

Ilkka Suortti

**KUITUPOHJAISTEN MATERIAALIEN
RASVANKESTON MITTAUSMENETEL-
MIEN SOVELTUVUUS DISPERSIOPÄÄL-
LYSTETYILLE PAPEREILLE**

Teknisten Tieteiden Tiedekunta
Kandidaatintyö
Toukokuu 2019

TIIVISTELMÄ

Ilkka Suortti: Kuitupohjaisten materiaalien rasvankeston mittausmenetelmien soveltuvuus dispersiopäällystetyille papereille
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma
Kandidaatintyö
Toukokuu 2019

Dispersiopäällystettyjä papereita ja kartonkeja käytetään elintarviketeollisuudessa pikaruokapakkauksissa, kertakäyttöastioissa, kääreissä, pusseissa, pakaste- ja kylmätuotteiden pakkauksissa. Kyseisissä tuotteissa on usein keskeisenä vaatimuksena rasvankesto. Työn tavoitteena oli tutkia rasvankeston mittausmenetelmien soveltuvuutta dispersiopäällystetyille papereille. Rasvankeston mittausmenetelmiksi valittiin standardoidut menetelmät ASTM F119-82 ja TAPPI T 559 cm-12, joka tunnetaan Kit-testinä. Standardoitujen menetelmien lisäksi työhön valittiin kaksi yritysmenetelmää. Tämän lisäksi tehtiin katsaus muihin rasvankeston mittausmenetelmiin.

Tulosten ja kirjallisuusselvityksen perusteella voidaan todeta, että fluorokemiallisesti käsiteltyjen paperien rasvankeston mittausmenetelmien soveltuvuus dispersiopäällystetyille papereille ei ole suositeltavaa. Dispersiopäällysteiden heikkoutena ovat mahdolliset mikroreiät, joiden kautta rasva/öljy pääsee pinnoitteesta läpi. Pinnoitteen yhtenäisyys ja tasapaksuus ovat myös merkittäviä laadullisia kriteerejä, jotka vaikuttavat rasvankestoön. Jos laadulliset kriteerit eivät täyty, ei käytetyistä rasvankeston mittausmenetelmistä ole hyötyä.

Yritysmenetelmissä on puutteita ja niiden toistettavuus on heikkoa. Niistä on kuitenkin löydettävissä elementtejä, joiden avulla rasvankesto voidaan kvantifioida. Kirjallisuusselvityksen perusteella standardoituja mittausmenetelmiä on muunneltu ja varsinkin visuaalisen arvioinnin heikkouksia on pyritty parantamaan. Uutta tutkimusta rasvankeston mittausmenetelmistä ja niiden korrelaatioista tarvitaan, koska dispersiopäällistetyt sovellukset yleistyvät.

Avainsanat: Rasvankesto, dispersiopäällystys, mittausmenetelmät, suojausominaisuudet

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. JOUSTAVIEN PAKKAUSMATERIAALIEN RASVANKESTO.....	2
2.1 Kuitupohjaiset rasvaa kestävätkä pakkauksmateriaalit	3
2.2 Rasvan imeytyminen dispersiopäällystetyn pakkauksmateriaalin läpi	5
2.2.1 Rasvamolekyylin kulkeutuminen polymeerimatriisissa	6
2.2.2 Substraatin vettymisen ja rasvamolekyylin absorptio	8
2.3 Rasvankeston mittaaminen	9
3. KÄYTETYT RASVANKESTON MITTAUSMENETELMÄT JA NÄYTEMATERIAALIT	12
3.1 Tappi T 559 cm-12 (Kit-testi).....	12
3.1.1 Kit-näytteen valmistus	12
3.1.2 Kit-testin suorittaminen.....	13
3.2 ASTM F119-82.....	13
3.2.1 ASTM-näytteen valmistus	14
3.2.2 Testin suorittaminen.....	14
3.3 Yritysmenetelmä 1: rasvankestonmittausmenetelmä.....	15
3.4 Yritysmenetelmä 2: Rasvankestonmittausmenetelmä	16
3.5 Näytemateriaalit ja niiden pinnoitteet.....	16
4. MITTAUSJÄRJESTELYT JA – TULOKSET	18
4.1 Kit-testin mittausjärjestelyt ja mittaus.....	18
4.2 Kit-testin tulokset.....	19
4.3 ASTM F199-82 -mittausjärjestelyt ja mittaus	19
4.4 ASTM F119-82 -testin tulokset.....	21
4.5 Yritysmenetelmä 1: mittausjärjestelyt ja mittaus	22
4.6 Yritysmenetelmä 1: tulokset	22
4.7 Yritysmenetelmä 2: mittausjärjestelyt ja mittaus	23
4.8 Yritysmenetelmä 2: tulokset	23
4.9 Näytemateriaalien vertailu tulosten perusteella	27
5. MENETELMIEN ARVIOINTI JA SOVELTUVUUS	29
5.1 ASTM F119-82 -menetelmän soveltuvuus dispersiopäällystetyille kuitumateriaaleille	29
5.2 Kit-testin soveltuvuus dispersiopäällystetyille kuitumateriaaleille	30
5.3 Yritysmenetelmä 1:n soveltuvuus dispersiopäällystetyille kuitumateriaaleille	31
5.4 Yritysmenetelmä 2:n soveltuvuus dispersiopäällystetyille kuitumateriaaleille	31
6. JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINNAT	33

LÄHTEET	35
---------------	----

LYHENTEET JA MERKINNÄT

ASTM	American Society for Testing and Materials
<i>c</i>	Konsentraatio
<i>D</i>	Diffuusiokerroin
EVOH	Etyleenivinyylialkoholi
ISO	The International Organization for Standardization
<i>J</i>	Molekyylin virtaama
<i>J_s</i>	Tasainen diffuusio
KIT	Rasvan keston mittausmenetelmä paperille ja kartongille T 599 cm-12
<i>l</i>	Polymeerikalvon paksuus
<i>P</i>	Permeabiliteetti
<i>p</i>	Paine
PA	Polyamidi
PET	Polyeteenitereftalaatti
PVDC	Polyvinyylideenikloridi
<i>S</i>	Liukoisuus
SEM	Scanning electron microscope
SFS	Suomen Standardisoimisliitto
TAPPI	The Technical Association of Pulp and Paper Industry
TLC	Thin layer Chromatography
UV	Ultraviolet
<i>x</i>	Matka polymeerifilmin pinnasta ja havaintopisteeseen

1. JOHDANTO

Dispersiopäälylystyys on kuitupohjaisten pakkausmateriaalien päälylystystekniikka, jolla pyritään parantamaan pakkauksen kykyä vastustamaan vesihöyryn, veden, rasvan tai öljyn, erilaisten kaasujen ja epäpuhtauksien läpimenoa pakkauksesta [1]. Dispersiopäälylystyä käytetään elintarviketeollisuudessa pikaruoka-, leipomotuote-, kylmätuotepakkauksissa, kupeissa ja erilaisissa kertakäyttöön soveltuvissa pakkaussovelluksissa, joissa eri suojausominaisuuksilta ei vaadita parasta suorituskykyä. Edellä mainituilta pakkaussovelluksilta vaaditaan hyvää kykyä kestää rasvaa ja erilaisia öljyjä [2].

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on tutustua laboratoriotyön ja kirjallisuusselvityksen kautta rasvankeston mittausmenetelmiin ja arvioida niiden soveltuvuutta dispersiopäälylystetyille papereille. Laboratoriotyöhön valitaan neljä teollisuudessa käytettävää rasvankeston mittausmenetelmää. Mittausmenetelmistä kaksi on standardoituja menetelmiä ja kaksi yritysmenetelmää. Näyttemateriaaleina käytetään papereita, jotka on päälylystetty viidellä erilaisella dispersiopäälylysteellä.

Työn teoreettisessa viitekehyksessä paneudutaan kuitupohjaisten ja päälylystettyjen kuitupohjaisten materiaalien rasvankeston teoreettisella tasolla ja selvitetään, minkä tyyppisiä rasvaa kestäviä sovelluksia on olemassa. Tämän lisäksi työ sisältää katsauksen muista rasvankeston mittausmenetelmistä. Työn teoreettisen viitekehysten ja laboratoriotyön perusteella annetaan suosituksia rasvankeston mittaamiseksi dispersiopäälylystetyille papereille ja kartongeille. Tämän lisäksi työssä pohditaan yleisiä ongelmia liittyen rasvankeston mittaukseen eri menetelmillä.

2. JOUSTAVIEN PAKKAUSMATERIAALIEN RASVANKESTO

Elintarviketeollisuudessa pakkausten ensisijainen tehtävä on säilyttää ruokatuotteen laatu aina tuotannosta kuluttajalle asti. Tuotteiden elinkaaren aikana tuotteen laatuun vaikuttavat biologiset, kemialliset ja fyysiset tekijät. Pakkauksen tulee myös kestää kuljetuksen ja varastoinnin aikana tapahtuvia mekaanisia rasituksia. Rikkinäiset pakkaukset voivat tuotetta vuotaessaan tuhota toisia välittömässä läheisyydessä olevia tuotteita. Rikkinäiset pakkaukset ovat myös alttiita homeille ja mikrobeille. Pakkauksen ensisijaisien vaatimuksien täyttämiseksi tulee pakkauksia suunnittelevien osata arvioida eri tekijöiden vaikutuksia tuoteturvallisuudelle ja laadulle. Sekundääriset vaatimukset pakkauksille liittyvät markkinointiin, pakkauksen kokoon, jäljitettävyyteen ja peukaloinnin indikointiin. Samalla pakkauksen suunnittelussa tulee huomioida massatuotannon vaatimukset, materiaalin tehokas käyttö, helppokäyttöisyys, pakkauksen hävittäminen, rakenne, kokoluokka sekä lainsäädännölliset ja ympäristölliset tekijät. Pakkauksen suunnittelu tuotteelle vaatii useamman tekijän huomioon ottamista, ja samalla pakkausvaihtoehdon tulisi olla taloudellisesti linjassa tuotteen kanssa. [3, s. 3–4], [4, s. 287–288]

Tuotteet pakkauksineen ovat ainutlaatuisia ominaisuuksiltaan ja käyttökohteiltaan, minkä vuoksi tyypilliset massan siirtymiset ja vuorovaikutukset pakkauksen, tuotteen ja ilmaston välillä vaihtelevat. Vuorovaikutuksien ja ruuan pilaantumismekanismien tunteminen edesauttaa elintarvikkeen laadun ja turvallisuuden varmistamisessa. Kosteus, happi ja UV-valo ovat yleisimpiä elintarvikkeita pilaavia tekijöitä. Tämän lisäksi elintarvikkeen voi pilata aromien siirtyminen ulkoisesta lähteestä tuotteeseen tai elintarvike voi menettää oman tunnusomaisen arominsa. Elintarvikkeen ainesosien tai pakkauksen komponenttien siirtymät keskenään ovat myös yksi keskeinen laatu- ja turvallisuustekijä elintarviketeollisuudessa. [4, s. 298–304]

Useat elintarvikkeet sisältävät erilaisia rasvoja ja öljyjä. Rasvat ja öljyt voivat absorboitua pakkausmateriaaliin ja tunkeutua siitä läpi. Pakkausmateriaalissa oleva rasva voi samalla aktivoida pakkausmateriaalin rasvaan liukenevien komponenttien siirtymisen tuotteeseen. Rasvat ja öljyt rakentuvat pääosin triglyserideistä. Triglyseridit muodostuvat kolmesta glyserolin ympärille esteröityneestä rasvahaposta. Triglyseridit ovat poolittomia yhdisteitä, minkä vuoksi ne myös helpommin liukenevat poolittomiin yhdisteisiin. Rasvahapot koostuvat hiiliketjuista, joissa voi olla 4–24 hiiliatomia ja ketjujen välillä voi olla kaksoissidoksia, jotka määrittävät, ovatko rasvat tyydyttyneitä vai tyydyttymättömiä. Tyydyttyneiden rasvahappojen hiiliatomien välillä on yksinkertaisia kovalenttisia sidoksia,

kun taas tyydyttymättömien rasvahappojen hiiliatomien välillä voi olla yksi tai useampi kaksoissidos. Rasvahappoketjujen pituus ja tyydyttymättömyysaste vaikuttavat rasvojen imeytymiseen pakkausmateriaaleihin ja läpäisevyyteen. Tyydyttyneet rasvat ja öljyt imeytyvät ja läpäisevät pakkausmateriaalit tehokkaammin, koska niissä on lyhyempiketjuisia rasvahappoja. Rasvan imeytyminen pakkausmateriaaliin voi heikentää pakkauksen rakennetta, suojausominaisuuksia muita elementtejä vastaan, ja elintarvike voi menettää aromiaan [4, s. 300], [5, s. 366–370]. Pakkausmateriaalin rasvankeston vaikuttavat myös pakkausmateriaalin ominaisuudet, lämpö ja kosteus, joista kerrotaan enemmän alaluvussa 2.2.

2.1 Kuitupohjaiset rasvaa kestävät pakkausmateriaalit

Kuitupohjaiset materiaalit ovat yleisesti huonoja rasvankestoltaan huokoisen rakenteensa vuoksi, joten ne tarvitset mekaanisia ja/tai kemiallisia käsittelyjä rasvankeston parantamiseksi. Kuitujauhatusprosessissa paperimassan kuituja käsitellään mekaanisesti vedessä tarkoituksena erottaa säikeitä kuidusta, lyhentää kuidun pituutta ja turvottaa kuitua. Kuitujauhatuksen tuloksena on lähes geelimäinen paperimassa, josta voidaan valmistaa entistä tiheämpi rasvankestävä paperi tai voipaperi. [6, s. 12–20]

Glassiinipaperi on rasvankestävä paperi, mutta se on kokenut toisen vaiheen paperinjalostusprosessissa. Rasvankestävä paperi kostutetaan prosessissa uudestaan ja superkalanteroidaan korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Glassiinipaperin pinta on lasimainen, johon tuotteen nimi myös viittaa. Rasvaa kestäviä papereita ja glassiinipapereita käytetään erilaisissa elintarviketeollisuuden käyttökohteissa pusseina, kääreinä ja kartonkipakkauksien sisäpäällysteinä. [7, s. 46]

Pergamenttipaperi eli leivinpaperi on valmistettu korkealaatuisesta liimattomasta selusta, joka on käsitelty rikkihapolla tai sinkkikloridilla. Paperirata ajetaan käsittelyaltaaseen, jonka jälkeen rata pestään kemikaaleista ja kuivataan perinteisellä tavalla. Käsittely hajottaa ja hyytelöi massan, jolloin paperista tulee tiheämpi. Pergamenttipaperit kestävät korkeita lämpötiloja, ja niillä on hyvä repäisyjuuus myös märkänä. Pergamenttipaperin tarttumaton pinta mahdollistaa sen käytön monissa elintarviketeollisuuden käyttökohteissa. [7, s. 46–479], [8]

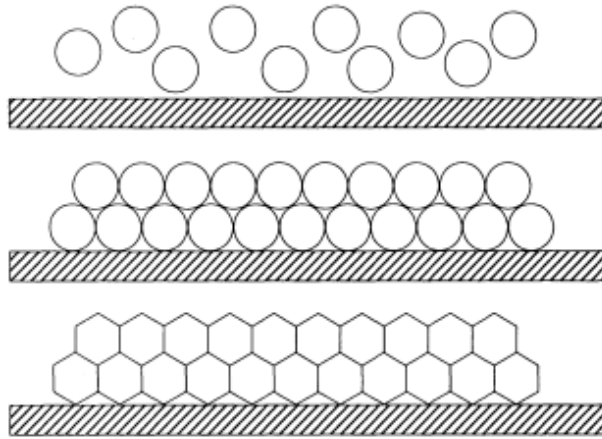
Paperi voidaan käsitellä myös fluorokemiallisesti. Fluorokemikaalit alentavat paperin kriittistä pintajännitystä, jolloin sen kyky hylkiä vettä ja öljyä paranee. Fluorokemiallinen käsittely on tehokas keino paperin rasvankeston parantamiseksi, ja sen käyttö on alkanut jo 1960-luvulla. Fluorokemikaalit voidaan lisätä suoraan paperimassaan tai paperintekoprosessissa paperin pinnalle. Fluorokemikaalien vaikutusta ihmisiin on tutkittu, ja niillä

on mahdollisesti karsinogeenisia vaikutuksia. Fluorokemikaalien käyttöä on rajoitettu, mutta samalla fluorokemikaalien tuottajat ovat kehittäneet lyhyempiketjuisia fluorokemikaaleja. [9]

Paperi- tai kartonkituotteet voidaan myös päällystää useilla eri tekniikoilla rasvankeston parantamiseksi. Yksi niistä on vahapäällystys, joka on ensisijaisesti tarkoitettu parantamaan ominaisuuksia kosteutta vastaan. Substraatin pinnalle voidaan tehdä vahakalvo tai se voidaan imeyttää substraattiin. Paperimassaan voidaan lisätä myös vahaa, mutta siten ei saavuteta parhaita suojausominaisuuksia. Vahapapereita voidaan myös laminoida, värjätä ja vahoihin voidaan sekoittaa polymeerejä. Vahapinnoitteita voidaan käyttää useiden eri elintarvikkeiden pakkaamisessa, mutta sitä ei suositella esimerkiksi rasvaisille lihatuotteille, jotka ovat tavanomaista kosteampia. [10, s. 6–8]

Tyypillisin pinnoite kuitupohjaisissa pakkausmateriaaleissa ovat muovikalvot. Ekstruusio-prosessissa muovipelletit sulatetaan ja ajetaan suuttimesta ohuena kalvona liikkuvan paperi- tai kartonkiradan päälle. Tämän jälkeen rata ajetaan jäähdytys- ja painerummun välistä, jotka varmistavat hyvän adheesion muovikalvon ja substraatin välille, sekä luovat pinnoitteesta tasapaksun. Ekstruusion avulla voi myös laminoida kaksi substraattia yhteen. Koekstruusiossa voidaan luoda muovikalvo, joka koostuu useasta eri polymeeristä. Koekstruusio mahdollistaa paremmat ja moninaisemmat suojausominaisuudet, paremman adheesion ja alhaisemman hinnan. Rasvankeston kannalta hyviä muovilaatuja ovat korkean kiteisyysasteen ja polaarisuuden omaavat muovit, kuten PA, PVDC, PET ja EVOH. [11, s. 40-41, 274-275]

Paperin ja kartongin voi päällystää myös polymeeridispersiopinnoitteella, joka on käytännössä lateksipinnoite. Substraatin pinnalle levitettävä lateksi koostuu pienistä polymeeripartikkeleista, apuaineista ja vedestä. Kuiva-ainepitoisuus lateksiemulsiossa voi vaihdella 25%–75% välillä ja se voi koostua 10–15 eri ainesosasta. Partikkelien määrä dispersiossa yhtä millilitraa kohden vaihtelee 10^{13} – 10^{16} kappaleen välillä. Dispersioissa käytettävät yleisimmät polymeerit ovat styreenibutadieeni, polyolefiinit, akrylaatit, metyyliimetakrylaatti, vinyylasetaatit, edellä mainittujen kopolymeerit ja biopolymeerit. Dispersiopinnoite muodostaa parhaassa tapauksessa yhtenäisen ja tasapaksun polymeerikalvon substraatin pinnalle. Pinnoite syntyy, kun ylimääräinen vesi kuivatetaan pois ja polymeeripartikkelit alkavat kasaantua päällekkäin ja sulautuvat yhteen. On myös mahdollista, että polymeeripartikkelien välille syntyy keskinäistä diffuusiota. Kalvon muodostumista on havainnollistettu kuvassa 1. Dispersiopinnoite voidaan levittää substraatin pinnalle useilla eri tekniikoilla, joista yleisimmät ovat sauvapäällystys- ja teräpäällystystekniikka. Dispersiopinnoite on mahdollista tehdä myös paperin tai kartongin valmistuksen yhteydessä samassa linjastossa. [12, s. 208–215]



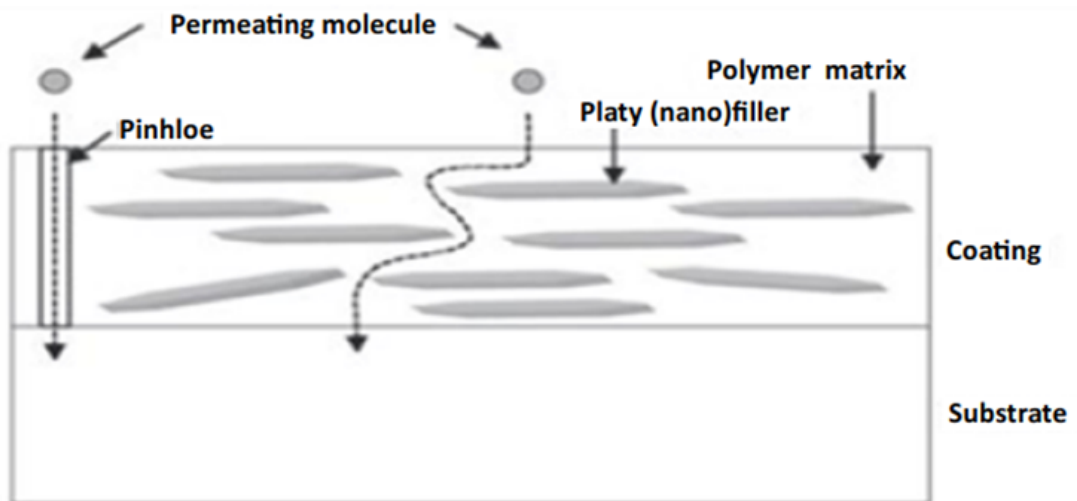
Kuva 1. Polymeeripartikkeleiden yhteensulautuminen yhtenäiseksi kalvoksi substraatin pinnalle [12, s. 214].

Dispersiopäällysteen laatuun vaikuttaa olennaisesti substraatin laatu, emulsion koostumus, levitystekniikka ja olosuhteet. Hyvä dispersiopinnoite on tasapaksu, kiinteä ja mikrorokäiväpää. Pinnoitteelta voidaan vaatia suojaominaisuuksien lisäksi kuumasäilytys- ja irrotusominaisuuksia. Valmis pinnoite ei myöskään saisi tarrautua paperirullassa. On myös mahdollista, että dispersiopinnoitteen päälle tulee toinen pinnoite tai printtaus. Dispersiopinnoitteen tuotteen voi uudelleen pulperoida tai kompostoida, mikä tekee dispersiopäällystysvaihtoehdosta taloudellisen ja kertakäyttöön soveltuvan pakkausmateriaalin. Dispersiopinnoitteilla ei päästä yhtä hyvin ominaisuuksiin kuin ekstruoiduilla kalvoilla ja niillä on pyritty korvaamaan applikaatioita, joissa on käytetty polyeteenikalvoja. Dispersiopinnoitteita käytetään pääasiassa elintarviketeollisuuden käyttökohteissa, joissa suojaominaisuuksille on matalat vaatimukset. Dispersiopinnoitteita löytyy pikaruokapakkauksista, kääreistä, kertakäyttöastioista, kylmä- ja pakastepakkauksista. [12, s. 208–226]

2.2 Rasvan imeytyminen dispersiopäällystetyn pakkausmateriaalin läpi

Kuitupohjaisten dispersiopäällystettyjen materiaalien rasvankeston vaikuttavat materiaalien ominaisuudet, rakenteelliset tekijät ja olosuhteet. Dispersiopäällystetyt kuitupohjaiset materiaalit ovat komposiitteja, joten rasvankeston määrä useamman kuin yhden materiaalin ominaisuudet. Substraattina kyseissä materiaaleissa toimii kuitupohjainen paperi tai kartonki, joka päällystetään polymeeripartikkeleita sisältävällä dispersiolla. Vedden haihtuessa dispersiosta elastiset polymeeripartikkelit pakkautuvat yhteen ja muodostavat yhtenäisen pinnan paperin pinnalle. Paineen, lämpötilan ja ajan avulla poly-

meeripartikkelit saadaan diffundoitumaan toisiinsa, jolloin kalvosta tulee lähes homogeeninen. Dispersio sisältää useita eri lisäaineita, joiden tehtävänä on dispersion stabilointi, kelatoitumisen edistäminen, vaahtoamisen estäminen, molekyyliainon kontrollointi, pigmentin hajotus ja suojausominaisuuksien parantaminen. Suojausominaisuuksia parannetaan laattamaisilla täyteaineilla kuten, talkki, kalsiumkarbonaatti, titaanioksidi, savi ja silikaatit. Suojausominaisuuksia parantavat täyteainemineraalit dispersiopäällysteissä pyritään orientoimaan polymeerimatriisiin substraatin suunnan mukaisesti. Tämän lisäksi suojausominaisuuksia parantavilta täyteaineilta vaaditaan hyvää yhteensopivuutta polymeerin kanssa. Täyteaineiden määrä vaihtelee muutamasta prosentista yli 100 %:iin suhteessa polymeeripartikkeleihin. Kuvassa 2 on havainnollistettu dispersiopäällysteisen paperin rakennetta ja rakenteen läpäisevän molekyylin mahdollisia reittejä. Suojausominaisuuksia parantavat täyteaineet muodostavat rasvalle ja öljylle fyysisen esteen pakottaen reagenssin etenemään polymeerimatriisissa tai pitkin rajapintoja. Parhaita suojausominaisuuksia parantavia täyteaineita ovat korkean muotosuhteen omaavat laattamaiset nano-kokoluokan partikkelit. [4, s. 62–85]



Kuva 2. Rasvamolekyylin kulkeutuminen dispersiopäällysteen läpi [13].

Dispersiopäällysteen heikkoutena on mikroriät (pinhole), jotka ovat nähtävissä kuvassa 1. Mikroriien syntymiseen vaikuttavat muun muassa liian voimakas kuivatus tai tiettyjen lisäaineiden käyttö dispersioissa. Mikroriien esiintymistiheys on myös yksi dispersiopäällysteiden laatutekijä [1]. Substraatin laatu vaikuttaa myös rasvankeston, aihetta käsitellään tarkemmin alaluvussa 2.2.2.

2.2.1 Rasvamolekyylin kulkeutuminen polymeerimatriisissa

Polymeerit luokitellaan puoliläpäiseviksi materiaaleiksi, koska niiden amorfisten osien läpi voi kulkeutua pienimolekyylisiä yhdisteitä. Polymeerit pystyvät liuottamaan molekyylejä, jonka jälkeen molekyylit voivat kulkeutua kiinteässä faasissa diffuusion avulla vapaasta tilasta toiseen. Molekyyliden oma terminen energia ja polymeeriketjujen liike mahdollistavat molekyyliden diffuusion polymeerimatriisissa. Tavallisimmat polymeerifilmin läpäisevät yhdisteet ovat kaasuja tai vettä, mutta myös rasvat voivat kulkeutua polymeerifilmistä läpi. [4, s. 288], [14]

Läpituokeutuvan molekyyliden suunnan polymeerimatriisissa määrää kemiallinen potentiaali, jota kuvataan konsentraatiolla ja paineella. Polymeerin sisään absorboituneet molekyylit omaavat eri konsentraatiota ja paine-eroja polymeerin vapaissa tiloissa. Paineerot ja konsentraatiot pyrkivät tasoittumaan. Erojen tasoittuminen johtaa molekyyliden liikkeeseen tietyn konsentraatiogradientin suuntaan ja lopulta molekyylit de-absorboituvat polymeerimatriisista läpi. Molekyyliden diffuusiota polymeerin läpi kuvataan Henryn ja Fickin laeilla. [4, s. 288–289]

Fickin ensimmäisen lain mukaan molekyyliden virtaama J tietyn alan läpi määritetään seuraavasti:

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

missä vakiotermi D on diffuusiokerroin, c merkitsee konsentraatiota ja x matkaa polymeerifilmin pinnasta ja havaintopisteeseen. Aktivoituneen diffuusion nopeus on siis verrannollinen tunkeutuvan aineen konsentraation gradienttiin. Diffuusion alkuvaiheessa, tasaantumisvaiheessa, molekyyliden konsentraatio vaihtelee havaintopisteessä. Tasaantumisvaiheen jälkeen molekyyliden diffuusio saavuttaa tasaisen diffuusion vaiheen, missä konsentraatiogradientti kalvossa pysyy vakiona. Diffuusion tasaista vaihetta kuvataan Fickin toisella lailla, joka on kaavan (1) integraali. Fickin toisen laki määritetään seuraavasti:

$$J_s = \frac{D(c_1 - c_0)}{l}, \quad (2)$$

missä J_s kuvastaa tasaista diffuusiota, $c_1 - c_0$ on konsentraatioiden erotus polymeerifilmin pintojen välillä ja l on polymeerikalvon paksuus. Henryn lailla kuvataan tilannetta, jossa läpimenevän aineen konsentraatio pysyy vakiona ja paine määrittää diffuusion. Henryn lain mukaan:

$$c = Sp, \quad (3)$$

missä c on konsentraatio, S on aineen liukoisuuskerroin ja p on paine, voidaan yhdistää kaavan (2) kanssa, jolloin konsentraatiot korvataan osittaispaineilla

$$J_s = \frac{DS(p_1 - p_0)}{l}, \quad (4)$$

missä tekijät DS muodostavat myös permeabiliteetti kertoimen P , joten kaava (4) sievenee muotoon

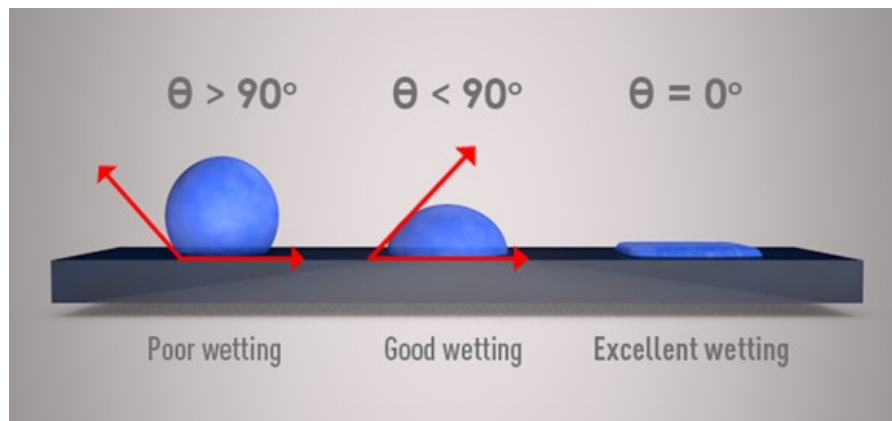
$$J_s = \frac{P(p_1 - p_0)}{l}. \quad (5)$$

Käytännössä molekyylien permeabiliteetin määrittävät diffusiviteetti ja liukoisuus yhdessä Henryn ja Fickin lakien mukaisesti. Diffusiviteetti kuvastaa molekyylien läpimeno nopeutta polymeerissä ja liukoisuus molekyylien määrää. Polymeerin matala diffuusiokerroin D ja matala liukoisuuskerroin S mahdollistavat hyvät suojausominaisuudet. [4, s. 288–290]

Parantamalla dispersiopäällysteen polymeeripartikkeleiden kiteisyysastetta amorfinen osuus laskee. Kiteiset osat luokitellaan läpäisemättömiksi ja ne toimivat fyysisenä esteenä parantaen rasvankestoa. Diffuusioon vaikuttavat myös rasvan molekyylin koko, liukoisuuskerroin ja viskositeetti, joka on lämpötilasta riippuvainen. [14]

2.2.2 Substraatin vettyminen ja rasvamolekyylin absorptio

Vettymiseen vaikuttavat muuttujat ovat pinnan karkeus ja pintaenergia. Vettymistä voidaan arvioida nestepisaran ja substraatin välisellä kvantitatiivisella kontaktikulmalla. Vettyminen on todennäköistä, jos kontaktikulma on alle 90° . Suotuisan kontaktikulman lisäksi adheesio- ja koheesiovoimien tasapaino nesteen ja pinnan välillä vaikuttavat vettymiseen. Voimakas adheesio ja heikko koheesio johtavat matalaan pintajännitykseen ja pieneen kontaktikulmaan [6]. Kuvassa 3 on havainnollistettu pisaran ja substraatin välistä kontaktikulmaa.



Kuva 3. *Substraatin ja pisaran välisen kontaktikulman suhde vettymiseen. Matala kontaktikulma ja pieni pintajännitys, johtaa nopeaan vettymiseen [15].*

Paperit ovat materiaaleina pinnaltaan karheita, huokoisia ja muodostuvat useista eri komponenteista, joten vettymistä ei voi suoraan arvioida ideaalisten perusmallien mukaisesti. Vettymisen perusmalleja joudutaan korjaamaan karheuskertoimilla. [14]

Veden absorptiota kuitupohjaiseen materiaaliin voidaan arvioida absorboituneen veden tilavuudella ja veden tunkeutuman syvyydellä. Ajan kuluessa substraatille tiputetun vesipisaran halkaisija ja kontaktikulma muuttuvat, joten vesipisaran tilavuuden muutos substraatin pinnalla on yhtä suuri kuin absorboitunut vesimäärä. Veden tunkeutumisen syvyyttä voidaan arvioida mallilla, jossa paperin pinta mielletään kapillaarien kimpuna, joilla on tietty halkaisija. Yhdessä tunnetun kontaktikulman, nesteen viskositeetin, pintajännityksen ja ajan perusteella, voidaan nesteen tunkeutuman syvyys laskea. Absorptioon vaikuttavat myös veden absorptio kuituun, vesihöyryn diffuusio ja pinnan diffuusio. Esimerkiksi pehmeät kuidut imevät enemmän vettä kuin kovat kuidut. Altistuksen aikana kuitupohjainen materiaali turpoaa, joka vaikuttaa nesteeseen absorptioon. Vettymisen ja absorptioon mallit ovat luotu ideaalisille nesteille ja substraateille, joten heterogeenisten nesteiden ja substraattien kohdalla usein empiiriset testit toimivat parhaiten arvioitaessa vettymiseen liittyviä ilmiöitä. [14]

Öljyn leviämiseen substraatin pinnalla vaikuttavat pinnan karheus ja öljyn viskositeetti. Karheampi pinta hidastaa öljyn leviämistä substraatin pinnalla ja matala viskositeetti mahdollistaa nopeamman leviämisen. Huokoinen pinta vaatii suuremman ajavan voiman öljyn leviämiseksi öljyn relaxoitumisajan kasvaessa. Lämpötila vaikuttaa öljyn viskositeettiin ja matala viskoosiset öljyt leviävät tehokkaammin pinnalla ja menevät helpommin paperista läpi. [14]

2.3 Rasvankeston mittaaminen

Rasvankeston mittaamiseksi on suunniteltu useita erilaisia mittaustapoja. Osa menetelmistä on standardoituja, osa on yritysten tai tutkimusryhmien kehittelemiä menetelmiä tai standardoituun menetelmään pohjautuvia muunnelmia. Rasvankeston mittaussmenetelmillä mitataan öljyn/rasvan läpimenoa, substraatin vettymistä tai tahriintumista. Menetelmien runsaus johtuu käyttökohteiden, sovellusten runsaudesta ja vaatimusten tasosta. Taulukossa 1 on listattu tunnettuja standardoituja ja epävirallisia mittaussmenetelmiä. Taulukossa on esitetty mittaussmenetelmien nimi, menetelmien suppea kuvaus, käytettävän öljyn laatu, mittausslämpötila, testausaika ja kuinka tuloksia arvioidaan. Suluissa olevat tunnisteet ovat samankaltaisia testejä kuvailun testimenetelmän kanssa. Työssä käytettäviä menetelmiä ei ole sisällytetty taulukkoon.

Taulukko 1. Rasvankeston mittausmenetelmiä [16, 17, 18, 19, 20].

Tunniste	Testimenetelmän kuvaus
ASTM D 722/TAPPI T 454, Lämpimeno, (RP-2 Test)	Näytteen päälle asetetaan tietty määrä hiekkaa, joka kostutetaan värjättyllä tärpätillä. Tärpätin läpimeno havaitaan aluspaperista ja läpimenoaika kirjataan. Maksimi kesto 1800 s, normaaliolosuhteet.
ISO 16532-1, läpimeno & läpinäkyvyys, (Marjaski & Järvelä)	Lasinlevyn päälle asetetun näytteen päälle laitetaan värjättyä palmunydinöljyä. Testausalue rajataan metallirenkaalla ja näytteen päälle asetetaan paino. Peilin avulla tarkastellaan öljyn läpimenoa ja kirjataan aika ylös. Normaaliolosuhteet, testausaika < 24 h.
Breese & Cheney, läpimeno, (ASTM F119, TAPPI T 507))	Perustuu ASTM F 119-menetelmään, mutta läpimenoa tarkastellaan näytteiden alapuolelta ajastetulla kameralla ja näytteiden päältä puuttuvat painot. Testin aikaa ei ole rajoitettu, 40° C tai 60° C
Clariant test, imeytyminen, (Hot Mazola Oil Test)	Punnitun tietyn kokoisen näytteen päälle levitetään värjättyä maissiöljyä ja annetaan vaikuttaa 10 min. Tämän jälkeen näyte puhdistetaan ylimääräisestä öljystä ja punnitaan uudelleen. Normaaliolosuhteet.
Pira Test, tahriintuminen	Vibraatiopöydän avulla tuotetaan haluttua värähtelyä esim. varastoiduille eläinruokasäkeille. Lämpötilaa ja testin kestoa voi vaihdella.
Transport-test, tahriintuminen	Pakkausta kuljetetaan rahdin mukana, jolloin pakkaus kokee kuljetuksen ja varastoinnin aiheuttamia rasituksia. Lämpötila vaihtelee ja testin kesto ≥ 7 päivää.
SFS-EN 13676, mikro-reikien todentaminen	Pinnoitetun ja tietyn kokoisen näytteen päälle levitetään värjättyä etanolia, joka paljastaa päällysteen mahdolliset mikroreivät. Normaaliolosuhteet ja testin kesto 5 min.

Taulukkoon valitut mittausmenetelmät ovat luonteeltaan erilaisia ja kuvastavat hyvin rasvankeston mittausmenetelmien monimuotoisuutta. Osa testeistä pystytään suorittamaan laboratorio-olosuhteissa ja ovat luotettavasti toistettavissa. Esimerkkeinä näistä ovat standardoidut mittausmenetelmät, joissa on määritelty tarkasti mittausmenetelmä, näytteet, olosuhteet, testausaine, tulosten tulkinta ja niiden esitys. Standardoitumattomissa testeissä voi esiintyä vaihtelua edellä mainittujen tekijöiden välillä, joten ne soveltuvat parhaiten tietyn tuotteen testaamiseen tietyn yksikön toimesta. Osa testeistä soveltuu parhaiten käytettäväksi tuotteen kehitysvaiheessa ja toiset testit soveltuvat paremmin lopullisen tuotteen tai tuotekombinaation testaamiseen. Rasvankeston mittausmenetelmissä käytetään usein korotettuja lämpötiloja, painoja, tiettyä aikaa, värjättyjä testausaineita ja usein testituloksen määrittäminen tapahtuu visuaalisesti.

Subjekttiivinen visuaalinen arviointi on yksi tekijä, joka luo epävarmuutta tuloksiin ja varsinkin kahden hyvin lähellä olevan tuloksen erottaminen on vaikeaa [16]. Visuaalisen arvioinnin epävarmuus on johtanut paranneltuihin menetelmiin, joissa rasvankestoä pyritään kvantifioimaan. Testeissä pyritään arvioimaan tahraantunutta pinta-alaa, tahrojen lukumäärää tai imeytyneen öljyn määrää. Visuaalisen arvioinnin tueksi on myös kehitetty apulaitteita kuten kameroita. Yksi esimerkki näistä on Breese & Cheney-menetelmä, joka

pohjautuu tässä työssä käytettyyn standardoituun menetelmään ASTM F 199-82. Menetelmässä käytetään hyväksi ajastettua kamerataltiointia. Ajastetun kamerataltioinnin avulla öljyn läpimenoaikaan saadaan tarkemmaksi ja näytteiden käsittelyä vähemmäksi. Society of Plastic Engineers tutkimusryhmän julkaiseman tutkimuksen [21] mukaan menetelmällä on kuitenkin vaikea todentaa öljyn läpimenoa.

Rasvankeston mittausmenetelmät voivat olla hyvin aggressiivisia verrattuna tuotteen todelliseen käyttötarkoitukseen. Menetelmissä voidaan käyttää suurta määrää testausainetta, läpäisevämpää ainetta, korotettua lämpötilaa tai painoja. Edellä mainituilla keinoilla testausaikoja saadaan supistettua varsinkin pinnoitettujen näytteiden kohdalla. Yksi esimerkki käytäntöä läheisemmästä testistä on Taulukossa 1 esitetty ”Transport-Test”, jossa valmista eläinruokasäkkiä kuljetetaan useita päiviä. Menetelmässä testattava materiaali kokee vaihtelevaa tärinää, lämpötiloja ja itse tuote toimii myös painona. Kyseiset menetelmät ovat kalliita, aikaa vieviä ja soveltuvat parhaiten pakkausmateriaalin viimeisiksi testausvaihtoehdoiksi. [17]

Päälystetyn paperin/kartongin rasvankestoaa voi myös arvioida ilman varsinaista rasvankeston mittausmenetelmän käyttöä. Polymeerikalvon tai dispersiopäälysteen onnistumista voidaan arvioida standardoidulla testillä SFS-EN 13676. Menetelmässä pinnoitteen päälle levitetään värjättyä etanolia. Etanolin annetaan vaikuttaa materiaalin päällä tietyn aikaa, jonka jälkeen ylimääräinen etanoli pyyhitään pois. Värjätty etanoli paljastaa mahdolliset mikroreiät. Pinnoitteiden mikroreiät ovat yksi keskeinen suojausominaisuuksia heikentävä tekijä missä tahansa sovelluksessa. [18]

3. KÄYTETYT RASVANKESTON MITTAUSMENETELMÄT JA NÄYTEMATERIAALIT

Työhön valittiin neljä toisistaan poikkeavaa teollisuuden käyttämää rasvankeston mittaamenetelmää, joista osa oli standardoituja ja osa yritysten kehittämiä omia menetelmiä. Testattavina materiaaleina käytettiin dispersiopäällystettyjä papereita.

3.1 Tappi T 559 cm-12 (Kit-testi)

Rasvankeston mittaamenetelmä paperille ja kartongille T 559 cm-12. Tunnetummin Kit-testi, on luotu mittaamaan pääsääntöisesti fluorokemiallisilla liimausaineilla käsiteltyjen paperien ja kartonkien rasvojen, öljyjen ja vahojen hylkivyyttä. Fluorokemiallinen käsittely kuidulle pienentää paperi- tai kartonkiarkin pintaenergiaa. Testissä näytteet altistetaan Kit-liuksille, joita on yhteensä 12. Liuokset koostuvat risiiniöljyn, toluenin ja n-heptaanin seoksista kuvan 4 mukaisesti. Liuoksen pintajännitys ja viskositeetti laskevat Kit-arvon noustessa. [22, s. 1]

<i>Kit No.</i>	<i>Castor Oil, g</i>	<i>Toluene, mL</i>	<i>n-heptane, mL</i>
1	969.0	0	0
2	872.1	50	50
3	775.2	100	100
4	678.3	150	150
5	581.4	200	200
6	484.5	250	250
7	387.6	300	300
8	290.7	350	350
9	193.8	400	400
10	96.9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

Kuva 4. Kit-liuksien ainesosien suhteet [22, s. 1].

Kit-testi on yksinkertainen, nopea ja helppo toteutukseltaan, mutta liuosten valmistaminen, käyttö ja varastointi vaativat tarkkuutta ja huolellisuutta.

3.1.1 Kit-näytteen valmistus

Näytearkista leikataan viisi vähintään 51 mm × 152 mm kokoista näyteliuskaa. Jos testi suoritetaan näytteen molemmilta puoliilta, voidaan käyttää isompaa standardiarkin kokoa

216 × 279 mm. Isomman arkin voi leikata pituussuunnassa kahtia ja käsittely on helpompaa. Testin suorittamisen kannalta on tärkeää määrittää testattava puoli näytteestä, koska fluorokemiallisesti käsitelty materiaali voi antaa puolesta riippuen Kit-arvoon yhden numeron suuruisen poikkeaman. Näytteen käsittely tulee suorittaa suojahanskojen kanssa, jotta näytteet eivät tahriinnu. [22, s. 3]

3.1.2 Kit-testin suorittaminen

Testin suorittamiselle valitaan puhdas ja hyvin valaistu paikka. Testauspaikan alustan tulisi olla tumma ja tasainen hyvän kontrastin aikaansaamiseksi. Näyte asetetaan tummaa taustaa vasten, näytteelle tiputetaan Kit-liuosta 1 tippa noin 13 mm:n korkeudelta ja käynnistetään ajanotto 15 sekunnin ajaksi. Tämän jälkeen tippa pyyhitään näytteen päältä puuvillakankaan palalla tai käsipyyhkeellä.

Näytteen tarkastelu suoritetaan heti pyyhkäisyn jälkeen, koska Kit-liuosten ainesosat ovat haihtuvia. Näyte ei läpäise testiä, jos siinä näkyy pienikin tummempi jälki vettymisen johdosta. Jos näytteessä ei ole jälkeä, siirrytään seuraavaan Kit-liuokseen, joka tiputetaan testaamattomalle alueelle. Testaaminen aloitetaan liuosten keskivaiheilta siirtyen alempaan liuokseen, jolloin ei välttämättä tarvitse käydä kaikkia liuoksia läpi Kit-arvon määrittämiseksi. Näyte saa Kit-arvokseen korkeimman liuoksen arvon, joka ei imeydy näytteeseen [22, s. 3–4]. Kit-testiin liittyvät laskelmat, raportointi ja tarkkuus esitellään myöhemmin kappaleessa 4.

3.2 ASTM F119-82

ASTM F119-82 standardoitu testimenetelmä, joka mittaa rasvan tunkeutumista joustavien suojausmateriaalien läpi. Testissä näytemateriaalin pinnoitepuoli altistetaan öljylle puuvillapalan kautta, jonka päällä asetetaan paino. Testi suoritetaan korotetussa lämpötilassa ja tietyin väliajoin tarkastellaan öljy imeytymistä materiaalin läpi. Öljyn läpimeno havaitaan taustalevyistä, johon syntyy tahra. Tahriintumisen havaitsemisaika kirjataan ylös. Testimenetelmä on hyödyllinen kehitettäessä ja valitessa oikeita joustavia suojausmateriaaleja rasvaa vastaan. Testi luokitellaan nopeaksi ja tarvittavan öljyn määrä on vähäinen. Testi voidaan suorittaa tasaisille tai nuutatuille näytteille. Todelliset läpimenoajat ovat noin kaksinkertaiset testin läpimenoaikoihin verrattuna. Imukykyisten materiaalien kohdalla läpimenoajat voivat olla pidempiä ja vaihtelevia riippuen näytteiden huokoisuudesta ja paksuudesta. [23, s. 1]

Testin suorittamiseen tarvitaan lasisia toiselta puolelta hiottuja taustalevyjä, 50 gramman punnuksia läpimitaltaan 20 mm, puuvillalappuja, pipetti ja kiertoilmauni, jolla pystytään

ylläpitämään 40° tai 60 °C lämpötila ± 1 °C tarkkuudella ja mittaväline näytteen paksuuden määrittämiseksi. Standardi määrittelee myös välineistön ja menetelmän nuutatuille näytteille. Öljyinä testissä voidaan käyttää eläin-, mineraali- ja kasviöljyjä. Muitakin reagensseja voidaan käyttää simuloimaan paremmin todellista käyttötarkoitusta, mutta standardin mukaisia öljyjä suositellaan käytettäväksi eri laboratorioiden tuloksien keskinäisen vertailun helpottamiseksi. [23, s. 2]

3.2.1 ASTM-näytteen valmistus

Näytteen otantaan standardi suosittelee standardoitua ohjeistusta. Tasaisen näytteen mitoiksi määritellään 60 × 60 mm ja niitä tulisi olla vähintään kolme kappaletta. Näytteitä tulisi esikäsitellä 40 tuntia 23 ± 1 °C:sta ja 50 ± 5 % suhteellisessa kosteudessa. Näytteiden paksuus mitataan viidestä kohtaan määritysten mukaisesti ja merkitään kolmen merkitsevän numeron tarkkuudella.

Jos kolmea merkitsevää numeroa ei voida määrittää, merkitään paksuus 0,00025 mm tarkkuudella. Nuutattuja näytteitä koskevat samat mitat ja esikäsitelyvaatimukset. Näytteitä tarvitaan kuitenkin kuusi, koska nuutaukset testataan molemmilta puolilta. Standardissa on määritelty nuuttaustekniikka, välineistö ja suoristaminen valmiiksi näytteeksi. [23, s. 2]

3.2.2 Testin suorittaminen

Näytteet asetetaan hiotun lasisen taustalevyn päälle. Näytteen tulisi yltää lasilevyn reunan yli, jotta rasva ei valu näytteen päältä lasilevylle. Lasilevyjen tulee olla puhtaat ja niiden suositellaan olevan kromihappoliuoksessa yön yli. Puuvillakankaasta leikataan kaksi pyöreää palasta painojen alle, halkaisijaltaan 20 mm. Puuvillakankaan palaset asetetaan näytteen päälle, joiden päälle asetetaan 50 g punnus. Valmista asetelmaa esilämmitetään kiertoilmauunissa testilämpötilassa puoli tuntia. Esilämmityksen jälkeen, näytteiden edelleen ollessa uunissa, painot siirretään pois paikoiltaan ja lisätään kuusi tippaa testissä käytettävää rasvaa puuvillapalasten päälle. Rasvan lisäyksen jälkeen painot siirretään takaisin paikoilleen, suljetaan uuni ja käynnistetään ajanotto. [23, s. 2]

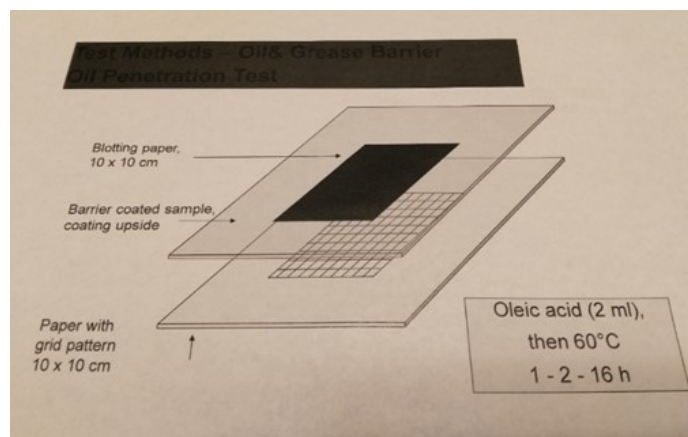
Rasvan läpimenoa tarkastellaan ensimmäisen tunnin aikana 15 minuutin välein, seuraavien neljän tunnin aikana 30 minuutin välein, jonka jälkeen tarkasteluväli voidaan määrittää käytännön kannalta sopivaksi. Näyte puuvillapaloineen ja painoineen nostetaan yhtenäisenä hiotun lasin päältä ja tarkastellaan tahriintumista tummaa taustaa vasten. Jos rasva ei ole tahrannut lasipintaa, asetelma siirretään takaisin uuniin. Testin alkuvaiheen tiheä tarkasteluväli voi vaikuttaa rasvan läpimenon loppuaikaan, joten alle tunnissa

rasvan läpäisille näytteille suoritetaan testi uudestaan todellisen läpimenoajan varmistamiseksi. [23, s. 2]

Standardi määrittelee kokeen laskelmat ja raportin sisällön. Testin näytteiden paksuusmittauksista ilmoitetaan näytteiden paksuudet keskiarvoina ja paksuuksien keskihajonta. Raportoinnin tulisi sisältää täydellinen näytteen tunnistus, koko ja onko näyte ollut tasainen tai nuutattu. Tämän lisäksi testilämpötilan ja reagenssina käytetyn rasvan laatu tulisi sisältyä raporttiin. Tuloksista ilmoitetaan jokaisen näytteen läpimenoajan keskiarvo, alaja yläraja. [23, s. 2-3]

3.3 Yritysmenetelmä 1: rasvankestonmittausmenetelmä

Tämä menetelmä ei ole standardoitu ja ohjeistus testin suorittamiseen on esitetty kuvien ja selittävin tekstien avulla. Testillä on tarkoitus testata öljyn läpäisevyyttä näyttemateriaalin läpi. Menetelmässä kaadetaan kaksi millilitraa oleiinihappoa plottauspaperille (10x10 cm), joka on näyttemateriaalin päällä. Oleiinihappo on väritön ja kertatyydyttämätön rasvahappo huoneenlämmössä. Näyttemateriaali on pinnoitepuoli ylöspäin plottauspaperin alla. Oleiinihapon läpäisevyyttä näytteen läpi tarkastellaan ruudukollisesta paperista yhden, kahden ja 16 tunnin kohdalla. Testi suoritetaan korotetussa lämpötilassa (60 °C), joka vaatii myös asetelman esilämmittämistä. Kuvassa 5 on havainnollistettu testauksen alkuasetelmaa ja työohjetta.



Kuva 5. Yritysmenetelmä-1 rasvankestontestausmenetelmän alkuasetelma ja työohje. [28]

Oleiinihappo tahraa ruudukollista indikaatiopaperia, joka on pinta-alaltaan 100cm². Yhden neliösenttimetrin kokoisten ruutujen avulla arvioidaan pinta-alaa, jonka oleiinihappo on tahrannut. Testissä myös lasketaan tahrantuneiden ruutujen lukumäärä.

3.4 Yritysmenetelmä 2: Rasvankestonmittausmenetelmä

Standardoimattomassa yritysmenetelmässä näyttemateriaaleista taitellaan kuvan 6 mukaisia kuppeja siten, että pinnoite jää kupin sisäpuolelle. Kuppien sisälle kaadetaan haluttua öljyä ja tarkastellaan öljyn imeytymistä. Testin kokonaiskesto on yksi tunti. Imeytymisen tarkastellaan ensimmäisten viiden minuutin aikana minuutin välein, jonka jälkeen tarkasteluväli pitenee 5 minuuttiin, 15 minuutin jälkeen tarkasteluvälit ovat 15 minuuttia ja 30 minuuttia. Testin kokonaispituudeksi tulee 1 tunti, joka koostuu 9 tarkasteluvälistä.



Kuva 6. Näyttemateriaaliarkista taiteltu kuppi valmiina testattavaksi.

Jokaisen tarkasteluvälin jälkeen otetaan valokuva näytteistä. Rasvankesto arvioidaan visuaalisesti kuvien perusteella. Kuppien kokoa, laitojen korkeutta tai öljyn määrää kuppeissa ei ole määritetty. Öljyn kuitenkin tulee peittää kupin pohja kokonaan. Kupit tulee asettaa tummalle pinnalle kontrastin parantamiseksi.

3.5 Näyttemateriaalit ja niiden pinnoitteet

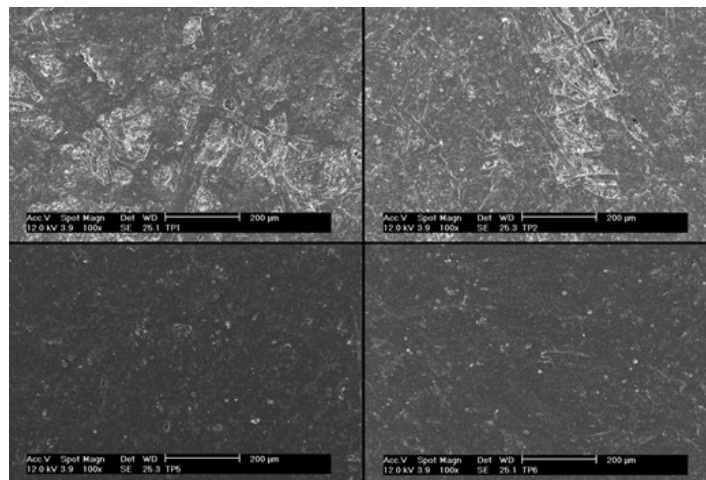
Näyttemateriaaleina käytettiin sellupohjaista käärepaperia. Jokainen näyte oli esipäällystetty ja osalla oli vielä toinen päällyste. Näytteet S1 ja S2 ovat esipäällystetty samalla dispersiopäällysteellä, mutta näyte S2 on saanut lisädispersiopäällysteen. Näytteet S3-S5 ovat esipäällystetty samalla dispersioesipäällysteellä, mutta näytteet S 5 ovat saaneet lisädispersiopäällysteet, jotka kuitenkin ovat erilaisia toistensa suhteen. Näytteillä S2 ja S5 on sama lisädispersiopäällyste. Taulukossa 2 on havainnollistettu näytteiden dispersiopäällysteyhdistelmiä.

Taulukko 2. *Näyttemateriaalien esipäällystykset ja pinnoitteet.*

Näyte	Esipäällyste	Lisäpäällyste
S1	Dispersiopäällyste 2	-

S2	Dispersiopäällyste 2	Dispersiopäällyste 6
S3	Dispersiopäällyste 1	-
S4	Dispersiopäällyste 1	Dispersiopäällyste 5
S5	Dispersiopäällyste 1	Dispersiopäällyste 6

Dispersiopäällysteet ovat tehty sauvapäällystystekniikalla, mutta käytetystä dispersiopäällysteen koostumuksesta ei ole tietoa. Kuvassa 7 on nähtävissä SEM-kuvat jokaisesta esipäällysteisestä ja lisäpäällysteisestä näytteestä 100-kertaisella suurennoksella. Kuvista voidaan arvioida eri pinnoitustekniikoiden onnistumista ja riittävyttä.



Kuva 7. SEM-kuvat näytteiden eri pinnoitteista.

Kuvassa 7 on esitetty näytteiden neljä eri pinnoitevaihtoehtoa, joita näytteillä oli. Dispersiopäällyste 1 on kuvassa vasemmalla ylhäällä ja dispersiopäällyste 2 on kuvassa oikealla ylhäällä. Kuvista nähdään, että ne eivät yksinään peitä kokonaan alla olevaa paperia tai päällyste on ohut. Tästä johtuen näytteiden kuidut tai niiden muodot ovat nähtävissä. Samalla esipäällysteet antavat pinnasta huokoisen vaikutelman. Tämän lisäksi esipäällysteiden tasaiselta vaikuttavan päällysteen kohdalla on nähtävissä mikromeikiä. Dispersiopäällyste 5 on alhaalla vasemmalla ja dispersiopäällyste 6 on alhaalla oikealla. Lisäpäällystetyt näytteet näyttävät tasaisilta ja kuitujen orientoitumista ei voi enää havaita selkeästi. Vaikka pinnoitteet näyttävät huomattavasti tasaisemmilta, on niissä havaittavissa pienellä alalla useita halkaisijaltaan kymmenien mikrometrien kokoisia reikiä.

4. MITTAUSJÄRJESTELYT JA – TULOKSET

Kaikki työssä tehdyt mittaukset suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston pakkaus- ja paperinjalostuksen laitoksen laboratoriossa valvotuissa olosuhteissa. KIT-testi suoritettiin standardin mukaan. Standardoimattomat menetelmät suoritettiin olemassa olevan ohjeistuksen mukaan ja laboratorion henkilöstön ohjeistuksen mukaisesti. ASTM F119-82-testi suoritettiin standardista muokatun laboratorion oman ohjeistuksen mukaisesti.

4.1 Kit-testin mittausjärjestelyt ja mittaus

Testauspaikaksi valittiin laboratorion vetokaappi, koska testissä käytettävät liuokset ovat haihtuvia, voimakkaan tuoksuisia, jotka voivat aiheuttaa ärsytystä limakalvoilla ja hui- mausta. Kit-liuosten lisäksi tarvittiin jokaiselle 12 eri liuokselle oma kertakäyttöinen pipetti ja lasi pipetille, jotta liuosten seossuhteet eivät muuttuisi. Tippojen pyyhintää varten leikattiin käsipyyhkeistä sopivia palasia. Aikaa mitattiin hälytyksellä varustetulla digitaali- sella sekuntikellolla. Kuvassa 8 on nähtävissä mittauksessa tarvittava välineistö.



Kuva 8. *Ki-testin mittausvälineistö vetokaapin pöydällä.*

Näytearkeista leikattiin viisi 6 cm × 16 cm liuskaa. Kit-liuoksia kaadettiin varastosäiliöstä pienempiin lasipulloihin, koska testissä tarvitaan liuosta hyvin vähän ja pullon aukaisun yhteydessä tapahtuu komponenttien haihtumista. Testin suorittaminen tehtiin tiputtamalla näyteliuskan pinnalle 1 tippa Kit-liuosta aloittaen liuoksesta numero 7, samalla aloittaen ajanotto. Tippa pyyhittiin näytteeltä 15 sekunnin jälkeen ja tarkasteltiin pinnan mahdollista vettymistä. Jos näyte ei ollut imenyt itseensä liuosta, siirryttiin suorittamaan testiä liuosten yläpäästä. Jos näyte vettyi, testiä jatkettiin seuraavalla alemmalla liuok- sellä. Kit-arvoksi saatiin korkein liuoksen numero, jota näyte ei imenyt itseensä.

4.2 Kit-testin tulokset

Taulukossa 3 on esitelty mittauksen tulokset, joista huomataan näytteiden S1 ja S3 saaneen Kit-arvoksi nolla. Näytteet vettyivät Kit-liuoksesta numero 1, joka on puhdasta risiiniöljyä. Näyte S2 ei vettenyt millään testin liuoksella, joten Kit-arvoksi määräytyi korkein mahdollinen. Näyte S4 oli ainut näyte, jonka tuloksissa oli hajontaa. S4 sai mittauksessa keskiarvokseen 4,4, joka tulkitaan Kit-arvona 4,5. Näyte S5 suoriutui testissä tasaisesti saamalla Kit-arvokseen 3.

Taulukko 3. *Kit-testin mittaustulokset, keskihajonta ja testituloksen keskihajonta.*

Mittausnumero	S1	S2	S3	S4	S5
1	0	12	0	5	3
2	0	12	0	4	3
3	0	12	0	4	3
4	0	12	0	4	3
5	0	12	0	5	3
Keskiarvo	0	12	0	4,4	3
Keskihajonta	0	0	0	0,5477	0
Testituloksen keskihajonta	0	0	0	0,2449	0

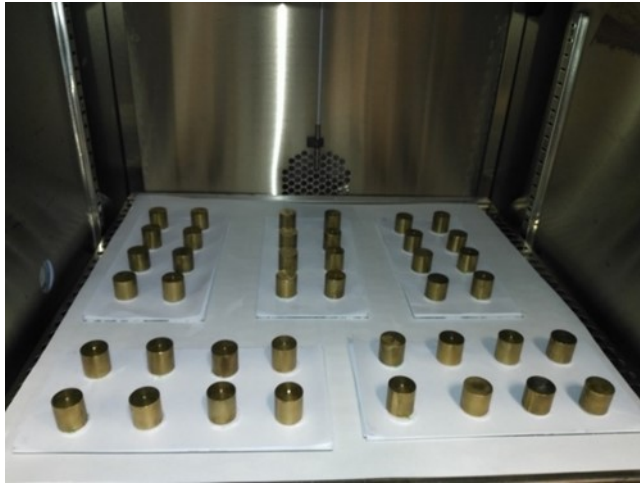
Testituloksen keskihajonta on saatu jakamalla keskihajonta viiden neliöjuurella.

4.3 ASTM F199-82 -mittausjärjestelyt ja mittaus

Mittauksessa käytettiin TTY:n pakkaus- ja paperinjalostuslaitoksen laboratorion omaa standardin mukaista osittain modifioitua työohjetta. Standardista poiketen, työssä käytettiin TLC-kromatografialevyjä osoittamaan rasvan läpimeno. TLC-kromatografialevyt ovat silikageelillä pinnoitettuja alumiinilevyjä, joissa tahra näkyy punertavana jälkenä UV-valoa vasten. Levyt olivat kooltaan 10 cm × 20 cm, joten näytearkeista leikattiin samankokoisia kappaleita. Levyjen päälle oli mahdollista asettaa kahdeksan mittauspistettä, joten yhdellä levyllä pystyttiin suorittamaan yhden näytteen mittaussarja. Mittauksissa ei myöskään määritetty näytteiden paksuutta, kuten standardissa vaadittiin. Mittauksissa käytettiin tasaisia näytteitä, joten nuuttaukseen tarvittavaa välineistöä ei tarvittu.

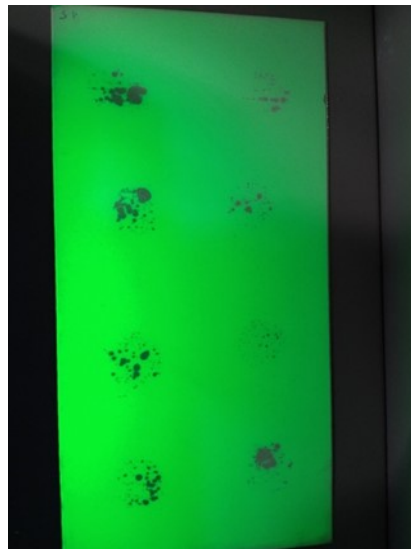
Alumiinistaustaisia TLC-kromatografialevyjä tuettiin samankokoisilla käytetyillä lasisilla TLC-kromatografialevyillä käsittelyn helpottamiseksi. TLC-kromatografialevyn päälle asetettiin näyteliуска pinnoitepuoli ylöspäin, jonka päälle laitettiin kaksi puuvillakanakaasta leikattua palasta kahdeksaan eri kohtaan. Puuvillapalojen päälle asetettiin messinkiset 50 gramman punnukset, jotka olivat halkaisijoiltaan 20 mm. Asetelma laitettiin

kiertoilmauuniin testilämpötilaan 40 °C:sta 30 minuutiksi. Kuvasta 9 nähdään täydellinen mittauksen alkuasetelma.



Kuva 9. ASTM F119-82 mittauksen esilämmitysvaiheen aloitus.

Esilämmityksen jälkeen painot siirrettiin uunissa pois puuvillatilkkujen päältä ja lisättiin kertakäyttöpipetillä 6 tippaa oliiviöljyä tilkkujen päälle. Öljyn lisääminen vaatii tarkkuutta, jotta öljyä ei tippuisi suoraan näytteen päälle. Öljyn lisäämisen jälkeen painot lisättiin mahdollisimman tarkasti puuvillatilkkujen päälle, suljettiin uuni ja aloitettiin ajanotto. Kuvassa 10 on nähtävissä yhden näytteen TLC-kromatografialevy tarkasteltuna UV-valolla testin loputtua.



Kuva 10. Öljyn tahrima TLC-kromatografialevy valaistuna UV-valolla.

Näytteitä tarkasteltiin standardin mukaisen jaksotuksen mukaan ottamalla näytteet ulos uunista. Koska mittauspisteitä oli kahdeksan yhden näytteen päällä, ei kokonaisuutta voinut nostaa TLC-kromatografialevyn päältä yhtenäisenä. Näyte asetelma laskettiin pöydälle, käännettiin painot pois näytteen päältä ja varovasti nostettiin näyteliuskaa. Jos

pienikin tahriintumisen jälki näkyi, kirjattiin aika mittauspöytäkirjaan mittauspisteen kohdalle. Testiä jatkettiin, kunnes kaikkien näytteiden mittauspisteet olivat päästäneet öljyä läpi.

4.4 ASTM F119-82 -testin tulokset

Tulokset kirjattiin ylös ensimmäisen tunnin aikana 15 minuutin välein, seuraavan neljän tunnin 30 minuutin välein ja lopuksi hyväksi katsotulla tavalla. Taulukosta 4 on nähtävissä jokaisen näytteen mittauspisteen öljyn läpimenoaika, laskettu keskiarvo, matalin ja korkein läpimenoaika.

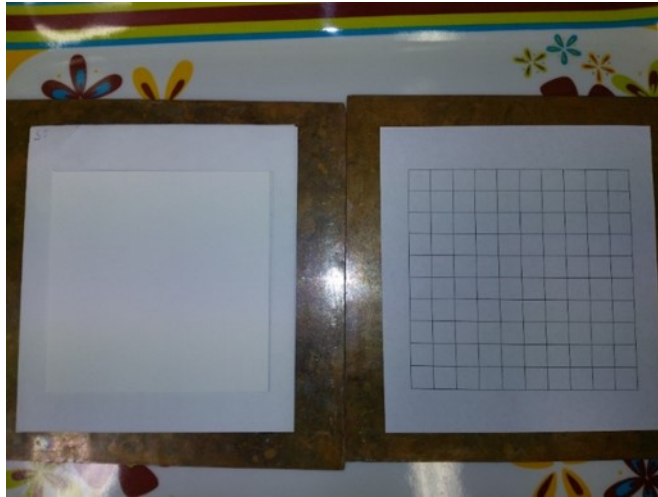
Taulukko 4. *ASTM F119-82 mittauksen tulokset taulukoituna.*

Mittaus-	S1	S2	S3	S4	S5
1	15 min	144 h	15 min	3 h	45 min
2	30 min	48 h	15 min	5 h	45 min
3	15 min	48 h	15 min	5 h	90 min
4	15 min	48 h	15 min	5 h	45 min
5	15 min	144 h	30 min	5 h	30 min
6	15 min	71 h	15 min	4 h	60 min
7	15 min	71 h	15 min	7 h	60 min
8	15 min	5 h	15 min	3 h	60 min
Keskiarvo	17 min	72,4 h	17 min	4,6 h	54 min
Matalin (h)	15 min	5 h	15 min	3 h	30 min
Korkein (h)	30 min	144 h	30 min	7 h	90 min

Taulukosta 4 nähdään, että oliiviöljy on läpäissyt heikoimmin suoriutuneet näytteet S1:n ja S3:n pääsääntöisesti 15 minuutin altistuksen jälkeen. Keskiarvoa hieman nostaa yhden mittapisteen kestäminen 30 minuutin kohdalle. Seuraavaksi heikoiten testissä pärjäsi näyte S5. Oliiviöljy läpäisi näytteen keskimäärin 54 minuutin kohdalla, mutta ensimmäinen oliiviöljyn läpimenon merkki saatiin 30 minuutin kohdalla. Yksi mittauspiste kesti 1,5 tunnin kohdalle. Toiseksi kestävin näyte oli S4, joka kesti oliiviöljyä keskimäärin 4,63 tuntia. Näytteen S4 kohdalla matalin ja korkein arvo poikkeaa keskiarvosta noin 2 tuntia. Parhaiten testissä menestyi näyte S2, joka sai keskiarvokseen 72,38 tuntia. Matalin läpäisy aika oli tunnin kohdalla, joka selittyy epätäydellisen dispersiopinnoitteen mahdollisilla mikrorei'illä. Korkeimmat arvot näytteen S2 kohdalla voivat olla virheellisiä, koska mittauksia ei voitu suorittaa viikonlopun aikana. Mittauspisteet 1 ja 5 vaikuttavat siten S2:n rasvan läpimenoajan keskiarvoon huomattavasti. Näytteiden testaamisen ollessa keskiössä, näyte S1 ja S2 mitattaisiin standardin mukaan uudestaan.

4.5 Yritysmenetelmä 1: mittausjärjestelyt ja mittaus

Testi aloitettiin valmistamalla ruudukollisia indikaatiopapereita, samankokoisia näytearkkeja ja 10 × 10 cm kokoisia plottauspapereita. Indikaatiopaperien ruudukot olivat 1 cm² kokoisia ja ruudukon pinta-ala oli 10 × 10 cm. Kuvassa 11 on havainnollistettu testauksen alkuasetelmaa.



Kuva 11. Yritysmenetelmä-1 rasvankestonmittausmenetelmän täydellinen alkuasetelma vasemmalla ja oikealla ruudukollinen indikaatiopaperi.

Kuvassa 8 näkyy kuparilevy, jonka päälle on ladottu ruudullinen indikaatiopaperi, samankokoinen näytearkki pinnoitepuoli ylöspäin ja plottauspaperi. Kuparilevy tuo käsittelyyn vakautta ja tarjottimella asetelma on helppo siirtää kokonaisuutena uuniin. Valmis testausasetelma siirrettiin testauslämpötilassa (60 °C) olevaan uuniin 30 minuutiksi esilämmitykseen. Esilämmityksen jälkeen plottauspaperin päälle tiputettiin 2 ml: aa oleiinihappoa ja aloitettiin ajanotto. Näytteiden indikaatiopaperit tarkistettiin 1, 2 ja 16 tunnin kohdalla, kirjattiin ylös tahrojen lukumäärät ja arvioitiin tahrojen pinta-ala.

4.6 Yritysmenetelmä 1: tulokset

Yritysmenetelmä-1 mittaustulokset ovat nähtävissä taulukossa 5. Näytteiden S2 ja S4 kohdalla oleiinihappo ei läpäissyt näytteitä. Muiden näytteiden kohdalla tahriintumista tapahtui, mutta tahriintuminen oli hyvin vähäistä, kuten pinta-alat osoittavat. Testin edetessä myös tahrojen lukumäärä väheni, johtuen osin tahrojen yhtymisestä, mutta myös oleiinihapon haihtumisesta. Haihtumisen osoittaa näytteen S5 tulokset. Haihtumista on tapahtunut 2 tunnin kohdalla ja testin lopussa tahroja ei ollut enää nähtävissä.

Taulukko 5. Yritysmenetelmä-1 -mittauksen mittaustulokset taulukoituna.

	1h		2h			16h		
	Tahrojen lukumäärä (kpl)	Pinta-ala (cm ²)	Tahrojen lukumäärä (kpl)	Pinta-ala (cm ²)	Tahrojen lukumäärä (kpl)	Pinta-ala (cm ²)	Tahrojen lukumäärä (kpl)	Pinta-ala (cm ²)
S1	9	0,25	8	1	3	0,25		
S2	0	0	0	0	0	0		
S3	3	<0,25	4	<0,25	1	<0,25		
S4	0	0	0	0	0	0		
S5	1	<0,25	1	<0,25	0	0		

Tulosten mukaan testissä heikoiten pärjäksi näyte S1, mutta muita näytteitä ei voi luotettavasti laittaa paremmuusjärjestykseen. Oleiinihapon haihtumista olisi tapahtunut vähemmän, jos paperit olisivat olleet paremmin kontaktissa toistensa kesken. Oleiinihappo levisi juoksevana plottauspaperille tasaisesti. Plottauspaperi ei kuitenkaan kiinnittynyt näytearkkiin tasaisesti, jättäen ilmarakoja paperien väliin. Oleiinihapon haihtumista tapahtui todennäköisesti jokaisen paperin pinnalla heikentäen kontaktia.

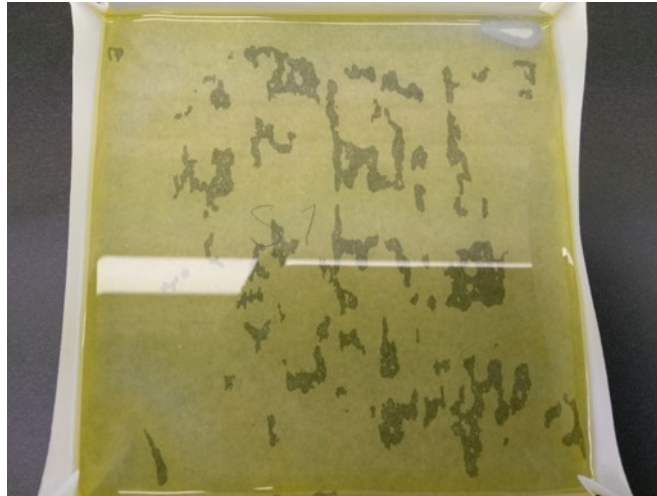
4.7 Yritysmenetelmä 2: mittausjärjestelyt ja mittaus

Yritysmenetelmä-2 mittausjärjestelyt alkoivat leikkaamalla näytteistä 15 × 15 cm kokoisia arkkeja. Arkkien reunat taiteltiin kuvan 6 soittamalla tavalla 1,5 cm:n kohdalta reunasta. Näytteet asetettiin tumma taustaa vasten ja niiden päälle kaadettiin oliiviöljyä siten, että näytteiden pinta oli kokonaan öljyn peitossa ja käynnistettiin ajanotto. Näytteitä kuvattiin tietyin väliajoin kappaleen 3.4 kuvailun mukaisesti. Yhteensä kuvia jokaisesta näytteestä tuli yhdeksän. Näytteiden taittelussa ja asettelussa otettiin huomioon myös arkkien konesuunta. Konesuunta on mittauksissa vertikaalinen. Mittauksen tulokset esitellään kunkin näytteen mukaan sanallisesti.

4.8 Yritysmenetelmä 2: tulokset

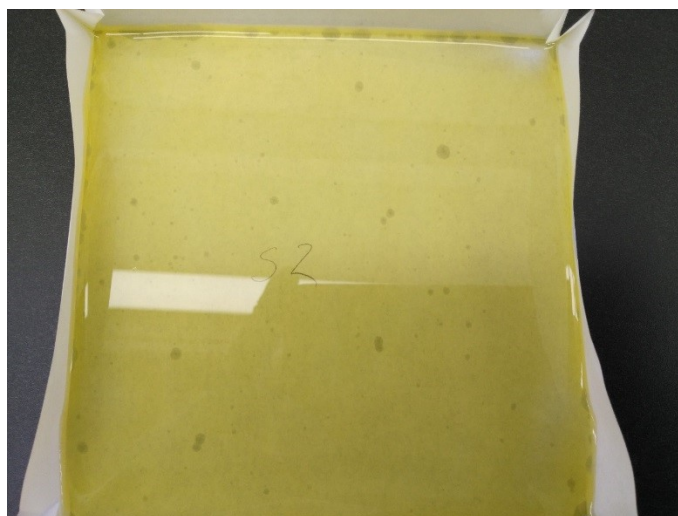
Ensimmäisen minuutin aikana S1 oli vettynyt jo lähes kokonaan. Muutamia kuivia kohtia on nähtävissä reunoilla, jossa öljyn määrä on vähäisempää. Toisen minuutin aikana näyte on lähes kokonaan vettynyt ja ensimmäiset havainnot öljyn läpimenosta on havaittavissa. Kolmannen minuutin kohdalla näyte on kokonaan vettynyt, uusia öljyn läpimenokohtia nähtävissä ja aikaisemmat läpimenokohdat kasvaneet. Neljännen ja viidennen minuutin kohdalla testi on edennyt kuten kolmannen minuutin kohdalla. Testin loppua kohden 10, 15, 30 minuutin ja tunnin kohdalla öljyn läpäisemät kohdat alkavat yhdistyä isoimmiksi, lopulta peittäen lähes koko näytteen. Näytteen voidaan katsoa päästäneet

öljyn kokonaan läpi. Näytteen pinnoite kesti altistusta alle minuutin. Kuvassa 12 on nähtävissä näyte S1 30 minuutin kohdalla kuvattuna.



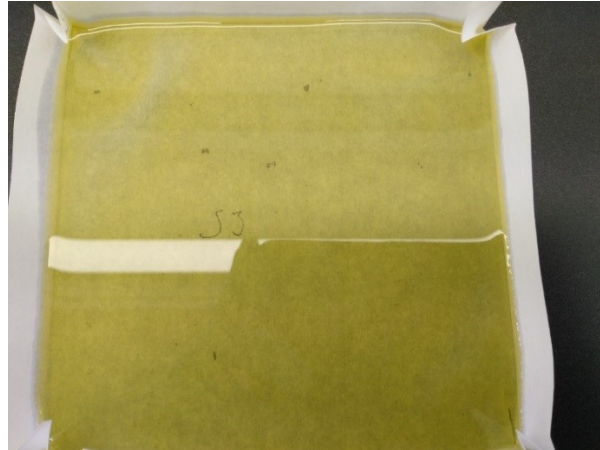
Kuva 12. Näyte S1 altistettuna oliiviöljylle 30 minuuttia.

Ensimmäisen minuutin kohdalla S2 taitoksissa on nähtävissä vähäistä vettymistä. Taitokset ovat vettyneet pääsääntöisesti nurkissa ja poikkikonesuunnassa. Tämän lisäksi muutamissa kohdissa keskellä näytettä nähtävissä pieniä reikiä näytteen pinnoitteesta, joista öljy on imeytynyt paperiin. Testin edetessä näytteen pinnoitteesta paljastuu lisää reikiä ja edelliset vettyneet kohdat kasvavat. Testin lopussa näyte ei ole päästänyt öljyä läpi ja arviolta 5 % näytteestä on vettynyt. Pinnoite kesti altistusta alle minuutin. Eniten vettymistä on tapahtunut nurkkataitoksien yhteydessä. Kuvassa 13 on nähtävissä näyte S2 30 minuutin kohdalla kuvattuna.



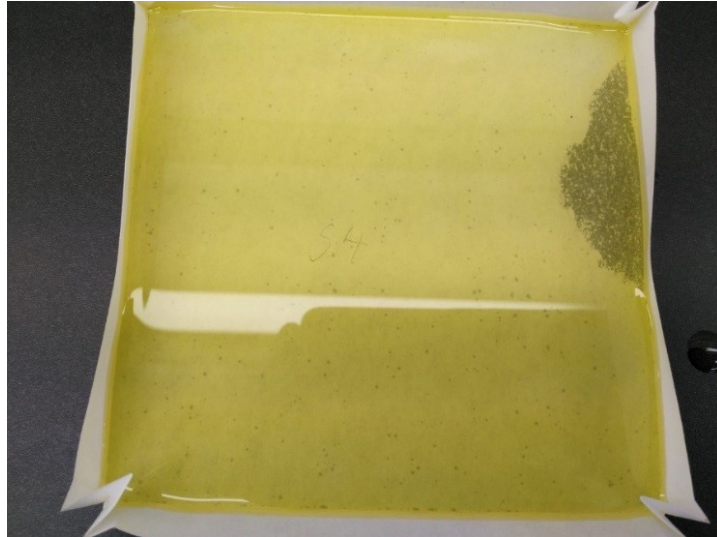
Kuva 13. Näyte S2 altistettuna oliiviöljylle 30 minuuttia.

Näyte S3 oli vettynyt lähes kokonaan jo ensimmäisen minuutin kohdalla ja ensimmäiset merkit öljyn läpimenosta havaittiin viidennellä minuutilla. Kuvassa 14 on havainnollistettu näytettä 10 minuutin kohdalla. Kuvassa on nähtävissä useampia kohtia, joista öljy on mennyt läpi. Tämän jälkeen öljyn läpimeno alkoi kiihtyä loppua kohden. Lopussa näyte oli päästänyt öljyn läpi kaikkialta paitsi kohdista, joihin ilma oli jäänyt loukkuun näytteen alle. Pinnoite kesti altistusta alle minuutin.



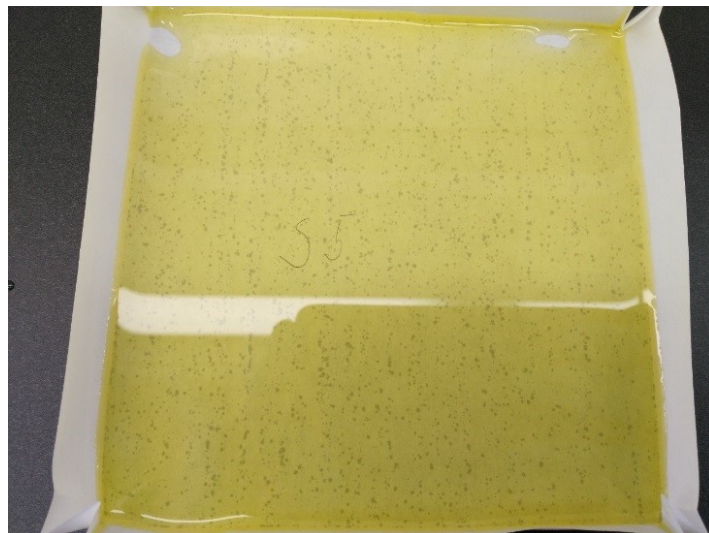
Kuva 14. Näyte S3 altistettuna oliiviöljylle 10 minuuttia.

Näyte S4:n pinnoite kesti oliiviöljyaltistusta alle minuutin. Kuvassa 15 nähdään kymmeniä pieniä reikiä näytteen S4 pinnoitteessa, joista öljy on alkanut imeytyä näytteeseen. Isompi tumma tahra kuvassa johtuu käsittelyvirheestä. Kaadettaessa öljyä kuppiin, tippa öljyä osui näytteen ulkoreunaan. Testin kannalta virheellä ei ollut merkitystä, koska läpikäytämätöntä pinta-alaa jäi vielä paljon jäljelle. Seuraavien minuuttien aikana öljy tunkeutuu paperiin pääsääntöisesti ensiksi havaittujen isompien reikien kautta. Uusia pienempiä reikiä esiintyy testin edetessä, mutta niitä syntyi vähän suhteessa alkutilanteeseen. Taitoskohdissa reikien esiintyminen on voimakkaampaa kuin muualla. Ensimmäiset merkit öljyn läpäisystä paperin läpi saatiin 10 minuutin kohdalla. Lopussa noin 30 % näytteen tarkasteltavasta pinta-alasta oli imenyt öljyä itseensä ja taitoskohdat olivat öljyn kyllästämiä 30 minuutin kohdalla.



Kuva 15. Näyte S4 altistettuna oliiviöljylle 1 minuuttia.

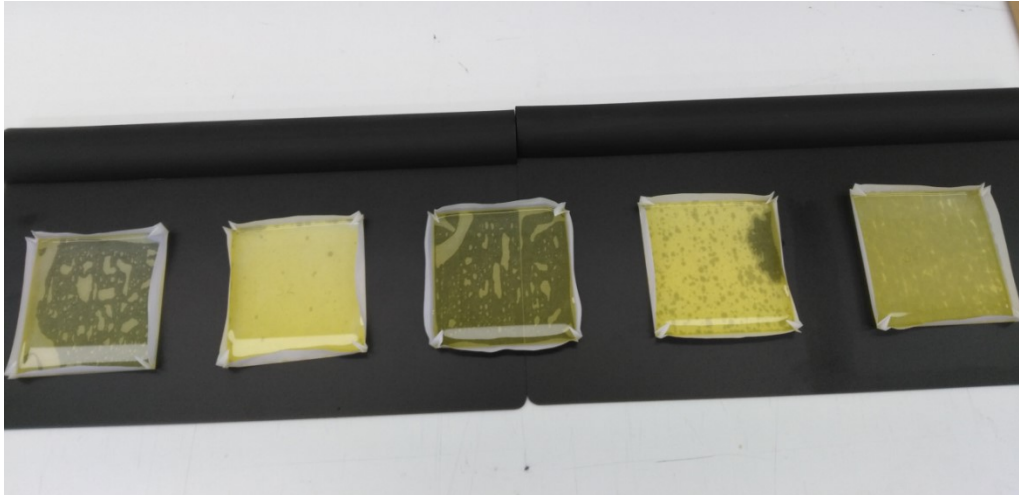
Näytteen S5 kohdalla suurin osa dispersiopäällysteen mikroreii'istä oli nähtävissä jo ensimmäisen minuutin kohdalla. Kuvassa 16 havainnollistuu konesuunta, jonka voi päätellä reikien nauhamaisesta esiintymisestä. Näyte S5:n pinta-alasta 90 % vettyi öljystä ja taitoskohdat olivat vettyneet kokonaan testin lopussa.



Kuva 16. Näyte S5 altistettuna oliiviöljylle 1 minuuttia.

Kuvassa 17 on nähtävissä näytteet yhdessä heti testin päätyttyä. Kuvasta nähdään, että näytteet S1 ja S3 ovat vettyneet kokonaan oliiviöljystä ja päästäneet öljyn läpi tahraten aluslevyn. Näyte S2 on vettynyt nurkkataitoksien ja pinnoitteen pienten reikien kautta, mutta merkittävää vettymistä ei ole tapahtunut. Näyte S4 on vettynyt, kuten S2, mutta hieman voimakkaammin. Näytteen S4 kohdalla öljytippa tahrasi näytteen ulkopintaa testin alussa. Ylimääräinen öljytippa on kulkeutunut myös näytteen alle antaen vaikutelman,

että öljy olisi mennyt näytteestä läpi. Näyte S5 on vettynyt samoilla mekanismeilla kuten kaksi edellistä, mutta näyte on vettynyt lähes kokonaan päästämättä öljyä läpi asti. Yhdessä kuvauksessa ensimmäisen ja viimeisen näytteen välillä kului aikaa noin puoli minuuttia. Edellä mainittu seikka saattaa aiheuttaa hieman virhettä ensimmäisten kuvausten yhteydessä. Näytteiden S1 ja S3 välillä vettymisen oli voimakkainta ja näyte S3 vettymisasteessa on voinut olla pientä virhettä ensimmäisten minuuttien aikana.



Kuva 17. Kuppimenetelmän näytteet testin loputtua.

Taulukossa 6 on nähtävissä näytteiden vettymisaste pinta-alan suhteen. Vettyneen pinta-alan suhdetta kuivaan pinta-alaan on arvioitu silmämääräisesti kuvien perusteella.

Taulukko 6. *Näytteiden pinta-alan prosentuaalinen vettymisen mittauksen aikana.*

Näyte	1 min.	2 min	3 min.	4 min.	5 min.	10	15	30	60
S1	95 %	99 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
S2	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1,0 %	1,5 %	2,0 %	2,5 %	5 %
S3	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
S4	<1,0	<1,0	1,0 %	1,5 %	2,5 %	5,0 %	10 %	15 %	30 %
S5	2,5 %	5,0 %	7,5 %	10,0 %	15 %	30 %	50 %	70 %	90 %

Tuloksista voidaan päätellä, että kyseinen testi ei sovellu ainakaan rasvankestoltaan heikolle näytteille.

4.9 Näyttemateriaalien vertailu tulosten perusteella

Mittaustulosten perusteella näytteet voidaan laittaa järjestykseen rasvankeston suhteen ja sijoituksia on havainnollistettu taulukossa 7. Parhaiten pärjäivät näytteet, jotka olivat saaneet kaksi päällystettä. Näistä kolmesta parhaiten pärjäsi näyte S2, joka oli esipäällystetty dispersiopäällysteellä 2 ja lisäpäällystetty dispersiopäällysteellä 6. Toiseksi tes-

teissä suoriutui näyte S4, joka oli esipäällystetty dispersiopäällysteellä 1 ja lisäpäällystetty dispersiopäällysteellä 5. Kolmanneksi parhaiten rasvaa kesti näyte S5, joka poikkesi näytteestä S2 esipäällistykseen suhteen. Näytteillä S1 ja S3, jotka olivat ainoastaan esipäällystetty, oli huonot rasvankeston ominaisuudet ja ne suoriutuivat testeistä samanarvoisesti. Niiden välille saatiin hajontaa yritysmenetelmien perusteella, mutta paremmuutta ei näiden testien perusteella voi varmuudella todeta.

Taulukko 7. *Näytteiden sijoittuminen rasvankeston mittauksissa.*

Testimenetelmä	S1	S2	S3	S4	S5
Kit-testi	4.	1.	4.	2.	3.
ASTM F199-82	4.	1.	4.	2.	3.
Yritysmenetelmä- 1	5.	1.	4.	1.	3.
Yritysmenetelmä- 2	4.	1.	5.	2.	3.
Sijoitus	4.	1.	4.	2.	3.

Esipäällysteen toimivuutta suhteessa lisäpäällysteeseen voidaan arvioida näytteiden S2, S4 ja S5 testitulosten perusteella. Dispersiopäällyste 5 näyttäisi olevan tehokkaampi kuin dispersiopäällyste 6 samalla esipäällysteellä, mutta vaihdettaessa esipäällyste toiseen suhde muuttuu merkittävästi. Tämä viittaisi siihen, että dispersiopäällyste 2 on ratkaisevasti parempi vaihtoehto esipäällysteeksi huolimatta lisäpäällysteestä.

5. MENETELMIEN ARVIOINTI JA SOVELTUVUUS

Työn tavoitteena oli selvittää työhön valittujen rasvankestoja mittaavien menetelmien soveltuvuutta kuitupohjaisille dispersiopäällystetyille materiaaleille. Tässä osiossa menetelmiä vertaillaan mittaustulosten, havaintojen ja kirjallisuudesta löytyvän tiedon perusteella.

5.1 ASTM F119-82 -menetelmän soveltuvuus dispersiopäällystetyille kuitumateriaaleille

ASTM F119-82 rasvankestoja testaava menetelmä on suunniteltu joustaville suojausmateriaaleille, joihin myös dispersiopäällysteet luokitellaan. Mittaustulokset osoittavat, että erilaiset dispersiopäällysteet voidaan laittaa järjestykseen rasvakeston suhteen. Standardin mukaan testi luokitellaan nopeaksi, koska hyvin pieni määrä öljyä riittää indikoimaan öljyn läpimenoa. Näytteen sisältämät mikroreiät tehostavat öljyn läpimenoa, jos testattava alue niitä sisältää. Dispersiopäällysteet usein sisältävät mikroreikiä, kuten tässäkin työssä käytetyt näytteet sisälsivät. Mittaustulokset myös antavat viitteitä mikroreikien olemassa olosta vertailtaessa minimiläpimenoaika keskimääräiseen läpimenoaikaan.

Standardissa huomautetaan todellisista läpimenoajoista, jotka todellisuudessa voivat olla moninkertaisesti pidempiä. Edellä mainittu selittyy tavalla, jolla näytteet altistetaan rasvalle. Ensimmäinen tunti testissä on kriittinen lämpötilan suhteen, koska näytteitä tarkastellaan ensimmäisen tunnin aikana useampaan kertaan. Tämän vuoksi standardissa kehoitetaan uusimaan testi, jos läpimenoajat ovat alle tunnin. Testissä kaksi näytettä kesti kyseisen menetelmän mukaista altistusta alle 15 min, joka on myös ensimmäinen tarkasteluväli. Heikoimman tuloksen perusteella ei voida arvioida näytteen rasvankestoja muutoin kuin siten, että sitä ei ole.

Standardi määrittelee käytettävän öljyn määrän tippoina ja käytettävien puuvillalappujen halkaisijan. Eri öljyalaadut ovat ominaisuuksiltaan erilaisia, joten todellinen tipan tilavuus voi vaihdella. Puuvillalaput voivat olla myös paksuudeltaan ja laadultaan erilaisia, joten lappujen vettyminen öljystä voi vaihdella. Käytännössä on myös vaikea annostella tarkasti ja lukumäärällisesti oikea määrä tippoja kohteeseen. Käytäntö osoitti myös sen, että tarkastuksien yhteydessä puuvillalapat liikahivat herkästi pois paikaltaan, jäivät kiinni painoihin tai näytteeseen. Puuvillalappojen siirtyminen pois paikaltaan levittää öljyä mittauspisteen ulkopuolelle heikentäen näytteen altistumista öljylle mittauspisteessä.

Huolimatta edellä mainituista epäkohdista, menetelmä soveltuu ainakin yhtenäisten dispersiopäälysteiden rasvankeston mittaamiseen. Rasvankeston tulokseen vaikuttaa myös substraattimateriaalin laatu ja paksuus. Työssä käytetyissä materiaaleissa paperi oli hyvin ohut ja tässä menetelmässä sillä ei ollut huomattavaa vaikutusta rasvankeston.

5.2 Kit-testin soveltuvuus dispersiopäälystetyille kuitumateriaaleille

Kit-testi on suunniteltu yrityksien käyttöön, jotka valmistavat fluorokemiallisesti käsiteltyjä papereita. Testin tarkoituksena on ollut määrittää, miten hyvin materiaalin pinta hylkii käytettyjä reagensseja. Hylkivyyden reagensseja kohtaan on kertonut fluorokemiallisen käsittelyn onnistumisesta. Testin soveltaminen muiden kuin fluorokemiallisesti käsiteltyjen materiaalien pinnan hylkivyyssominaisuuksien määrittämisessä, tulisi arvioida erikseen [22]. Yleisen tiedon mukaan Kit-testi on yleistynyt myös rasvankestoja mittaavana menetelmänä ei-fluorokemiallisesti käsitellyille materiaaleille.

Kit-testin suorittaminen oli nopeaa, mutta vaatii käyttäjältä tarkkuutta myös alkuvalmisteluissa. Testissä käytetään 12 eri liuosta tietyillä pitoisuuksilla risiiniöljyä, tolueenia ja n-heptaania. Kaksi jälkimmäisenä mainittua komponenttia ovat haihtuvia. Haihtuminen muuttaa liuosten seossuhteita hiukan aina säiliön avauksen yhteydessä. Liuosten varastointiin suositellaan varastosäiliöitä, joista otetaan kerralla testissä tarvittava määrä liuosta toiseen astiaan. Jokaista liuosta varten tulee käyttää omaa pipettiä, jotta seokset pysyvät standardin mukaisina. Haihtuvien komponenttien vuoksi pinnan vettymisen arviointi tulee suorittaa heti pyyhkäisyn jälkeen. Testiä suorittaessa tulee huomioida liuosten myrkyllisyys ja testi suositellaan suoritettavan vetokaapissa. Testi tuloksen arvioinnin helpottamiseksi tulee huolehtia hyvästä valaistuksesta ja vettymisen arviointi on helpompaa tummaa taustaa vasten. [22]

Kit-testin tulokset työssä käytetyillä dispersiopäälystykseen saaneilla näytteillä oli linjassa muiden testien testituloksien kanssa. Testimenetelmällä voidaan arvioida, tietyn varauksin, näytteiden dispersiopäälysteiden onnistumista. Testitulokset voi vääristyä, jos testimateriaalin substraatti on käsitelty fluorokemiallisesti tai muilla pinnan hylkivyyttä edistävillä lisäaineilla. Dispersiopäälysteen heikkoutena ovat mahdolliset mikoreiät, jotka ovat myös pinnoitteen yksi keskeinen laadullinen mittari. Kyseisen testin liuoksien imeytymisen 15 sekunnin altistusajana mikoreikien läpi ei välttämättä tuota riittävän suurta vettymistä indikoivaa jälkeä ihmissilmän havaittavaksi. Testissä näyte S2 sai korkeimman Kit-arvon, mutta SEM-kuvissa on nähtävissä mikoreikiä tässäkin näytteessä.

5.3 Yritysmenetelmä 1:n soveltuvuus dispersiopäällystetyille kuitumateriaaleille

Yritysmenetelmä-1 oli haastavin käytetyistä menetelmistä. Testimenetelmällä ei saatu luotua uskottavia tuloksia, vaikka pääsääntöisesti ne olivat linjassa muiden testimenetelmien tuloksien kanssa. Työohjeessa ei ollut sanallista ohjeistusta tuloksien tulkinnasta tai muutenkaan sanallista tukea testin suorittamista varten. Indikaatiopaperin tahriintuminen oli hyvin vähäistä kyseisillä näytteillä, jonka johdosta silmämääräinen tahriintuneen alan arviointi oli vaikeaa. Testin edetessä viimeiseen vaiheeseen, huomattiin indikaatiopaperissa tahrojen haihtumista, joka vaikeutti entisestään tulosten tulkintaa.

Oleiinihappo on hyvin juoksevaa ja applikoidessa oleiinihappoa plottauspaperille, se levittyy herkästi kallistuksien mukaan. Kokeessa käytetty tarjotin ja kuparilevy aiheuttivat kallistuksia näytteille ja oleiinihappo ei levittänyt tasaisesti plottauspaperille. Oleiinihappo kuitenkin pysyi näytteiden päällä. Oleiinihapon epätasainen levittyminen voi aiheuttaa näytteen pinnalla eroja altistumisessa. Plottauspaperin laadulla ja paksuudella voi olla myös vaikutusta testitulokseen. Työohje ei määritellyt plottauspaperin laatua, johon oleiinihappo applikoitiin. Plottauspaperin tehtävänä oli altistaa näyte oleiinihapolle tasaisesti ja mahdollisimman nopeasti testin alettua. Vääränlainen plottauspaperi voi vaikeuttaa testin onnistumista, jos oleiinihappo ei pääse helposti plottauspaperista läpi näytteen pinnalle. Plottauspaperi ei myöskään saisi imeä oleiinihappoa itseensä, vaan sen tulisi päästää oleiinihappo suoraan läpi. Kokeen yhteydessä havaittiin, että plottauspaperi ei ollut tasaisesti päästänyt oleiinihappoa läpi. Tämä ilmeni siten, että plottauspaperin ja näytteen välissä oli ilmaa.

5.4 Yritysmenetelmä 2:n soveltuvuus dispersiopäällystetyille kuitumateriaaleille

Yritysmenetelmä-2:ssa reagenssin määrä oli suurin. Testimenetelmällä jokainen näyte oli päästänyt öljyä pinnoitteensa läpi ensimmäisen minuutin aikana. Testitulosten perusteella yhden dispersiopäällysteen saaneet näytteet eivät kestäneet testimenetelmän kaltaista altistusta lainkaan. Toisen päällysteen saaneet näytteet kestivät altistusta paremmin ja näiden näytteiden kohdalla öljyn läpimeno näyttäisi tapahtuvan mikröreikien kautta. Mikröreikien kautta substraattiin imeytynyt öljy valtaa alaa pinnoitteen alapuolelta testin edetessä. Testimenetelmän avulla voidaan arvioida pinnoitteen mikröreikien esiintymistiheyttä ja kokoa. Mikröreikien esiintymistä varten on suunniteltu standardisoitu testimenetelmä ”SFS-EN 13676 Polymer coated paper and board intended for food contact. Detection of pinholes”, joka on esitelty luvussa 2.3. Tuloksien perusteella testimenetel-

mää ei voi suositella käytettäväksi dispersiopäällysteille, joiden pinnoitteessa on mikroreikiä isompia puutteita. Öljy imeytyy puutteellisista pinnoitteista läpi jo ennen ensimmäistä tarkasteluväliä ja saatu informaatio on vähäistä.

Testimenetelmää voisi kehittää määrittämällä näytteiden koon ja määrämällä tarkemmin käytetyn öljyn määrän. Öljyä tulisi laittaa näytteelle siten, että näytteen koko pinta peittyy öljystä. Kyseinen tapa ei takaa yhtä suurta öljypatsasta eri näytteiden päällä ja kulutettu aika öljyn levitykseen vaihtelee. Näytteen pinta-alan määrittämien helpottaisi myös vettyneen pinta-alan arviointia. Näytteen taustalla voisi olla myös ruudukko, kuten yritysmenetelmä 1:ssä. Useamman näytteen yhtäaikainen mittaaminen luo virhettä myös ensimmäisten mittauspisteiden kohdalla. Ensimmäinen näytteen kohdalla kuvantaminen voi tapahtua ajallaan, mutta seuraavien näytteiden kohdalla virhe kasvaa. Testin edessä virheen merkitys pienenee. Testimenetelmässä tulokset taltioidaan kameralla. Kameran kuvanlaatuun vaikuttavat käyttäjästä, kamerasta ja olosuhteista riippuvat tekijät. Korkealla kuvanlaadulla taataan tasainen ja korkea informaation taso. Testimenetelmä kuvantamismenetelmää voisi standardisoida esimerkiksi määrittämällä kameran tarkkuuden, kuvauskorkeuden, valaistuksen ja kamera voisi olla ajastettu, kuten Breese & Cheney-testimenetelmässä. Ennen kuvantamisen määrittelyä tulisi määritellä, mitä kuvista tulisi nähdä.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINNAT

Työhön valituilla testimenetelmillä saatiin näytteet rasvankeston suhteen järjestykseen, mutta menetelmissä oli puutteita ja yhden testimenetelmän tuloksien perusteella näytteitä ei olisi voinut laittaa paremmuusjärjestykseen. Julkaistuissa suojausominaisuuksiin liittyvissä tutkimuksissa, kuten Aulin *et al.* teettämässä tutkimuksessa [24], käytetään yleensä yhtä mittausmenetelmää yhtä ominaisuutta kohtaan. Tämän vuoksi on vaikea arvioida usean rinnakkaisen menetelmän toimivuutta rasvankeston suhteen ja korreloiko tulokset eri testimenetelmien välillä. Korrelaatiota rasvankestolle ja muille suojausominaisuuksille on löydetty, kuten Kjellgren *et al.* ovat tutkimuksessaan [25] todenneet. Tutkimuksen mukaan hyvää rasvankestoaa voi ennustaa, jos materiaali vastustaa hyvin ilman läpäisyä.

Yritysmenetelmien ja varsinkin niiden puutteellinen ohjeistus voi johtaa huonoon luotettavuuteen ja toistettavuuteen [26, s. 58–60], joten niiden tuloksien julkaisemista ei voi suositella. Yrityksen sisällä testit voivat toimia hyvin, missä olosuhteet ja testien suorittajat pysyvät samoina.

Testausmenetelmät opinnäytetyöhön valittiin Kit-menetelmän ympärille, joka on pääsääntöisesti tarkoitettu fluorokemiallisesti käsitellyille papereille ja kartongeille. Testituloksien perusteella testiä ei voi suositella hyvän pinnoitteen omaaville näytteille, jos tarkoituksena on vertailu. Yhtenäisen pinnoitteen Kit-menetelmällä voi todeta, mutta mikroreikien kautta tapahtuvaa vettymistä ei välttämättä voi todeta ihmissilmällä.

Käytetyissä testimenetelmissä oli myös paljon hyviä ominaisuuksia. Yritysmenetelmä-1:ssä oli ruudukko, jonka avulla rasvanläpimenoa voisi kvantifioida. Yritysmenetelmä-2:ssa visuaalista arviointia helpotettiin kamerataltioinnilla. Yritysmenetelmä-2 voisi kehittää lisäämällä siihen ruudukon, jolloin läpimenoa voisi kvantifioida. Tämän lisäksi kupin koko, muoto, taitosten kulma ja arviointikriteerit tulisi määritellä, kuten Vähä-Nissi *et al.* on tutkimuksessaan [1] kuppimenetelmän määrittelyt. Yritysmenetelmä-2:een voisi lisätä myös ajastetun kameran, kuten Breese & Cheney-menetelmässä. Ajastetulla kameralla saisi tarkkuutta kuvaukseen ja kuvaamisen taajuutta voisi varioida. Vettyneen pinta-alan laskemisessa voisi käyttää tietokonesovelluksia, jolloin pinta-alan määrittäminen tarkentuisi.

Dispersiopäällystettyjen paperien ja kartonkien käyttökohteiden vaatimusten kirjo asettaa mittausmenetelmien valinnalle ison haasteen. Sovellukselta voidaan myös vaatia muita ominaisuuksia kuin rasvankestoaa, joten keskittyminen liikaa yhden ominaisuuden testaamiseen voi olla taloudellisesti kannattamatonta tai turhaa. Dispersiopäällysteiden

suurin suojausominaisuuksia heikentävä seikka on tässäkin työssä mainitut mikroreiät ja epätasainen päällyste kuten Kimpimäki et al. ovat työssään [12] todenneet. Dispersiopäällysteen laatu tulisi ensisijaisesti varmistaa ennen rasvankeston määrittämistä.

Rasvankeston mittausmenetelmien vertailevaa tutkimusta ei ole. Sen teettäminen voisi olla perusteltua ainakin dispersiopäällystettyjen pakkausmateriaalien näkökulmasta. Kestävä kehitys on kasvattanut dispersiopäällystettyjen pakkausmateriaalien kysyntää ja erilaisten dispersioiden, kuten biopohjaiset dispersiot, kehitystyö on vilkasta [27]. Rasvankeston mittausmenetelmiä voisi testata rinnakkain, jolloin olisi mahdollista löytää parhaat ja taloudellisimmat mittausvaihtoehdot. Menetelmien vertailu voisi myös johtaa uuden menetelmän syntyymiseen ja rasvankeston mittaustulosten parempaan kvantifiointiin.

LÄHTEET

- [1] M. Vähä-Nissi *et al*, Hydrophobic polymers as barrier dispersion coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, (3), 2006, pp. 1958–1962.
- [2] CH Polymers, News/Paper & Packaging, Biodegradable Water Based Barrier Coatings, 2018. Saatavissa (viitattu 6.4.2019): <https://ch-polymers.com/new-products/biodegradable-water-based-barrier-coatings/>
- [3] J. H. Han, *Innovations in Food Packaging*, Academic Press, Amsterdam, Netherlands, 2013.
- [4] J. Kuusipalo, *Papermaking Science and Technology: Book 12, Paper and Paperboard Converting*, 2nd, totally updated version. edn, Finnish Paper Engineers' Association, Helsinki, 2008.
- [5] J.K. Winkler-Moser, B.M. Mehta, Chemical Composition of Fat and Oil Products. In: Cheung P., Mehta B. (eds) *Handbook of Food Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2015.
- [6] M. J. Kirwan, *Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology*, 2nd ed., Wiley-Blackwell, Chichester, West Sussex, Ames, Iowa, USA, 2013.
- [7] J. F. Hanlon, et al, *Handbook of Package Engineering*. 3rd ed. Lancaster (PA): Technomic, 1998.
- [8] Tissue and Paper Products, Alfred Mank, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.3.2019): <https://www.alfredmank.com/closer-look-paper-production-process/>
- [9] S. Fukuda *et al*, Characterization of oil-proof papers containing new-type of fluorochemicals Part 1: Surface properties and printability, *Applied Surface Science*, vol. 277, 2013 pp. 57–66.
- [10] National Research Council (U.S.). Food Protection Committee, *Food-Packaging Materials: Their Composition and Uses: A Report*, Washington, USA, 1958.
- [11] A. Barry et al. (2017), *Science and Technology of Flexible Packaging - Multi-layer Films from Resin and Process to End Use*, Elsevier, 2017. Saatavissa: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSTFPMFR2/science-technology>.
- [12] Kimpimäki T, Savolainen A. Barrier dispersion coating of paper and board. In Brander J, Thorn I, editors, *Surface Application of Paper Chemicals*, London: Blackie, 1997, pp. 208–228.
- [13] K. K. Gaikwad, et al., Overview on in Polymer-Nano Clay Composite Paper Coating for Packaging Application. *J Material Sci Eng* 4:151. doi: 10.4172/2169-0022.1000151.
- [14] S.-S. Ovaska, Oil and Grease Barrier properties of converted dispersion coated paperboards. Lappeenranta University of Technology. 2016. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-335-009-0>

- [15] Masterbond, verkkosivu Saatavissa (viitattu 11.2.2019): <https://www.masterbond.com/techtips/surface-wetting>.
- [16] M. L. Gietl *et al*, Semiquantitative method for the evaluation of grease barrier coatings, *Progress in Organic Coatings*, vol. 66, (2), pp. 107–112, 2009.
- [17] J. Lange, C. Pelletier and Y. Wyser, Novel method for testing the grease resistance of pet food packaging, *Packaging Technology and Science*, vol. 15, (2), 2002, pp. 65–74.
- [18] Polymer coated paper and board intended for food contact. Detection of pinholes, Suomen standarditoimistoliitto, SFS-EN 13676, Helsinki, 2001.
- [19] Standard Test Method for Grease Resistance of Paper, ASTM International, ASTM D 722-93, West Conshohocken, 2002.
- [20] Paper and board — Determination of grease resistance — Part 1: Permeability test, International Organization for Standardization, ISO 16532-1, 2008.
- [21] Society of Plastics Engineers, Multilayer Polyethylene Films Having Grease Resistant Properties. Society of Plastics Engineers, ANTEC® 2017 - Proceedings of the Technical Conference & Exhibition, Anaheim, California, USA, 2017. Saatavissa: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011LAL33/antec-2017-proceedings>.
- [22] Grease resistance test for paper and paperboard, TAPPI, Test Method T 559 cm-12, 1996.
- [23] Standard Test Method for Rate of Grease Penetration of Flexible Barrier Materials (Rapid Method)¹, ASTM International, ASTM F119 -82 (Reapproved 2015), West Conshohocken, USA, 2015.
- [24] C. Aulin *et al*, Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings, *Cellulose*, vol. 17, (3), 2010, pp. 559–574.
- [25] H. Kjellgren *et al*, Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper, *Carbohydrate Polymers*, vol. 65, (4), pp. 453–460, 2006.
- [26] K. Srinagesh, *The Principles of Experimental Research*, Oxford: Elsevier Science & Technology; 2006.
- [27] J. Vartiainen *et al*, Bio-based multilayer barrier films by extrusion, dispersion coating and atomic layer deposition, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, (2), pp. n/a, 2016.
- [28] Tampereen teknillisen yliopiston paperinjalostuksen- ja pakkaustekniikan laboratorion rasvankeston mittausten menetelmän työohje, Tampere, 2019, julkaisematon.