42 g/m ²)	-	0	144	87	59	0,4	4,5	56	51	36	14
+ CMC(1.2)	10,0	0,3	92	88	60	0,9	10,0	32	60	31	28
+ HP(0.4)	10,0	1,0	5	112	58	10,0	10,0	59	49	36	14
+ HP(0.4)Ac(0.4)	10,6	0,3	44	77	58	1,4	10,0	45	54	33	21
Spray VTT & Ei koepainatusta											
LWC IV (48 g/m ²)	-	0	18	1,9 ^{b)}	63	3,1	>10	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ OSA(0.1)	1,0	0,4	6	1,8 ^{b)}	54	>10	>10	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
Flexo Coatema & HSWO / KCL											
LWC V (50 g/m ²)	-	0	8	15 / 1,4 ^{b)}	55	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
+ OSA(0.1)	1,0	0,2	11	24 / 1,8 ^{b)}	58	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}	x ^{a)}
x ^{a)} Ei mitattu											
b) PPS-S10											

LIITE 7. HP(0.5) tärkkelyksen tasaisuus ja tunkeuma

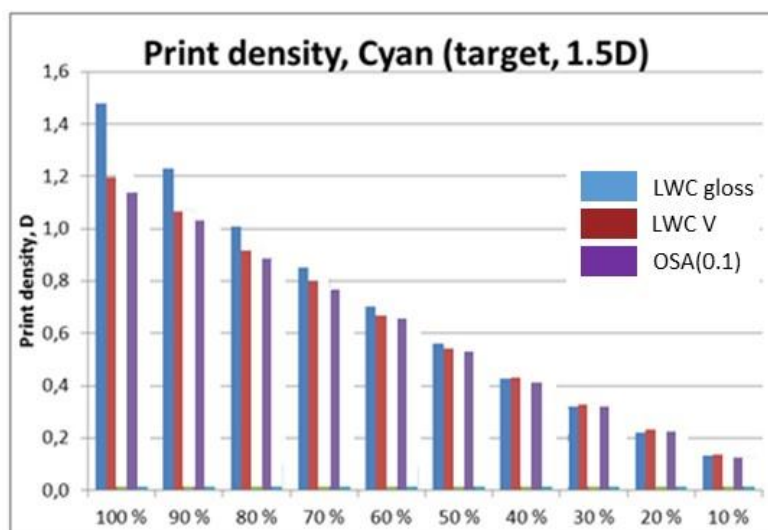
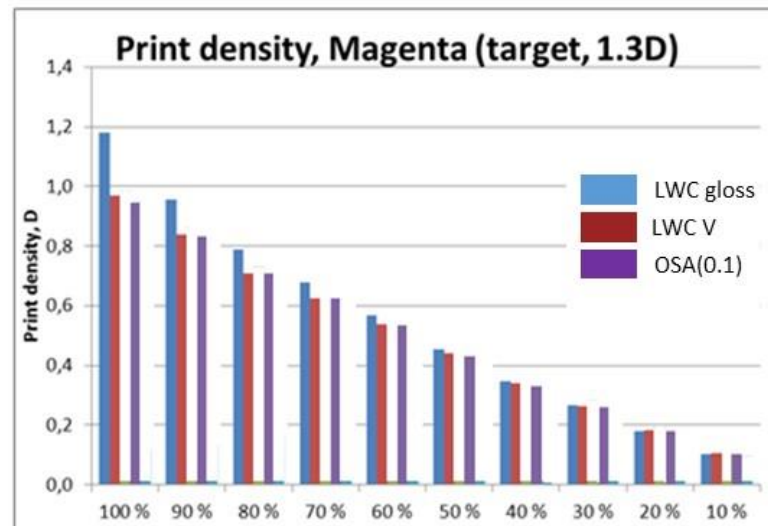
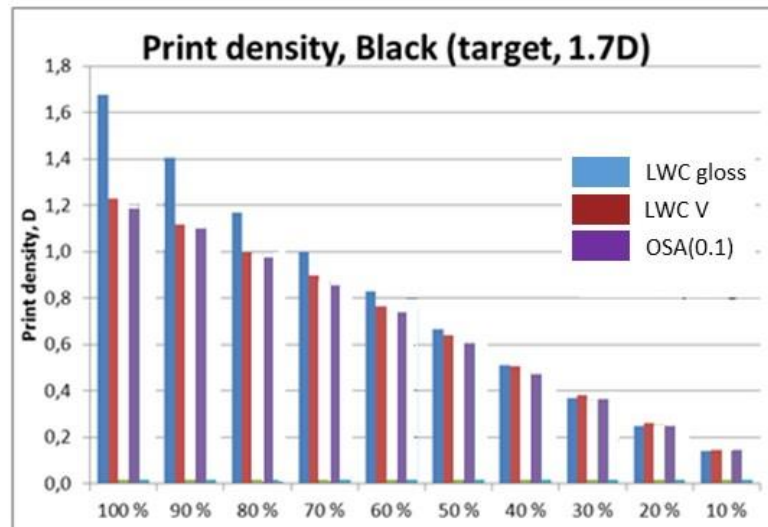


HP(0.5) tärkkelyksen tasaisuus LWC I paperin pinnassa eri applikointiteknikoilla. Tärkkelys värjättiin KI-12-liuoksella ja kuvattiin valomikroskooppiin liitetyllä CCD-kameralla. Kunkin osakuvan alla on esitetty applikoidun tärkkelysliuoksen konsentraatio, viskositeetti ja lopullinen laskennallinen tärkkelysmäärä. Flexopäällystetty näyte värjättiin ja kuvattiin eri kerralla, joten sen tummuus-taso eroaa muista.



HP(0.5) tärkkelysliuosten tunkeutuminen LWC I paperin rakenteeseen eri päällystys-tekniikoilla. Päällystystekniikan yhteydessä mainittu % -luku tarkoittaa tärkkelysliuoksen konsentraatiota. SCSS (Starch content of sprayed side) kuvaa sitä, kuinka paljon applikoidusta tärkkelyksestä on jäänyt käsittelypuolelle.

LIITE 8. Heatset web offset (HSWO) näyttöiden painopintojen densiteetti



LIITE 9. Heatset web offset (HSWO) näyttöiden pisteen kasvu (dot gain)

