



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

MATTI PEIPPO  
SIDEAINEKONSEPTIN VAIKUTUS KARTONGIN JATKOJALOS-  
TETTAVUUTEEN

Diplomityö

Tarkastaja: professori Jurkka Kuusi-  
palo  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden tiedekunnan ko-  
kouksessa 9. syyskuuta 2015

## TIIVISTELMÄ

**MATTI PEIPPO:** Sideainekonseptin vaikutus kartongin jatkojalostettavuuteen

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 83 sivua, 2 liitesivua

Helmikuu 2016

Ympäristö- ja energiatekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Paperinjalostus- ja pakkaustekniikka

Tarkastaja: professori Jurkka Kuusipalo

Avainsanat: kartonki, jatkojalostus, sideaine, päällyste, pakkaaminen

Polymeereillä päällystetty kartonki on elintarvikkeiden pakkaamisessa yleisesti käytetty materiaali. Sen tarkoitus on suojata elintarvikkeita estämällä haitallisen aineiden siirtyminen pakkauksen ja ympäristön välillä. Dispersiopäällystys on yksi menetelmä valmistaa edellä mainittu päällyste. Päällystetystä kartongista leikataan pakkaajalle toimitettavat koteloaihiot stansseilla, jotka samalla nuuttaavat kartonkiin taivutuksen mahdollistavat urat. Nuuttauksen aiheuttama kuormitus saattaa aiheuttaa päällysteeseen murtumia, jotka heikentävät materiaalin barrierominaisuuksia.

Työn tavoitteena oli parantaa dispersiopäällystykseen kehitetyn sideaineen kestävyyttä jatkojalostuksessa. Työssä selvitettiin mitkä tekijät vaikuttavat dispersiopäällysteen murtumiseen ja miten sitä voidaan estää. Kirjallisuusosassa käsiteltiin yleisesti elintarvikkeiden pakkaukselle asettamia vaatimuksia ja käytiin läpi kartongin päällystykseen käytetyt termoplastisia polymeerejä ja niiden ominaisuuksia. Myös nuuttausprosessi kuvattiin yksityiskohtaisesti. Päällysteen jatkojalostettavuuden todettiin riippuvan päällysteen plastisuudesta. Tähän vaikuttavat päällysteessä käytetyt sideaineet ja päällystettä jäykistävät täyte- ja lisäaineet.

Työn kokeellisessa osiossa tutkittiin 19:sta erilaista dispersiota, jotka pohjautuivat poly(styreeni-*co*-(*n*-butyyliakrylaatti)) kopolymeeriin. Pohjana käytettiin esikäsittelmätöntä linerkartonkia ja päällystysmenetelmänä filminsiirtopäällystystä. Nuutatut näytteet värjättiin ja niistä laskettiin murtumien määrä. Näytteistä mitattiin myös Cobb-veden absorptio, vesihöyryn, hapen ja heksaanihöyryn läpäisy sekä nuuttausurien rasvankesto. Päällysteiden takertuvuutta pigmenttitaustaan tutkittiin korotetussa lämpötilassa ja paineessa. Näiden pohjalta voitiin arvioida miten päällysteen muokkaaminen paremmin nuuttausta kestäväksi vaikutti sen suojausominaisuuksiin.

Mittaustuloksista voitiin päätellä päällysteeseen syntyvien nuuttausmurtumien johtuvan polymeerin liian korkeasta lasittumislämpötilasta sekä steerisen stabiilaattorin aiheuttamasta plastisuuden heikentymisestä. Parhaiten nuuttausta kestävä päällyste saatiin vaihtamalla sideainekonseptissa käytetty stabiilaattori toiseen hieman samankaltaiseen yhdisteeseen. Nuuttausmurtumien määrä saatiin minimoitua myös laskemalla sideaineen lasittumislämpötilaa.

Dispersion stabiilaattorin vaihtaminen paransi päällysteen barrierominaisuuksia lukuunottamatta hapen läpäisyä. Polymeerin lasittumislämpötilan laskemisella oli barrierominaisuuksia hieman heikentävä vaikutus. Rasvankestoä tämä kuitenkin paransi nuuttausmurtumien vähentymisen vuoksi.

## ABSTRACT

**MATTI PEIPPO:** The Effect of Binder Concept on the Convertibility of Coated Paperboard

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 83 pages, 2 Appendix pages

February 2016

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Technology

Major: Paper Converting and Packaging Technology

Examiner: Professor Jurkka Kuusipalo

Keywords: paperboard, converting, binder, coating, packaging

Polymer coated paperboard is commonly used for the packaging of food. Its purpose is to protect the product from the surrounding environment by hindering the permeation of substances which might incite spoilage. Dispersion coating is one of the methods to produce said coatings. The coated paperboard is converted into blanks by die cutting. Creases, which enable the precise folding of the paperboard, are also formed during die cutting. During creasing the coating is subjected to tension and shear forces which might induce formation of cracks into the coating, which in turn, impair the barrier properties of the coating.

The purpose of this thesis was to improve the convertibility of a binder concept. The literature review examined variables which affected the cracking of coatings and methods to avoid it. The phenomenon which cause the spoiling of food were reviewed. Different coating materials, compositions and manufacturing methods were also discussed. The creasing process was described in detail. The main reason for crease cracking was found to be insufficient plasticity of the coating.

The aim of the experimental part of this thesis was to find coatings that can withstand creasing without cracking. This was pursued by formulating 19 different kinds of dispersions based on poly(styrene-*co*-(*n*-butyl acrylate)) copolymer. The coating was done on untreated liner carton with the film transfer method. The coated samples were creased and stained to reveal the possible microcracks. Barrier properties of the coatings were studied by measuring the Cobb-values, oxygen, hexane vapor and water vapor transmission rates. The crease grooves durability against grease were also measured. Blocking behavior of the coatings were studied in elevated pressure and temperature.

From the results it was possible to conclude that the cracking of the coating was resulted from the relatively high glass-transition temperature of the PSA-polymer and from the stiffening effect the steric stabiliser had on the coating. Switching the stabiliser to another similar compound improved creasability and the barrier properties of the coating, apart from the oxygen transmission rate. This coating was measured to have especially low hexane vapor transmission rate. Lowering the glass-transition temperature of the polymer was found to have slightly negative effect on the barrier properties. Durability against grease was improved because of the improved resistance against cracking.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Kemira Oyj:n Espoon tutkimus- ja kehityskeskuksessa. Aihe työlle syntyi tarpeesta ratkaista ongelma, johon oli törmätty sideainekonseptin kehityksessä. Minulle annettu vastuu ja vapaus työn suunnittelussa ja sen toteutuksessa tekivät työn parissa vietetystä ajasta todella antoisaa. Erityisen mielekkääksi koin työyhteisössä vallinneen ideoita ja keksintöjä eteenpäin vievän asenteen.

Työn ohjausryhmään Kemiralla kuuluivat Tarja Turkki, Mari Ojanen ja Sami Puttonen. Kiitos antamistanne kommentteista ja kannustuksesta, niillä oli suuri vaikutus työn edistymiseen. Laboratoriossa saamastani käytännön opastuksesta ja mielenkiintoisista kahvipöytäkeskusteluista haluan kiittää kaikkia työkavereitani. Kiitokset myös Tohtorikouluuttava Sanna Auviselle ja Professori Jurkka Kuusipalolle ohjauksesta ja työn tarkastamisesta.

Haluan osoittaa lämpimät kiitokset myös avopuolisolleni, perheelleni ja ystäväilleni kannustuksesta opintojeni aikana. Tätä polkua on ollut paljon helpompi kulkea yhdessä.

Tampereella 19.1.2016

Matti Peippo

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	BARRIERPAKKAUKSET .....	3
2.1	Pakkaamisen tarkoitus .....	3
2.2	Elintarvikepakkausten vaatimukset .....	3
2.2.1	Vesi ja vesihöyry .....	3
2.2.2	Ilmakehän kaasut .....	5
2.2.3	Rasvat ja öljyt .....	6
2.2.4	Aromit .....	8
2.2.5	Valo .....	9
2.3	Barrierpäällysteet kartonki- ja paperipakkauksissa .....	10
2.3.1	Ekstruusiopäällysteet ja laminaatit .....	10
2.3.2	Dispersiopäällysteet .....	11
2.4	Permeaatio polymeereissä .....	13
3.	DISPERSIOPÄÄLLYSTEEN KOOSTUMUS .....	17
3.1	Sideaineet .....	17
3.1.1	Kolloidiset suspensiot .....	17
3.1.2	Polymeerit .....	18
3.2	Täyteaineet .....	18
3.2.1	Kaoliini .....	20
3.2.2	Talkki .....	21
3.3	Lisäaineet .....	22
3.3.1	Dispersion stabilointi .....	22
3.3.2	Pehmittimet .....	23
3.3.3	Paksuntajat .....	24
3.3.4	Vaahdonesto .....	25
3.3.5	Ristisilloitus .....	25
4.	DISPERSIOPÄÄLLYSTYS .....	27
4.1	Dispersiopäällystys teollisessa mittakaavassa .....	27
4.2	Dispersion kuivaus ja kalvon muodostuminen .....	28
4.3	Minimikalvonmuodostumislämpötila (MFFT) .....	29
5.	PÄÄLLYSTEEN OMINAISUUDET .....	31
5.1	Päällysteen mekaaniset ominaisuudet .....	31
5.2	Päällystemäärä ja pohjaradan vaikutus päällysteen ominaisuuksiin .....	34
5.3	Blokkautuminen .....	35
6.	KARTONGIN JATKOJALOSTUS .....	36
6.1	Nuuttaus .....	36
6.2	Barrierpäällysteen nuuttauskestävyys .....	38
6.3	Päällystetyn kartongin ajettavuus jalostus- ja pakkauslinjoilla .....	39
7.	KOKEELLISET MENETELMÄT .....	40
7.1	Tavoitteet ja kokeiden suunnittelu .....	40

7.2	Dispersioiden valmistaminen ja niiden ominaisuuksien mittaaminen .....	41
7.3	Päällystys.....	43
7.3.1	Filminsiirtopäällystys.....	43
7.3.2	Päällysteen neliömassan määrittäminen.....	44
7.4	Nuuttauskokeet.....	45
7.5	Blokkautuvuus.....	45
7.6	Barriermittaukset.....	48
7.6.1	Vesihöyryn läpäisy.....	48
7.6.2	Vedenabsorptio .....	49
7.6.3	Rasvankesto .....	49
7.6.4	Heksaanin läpäisy .....	50
7.6.5	Hapen läpäisy.....	52
8.	TULOKSET .....	53
8.1	Näytteiden valmistus .....	53
8.1.1	Päällystysdispersioiden valmistaminen.....	53
8.1.2	Filminsiirtopäällystys.....	56
8.2	Päällysteiden nuuttauskestävyys .....	58
8.3	Blokkautuvuus.....	62
8.4	Barrierominaisuudet .....	64
8.4.1	Vesihöyryn läpäisy.....	64
8.4.2	Veden absorptio .....	67
8.4.3	Rasvankesto .....	68
8.4.4	Heksaanin läpäisy .....	70
8.4.5	Hapen läpäisy.....	73
8.5	Tulosten luotettavuuden arviointi.....	74
9.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	75
	LÄHTEET.....	78

LIITE 1: Mittaustulokset dispersioiden ja päällysteiden ominaisuuksista

LIITE 2: Nuuttausurista lasketut murtumat

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

ADI	engl. <i>Acceptable Daily Intake</i> , ylin hyväksytty päivittäinen saanti
BfR	saks. <i>Bundesinstitut für Risikobewertung</i> , Liittovaltion riskienarviointilaitos
BMELV	saks. <i>Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz</i> , Ravitsemus-, maatalous- ja kuluttajaturvaministeriö
CaCl <sub>2</sub>	Kalsiumkloridi
CMC	Karboksimetyyliselluloosa
COF	engl. <i>Coefficient of friction</i> , kitkakerroin
CPVC	engl. <i>Critical pigment volume concentration</i> , kriittinen pigmentin tilavuuskonsteraatio
DIC	engl. <i>Digital image correlation</i> , digitaalinen kuvan korrelaatio
GC-FID	engl. <i>Gas chromatography-Flame ionization detector</i> , kaasukromatografi liekki-ionisaatiodetektori
HDPE	engl. <i>High-density polyethylene</i> , korkean tiheyden polyeteeni
HVTR	engl. <i>Hexane vapor transmission rate</i> , heksaanihöyryn läpäisyneopeus
EVOH	Etyylivinyylialkoholi
IR	Infrapuna
LDPE	engl. <i>Low-density polyethylene</i> , matalan tiheyden polyeteeni
MFFT	engl. <i>Minimum film formation temperature</i> , minimikalvonmuodostuslämpötila
MOAH	engl. <i>Mineral oil aromatic hydrocarbon</i> , aromaattinen mineraaliöljy
MOSH	engl. <i>Mineral oil saturated hydrocarbons</i> , tyydyttynyt mineraaliöljy
O <sub>2</sub> TR	engl. <i>Oxygen transmission rate</i> , hapen läpäisyneopeus
PAH	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt
PA	Polyamidi
PAP	Polyfluoratut alkyylifosfaattierit
PFS	Per- ja polyfluoratut alkyylisurfaktantit
PE	Polyeteeni
PEG	Polyetyleeniglykoli
PP	Polypropeeni
PET	Polyeteenitereftalaatti
PSA	Poly(styreeni-co-(n-butyyliaakrylaatti))
PVdC	Polyvinylideenikloridi
PVC	Polyvinylikloridi
PVOH	Polyvinyylialkoholi
RH	engl. <i>Relative humidity</i> , suhteellinen kosteus
SB	Styreeni-butadieeni
UV	Ultravioletti
WVTR	engl. <i>Water vapour transmission rate</i> , vesihöyryn läpäisyneopeus
$\alpha$	muototekijä
$\phi$	tilavuusosuus
$a_w$	veden aktiivisuus
$b$	terän halkaisija
$C_{gL,R}$	nuuttausterän ja vastauran vällys
$d$	uran syvyys

$D$	diffuusiokerroin
$e$	terän poikkeama
$E_d$	liukoisuuden aktivointienergia
$F$	voima
$h$	terän käyntisyvyys
$H$	liukenemisen entalpia
$H_c$	kondensoitumisen entalpian
$H_m$	sekoittumisen entalpia
$J$	diffuusiovuo
$l$	paksuus
$m$	massa
$P$	permeabiliteettikerroin
$p$	paine
$r$	terän kärjen säde
$R$	yleinen kaasuvakio
$R^2$	lineaarisen regression selitysaste
$S$	liukoisuuserroin
$\tau$	jännitys
$t$	aika
$t$	kartongin paksuus
$T$	lämpötila Kelvineinä
$T_c$	kriittinen lämpötila Kelvineinä
$T_g$	lasittumislämpötila
$W$	uran leveys



# 1. JOHDANTO

Kartonkipakkausten globaalit markkinat olivat vuonna 2012 noin 140 miljardia dollaria, josta barrierpäällystettyjen, pääasiassa elintarvikepakkaamiseen käytettyjen kartonkien markkinoiden osuus oli 4,2 miljardia. Pienten kotitalouksien osuuden kasvu, suurten ikäluokkien ikääntyminen sekä elintason nousu ovat lisänneet pakkausmateriaalien kulutusta etenkin Aasiassa, missä markkinoiden kasvun ennakoidaan pysyvän noin 7 %:ssa. [67; 68] Raaka-aineet aiheuttavat merkittävän osan pakkauksen valmistuskuluista, minkä vuoksi pakkausmateriaaleihin liittyvät, etenkin materiaaleja säästävät innovaatiot voivat lisätä pakkauksia valmistavan ja niitä käyttävän liiketoiminnan kannattavuutta.

Pakkauksen keskeisimmät tehtävät ovat suojata, sisältää, viestiä ja helpottaa käsittelyä. Suojauksella tarkoitetaan ympäristön ja tuotteen välillä tapahtuvien vuorovaikutusten estämistä. Tällaisia vuorovaikutuksia voivat olla esimerkiksi ympäristössä esiintyvien yhdisteiden aikaansaama tuotteen aistinvaraisten ominaisuuksien muuttuminen sekä tuotteen kohdistuva mekaaninen rasitus kuljetuksen, käsittelyn tai varastoinnin aikana. [60] Kartonki on pakkausmateriaalina antaa hyvän mekaanisen suojan pakatulle tuotteelle, mutta huokoisen rakenteensa vuoksi se ei sellaisenaan estä aineiden siirtymistä pakkauksen ja ympäristön välillä. Tätä varten kartonkiin on lisättävä estokerros, jota vaikiintuneesti kutsutaan myös barrieriksi.

Barrierpäällysteitä hyödynnetään eniten elintarvikkeiden pakkaamisessa. Elintarvikepakkaamiseen käytetty kartonki päällystetään pääsääntöisesti ekstruusioon ja laminointiin perustuvilla menetelmillä. Tällaiset päällysteet antavat hyvän barrierin kuitupakkaukselle, mutta niiden valmistaminen vaatii usein erillisen prosessivaiheen. Dispersiopäällystyksessä tältä voidaan välttyä. Tämä prosessi vastaa hyvin yleisesti käytössä olevaa paperin ja kartongin pigmenttipäällystystä. Dispersiopäällystettyä kartonkia on tyypillisesti käytetty matalaa tai keskitason suojaa vaativien elintarvikkeiden tai non-food tuotteiden pakkaamiseen. Dispersiopäällysteiden etuja ovat on-line päällystyksen lisäksi kompostoitavuus ja kierrätettävyys, eikä niiden valmistuksessa ole vastaavia prosessirajoitteita päällysteen minimipaksuudelle kuin ekstruusiopäällystyksessä. [41]

Päällystetty kartonki toimitetaan rullina tai arkkeina kartongin jalostajalle, joka painaa kartongin, stanssaa arkeista koteloaihiot ja usein myös liimaa ne. Stanssauksessa aihioihin painetaan nuuttausurat, jotka toimivat eräänlaisia saranoina aihioon tehtäville taitoksille. Nuuttaus on barrierpäällysteen eheänä pysymisen kannalta kriittinen vaihe, sillä pienelle alueelle kohdistuu nuutattaessa suuria leikkaus- ja puristusvoimia. Mikäli päällyste ei ole tarpeeksi plastista, voivat nämä rasitukset murtaa sen, minkä seurauksena pakkauksen barrier ominaisuudet heikentyvät. Haitalliset aineet voivat siirtyä murtumien kautta

paljon vapaammin pakkauksen läpi. [48] Päällysteen murtumista jatkojalostuksessa ei ole juurikaan tutkittu barrierpäällysteiden näkökulmasta. Biopohjaisia päällysteitä käsittelevissä julkaisuissa ongelma kuitenkin usein mainitaan. [38; 49] Aiemmat nuuttaus- ja taivutusmurtumaa käsitelleet tutkimukset ovat keskittyneet pigmenttipäällysteisiin, joissa murtumat aiheuttavat lähinnä visuaalista haittaa. Näissä tutkimuksissa on todettu, että sideaineen lasittumislämpötilalla on merkittävä vaikutus murtumien syntymiseen. [4; 40; 80]

Tässä työssä tutkitaan dispersiopäällysteen murtumista nuuttauksessa. Työ on luonteeltaan soveltava tutkimus, jossa ongelmaan etsitään ratkaisua kirjallisuuden pohjautuvan selvityksen ja tämän pohjalta suunniteltujen koejärjestelyjen avulla. Työ vastaa seuraaviin kysymyksiin:

*Mitkä tekijät vaikuttavat päällysteen nuuttauskestävyyteen ja miten sitä voidaan parantaa?*

*Miten nuuttauskestävyyden muokkaaminen vaikuttaa päällysteen barrierominaisuuksiin?*

Työn kokeellisessa osassa tutkitaan pehmittimien, stabilaattorien, täyteaineen sekä kopolymerin lasittumislämpötilan vaikutusta päällysteen nuuttauskestävyyteen ja barrierominaisuuksiin. Tavoitteena on löytää menetelmät, joiden avulla tutkimuksen kohteena olevasta sideainekonseptista voidaan valmistaa nuuttausta kestävä dispersiopäällyste, jolla on mahdollisimman hyvät barrierominaisuudet.

Työn teoriaosassa käsitellään ensin yleisesti pakkaamisen tavoitteita ja mitä vastaan elintarvikkeet tarvitsevat suojaa ja minkälaisilla materiaaleilla tällainen suoja voidaan saavuttaa. Tämän jälkeen tarkastellaan dispersiopäällysteiden koostumusta ja erilaisia päällystysmenetelmiä. Luvun 5 tarkoitus oli selvittää, miten termoplastinen polymeeri käyttäytyy kuormituksen alla. Tässä luvussa pohditaan myös miten päällystettävän substraatin ominaisuudet vaikuttavat päällystettävyyteen ja muodostetun päällysteen ominaisuuksiin. Luku 6 käsittelee kartongin nuuttausta ja päällysteen nuuttauskestävyyttä.

Työn kokeellisessa osiossa esitetään kaksi hypoteesia nuuttausmurtumien syntymismekanismeille, joita testataan valmistamalla erilaisia päällysteitä. Näiden koostumusta ja mittaamentelmiä kuvailaan luvussa 7. Saatuja mittaustuloksia ja niiden merkitystä arvioidaan luvussa 8. Viimeinen luku sisältää yhteenvedon ja tuloksista tehdyt johtopäätökset.

## 2. BARRIERPAKKAUKSET

### 2.1 Pakkaamisen tarkoitus

Pakkauksella tarkoitetaan mistä tahansa materiaalista valmistettua tuotetta, joka on tarkoitettu tavaroiden säilytykseen ja suojaamiseen. Pakkaus mahdollistaa tavaroiden turvallisen käsittelyn ja kuljetuksen kuluttajalle sekä helpottaa esillepanoa. [2] Pakkauksen tärkeimpänä tehtävänä pidetään usein suojausta. Etenkin elintarvikkeet tarvitsevat suojausta ympäristöltään, jonka kanssa ne ovat koko elinkaarensa ajan jatkuvassa vuorovaikutuksessa. Tuote voi muuttua myyntikelvottomaksi esimerkiksi nesteiden vuotaessa pakkauksesta, aistinvaraisten ominaisuuksien muututtua tai mekaanisesta rasituksesta aiheutuneiden vaurioiden vuoksi. [60]

Elintarvikkeiden sekä tiettyjen hygieni- ja lääketieteellisuuden tuotteiden tapauksessa pakkauksen tärkeä tehtävä on hidastaa aineiden siirtymistä pakkauksen ja ympäristön välillä. Tällaista pakkauksen ominaisuutta kutsutaan barrieriksi. Barrieripakkaamisen tavoitteena on luoda juuri kyseessä olevaan käyttökohteeseen sopiva estokerros. Liian heikko barrier saattaa johtaa elintarvikkeen ennenaikaiseen pilaantumiseen, mutta toisaalta liian voimakas barrier on resurssien tuhlausta. [48]

Pakkauksen keskeinen tehtävä on myös olla vuorovaikutuksessa kuluttajan kanssa. Kuluttaja käsittelee keskimäärin kolmeakymmentä pakkausta päivittäin. Huonosti käytetty pakkaus saa kuluttajan todennäköisesti vaihtamaan kilpailevaan tuotteeseen, jos sellainen on tarjolla. Pakkaus on myös erinomainen viestinnän väline. Painatuksen välittämän viestin selkeys ja sen antama informaatio ovat onnistuneen pakkauksen tunnusmerkkejä. Hyvä pakkaus vahvistaa kuluttajan uskollisuutta brändiä kohtaan. [59; 60]

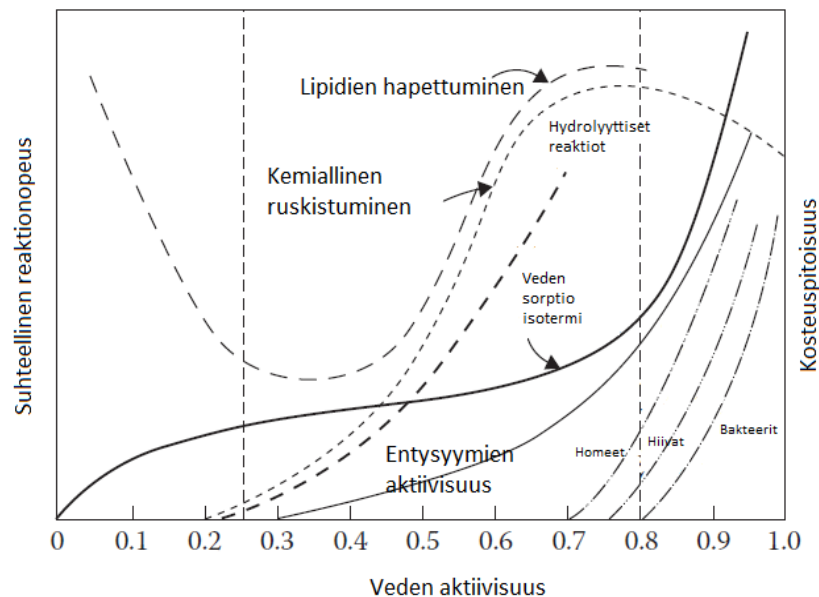
### 2.2 Elintarvikepakkausten vaatimukset

#### 2.2.1 Vesi ja vesihöyry

Lähes kaikki elintarvikkeet sisältävät luonnostaan vettä. Veden määrä ja aktiivisuus vaikuttavat muun muassa tuotteen suutuntumaan sekä kemiallisiin että biologisiin pilautusprosesseihin. Veden aktiivisuudella tarkoitetaan vesiliuoksen ja puhtaan veden höyrönpaineiden suhdetta. Elintarvikkeilla tämä voidaan laittamalla tuote suljettuun tilaan ja mittaamalla tuotetta ympäröivän ilman kosteus tasapainon asetuttua. Mikäli tämä suhteellinen kosteus poikkeaa pakkausta ympäröivän ilman suhteellisesti kosteudesta, tapahtuu pakkauksen lävitse konsentraatiogradientin vuoksi permeaatiota. Permeaatiolla tarkoitetaan aineen kulkeutumista materiaalin läpi. Tämä saa aikaan muutoksen höyrönpaineessa

pakkauksen sisällä, mikä puolestaan aiheuttaa muutoksen tuotteeseen sitoutuneen veden määrässä ja sen aktiivisuudessa. [27]

Korkea veden aktiivisuus mahdollistaa mikrobien lisääntymisen, mikäli muut olosuhteet ovat sille otollisia. Patogeenisten mikrobien lisääntyminen pysähtyy kun veden aktiivisuus on alle 0,91. Pilaantumista aiheuttavat homeet voivat lisääntyä vielä veden aktiivisuuden ollessa 0.60. Korkea veden aktiivisuus edistää myös entsyymaattisten ja kemiallisten reaktioiden nopeutta, kuten kuvasta 2.1 nähdään. [21]



**Kuva 2.1.** Kuvaajassa on esitetty elintarvikkeen pilaantumiseen vaikuttavien prosessien nopeus veden aktiivisuuden funktiona. [60]

Pakkauksen tehtävä on hidastaa tai estää kokonaan vesihöyryn siirtyminen pakkauksen ja ympäristön välillä, jolloin tuotteen kosteuspitoisuus pysyy siedettävien raja-arvojen sisällä sille suunnitellun hyllyän ajan. Mikäli tuotteella on hyvin korkea veden aktiivisuus ja sitä ei ole mahdollista laskea tai muutoin estää mikrobien kasvua pakkauksessa, on pakkausmateriaalilla oltava hieman vesihöyryä läpäisevä. Tämä estää esimerkiksi homehtumisen, joka on kuivumista nopeampi prosessi. [27]

Kirjallisuudessa on tarjolla hyvin kattavasti tietoa eri elintarvikkeiden veden aktiivisuuksista. Taulukkoon 2.1 on listattu veden aktiivisuuksia muutamista eri elintarvikeryhmistä. On huomioitava että arvot voivat vaihdella hyvin paljon eri tuoteryhmien sisällä johtuen elintarvikkeiden erilaisesta koostumuksesta. Veden aktiivisuutta elintarvikkeessa voidaan laskea lisäämällä siihen aineita, jotka sitovat vesimolekyylejä itseensä tyypillisesti hydroksidiryhmien avulla. Tällaisia aineita ovat esimerkiksi suolat, sokerit, polyolit, polysakkaridit sekä proteiinit. [27]

Elintarvikkeen vaatima vesihöyrybarrier riippuu siis paljolti siinä olevan veden aktiivisuudesta, joka korreloi osittain tuotteen vesipitoisuuden kanssa. Taulukosta 2.1 nähdään

että esimerkiksi snackseilla suhteellinen kosteus pakkauksen sisällä on alle 20 %. Tyypillinen kosteuspitoisuus tällaisissa tuotteissa on alle 3 m-%. Nesteillä veden aktiivisuus puolestaan on hyvin korkea. [5]

**Taulukko 2.1.** Veden aktiivisuus eri elintarvikeryhmissä. [5]

Elintarvikeryhmä	Veden aktiivisuus ( $a_w$ )
Snacksit	< 0,2
Kuivapastat	0,33 – 0,39
Keksit	0,18 – 0,65
Liha	0,99
Hedelmät	> 0,97
Jauhot	0,35 – 0,52
Murot	0,15 – 0,47
Leipä	0,94
Maito	0,99
Juusto	0,7 – 0,95
Voi	0,827 – 0,952

Pakkausmateriaalien kykyä toimia vesihöyrybarrierina testataan altistamalla materiaali vesihöyrylle ja mittaamalla läpäisseen vesihöyryn konsentraatio tai absorbantin massan muutos ajan funktiona. Läpäisy vesihöyryn suhteen riippuu mittausolosuhteista, materiaalista sekä materiaalin valmistusmenetelmistä. Vakiintuneita mittausolosuhteita ovat 38 °C ja 90 % RH sekä 25 °C ja 75 % RH, joista ensimmäinen kuvaa materiaalin suorituskykyä trooppisissa olosuhteissa ja jälkimmäinen lauhkeissa olosuhteissa. [60] Mittauksia suoritetaan usein myös vakio-olosuhteissa (23 °C ja 50 % RH).

### 2.2.2 Ilmakehän kaasut

Happi osallistuu useisiin elintarvikkeissa tapahtuviin pilaantumisprosesseihin. Ilmakehässä esiintyvät happiradikaalit reagoivat muun muassa rasvojen ja öljyjen kanssa *autoksidiaatio* reaktiolla. Hapettumistuotteet aiheuttavat elintarvikkeissa epämiellyttäviä haju- ja makuhaittoja. Lisäksi ne voivat reagoida edelleen esimerkiksi vitamiinien kanssa, mikä heikentää tuotteen ravintoarvoja. Happi mahdollistaa myös aerobisten mikrobin lisääntymisen. [60]

Hapettumisreaktiota voidaan hidastaa estämällä joko hapen tai reaktiota aktivoivan valon pääsy pakkaukseen. Myös säilytyslämpötilalla on vaikutusta reaktion nopeuteen. Tehokkain keino on poistaa happi pakkausvaiheessa vakuumilla tai korvaamalla se suojakaasulla. Suojakaasuna voidaan käyttää esimerkiksi inerttiä typpeä. Toisaalta tuoret lihat, jotka sisältävät myoglobiinia, pakataan suojakaasuun joka koostuu noin 75 %:sta happea ja 25 %:sta hiilidioksidia. Hiilidioksidi hidastaa mikrobin lisääntymistä ja korkea happipitoisuus säilyttää lihassa kuluttajaa miellyttävän punaisen värin. [1; 60]

Pakkausmateriaalin hyvä saumautuvuus, saumausmateriaalin alhainen permeabiliteetti ja pakkausmateriaalin tasalaatuisuus ovat edellytyksiä hyvälle happisuojuudelle. [55] Suojakaasun käytöstä huolimatta pakkaukseen saattaa jäädä tai sinne voi vuotaa hapetta, joka voidaan poistaa hapenpoistajilla (engl. *oxygen scavenger*). Hapenpoistajat reagoivat hapen kanssa sitoen ne itseensä. [60]

### 2.2.3 Rasvat ja öljyt

Rasvojen ja öljyjen absorboituminen elintarvikkeesta pakkausmateriaaliin laskee tuotteen ravintoarvoja sekä heikentää etenkin kartongista valmistettujen myynti- tai kuljetuspakkausten ulkonäköä ja käytettävyyttä. Esimerkki tällaisesta tuoteryhmästä nähdään kuvassa 2.2.



**Kuva 2.2.** *Leivonnaiset ovat eräs tuoteryhmä, joiden pakkaamisessa voidaan hyötyä rasvabarrierin käytöstä. [13]*

Öljymäisten aineiden siirtyminen saattaa tapahtua myös ympäristöstä elintarvikkeeseen. On esimerkiksi havaittu, että elintarvikkeisiin absorboituu eri lähteistä peräisin olevia mineraaliöljyjä, joiden tiedetään imeytyvän elimistöön aiheuttaen histologisia muutoksia muun muassa imusolmukkeissa, maksassa ja pernassa. Biederman *et al.* osoittivat vuonna 2009 kehittämällään analyysimenetelmällä mineraaliöljyjen migratoituvan kierrätyskuitua sisältävistä pakkauksista ruoka-aineisiin. Migraatiolla tarkoitetaan tässä yhteydessä aineiden siirtymistä elintarvikkeeseen materiaaleista, joiden kanssa elintarvike on kosketuksissa. Mineraaliöljyjä käytetään yleisesti offset painoväreissä, josta niiden uskotaan kulkeutuvan kierrätyskuidusta valmistettuihin elintarvikepakkauksiin. [10; 23]

Mineraaliöljyiksi kutsutaan raakaöljystä peräisin olevaa hiilivetyfraktiota, jossa molekyylien hiiliatomien määrä on noin 10 – 50. Mineraaliöljyt voidaan jakaa kemiallisen rakenteen perusteella kahteen ryhmään: aromaattisiin (*MOAH*) ja tyydyttyneisiin hiilivetyihin (*MOSH*). Polysyklisen aromaattisten hiilivetyjen (*PAH*-yhdisteet) tiedetään aiheuttavan syöpää. [23]

Vuonna 2013 Euroopan elintarviketurvallisuusvirasto laati selvityksen, jonka tarkoitus oli arvioida elintarvikkeissa esiintyvien mineraaliöljyjen aiheuttamia riskejä. Selvityksessä suositellaan matala- ja keskiviskoosisten mineraaliöljyjen hyväksytyjen päivittäisten saantirajojen (*ADI*) uudelleenarviointia. Selvityksessä todetaan myös että kierrätyskuidusta valmistetut elintarvikepakkaukset ovat todennäköisesti merkittävä mineraaliöljyjen altistumislähde, minkä vuoksi näiden pakkausten valmistuksessa tulisi käyttää barriermateriaaleja. [23]

Esimerkiksi Saksan elintarviketurvallisuusviranomaiset (BfR, BMELV) esittivät vuonna 2014 luonnoksen säädöksestä, joka rajoittaisi mineraaliöljypitoisuudet kierrätyskuitua sisältävissä kartongeissa  $\leq 24 \text{ mg kg}^{-1}$  MOSH ja  $\leq 6 \text{ mg kg}^{-1}$  MOAH. Näiden ylittyessä kartonkia voitaisiin kuitenkin käyttää, mikäli migraatio elintarvikkeisiin rajoitetaan esimerkiksi barrierpäällysteellä  $\leq 2 \text{ mg kg}^{-1}$  MOSH (C20 - C35) ja  $\leq 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  MOAH (C16 – C35). [14]

Tällä hetkellä mineraaliöljyjen määrittämiseen käytetyllä BfR:n julkaisemalla menetelmällä saatujen tulosten tulkinta on haasteellista näytteissä luonnostaan esiintyvien hiilivetyjen vuoksi. Tämä muun muassa on herättänyt kritiikkiä luonnosta kohtaan. On todennäköisestä, että tulevaisuudessa tullaan rajoittamaan myös prosessoinnin, valmistuksen ja kuljetuksen aikana elintarvikkeisiin siirtyvien mineraaliöljyjen määrää. [34]

## 2.2.4 Aromit

Useissa elintarvikepakkaussovelluksissa orgaanisten aineiden, kuten aromien sekä liuotimien permeatio pakkausmateriaalin läpi on tärkeä parametri aistinvaraisten ominaisuuksien säilymisen kannalta. Elintarvikkeen makuprofiili voi muuttua kun makuaistimuksen antavat, helposti höyrystyvät yhdisteet karkaavat pakkauksesta. Vastaavasti voi käydä, kun ympäristöstä tai pakkausmateriaalista peräisin olevat yhdisteet pääsevät kosketuksiin elintarvikkeen kanssa. [60]

Ominaisia makuja antavia aromeja ovat esimerkiksi sitrushedelmien limoneeni, leivän kuoreen paistossa syntyvä 2-asetyyli-1-pyrroliini, kahville paahteisen tuoksun antava 2-furyylimerkaptaani sekä hedelmissä esiintyvät esterit. Erityisesti paistamalla ja fermentoimalla valmistetuissa elintarvikkeissa on runsaasti helposti haihtuvia yhdisteitä. Kahvissa, teessä, kaakaossa, leivässä ja oluessa näitä yhdisteitä tiedetään olevan yli 800, joista vain osa muodostaa tuotteelle ominaisen tuoksun. Jotta näiden aromien konsentraatio ei laskisi, on pakkausmateriaalissa oltava suoja aromeja vastaan. [8]

Pakkausmateriaalin barrierominaisuudet, makuaineiden molekyyli rakenne, elintarvikkeen rakenne sekä ympäristön olosuhteet ovat tekijöitä, jotka vaikuttavat makuaineiden ja aromien karkaamiseen tai niiden sorptioon. Mekanismit aineiden siirtymiselle permeaatiolla pakkausmateriaalin läpi esitetään luvussa 2.4, jossa tarkastellaan myös polymeerin sekä permeoituvan aineen kemiallisen rakenteen vaikutusta permeaatioon. Sorptioon, desorptioon, migraatioon ja permeaatioon vaikuttavia ulkopuolisia tekijöitä ovat muun muassa varastointiaika, ilmankosteus, lämpötila sekä sellaiset elintarvikkeessa olevat aineet, jotka vaikuttavat näihin prosesseihin. [60]



## 2.2.5 Valo

Valo on sähkömagneettista säteilyä, joka voi absorboitua molekyyliin. Säteilyn aallonpituus on kääntäen verrannollinen sen sisältämään energiaan, jonka suuruus määrittelee millaisia muutoksia molekyyliin voi säteilyn absorboituessa tapahtua. Näkyvän valon sekä UV-säteilyn aallonpituudet voivat nostaa molekyylin elektroneja korkeammille energiatiloille tai jopa ionisoida molekyylin. Nämä ilmiöt voivat saada aikaan reaktioita, jotka heikentävät polymeeripohjaista pakkausmateriaalia tai elintarvikkeen aistinvaraisia ominaisuuksia. [60]

Orgaaniset väriaineet, joita on usein läsnä elintarvikkeissa, voivat toimia valoherkistiminä, jotka ovat eräänlaisia valoaktivoituvia katalyyttejä. Väriaineet kykenevät absorboimaan näkyvää valoa konjugoituneiden kaksoissidosten avulla. Tällaisessa systeemissä delokalisoituneiden elektronien energiatasojen väliset erot ovat niin pieniä, että näkyvän valon energia riittää nostamaan ne korkeammalle energiatasolle. Virittyneet väriainemolekyylit voivat purkautua takaisin perustilaan törmäämällä toiseen molekyyliin, mikä saattaa käynnistää mahdollisen virrehajun muodostavan reaktion. Esimerkiksi riboflavinin (B<sub>2</sub>-vitamiini) tiedetään toimivan valoherkistimenä maidossa ja oluessa, jotka ovat valoherkkyydestään tunnettuja elintarvikkeita. [8; 51]

Paras tapa suojata elintarvikkeita valon vaikutuksilta on käyttää niiden pakkaamisessa materiaaleja, jotka absorboivat tai heijastavat haitalliset valon aallonpituudet. Valon aktivoimat hapettumisreaktiot voidaan estää myös tehokkaalla happibarrierilla. Elintarvikkeissa tapahtuvien muutosten lisäksi valo voi heikentää polymeeripohjaisten pakkausmateriaalien mekaanisia ominaisuuksia foto-oksidaatio reaktioilla. Tämä voidaan estää seostamalla polymeeriin stabilaattoreita, jotka absorboivat korkeanenergisestä UV-säteilystä ja luovuttavat absorboituneen energian lämpönä ympäristöönsä. [60]

## 2.3 Barrierpäällysteet kartonki- ja paperipakkauksissa

Kartonki ja paperi ovat pakkausmateriaaleina erinomaisia antamaan mekaanista suojaa, mutta niiden kyky estää rasvojen, kaasujen tai kosteuden permeaatiota on heikko. Kuitumateriaalien huokoisen rakenteen vuoksi riittävät barrierominaisuudet saavutetaan usein vasta polymeeristä koostuvalla, tiiviillä estokerroksella, joka on mahdollista luoda esimerkiksi dispersio- ja ekstruusiopäällysteillä sekä laminoimalla. [43]

### 2.3.1 Ekstruusiopäällysteet ja laminaatit

Ekstruusiopäällystys ja laminointi ovat yleisiä tapoja jalostaa muovikalvoista, metallikalvoista ja kuitumateriaaleista elintarvikepakkaamiseen soveltuvia tuotteita. Ekstruusiopäällystyksessä sulanut muovi pursotetaan liikkuvan pohjaradan pintaan. Pohjarata voi olla esimerkiksi paperia, kartonkia, alumiini-, taso- tai puhalluskalvoa. Laminointi on puolestaan kahden radan yhdistämistä, missä usein ekstruusiota käytetään liimaamaan radat yhteen. Laminaatti voidaan liimata myös vesipohjaisilla polymeeriliuosilla tai -dispersioilla. [27]

Ekstruusioon perustuvien menetelmien etuna on muun muassa mahdollisuus liittää yhdessä prosessissa useita erilaisia materiaaleja yhteen. Nykyisin markkinoilla on esimerkiksi puhalluskalvolinjoja, joissa on jopa yksitoista erillistä ekstruuderia. Ekstruusiopäällysteitä ja laminaatteja käytetään useiden erityyppisten elintarvikkeiden pakkaamiseen. Esimerkiksi hiilihapottomien nesteiden pakkaamiseen käytetään tyypillisesti seuraavia rakenteita:

- PE/Kartonki/PE
- PE/Kartonki/EVOH/Ionomeeri/PE
- PE/Kartonki/Ionomeeri/Alumiini/Ionomeeri/PE

Näissä PE, eli polyeteeni toimii vesi- ja vesihöyrybarrierina sekä pakkauksen kuuma-  
saumauksen mahdollistavana kerroksena. [27; 42]

Etyylivinyylialkoholi (EVOH) on erinomainen happibarrier, mutta se ei ole yhteensopiva PE:n kanssa. Erilaiset polymeerit voidaan liittää toisiinsa esimerkiksi ionomeerillä. EVOH:n käyttö edellyttää myös molemminpuolisen kosteussuojan, sillä se absorboi herkästi vettä, mikä puolestaan heikentää sen barrierominaisuuksia. Alumiinikalvon sisältävät laminaatit antavat erinomaisen barrierin valoa ja aineiden permeoitumista vastaan. Kaasu- ja aromibarrier voidaan muodostaa myös polyamideilla (PA), polyvinylideenikloridilla (PVdC) tai metallisoidulla polyeteenitereftalaatilla (PET). Alumiinikalvo, PVdC ja ionomeerit antavat myös hyvän suojan öljyjä ja rasvoja vastaan. [43; 60]

Polyeteenistä on olemassa lukuisia eri laatuja, jotka poikkeavat muun muassa moolimassan, moolimassajakauman, sivuketjujen määrän ja niiden pituuden suhteen. Nämä vaikuttavat polyeteenin tiheyteen, jota käytetään polyeteenin nimeämiseen. Korkeatiheyksisellä PE:llä (HDPE) ja polypropeenilla on hyvän vesi- ja verihöyrybarrierin lisäksi kohtuullinen rasva- ja öljybarrier. HDPE:llä sivuketjujen määrä on pieni ja ne ovat lyhyitä, mikä mahdollistaa korkean kiteisyyden molekyylien tiiviimmän pakkautumisen vuoksi. Tämä vähentää esimerkiksi kaasujen permeaation noin neljännekseen verrattuna matalan tiheyden PE:iin. Taulukkoon 2.2. on kirjattu muutamien yleisten ekstruusiopäällysteiden ja laminaattien *WVTR* (water vapour transmission rate) ja *O<sub>2</sub>TR* (oxygen transmission rate) arvoja. [28; 60]

**Taulukko 2.2.** *Polymeerikalvoille (25 µm) mitattuja WVTR ja O<sub>2</sub>TR arvoja. [60]*

Polymeeri (25 µm)	<i>O<sub>2</sub>TR</i>		<i>WVTR</i>
	(23 °C/0 % RH) [ml m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	(38 °C/90 % RH) [g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	(25 °C/75 % RH) [g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]
LDPE	7400	12,5	4,0
HDPE	1600	3,7	1,45
PP	3040	8,2	3,3
PP (orientoitu)	1550	5,0	1,35
PP (orientoitu ja metalloitu)	35	1,00	
PVdC/PVC kopolymeeri	1,25–14,5	0,6–3,2	3,4
PET	55	20	7,0
PET (PVdC/PVC päällystetty)	8	8,5	3,4
PET (metalloitu)	0,65	1,0	0,4
PA 6	40	280	80–110
PA 6 (orientoitu)	18	130	28
EVOH (32 % eteeniä)	0,2	80	32

### 2.3.2 Dispersiopäällysteet

Yleisin kartongin ja paperin päällystysmenetelmä on pigmenttipäällystys, jossa pigmenttipartikkelien ja niitä sitovien polymeeripartikkelien vesipohjainen dispersio, eli pasta, annostellaan radan pintaan ja kuivataan lämmön avulla. Pigmenttipäällysteessä sideaineen osuus on tyypillisesti hyvin matala, minkä vuoksi sillä ei ole sanottavia barrierominaisuuksia. Pigmenttipäällysteen tarkoitus on parantaa kuitupohjan optisia ominaisuuksia, jotka vaikuttavat siihen tehtävän painatuksen laatuun. Kun päällysteessä käytetään riittävän suuri osa polymeerejä, saadaan kartongin tai paperin pintaan muodostettua yhtenäinen kalvo, joka voi toimia estokerroksena eli barrierina haitallisten aineiden läpäisyä vastaan. Tällöin puhutaan dispersiopäällysteestä. [48]

Dispersiopäällysteen luomiseksi polymeerin täytyy pystyä muodostamaan stabiili suspensio veteen. Tällaisia polymeerejä valmistetaan emulsio- ja suspensiopolymeroinnilla, jossa tuotteena muodostuu valmiiksi veteen dispergoituneita nanometriluokan kokoisia

polymeeripartikkeleita. [28] Dispersiopäällysteitä on pystytty valmistamaan myös mekaanisesti jauhamalla polyolefiinejä ja dispergoimalla nämä veteen [79]. Alla on lueteltu esimerkkejä dispersiopäällysteissä käytetyistä polymeereistä:

- Poly(styreeni-*co*-butadieeni)
- Polyvinylideenikloridi
- Polyakrylaatit
- Polymetakrylaatit
- Polyvinyyliasetaatit

Akrylaatteja käytetään tyypillisesti kopolymeereinä, jolloin toinen monomeeri voi olla esimerkiksi vinyyliasetaatti, akrylonitriili, alkyyliakrylaatti tai styreeni. Styreenillä ja alkyyliakrylaateilla voidaan muokata päällysteen kestävyyttä, kovuutta, elastisuutta ja veden, liuottimien sekä rasvankestoa. Polymeerisuspension stabiiliutta voidaan parantaa lisäämällä hydrofiilisiä komponentteja polymeeriin. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi akryyli- ja maleiinihappo. [48]

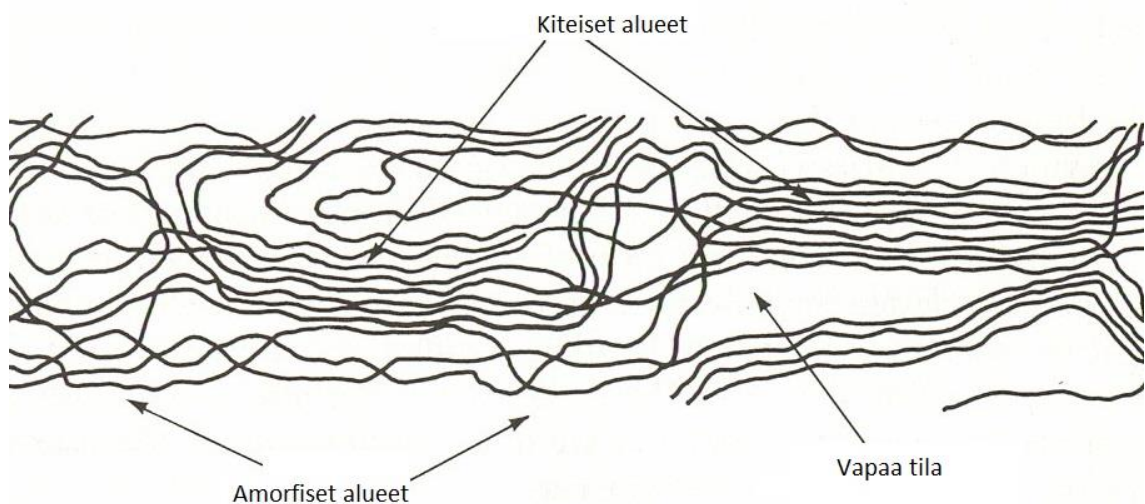
Dispersiopäällystetyt pakkausmateriaalit ovat usein helpompi kierrättää kuin ekstruusiopäällysteet tai laminaatit. Dispersiopäällysteet ovat helpommin pulperoituvia ja ne ovat usein myös kompostoituvia. Mikäli päällysteessä ei ole käytetty paperi- tai kartonkikoneen vesikiertoa häiritseviä yhdisteitä, voidaan tuotantolaitoksen sisäinen hylky käyttää esimerkiksi kartonkikoneella raaka-aineena ilman erikoiskäsittelyjä. [41]

Polymeeripohjaisten dispersioiden lisäksi paperin ja kartongin rasvan- ja vedenkestoa voidaan parantaa fluoriyhdisteillä, joita ovat esimerkiksi per- ja polyfluoratut alkyylisurfaktantit (PFS). Näiden annostelu voi tapahtua dispersiopäällysteiden tavoin emulsiona radan pintaan, mutta niitä käytetään myös massaliimana. Massaliimauksella saatu suoja säilyy vaikka materiaalin kohdistuisi sen pintaa kuluttavia voimia. [26]

Tyypillisiä käyttökohteita fluoriyhdisteillä käsitellyille papereille ja kartongeille ovat pikaruokapakkaukset. Yleisiä fluorokemikaaleja ovat esimerkiksi mono- ja dipolyfluoratut alkyylifosfaattiesterit (mono- ja diPAP). Niiden toiminta perustuu hiili-fluori sidosten kykyyn alentaa pintaenergiaa, mikä estää veden ja rasvojen absorptioita. Laboratoriokokeissa on havaittu että fluorokemikaalit voivat siirtyä pakkauksista ruokaan, josta ne saattavat imeytyä elimistöön. Esimerkiksi mono- ja diPAP metabolisoituvat elimistössä perfluoraatuiksi karboksyylihappoiksi, jotka luokitellaan ihmisille todennäköisesti karsinogeenisiksi. Tämä on lisännyt kiinnostusta vaihtoehtoisiin barrierpäällysteisiin. [60; 74; 79]

## 2.4 Permeaatio polymeereissä

Polymeerit ovat molekyyli­rakenteeltaan pitkiä ketjuja. Pakkaus­materiaalien valmistuksessa käytetyt polymeerit ovat lähes aina termoplastisia polymeerejä, joita kutsutaan yleisesti muoveiksi. Ne voidaan luokitella amorfisiin ja osittain kiteisiin polymeereihin, joista jälkimmäisissä tapahtuu polymeeriketjujen säännömukaista pakkautumista, eli kiteytymistä. Nämä kiteiset alueet polymeerissä ovat käytännössä läpäisemättömiä, mikäli ne eivät muodosta voimakkaita vuorovaikutuksia penetroituvan aineen kanssa. Kuva 2.3 havainnollistaa osakiteisen polymeerin rakennetta. [28]



**Kuva 2.3.** Osakiteisen polymeerin rakennetta havainnollistava kuva. Muokattu lähteestä [32].

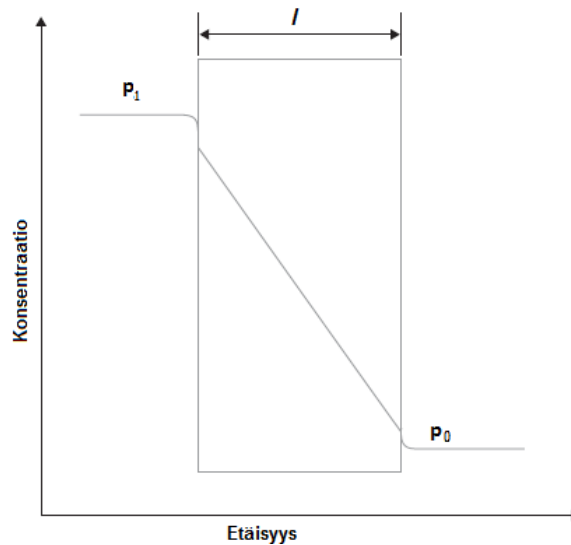
Osakiteytyminen on tyypillistä suoraketjuisille polymeereille sekä polymeerille, joissa ketjuun liittyneet funktionaaliset ryhmät ovat säännömukaisessa järjestyksessä. Myös epäsäännöllisesti järjestyneitä funktionaalisia ryhmiä sisältävät polymeerit voivat kiteytyä pienissä määrin, jos niissä olevat substituutit ovat kooltaan pieniä. Korkea molekyyli­massa ja kapea molekyyli­massajakauma edesauttavat kiteytymistä. Kopolymeerien tapauksessa kiteytymiseen vaikuttaa myös se kuinka säännömukaisesti eri monomeerit ovat järjestäytyneet polymeeriketjussa. Osakiteytyvän polymeerirakenteen muodostumiseen voidaan vaikuttaa muun muassa katalyyteillä, polymerointilämpötilalla ja polymeroinnissa käytetyllä liuottimella. [28]

Polymeerin kiteisyysaste voi muuttua jatkojalostuksen aikana. Lämpötilan noustessa kiteytymislämpötilan yläpuolelle polymeeriketjujen liike kasvaa ja kiderakenne katoaa. Nopea jäähdytys kiteytymislämpötilan alapuolelle estää kiderakenteen muodostumisen. Polymeerin venyminen jalostuksessa puolestaan nostaa kiteisyyttä. [48]

Polymeereissä tapahtuvan permeaation uskotaan perustuvan penetroituvien aineiden kykyyn absorboitua polymeerifaasiin, jossa ne etenevät satunnaisesti diffuusiolla vapaiden tilojen kautta. Polymeerikalvon läpi tapahtuvan diffusiivisen aineensiirron on todettu noudattavan seuraavaa yhtälöä:

$$J = \frac{P(p_1 - p_0)}{l}. \quad (1)$$

Yhtälö 1 on johdettu Fickin ja Henryn laeista, siinä  $J$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) on diffusiovuo,  $P$  ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ) on permeabiliteettikerroin,  $p_1$  ja  $p_0$  (Pa) ovat osapaineet kalvon eri puolilla ja  $l$  (cm) on kalvon paksuus. [52] Kuvan 2.4 havainnollistaa yhtälöä 1.



**Kuva 2.4.** Paine-eron aiheuttama permeaatio polymeerikalvossa.

Yhtälö 1 pätee systeemeissä, joissa diffuusio ja sorptio eivät riipu penetroituvan aineen konsentraatiosta, osapaineet pysyvät vakioina ja kalvo on isotrooppista, amorfista polymeeriä. Permeabiliteettikerroin muodostuu diffuusio- ja liukoisuuskertoimien tulosta yhtälön 2 mukaisesti. [52]

$$P = D \times S, \quad (2)$$

jossa diffuusiokerroin  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) määrittelee kuinka nopeasti permeaatti kulkeutuu yksikköpintalan läpi ja liukoisuuskeroin  $S$  ( $\text{cm}^3 (273,15 \text{ K}; 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}) \text{cm}^{-3} \text{Pa}^{-1}$ ) kuinka paljon polymeeriin absorboituu ainetta. Nämä kertoimet riippuvat lämpötilasta, diffuusion aktivointienergiasta ja sorption entalpian muutoksesta Arrheniuksen yhtälön mukaisesti

$$D = D_0 \exp e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (3)$$

$$S = S_0 \exp e^{-\frac{\Delta H}{RT}}. \quad (4)$$

Yhtälössä 3  $E_d$  (J) on diffuusion aktivointienergia, joka on aina positiivinen,  $R$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) on yleinen kaasuvakio ja  $T$  (K) on lämpötila. Aktivointienergian on todettu olevan verrannollinen permeoituvan molekyylin efektiivisen halkaisijan neliön kanssa. Tämä yhteys tosin ei päde aineille, jotka muodostavat sidoksia polymeerin kanssa. Efektiivisen halkaisijan sijaan voidaan käyttää helpommin määritettäviä kineettisiä halkaisijoita tai Lennard-Jones törmäyshalkaisijoita. Aktivointienergiaan vaikuttaa myös polymeeriketjujen liikkuvuus. [48; 52]

Yhtälössä 4  $\Delta H$  (J) on sorptiossa tapahtuva entalpian muutos, joka on permeoituvan aineen kondensoitumisen  $\Delta H_c$  (J) ja sen sekoittumisen entalpian muutosten  $\Delta H_m$  (J) summa:

$$\Delta H = \Delta H_c + \Delta H_m. \quad (5)$$

Permeoituvan aineen liukoisuus polymeeriin riippuu sen kondensoituvuudesta, jota voidaan kuvata numeerisesti esimerkiksi kriittisellä lämpötilalla  $T_c$  (K). Raskaammilla hiilivedyillä, orgaanisilla liuottimilla ja polaarilla yhdisteillä  $\Delta H_c$  on negatiivinen ja itseisarvoltaan suurempi kuin  $\Delta H_m$ , mikä tarkoittaa että samoissa olosuhteissa korkeamman kriittisen lämpötilan omaavia molekyyliä liukenee polymeeriin enemmän. Sekoittumislämpö on tyypillisesti positiivinen kun sekoittumisessa ei muodostu vahvoja vuorovaikutuksia polymeerin kanssa. Taulukkoon 2.2 on listattu muutamien yhdisteiden kriittisiä lämpötiloja sekä kineettisiä halkaisijoita. [52]

**Taulukko 2.2.** Aineiden kriittisiä lämpötiloja ja kineettisiä halkaisijoita. [18; 50; 52]

Aine	$T_c$ [K]	Kineettinen halkaisija [Å]
Vesi	647,14	2,65
Happi	154,59	3,46
Typpi	126,21	3,64
Hiilidioksidi	304,13	3,30
Heksaani	507,60	4,30
Heptaani	540,20	4,30
Tolueeni	591,80	5,85
Dodekaani	658	-
Etanoli	514	-
Glyseroli	850	-
Steariinihappo	803	-
DIPN	844,42	-

Taulukosta 2.2 nähdään, että kriittisen lämpötilan kasvaessa myös kineettinen halkaisija kasvaa. Molekyylikoon kasvaminen siis pienentää diffuusiokerrointa ja nostaa liukoisuutta. Vesi on poikkeuksellinen aine tässä suhteessa, koska sillä on melko suuri kriittinen lämpötila, mutta hyvin pieni kineettinen halkaisija. Vesihöyryllä onkin todettu olevan korkein permeabiliteetti useissa polymeereissä. [48; 52]

Arrheniuksen yhtälön mukaan yhtälöt 3 ja 4 riippuvat myös lämpötilasta. Lämpötilan nostaminen kasvattaa diffuusiota ja kun sorptiossa tapahtuva entalpian muutos on negatiivinen, kasvaa myös liukoisuus. Tämä pätee esimerkiksi ilmakehän kaasuille. Kondensoituvilla kaasuilla on puolestaan usein positiivinen sorption entalpian muutos, minkä vuoksi lämpötilan aiheuttama muutos liukoisuus- ja diffuusiokertoimiin kumooa toisiaan. [48]

Polymeereillä on havaittu ilmiö, jossa suuren liukoisuuden omaava aine kertyy polymeerimatriisiin. Tätä edesauttavat liukoisuuden lisäksi myös polymeeriketjujen ja permeoituvan aineen yhtäläinen koheesioenergiatiheys sekä molekyylien väliset voimakkaat vuorovaikutukset, jotka saavat ne agglomeroitumaan. Näiden seurauksena polymeeri saattaa turvota, mikä nostaa diffuusionopeutta ja muuttaa sen konsentraatiiriippuvaiseksi, eli niin sanotuksi anomaaliseksi diffuusioksi. Polymeerin turpoaminen plastisoi polymeeriketjuja ja laskee näin lasittumislämpötilaa. [48; 52; 71]

Lasittumislämpötilan vaikutus diffuusioon ja permeabiliteettiin on todettu vaikuttavan etenkin kumimaisilla polymeereillä ja osittain kiteisillä polyolefiineillä. Liukoisuuteen  $T_g$ :n ei ole havaittu vaikuttavan merkittävästi. Polymeerisegmenttien liike luo vapaita tiloja, joiden kautta molekyylien diffuusio voi tapahtua. Mitä suurempi on mittaus- tai käyttölämpötilan ja  $T_g$ :n erotus sitä enemmän polymeeriketjut pystyvät liikkumaan, mikä siis nostaa permeaatiota. Lasittumislämpötila toimii karkeana indikaattorina polymeeriketjujen liikkuvuudelle. [52]

Polymeerin lasittumislämpötila määräytyy monomeerien välisten kovalenttisten sidosten sekä polymeeriketjujen välillä vaikuttavien sekundaaristen sidosten perusteella. Vapaat tilat sijaitsevat polymeeriketjujen välissä, missä ne voivat estää sekundaaristen sidosten muodostumista. Tämä luonnollisesti laskee lasittumislämpötilaa. Vapaat tilat eivät kuitenkaan vaikuta ketjujen kovalenttisiin sidoksiin, minkä vuoksi  $T_g$  korreloi vain osittain polymeerin massansiirto-ominaisuuksien kanssa. [52]



## 3. DISPERSIOPÄÄLLYSTEEN KOOSTUMUS

### 3.1 Sideaineet

#### 3.1.1 Kolloidiset suspensiot

Kolloideilla tarkoitetaan mihin tahansa väliaineeseen dispergoituja nano–mikrometriluokan kokoisia partikkeleita. Kolloidisessa suspensiossa, eli dispersiossa, on havaittavissa jatkuva faasi ja epäjatkua faasi. Nämä voidaan jakaa faasien olomuotojen mukaan emulsioihin, aerosoleihin ja kolloidisiin suspensioihin. [31] Päälystyssovelluksissa käytännöllisimpiä kolloideja ovat vesiliuokseen dispergoidut polymeerit ja epäorgaaniset täyteaineet.

Termillä dispersio tarkoitetaan tässä työssä päällystykseen käytettävää kolloidista suspensioita, jossa on veteen liunneita tai dispergoituneita polymeerejä, täyte- ja lisäaineita. Jos vesiliuoksessa oleva suspensiota sisältää pelkästään polymeerejä, voidaan tätä nimitellä myös lateksiksi, jota voidaan käyttää sellaisenaan päällystykseen, mutta useimmin sen joukkoon seostetaan myös muita aineita. Dispersiopäällysteellä tai pelkällä päällysteellä tarkoitetaan tässä työssä kuitusubstraatin pintaan muodostuvaa polymeerikalvoa, joka syntyy veden haihtuessa dispersiosta.

Yleisin tapa valmistaa lateksi, eli veteen dispergoitunut polymeerisuspensio, on suspensio- tai emulsiopolymerointi. Näissä kolloidit muodostuvat polymeraation seurauksena monomeerimolekyyleistä. Suspensiopolymeroinnissa monomeeri ja siihen liukeneva initiaattori sekoitetaan veteen mekaanisesti, jolloin muodostuvat pisarat ovat noin 50–200 µm kokoisia. Tällainen suspensio on stabiloitava pisaroiden yhdistymisen estämiseksi. Pisarat toimivat eräänlaisina mikroaktoreina, joissa polymeeripartikkelit muodostuvat radikaalipolymeraatioissa. [28]

Emulsiopolymerointi eroaa suspensiomenetelmästä kahdella tavalla. Siinä radikaalipolymeraation initiaattori on vesiliukoista ja siinä käytetään hyväksi amfifilisiä emulgaattoreita, jotka muodostavat noin 0,05–0,2 µm kokoisia misellejä kriittisen misellikonsentraation yläpuolella. Misellien määrä on usein erittäin suuri, noin  $10^{18}$  ml<sup>-1</sup>, kun monomeeripisaroiden määrä puolestaan on noin  $10^{10}$ – $10^{11}$  ml<sup>-1</sup>. Monomeerit siirtyvät vesifaasista misellien sisälle, jossa polymeraatio tapahtuu, koska on tilastollisesti todennäköisempää, että initiaattorit päätyvät miselleihin, eikä monomeeripisaroihin. Molemmista valmistusmenetelmistä saadaan sellaisenaan lähes käyttövalmis lateksi. [28]

### 3.1.2 Polymeerit

Yleisiä dispersioissa käytettyjä polymeerejä ovat kopolymeerit, joissa käytetään veteen liukenemattomia monomeerejä, kuten akrylaatteja, metakrylaatteja, alkyliakrylaatteja, butadieeniä, styreeniä ja vinyyliaasetta. Myös pieniä määriä vesiliukoisia monomeerejä voidaan käyttää kopolymeerin joukossa. Näitä ovat muun muassa akryyli- ja metakryylihapot. Kopolymeerien monomeerisuhteita muuttamalla voidaan vaikuttaa muodostuvan polymeerin lasittumislämpötilaan ( $T_g$ ), joka on tärkeä muuttuja esimerkiksi sen elastisuuden ja minimikalvonmuodostumislämpötilan kannalta. [48; 78]

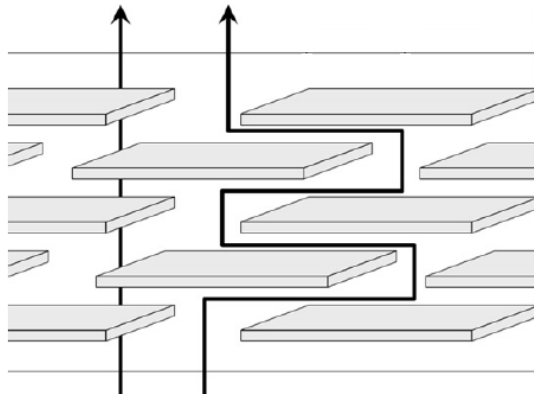
Dispersiossa voidaan käyttää myös vesiliukoisia polymeerejä kuten polyvinyylialkoholia (PVOH), karboksimeetyliselluloosaa (CMC) tai tärkkelystä. Esimerkiksi PVOH:n on havaittu olevan hyvä estämään hapen ja rasvojen permeaatiota joskin se absorboi kosteutta ja siten nostaa päällysteen vedenabsorptiota ja vesihöyryn läpäisyä. Vesiliukoisilla tai osittain vesiliukoisilla polymeereillä on tapana nostaa dispersion viskositeettiä, minkä vuoksi niitä käytetään myös viskositeetin säätöön ja stabiloimaan kolloidisia suspensioita. Tämä asettaa toisaalta myös ylärajan vesiliukoisten polymeerien käytölle. [48]

Päällystykseen käytettyjä dispersioita voidaan valmistaa myös hienontamalla kiinteä polymeeri haluttuun partikkelikokoon jauhamalla ja liettämällä ne veteen käyttäen apuna pinta-aktiivisia dispergointiaineita. Esimerkiksi polyeteenistä ja polypropeenista on valmistettu tällä menetelmällä päällystysdispersioita [79]. Dispersiopäällystykseen soveltuvaa polyeteeniä on pystytty valmistamaan myös emulsiopolymeroinnilla laboratorio-olosuhteissa. Tällaisella dispersiolla päällystetyllä paperilla mitattiin alempi veden absorptio ja vesihöyrynläpäisy kuin vahapäällystetyllä paperilla. [11]

### 3.2 Täyteaineet

Täyteaineilla on useita hyödyllisiä vaikutuksia päällysteessä. Levymäisillä ja läpäisemättömällä täyteaineilla voidaan luoda barrierpäällysteeseen tasaisesti jakautunut verkosto partikkeleita, jotka lisäävät permeoituvien molekyylien kulkemaa matkaa. Tällöin tavoiteltuihin barrierominaisuuksiin voidaan päästä pienemmällä sideaineen määrällä. Täyteaineet rajoittavat myös osittain polymeeriketjujen liikkuvuutta, mikä hidastaa entisestään molekyylien kulkeutumista. Niillä on havaittu myös olevan päällysteen blokkautumista vähentävä vaikutus. Sideaineet voivat olla huomattavasti kalliimpia kuin täyteaineet, minkä vuoksi täyteaineiden käyttö on myös taloudellisesti houkuttelevaa. [57]

Täyteaineiden geometrialla, orientaatiolla ja dispergoitumisella on merkittävä vaikutus päällysteen permeabiliteettiin. Kuva 3.1 havainnollistaa aineen kulkeutumista päällysteessä johon on seostettu levymäisiä täyteaineita.



**Kuva 3.1.** Levymäisten täyteaineiden vaikutus permeaatioon.. [53]

Täyteaineiden vaikutusta materiaalin permeabiliteettiin on mallinnettu useilla menetelmillä. Näitä vertailtaessa havaittiin, että Nielsenin luoma hyvin yksinkertainen malli ennustaa kohtuullisen hyvin permeabiliteettiä. Malli perustuu kuvan 3.1 asetelmaan, jossa partikkelit ovat orientoituneet kohtisuoraan diffuusiosuuntaan nähden, partikkelit ovat yhtä suuria, ne ovat yhtä suurella etäisyydellä toisistaan ja niillä on määrätty leveys ja paksuus. On ymmärrettävää että nämä olosuhteet eivät vastaa ikinä todellista tilannetta ja varsinkin, kun täyteaineen tilavuusosuus kasvaa yli 10 %:iin partikkelien agglomeroitumisesta johtuen, antaa malli liian matalia arvoja permeabiliteetille. Nielsenin malli on seuraavan yhtälön mukainen

$$\frac{D_{\text{täyteaine}}}{D_{\text{polymeeri}}} = \frac{1-\phi}{1+\frac{\alpha}{2}\phi}, \quad (6)$$

jossa  $D$  on yhtälössä 2 esitelty permeabiliteettikertoimeen sisältyvä diffuusiokerroin,  $\phi$  on täyteaineen tilavuusosuus ja  $\alpha$  on täyteainepartikkelien halkaisijan ja paksuuden suhde eli niin sanottu muototekijä. [20] Muototekijällä 100 ja tilavuusosuudella 0,1 diffuusiokerroin olisi 15 % täyttämättömän polymeerin diffuusiokertoimesta. Vaikutus permeabiliteettiin ideaalisessa tapauksessa on siis erittäin suuri.

Kartongin ja paperin pigmenttipäällystyksessä käytetään pääsääntöisesti kalsiumkarbonaattia, kaoliinia tai talkkia. Pigmenttipäällysteen tarkoitus on parantaa painatusominaisuuksia, eikä permeabiliteettiä, minkä vuoksi vaatimukset pigmenttipartikkeleiden geometrioille ovat erilaiset. Kaoliinista ja talkista on pystytty jalostamaan korkean muototekijän tuotteita, joiden on havaittu soveltuvan hyvin barrierpäällysteisiin. Päällysteessä on mahdollista käyttää myös polymeerejä täyteaineina, mutta ne jätettäkään tämän tarkastelun ulkopuolelle niiden vähäisen käytön vuoksi. [57]

Täyteaineiden määrän ylärajana barrierpäällysteessä on kriittinen pigmentin tilavuuskonsentraatio (CPVC), joka on riippuvainen partikkeligeometriasta. Päällyste muuttuu rakenteeltaan huokoiseksi ja läpäiseväksi, kun täyteaineiden tilavuusosuus on CPVC:n yläpuolella. [12] Täyteaineet voivat muuttaa päällysteen mekaanisia ominaisuuksia, mikä usein asettaa niiden tilavuusosuuden ylärajan alemmaksi kuin CPVC. Taulukkoon 3.1 on lisätty yleisien pigmenttien CPVC-arvoja.

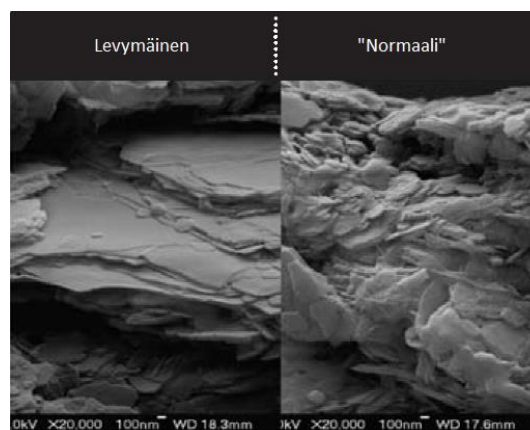
**Taulukko 3.1.** Täyteaineiden kriittisiä tilavuuskonsentraatioita. [29]

Täyteaine	CPVC [%]
Kaoliini (hienojakoinen)	43
Kaoliini (karkea)	50
Kalsiumkarbonaatti (saostettu)	50
Kalsiumkarbonaatti (jauhettu)	69

Taulukon 3.1 arvoista nähdään että täyteaineen kriittinen tilavuusosuus vaihtelee paljon saman aineen kohdalla.

### 3.2.1 Kaoliini

Kaoliini on erittäin yleinen maaperän mineraali, jota syntyy alumiinisilikaattipitoisen maasälvän rapautuessa. Kaoliinin rakenteessa toistuvat oktaedrinen alumiinioksidikerros ja tetraedrinen silikaattikerros, mikä antaa kaoliinille levymäisen rakenteen. Partikkelien muototekijän suuruus riippuu mineraaliesiintymästä sekä prosessoinnista. Kuvassa 3.2 nähdään korkean ja matalan muototekijän kaoliinia. [37; 57]



**Kuva 3.2.** Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otetut kuvat levymäisestä ja tavallisesta kaoliinista. [37]

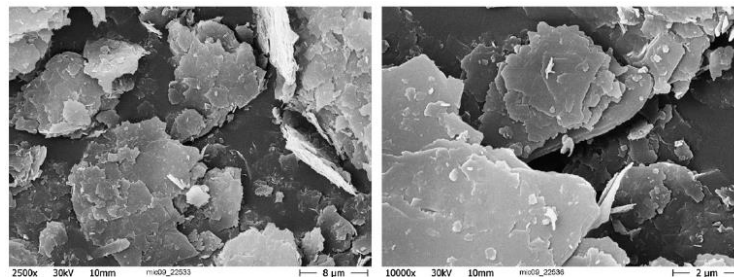
Kaoliini on helppo dispergoida veteen sen hydrofiilisen luonteen vuoksi. Happamissa olosuhteissa ( $\text{pH} < 4$ ) veteen lietetyllä kaoliinilla on taipumus sakkautua. Alkalisessa liuoksessa ( $\text{pH} > 9$ ) se muodostaa puolestaan stabiilin dispersion. Tällainen käyttäytyminen johtuu kaoliinin pintavaruksista. Levymäisten partikkelien pinnat ovat negatiivisesti varautuneita kun taas partikkelien reunoilla varaukset riippuvat pH:sta. [57]

Happamissa olosuhteissa partikkelien reunoilla paljaana olevat alumiiniatomit kantavat positiivista varausta, jolloin kaoliinipartikkelit voivat sakkautua partikkelien koaguloituessa positiivisesti varautuneista reunoista negatiivisesti varautuneisiin pintoihin. Reunoilla olevien alumiiniatomien varaus muuttuu alkalisissa olosuhteissa negatiiviseksi, mikä saa partikkelit hylkimään toisiaan stabiloiden systeemiä. [57]

Kaoliinin liettämässä voidaan käyttää apuna dispergointiaineita, mikäli tavoiteltu kuiva-ainepitoisuus on erittäin korkea tai kun päällysteessä ei käytetä lainkaan polaarisia sideaineita. Kationisella dispergointiaineella kaoliinin pinta saadaan muokattua organofiiliseksi, jolloin ne sitoutuvat paremmin hydrofobisiin polymeereihin. Polaariset sideaineet, kuten tärkkelys ja PVOH, pystyvät sellaisenaan sitoutumaan negatiivisesti varautuneen kaoliinin pintaan. Hyvä vuorovaikutus sideaineen ja kaoliinipartikkelien välillä saa levymäiset partikkelit kuoriutumaan toisistaan irti, mikä on edellytys barrierominaisuuksien parantumiselle. [57; 64]

### 3.2.2 Talkki

Talkki on kaoliinin tavoin myös maaperässä yleinen mineraali. Sen kiderakenteessa toistuu kaoliinin tavoin kerroksittain levymäisiä silikaattikerroksia, mutta alumiinin sijaan talkissa on magnesiumia. Suurin ero kaoliinin ja talkin ominaisuuksissa on talkin hydrofobisuus, minkä vuoksi sitä on vaikeampi dispergoida veteen kuin esimerkiksi kaoliinia. Toisaalta organofiilisyyden vuoksi se soveltuu paremmin täyteaineeksi synteettisiin polymeereihin. Kuvassa 3.3. nähdään barrierpäällysteisiin soveltuvan suuren muotosuhteen talkkia kuvattuna elektronimikroskoopilla. [54; 57]



**Kuva 3.3.** Suomessa kaivettua ja jalostettua talkkia kuvattuna elektronimikroskoopilla.[29]

Huomiota talkin liettämässä tulee kiinnittää partikkelien kastumiseen, jota voidaan parantaa lisäaineilla. Jotta lamellimaiset partikkelit kuoriutuisivat irti toisistaan, on liettä-

misessä käytettävä riittävän suuria leikkausvoimia ja pitkää sekoitusaikaa. Dispergointiaineilla estetään partikkelien agglomeroituminen. [57] Epäorgaanisia täyteaineita sisältävät suspensiot tulee sekoittaa aina huolellisesti ennen käyttöä, sillä tiheillä täyteainepartikkeleilla on tapana laskeutua ajan kuluessa säilytysastian pohjalle. [48]

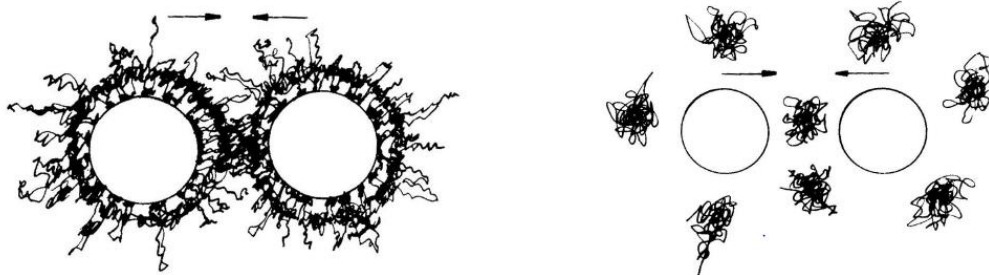
### 3.3 Lisäaineet

Päällystysdispersion eri ominaisuudet vaikuttavat merkittävästi kartongin ja paperin päällystettävyyteen sekä muodostuvan päällysteen laatuun. Näitä ominaisuuksia muokataan käyttämällä eri funktion omaavia lisäaineita. Päällystysdispersion stabilointi, viskositeetin ja veden retention säätö ovat tyypillisiä lisäaineilla muokattavia ominaisuuksia, jotka vaikuttavat ajettavuuteen päällystysyksiköllä. Muodostuvan päällysteen mekaanisiin ominaisuuksiin ja laatuun voidaan vaikuttaa esimerkiksi pehmittimillä ja ristisilloittajilla. [57]

#### 3.3.1 Dispersion stabilointi

Kiinteitä aineita, jotka sellaisenaan muodostavat stabiilin dispersion, kutsutaan lyofiiliseksi kolloideiksi. Aineet jotka sen sijaan dispergoituvat huonosti tai muodostavat epästabiilin dispersion ovat lyofobisia. Monet veteen dispergoitavat synteettiset yhdisteet ja esimerkiksi talkki ovat luonteeltaan lyofobisia, mikä saa ne flokkuloitumaan. [31]

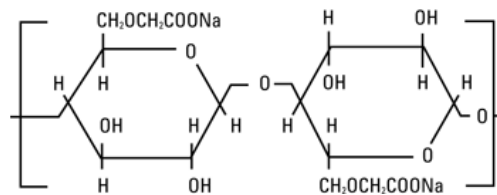
Stabiloinnilla tarkoitetaan siis dispersiossa olevien partikkelien flokkuloitumisen estämistä. Kolloidisessa systeemissä partikkelit etenevät satunnaisesti Brownin liikkeellä, mikä saa partikkelit törmäilemään jatkuvasti toisiinsa. Partikkelien keskinäiset vuorovaikutukset törmäyksessä määräävät tarttuvako ne toisiinsa vai pysyvätkö ne erillään. Hydrofobisilla polymeereillä puoleensa vetävät voimat ovat tyypillisesti Van der Waals voimia, joista London voimien vaikutus ulottuu pisimmälle. [66]



**Kuva 3.4.** Vasemmalla partikkelien pintaan absorboituneet polymeerit estävät steerisesti kahta partikkelia flokkuloitumasta. Oikealla veteen liuenneet polymeerit estävät partikkeleiden yhdistymisen. [66]

Partikkelien yhdistyminen voidaan estää, mikäli ne saadaan pidettyä riittävän etäällä toisistaan. Tämä voidaan tehdä elektrostaattisesti, steerisesti taikka elektrosteerisesti. Elektrostaattisessa stabiloinnissa partikkelien pintavarausta muokataan amfihiilillä yhdisteillä. Tällaisissa yhdisteissä on veteen liukenevia funktionaalisia ryhmiä ja hydrofobisia hiilivetyketjuja. Hydrofobiset osat adsorboituvat partikkelien pinnoille ja ioninen pää muodostaa sähköisen kaksoiskerroksen partikkelin ympärille. Tämä estää muiden vastaavasti stabiloitujen partikkelien lähentymisen. Steerisessä stabiloinnissa varaukseton polymeeri adsorboituu partikkelien pinnoille (kuva 3.4) ja estää fyysisesti partikkelien lähentymisen. Elektrostaattisessa stabiloinnissa yhdistyvät nämä kaksi edellä mainittua stabilointimekanismia. [57]

Yleisiä elektrostaattisia stabilaattoreita ovat polyakryylihapon suolat. Niiden toimintamekanismi on samankaltainen kuin tensideillä eli pinta-aktiivisilla aineilla, mutta niiden molekyyliässä ja varausten määrä on suurempi. Steerisiä stabilaattoreita toimivia aineita ovat muun muassa PVOH ja tärkkelys. CMC:llä on puolestaan kemiallisen koostumuksensa vuoksi ominaisuus toimia sekä sähköisellä että steerisellä stabilointimekanismilla (kuva 3.5). Tällaisia aineita kutsutaan elektrosteerisiksi stabilaattoreiksi. [57]



**Kuva 3.5.** Vesiliukoinen CMC voi stabiloida dispersiota elektrostaattisesti karboksyyli-ryhmillä ja steerisesti polymeerirakenteellaan. [24]

Edellä mainitut steeriset stabilaattorit toimivat päällysteessä myös sideaineina, jotka vesiliukoisina polymeereinä nostavat myös päällysteen viskositeettiä sekä veden retentiota. [57]

### 3.3.2 Pehmittimet

Päällysteen muovautuvuutta voi olla tarpeellista muokata jatkojalostettavuuden parantamiseksi. Polymeerien rakennetta voidaan pehmentää lisäämällä dispersioon pienimolekyyllisiä yhdisteitä, jotka absorboituvat polymeeriketjujen väleihin. Pehmittimet alentavat amorfisten polymeerien lasittumislämpötilaa, osittain kiteisillä polymeereillä ne vähentävät kiteisyyttä ja laskevat sulamislämpötilaa. [21; 69]

Pehmittimien käytön haittapuolena on barrier ominaisuuksien heikkeneminen sekä pehmittimien migraatio. Polymeeriketjujen väliin absorboituneet pehmittinmolekyylit nostavat ketjujen liikkuvuutta, mikä nostaa penetroituvan aineen diffuusiota. Pehmittin saattaa lisätä myös penetroituvien aineiden liukoisuutta päällystematriisiin. Pienimolekyyllisten

pehmittimien on havaittu migratoituvan pakkausmateriaalista ruoka-aineisiin sekä pakkauksen kuitukerrokseen. Pehmittimien migraatio saattaa siis aiheuttaa terveyshaittoja ja heikentää päällysteen jatkojalostettavuutta. [19; 33; 35]

Hydrofiiliset sideaineet vaativat tyypillisesti pehmittimien käyttöä prosessoitavuuden parantamiseksi. Kyseiset polymeerit muodostavat suhteellisen voimakkaita sekundaarisia sidoksia naapuriketjujen kanssa, mikä antaa materiaaleille lujuutta, mutta tekee niistä hauraita. Moniarvoisten alkoholien on havaittu parantavan etenkin PVOH:n, tärkkelys- ja selluloosajohdannaisien sekä monien proteiinien plastisuutta. Yleisiä elintarvikekäyttöön hyväksytyjä moniarvoisia alkoholeja ovat PEG-yhdisteet, glyseroli ja sorbitoli. [22; 60]

### 3.3.3 Paksuntajat

Kartongin ja paperin päällystettävyyteen ja päällysteen laatuun vaikuttaa merkittävästi päällystysdispersion veden retentio, eli dispersion kyky pidättää vettä itsessään kun se tulee kosketuksiin hydrofiilisen kuituradan kanssa. Tähän vaikuttaa oleellisesti sideaineen partikkelikoko, täyteaineiden määrä ja niiden muotosuhde sekä vesiliukoiset polymeerit. Näistä jälkimmäisiä käytetään nostamaan viskositeettiä ja veden retentiota. [57]

Hyvä veden retentio estää päällysteen komponenttien absorboitumisen pohjarataan, mikä edesauttaa homogeenisen päällystekerroksen muodostumista. Liian nopea veden absorboituminen turvottaa pohjarataa ja voi aiheuttaa sideaineen sekä täyteaineiden migraatiota, eli siirtymistä päällysteestä pohjaan. Toisaalta liian korkea veden retentio voi heikentää päällysteen ja pohjan välistä adheesiota. [25]

Päällystysdispersion viskositeetti on ratkaiseva tekijä päällystysprosessissa. Viskositeetilla tarkoitetaan leikkausnopeuden ja sen aineeseen aiheuttaman muutosnopeuden suhdetta. Päällystyksessä käytetyt suspensiot ovat tyypillisesti leikkausohenevia, eli niiden viskositeetti laskee kun leikkausnopeus kasvaa. Tällainen käyttäytyminen johtuu partikkeleiden orientoitumisesta leikkausvoimaan nähden, mikä helpottaa niiden liikettä toisiinsa nähden. Viskositeetti tulee optimoida aina kyseiseen päällystysmenetelmään sopivaksi sekä matalissa (päällysteen siirto) että korkeissa leikkausnopeuksissa. [25; 57]

Paksuntajat voidaan jakaa luonnollisiin ja synteettisiin aineisiin. Tärkkelys, CMC, algi-naatti ja proteiinit ovat luonnollisia paksuntajia, joiden toiminta perustuu niiden kykyyn muodostaa sidoksia vesimolekyylien kanssa. Synteettisiä paksuntajia ovat esimerkiksi PVOH ja erilaiset akryylipohjaiset emulsiot. [57]



### 3.3.4 Vaahdonesto

Ilman sekoittuminen dispersioon voi aiheuttaa vaahdon muodostumista, mikä on usein päällysteen barrierominaisuuksia heikentävä ilmiö. Ilmakuplat aiheuttavat päällysteeseen mikroreikiä, kraattereita tai viiruja. Vaahdon muodostuminen voi muuttaa myös dispersion reologisia ominaisuuksia, mikä puolestaan vaikuttaa päällystysprosessiin. [48; 57]

Vaahdon muodostuessa neste-kaasu rajapinta kasvaa, jolloin tehdään työtä nesteen pintajännitystä vastaan. Tämän vuoksi vaahdot ovat usein epästabiileja, kuplien yhdistyessä systeemi pääsee alempaan energiatilaan. Pinta-aktiiviset aineet alentavat pintajännitystä, mikä suosii vaahdon muodostumista. Muodostuneen vaahdon stabiiliuteen vaikuttavat pinta-aktiivisten aineiden lisäksi muut nesteessä olevat polymeerit tai proteiinit sekä nesteen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. [57]

Huolellisella prosessisuunnittelulla voidaan vähentää vaahdon muodostumista huomattavasti. Dispersio valmistuksessa tulee kiinnittää huomiota sekoitusastioiden kokoon, sekoitusnopeuteen ja aikaan. Turbulentteja virtausvyöhykkeitä tulee välttää dispersio siirrossa ja päällystysyksikössä. Syötöt säiliöihin tulisi olla mahdollisimman lähellä dispersio pintaa tai sen alapuolella. Mikäli vaahtoa kuitenkin muodostuu, voidaan se poistaa mekaanisesti tai kemiallisesti. [57]

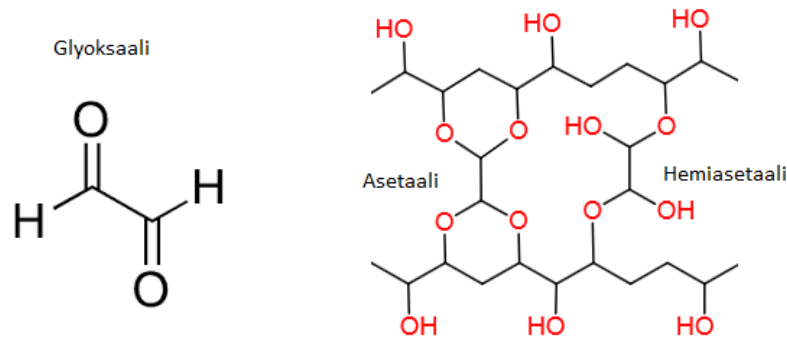
Mekaaninen vaahdonpoisto perustuu kuplien erottamiseen esimerkiksi sykloneilla ja vaahdon hajottamiseen alipaineen avulla. Vaahdon muodostumista edesauttavien yhdisteiden korvaaminen vähemmän vaahtoa muodostuvilla tai vahojen, rasvahappojen, rasvahappojohdannaisien tai pitkäketjuisten alkoholien lisääminen dispersioon voi auttaa vaahdon destabiloitumista. [57]

### 3.3.5 Ristisilloitus

Ristisilloitusta käytetään yleisesti paperin ja kartongin päällystyksessä vähentämään sideaineen vesiliukoisuutta ja päällysteen vedenabsorptiota. Ristisilloitus tarkoittaa partikkeleiden sitomista toisiinsa vahvojen kovalenttisten sidosten avulla. Tämä on mahdollista saada aikaan usealla eri menetelmällä. Tärkkelystä, PVOH:ta ja karboksyloituja synteettisiä sideaineita voidaan ristisilloittaa lisäaineilla, jotka reagoivat sideaineissa olevien hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmien kanssa. [57]

Yleisesti käytettyjä, elintarvikepakkauksiin hyväksytyjä ristisilloitusaineita ovat dialdehydit ja zirkoniumsuolat. Dialdehydit muodostavat hydroksidiryhmien kanssa hemiasetaaleja, jotka voivat edelleen reagoida stabiileiksi asetaaleiksi. Eräs yleinen paperin ja kartongin pintaliimauksessa käytetty dialdehydi on glyoksaali, joka on tehokas tärkkelyksen ristisilloittaja. Sen haittapuolena on sen reaktiivisuus alkalisessa ympäristössä, glyoksaali alkaa hajota itsestään yli 8,5 pH:ssa.

Ristisilloittuminen nostaa tyypillisesti dispersion viskositeettia. Kuvassa 3.6 nähdään glyoksaalin rakenne ja sen PVOH ketjujen välille muodostamat hemiasetaali sekä asetaali. [57]



**Kuva 3.6.** Glyoksaali molekyylin rakenne ja sen muodostama silta PVOH ketjujen välillä. Glyoksaali reagoi hydroksidiryhmien kanssa.

Zirkoniumia käytetään ammonium- tai kaliumzirkonium(IV)karbonaatti muodossa sitomaan hydroksyyli-, karboksyyli ja aminoryhmiä sisältäviä sideaineita toisiinsa. Näitä ryhmiä esiintyy tärkkelyksessä, PVOH:ssa, proteiineissa ja karboksyloiduissa synteettisissä polymeereissä. Ristisilloittuminen tapahtuu joko karboksyyli ryhmän ja zirkoniumiin koordinoituneen karbonaatin kanssa, minkä seurauksena näiden välille syntyy happisilta tai hydroksyyli ryhmien reagoitessa vetysidoksia. Karbonaatin vuoksi päällystysdispersion pH tulee olla yli 7. [57]

Ristisilloittajan määrä päällysteessä riippuu käyttösovelluksesta ja sideaineen tyypistä. Tärkkelyspohjaiset sideaineet yleensä vaativat enemmän ristisilloittajia kuin synteettiset sideaineet. Liian voimakas ristisilloitus aiheuttaa päällysteen murtumista ja saattaa jopa edistää vedenabsorptiota. [57]

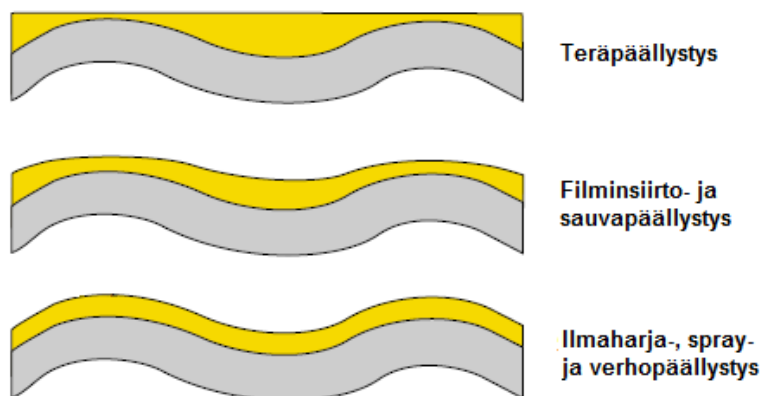
## 4. DISPERSIOPÄÄLLYSTYS

### 4.1 Dispersiopäällystys teollisessa mittakaavassa

Teollisuusmittakaavassa dispersiopohjaiset barrieripäällysteet ovat valmistettu tähän asti pääasiassa off-line päällystyslinjoilla, vaikka on-line päällystys on nykyisin markkinoilla olevien päällystysyksiköiden avulla mahdollista. Esimerkiksi terä- ja sauvapäällystyksellä on saatu hyviä tuloksia off-line päällystyksessä, mikä viittaisi niiden soveltuvan myös on-line päällystykseseen. [41] Paperin- ja kartongin pigmenttipäällystyksessä on-line päällystys on lisääntynyt alempien investointi- ja operointikustannusten vuoksi. On-line päällystyksessä tapahtuvat ratakatkot toisaalta heikentävät paperi- tai kartonkikoneen tehokkuutta, mutta kartongin tapauksessa nämä ovat harvinaisempia kuin kevyillä paperilajeilla. [57]

Päällystysasemat voidaan jakaa kahteen eri tyyppiin sen mukaan miten ne säätävät päällysteen määrää. Esisäädetyissä asemissa radan pinnalle levitettävän dispersion määrä riippuu pumpun tilavuusvirrasta ja radan nopeudesta. Itsestään säätyvissä päällysteen määrä säädetään poistamalla ylimäärin radan pintaan levitetty päällyste kaavaimella. Radan pinnasta kaavattu päällyste käytetään uudelleen. [44]

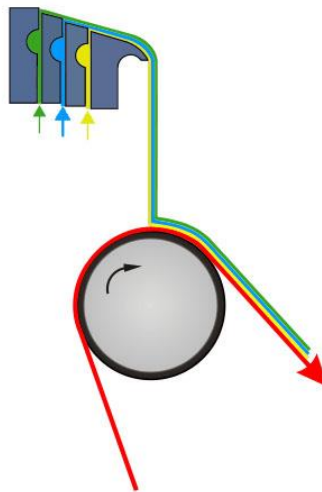
Yleisiä itsestään säätyviä päällystysmenetelmiä ovat terä-, ilmaraja-, sauva- ja filminsiirtopäällystys. Näissä viimeistä lukuun ottamatta päällyste applikoidaan radan pintaan joko sivelytelalla, lyhytviipymäkammilla, upottamalla tai suuttimella. Barrierominaisuuksien kannalta päällysteen tulisi olla kauttaaltaan yhtä paksua. Tällainen päällyste voidaan muodostaa esimerkiksi ilmarajakaavauksella. Ilmaraja puhalttaa kapean ilmasuihkun radan pintaan, mikä saa ylimääräisen päällysteen valumaan takaisin annosteluysikköön. Radan pintaan jäänyt päällyste muodostaa pohjan pintaa mukailevan kerroksen, kuten kuvasta 4.1 nähdään.



**Kuva 4.1.** Eri annostelu- ja kaavausmenetelmillä muodostettujen päällysteiden rakenne. [48; 76]

Menetelmän haittana on melko alhainen rajoite ajonopeudelle. Teräspäällystyksessä päällysteen pinnasta tulee tasainen, mutta pohjan karheudesta johtuen saattaa päällysteessä olla erittäin ohuita alueita. Sauvapäällystyksellä tulos on jotain näiden kahden väliltä. [4, 29]

Esisäädetyistä päällystysmenetelmistä verho- ja spraypäällystys ovat yleisimmät. Näiden etuina on tasapaksuinen päällyste ja mahdollisuus korkeisiin päällystemääriin. Verhopäällystyksessä voidaan lisäksi ajaa yhdellä kertaa monikerrospäällysteitä kuvan 4.2 osoittamalla tavalla.



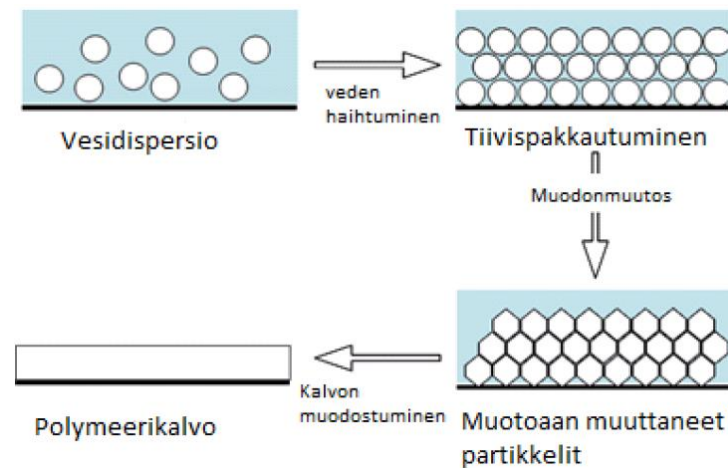
**Kuva 4.2.** Verhopäällystyksellä on mahdollista levittää erityyppisiä dispersioita yhdellä keralla radan pintaan. [61]

Verhopäällysteen haasteita ovat toisaalta alhainen viskositeetti vaatimus päällysteelle (100–300 mPas) ja päällysteen reologian hallinta venymäviskositeetin mittausvaikeuksien vuoksi. [57]

## 4.2 Dispersiön kuivaus ja kalvon muodostuminen

Kalvonmuodostumisvaihe on erittäin tärkeä päällysteen barrierominaisuuksien kannalta. Tärkeimpiä muuttujia kalvonmuodostuksessa, dispersiön ominaisuuksien lisäksi, ovat kuivausolosuhteet, kuten lämpötila, kosteus kuivaimissa, kuivausaika ja kuivauksen intensiteetti. Substraatin pintaan annostellussa päällysteessä on noin 30–60 %:a vettä. Jotta yhtenäinen polymeerikalvo voisi muodostua, täytyy vesi ensin haihduttaa lämmön avulla. Päällysteen kuivaaminen tapahtuu käyttämällä hyväksi IR-säteilyä, konvektiota tai konduktiota. Moderneimmilla tuotantolinjoilla käytetään hyväksi useampaa eri kuivausmenetelmää. Tyypillisellä linjalla päällystetyn radan lämpötila nostetaan ensin korkeaksi IR-säteilylähteillä, minkä jälkeen veden haihduttamista jatketaan ilmakeivaimilla. [48]

Kuivaus voidaan jakaa kolmeen toisistaan erotettavaan vaiheeseen (Kuva 4.1). Ensimmäisessä vaiheessa vesi alkaa haihtua lämmön vaikutuksesta, minkä seurauksena partikkelit alkavat lähentyä toisiaan. Veden haihtumisnopeus on samaa luokkaa kuin puhtaalla vedellä, mistä johtuen tämä vaihe on kuivauksen hitain. Veden haihtuminen jatkuu, kunnes kiinteiden partikkeleiden tilavuusosuus kasvaa noin 60–70 %:iin tai kun neste-ilma rajapinta pienentyy riittävästi esimerkiksi filminmuodostumisen vuoksi. [70]



**Kuva 4.1.** Kalvon muodostumisen vaiheet dispersiopäällystyksessä.

Toisessa vaiheessa suurin osa päällysteen vedestä on haihtunut. Partikkelien väleihin jääneen veden pintajännityksen aiheuttamat kapillaarivoimat aiheuttaa pehmeiden polymeeripartikkeleiden muodonmuutosta ja yhteenpakkautumista. Viimeisessä vaiheessa lähes kaikki vesi on haihtunut, jolloin polymeeriketjut pystyvät diffundoitumaan toistensa lomitse muodostaen yhtenäisen kalvon. Toisen ja kolmannen vaiheen välillä voidaan havaita huomattavia muutoksia kalvon mekaanisissa ominaisuuksissa, sillä vasta polymeeripartikkelien yhteensulautuminen antaa kalvolle sen lujuusominaisuudet. [70]

### 4.3 Minimikalvonmuodostumislämpötila (MFFT)

Kuivauksen viimeisessä vaiheessa päällysteen lämpötilan tulisi ylittää minimikalvonmuodostuslämpötila (engl. *minimum film formation temperature, MFFT*). Tämä on alin lämpötila, jossa partikkelit voivat muodostaa kalvon sulautumalla yhteen. Se määräytyy lähinnä polymeerin lasittumislämpötilan perusteella, mutta myös muilla polymeerin ominaisuuksilla, kuten ristisilloittumisella ja partikkelikoolla on vaikutusta. MFFT:n tiedetään riippuvan myös päällysteen kuivausnopeudesta. [48]

Lateksin MFFT on mahdollista määrittää muodostamalla lämpötilagradientti lämpöä joltavaan substraattiin (usein metallilevy), joka päällystetään tutkittavalla lateksilla. Lämpötila mitataan siitä kohdasta, jossa päällyste muuttuu kirkkaaksi. Tämän lämpötilan alapuolella polymeeripartikkelit ovat jähmeitä, eivätkä siksi pysty muuttamaan helposti

muotoaan tai sulautumaan yhteen. Partikkelien välistä haihtuva vesirintama aiheuttaa kapillaariavoimia, mikä saa huonosti toisiinsa sitoutuneet partikkelit erilleen aiheuttaen halkeamia päällysteeseen. Nämä murtumat taittavat valoa, minkä vuoksi MFFT:n alapuolella kuivattu päällyste näyttää samealta. Päällysteessä käytettävät täyteaineet, kuten valoa sirottavat pigmentit, heikentävät MFFT määrittämis menetelmän luotettavuutta. Tällaisissa sovelluksissa sen määrittämiseen voidaan käyttää sähköjohtavuuteen perustuvaa menetelmää. [58]

Kalvon muodostumista MFFT:n alapuolella on tutkittu käyttäen eri kuivausnopeuksia, jolla havaittiin olevan vaikutus kalvon pintaan muodostuvien murtumien syntymiseen. Kun lämpötila oli 6 K MFFT:n alapuolella ja kuivausnopeus oli riittävän hidas, tapahtui polymeeripartikkeleissa kapillaarivoimien vaikutuksesta riittävää virumista, mikä esti kalvon murtumisen. Kun kuivausnopeutta nostettiin, alkoi kalvoon muodostua murtumia ja halkeamia. [39]

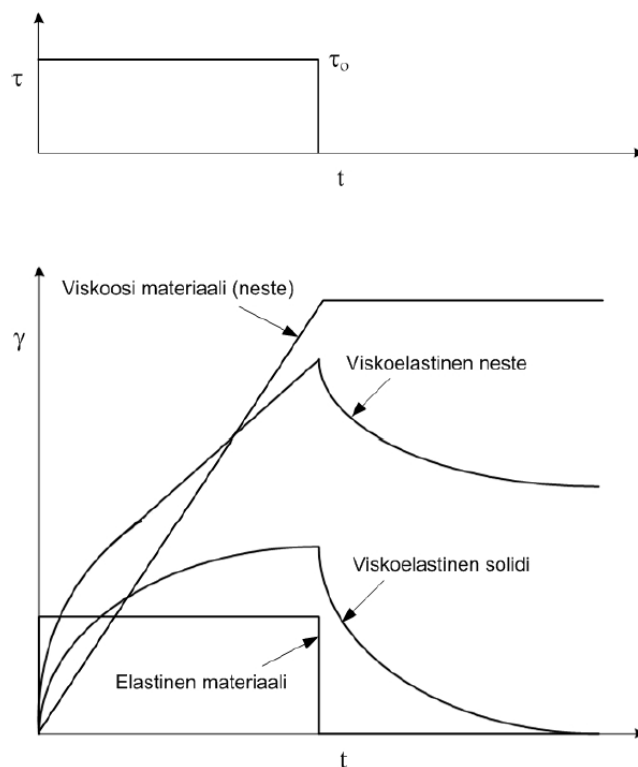
Kopolymeerien  $T_g$ , ja siten myös MFFT, on havaittu riippuvan käytettyjen monomeerien keskinäisistä suhteista. Tosin MFFT ei välttämättä muutu lineaarisesti  $T_g$ :n kanssa monomeerien suhdetta muuttamalla. Kopolymeerit voidaan valmistaa ydin–kuori tyyppiseksi, jolloin polymeeripartikkelien ydin on tyypillisesti korkean  $T_g$ :n polymeeriä ja kuori pehmeää, alhaisemmassa lämpötilassa hyvin yhteen sulautuvaa polymeeriä. Tällöin muun muassa kuorikerroksen paksuus vaikuttaa MFFT arvoon. Jos kuorikerros on liian ohut, täytyy partikkelien muodonmuutosvaiheessa tapahtua myös jähmeämmän ytimen deformaatiota, minkä vuoksi kirkas kalvo muodostuu vasta korkeammassa lämpötilassa. Myös partikkelien koolla on havaittu olevan jonkin verran vaikutusta MFFT arvoon. [39]

## 5. PÄÄLLYSTEEN OMINAISUUDET

### 5.1 Päällysteen mekaaniset ominaisuudet

Päällysteen barrierominaisuudet perustuvat siinä käytettyjen aineiden kykyyn estää aineiden absorptiota ja diffuusiota päällystematriisissa. Päällysteessä suurin tilavuusosuus on tyypillisesti polymeerillä, joka antaa päällysteelle myös sen muovautuvan luonteen. Ilmiöt jotka vaikuttavat aineiden permeatioon polymeereissä ovat läheisesti linkittyneet myös polymeerin mekaanisiin ominaisuuksiin.

Päällysteen jalostuskestävyyden kannalta sen tärkeimpiä ominaisuuksia ovat elastisuus ja plastisuus. Elastisuus on materiaalin ominaisuus palautua kuormituksen aiheuttamasta deformaatiosta alkuperäiseen muotoonsa. Kuormitusta lisäämällä muodonmuutoksesta tulee irreversiibeliä, eli plastista deformaatiota. Päällyste saa pääosin nämä ominaisuutensa siinä käytetyltä polymeeriltä. [15] Kuva 5.1 selventää käyttäytymiseroja ideaalisten elastisten, viskoosien ja viskoelastisten materiaalien välillä.



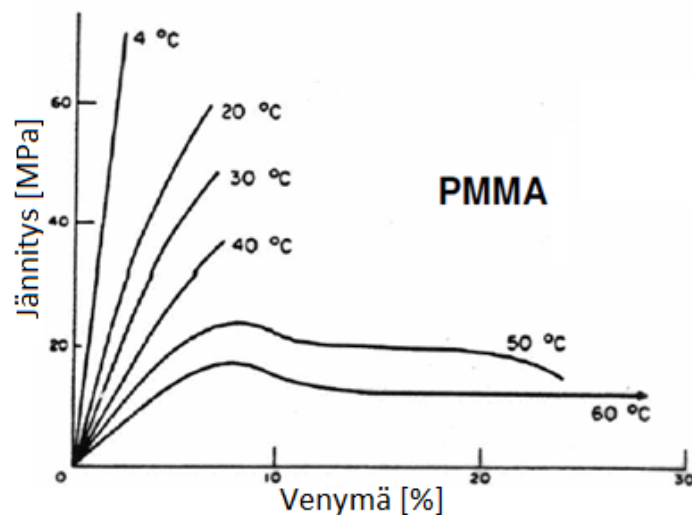
**Kuva 5.1.** Erilaisten materiaalien käyttäytyminen virumis-palautumistestissä. Ylemmässä kuvaajassa  $\tau$  on jännitys ja  $t$  on aika, alemmassa kuvaajassa  $\gamma$  on muodonmuutos.[75]

Polymeerien vaste jännitykseen riippuu käytännössä kolmesta asiasta: kuormituksen nopeudesta, lämpötilasta ja käytetystä polymeeristä. Ideaalinen elastinen materiaali muuttaa muotoaan välittömästi jännityksessä ja palautuu alkuperäiseen muotoonsa kun jännitys

poistetaan. Viskoosi materiaali puolestaan muuttaa muotoaan lineaarisesti ajan funktiona vakiojännityksen alla, eikä palaudu takaisin alkuperäiseen tilaan. Polymeereillä on piirteitä näistä molemmista, minkä vuoksi ne luokitellaan viskoelastisiksi materiaaleiksi. [15]

Polymeerien viskoelastisuus juontuu niiden pitkistä poimuttuneista polymeeriketjuista. Muodonmuutos edellyttää näiden ketjujen oikenemistä tai liukumista. Nämä tapahtuvat molekyyllitasolla ketjuissa olevien atomien välisten kovalenttisten sidosten kiertyessä ja ketjujen välisten sekundaaristen sidosten katketessa. Polymeeriketjujen välillä vaikuttavia sidostyyppejä ovat esimerkiksi van de Waalsin sidokset, dipoli-dipolisidokset sekä vetysidokset. Sidostyyppit määräytyvät polymeeriketjussa olevien atomien ja substituenttien kemiallisen luonteen perusteella. Sidosten vahvuudet ja ketjun segmenttien rotaatioon vaadittu energia määrittelevät aktivointienergian, niin sanotun energiavallin, jonka ylittyessä ketjun konformaation muutos voi tapahtua. [46]

Kun polymeeriin kohdistetaan muodonmuutoksen aiheuttava voima, tehdään työtä ketjujen välillä vaikuttavia sidoksia vastaan. Mikäli voima ei riitä katkaisemaan näitä sidoksia, puhutaan elastisesta muodonmuutoksesta, jossa kappale palaa voiman poistuttua alkuperäiseen muotoonsa. Voimaa kasvattamalla polymeeriketjujen väliset sidokset katkeavat, jolloin ketjut alkavat oieta tai liukua. Muodonmuutoksen jälkeen systeemi hakeutuu alimpaan energiatilaan muodostamalla uusia sekundaarisia sidoksia naapuriketjujen kanssa. [46]



**Kuva 5.2.** Polymetyylimetakrylaatin jännitys-venymäkäyrät eri lämpötiloissa. Muokattu lähteestä [16].

Dispersiopäällysteissä käytetyt polymeerit ovat usein amorfisia. Tällaiset polymeerit ovat lasittumislämpötilaa alemmissa lämpötiloissa luonteeltaan viskoelastisia solideja. Niille on ominaista lasimainen hauras rakenne. Kuormituksen alla ne käyttäytyvät elastisesti tiettyyn myötölujuuteen asti, minkä jälkeen ne joko murtuvat tai muuttavat muotoaan.



Lasittumislämpötilassa ja sen yläpuolella polymeeriketjut pystyvät helpommin liikkumaan toistensa lomitse, minkä seurauksena materiaalin vetolujuus laskee, elastinen alue pienenee ja venymä ennen murtumaa kasvaa. Edelleen lämpötilaa nostamalla tällainen polymeeri alkaa käyttäytyä viskoelastisten nesteiden tavoin. Kuva 5.2 selventää edellä mainittuja ilmiöitä. [15]

Molekyylien ja molekyylisegmenttien mobiliteetti, eli nopeus jolla konformaatiomuutokset voivat tapahtua polymeerissä, riippuu saatavilla olevan lämpöenergian määrästä. Lämpö on molekyyllitasolla atomien, molekyylien ja polymeerisegmenttien värähtelyä, minkä vuoksi elastisuus ja plastisuus ovat sekä lämpötilasta että jännitysnopeudesta riippuvia ominaisuuksia. Plastisuuden lämpötilariippuvuutta on havainnollistettu polymetyylimetakrylaatilla kuvassa 5.2 jännitys-venymä käyrillä. [45]

Jännitysnopeuden ja lämpötilan ollessa vakioita polymeerien muokattavuus riippuu polymeerin rakenteesta, siinä olevien monomeerien kemiallisesta luonteesta, molekyyli-massasta, molekyyli-massajakaumasta, kiteisyydestä ja mahdollisesta ristisilloittumisesta. Nämä määrittelevät myös hyvin paljolti polymeerin lasittumislämpötilan. Tämän lämpötilan yläpuolella polymeeriketjujen liikkuvuus kasvaa merkittävästi, mikä merkitsee muokattavuuden parantumista. [28]

Homopolymeerien lasittumislämpötilaa voidaan laskea esimerkiksi pienentämällä molekyyli-massaa tai seostamalla niihin plastisoivia lisäaineita tai matalan  $T_g$ :n polymeerejä. Kopolymeereillä  $T_g$ :tä voidaan muokata myös muuttamalla polymeroinnissa käytettyjen monomeerien suhteita. [28] Lasittumislämpötilan alentaminen saattaa toisaalta johtaa muihin ongelmiin, kuten päällysteen blokkautumiseen ja barrierominaisuuksien heikentymiseen. [65]

Päällysteen elastisuuteen vaikuttavat polymeerin lisäksi myös päällysteessä käytetyt lisä- ja täyteaineet. Etenkin steerisillä stabilaattoreilla saattaa olla päällystettä jäykistävä vaikutus. Vesiliukoisia polymeerejä, kuten PVOH:ta tai tärkkelystä, saatetaan lisätä päällysteeseen nostamaan sen lujuutta. Chen et al. (2014) tutkivat SB-lateksin ja tärkkelyksen seoksesta valmistetun päällysteen rakennetta elektronimikroskoopilla. He havaitsivat tärkkelyksen muodostavan epäjatkuvan faasin päällystematriisiin. Tärkkelys nosti päällysteen kimmokerrointa ja vetolujuutta, mutta laski sen plastisuutta. [17] Täyteaineilla tiedetään olevan myös päällystettä jäykistävä vaikutus. Kun kaoliinin vaikutusta päällysteeseen tutkittiin eri partikkeligeometrioilla, havaittiin että ohuet ja levymäiset partikkelit lisäsivät päällysteen jäykkyyttä eniten [36].

## 5.2 Päälystemäärä ja pohjaradan vaikutus päälysteen ominaisuuksiin

Barrierominaisuuksien muodostuminen edellyttää eheän kalvon muodostumista substraatin pinnalle. Esikäsittelemättömän kuitupohjan tapauksessa tämä tapahtuu kun kuiva päälystemäärä on noin  $8 \text{ g m}^{-2}$ . Kuitupinnan huokoisuudesta ja karheudesta johtuen pienemmällä päälystemäärällä yhtenäistä kalvoa ei välttämättä muodostu. [41; 48]

Päälystettävän substraatin ominaisuuksilla tiedetään olevan suuri vaikutus muodostuvan päälysteen laatuun. Päälystysdispersiossa olevien polymeeripartikkelien liiallinen absorboituminen pohjan huokosiin tekee päälysteestä epätasaisen, mikä heikentää päälysteen barrierominaisuuksia. Pohjan liiallinen vedenabsorptio on myös haitallista, sillä se pidentää kuivausaikaa ja aiheuttaa ratakatkoja käytettäessä matalan neliömassan pohjaa. Lisäksi veden absorptio turvottaa kuituja, mikä rasittaa muodostuvaa kalvoa. [48]

Pohjaradan huokoisuudella ja karheudella on merkittävä vaikutus vaadittavaan päälysteen paksuuteen. Kalanteroituun tai esipäälystettyyn pohjarataan pystytään muodostamaan tasapaksuinen päälystekerros pienemmällä päälystemäärällä. Esipäälyste peittää myös pohjaradasta ulos työntyvät kuidut, jotka muutoin saattaisivat muodostaa mikroreikiä päälysteeseen. [48] Esipäälystetyille tai kuumakalanteroidulle pohjalle on pystytty muodostamaan kohtuullisia vesihöyrybarriereja  $5 \text{ g m}^{-2}$  päälystemäärillä ( $< 50 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). [63]

Päälystäminen kahteen kertaan parantaa barrierominaisuuksia nostamalla päälysteen neliömassaa ja vähentämällä päälysteessä olevien mikroreikien määrää. Näitä mikroreikiä voivat aiheuttaa esimerkiksi dispersiossa olevat ilmakuplat tai pohjaradasta ulos työntyvät kuidut. Tuplapäälystykseen on havaittu vähentävän päälysteen vesihöyryn läpäisyä noin 50 % kun sideaineena käytetään SB-lateksia. [47]

Pohjaradan pintaan jäävän päälysteenmäärään voidaan vaikuttaa päälystysyksikön muuttujilla tai säätämällä dispersion kuiva-ainepitoisuutta. Dispersion kuiva-ainepitoisuus halutaan pitää mahdollisimman korkeana sillä se parantaa veden retentiota. Tämä puolestaan vähentää sideaineen tunkeutumista pohjarataan, mikä puolestaan on edellytys tasaisen kalvon muodostumiselle. Dispersion kuivaukseen vaadittu energia riippuu myös kuiva-ainepitoisuudesta. Mitä vähemmän päälysteessä on kosteutta, sitä vähemmän sen kuivaamiseen kuluu energiaa. [57]

Dispersion leviämisessä voi ilmetä ongelmia, mikäli pohjaradalla on vesipohjaista dispersiota pienempi pintaenergia. Tällainen tilanne voi syntyä kun pohja on kertaalleen päälystetty hydrofobisella päälysteellä. Päälystettävän substraatin pintaan levitetty dispersio pääsee tällöin pisaroitumalla matalampaan energiatilaan kuin muodostamalla kalvon. Leviämiseen voidaan vaikuttaa nostamalla substraatin pintaenergiaa esimerkiksi ko-

rona-, liekki- tai plasmakäsittelyllä. Pohjakerrokseen lisätyt polaariset komponentit parantavat myös leviämistä. Viskositeetin nosto voi myös parantaa päällystettävyyttä hidastamalla pisaroitumista. Vaihtoehtoisesti dispersion pintaenergiaa on mahdollista laskea esimerkiksi alkoholeilla. [12; 48]

### 5.3 Blokkautuminen

Dispersiopäällysteille yleinen ongelma on ollut päällysteen blokkautuminen, eli tarttuminen radan taustaa vasten. Ilmiö liittyy päällysteessä olevan polymeerin ja taustan väliseen adheesioon. Blokkautuminen saattaa vaurioittaa päällystettä esimerkiksi aukirullauksessa, mikä on erittäin haitallista kun materiaalia käytetään barriersovelluksissa. [41]

Blokkautumiseen vaikuttavia ulkoisia tekijöitä ovat muun muassa paine, kosteus, lämpötila sekä altistumisaika. Nämä muuttujat ovat erityisen suosiollisia päällystyksen jälkeisessä kiinnirullauksessa radan ollessa vielä lämmin. Ympäristön lämpötilan ollessa korkea, voi taustaan tarttuminen tapahtua myös säilytyksen tai kuljetuksen aikana. [41]

Ulkoisten tekijöiden lisäksi päällysteen blokkautumistaipumukseen voidaan vaikuttaa päällysteen koostumuksella. Polymeerillä, ristisilloituksella, täyteaineiden määrällä, vahojen käytöllä sekä päällysteen sileydellä on todettu olevan selvä vaikutus blokkautumiseen. Päällysteessä käytetyt polymeerit ovat pääasiallinen syy pinnan takertumiseen. Amorfisilla polymeereillä lasittumislämpötilaa  $T_g$  voidaan pitää mittarina sen pehmeydelle. Alhainen  $T_g$  edesauttaa päällysteen ja taustan välistä adheesiota. Liian korkea  $T_g$  toisaalta vaikuttaa negatiivisesti kalvonmuodostumiseen ja voi aiheuttaa ongelmia materiaalin jatkojalostuksessa. [41; 62; 77]

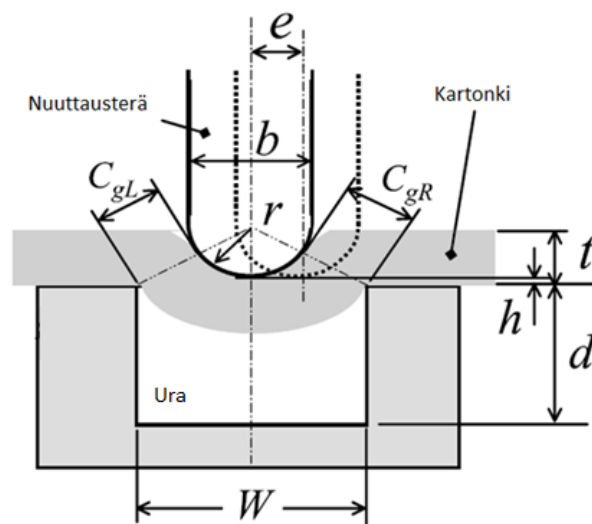
Schuman et al. (2004) havaitsivat, että kartongin esipäällystys ja kalanterointi mahdollisti homogeenisen ja sileän päällysteen muodostumisen, mikä puolestaan aiheutti voimakkaampaa blokkautumista. Parafiinivahan lisäys (5 m-%) esti tehokkaasti päällysteen takertumisen. Vahojen blokkausta vähentävän vaikutuksen lisäksi ne alentavat veden absorptiota sekä vesihöyryn läpäisyä, mutta toisaalta ne saattavat heikentää kuumasaumautuvuutta. Täyteaineilla on myös blokkausta vähentävä vaikutus etenkin korkeilla pituisuuksilla. [41; 47]

## 6. KARTONGIN JATKOJALOSTUS

### 6.1 Nuuttaus

Valmiin kartonkipakkauksen muodostaminen päällystetystä kartongista edellyttää vielä useita prosessivaiheita. Tyypilliset yksikköprosessit ennen pakkausaihion toimitusta pakkaajalle ovat: arkitus, painatus, stanssaus ja liimaus. Stanssaus on materiaalin barrierominaisuuksien säilymisen kannalta näistä haastavin vaihe. Stanssaussa arkki leikataan terillä irti ja samalla muodostetaan nuuttaukset. Päällysteen nuuttausmurtuma on tunnettu ongelma, jota voidaan ehkäistä materiaalivalinnoilla sekä optimoimalla prosessimuuttujia ja -olosuhteita. [48]

Nuuttauksen tavoite on vähentää kartongin taivutusjäykkyyttä aiheuttamalla hallittu vaurio kartongin rakenteeseen. Tällainen vaurio syntyy kun kartonki puristetaan tylpällä terällä vastauraan. Nuuttauksessa kartonkiin kohdistuu leikkaus-, veto- ja puristusvoimia, jotka ideaalisesti rikkovat kuitujen välisiä sidoksia z-suunnassa. Nuuttausuraan muodostuu eräänlainen sarana, jossa toisistaan leikkausvoimien vaikutuksesta irronneet kuitukerrokset palstautuvat. Kuvassa 6.1. nähdään poikkileikkauspiirros nuuttausterästä ja vastaurasta sekä nuuttauksen laatuun vaikuttavista muuttujista. [48]



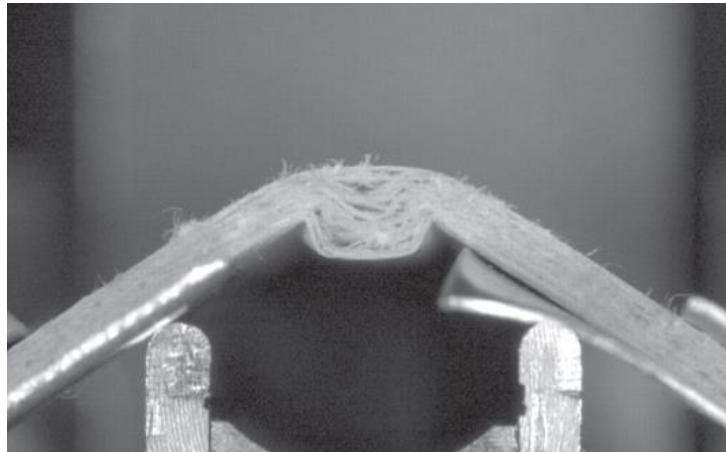
**Kuva 6.1.** Poikkileikkauspiirros nuuttausterästä ja vastaurasta. Muokattu lähteestä [56].

Kuvan 6.1. muuttujat ovat:

- W – uran leveys
- b – terän halkaisija
- r – terän kärjen säde
- t – kartongin paksuus

- e – terän poikkeama uran keskilinjalta
- $C_{gL, R}$  – nuuttausterän ja uran väliin jäävä välys
- d – uran syvyys
- h – terän käyntisyvyys

Terän pyöreä kärki estää pistemäisten voimien kohdistumista kartonkiin. Terän tulisi olla myös mahdollisimman keskellä nuuttausuraa ( $C_{gL} = C_{gR}$ , kun  $e = 0$ ), jotta kartonkiin kohdistuvat voimat olisivat tasapainossa. Vastauran syvyys tulisi olla suurempi kuin kartongin paksuus. Nuuttausterän käyntisyvyydellä voidaan vaikuttaa nuuttauksen voimakkuuteen kunhan  $h \geq -d + t$ , eli nuuttausterä ei purista kartonkia uran pohjaa vasten. Puristusvoimat saattavat aiheuttaa kartongissa kuitujen katkeamista ja päällysteen murtumista, mikä havaitaan alentuneena vetolujuutena. Liian pieni käyntisyvyys saattaa puolestaan aiheuttaa huonon taivutusuran lisäksi pinnan murtumisen taivutusvaiheessa. [48; 56]

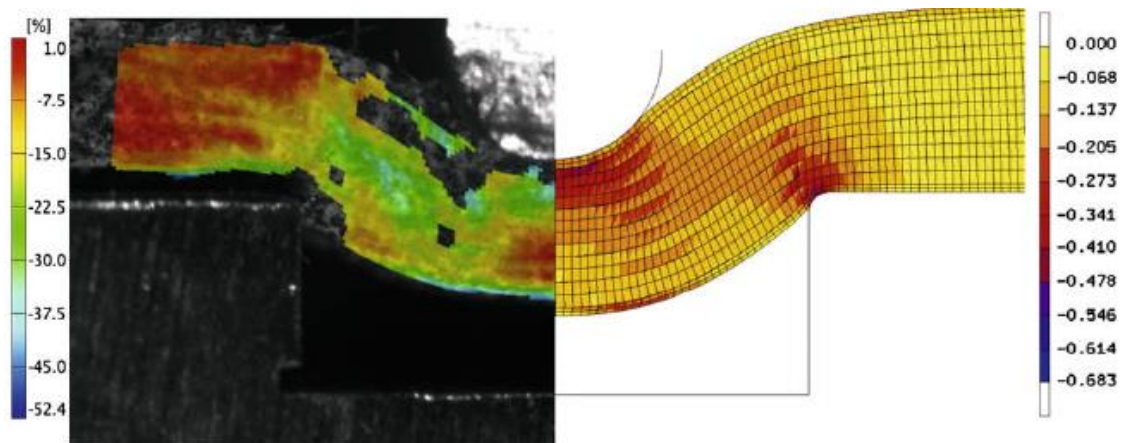


**Kuva 6.2.** Kartonkia taivutettaessa kuitukerrokset palstautuvat nuuttauksen kohdalta. [7]

Käytännössä nuuttausparametrit selvitetään aina kokeilemalla, sillä kartonkien käyttäytyminen nuuttauksessa on usein tapauskohtaista. Kartongin hyvä nuuttavuus tarkoittaa sitä, että se kestää suurta nuuttausparametrien vaihtelua. Hyvän nuuttauksen ominaispiirre on tarkka taittavuus nuutin kohdalta, mikä saadaan aikaan mahdollisimman kapealla ja syvällä nuuttauksella. Nuutin syvyyttä ja kapeutta rajoittaa kartongin ja päällysteen murtuminen. Kuvassa 6.2 nähdään poikkileikkaus nuuttauksesta. [43; 48]

## 6.2 Barrierpäällysteen nuuttauskestävyys

Beex ja Peerlings (2009) muodostivat yksinkertaisen elementtimallin (*finite element model*), joka kuvaa kolmikerroskartongissa tapahtuvia nuuttauksen aiheuttamia muutoksia. Elementtimalli luotiin kokeellisten havaintojen avulla. Tutkimuksessaan he käyttivät digitaalista kuvan korrelaatiota (DIC) sekä numeerista mallia kuvaamaan kartongin eri osissa tapahtuvia muodonmuutoksia nuuttauksen aikana. Tulosten perusteella suurimmat voimat vaikuttavat nuuttausterän alla olevassa pinnassa ja sen alla, vastauran kulmissa sekä pinnassa, joka on nuuttausterän vastakkaisella puolella, kuten kuvasta 6.3 nähdään. [6]



**Kuva 6.3.** Nuuttauksen kolmikerroskartonkiin aiheuttamat muodonmuutokset. Vasemmalla puolella nähdään DIC menetelmällä kuvatut muodonmuutosvyöhykkeet ja oikealla elementtimallilla lasketut muodonmuutokset. [6]

Vaikka tutkimuksessa ei otettu huomioon päällysteiden vaikutusta, voidaan kuitenkin olettaa, että vastaavat voimat vaikuttavat myös päällystettyihin pintoihin. Etenkin tasosta ulospäin työntyvässä pinnassa leikkaus- ja vetovoimin aiheuttama plastinen deformaatio vaikuttaa oleellisesti dispersiopäällysteeseen. Jotta päällyste ei murtuisi nuuttausvaiheessa, täytyy sen olla luonteeltaan riittävän plastista. Päällysteen paikallinen muodonmuutos riippuu nuuttausterän, vastauran ja kartongin mitoista sekä terän käyntisyvyydestä. Laskennallisesti muodonmuutoksen voidaan arvioida olevan  $2r \rightarrow \pi r$ , jossa  $r$  on pyöreän terän säde (katso kuva 6.1). Tämä tarkoittaisi 57 % venymää, josta osa on pysyvää plastista muodonmuutosta. [43]

Luvussa 5.1 todettiin polymeerien käyttäytyvän jännityksen alla viskoelastisesti, joka on voimakkaasti ajasta ja lämpötilasta riippuvaa. Lämpötilan nostaminen tai nuuttausstanssin käyntinopeuden hidastaminen todennäköisesti parantaisivat päällysteen kykyä kestää nuuttausta murtumatta. Näihin ei kuitenkaan voida merkittävästi vaikuttaa, pikemminkin nuuttausstanssin nopeutta haluttaisiin tuottavuuden nimissä nostaa ja monesti kartongin lämpötilakin on tehdassalia alhaisempi varastojen lämmityskustannusten vuoksi.

Muuttujia joilla voidaan vähentää päällysteen murtumista ja joihin voidaan vaikuttaa suhteellisen helposti, ovat muun muassa nuuttausyksikössä käytetyt geometriset parametrit sekä päällysteen muovautuvuus. Päällysteen elastisuutta ja plastisuutta voidaan lisätä lasquemalla polymeerin lasittumislämpötilaa, mikä tapahtuu muuttamalla kopolymeerin monomeerisuhteita, säätämällä polymeerointiprosessia tai lisäämällä päällysteeseen pehmitimiä.

### 6.3 Päällystetyn kartongin ajettavuus jalostus- ja pakkauslinjoilla

Kartongin pintaominaisuudet ja nuuttausten laatu vaikuttaa jalostus- ja pakkauslinjojen tuottavuuteen merkittävästi. Koteloaihiot leikataan stanssaamalla joko arkeista tai rata-muotoisesta rullasta terien avulla. Tässä vaiheessa muodostetaan myös nuuttaukset sekä mahdolliset ritsaukset ja perferoinnit. [48]

Kartonkikoteloon tehtävät taitokset muodostetaan tyypillisimmin ohjausraiteilla tai auroilla, jotka pakottavat aihion taittumaan. Taittumista vastustava voima riippuu kartongin jäykkyydestä. Nuuttaus alentaa kartongin jäykkyyttä rikkomalla kuitujen välisiä sidoksia. Nuuttauksesta huolimatta kartonki pyrkii oikeenomaan taitoksen kohdalta, mikä aiheuttaa häiriöitä prosessissa, jos nuuttaus ei ole ollut riittävän voimakas. Sama ilmiö vaikeuttaa myös kotelon liimausta. Toisaalta joissakin sovelluksissa kuten tuck-in mekanismilla suljettavissa koteloidissa kansi pysyy taitokseen jäävän jännityksen vuoksi kiinni. Kaksin kerroin taitetun pakkausaihion avautuminen pakkauskoneella saattaa vaatia niin sanottua aukiponnahdusta, jonka aiheuttaa taitoksiin jääneet jännitykset. [43]

Kartongin pinnan kitkalla (*coefficient of friction, COF*) on vaikutusta arkkien siirtoon jalostus- ja pakkauslinjoilla. Korkean kitkan vuoksi aihiot voivat jumiutua tai hidastaa linjojen toimintaa. Pinnan kitkakertoimeen vaikuttaa sen kemiallinen koostumus ja rakenne. Polymeerien tapauksessa ketjujen liikkuvuuden uskotaan lisäävän kitkaa, sillä mitä liikkuvampia ketjut ovat, sitä enemmän pintojen liikettä estäviä sidoksia pystyy muodostamaan. [9] Tästä johtuen päällysteessä käytetyt alhaisen lasittumislämpötilan polymeerit saattavat blokkautumisen lisäksi aiheuttaa ajettavuusongelmia.

Kitkakertoimen alentaminen tapahtuu lisäämällä esimerkiksi rasvahappoja, alkyyliketeneidimeeriä, vahoja tai ristosilloittajia päällysteen joukkoon. Sen lisäksi että vahat alentavat pinnan kitkakerrointa ne myös parantavat päällysteen barrierominaisuuksia kosteutta vastaan muodostamalla päällysteen pintaan hydrofobisen suojakerroksen. Ristosilloittajat sitovat polymeeriketjuja toisiinsa nostaten polymeerin lasittumislämpötilaa. Tämä alentaa myös polymeerin permeabiliteettiä. Kitkaa alentavien aineiden käyttö voi heikentää päällysteen kuumasaumautuvuutta. [3; 48]

## 7. KOKEELLISET MENETELMÄT

### 7.1 Tavoitteet ja kokeiden suunnittelu

Kokeellisessa osassa tutkittiin poly(styreeni-*co*-(*n*-butyyliakrylaatti))-sideaineeseen (PSA) perustuvia päällysteitä. Vertailulateksin ongelmana oli murtumien muodostuminen nuuttauksiin kartongin kone- ja poikkisuunnissa. Työn kokeellisen osan tavoite oli valmistaa PSA pohjainen päällyste, joka kestää nuuttausta. Kokeissa valmistetut päällysteet suunniteltiin seuraavien olettamusten perusteella:

1. Vertailulateksissa käytetty steerinen stabilaattori jää kalvon muodostuessa polymeeripartikkelien rajapinnoille, mikä aiheuttaa murtumaherkän rakenteen
2. Vertailulateksin polymeerin  $T_g$  on liian korkea, mikä tekee siitä liian jäykän kestämään nuuttausta

Olettamusta 1 testattiin valmistamalla vertailulateksista neljä päällysteformulaattia, joihin lisättiin kolme erilaista stabilaattoria plastisoivaa pehmitintä. Yhteen näistä lisättiin 10 m-% talkkia täyteaineeksi. Näiden lisäksi valmistettiin kolme formulaattia vertailulateksista, joihin lisättiin edellä mainittuja pehmittimiä ja näihin sitoutuvaa elastisen rakenteen muodostavaa lisäainetta. Formulaateissa käytetyt aineet ja niiden tunnuksukset on kirjattu taulukkoon 7.1.

*Taulukko 7.1. Dispersioiden valmistuksessa käytetyt aineet.*

	PSA T <sub>g</sub> 20 °C S1	PSA T <sub>g</sub> 10 °C S1	PSA T <sub>g</sub> 0 °C S1	PSA T <sub>g</sub> -10 °C S1	PSA T <sub>g</sub> 20 °C S2	PSA T <sub>g</sub> 20 °C S3	Peh- mitin 1	Peh- mitin 2	Peh- mitin 3	Lisä- aine B	Lisä- aine K	Finntalc C15B
T20	X											
T20-P1	X						X			X		
T20-P2	X							X		X		
T20-P3	X								X	X		
T20-P1- Pig10	X						X					X
T20-P1-K	X						X				X	
T20-P2-K	X							X			X	
T20-P3-K	X								X		X	
T10		X										
T0			X									
T0-Pig10			X									X
T0-Pig30			X									X
T0-Pig50			X									X
T-10				X								
T-10-Pig10				X								X
T-10-Pig30				X								X
T20-S2					X							
T20-S2-B					X					X		
T20-S3						X						



Taulukon 7.1. ensimmäiselle riville on kirjattu dispersioiden valmistukseen käytetyt aineet ja ensimmäiseen sarakkeeseen näytteiden tunnukset. Näytteiden nimissä ensimmäinen tunnus  $T_{xx}$  kuvaa polymeerin lasittumislämpötilaa  $T_g$  (°C), tätä seuraavan väliviivan jälkeen tunnuksista ilmenee käytetyt lisä- ja täyteaineet. Eri stabilaattoria sisältävissä näytteissä on lisäksi tunnus S2 tai S3.

Hypoteesia 1 testattiin myös valmistamalla kaksi PSA-lateksia eri stabilaattoreilla. Toisessa stabilaattori korvattiin samankaltaisella vesiliukoisella polymeerillä (T20-S3) ja toisessa se korvattiin amfifiilisellä pinta-aktiivisella aineella (T20-S2). Näistä jälkimmäistä käytettiin sellaisenaan sekä seostettuna vesiliukoiseen polymeerin (T20-S2-B), jolla tavoiteltiin korkeampaa viskositeettia.

Olettamusta 2 testattiin valmistamalla latekseja, jotka poikkesivat vertailulateksista ainoastaan matalamman  $T_g$ :n suhteen. Näiden valmistus tapahtui nostamalla n-butyyliaakrylaatin osuutta polymeroinnissa. Vertailulateksin  $T_g$  oli noin 20 °C ja valmistettujen lateksien tavoite  $T_g$ :t olivat 10, 0 ja -10 °C. Käytettäessä matalan  $T_g$ :n latekseja on haasteena usein päällysteen blokkautuminen ja mahdollisesti heikommat barrierominaisuudet, minkä vuoksi kokeissa tutkittiin myös levymäisen epäorgaanisen täyteaineen vaikutusta barrierominaisuuksiin ja blokkautumiseen eri massaosuuksilla. Näiden formulaattien tunnukset on kirjattu myös taulukkoon 7.1.

## 7.2 Dispersioiden valmistaminen ja niiden ominaisuuksien mittaaminen

Päällysteissä käytetty referenssilateksi (PSA  $T_g$  20 °C S1) oli valmistettu tehdasmittakäytössä ja muut lateksit oli polymeroitu laboratoriossa noin litran erissä. Kiinteät täyte- ja lisäaineet lietettiin tai liuotettiin veteen ennen lateksin joukkoon lisäystä. Dispersioita sekoitettiin vähintään 15 minuuttia Diaf-sekoittimella. Valmistetuista dispersioista mitattiin kuiva-ainepitoisuus, pH, tiheys ja viskositeetti.

Päällystysdispersioiden viskositeetit mitattiin Brookfield viskometrillä, jonka kara valittiin siten, että laitteen ilmoittama kuormitus oli 10 – 100 % välissä. Kierrosnopeutena käytettiin 100 kierrosta minuutissa. Tulos kirjattiin 20 sekunnin kuluttua moottorin käynnistämisestä. Viskositeettia tutkittiin myös korkeissa leikkausnopeuksissa (138 000 s<sup>-1</sup>) Hercules Hi-Shear viskometrillä. Näyte lisättiin sylinterin muotoiseen metallikuppiin, johon työnnettiin kartiomäntä. Näyte vastusti kartiomännön pyörimisliikettä, mistä aiheutui vääntömomentti kuppiin. Laite mittasi dispersion viskositeettia tämän momentin avulla. Tuloksena ilmoitettiin niin sanottu apparentti viskositeetti.

Kuiva-ainepitoisuuden mittaamiseen käytettiin CEM SMART merkkistä mikroaaltoihin perustuvaa kuiva-aineanalysaattoria. Tiheys määritettiin suljettavalla 100 ml pyknometrillä gravimetrisesti. Dispersioiden pH:n mittaamiseen käytettiin potentiometriin perustuvaa ioniselektiivistä elektrodia.

Dispersioiden viskositeettitietoja tarvitaan kun arvioidaan päällysteen soveltuvuutta eri päällystysmenetelmiin. Kuiva-ainepitoisuustietojen avulla voidaan ennalta säätää esimerkiksi sellaisia päällystykseseen liittyviä muuttujia, jotka vaikuttavat muodostuvan päällysteen neliömassaan. Dispersion pH:n tunteminen puolestaan on olennaista silloin kun käytetään sellaisia täyte- ja lisäaineita, joiden käyttäytyminen riippuu pH:sta.

## 7.3 Päällystys

### 7.3.1 Filminsiirtopäällystys

Päällystys tehtiin  $130 \text{ g m}^{-2}$  pintakartongille, joka oli täysin valkaistusta sellusta valmistettua päällystämätöntä yksikerroskartonkia. Kartongista leikattujen arkkien päällystykseen oli käytettävissä laboratoriopäällystyskone, jolla oli mahdollista tehdä filminsiirto- ja teräpäällystystä. Arkit päätettiin tehdä filminsiirtopäällystykseenä. Samankaltaista menetelmää käytetään teollisessa mittakaavassa paperin ja kartongin pintaliimaukseen.

Filminsiirtopäällystyksessä kumitela nostaa dispersion kaukalosta, jonka jälkeen urasauva (engl. *Mayer rod*) kaavaa telan pinnasta ylimääräisen dispersion takaisin kaukaloon. Urasauva pyörii laakeroituna filminsiirtotelan välittämällä voimalla vastakkaiseen suuntaan. Urasauvan läpi päästämä dispersio siirtyy nippiin päällystettävän arkin kanssa, jossa se puristuu arkkia vasten. Nipistä poistuessa arkin ja filminsiirtotelan välissä oleva dispersiofilmi halkeaa, jolloin osa siitä jää telalle ja osa arkin pintaan.

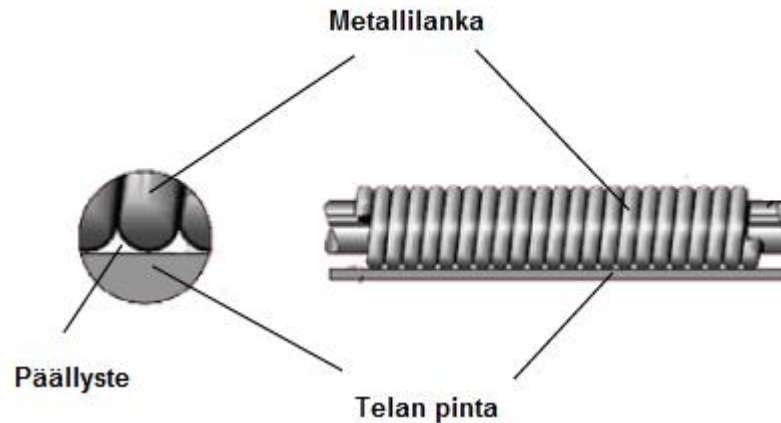
Arkki kulkee nipin läpi kiinnitettynä silikonikumilla päällystettyyn muovilevyyn (kuva 7.1), joka tukee arkkia ja mahdollistaa sen siirtämisen ilman telakosketusta päällystettyyn pintaan. Nipistä arkki kuljetetaan IR-säteilylähteiden yli konvektiokuivaimelle, jossa sähkövastuksilla lämmitettyä ilmaa puhalletaan arkin pintaan. IR-säteily nostaa päällysteen lämpötilaa ja kuuma ilma haihduttaa kosteuden päällysteestä.



**Kuva 7.1.** Arkipäällystyskone. Koneen päällä nähdään punainen silikonilla päällystetty muovilevy, johon päällystettävä arkki kiinnitetään. [72]

Päällystyskoneessa muutettavia parametreja olivat nippi- ja sauvapaine, päällystysnopeus, lämmitysaika, lämmittimien säteilyteho ja kuivausilman lämpötila. Kuvassa 7.1 nähdään filminsiirtopäällystykseen käytetty yksikkö.

Arkin pintaan jäävän päällysteen määrää on mahdollista säätää päällysteen kuiva-ainepitoisuuden, sauvan paineen, nippipaineen sekä eri urasauvojen avulla. Filminsiirtotelan pintaan jäävän päällysteen määrä riippuu sauvan ympärille kiedotun langan paksuudesta. Ohuempi lanka tarkoittaa pienempää tilavuutta lankojen välissä ja siten pienempää telan pintaan jäävää päällystemäärää. Kuvassa 7.2 nähdään urasauvan rakenne.



**Kuva 7.2.** Päällysteen määrää säättävän urasauvan rakenne. Langan paksuus ja sauvan paine määrittelevät kuinka paljon päällystettä jää filminsiirtotelan pintaan. Muokattu lähteestä [13].

Urasauvan paine filminsiirtotelaan vasten vaikuttaa päällystemäärään telan elastisuuden vuoksi. Sauvan ympärille kääritty lanka painautuu hieman filminsiirtotelaan, jolloin tilavuus vierekkäisten silmukoiden välillä pienenee. Nippipaineen vaikutus päällystemäärään johtuu dispersiossa olevan veden, liukoisten polymeerien ja kiintoaineiden absorboitumisesta pohjaan.

### 7.3.2 Päällysteen neliömassan määrittäminen

Päällysteen neliömassaksi tavoiteltiin noin 10–15 g m<sup>-2</sup>. Neliömassa määritettiin leikkaamalla pohjakartongista kaksi 50 cm<sup>2</sup> kokoista kiekkoa, kuivaamalla nämä IR-säteilylähteen alla ja punnitsemalla näiden yhteismassa. Päällystettyjen näytteen neliömassa tarkastettiin samalla menetelmällä ja tästä lukemasta vähennettiin pohjakartongin kuiva neliömassa. Tulos kerrottiin sadalla, jolloin saatiin todellinen kuivan päällysteen neliömassa. Näin varmistuttiin, että kartongin pintaan tarttui suunniteltu määrä päällystettä. IR-kuivausta käytettiin suositellun uunikuivauksen sijaan (ISO 287) sen nopeuden vuoksi.

Päällystetyt arkit siirrettiin vakioilmastoituun tilaan (23 °C ja 50 % RH), jossa niiden annettiin stabiloitua vähintään neljä tuntia. Arkeista leikattiin mittauksia varten sopivan kokoisia näytteitä, joista määritettiin myös päällysteen neliömassa.

## 7.4 Nuuttauskokeet

Päällystetyt näytteet nuutattiin Cyklos CPM 450 laitteella. Nuuttaus muodostuu kun laitteen sähkömoottori pyörittää akselissa olevaa epäkeskoa jousien päällä kelluvaa metallipalkkia vasten. Palkkiin kiinnitetty nuuttausterä työntyy tällöin vastauraan ja palaa takaisin alkuasemaan epäkeskon pyörähdettyä akselinsa ympäri. Vastauran ja terän väliin syötettyyn kartonkiin muodostuu tällöin nuuttaus. Terän käyntisyvyyttä oli mahdollista säätää palkkiin kiinnitetyillä pulteilla. Laitteessa oli mahdollista käyttää kahta eri levyistä vastauraa (noin 1 mm ja 1,35 mm).

Koska barrierpäällysteitä käytetään tyypillisimmin pakkauksen sisäpinnassa, päätettiin nuuttaukset näytteisiin tehdä siten, että päällystetty puoli oli vastauraa vasten. Taitos tehtäisiin tällaiseen nuuttaukseen siis niin, että päällyste jää muodostettavan kotelon sisälle. Nuuttausterän käyntisyvyys säädettiin silmämääräisesti sellaiseksi, että selvä nuuttausjälki muodostui ja kartonkiin pystyi muodostamaan tarkan taitoksen. Näytteisiin ei kuitenkaan tehty taitoksia, sillä alustavissa testeissä päällysteen murtuminen nuuttauksen kohdalta ei näyttänyt lisääntyvän taivutuksen jälkeen.

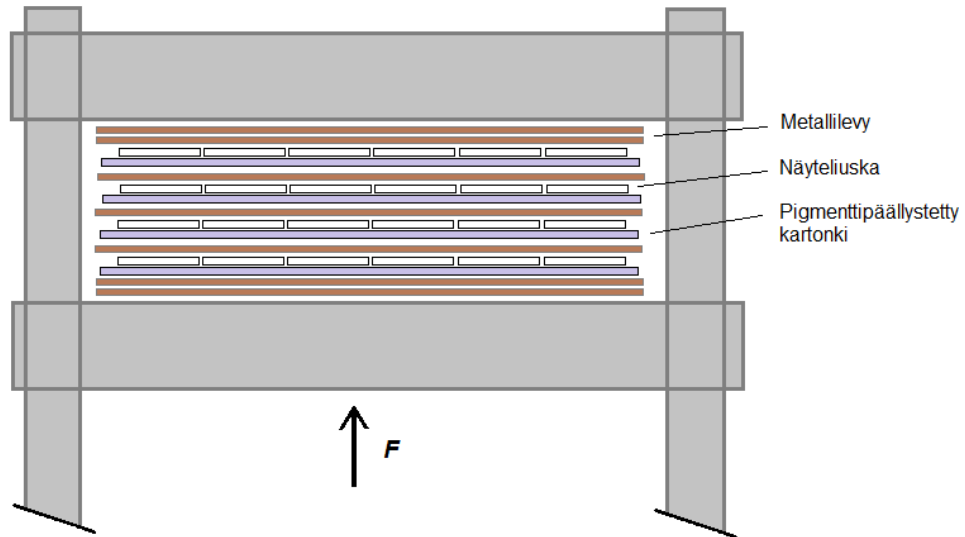
Kustakin koepisteestä valittiin kolme A4 kokoista päällystettyä arkkiä. Nämä nuutattiin konesuunnassa ja poikkisuunnassa molemmilla vastauran leveyksillä. Tässä yhteydessä konesuunnalla tarkoitetaan suuntaa, johon kuidut ovat orientoituneet. Nuutatut näytteet värjättiin päällystetyltä puolelta etanoliin liuotetulla metyylinpunaisella. Liuoksen levittämiseen käytettiin vaahtomuovitelaa. Liuoksen annettiin olla näytteen pinnassa noin 10 sekuntia, jonka todettiin olevan riittävä aika väriliuoksen absorboitumiselle kuiturakenteeseen, mikäli päällysteessä siis oli mikroriekiä tai murtumia. Päällysteen pintaan jäänyt haihtumaton liuos kuivattiin varovasti paperilla.

Nuuttauskestävyyttä arvioitiin laskemalla värjäytyneet pisteet kartongin päällystämättömältä puolelta nuuttausurassa 140 mm matkalta. Menetelmällä voitiin vertailla paremmin eri päällysteiden eroja sen sijaan, että murtumien määrää olisi arvioitu sanallisesti. Värjäytyneiden pisteiden määrän arvioiminen on toisaalta hyvin subjektiivista, sillä pisteet saattoivat olla hyvin lähellä toisiaan tai niiden koot vaihdella huomattavasti.

## 7.5 Blokkautuvuus

Näytteiden blokkautuvuutta selvitettiin kohotetussa lämpötilassa ja paineessa. Kokeet suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitoksen paperilaboratoriossa, jossa oli mahdollista simuloida esimerkiksi kiinnirullauksessa vallitsevia olosuhteita paineen ja lämpötilan suhteen. Näytteet leikattiin noin 25 mm × 210 mm kokoisiksi suikaleiksi, joita nidottiin kuusi kappaletta per koepiste 160 mm × 190 mm kokoiseen pigmenttipäällystettyyn kartonkiin päällystetyt pinnat vastakkain.

Näytteet ladottiin metallilevyjen väliin, joiden tehtävä oli tasoittaa näytteisiin kohdistuvaa painetta ja nopeuttaa lämmön johtumista näytteisiin ympäristöstä. Näyte-metallilevy-pakka laitettiin uunissa olevaan prässäiin, kun uuni oli saavuttanut tavoitelämpötilan. Lämpötila säädettiin termostaatin avulla. Prässin sylinterin sisällä oleva paine nostettiin käsitoimisella pumpulla tavoitepaineeseen. Kokeen loputtua pakka poistettiin uunista ja näytteiden annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Jäähtyneet liuskat irrotettiin repimällä ne käsin taustakartongista. Kuva 7.3. selventää prässin rakennetta ja näytteiden ladontaa.



**Kuva 7.3.** Prässin rakennetta ja näytteiden ladontaa hahmottava kuvio. Voima  $F$  (N) kuvaa sylinterin näytteisiin välittämää puristusvoimaa.

Blokkautuvuuteen vaikuttavat parametrit olivat käytetty paine, lämpötila sekä kokeen pituus. Paine säädettiin käsipumpulla ensimmäisessä kokeessa 15 MPa:iin, lämpötilaksi asetettiin 50 °C ja kokeen pituus oli 4 tuntia. Toisessa kokeessa paine nostettiin 25 MPa:iin, lämpötilan ollessa 70 °C ja kokeen kesto 5 tuntia. Paine oli siis sylinterin sisällä vallitseva hydraulioöljyn paine. Tämä voitiin muuttaa näytteisiin kohdistuvaksi voimaksi laskemalla sylinterin poikkipinta-ala ja kertomalla se paineella. Sylinteristä ulos työntyvän männän halkaisija oli 30 mm, josta voimiksi saadaan seuraavilla laskutoimituksilla:

$$F = p \times A = 15 \text{ MPa} \times \pi \times (0,015 \text{ m})^2 = 10602,88 \text{ N},$$

$$F = p \times A = 25 \text{ MPa} \times \pi \times (0,015 \text{ m})^2 = 17671,46 \text{ N}.$$

Nämä voimat kohdistuvat kuuteen 25 mm leveään näyteliuskaan, jotka ovat noin 160 mm pituiselta matkalta metallilevyjen välissä. Näytteisiin kohdistuva paine on siis seuraavien laskujen mukaan:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{10602,88 \text{ N}}{6 \times 0,025 \text{ m} \times 0,16 \text{ m}} = 441,2 \text{ kPa},$$

$$p = \frac{F}{A} = \frac{17671,46 \text{ N}}{6 \times 0,025 \text{ m} \times 0,16 \text{ m}} = 736,3 \text{ kPa}.$$

Blokkautuvuutta arvioitiin irrottamisessa syntyneen ääneen, tarvittavan voiman ja päällysteen vaurioitumisen perusteella. Tähän käytettiin avuksi taulukon 7.2 arviointiasteikkoa.

**Taulukko 7.2.** *Blokkauskoekiden tulosten arvioinnissa käytetty skaala.*

<b>Havainto</b>	<b>Arvo</b>
Liuskat eivät tarttuneet lainkaan	<b>1</b>
Irrotettaessa kuuluu ääni	<b>2</b>
Päällysteessä vaurioita (< 50 % alasta)	<b>3</b>
Päällysteessä vaurioita (> 50 % alasta)	<b>4</b>
Pohja palstautuu täysin	<b>5</b>

Näytteiden irrotus voitaisiin tehdä myös koneellisesti (esim. *T-Peel Test* ASTM D1876), jolloin tulokseksi saataisiin numeerinen arvo näytteiden irrottamiseen vaaditusta voimasta. Tämä auttaisi todennäköisesti samankaltaisten näytteiden vertailussa, mikäli niiden välille ei saada käsin selviä eroja.

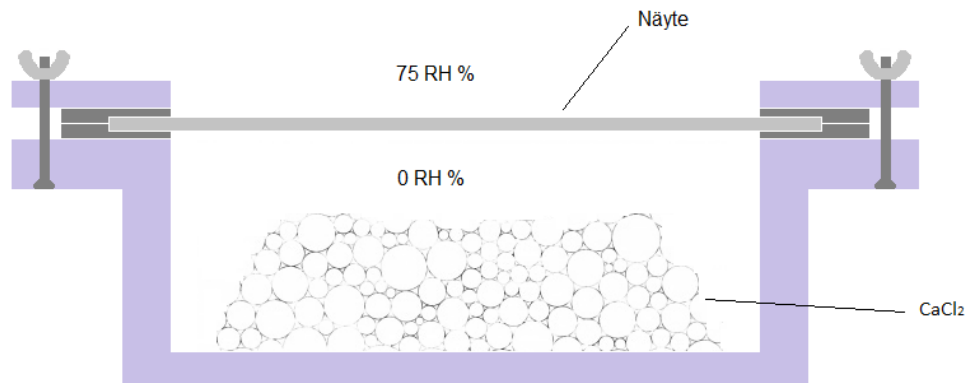
## 7.6 Barriermittaukset

### 7.6.1 Vesihöyryn läpäisy

Päällysteen kykyä estää vesihöyryn läpäisyä mitattiin gravimetrisesti kuppimenetelmällä. Mittaustulokseksi saadaan vesihöyryn läpäisy (*WVTR*), joka kuvaa näytteen läpi tasapainotilassa (vesihöyryn paine pysyy vakiona näytteen molemmin puolin) tapahtuvaa vesihöyryn virtauksen määrää grammoina yksikköpinta-alan läpi ajan funktiona ( $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

Menetelmässä kuppeihin annostellaan vettä absorboivaa kidevedetöntä kalsiumkloridia. Se toimii kupissa desikanttina, joka absorboi itseensä ilmassa olevan kosteuden. Kidevedetön kalsiumkloridi pystyy absorboimaan yli oman painonsa verran kosteutta, jolloin se saavuttaa heksahydraattisen kiderakenteen. Tässä vaiheessa suhteellinen kosteus kupin sisällä alkaa nousta merkittävästi, mikä vääristää tuloksia. Mittauksien kesto tulee mitoitaa siis suhteessa tutkittavan materiaalin permeabiliteettiin, näytteiden pinta-alaan ja  $\text{CaCl}_2$ :n määrään.

Näytteet asetettiin testauskuppien suuaukolle ( $50 \text{ cm}^2$ ) päällystetty puoli alaspäin kumiitiivistettä vasten. Kupit suljettiin siipimuttereilla kiristettävillä kansilla. Kuvassa 7.4 on esitetty mittauksissa käytettyjen kuppien rakenne.



**Kuva 7.4.** *WVTR:n määrittämisessä käytetty kuppi. Näyte suljetaan kahden kumiitiivisteen väliin, jotka elastisina puristuvat toisiaan vasten estäen vesihöyryn läpäisyn reunoista.*

Kuppeja säilytettiin testien ajan olosuhdevakioidussa kaapissa  $25 \text{ °C}$  ja  $75 \text{ \% RH}$  olosuhteissa. Kupit punnittiin analyysivaa'alla neljä kertaa  $24 \text{ h}$  välein. Käytetty menetelmä mukaillee ASTM E 96 standarditestimenetelmää. Käytetty menetelmä poikkeaa standardista muun muassa mittauksen keston ja näytemäärien suhteen.



## 7.6.2 Vedenabsorptio

Näytteiden vedenabsorptio (*Cobb*-arvo) määritettiin ISO 535 standardin mukaisella menetelmällä, jossa päällyste altistettiin 10 mm korkuiselle vesipatsaalle. Mittausaikoina käytettiin 60 ja 300 sekuntia. Tulokseksi saatiin absorboituneen veden määrä yksikköpinta-alaa kohden ( $\text{g m}^{-2}$ ). Menetelmä soveltuu päällystettyjen tai pintaliimattujen kuitupohjaisten materiaalien vedenabsorption mittaamiseen.

Koetta varten näytteet leikattiin 140 mm  $\times$  140 mm kokoisiksi ja niitä säilytettiin vakioilmastoidussa huoneessa vähintään 24 h (50,0 %  $\pm$  2,0 % RH, 23,0  $\pm$  1,0 °C). Näytteiden tuli olla tasalaatuisia – niissä ei saanut olla silmin havaittavia mikroreikiä, viiruja tai muita virheitä. Jokaiselle näytteelle tehtiin kolme rinnakkaista määrittystä.

Mittaus tapahtui asettamalla punnittu ( $\pm$  0,01 g) näyte sylinterin alle. Sylinteri puristettiin kiinnikkeillä näytettä vasten. Näytteen alla oleva kumimatto varmisti tiiviin kontaktin sylinterin pohjaan. Sylinteriin kaadettiin 100 ml vettä (noin 23 °C, ionivaihduttua), jolloin sekuntikello käynnistettiin. Vesi kaadettiin sylinteristä 15 sekuntia ennen kokeen päättymistä. Sylinteri poistettiin ja näyte asetettiin imupaperien väliin, joiden yli rullattiin kymmenen kilon painoisella telalla kaksi kertaa. Näyte punnittiin välittömästi rullauksen jälkeen. Jos vesi absorboitui koko näytteen läpi tai sitä oli vuotanut näytteen reunoille, oli kyseinen näyte hylättävä.

## 7.6.3 Rasvankesto

Materiaalien rasvankestävyyden tutkimiseen on kehitetty useita menetelmiä. Niistä yleisimpiä ovat todennäköisesti standardimittausmenetelmät TAPPI UM 557 (*Kit*-testi) sekä TAPPI T 454 (tärpättitesti). Nämä ovat kuitenkin kehitetty lähinnä fluorokemikaaleilla käsiteltyjen paperien ja kartonkien testaamiseen. Tämän vuoksi rasvankestoä päätettiin tutkia altistamalla nuutatut näytteet broilerin rasvalle 60 °C lämpötilassa tunnin ajaksi.

Näytteet nuutattiin luvussa 7.4 kerrotulla tavalla. Rasvaa annosteltiin pipetillä noin 1 ml nuuttausuriin, jonka jälkeen näytteet siirrettiin imupaperin päällä uuniin. Tunnin kuluttua ylimääräinen rasva imeytettiin päällysteen pinnalta imupaperiin. Rasvankestoä arvioitiin valopöytää vasten käyttäen taulukossa 7.3 esitettyä asteikkoa.

*Taulukko 7.3. Rasvankeston arviointiin käytetty asteikko.*

Havainto	Arvo
Ei läpäisyä	0
Muutamia pisteitä	1
Lukuisia pisteitä	2
Suuria yhtenäisiä läikkiä	3
Läpäisy lähes koko alueelta	4
Läpäisy koko alueelta	5

Rasvan läpäisy voi tapahtua vuotamalla päällysteessä olevien mikromeikien läpi tai dif-fundoitumalla rasvaa absorboivan päällysteen läpi. Menetelmä ei siis erota kummasta syystä läpäisy tapahtuu. Tätä varten tulisi testata myös nuuttaamattomat näytteet, mutta koska nuuttaus on tyypillisesti heikoin kohta päällysteessä ja niitä on lähes kaikissa kar-tonkipakkauksissa, voidaan menetelmällä arvioida päällysteen soveltuvuutta rasvabar-rieria vaativiin pakkauksiin.

#### 7.6.4 Heksaanin läpäisy

Mineraaliöljyjen migraatiota pakkausmateriaalista tai niiden permeoitumista materiaalien läpi on hankala mitata suoraan. Analyttinen menetelmä perustuu Tenax -simulantin käyttöön, johon migratoituneet mineraaliöljyt uutetaan liuottimilla ja erotetaan kromato-grafisesti (EN 14388). Erotettujen jakeiden konsentraatio voidaan määrittää kvantitatiivi-esti kaasukromatografiin liitetyllä liekki-ionisaatiodetektorilla (GC-FID). Tunnetulla li-säyksellä sisäistä standardia voidaan selvittää kulkeutuneiden mineraaliöljyjen määrä näytteessä. Menetelmä on työläs ja vaaditut laitteistot ovat melko kalliita. Lisäksi tulosten tulkinnassa on todettu haasteita (katso 2.2.3). [13]

Mineraaliöljyt ovat yksinkertaisimmillaan pitkäketjuisia alkaaneja (10–50 hiiliatomia). Näiden höyrynpaine huoneenlämpötilassa nousee, kun ketjun pituus lyhenee. Koska ma-teriaalin permeabiliteetti perustuu läpäisevän aineen ja materiaalin välisiin vuorovaiku-tuksiin, ja koska alkaaniketjun lyhentäminen ei sanottavasti muuta muodostuvien kemi-allisten sidosten luonnetta, on tällaisilla huoneenlämpötilassa höyrystyvillä lyhyketjui-silla alkaaneilla perusteltua simuloida mineraaliöljyjä.

Kohtuullisen nopea ja yksinkertainen tapa tutkia päällysteen kykyä estää höyrystyvien alkaanien läpäisyä perustuu gravimetrisen määrittämiseen kuppien avulla, joihin lisätään

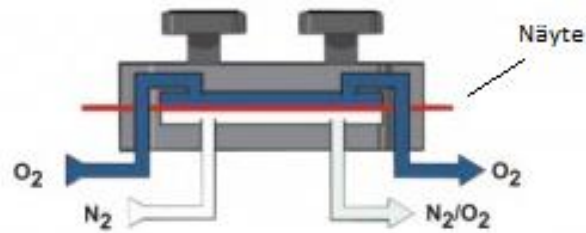
n-heksaania tai n-heptaania. Materiaalin permeabiliteetti kyseisen alkaanin suhteen saadaan punnitsemalla kuppi määrätyin väliajoin. *Gaudreault et al. (2013)* tutkivat edellämainitun Tenax-simulantti- ja HVTR-menetelmien (*Hexane/Heptane Vapour Transmission Rate*) korrelaatiota. He sijoittivat näytteiden Tenax-mittausten tulokset (muutettuina päällysteiden tehokkuusprosentteiksi) samojen näytteiden HVTR-arvojen funktiona kuvaajaan. Pisteistöihin sovitettujen suorien kulmakertoimen  $R^2$ -arvot olivat n-heksaanille 0,80 ja n-heptaanille 0,92. Alle  $10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  heksaanin läpäisyn omaavaa materiaalia voidaan pitää erittäin tehokkaana barrierina mineraaliöljyjä vastaan. Alle  $100 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  tulosta voidaan pitää vielä kohtuullisena. [30]

Tässä työssä käytettiin n-heksaania ja samoja kuppeja kuin vesihöyryn läpäisyn määrittämisessä. Kuppien pohjalle mitattiin 20 ml n-heksaania, näytteet asetettiin kuppeihin päällystetty puoli alaspäin. Tiivisteet korvattiin elastisella fluoropolymeerillä, joka ei absorboi normaalien kumitiivisteiden tapaan orgaanisia liuottimia. Kupit punnittiin kokeen alussa, yhden, kahden, neljän tunnin sekä vuorokauden kuluttua kokeen aloituksesta.

Testi tulisi suorittaa vakio-olosuhteissa, sillä liuottimen höyrynpaine vaikuttaa tulokseen merkittävästi, tämä puolestaan riippuu voimakkaasti ympäristön lämpötilasta. Tässä työssä tämä ei ollut mahdollista, sillä vakioilmastoidussa tilassa heksaania olisi päässyt huoneilmaan, jossa se saattaa aiheuttaa terveyshaittoja. Mittaukset suoritettiin veto-kaapissa huoneenlämpötilassa.

### 7.6.5 Hapen läpäisy

Dispersiopäällysteiden  $O_2TR$  ( $ml\ m^{-2}\ d^{-1}$ ) (hapen läpäisy) mitattiin ASTM D 3985 standardimittausmenetelmän mukaisella analysaattorilla (*Systech M8001*). Näyte asetetaan laitteessa olevaan kammioon, jossa näytteen toisella puolella kiertää puhdas happikaasu ja toisella puolella typpi kantajakaasuna. Kuvassa 7.3 nähdään näytekammion rakenne ja kaasujen virtaukset.



**Kuva 7.3.** Poikkileikkauspiirros  $O_2TR$ -analysaattorin näytekammion rakenteesta. [73]

Näytteen läpi kulkeutunut happi huuhdellaan typpikaasulla laitteen sensorille. Sen toiminta perustuu kulometriaan, eli elektrolyyttiseen aineen määrän mittaamiseen. Laitte kalibroidaan tunnetulla happikonsentraatiolla tai tunnetun permeabiliteetin kalvolla, jolloin kennon antaman sähköisen signaalin ja happikonsentraation välille voidaan muodostaa yhteys.

Mittausolosuhteina käytettiin 23 °C ja 50 % RH. Tyypillisesti  $O_2TR$  mitataan kalvoille 0 %:n suhteellisessa kosteudessa. Tutkituissa päällysteissä käytettyjen aineiden tiedetään absorboivan kosteutta, joka todennäköisesti nostaa päällysten permeabiliteettia. Tämän takia 50 %:n suhteellisessa kosteudessa mitattu tulos vastaa paremmin materiaalin suorituskykyä todellisissa käyttöolosuhteissa. Laitteella mitattiin samanaikaisesti kahden rinnakkaisen näytteen  $O_2TR$ .

## 8. TULOKSET

### 8.1 Näytteiden valmistus

#### 8.1.1 Päälystysdispersioiden valmistaminen

Päälystykseen käytetyt dispersiot valmistettiin sekoittamalla latekseihin suunnitellut määrät lisä- ja täyteaineita. Yhteensä erilaisia dispersioita valmistettiin 19 kappaletta. Kuudessa koepisteessä käytettiin latekseja, joihin ei lisätty polymeroinnin jälkeen muita aineita. Taulukkoon 8.1 on kirjattu dispersioiden valmistukseen käytettyjen lateksien partikkelikoot ja PSA:n lasittumislämpötilat näissä latekseissa.

*Taulukko 8.1. Polymeerien partikkelikoko ja lasittumislämpötila eri latekseissa. Näytetunnuksissa S1-S3 kuvaavat partikkelien stabilointiin käytettyä ainetta.*

Lateksi	Partikkelikoko (Z-avg) [nm]	Lasittumislämpötila $T_g$ [°C]
PSA $T_g$ 20 °C S1	n. 100	n. 20,0
PSA $T_g$ 10°C S1	95	10,6
PSA $T_g$ 0°C S1	93	-0,4
PSA $T_g$ -10°C S1	91	-10,0
PSA $T_g$ 20 °C S2	168	18,6
PSA $T_g$ 20 °C S3	292	20,2

Stabilaattorin vaihtamisella näyttää olevan selvä vaikutus polymeeraatioissa muodostuvien partikkelien kokoon. S3 stabilaattoriin verrattuna ero on noin kolminkertainen. Lateksien lasittumislämpötilat mitattiin olevan lähellä tavoiteltuja arvoja.

Dispersioiden valmistus onnistui hyvin muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Lisäainetta K sisältäneet dispersiot oli erityisen hankala valmistaa kyseisen lisäaineen huonon dispergoitavuuden vuoksi. Voimakas sekoitus saattoi aiheuttaa vaahdon muodostusta, mikä puolestaan voi johtaa päällysteeseen syntyvien mikroriekin muodostumiseen. Referenssilateksista (PSA  $T_g$  20 °C S1) valmistetuista dispersioista mitattuja ominaisuuksia on listattu taulukkoon 8.2.

*Taulukko 8.2. Referenssilateksipohjaisista dispersioista mitatut kuiva-ainepitoisuudet (%), pH:t, Brookfield viskositeetit (cP), apparentit viskositeetit (cP) ja tiheydet (kg m<sup>-3</sup>).*

Dispersio	Kuiva-ainepitoisuus [%]	pH	Brookfield-viskositeetti [cP]	Apparentti viskositeetti [cP]	Tiheys [kg m <sup>-3</sup> ]
T20	50	6,6	222	36	1073
T20-P1	47	6,6	4170	52	1065
T20-P2	48	6,6	4210	55	1079
T20-P3	49	6,6	4780	49	1075
T20-P1-Pig10	48	7,0	3000	-	1082
T20-P1-K	46	7,0	3500	33	1035
T20-P2-K	48	7,0	590	33	1035
T20-P3-K	42	7,0	3370	-	970

Päällystettävyyden kannalta tärkeimmät ominaisuudet ovat viskositeetti ja kuiva-ainepitoisuus. Taulukon 8.1 tuloksista nähdään että pehmittimiä sisältävien dispersioiden T20-P1, -P2 ja -P3 Brookfield-viskositeetit sekä apparentit viskositeetit ovat huomattavasti korkeampia kuin referenssilateksilla. Tämä johtuu näihin dispersioihin lisäystä vesiliukoisesta polymeeristä (lisäaine B), jolla on tapana nostaa dispersion viskositeettia.

Viskositeetti nousi myös dispersioilla T20-P1-K sekä T20-P3-K. Tämä puolestaan johtui mitä todennäköisimmin lisäaineen K koaguloitumisesta sekoituksen aikana. Lisäaine saatiin dispergoitumaan lopulta voimakkaalla sekoituksella. Dispersion T20-P2-K valmistuksessa koaguloitumista ei tapahtunut, mikä nähdään matalampana viskositeettina alhaisissa leikkausnopeuksissa (590 cP). Korkean leikkausnopeuden käyttäminen sekoituksessa saattaa aiheuttaa ilmakuplien sekoittumista. Ilman sekoittuminen laskee dispersion tiheyttä ja saattaa aiheuttaa päällystäessä mikroriekin muodostumista. Muita dispersioita alhaisempi tiheys mitattiin T20-P3-K:lle.

Apparentit viskositeetit viittaavat lisäaineen B aiheuttavan referenssiä korkeamman viskositeetin myös korkeilla leikkausnopeuksilla, kun taas lisäainetta K sisältävät dispersiot ovat leikkausohenevia korkeasta Brookfield-viskositeetista huolimatta. Puuttuvat arvot johtuvat pienestä näytemäärästä tai hylätystä tuloksesta.

Dispersiot, joissa polymeerin lasittumislämpötila oli referenssiä alhaisempi, eivät osoitaneet vastaavia haasteita dispergoinnissa. Talkin osuuden ollessa 50 m-%:a nousi Brookfield-viskositeetti selvästi T0-Pig50 dispersiossa (taulukko 8.3). Toisaalta viskositeettiin vaikuttava kuiva-ainepitoisuuskin oli korkein. Talkin lisääminen nosti dispersioiden tiheyttä, mutta ei läheskään niin paljon kuin laskennallisesti voitaisiin olettaa. Tämä saattoi johtua ilman sekoittumisesta dispersioihin.

**Taulukko 8.3.** Alennetuista lasittumislämpötilan latekseista valmistetuista dispersioista mitatut kuiva-ainepitoisuudet (%), pH:t, Brookfield-viskositeetit (cP), apparentit viskositeetit (cP) ja tiheydet ( $\text{kg m}^{-3}$ ).

Dispersio	Kuiva-ainepitoisuus [%]	pH	Brookfield-viskositeetti [cP]	Apparentti viskositeetti [cP]	Tiheys [ $\text{kg m}^{-3}$ ]
T10	52	7,0	224	42	1079
T0	51	5,7	220	42	1078
T0-Pig10	53	6,0	90	36	1106
T0-Pig30	54	7,0	274	48	1109
T0-Pig50	55	7,0	804	42	1134
T-10	52	6,0	354	54	1081
T-10-Pig10	53	6,0	234	41	1117
T-10-Pig30	51	7,0	164	53	1138

Lasittumislämpötilan  $-10\text{ °C}$  PSA lateksista valmistettiin myös 50 m-% osuuden sisältävä dispersio, mutta talkin sakkautumisen vuoksi tämä koepiste hylättiin mittauksista kokonaan.

S2 ja S3 stabiloidut PSA latekseissa polymeeripartikkelien yhdistymistä suspensiossa es-tävä stabilaattori vaihdettiin polymeraatiovaiheessa. Käytettäessä näitä stabilaattoreita voidaan polymeraatio tehdä vain noin 25 % kuiva-ainepitoisuuteen, mikä aiheuttaa haas-teita muun muassa päällystyksessä. S2 stabiloidun PSA-lateksin viskositeetti oli hyvin alhainen sekä päällystettävyyks huono, minkä vuoksi siihen päätettiin lisätä vesiliukoista polymeeriä (lisäaine B), jonka uskottiin parantavan päällystettävyyttä sekä barrieromi-naisuuksia muun muassa rasvaa vastaan. Näiden kolmen dispersion ominaisuudet on lis-tattu taulukkoon 8.4.

**Taulukko 8.4.** *Stabilaattoreita S2 ja S3 sisältävistä dispersioista mitatut kuiva-ainepitoisuudet (%), pH:t, Brookfield-viskositeetit (cP), apparentit viskositeetit (cP) ja tiheydet (kg m<sup>-3</sup>).*

Dispersio	Kuiva-ai-nepitoisuus [%]	pH	Brookfield-viskositeetti [cP]	Apparentti viskositeetti [cP]	Tiheys [kg m <sup>-3</sup> ]
T20-S2	25	6,2	17	6	1026
T20-S2-B	25	7,0	224	-	1079
T20-S3	25	5,0	354	50	1039

Lisäaineella B oli T20-S2 dispersioon odotettu viskositeettia nostava vaikutus, kuten tau-lukosta 8.4 nähdään. S2 stabiloitujen dispersioiden ongelmana oli vaahtoaminen sekä PSA:n koaguloituminen ja sakkautuminen.

### 8.1.2 Filminsiirtopäällystys

Päällystyksen tavoitteena oli saada päällysteen neliömassaksi noin 10–15 g m<sup>-2</sup>. Päällys-temäärä saatiin tähän haarukkaan lähes kaikilla dispersioilla päällystämällä arkit kahteen kertaan. Käytetystä päällystysmenetelmästä ja pohjasta johtuen ensimmäinen päällystys-kerta sulki pohjan ja vasta toisella kerroksella saatiin muodostettua yhtenäinen kalvo. Päällystysmenetelmästä johtuen päällysteiden pinnasta ei tullut erityisen tasaista.

Päällystyskoneen kuivatusosalla päällysteen pintalämpötilaksi mitattiin enimmillään noin 50 °C:tta. Mitattu lämpötila on alhainen, mutta sen pitäisi riittää käytetyissä latekseissa olevien polymeeripartikkelien yhteensulautumiseen. Kuivauslämpötilan nostamisen on todettu parantavan päällysteen barrierominaisuuksia, joten tämä on huomioitava tuloksia tarkasteltaessa. Lämpötila vaikuttanee myös päällysteen mekaanisiin ominaisuuksiin.

Pinta-aktiivisella aineella stabiloitujen dispersioiden käyttö osoittautui erityisen haasta-vaksi (T20-S2, T20-S2-B). Dispersion stabilointiin käytetty aine ei nosta S1 ja S3 stabi-laattorien tapaan päällysteen pintaenergiaa, mikä tekee vesipohjaisen dispersion leviämi-sestä termodynaamisesti epäsuotuisaa. Tämä ja dispersioiden alhainen kuiva-ainepitoi-suus teki tavoitepäällystemäärään pääsyn lähes mahdottomaksi. Näytteet päällystettiin



kuusi kertaa, jolloin neliömassoiksi saatiin noin 6–8 g m<sup>-2</sup>. Lisäaineen B lisäys ei näyttänyt parantavan päällystettävyyttä. Ongelmana oli myös polymeeripartikkelien koaguloituminen ja sakkautuminen päällystyskoneen osiin.

Dispergoituneiden partikkelien sakkautumista havaittiin myös talkkia sisältäneissä päällysteissä. Tästä johtuen talkkia sisältävissä päällysteissä todellinen talkin määrä on pienempi kuin ilmoitettu määrä. Muilla dispersioilla päällystys onnistui kohtuullisen hyvin toteutuneiden neliömassojen ollessa 8–20 g m<sup>-2</sup> välissä. Talkkipitoisten päällysteiden neliömassa oli suuremman tiheyden vuoksi muita korkeampi.

T20-S3 näytteiden valmistus tapahtui dispersiolla, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 25 %, mistä johtuen filminsiirtopäällystyksessä urasauvalla ei käytetty lainkaan painetta. Tällöin dispersiota pääsi nippiin ylimäärin ja sen seurauksena kahdella päällystyskerralla neliömassoiksi saatiin 15–19 g m<sup>-2</sup>, vaikka dispersion kuiva-ainepitoisuus oli hyvin alhainen.

## 8.2 Päällysteiden nuuttauskestävyys

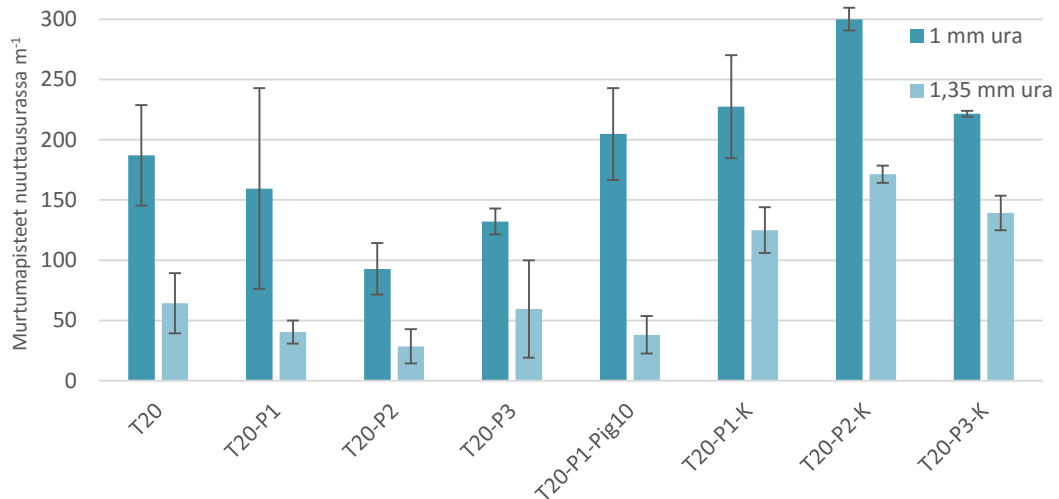
Kuidut ja päällysteessä olevat polaariset komponentit absorboivat kuivauksen jälkeen ilmasta kosteutta, mikä tekee niistä plastisempia. Jotta näytteet olisivat vertailtavissa keskenään, säilytettiin niitä vähintään vuorokausi olosuhdevakioidussa huoneessa (23 °C, 50 % RH). Tämän jälkeen näytteet nuutattiin kone- ja poikkisuunnassa käyttämällä kahta eri vastaavaa. Jokaisesta päällysteestä nuutattiin kolme rinnakkaista näytettä.

Nuuttauskestävyyttä tutkittiin värjäämällä nuutatut näytteet päällystetyltä puolelta etanoliin liuotetulla metyyliipunaisella. Mikäli päällysteessä oli murtumia tai mikromeikää, nähtiin nämä pieninä pisteinä väriliuoksen absorboituessa niiden läpi kuitupohjaan. Kuvassa 8.1. nähdään mikroskooppikuva murtumasta, joka on syntynyt nuutattessa 1 mm vastaavalla.



**Kuva 8.1.** Päällysteessä T20 havaittu murtuma, joka on muodostunut nuuttausurran suuntaisesti, sillä nuuttauksessa vaikuttavat voimat pakottavat päällysteen venymään poikkisuunnassa nuuttaukseen nähden. Murtuman pituus on noin 1 mm.

Murtumapisteet laskettiin yhteen kone- ja poikkisuuntaan tehdyistä nuuttausurista 140 mm matkalta per suunta (liite 2). Näiden murtumien määrä laskettiin yhteen ja saatu tulos muutettiin muotoon *murtumapisteitä*  $\times m^{-1}$ . Murtumapisteet määritettiin kolmesta rinnakkaisesta näytteestä ja näiden tuloksista laskettiin keskiarvo. Ilmoitettu virhe on määritetty maksimi-minimikeinolla. Referenssilateksia sisältäneistä näytteistä lasketut murtumapisteet on kuvattu pylväskaavioina kuvassa 8.2. Tulokset on taulukoitu myös liitteeseen 1.

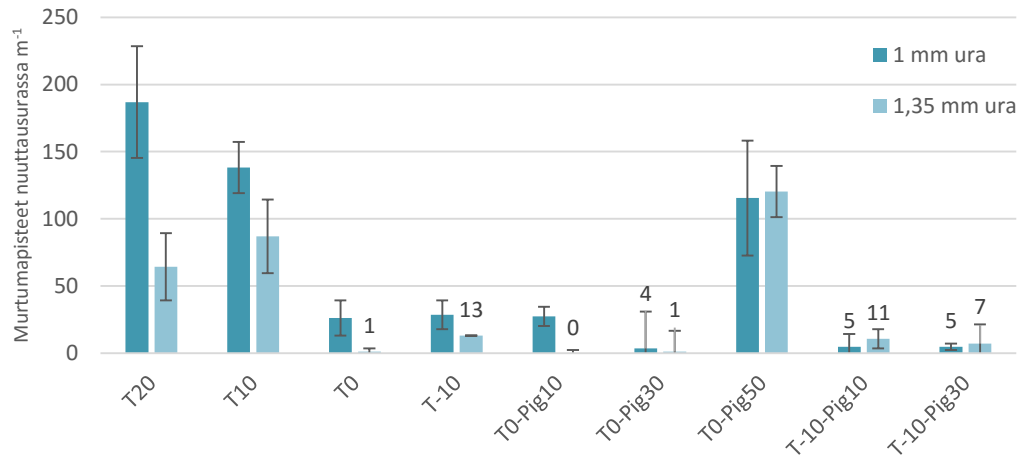


**Kuva 8.2.** Referenssilateksia (PSA  $T_g$  20 °C S1) sisältäneistä päällysteistä laskettujen nuuttausmurtumapisteiden lukumäärä nuuttausurissa metriä kohden.

Nuuttauskokeen tuloksista nähdään selvästi nuuttauskoneessa käytetyn vastauran vaikutus murtumien määrään. Leveä vastaura aiheutti huomattavasti vähemmän murtumia kuin kapea. Vertailulateksissa käytettyyn stabilaattoriin vaikuttavista pehmittimistä ainoastaan P2 näyttäisi varmuudella vähentävän murtumien määrää verrattuna referenssipisteeseen T20. P2 pehmittintä käytettäessä murtumien määrä väheni 50 % kapeassa urassa ja 55 % leveässä urassa. Pehmittimiä P1 ja P3 sisältäneistä päällysteistä laskettujen tulosten suuren vaihteluvälin vuoksi samaa johtopäätöstä ei voida tehdä. Pigmentin lisäyksellä oli odotettu nuuttauskestävyyttä heikentävä vaikutus (T20-P1-Pig10).

Päällysteet, joissa käytettiin lisäainetta K, kestivät nuuttausta selvästi heikommin kuin pelkkää referenssilateksia (T20) sisältänyt päällyste. Näissä päällysteissä havaittiin myös mikroreikiä koko näytteen alueella. Tämä johtui todennäköisesti aiemmin mainituista haasteista dispersion valmistuksessa.

Päällysteitä muokattiin plastisemmaksi lisäämällä n-butyyliakrylaatin osuutta kopolymerissä. Tämä laskee polymeerin lasittumislämpötilaa, jonka yläpuolella polymeeri on luonteeltaan pehmeää. Tällä oli selvä vaikutus nuuttauskestävyyteen. Kuvasta 8.3 nähdään, että  $T_g$  0 ja -10 °C (T0 ja T-10) latekseja sisältäneissä päällysteissä nuuttausmurtumien määrä oli hyvin alhainen.



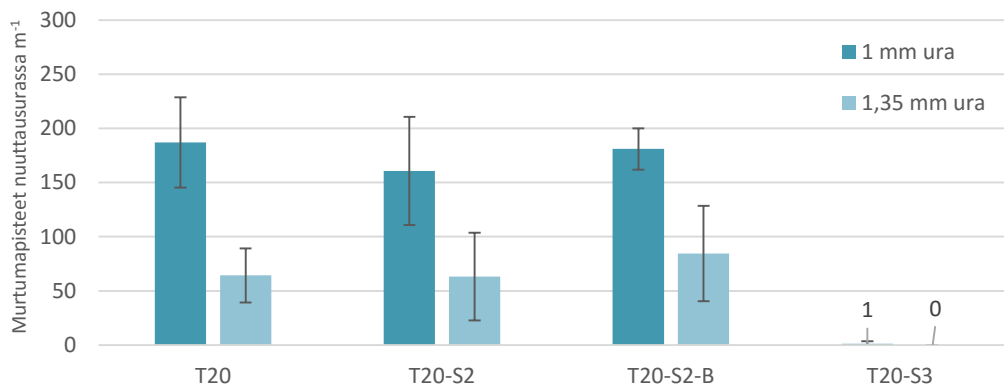
**Kuva 8.3.** Eri lasittumislämpötilan PSA:ta (S1 stabiloitu) sisältäneistä päällysteistä laskettujen nuuttausmurtumapisteiden lukumäärä nuuttausurissa metriä kohden.

T0 ja T-10 dispersioihin lisättiin levymäistä talkkia täyteaineeksi. Polymeerin lasittumislämpötilan laskemisen uskottiin tekevän päällysteestä tahmean, mikä saattaa aiheuttaa sen blokkautumista. Täyteaineiden on havaittu vähentävän päällysteen blokkautumista. Levymäisten täyteaineiden pitäisi parantaa myös päällysteen barrierominaisuuksia. Epäorgaaniset täyteaineet ovat huomattavasti latekseja edullisempia, minkä vuoksi niiden käyttäminen laskee päällysteen valmistuskustannuksia.

Levymäisten täyteaineiden pitäisi vaikuttaa negatiivisesti päällysteen nuuttauskestävyyteen. Näiden tulosten perusteella talkin lisääminen pikemminkin paransi nuuttauskestävyyttä. Levymäiset talkkipartikkelit saattoivat parantaa päällysteen veden retentiota ja sen myötä vähentää polymeeripartikkelien tunkeutumista pohjaan, mikä mahdollisesti edesauttoi paksumman filmin muodostumista arkin pinnalle.

T10 päällysteessä murtumia oli kapeassa vastaurassa 26 % vähemmän kuin referenssilateksissa T20. Leveätä vastauraa käytettäessä murtumia oli puolestaan 36 % enemmän kuin referenssissä. Murtumien määrää saatiin vähennettyä siis oleellisesti vasta laskeamalla PSA:n lasittumislämpötila referenssin 20 °C:sta 0 °C:seen.

Dispersiossa polymeerien koaguloitumista estävien yhdisteiden vaikutusta murtumien syntymiseen tutkittiin vaihtamalla referenssissä käytetty S1 stabilaattori ja pitämällä PSA:n lasittumislämpötila 20 °C:ssa. S1 vaihdettiin elektrostaattiseen stabilointiin perustuvaan amfiifiiliseen yhdisteeseen (S2) ja steeriseen stabilointiin perustuvaan vesiliukoiseen yhdisteeseen (S3). Teorian mukaan S2 stabilaattori poistuu polymeerien rajapinnoilta kalvon muodostuessa, minkä siis pitäisi parantaa päällysteen plastisuutta. Tätä ei kuitenkaan pystytty osoittamaan, sillä S2 stabiloiduilla dispersioilla päällystys oli erittäin hankalaa päällysteen alhaisen pintaenergian ja kuiva-ainepitoisuuden vuoksi. Näistä päällysteistä laskettiin lähes yhtä suuret murtumien määrät kuin referenssistä. Saadut tulokset on esitetty kuvassa 8.4.



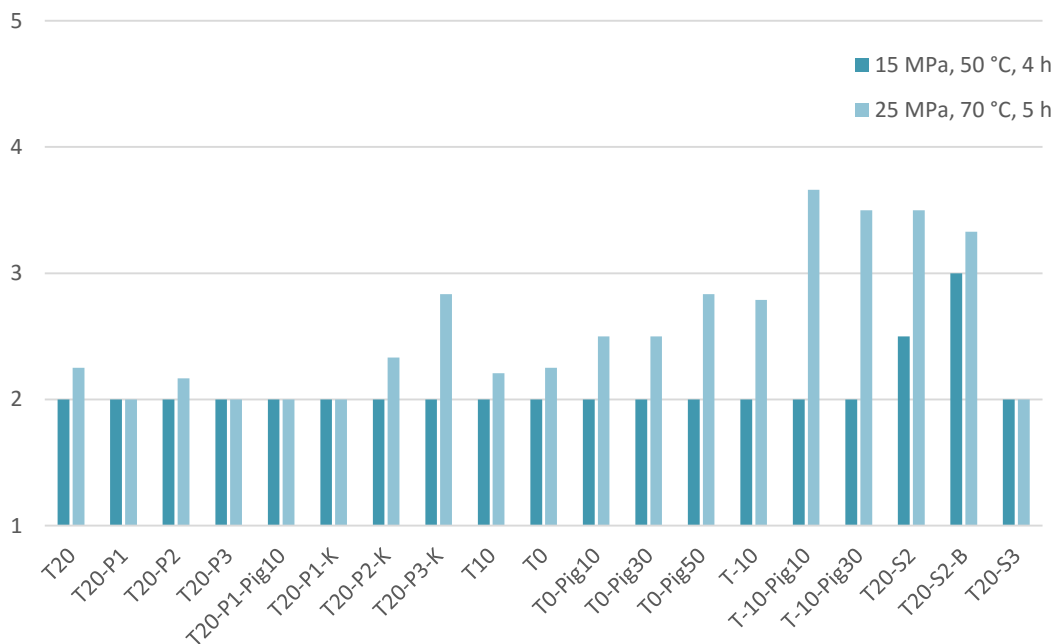
**Kuva 8.4.** Eri stabilaattoreita sisältäneistä päällysteistä laskettujen nuuttausmurtumapisteen lukumäärä nuuttausurissa metriä kohden.

S2 stabiloiduille dispersioille saadut heikot tulokset johtuivat melko varmasti huonosta päällystettävyydestä ja siitä seuranneesta alhaisesta neliömassasta, minkä vuoksi yhteinäistä polymeerikalvoa ei syntynyt. Osa lasketuista murtumista saattoi olla siis mikroreikiä, jotka oli päällysteessä jo ennen nuuttausta.

S3 stabiloitu dispersio (T20-S3) puolestaan kesti nuuttausta erinomaisesti. Se oli todennäköisesti elastisempaa kuin referenssissä käytetty stabilaattori. Tässä dispersiossa polymeeripartikkelien koko oli huomattavasti suurempi kuin muissa latekseissa. Tämä johtaa tyypillisesti suurempaan MFFT-arvoon, joka ennustaisi siis heikompaa kalvonmuodostusta. Nuuttauksessa käytettyjen rinnakkaisnäytteiden päällystemäärät olivat keskimäärin 17 g m<sup>-2</sup>, mikä saattoi olla myös syynä hyvään nuuttauskestävyyteen.

### 8.3 Blokkautuvuus

Päällysteiden käyttäytymistä teollisessa tuotannossa simuloitiin testissä, jonka tarkoitus oli kuvata dispersiopäällysteen blokkautumista (tarttumista) pigmenttipäällystettyyn kartonkiin kohotetussa lämpötilassa ja korkeassa paineessa. Tällainen tilanne on todennäköinen päällystyksen jälkeisessä kiinnirullauksessa, jossa vielä lämmin päällystetty kartonki kiinnirullataan. Päällysteen blokkautuminen voi tuhota sen barrierominaisuudet tai estää aukirullauksen kokonaan. Päällysteiden blokkautumista pigmenttipäällystettyyn taustaan arvioitiin viisinumeroisella asteikolla. Tulokset on esitetty kuvassa 8.5.



**Kuva 8.5.** Päällysteiden blokkautuminen pigmenttipäällystettyä taustaa vasten mitattuna eri olosuhteissa.

Kuten kuvasta 8.5 nähdään, ensimmäisen testin parametreilla ei pystytty muodostamaan eroja näytteiden välille. Poikkeuksena olivat päällysteet T20-S2 ja T20-S2-B. Niillä blokkautuminen oli jo kohtuullisen voimakasta ensimmäisessä testissä. Toisessa kokeessa painetta ja lämpötilaa nostettiin, altistusaika oli myös pidempi. Tällöin eri näytteiden välille saatiin selvemmin eroja.

Päällysteet, joissa käytettiin referenssiä alhaisemman  $T_g$ :n latekseja, osoittivat odotetusti voimakkaampaa blokkautumista. Näihin päällysteisiin lisätyllä täyteaineella oli yllättäen negatiivinen vaikutus blokkautumiseen. Useassa kirjallisuuslähteessä on mainittu täyteaineiden blokkautumista vähentävä vaikutus, tässä tapauksessa ilmiö oli päinvastainen. Visuaalisen arvioinnin perusteella talkkia sisältäneet päällysteet olivat sileämpiä kuin muut päällysteet. Tämä saattoi lisätä kontaktipinta-alaa ja siten aiheuttaa voimakkaamman adheesion pigmenttipäällystettyyn pintaan. T20-S2 ja T20-S2-B päällysteiden pinta

oli myös hyvin sileä, mikä selittänee, suhteellisen korkeasta lasittumislämpötilasta huolimatta, niissä havaitun blokkautumisen.

Heikoiden testissä pärjasi T-10-Pig10 päällyste, jossa käytetyllä polymeerillä lasittumislämpötila oli alhaisin (-10 °C). Kaikissa tätä polymeeriä sisältäneissä päällysteissä havaittiin kuitupohjaan ulottuvia vaurioita. Kuten taulukosta nähdään, ei T20, T10 ja T0 näytteiden välillä nähdä suuria eroja.

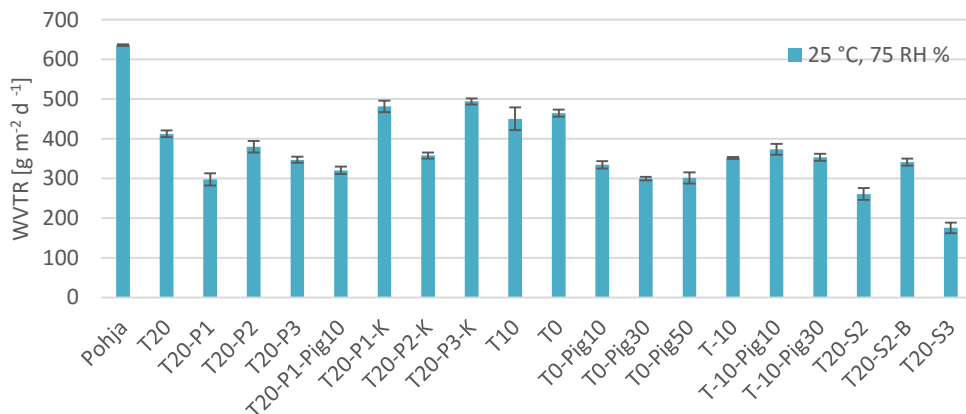
On huomattava että testissä käytetyt olosuhteet eivät välttämättä vastanneet todellisia tuotanto-olosuhteita. Tuotannossa päällysteeseen kohdistuvat puristusjännitykset ja lämpötilat tulisi selvittää, jotta niiden todellista käyttäytymistä valmistusprosessissa voitaisiin luotettavasti tällä testillä simuloida. Näiden lisäksi kuormituksen luonne esimerkiksi kartonkirullan kiinnirullauksessa on dynaamista, kun taas tässä testissä se oli staattista. Myös päällysteen sileys tulisi vastata tuotannossa käytetyllä päällystysmenetelmällä saatua sileyttä.

## 8.4 Barrierominaisuudet

### 8.4.1 Vesihöyryn läpäisy

Päällysteiden vesihöyrynläpäisy mitattiin 25 °C lämpötilassa ja 75 % suhteellisessa kosteudessa. Näytteiden läpi permeoituneen vesihöyryn määrä selvitettiin punnitsemalla kuivattua kalsiumkloridia sisältävien kuppien massan muutos eri ajan hetkillä. Nämä mittapisteet sijoitettiin ajan funktiona kuvaajaan. Pisteistöön sovitettiin PNS-menetelmällä suora, jonka kulmakerroin vastasi päällysteen WVTR-arvoa.

Tuloksena ilmoitettiin kahden rinnakkaismittauksen keskiarvo ja virheenä rinnakkaistulosten ja keskiarvon poikkeaman suuruus. Tulos normalisoitiin (lukuun ottamatta pohjalle mitattua WVTR-arvoa) vastaamaan 10 mikrometrin paksuista päällystettä. Päällysteiden paksuudet johdettiin neliömassoista tiheyden avulla. Täyteaineettoman päällysteen tiheytenä käytettiin arvoa  $1 \text{ kg dm}^{-3}$  ja talkin tiheytenä käytettiin  $2,5 \text{ kg dm}^{-3}$ . Mittaustulokset nähdään pylväskaaviona kuvassa 8.6.



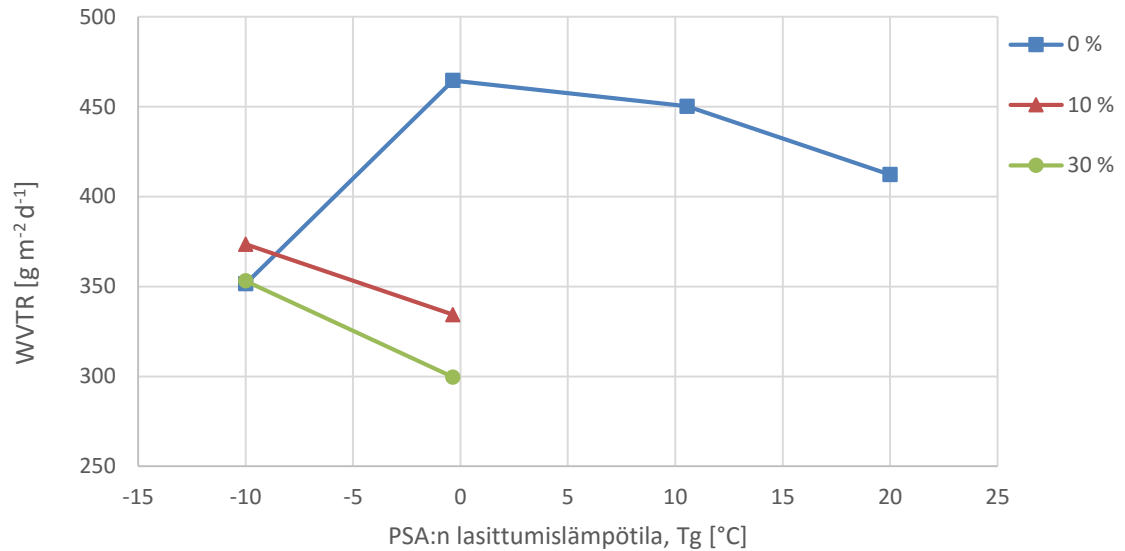
**Kuva 8.6.** Päällysteiden vesihöyrynläpäisy ( $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) 25 °C ja 75 % RH olosuhteissa. Tulokset on normalisoitu vastamaan 10  $\mu\text{m}$  paksuista päällystettä.

Referenssilateksi ei parantanut merkittävästi kartongin barrierominaisuuksia vesihöyryä vastaan. Pohjan vesihöyrynläpäisyksi mitattiin  $639 \pm 8 \text{ g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  ja T20 referenssilateksille se oli  $412 \pm 8 \text{ g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Pehmittimien lisäys näytti hieman vähentävän vesihöyryn läpäisyä näytteissä T20-P1, T20-P2 ja T20-P3.

Vesihöyryn läpäisy päällysteen läpi tapahtuu todennäköisesti stabilaattorina käytetyn yhdisteen (S1) kautta, sillä se on luonteeltaan hydrofiilistä toisin kuin PSA. Tämän vuoksi



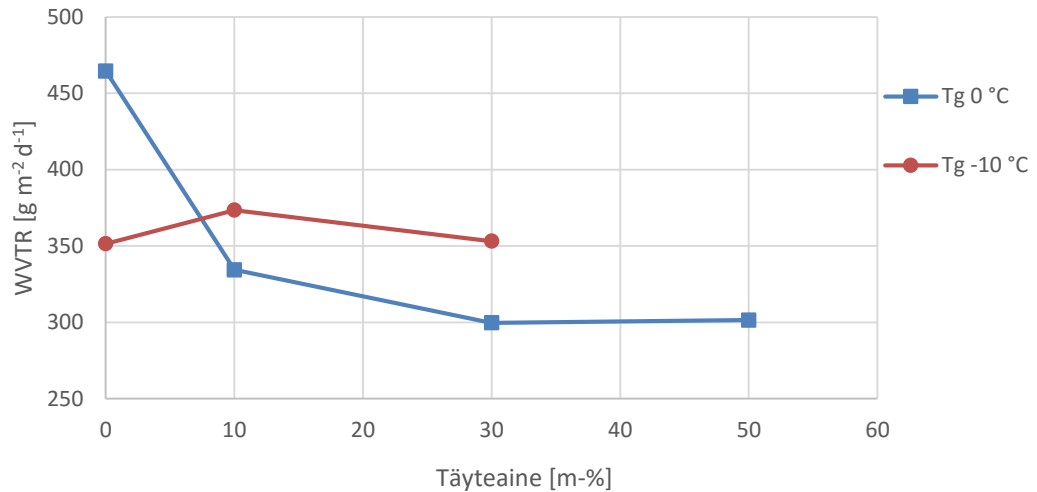
PSA:n lasittumislämpötilan muutoksella ei teoriassa pitäisi olla suurta vaikutusta vesihöyrynläpäisyyseen. Kuvaan 8.7 on sijoitettu mitatut vesihöyrynläpäisyt polymeerin lasittumislämpötilan funktiona eri täyteaineosuuksilla.



**Kuva 8.7.** S1 stabiloiduista dispersioista valmistettujen päällysteiden (10  $\mu\text{m}$ ) vesihöyrynläpäisy ( $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) 25 °C ja 75 % RH olosuhteissa eri täyteainepitoisuuksilla polymeerin lasittumislämpötilan funktiona.

Vesihöyrynläpäisyllä ei näytä näiden tulosten perusteella olevan selvää riippuvuussuhdetta lasittumislämpötilan kanssa. Läpäisy näyttäisi kasvavan lasittumislämpötilan lasiessa 0 °C:seen asti, mutta päällysteellä T-10 läpäisy oli puolestaan kaikkia muita pisteitä alhaisempi. Talkkia sisältäneet päällysteet osoittivat toisaalta lasittumislämpötilan laskun nostavan läpäisyyttä. Talkkia sisältäneitä keskenään vertailtavissa olevia päällysteitä oli käytettävissä ainoastaan kahdesta eri  $T_g$ :n lateksista, joiden perusteella ei voida tehdä varmoja johtopäätöksiä. Täyteaineita ei lisätty korkeamman  $T_g$ :n latekseihin, koska niiden ei uskottu kestävännuuttausta, eikä tällainen tarkasteltu toisaalta ollut työn päätarkoitus.

Täyteaineena käytetyn talkin vaikutus vesihöyryn läpäisyyn nähdään kuvasta 8.8. Levymäisen talkin lisääminen 10 m-% osuudella PSA S1 T<sub>g</sub> 0 °C lateksiin laski vesihöyryn läpäisyä 28 % ja 30 m-% osuudella 35 %. T-10 dispersioon vastaavalla lisäyksellä ei havaittu vastaavaa vaikutusta. Tämä saattoi johtua esimerkiksi huonosti dispergoituneesta talkista.

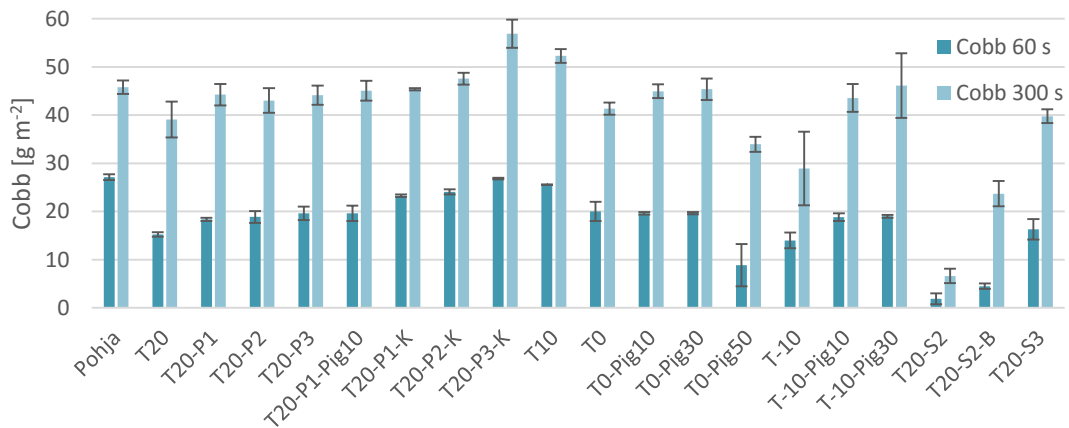


**Kuva 8.8.** PSA S1 T<sub>g</sub> 0 °C ja -10 °C latekseista valmistettujen päällysteiden (10 μm) vesihöyryn läpäisy (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, 25 °C ja 75 % RH) päällysteessä olleen talkin massaosuuden (%) funktiona.

Kaikista mitatuista näytteistä alhaisin vesihöyryn läpäisy oli T20-S3:lla. Se oli 58 % pienempi kuin referenssilateksilla T20. Myös T20-S2 päällysteellä oli alhainen WVTR-arvo verrattuna muihin päällysteisiin (Kuva 8.6). T20-S2-B päällysteessä käytetty polaarinen lisäaine B oli todennäköisesti syynä korkeampaan vesihöyryn läpäisyyn kuin T20-S2 päällysteellä.

## 8.4.2 Veden absorptio

Näytteiden veden absorptio mitattiin Cobb-menetelmällä, jossa päällyste altistettiin 10 mm korkuiselle vesipatsaalle 60 ja 300 sekunniksi. Jokaisesta näytteestä mitattiin kolme rinnakkaista tulosta ja niistä laskettiin keskiarvot. Virhe laskettiin yksittäisten mittausten ja keskiarvon suurimmasta poikkeamasta. Tulokset on esitetty pylväskaaviona kuvassa 8.4.



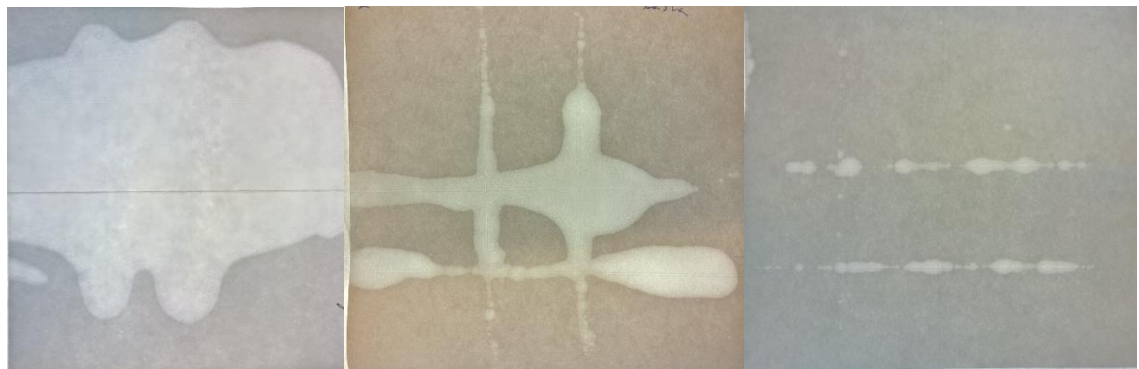
**Kuva 8.9.** Cobb veden absorptio ( $\text{g m}^{-2}$ ) testin tulokset 60 s ja 300 s pituisilla altistusajoilla.

Päällysteiden veden absorptio oli kohtuullisen voimakasta lähes kaikissa päällysteissä vesihöyryn läpäisyn tapaan. Poikkeuksina toimivat T20-S2 ja T20-S2-B päällysteet, joissa siis vettä absorboiva stabilisaattori oli korvattu pinta-aktiivisella aineella. Näiden pintaenergia oli todennäköisesti alhaisempi kuin muilla päällysteillä. Pintaenergia vaikuttaa pinnan kastumiseen ja siten veden absorptioon. T20-S2 Cobb<sub>300</sub>-arvo on 83 % pienempi kuin T20 päällysteellä. Myös T0-Pig50 päällysteen veden absorptio oli selvästi alhaisempi kuin muilla. Riittävän suurella massaosuudella talkki ilmeisesti muokkaa päällysteen pintaenergiaa alhaisemmaksi.

Päällysteiden T10 ja T0 veden absorptio on suurempi kuin päällysteellä T20. T-10 näytteellä se puolestaan on pienempi kuin referenssillä. Tämän vuoksi ei voida varmuudella todeta lasittumislämpötilan vaikutusta veden absorptioon. Veden absorptio näytti olevan erityisen voimakasta päällysteissä, joihin oli lisätty lisäainetta K ja pehmittimiä P1-P3, näiden päällysteiden vedenabsorptio oli lähes samaa luokkaa kuin päällystämättömällä pohjalla. Päällysteet joissa oli pehmittimiä P1-P3, mutta ei lisäainetta K, Cobb<sub>60</sub>-arvot olivat 21-29 % suuremmat kuin referenssilateksilla.

### 8.4.3 Rasvankesto

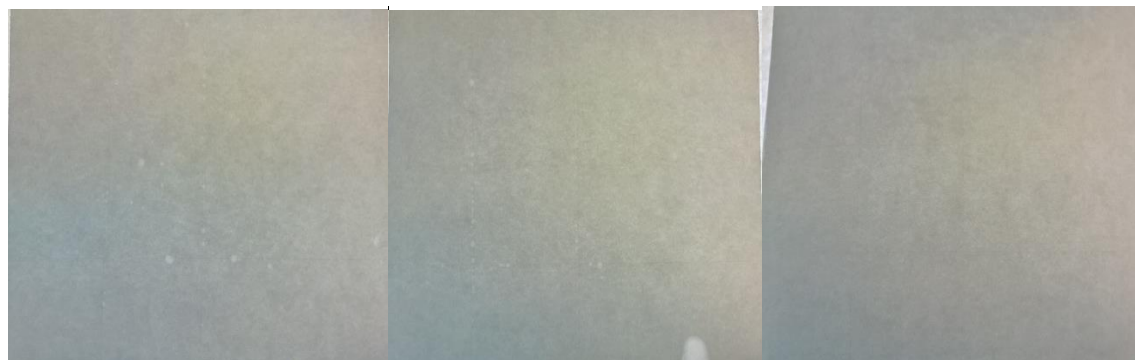
Nuutattujen näytteiden rasvankestoä tutkittiin broilerinrasvalla. Rasva läpäisee päällysteen todennäköisimmin nuuttauksen kohdalta murtumien tai deformaation aiheuttaman päällysteen ohenemisen vuoksi. Päällysteiden rasvankestoä testattiin altistamalla päällysteet rasvalle tunnin ajaksi 60 °C lämpötilassa ja arvioimalla näytteitä tämän jälkeen taulukon 7.3 mukaisella asteikolla. Näytteitä arvioitiin valopöydällä, jotta läpäisyalueet näkyisivät selvemmin. Kuva 8.10 havainnollistaa rasvan läpäisyn arvioinnissa käytettyä asteikkoa.



5 – Läpäisy koko alueelta

4 – Läpäisy lähes koko alueelta

3 – Suuria yhtenäisiä läikkiä



2 – Lukuisia pisteitä

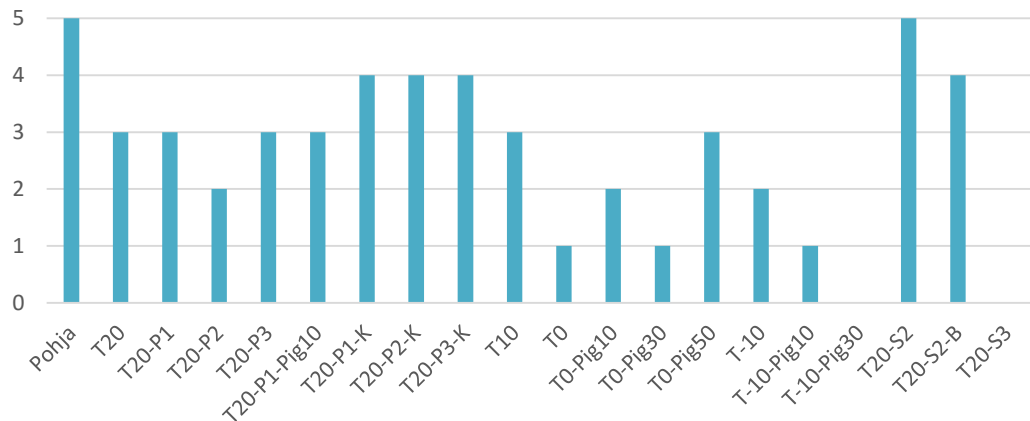
1 – Muutamia pisteitä

0 – Ei läpäisyä

**Kuva 8.10.** Valopöytää vasten kuvattuja näytteitä, joista nähdään eri rasvan läpäisyn tasot.

Rasvankestoä arvioitiin leveällä vastauralla tehdyistä nuuttauksista ja myös koko näytteen alueelta. Kuvassa 8.10 ylemmällä rivillä olevista näytteistä nähdään selvästi kone-suuntaan tehtyjen nuuttausten (vaakasuoraan) päästävän enemmän rasvaa läpi.

Rasvatestin tulokset on esitetty kuvassa 8.11 pylväskaavioina.



**Kuva 8.11.** Näytteiden rasvankesto.

Vertaamalla näytteiden rasvan- ja nuuttauksenkestoa voidaan havaita selviä yhtäläisyyksiä. Molemmat testit ovat luonteeltaan samankaltaisia, ainoastaan läpäisyn tutkimiseen käytetty aine on erilainen. Kun penetraatio päällysteen läpi tapahtuu mikroreikien tai murtumien kautta, on nesteen viskositeetillä ja sen kontaktikulmalla suurempi merkitys kuin sen kemiallisilla ominaisuuksilla.

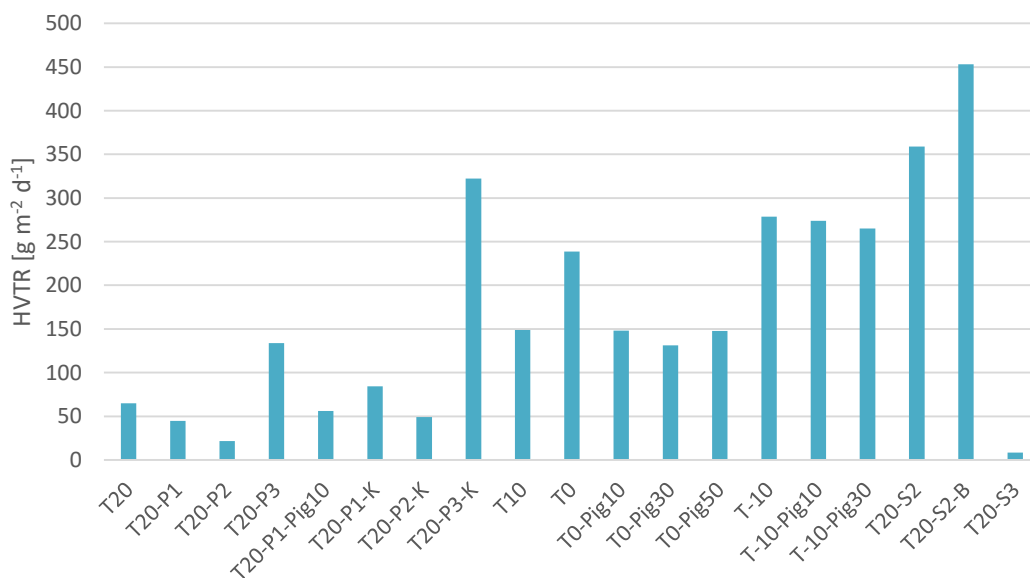
Selvin ero havaittiin päällysteissä T20-S2 ja T20-S2-B. Näiden päällysteiden rakenne poikkesi kemiallisesti eniten muista päällysteistä. Vetysidoksia muodostavien stabilattorien puuttuessa rasva läpäisi päällysteen koko näytteen alueelta. Lisäaineen B lisääminen näytti hieman parantavan tämän päällysteen rasvankesto.

Pehmittimien lisäyksellä ei näyttänyt olevan suurta vaikutusta rasvankesto. T20-P2 päällyste näytti kestävän hieman paremmin rasvaa kuin referenssi T20. Lisäainetta K sisältäneissä päällysteissä rasvapisteitä oli havaittavissa runsaasti nuuttauksissa sekä myös koko päällysteen alueella. Kuvasta 8.2 nähdään että nuuttauskestävyys korreloi näiden tulosten kanssa.

Parhaiten rasvaa kestivät T-10-Pig30 ja T20-S3 päällysteet, niissä ei havaittu lainkaan rasvanläpäisyyttä. Lasittumislämpötilan laskemisella näytti olevan suotuisa vaikutus rasvankestävyyteen, mikä johtuu nuuttauskestävyyden parantumisesta. T-10 lateksiin lisätty täyteaine paransi rasvankestävyyttä huomattavasti. T0 lateksilla täyteaineen vaikutus ei ollut yhtä selvä. Suurella täyteaineen osuudella (T0-Pig50) nuuttauskestävyyden heikentyminen (katso kuva 8.3) oli syynä korkeaan rasvanläpäisyyseen.

### 8.4.4 Heksaanin läpäisy

Päällysteiden kykyä estää mineraaliöljyjen läpäisyä tutkittiin mittaamalla niiden permeabiliteetti heksaanihöyryn suhteen. Mittaus tapahtui huoneenlämpötilassa. Menetelmä on kuvattu tarkemmin luvussa 7.6.4. HVTR-arvot saatiin punnitsemalla permeoituneen heksaanin määrä eri ajan hetkillä. Nämä massan muutokset sovitettiin ajan funktiona kuvaajaan ja tähän pisteistöön sovitettiin suora, jonka kulmakerroin oli siis HVTR-arvo. Tulokset normalisoitiin vastaamaan 10  $\mu\text{m}$  paksuista päällystettä. Virhe laskettiin PNS-menetelmällä sovitetun suoran keskihajonnasta. Tulokset on esitetty kuvassa 8.12 pylväskaaviona.



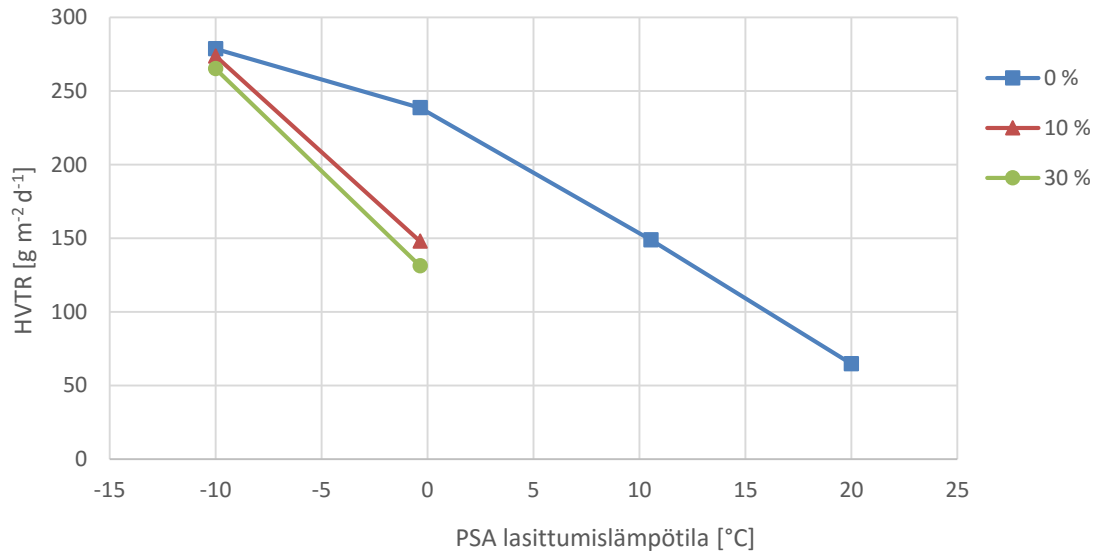
**Kuva 8.12.** Päällysteille mitatut HVTR-arvot ( $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) normalisoituina vastaamaan 10  $\mu\text{m}$  paksuista päällystettä.

Pehmittimien lisäyksellä oli ristiriitainen vaikutus heksaanihöyryn läpäisyyn. Päällysteille T20-P1 ja T20-P2 mitattiin referenssiä T20 alemmat HVTR-arvot, kun T20-P3 antoi referenssiä korkeamman tuloksen. Lisäainetta K sisältäneistä päällysteistä mitattiin, T20-P3-K näytettä lukuun ottamatta, alhaisia tuloksia. P3 pehmitin näyttäisi olevan siis yhteinen tekijä korkeampiin HVTR-arvoihin. Kyseisen pehmittimen osuus näytteessä T20-P3-K oli huomattavasti korkeampi kuin T-20-P3 näytteessä, mikä selittää näille kahdelle päällysteelle mitattujen HVTR-arvojen eron. Tämän pehmittimen kemiallinen rakenne poikkeaa pehmittimistä P1 ja P2, jotka ovat keskenään samankaltaisia pienimolekyylisiä yhdisteitä.

Alle 10  $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  HVTR-arvon omaavaa päällystettä voidaan pitää erittäin tehokkaana barrierina mineraaliöljyjä vastaan. Alle 100  $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  tulosta voidaan pitää vielä kohtuul-

lisena. Näistä tuloksista voidaan siis todeta seitsemän päällysteen toimivan barrierina mineraaliöljyjen permeaatiota vastaan. T20-S3 päällysteelle mitattu HVTR-arvo oli ainoastaan  $8,2 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

Lasittumislämpötilan laskeminen näytti nostavan HVTR-arvoa lineaarisesti. Tämä nähdään selvemmin kuvasta 8.13, jossa HVTR-arvot on kuvattu polymeerin lasittumislämpötilan funktiona.

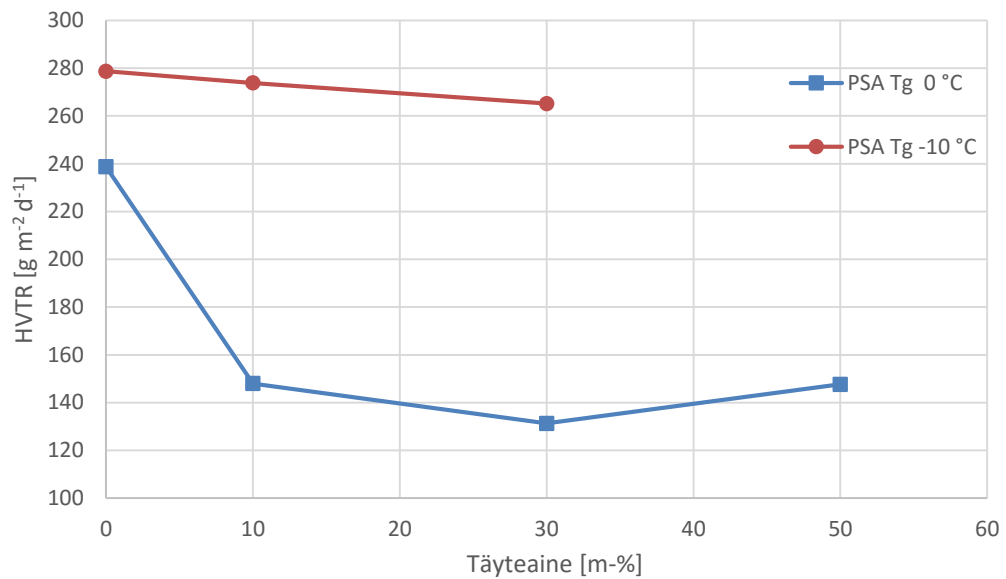


**Kuva 8.13.** S1 stabiloiduista dispersioista valmistettujen päällysteiden ( $10 \mu\text{m}$ ) heksaanin läpäisy ( $\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) eri täyteainepitoisuuksilla polymeerin lasittumislämpötilan funktiona.

Kuvan 8.13 ylintä käyrää (0 m-% talkkia) tarkastelemalla nähdään, että HVTR-arvo laskee melko lineaarisesti lasittumislämpötilan noustessa. Tämä käyttäytyminen noudattaa esitettyä teoriaa polymeeriketjujen liikkuvuuden vaikutuksesta permeabiliteettiin. Päällysteeseen absorboituvien heksaanimolekyylien diffuusio tapahtuu nopeammin mitä matalampi polymeerin lasittumislämpötila on. Lasittumislämpötilan ei havaittu vaikuttavan WVTR-arvoihin vastaavalla tavalla, koska vesihöyryn läpäisy tapahtunee pääasiassa stabiliaattorimolekyylien kautta. Nämä stabiliaattorit voivat toimia heksaanin permeaatiota hidastavina aineina. Tämä nähdään vertaamalla saman lasittumislämpötilan polymeerejä sisältävien päällysteiden (T20, T20-S2 ja T20-S3) HVTR-arvoja keskenään (katso kuva 8.12).

Talkkia sisältäneiden mittapisteiden välille piirrettyjen suorien pitäisi teoriassa olla samansuuntaisia ylimmän käyrän kanssa. Mitä suurempi osuus päällysteessä on täyteainetta sitä alempana käyrän pitäisi kulkea. Selvästikään  $T_g$   $-10 \text{ °C}$  lateksiin lisätty talkki ei hidasta heksaanin läpäisyä, mikä viittaisi talkin huonoon dispergoitumiseen. Tämän vuoksi näistä mittapisteistä ei ole mielekäästä tehdä johtopäätöksiä.

Pigmentin lisäyksen vaikutus HVTR-arvoihin nähdään kuvasta 8.13, jossa mittaustulokset on sovitettu kuvaajaan täyteaineen massaosuuden funktiona.



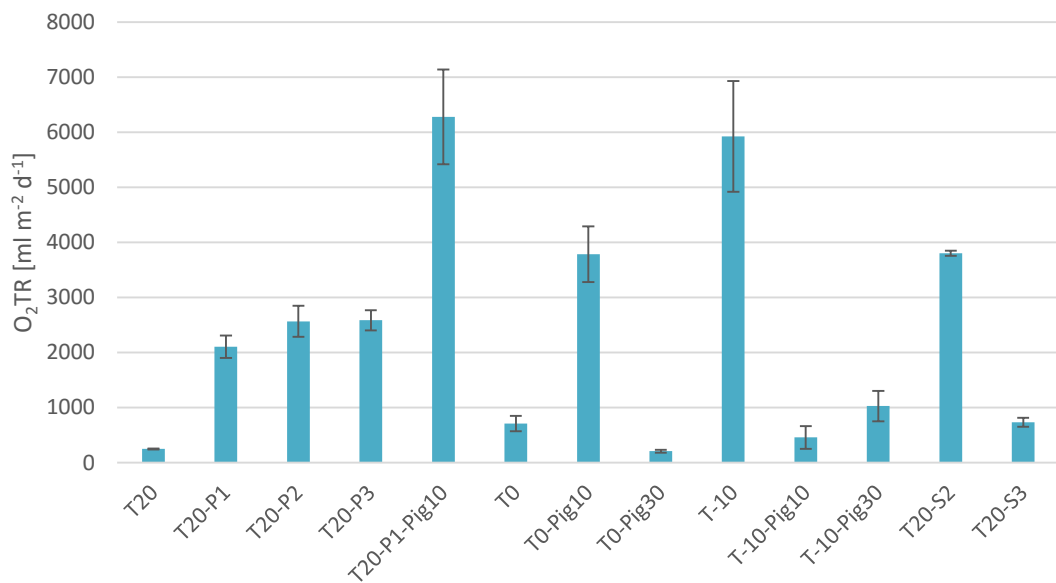
**Kuva 8.13.** PSA T<sub>g</sub> 0 °C ja -10 °C S1 latekseista valmistettujen päällysteiden (10 μm) heksaanin läpäisy (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) päällysteessä olleen talkin massaosuuden (%) funktiona.

PSA T<sub>g</sub> 0 °C lateksiin pohjautuvilla päällysteillä talkin lisääminen näyttää laskevan HVTR-arvoa noin 38 % talkin osuuden ollessa 10 m-%. Läpäisy ei näyttänyt vähentyvän enää tästä vaikka talkin määrää lisättiin. PSA T<sub>g</sub> -10 °C lateksiin pohjautuviin päällysteisiin tehty talkin lisäys ei sen sijaan näyttänyt juurikaan laskevan HVTR-arvoa. WVTR-mittauksissa nähtiin vastaava epä johdonmukaisuus (katso kuva 8.8). Näiden pohjalta voidaan sanoa, että talkki ei todennäköisesti ollut dispergoitunut riittävän hyvin PSA T<sub>g</sub> -10 °C lateksiin.



### 8.4.5 Hapen läpäisy

Hapen läpäisyn mittauksissa olosuhteina käytettiin 23 °C ja 50 % suhteellista kosteutta. Saaduissa tuloksissa esiintyi hyvin suurta vaihtelua. Esimerkiksi päällysteistä T20-P1-K, T20-P2-K, T20-P3-K, T10, T0-Pig50 ja T20-S2-B ei saatu lainkaan tulosta korkean läpäisyn vuoksi. Muista näytteistä mitatut  $O_2TR$ -arvot ( $ml\ m^{-2}\ d^{-1}$ ) on esitetty pylväskaavi-  
oina kuvassa 8.8. Ilmoitettu tulos on kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvo, joka normalisoitiin vastamaan 10 mikrometrin paksuista päällystettä. Ilmoitettu virhe on tämän keskiarvon poikkeama rinnakkaisnäytteiden tuloksista.



**Kuva 8.8.** Päällysteiden  $O_2TR$ -arvot ( $ml\ m^{-2}\ d^{-1}$ ) normalisoituina vastamaan 10 mikrometrin päällystettä.

Pehmittimien lisäys näytti nostavan selvästi hapen läpäisyä. Verrattuna T20 referenssi-päällysteeseen, pehmittimiä sisältäneissä päällysteissä oli läpäisy noin kymmenkertainen. Talkin lisäys moninkertaisti permeaation näytteillä T20-P1-Pig10 ja T0-Pig10. Näistä jälkimmäisestä mitattiin ilman täyteainetta ja suuremmalla täyteaineosuudella paljon matalammat hapen läpäisy, mikä viittaisi T0-Pig10 näytteessä olleen mikroreikiä. Mittaus on erittäin herkkä näytteessä oleville mikrorei'ille, mikä oli todennäköisesti syynä sille, että osa näytteistä antoi erittäin korkeita tuloksia ja osaa näytteistä ei pystytty mittaamaan lainkaan.

Saaduista tuloksista voidaan todeta, että pehmittimien käyttö nostaa hapen läpäisyä. Täyteaineen lisäyksellä on läpäisyä vähentävä vaikutus, vaikka muutama tulos on ristiriidassa tämän kanssa. Stabilaattorin vaihtaminen nosti hapen läpäisyä huomattavasti näytteessä T20-S2 ( $3800 \pm 50\ ml\ m^{-2}\ d^{-1}$ ). T20-S3:n  $O_2TR$  oli puolestaan noin kolminkertainen verrattuna referenssilateksiin T20.

Lasittumislämpötilan laskeminen näyttäisi näiden mittausten perusteella lisäävän hapen läpäisyä. T10 näytteelle  $O_2TR$ -arvoa ei pystytty mittaamaan, mutta T0:lle se oli  $710 \pm 140 \text{ ml m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ja T-10:lle  $6000 \pm 1000 \text{ ml m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Nämä ovat huomattavasti suurempia kuin T20 päällysteelle mitattu  $250 \pm 10 \text{ ml m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Toisaalta T-10:n on poikkeuksellisen suuri verrattuna T-10-Pig10 näytteeseen, joten korkean  $O_2TR$ :n syynä voi olla päällysteen mikroreiät.

Verrattuna EVOH-kalvoon tai metalloituun PET-kalvoon, on tutkittujen päällysteiden hapen läpäisy paljon korkeampi (taulukko 2.2). Näillä happibarrierina käytetyillä kalvoilla  $O_2TR$ -arvot ovat alle  $1 \text{ ml m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Toisaalta tässä työssä valmistetuille päällysteille mitattiin huomattavasti alhaisempia arvoja kuin polyolefiinikalvoilla (PE, PP). Alhaisin  $O_2TR$ -arvo mitattiin päällysteelle T0-Pig30, se oli  $207 \pm 25 \text{ ml m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Kun huomioidaan että tulos vastaa permaatiota  $10 \mu\text{m}$  paksussa päällysteessä, on tämä jo melko lähellä esimerkiksi käsittelemättömän PET-kalvon hapen läpäisyä. Tulokset olisivat hyvin todennäköisesti paljon alhaisempia, mikäli näytteet olisi mitattu 0 %:n suhteellisessa kosteudessa.

## 8.5 Tulosten luotettavuuden arviointi

Mittaustuloksissa ilmoitetut virheet on saatu laskennallisilla menetelmin. Ne määritettiin joko rinnakkaisnäytteiden tuloksista maksimi-minimikeinolla tai PNS-menetelmällä sovitun suoran keskihajonnasta. Kaikista näytteistä ei pystytty mittamaan niin suurta määrää rinnakkaisia näytteitä, että tulosten voitaisiin sanoa olevan luotettavia, vaikka ilmoitettu virhe olisikin pieni. Esimerkiksi HVTR-mittauksissa mitattiin ainoastaan yksi näyte. Toisaalta tämän tyyppisissä mittauksissa näytteestä johtuva virhe nostaa useimmiten mitaustulosta, joten erityisen suurta vaaraa tällaisten tulosten käytöstä ei synny.

Nuuttauskestävyyttä tutkittaessa murtumien määrä laskettiin silmämääräisesti. Murtumat laskettiin värjäytyneistä pisteistä, joiden koko riippui murtuman koosta sekä ajasta, jonka väriaine ja päällyste olivat kosketuksissa. Vaihtelu tässä ajassa saattoi vääristää tulosta. Päällysteiden valmistuksessa havaittu talkin koaguloituminen vääristi päällysteen tiheyttä. Kun barriermittauksista saatuja tuloksia normalisoidaan tietyn paksuiselle kalvolle, ovat saadut tulokset todellisuutta alhaisempia.

## 9. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä selvitettiin miten elintarvikepakkauskartongin päällystykseen suunnitellun dispersiopäällysteen mekaanisia ominaisuuksia voidaan muokata paremmin jatkojalostusta kestäväksi ja miten nämä menetelmät vaikuttavat päällysteen barrierominaisuuksiin. Tässä työssä jatkojalostuksella tarkoitettiin yksinomaan nuuttaukseksi kutsuttua vaihetta, jossa kartonkiin stanssataan taivutusta helpottavat urat.

Teoriaosassa selvitettiin elintarvikkeiden asettamia vaatimuksia pakkausmateriaalille ja käytiin läpi eri materiaaleja, joilla näihin vaatimuksiin voidaan vastata. Teoriaosassa kuvattiin tyypillisen dispersiopäällysteen koostumus, polymeerikalvon muodostuminen dispersiosta sekä kalvon muodostumiseen vaikuttavia ilmiöitä. Päällysteen ominaisuuksia pohdittiin sen jatkojalostettavuuden näkökulmasta. Ongelmaksi osoittautunut nuuttausprosessi kuvattiin yksityiskohtaisesti luvussa 6, jossa käytiin lyhyesti läpi myös muita päällysteen ominaisuuksia, jotka vaikuttavat päällysteen jatkojalostettavuuteen.

Työn kokeellisen osan tavoite oli valmistaa nuuttausta kestävä PSA-sideaineeseen perustuva päällyste. Referenssilateksissa polymeeripartikkelien koaguloituminen oli estetty stabiloimalla ne steeriseen stabilaatioon perustuvalla yhdisteellä polymerointivaiheessa. Kyseisessä lateksissa oli käytetty merkittävä määrä tätä steeristä stabilaattoria, minkä oletettiin vaikuttavan murtumien syntymiseen nuuttauksessa. Toinen oletamus oli, että PSA itsessään oli liian jäykkää kestäämään nuuttausta.

Näitä oletamuksia testattiin tutkimalla yhteensä 19:sta erilaista dispersiota. Seitsemän näistä perustui referenssilateksiin, johon oli lisätty stabilaattoria plastisoivia pehmittimiä. Kahdeksassa PSA:ta oli muokattu pehmeämmäksi nostamalla n-butyyliakrylaatin osuutta ja säilyttämällä sama stabilaattori kuin referenssilateksissa. Tämä alensi lasittumislämpötilaa, jonka yläpuolella polymeeri siis alkaa käyttäytyä kumimaisesti. Kahdessa dispersiossa referenssilateksin stabilaattori korvattiin pinta-aktiivisella aineella ja yhdessä se vaihdettiin hieman samankaltaiseen yhdisteeseen. Valmistetuilla dispersioilla päällystettiin  $130 \text{ g m}^{-2}$  neliömassan yksikerroksista linerkartonkia. Päällystys tehtiin filminsiirtopäällystykseenä, jolla saatujen päällysteiden neliömassat vaihtelivat  $8\text{--}20 \text{ g m}^{-2}$  välissä. Nuutatuista näytteistä mitattiin murtumien määrä ja rasvankesto. Nuuttaamattomista näytteistä mitattiin WVTR, HVTR,  $\text{O}_2\text{TR}$ , blokkautuvuus ja Cobb-veden absorptio.

Työn kokeellisessa osassa saatujen tulosten perusteella referenssilateksiin lisätyt pehmittimet näyttivät parantavan nuuttauskestävyyttä vain hieman. Kokeissa käytetyistä kolmesta pehmittimestä P2 pehmitin toimi parhaiten. Nuuttausmurtumien määrä oli tässä päällysteessä (T20-P2) parhaimmillaan 55 % pienempi kuin referenssipäällysteessä (T20). Tämän vuoksi P2 pehmitintä sisältäneen päällysteen rasvankestokin oli referenssiä parempi. Pehmittimiä P1 ja P2 sisältäneiden päällysteiden heksaanin läpäisy väheni, kun

puolestaan P3 pehmittimellä se selvästi kasvoi. Hapen läpäisy oli pehmittimiä sisältäneissä näytteissä noin kymmenkertainen verrattuna referenssipäällysteeseen.

Stabilaattorin vaihtaminen toiseen steeriseen stabilaattorin (T20-S3) teki päällysteestä täysin nuuttausta kestävä. Pinta-aktiivisen stabilaattorin käyttö (T20-S2) heikensi nuuttauskestävyyttä, mikä johtui todennäköisesti näytteiden valmistukseen liittyvistä ongelmista. Stabilaattoreilla todettiin olevan merkittävä vaikutus barrierominaisuuksiin. T20-S3 näytteellä mitattiin huomattavasti referenssiä alhaisemmat WVTR- ja HVTR-arvot. Sillä oli myös erinomainen rasvankesto.

Polymeerin lasittumislämpötilan alentamisella oli selvä positiivinen vaikutus nuuttauskestävyyteen. Parhaiten nuuttausta kestivät  $T_g$  0 ja -10 °C lateksit, joihin oli lisätty 30 m-% talkkia täyteaineeksi. Talkin lisäys todennäköisesti nosti veden retentiota, mikä saattoi vähentää myös polymeeripartikkelien tunkeutumista pohjan huokosiin. Näissä näytteissä oli havaittavissa 1 ja 7 murtumapistettä metrillä, kun referenssilateksissa ( $T_g$  20 °C) niitä oli 187. Lasittumislämpötilan laskeminen paransi päällysteiden rasvankestoja, mikä johtui nuuttauskestävyyden paranemisesta. Heksaanihöyryn läpäisyyn lasittumislämpötilan alentamisella oli selvästi negatiivinen vaikutus. Täyteaineena käytetyn levymäisen talkin lisäys  $T_g$  0 °C lateksiin laski 28 % vesihöyryn ja 38 % heksaanin läpäisyä (10 m-% osuus talkkia). Suuremmalla lisäyksellä ei ollut enää läpäisyä laskevaa vaikutusta. Vastavaa barrierominaisuuksien parantamista ei havaittu  $T_g$  0 °C lateksista valmistetuissa päällysteissä.

Polymeerin lasittumislämpötilan laskeminen lisäsi päällysteen tarttuvuutta (niin sanottua blokkautumista) odotetusti. Päällysteiden tarttumista käsittelevissä tutkimuksissa on todettu täyteaineilla olevan tätä vähentävä vaikutus. Tässä työssä talkin todettiin päinvastaisesti voimistavan päällysteen tarttumista pigmenttipäällysteeseen. Tämän uskottiin johtuvan talkkia sisältäneiden päällysteiden sileydestä, jota ei kuitenkaan mitattu. Pinta-aktiivista stabilaattoria sisältävät päällysteet tarttuivat myös voimakkaasti pigmenttipäällysteeseen. Nämä päällysteet olivat myös visuaalisen tarkastelun perusteella erittäin sileitä.

Tutkittujen päällysteiden nuuttauskestävyyden perusteella voidaan päätellä, että molemmat luvussa 7.1 esitetyistä olettamuksista pitivät paikkansa. Nuuttausmurtumien syntyminen pystyttiin estämään vaihtamalla sideainekonseptissa (T20) käytetty stabilaattori toiseen yhdisteeseen (T20-S3) sekä laskemalla päällysteessä käytetyn polymeerin lasittumislämpötila 0 °C:seen (T0-Pig30). Näiden pohjalta voidaan referenssilateksissa tapahtuvien murtumien syynä pitää polymeeripartikkelien rajapinnoille jäävien stabilaattorimolekyylien aiheuttamaa haurasta verkostoa ja polymeerin jäykkyyttä.

Toimenpide-ehdotuksena ongelman korjaamiseksi voidaan suositella joko stabilaattorin vaihtoa tai PSA:n lasittumislämpötilan alentamista vähintään kahdellakymmenellä asteella. PSA:n lasittumislämpötilan laskeminen mahdollistaa täyteaineiden käytön ainakin

30 m-%:iin asti, mikä laskee tuotteen valmistuskustannuksia. Mikäli lasittumislämpötilan alentamisen negatiivinen vaikutus barrierominaisuuksiin on liian suuri (pakattava tuote määrittelee tämän), on stabilaattorin vaihtaminen parempi ratkaisu.

Työssä tutkitut päällysteet valmistettiin laboratoriomittakaavassa filminsiirtopäällystykseenä. Menetelmällä muodostetun päällysteen pinnasta tulee epätasainen, minkä vuoksi mitatut barrierominaisuudet ovat todennäköisesti heikommät kuin esimerkiksi verho- tai sauvapäällystyksellä olisi mahdollista saavuttaa teollisessa tuotannossa. Jatkossa päällystys kannattaisi tehdä korkeamman neliömassan monikerroskartongille. Kokeissa käytettyjen nuuttausparametrien selvittäminen tulisi tehdä yhteistyössä kartongin jalostajan kanssa, jotta ne vastaisivat todellisten jalostusprosessien vaatimuksia. Päällysteen nuuttauskestävyys on riippuvainen sen lämpötilasta ja kosteudesta, joten samalla olisi syytä selvittää miten päällysteet käyttäytyvät teollisissa tuotanto-olosuhteissa.

Nuuttauskestävyyden tutkiminen helpottuisi huomattavasti, mikäli päällysteestä voitaisiin mitata suoraan sen mekaanisia ominaisuuksia. Dispersioista pitäisi pystyä valmistamaan tätä varten valukalvonäytteitä. Edustavien näytteiden valmistus tällä menetelmällä saattaa olla haastavaa. Lisäksi päällysteen neliömassan vaikutus nuuttauskestävyyteen ja sen barrierominaisuuksiin tulisi selvittää. Työssä ei otettu myöskään kantaa sopiiko päällysteissä käytetyt yhdisteet elintarvikekontaktiin. Tämä tulisi selvittää ennen jatkotutkimuksia.

## LÄHTEET

- [1] AGA MAPAX Brochure. [viitattu 30.11.2015]. Saatavissa: [http://www.aga.fi/inter-net.lg.lg.fin/en/images/AGA%20MAPAX%20Brochure%20A4%20UK626\\_99325.pdf](http://www.aga.fi/inter-net.lg.lg.fin/en/images/AGA%20MAPAX%20Brochure%20A4%20UK626_99325.pdf).
- [2] 94/62/EY. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi pakkauksista ja pakkausjätteistä, 1994.
- [3] Akelah, A. *Polymers in Food Packaging and Protection*. 2013, Springer US. pp. 293-347.
- [4] Alam, P., Toivakka, M., Carlsson, R., Salminen, P. & Sandås, S. Balancing between Fold-crack Resistance and Stiffness. *Journal of Composite Materials* 43(2009)11, pp. 1265-1283.
- [5] Barbosa-Cánovas, G.V., Fontana, A.J., Schmidt, S.J. & Labuza, T.P. (ed.). 2008. *Water Activity in Foods*. Blackwell Publishing Ltd.
- [6] Beex, L.A.A. & Peerlings, R.H.J. An experimental and computational study of laminated paperboard creasing and folding. *International Journal of Solids and Structures* 46(2009)24, pp. 4192-4207.
- [7] Beex, L.A.A. & Peerlings, R.H.J. On the influence of delamination on laminated paperboard creasing and folding. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 370(2012)1965, pp. 1912-1924.
- [8] Belitz, H.-., Grosch, W. & Schieberle, P. *Aroma Compounds. Food Chemistry*. 4th ed. 2009, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. pp. 340.
- [9] Bely, V.A. & Sviridenok, A.I. The Structure and Frictional Properties of Polymer-based Materials. *Friction and Wear in Polymer-Based Materials*. 1982, Pergamon. pp. 145-193.
- [10] Biedermann, M., Fiselier, K. & Grob, K. Aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in foods: method for determining the total concentration and first results . *Journal of Agric. Food Chem.* 57(2009) pp. 8711.
- [11] Billuart, G., Bourgeat-Lami, E., Lansalot, M. & Monteil, V. Free Radical Emulsion Polymerization of Ethylene. *Macromolecules* 47(2014)19, pp. 6591-6600.
- [12] Bollström, R., Tuominen, M., Määttä, A., Peltonen, J. & Toivakka, M. Top layer coatability on barrier coatings. *Progress in Organic Coatings* 73(2012)1, pp. 26-32.

- [13] Bundesinstitut für Risikobewertung Determination of hydrocarbons from mineral oil (MOSH & MOAH) or plastics (POSH & PAO) in packaging materials and dry food-stuffs by solid phase extraction and GC-FID. [viitattu 9.12.2015]. Saatavissa: <http://www.bfr.bund.de/cm/349/determination-of-hydrocarbons-from-mineral-oil-or-plastics.pdf>.
- [14] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Zweiundzwanzigste Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung. [viitattu 7.12.2015]. Saatavissa: [http://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Service/Rechtsgrundlagen/Entwuerfe/Entwurf22VerordnungBedarfsgegenstaende.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](http://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Service/Rechtsgrundlagen/Entwuerfe/Entwurf22VerordnungBedarfsgegenstaende.pdf?__blob=publicationFile).
- [15] Callister, W.D., Characteristics, Applications and Processing of Polymers, Materials science and engineering: an introduction. 8th ed. 2009, John Wiley & Sons.
- [16] Carswell, T.S. & Nason, H.K., Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastics, Symposium on Plastics. , Philadelphia 1944, American Society for Testing and Materials.
- [17] Chen, G., Zhu, Z., Salminen, P. & Toivakka, M. Structure and mechanical properties of starch/styrene-butadiene latex composites. *Advanced Materials Research* 936(2014) pp. 74.
- [18] Chen, N.Y. *Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Application of Shape Selective Catalysts*. New York, NY 1994, John Wiley & Sons Inc. 134 p.
- [19] Cho, S.-., Gällstedt, M. & Hedenqvist, M.S. Effects of glycerol content and film thickness on the properties of vital wheat gluten films cast at pH 4 and 11. *Journal of Applied Polymer Science* 117(2010)6, pp. 3506-3514.
- [20] Choudalakis, G. & Gotsis, A.D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal* 45 (2009) pp. 967.
- [21] Cirillo, G., Spizzirri, U.G. & Iemma, F. (ed.). 2015. *Functional Polymers in Food Science - From Technology to Biology, Volume 1: Food Packaging*. Salem, Massachusetts, Scrivener Publishing LLC, John Wiley & Sons, Inc.
- [22] Clariant GmbH, BU Polyvinyl Alcohol / Polyvinyl Butyral Marketing (1999).
- [23] EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain) Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food. . *EFSA Journal* (2012).
- [24] Eumed CMC rakennekaava. [viitattu 18.11.2015]. Saatavissa: <http://www.eumed.pl/pl/pages/115/6/opatrunki-hydrozelowe>.
- [25] Fardim, P. Paper and surface chemistry—Part 2: Coating and printability. *Tappi Journal* 1(2002)7, .

- [26] US 5674961 A. Oil water and solvent resistant paper by treatment with fluoro-chemical copolymers. (Fitzgerald, J.J.). US 08/631,594. (7.10.1997).
- [27] Fowle, J. & Kirwan, M.J. Paper-based flexible packaging. Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology. 2nd ed. Somerset, NJ, USA 2013, John Wiley & Sons, Ltd. pp. 91.
- [28] Fried, J.R. (ed.). 2003. Polymer Science and Technology. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ, Pearson Education, Inc.
- [29] Gantenbein, D., Schoelkopf, J., Matthews, G.P. & Gane, P.A.C. Determining the size distribution-defined aspect ratio of platy particles. Applied Clay Science 53(2011)4, pp. 544-552.
- [30] Gaudreault, R., Brochu, C., Sandrock, R., Deglmann, P., Seyffer, H. & Tetreault, A. Overview of Practical and Theoretical Aspects of Mineral Oil Contaminants in Mill Process and Paperboard. The Pulp and Paper Fundamental Research Society 2013 pp. 907.
- [31] Gentle, I.R. & Barnes, G.T. An introduction to interfacial science. New York 2005, Oxford University Press Inc. 247 p.
- [32] Gohl, E.P.G. & Vilensky, L.D. Textile Science. Melbourne 1989, Longman Cheshire.
- [33] GONTARD, N., GUILBERT, S. & CUQ, J. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. Journal of Food Science 58(1993)1, pp. 206-211.
- [34] Grimber, A. European cartonboard market starts to reawaken after summer doldrums; mineral oil migration issue heats up. Pulp & Paper International. [viitattu 30.11.2015]. Saatavissa: <http://ppimagazine.com/packaging-technology/west-europe/management/european-cartonboard-market-starts-reawaken-after-summer-doldrums-mineral-oil-migration-issue-heats>.
- [35] Huang, C., Zhu, J., Chen, L., Li, L. & Li, X. Structural changes and plasticizer migration of starch-based food packaging material contacting with milk during microwave heating. Food Control 36(2014)1, pp. 55-62.
- [36] Husband, J.C., Gate, L.F., Norouzi, N. & Blair, D.S. The Influence of Kaolin Shape Factor on the Stiffness of Coated Paper. Tappi Journal (2009)June 2009, pp. 12.
- [37] IMERY'S Performance Minerals New concepts for barrier coatings. [viitattu 18.11.2015]. Saatavissa: <http://www.imerys-perfmins.com/pdf/Barrisurf-Technical.pdf>.
- [38] Johansson, C., Bras, J., Mondragon, I., Nechita, P., Plackett, D., Simon, P., Gregor Svetec, D., Virtanen, S., Baschetti, M.G., Breen, C., Clegg, F. & Aucejo, S. RENEWABLE FIBERS AND BIO-BASED MATERIALS FOR PACKAGING APPLICATIONS – A REVIEW OF RECENT DEVELOPMENTS. BioResources 7(2012)2, pp. 2506.



- [39] Keddie, J.L. Film formation of latex. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 21(1997)3, pp. 101-170.
- [40] Kim, C., Lim, W. & Lee, Y.K. Studies on the fold-ability of coated paperboard (I): Influence of latex on fold-ability during creasing/folding coated paperboard. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16(2010)5, pp. 842-847.
- [41] Kimpimaki, T. & Savolainen, A.V. Barrier dispersion coating of paper and board. 1997, pp. 208.
- [42] Kirwan, M.J. Paperboard-Based Liquid Packaging. *Paper and Paperboard Packaging Technology*. 2007, Blackwell Publishing Ltd. pp. 386-413.
- [43] Kirwan, M.J. Folding cartons. *Paper and Paperboard Packaging Technology*. 2007, Blackwell Publishing Ltd. pp. 262.
- [44] Kistler, S.F. & Schweizer, P.M. *Liquid Film Coating - Scientific principles and their technological implications*. 1997, Chapman & Hall. 768 p.
- [45] Klompen, E.T.J. Mechanical properties of solid polymers : constitutive modelling of long and short term behaviour. 2005. Technische Universiteit Eindhoven. 4 p.
- [46] Krausz, A.S. & Krausz, K. *The Constitutive Law of Deformation Kinetics. Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation*. Faculty of Engineering University of Ottawa Ontario, Canada 1996, Academic Press. pp. 229.
- [47] Kugge, C. Improved barrier properties of double dispersion coated liner. *Progress In Organic Coatings* 62(2008)4, pp. 430-435.
- [48] Kuusipalo, J. (ed.). 2008. *Paper and Paperboard Converting*. 2nd ed. Helsinki, Finland, Finnish Paper Engineer's Association.
- [49] Kuusipalo, J. Starch-Based Polymers in Extrusion Coating. *Journal of Polymers and the Environment* 9(2001)3, pp. 125-135.
- [50] Lide, D.R. "Critical Constants" in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th ed. Boca Raton, FL 2009-2010, CRC Press. pp. 6-50.
- [51] Lusk, L.T. Beer Photooxidation Creates Two Compounds with Aromas Indistinguishable from 3-Methyl-2-butene-1-thiol. *Journal of the ASBC* 67(2009)4, pp. 189.
- [52] Matteucci, S., Yampolskii, Y., Freeman, B.D. & Pinnau, I. Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd. pp. 1-47.
- [53] McKeen, L. *Film Properties of Plastics and Elastomers*. 2012, Elsevier Science. 408 p.

- [54] Mondo Minerals B.V. Technical Bulletin 1301 - Talc in Plastics. [viitattu 17.11.2015]. Saatavissa: [http://www.mondominerals.com/uploads/media/mondo\\_bulletin\\_plastics.pdf](http://www.mondominerals.com/uploads/media/mondo_bulletin_plastics.pdf).
- [55] Murray, L. The Impact of Foil Pinholes and Flex Cracks on the Moisture and Oxygen Barrier of Flexible Packaging. [viitattu 16.11.2015]. Saatavissa: <http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2006/22-2murray.pdf>. (2005).
- [56] Nagasawa, S., Fukuzawa, Y., Yamaguchi, T., Tsukatani, S. & Katayama, I. Effect of crease depth and crease deviation on folding deformation characteristics of coated paperboard. *Journal of Materials Processing Technology* 140(2003)1–3, pp. 157-162.
- [57] Paltakari, J. (ed.). 2009. *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*. 2nd ed. Helsinki, Paper Engineers' Association. 615 p.
- [58] Pashley, R.M., Karaman, M.E. & Ninham, B.W. A new approach to the measurement of the minimum film formation temperature of latex dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 211(2002)2–3, pp. 285-293.
- [59] Pousette, S., Löfgren, M., Nilsson, B. & Gustafsson, A. An Extended Method to Measure Overall Consumer Satisfaction with Packaging. *Packaging Technology and Science* 27(2014)9, pp. 727-738.
- [60] Robertson, G.L. (ed.). 2013. *Food Packaging Principles and Practice*. 3rd ed. Boca Raton, FL, CRC Press.
- [61] Schmalz, M. Wet-on-wet coating. Kroenert. [viitattu 21.11.2015]. Saatavissa: [http://newsletter.kroenert.de/de/06\\_10/Rubrik4/Curtain\\_2\\_1.jpg](http://newsletter.kroenert.de/de/06_10/Rubrik4/Curtain_2_1.jpg).
- [62] Schuman, T. Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene-butadiene latices - 2. Effects of substrate and polymer characteristics on the properties of coated paperboard. *Progress in Organic Coatings* 51(2004)3, pp. 228-237.
- [63] Schuman, T., Adolfsson, B., Wikström, M. & Rigdahl, M. Surface treatment and printing properties of dispersion-coated paperboard. *Progress in Organic Coatings* 54(2005)3, pp. 188-197.
- [64] Schuman, T., Karlsson, A., Larsson, J., Wikström, M. & Rigdahl, M. Characteristics of pigment-filled polymer coatings on paperboard. *Progress in Organic Coatings* 54(2005)4, pp. 360-371.
- [65] Schuman, T., Wikström, M. & Rigdahl, M. Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene-butadiene latices. 1. Effect of some polymer characteristics on film properties. *Progress in Organic Coatings* 51(2004)3, pp. 220-227.
- [66] Shi, J. Steric Stabilization - Literature Review. The Ohio State University. Columbus OH, USA, 29.08.2002, [viitattu 18.11.2015]. Saatavissa: [http://muri.lci.kent.edu/References/NIM\\_Papers/stabilization\\_of\\_NP\\_suspensions/2002\\_Shi\\_steric\\_stabilization.pdf](http://muri.lci.kent.edu/References/NIM_Papers/stabilization_of_NP_suspensions/2002_Shi_steric_stabilization.pdf).

- [67] Smithers Pira The Future of Folding Cartons to 2018. (2013).
- [68] Smithers Pira The Future of Functional and Barrier Coatings for Paper and Board Packaging to 2018. (2013).
- [69] Sperling, L.H. (ed.). 2006. Introduction to Physical Polymer Science 4th ed. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons. 880 p.
- [70] Steward, P.A., Hearn, J. & Wilkinson, M.C. An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science* 86(2000)3, pp. 195-267.
- [71] Suloff, E.C. Permeability, Diffusivity, and Solubility of Gas and Solute Through Polymers. 2002. Virginia Polytechnic Institute and State University. 29 p.
- [72] Sumet Systems GmbH Kuva arkkipäällystyskoneesta. [viitattu 9.12.2015]. Saatavissa: <http://www.sumet.de/upload/9777245-Beschichtungvodeutsch.png>.
- [73] Systech Illinois Instruments Inc. Technical Article: Oxygen permeability of contact lens materials and testing standards. [viitattu 9.12.2015]. Saatavissa: [http://www.systechillinois.com/en/oxygen-permeability-of-contact-lens-materials-and-testing-standards\\_363.html](http://www.systechillinois.com/en/oxygen-permeability-of-contact-lens-materials-and-testing-standards_363.html).
- [74] Trier, X., Granby, K. & Christensen, J.H. Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. 18(2011)7, pp. 1108-1120.
- [75] TTY, S., S. Polymeerien reologia luentokalvo. (2015).
- [76] Tyrväinen, M. Valmet OptiSpray – expands your opportunities in paper and board coating. *Fibre&Paper* 3(2001)2, pp. 4.
- [77] Vähä-nissi, M. Hydrophobic polymers as barrier dispersion coatings. *Journal of Applied Polymer Science* 101(2006)3, pp. 1958-1962.
- [78] van, d.K., de Kool, M., van, d.G. & Sprakel, J. Coalescence, Cracking, and Crack Healing in Drying Dispersion Droplets. *Langmuir* 31(2015)15, pp. 4419-4428.
- [79] Vyorykka, J., Zuercher, K. & Malotky, D. Aqueous polyolefin dispersion for packaging boards and papers. *PAPERCON 2011 Conference Proceedings*, 2011, TAPPI. pp. 1051.
- [80] Yang, A. & Xie, Y. From Theory to Practice: Improving the Foldcrack Resistance of Industrially Produced Triple Coated Paper. *PaperCon*, 2011, pp. 1845.

## LIITE 1: MITTAUSTULOKSET DISPERSIOIDEN JA PÄÄLLYSTEIDEN OMINAISUUKSISTA

KAP [%]	50,4	47,11	47,52	49,2	47,77	45,6	48,26	41,74	51,91	51,31	52,53	53,63	54,75	51,74	52,64	50,53	24,75	25,3	24,96
pH	6,6	6,6	6,58	6,6	7,12	6,6	6,6	6,72	6,5	5,74	6,22	7,02	7,14	5,78	6,33	6,82	6,22	6,5	5
Brookfieldd100 [cp]	222	4170	4210	4780	3000	3500	590	3370	224	220	90	274	804	354	234	164	17	224	354
Hercules, apparentti viskositeetti [cp]	35,54	52,28	54,62	49,2	-	33,42	33,1	-	41,5	41,91	35,6	48,1	42,4	53,6	41	53,3	6	-	50,29
Tiheys [kg/m <sup>3</sup> ]	1073	1065	1079	1075	1082	1035	1035	970	1079	1078	1106	1109	1134	1081	1117	1138	1026	1079	1039
Päällysteen nelidomassa (nurutettujen keskianvo) g/m <sup>2</sup>	13	11	12	11	9	7	8	10	9	12	9	16	16	14	11	20	6	7	17
Pinholiet nuuttraussaunassa / 50cm KS + 50cm PS KAPEA VASTAURA	187	160	93	132	205	227	300	221	138	26	27	4	115	29	5	5	161	181	1
Pinholet nuuttraussaunassa / 50cm KS + 50cm PS LEVEÄ VASTAURA	64	40	29	60	38	125	171	139	87	1	0	1	120	13	11	7	63	85	0
Cobb60 [g/m <sup>2</sup> ]	15	18	19	20	20	23	24	27	26	20	20	20	20	34	29	44	46	7	24
Cobb300 [g/m <sup>2</sup> ]	39	44	43	44	45	45	48	57	52	41	45	45	34	29	44	46	7	24	40
WVTR kuppi [g/m <sup>2</sup> *d] Normalisoitu 10um	412	297	380	347	320	482	358	494	450	465	334	300	301	351	373	353	261	341	176
HVTR kuppi [g/m <sup>2</sup> *d] Normalisoitu 10um	6	4	2	13	6	8	5	32	15	24	15	13	15	28	27	27	36	45	1
O2TR [ml/m <sup>2</sup> *d] Normalisoitu 10um	248	2106	2567	2588	6281	10000	10000	10000	10000	711	3785	207	10000	5925	457	1028	3804	10000	735
Rasvankesto	3	3	2	2	3	2	4	4	4	1	2	1	3	2	1	0	5	4	0
Blokkauk 15 Mpa 50C 4h	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	2
Blokkauk 25 Mpa 70C 5h	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	3	3	3	3	4	4	4	3	2

