

**Biobarrierien mittausmenetelmät paperin ja
kartongin jatkojalostuksessa**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

9.6.2024

Helena Ojanen

Tiivistelmä

Tämän Pro gradu- tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään biopohjaisten päällysteiden käyttöä ja mittausmahdollisuuksia paperi- ja kartonkiteollisuudessa. Kirjallisessa osassa tarkastellaan paperin ja kartongin päällystyksessä käytettäviä yleisimpiä yhdisteitä ja niiden barrier-ominaisuuksia. Erityisesti tarkastelussa ovat biopohjaiset päällysteet, jotka EU:n SUP (single-use plastic, kertakäyttömuovi) -direktiivin myötä tulevat yleistymään seuraavien vuosien aikana. Päällysteiden lisäksi tutkielmassa tarkastellaan ekstruusio- ja dispersiopäällysteiden kierrätettävyyttä ja kompostoituvuutta. Ekstruusiopäällystyksessä käytetään yleisesti synteettisiä muoveja, kun taas dispersiopäällystys on yleistä biopohjaisilla päällysteillä.

Kirjallisessa osassa käydään läpi myös päällystemäärän mittaamiseen soveltuvien menetelmien teoriaa sekä kirjallisuudessa esiintyviä tutkimuksia kyseessä olevista menetelmistä. Lopuksi käsitellään vielä lyhyesti päällysteen laadunvalvontaa paperi- ja kartonkikoneilla.

Työn kokeellisessa osuudessa valmistettiin styreeniakrylaatti- ja styreenibutadieenilateksisarjat, joiden avulla määritettiin korrelaatio kullekin mittausmenetelmälle. Mittausmenetelminä käytettiin keski- ja NIR-alueen IR-spektrometriä sekä UV-Vis-spektrometriä. Kalibroitujen lateksisarjojen avulla voitiin määrittää lateksien määrät kaupallisissa päällysteissä.

Kalibrointien tekeminen styreeniakrylaatti- ja styreenibutadieenilateksille onnistui kaikilla menetelmillä. Kaupallisten päällysteiden lateksimäärän mittaamisessa ongelmia tuottivat kaupalliset päällysteet, joiden tarkkaa koostumusta ei tiedetty. Kaupallisten päällysteiden lateksimäärät, jotka saatiin mitattua, olivat välillä 40–70 % kokonaispäällystemäärästä. Kokeellisessa osuudessa huomattiin, että monomeerien suhde latekseissa sekä muut samankaltaiset yhdisteet kuin merkkiaine päällysteessä vähentävät mittauksen tarkkuutta. Tämän takia on tärkeää tietää mitattavan päällysteen koostumus ja resepti ennen mittausta. Tutkielma loi hyvän pohjan lateksien käyttämiseen merkkiaineena kokonaispäällystemäärämittauksessa.

Esipuhe

Tämä Pro gradu- tutkielma toteutettiin yhteistyössä Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen ja Valmet Automation Oy:n R&D osaston kanssa. Tutkielma aloitettiin syyskuussa 2023 kirjallisuuskatsauksella, jonka jälkeen kokeellinen osuus suoritettiin tammi- ja helmikuussa Jyväskylässä ja Tampereella. Tutkielma saatettiin loppuun toukokuussa 2024. Tutkielman ohjaajana toimivat lehtori Jarmo Louhelainen Jyväskylän yliopistolta sekä tutkimuspäällikkö Markku Mäntylä Valmet Automation Oy:ltä. Kirjallisuuskatsauksen tiedonhaussa on käytetty Jyväskylän yliopiston kirjaston tietokantoja sekä paperialan kirjallisuutta.

Tutkielman tarkoituksena oli kirjallisuuskatsauksen avulla tutkia biopohjaisten päällysteiden päällystemäärän mittausmahdollisuuksia sekä mittausmenetelmien teoriaa. Kokeellisessa osuudessa käytettiin opintojeni aikana kertynyttä analyyttisen kemian osaamista mitaten päällystemääriä eri menetelmillä.

Haluan esittää kiitokset ohjaajilleni Jarmo Louhelaiselle ja Markku Mäntylälle. Kiitos myös Janne Paasolle ja Tarja Salmiselle Valmet Automation Oy:ltä. Loitte kaikki kannustavan ja idearikkaan pohjan tutkielmani tekemiselle. Kiitos myös Kaisa Aspille TAMK:lta näytteiden valmistamisesta. Erityiskiitos perheelleni ja muille läheisilleni, jotka olette kannustaneet minua.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Käytetyt lyhenteet	vii
I Kirjallisuuskatsaus	1
1 Johdanto	1
2 Paperi ja kartonki pakkausmateriaalina	2
2.1 Paperi- ja kartonkituotteet	2
2.2 Barrier-ominaisuudet	3
3 Paperin ja kartongin jatkokäsittely	5
3.1 Pintaliimaus	5
3.2 Pigmentointi	7
3.2.1 Kaoliini	8
3.2.2 Kalsiumkarbonaatti	9
3.2.3 Talkki	9
3.2.4 Kipsi	10
3.2.5 Sideaineet	11
3.2.6 Lisäaineet	13
3.3 Ekstruusiopäällystäminen	14
3.4 Dispersiopäällystäminen	15
3.5 Synteettiset ja fossiilipohjaiset päällysteet	15
3.5.1 Polyolefiinit	16
3.5.2 Kopolymeerit	18
3.5.3 Muita synteettisiä polymeerejä	19
3.6 Biopolymeerit	21
3.6.1 Agropolymeerit	23
3.6.2 Polyesterit, joita saadaan käymisreaktiolla tai mikrobituotannolla	26
3.6.3 Biopohjaisista monomeereistä valmistettavat polymeerit	28
3.6.4. Biohajoavat petrokemialliset polymeerit	29
3.7 Ekstruusiopäällysteiden kierrätettävyys ja kompostointi	30
3.8 Dispersiopäällysteiden ja biopohjaisten päällysteiden kierrätettävyys ja kompostoituvuus	32
4 Mittausmenetelmät	34
4.1 Infrapunaspektroskopian perusteet	36

4.1.1 IR-spektroskopian mittaamenetelmät	37
4.1.2 IR-spektroskopian käyttö päällysteiden mittaamisessa	40
4.2 Raman-spektroskopia	41
4.3 UV-Vis-spektroskopia	43
4.4 Kuivapainoeromenetelmä	44
4.5 Tuhkaeromenetelmä	45
4.6 Röntgenfluoresenssimenetelmä	46
5 Laadunvalvonta	46
Yhteenveto	48
II Kokeellinen osuus	50
6 Tutkimusmenetelmät	50
6.1 Tutkimuksen suunnittelu ja tavoitteet	50
6.1.1 Tutkimuskysymykset ja tutkimuksen rajaaminen	51
6.1.2 Näytemäärän rajaaminen	51
6.2 Näytteiden valmistus ja hankkiminen	52
6.3. Mittausmenetelmät ja -laitteet	53
6.3.1 Kuivapainomääritys	54
6.3.2 Muut mittaamenetelmät	54
6.3.3 Mittausvirheen arviointi	57
7 Tulokset	59
7.1 Kuivapainomääritys	59
7.2 Yhdisteiden ominaiset absorptiovyöt FTIR MIR	60
7.3 FTIR ATR	62
7.4. FTIR MIR Agilent ja Thermo Scientific	65
7.5 Yhdisteiden ominaiset absorptiovyöt NIR ja FTIR NIR Agilent tulokset	70
7.6 UV-Vis	75
7.8 Virhetarkastelu	77
8 Kokeellisen osuuden yhteenveto	80
Kirjallisuusluettelo	82
Liitteet	90

Käytetyt lyhenteet

ATR	attenuated total reflectance, vaimennettu kokonaisheijastus
CMC	karboksyyliemetyyliselluloosa
DRIFT	diffuusiheijastusmenetelmä
EVOH	etyylivinyylialkoholi
FTIR	Fourier muunnos infrapunaspektroskopia
GCC	ground calcium carbonate, jauhettu kalsiumkarbonaatti
HDPE	suuritiheyspolyeteeni
LDPE	pienitiheyspolyeteeni
LLDPE	lineaarinen pienitiheyspolyeteeni
MDPE	keskitiheyspolyeteeni
MIR	keski-infrapuna-alue
NFC	nanofibrilloitu selluloosa
NIR	lähi-infrapuna-alue
PA	polyamidi
PBA	polybutyleeniadipaatti
PBS	polybutyleenisukkinaatti
PCC	precipitated calcium carbonate, saostettu kalsiumkarbonaatti
PCL	polykaprolaktoni
PE	polyeteeni
PEA	polyetyleenidiapaatti
PET	polyetyleenitereftalaatti
PHA	polyhydroksialkanaaatti
PHB	polyhydroksibutyyraatti
PLA	polylaktidi
PP	polypropeeni
PVA, PVOH	polyvinyylialkoholi
PVAc	polyvinyyliasetaatti
PVDC	polyvinylideenikloridi
QCS	quality control system, laadunvalvontajärjestelmä

ROP	renkaanavaava polymerointi
SA	styreeniakrylaatti
SB	styreenibutadieeni
SUP-direktiivi	kertakäyttömuovidirektiivi
TG-Raman	aikaerotteinen Raman
VOC	volatile organic compounds, haihtuvat orgaaniset yhdisteet
WVTR	vesihöyryn läpäisevyysaste
XRF	röntgenfluoresenssi
XSB	karboksyloitu styreenibutadieeni

I Kirjallisuuskatsaus

1 Johdanto

Euroopan parlamentin ja neuvoston 2019 antama SUP-direktiivi (single-use plastic, EU 2019/904) ei tuonut muutosta pelkästään muovipakkausten ja -tuotteiden tuotantoon vaan myös paperi- ja kartonkiteollisuudessa käytettäviin päällysteisiin.¹ Paperi ja kartonki ovat hyviä uusiutuvia pakkausmateriaaleja, mutta niiden barrier-ominaisuudet eivät ole yksinään riittävät esimerkiksi rasvaa ja kosteutta vastaan. Barrier-rakenteet ovat tuotteita ja tuotteiden ympäristöä epäpuhtauksilta suojaavia kerroksia, joita valmistetaan monilla materiaaleilla, kuten direktiivin alaisuuteen kuuluvilla muoveilla. Barrier-rakenteet pidentävät tuotteiden hyllyikää sekä suojaavat tuotteita ja tuotteen ympäristöä kosteudelta, öljyiltä ja kaasuilta.

Muovien erinomaisten ominaisuuksien sekä halvan tuotannon takia niiden käyttö kertakäyttötuotteissa on yleistynyt. Ongelmana on kuitenkin näiden tuotteiden lyhyt käyttöikä sekä kunnollisen kierrätysprosessin puuttuminen ympäri maailmaa. Meriin päätyvästä jätteestä jopa 80–85 % on muovia, josta 50 % on kertakäyttömuovia. SUP- direktiivin tarkoituksena on kannustaa kiertotalouteen tuottamalla kestäviä ja uudelleenkäytettäviä biopohjaisia tuotteita ja vähentää muovin käyttöä jokapäiväisessä elämässä. Direktiivin alaisuuteen kuuluvat kertakäyttömuovituotteet, jotka on tehty kokonaan tai osittain muovista ja joita ei ole suunniteltu uudelleenkäytettäväksi. Direktiivin mukaan muovi on materiaali, joka koostuu polymeereistä, joihin on voitu lisätä lisäaineita. Luonnonpolymeerit, joita ei ole kemiallisesti muunneltu eivät ole direktiivin alaisuuteen kuuluvia muoveja. Direktiivi koskee muoveja riippumatta siitä ovatko ne biohajoavia vai ei.¹

Paperi- ja kartonkipakkauksissa barriereina käytettäviä muoveja ovat alkaneet korvata erilaiset biopohjaiset materiaalit. Näitä ovat esimerkiksi biomassasta saatavat polysakkaridit, proteiinit ja lipidit. Biomassasta saatavien monomeerien avulla voidaan myös valmistaa biopohjaisia polymeerejä kuten polylaktidia. Materiaaleja tuotetaan myös pieneliöiden käyttämien reaktioiden kuten käymisreaktioiden avulla. Päällysteet voivat olla monesti yhdisteitä, joista paperi itse koostuu.

Lateksien, kuten styreenibutadieenin, styreeniakrylaatin ja polyvinyylisetaatin, käyttö on yleistynyt, kun on alettu luopumaan perinteisistä synteettisistä päällysteistä. Suurin osa latekseista on kuitenkin täysin synteettisiä eivätkä ne ole biohajoavia. Hyvänä puolena

lateksipäällysteissä on, että päällyste tuotetaan usein dispersiopäällystyksenä, joka on helpommin pulpperoitavissa eli erotettavissa kartongista kierrätyksessä kuin ekstruusiopäällystetyt muovikalvot.

Paperikoneissa tapahtuva päällystemäärien mittaaminen on vaikeutumassa biopohjaisten päällysteiden yleistyessä. Paperikoneissa päällystemäärän mittaaminen suoritetaan onlinemittauksena linjamittarilla, joka mittaa paperia poikkisuunnassa kulkevan skannerin avulla. Päällystemäärä voidaan mitata kuivapainoeromenetelmällä, tuhkaeromenetelmällä tai optisilla menetelmillä. Kuivapainoero- ja tuhkaeromenetelmä perustuvat molemmat mittaukseen ennen ja jälkeen päällystyksen eli kahden linjamittarin tulokseen. Optiset eli suorat menetelmät mittaavat päällystemäärän päällystämisen jälkeen erilaisilla spektroskooppisilla menetelmillä. Spektroskooppisissa menetelmissä eri yhdisteet tuottavat vasteen spektriin, jonka avulla yhdisteen määrä päällysteessä saadaan selville esimerkiksi piikin pinta-alasta. Biopohjaisissa päällysteissä on kuitenkin paljon samoja tai kemiallisesti samankaltaisia yhdisteitä kuin paperissa, minkä takia biopohjaisten päällysteiden mittaaminen paperin päältä on hankalaa ilman kunnollista alustavaa tutkimustyötä.

2 Paperi ja kartonki pakkausmateriaalina

Paperi ja kartonki ovat monipuolisia pakkausmateriaaleja, joita voidaan käyttää erilaisten elintarvikkeiden kuten nesteiden ja kuivatuotteiden pakkaamisessa. Paperi- ja kartonkipakkaukset valmistetaan uusiutuvasta materiaalista ja niiden kierrättäminen on helppoa. Monet paperi- ja kartonkipohjaiset elintarvikepakkaukset tarvitsevat kuitenkin barrierkerroksen, jonka tarkoitus on suojata tuotetta ja pidentää sen hyllyikää. Tämä vaikeuttaa pakkausten kierrätysprosessia sekä vaikuttaa pakkauksen biohajoavuuteen.

2.1 Paperi- ja kartonkituotteet

Paperi on kuidusta puristamalla valmistettu kulutustavara, jota voidaan kirjoitus- ja painopapereiden lisäksi käyttää esimerkiksi elintarvikepakkauksissa. Paperi voidaan jakaa kolmeen luokkaan painonsa mukaan; papereihin, kartonkeihin ja pahveihin. Paperit ovat yksikerroksisia ja niiden neliömassa on välillä 6–150 g/m². Kartongeissa on monta kerrosta ja

niiden neliömassa on välillä 125–600 g/m². Pahvit ovat papereiden ja kartonkien kerrosrakenteita, jotka on valmistettu liimaamalla ja joiden neliömassa on yli 400 g/m².²

Papereista voidaan paino- ja kirjoituspaperien, sekä erikoispaperien, kuten pehmopaperien, lisäksi valmistaa elintarvikepakkauksia. Pakkauspapereita ovat esimerkiksi säkkipaperit, pussi- ja käärepaperit sekä joustopakkauspaperit. Kartongista voidaan tuottaa sisäpakkaus- ja ulkopakkauskartonkeja, joista sisäpakkauskartonkeja ovat esimerkiksi taive-, sellu- ja uusiokuitukartonki.² Paperi- ja kartonkipakkauksia voidaan käyttää esimerkiksi kuivaruoissa, pakastetuissa ruoissa ja kylmätuotteissa, nestemäisissä ruoissa ja juomissa, pikaruoissa ja tuoretuotteissa, kuten vihanneksissa tai lihoissa.³

Pakkausten tärkein tehtävä on suojata tuotetta toimien barrierina tuotteen ja ympäristön välillä. Pakkauksiin on tärkeä tuottaa vain haluttuja ja tarvittuja ominaisuuksia, jotta vältetään liialta päällystämislä.⁴ Yleisimpiä ominaisuuksia ovat rasvan ja öljynkesto, vedenkesto, erilaiset kaasubarrierit, haju- ja makubarrierit sekä valonkesto.

Pintaliimauksella parannetaan kartongin lujuusominaisuuksia kasvattamalla kuitujen välisiä sidoksia erilaisilla sidosaineilla, kuten tärkkelyksellä. Pigmenttipäällystyksellä parannetaan painatusominaisuuksia, sekä muutetaan optisia ominaisuuksia, kuten kiiltoa, vaaleutta ja opasiteettia.² Pintaliimaaminen ja pigmentointi tuottavat hyvän pohjan painattamista varten mutta eivät yleensä yksinään tuota riittäviä barrier-ominaisuuksia, jonka takia tuotteet voidaan vielä päällystää ekstruusio- tai dispersiopäällysteellä.

2.2 Barrier-ominaisuudet

Pakkauksien tehtävänä on suojata tuotetta sekä tuotteen ympäristöä epäpuhtauksilta. Paperilla- ja kartongilla ei itsessään ole riittäviä ominaisuuksia esimerkiksi kosteutta, rasvoja, öljyjä, kaasuja ja valoa vastaan vaan nämä tuotetaan erilaisilla barrier-rakenteilla. Barrier-rakenteet voivat olla yksi- tai monikerroksisia ja ne voidaan valmistaa esimerkiksi ekstruusio- tai dispersiopäällystyksellä. Ekstruusio- ja dispersiopäällystyksessä käytetyt materiaalit ovat yleisesti synteettisiä muoveja, kun taas dispersiopäällyste voidaan tuottaa latekseilla ja erilaisilla biopohjaisilla päällysteillä. Yleensä barrier-rakenteilla ei pyritä täydelliseen pakkaukseen, joka suojaisi kaikkia ominaisuuksia vastaan, vaan yleensä tuotetaan optimaalinen pakkaus tietylle elintarvikkeelle.⁵

Kosteuden vaikutus tuotteeseen riippuu hyvin paljon tuotteen ominaisuuksista. Joillekin tuotteille on tärkeää, että kosteus säilyy tuotteessa, jotta tuote ei kuivu, kun taas joillain tuotteilla liiallinen kosteus voi vahingoittaa tuotteen ominaisuuksia kuten rapeutta. Ruokatuotteet usein yrittävät saavuttaa tasapainon ilman suhteellisen kosteuden kanssa, joka taas ei ole välttämättä tuotteen ihanteellinen kosteus. Kuivatutuotteilla kuten sipseillä ja kahvilla tyypillinen kosteus on 3 %, kun tasapainokosteus ilman kanssa on usein 10–20 %. Nämä tuotteet vaativat pakkaukselta hyvän kosteusbarrierin, eli pakkauksen, jolla on alhainen vesihöyryn läpäisevyys (WVTR, water vapor transmission rate). Monissa tapauksissa barrierin pitää mahdollistaa kosteuden poistuminen tuotteesta ja varmistaa että pakkaus ei saavuta tasapainokosteutta ilman kanssa, joka antaisi otolliset olosuhteet esimerkiksi homehtumiselle.⁵

WVTR mitataan yleensä kuppimenetelmällä tai siihen tarkoitettulla mittalaitteistolla. Sen yksikkönä käytetään $\text{g/m}^2/24 \text{ h}$. Mittaus voidaan tehdä eri ilmankosteuksissa ja eri lämpötiloissa riippuen esimerkiksi tuotteen loppusijoituskohteesta (trooppiset olosuhteet yms.).⁴

Cobbin arvo kuvastaa veden absorptiota näytteeseen (eli pakkaukseen) tietyssä ajassa. Alhainen veden absorptiokyky ei kuitenkaan aina tarkoita myös alhaista vesihöyryn läpäisevyyttä. Esimerkiksi styreenibutadieenilateksi tuottaa hyvän barrierin vesihöyryä vastaan, mutta absorboi paljon vettä. Kun vettä penetroituu kalvoon, se voi muuttaa kalvon ominaisuuksia kuten lasiirtymälämpötilaa, jolloin vesi toimii pehmentimenä kalvossa. Jos vesi pääsee penetroitumaan päällysteen läpi substraattiin, kuidut alkavat turvota, joka vahingoittaa elintarvikepakkausta ja johtaa vielä korkeampiin penetraatioasteisiin.⁴ Päällystettäessä Cobbin arvo laskee eli veden resistenssi vedelle kasvaa nopeasti sen jälkeen, kun tietty päällystemäärä on saavutettu. Esimerkiksi dispersiopäällysteillä päällystemäärä on yleensä 3–5 g/m^2 .⁴

Kasvi-, eläinrasvoja ja öljyjä vastaan barrier halutaan tuotteissa, joissa rasvan pitää pysyä pakkauksen sisäpuolella, koska rasvan poistuminen voi aiheuttaa tuotteen laadun huononemista. Rasvabarrier pitää myös pakkauksen ulkopuolen puhtaana. Barrier voidaan testata esimerkiksi Kit testillä, suklaatestillä tai öljyn absorptiotestillä.⁴

Maku- ja hajubarrier estää pakkauksen ulkopuolelta tulevien hajujen ja makujen siirtymisen tuotteeseen sekä tuotteen hajujen siirtymisen pakkauksen ulkopuolelle. Dispersiopäällysteissä jotkin lateksit saattavat itse tuottaa maku- ja hajuhaittoja pakkaukseen, jos niihin on jäänyt monomeerijäämiä. Dispersiobarrierit eivät vähennä tuotteesta johtuvia hajuhaittoja.⁴ Barrier testataan usein paneelien avulla.

Elintarvikkeet, jotka pakataan suojakaasuun, tarvitsevat pakkauksen, jolla on hyvät barrierominaisuudet kaasuja vastaan. Yleisimpiä käytettyjä kaasuja ovat hiilidioksidi, happi ja typpi, mutta myös jalompia kaasuja voidaan käyttää.

Jotkut rasvaa sisältävät tuotteet voivat hapettua UV-valon seurauksena. Valoa vastaan käytetään läpinäkymättömiä barriereita, kuten alumiinifoliota.⁵ Päälysteissä voidaan käyttää myös täyteaineita, kuten pigmenttejä, jolla saadaan tuotettua valoa vastaan barrier. Käytettäviä pigmenttejä ovat esimerkiksi titaanidioksidi, talkki ja kalsiumkarbonaatti.⁴

3 Paperin ja kartongin jatkokäsittely

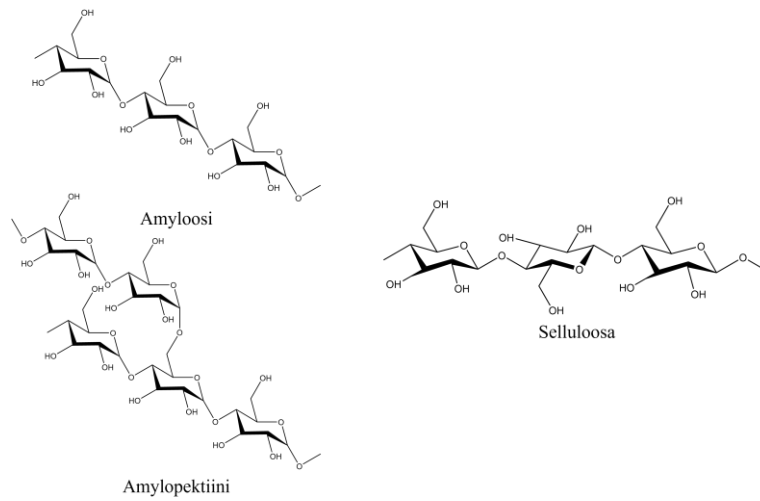
Jatkokäsittelyssä paperin ja kartongin ominaisuuksia parannetaan esimerkiksi päällystämällä tuotteen pinta. Pintaliimaaminen sulkee paperin tai kartongin huokoisen rakenteen sideaineen avulla. Tämä parantaa lujuusominaisuuksia sekä tuotteen painettavuutta. Päälystyspasta voi sideaineen lisäksi sisältää pigmenttejä ja lisäaineita, jolloin puhutaan pigmentoinnista. Pintaliimauksen ja pigmentoinnin lisäksi paperi tai kartonki voidaan lisäksi päällystää synteettisillä tai biopohjaisilla polymeereillä. Päälystäminen voi tapahtua ekstruusio- tai dispersiopäälystyksellä.

3.1 Pintaliimaus

Pintaliimauksen tarkoituksena on kasvattaa paperin tai kartongin pintalujuutta, sisäistä lujuutta ja parantaa pinnan ominaisuuksia. Paperilla voidaan suorittaa pelkästään pintaliimaus tai käyttää pintaliimausta esipäälystykseenä off-machine päälystykselle kuten ekstruusiopäälystykselle. Pintaliimauksessa käytetään vesiliukoisia polymeerejä sideaineina, kuten tärkkelystä, tuottamaan lisää sidoksia kuitujen välille.^{2,6} Pintaliimauksessa tärkkelys tuo päälystyspastaan vahvuutta, sulkee paperin pinnan huokosia ja vähentää painoaineiden absorptiota paperiin.⁷ Pintaliimaus suoritetaan yleensä lammikkoliimapuristimella tai filmiliimapuristimella.²

Tärkkelys on toiseksi yleisin biologisesti tuotettava yhdiste kitiinin ohella. Tärkkelystä saadaan esimerkiksi maissista, vehnästä, ohrasta ja tapiokasta. Tärkkelys ja selluloosa koostuvat molemmat glukoosimonomeereistä, mutta erona on se, miten monomeerit ovat sitoutuneet

toisiinsa. Kuvassa 1 on esitetty amyloosin ja amylopektiinin rakenteet, joista tärkkelys koostuu, sekä selluloosan rakenne.



Kuva 1. Amyloosin, amylopektiinin ja selluloosan rakenteet.

Glukoosien väliset sidokset ovat glykosididoksia; selluloosassa on $\beta - 1,4$ -glykosididosis, kun taas tärkkelyksen yksiköt ovat sitoutuneet toisiinsa $\alpha - 1,4$ -sidoksella. Tärkkelyksessä sidokset ovat orientoituneet samaan suuntaan, kun taas selluloosassa kaksi peräkkäistä sidosta ovat orientoituneet vastakkain. Tämän takia selluloosa on suora polymeeri ja tärkkelys on kiertynyt. Tärkkelyksellä on kaksi muotoa, haarautumaton amyloosi ja haarautunut amylopektiini, joiden osuudet riippuvat tärkkelyksen lähteestä.⁷

Raakatärkkelys ei sovi päällystyksen korkean viskositeettinsa vuoksi, minkä takia sitä on muokattava kemiallisesti ennen käyttöä. Hydrolyysillä ja hapettamalla voidaan säätää polymerisoitumisastetta, lisäksi hapettaminen lisää karboksyyli- tai karbonyyliryhmiä yhdisteeseen. Eetteröinnillä saadaan taas tuotettua erityisominaisuuksia, kuten vedenkestävyyttä.^{7,8} Jotta tärkkelyksen hyvät ominaisuudet, kuten sideaineominaisuus ja ajettavuus pysyvät, tärkkelystä pitää hajottaa mahdollisimman vähän. Lisäksi liiallinen sidosten katkominen vie tärkkelystä pidemmälle paperiin ja vähemmän pintaliimaa jää paperin pinnalle.^{2,7}

Tärkkelys on hyvä sideaine, sillä se on halpaa muihin sideaineisiin verrattuna. Sen sitomiskyky on kuitenkin suhteellisen heikko, mistä syystä tarvittava sideainemäärä on suuri. Vastaavasti suuri sideainemäärä heikentää päällysteen optisia ominaisuuksia ja tiivistää päällysteen pintaa. Lisäksi tärkkelyksellä on sideaineominaisuuksia vain liuenneessa muodossa.

Ominaisuuksiltaan tärkkelys on hydrofiilinen, jolloin se tuottaa päällystepastalle hyvän vedenpidätyskyvyn. Samalla se tuottaa kuitenkin huonon vedenkestävyyden pakkaukselle.⁷

CMC eli karboksyyliimetyyliselluloosa on selluloosasta johdettu luonnonpolymeeri, jota käytetään paksuntajana ja sideaineena pintaliimauksessa. Selluloosa koostuu anhydroglukoosiyksiköistä, joissa on kolme reaktiivista hydroksyyliiryhmää. Kun näistä korvataan yksi tai useampi karboksyyliimetyyli-ryhmällä, saadaan tuotettua CMC:tä. Jos substituutioaste on pieni, syntyvä tuote on ominaisuuksiltaan selluloosan kaltaista. Jos taas substituutioaste on suuri, niin saadaan tuotetta, joka liukenee täysin veteen, toisin kuin selluloosa.^{2,9}

Päällystyspastassa CMC toimii reologian ja vesiretention säätäjänä. CMC nostaa pastan viskositeettiä ja esimerkiksi pigmentoinnissa flokkaa pigmenttejä eli estää niiden tarttumista toisiinsa. CMC on hajutonta, myrkytöntä ja hajoaa luonnossa.^{2,9}

Myös polyvinyylialkoholia (PVA tai PVOH) käytetään pintaliimausaineena. PVA on synteettinen ja valmistetaan polyvinyyliasetaatista korvaamalla asetaattiryhmiä hydroksyyliiryhmillä. PVA:ta pystyy hajottamaan tietyt mikro-organismit ja se on teollisesti kompostoitavissa.¹⁰ PVA:n sidosvoima on ylivoimainen muihin sideaineisiin verrattuna, mutta sen vedenpidätyskyky on huono, jolloin PVA:n kanssa käytetään yhdessä esimerkiksi CMC:tä tai alginaattia.^{2,7} Alginaattia ei käytetä sideaineena, vaan sillä muutetaan päällystysseoksen reologiaa ja vedenpidätyskykyä. Kaseiinia ja soijaproteiineja voidaan käyttää sideaineina, mutta haittana niissä on sideaineelle antama lievä keltaisuus ja päällysteen epätasaisuus. Proteiinit antavat kuitenkin kartongille vedenkestävyyttä, jolloin niitä käytetään esimerkiksi dispersiopäällystyksessä.^{2,9}

3.2 Pigmentointi

Pigmentoinnissa substraatin pintaan levitetään päällystyspastaa ylimäärin, jonka jälkeen oikea päällystemäärä säädetään esimerkiksi terällä tai sauvalla. Päällystyspasta koostuu pigmenteistä, sideaineesta, paksuntajista ja lisäaineista. Pigmentoinnin tarkoituksena on parantaa paperin tai kartongin paino-ominaisuuksia ja täyttää huokoinen pinta.⁶ Päällystäminen vähentää musteen absorptiota pohjaan ja kasvattaa pinnan lujuutta. Päällystäminen vaikuttaa myös optisiin ominaisuuksiin, kuten kiillon määrään, opasiteettiin ja vaaleuteen.²

Pigmentit ovat tärkein osa päällystepastaa ja niiden osuus voi olla jopa 95 % päällystepastasta. Pigmentteinä käytetään yleensä erilaisia mineraaleja kuten kaoliinia, kalsiumkarbonaattia ja talkkia. Pigmentit esiintyvät yleensä alle 10 μm kokoisina partikkeleina. Niiden tärkeimpiä ominaisuuksia pastan kannalta ovat esimerkiksi hiukkasmuoto, tiheys, kemiallinen inerttiys, valonsirontakerroin, helppo liettäminen, vähäinen sideaineen tarve ja halpa hinta.² Pigmenttien partikkelikoko ja kokojakauma, muoto ja muotojakauma, taitekerroin, valon absorboituminen ja tiheys vaikuttavat päällysteen ominaisuuksiin. Pigmenttipartikkelien pakkautuminen riippuu partikkelien muodosta ja partikkelikokojakaumasta. Mitä kapeampi partikkelikokojakauma on, sitä harvemmin pigmentit pystyvät pakkautumaan päällysteessä.¹¹

Pigmentit voidaan jakaa pääpigmentteihin (kaoliini, jauhettu kalsiumkarbonaatti (GCC), talkki), erikoispigmentteihin (saostettu kalsiumkarbonaatti (PCC), kalsinoitu kaoliini, muovipigmentit, alumiinihydraatti, titaanidioksidi) ja lisäpigmentteihin.

3.2.1 Kaoliini

Kaoliini on luonnonmineraali, joka koostuu pääasiassa kaoliiniitista ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), joka on kerroksittainen aluminosilikaatti. Kaoliinit koostuvat oktahedraalisesta alumiinikerroksesta ja tetraedrisestä piikerroksesta, jonka rakenne pysyy kasassa viereisten molekyylien vetysidosten avulla.^{8,12}

Kaoliinin yleisyys pigmenttiaineena johtuu sen hyvästä saatavuudesta ja helposta valmistamisesta. Kaoliinin ominaisuudet, kuten väri, partikkelikoko ja -muoto sekä erilaisten epäpuhtauksien määrä riippuvat paljon mineraalien louhintalähteestä. Louhintalähteet voivat olla primäärisiä tai sekundäärisiä. Primääriset lähteet ovat luonnon mineraaliesiintymiä ja sekundääriset ovat näiden rapautumistuotteita.¹² Kaoliinin väri voi vaihdella epäpuhtauksien kuten raudan ja anataasian (TiO_2) johdosta, jonka takia kaoliini pitää puhdistaa esimerkiksi happoliuotuksella, korkean intensiteetin magneeteilla ja flokkulaatiolla.¹²

Kaoliinilla päällystetyillä papereilla on alhaisempi kirkkaus johtuen kaoliinin muototekijästä. Pigmentin peittävyys ja painattavuus on kuitenkin parempi.¹² Alle 0,3 μm partikkelit muodostavat kohtia päällysteeseen, jotka eivät siroa näkyvää valoa. Tähän auttaa lämpökäsittelmällä kaoliinista tehdyt partikkelikasaumat, jotka siroavat voimakkaasti valoa, parantaen näin kirkkautta sekä läpikuultamattomuutta.²

3.2.2 Kalsiumkarbonaatti

Kalsiumkarbonaatti voidaan jakaa luonnosta saatavaan jauhettuun kalsiumkarbonaattiin (GCC) ja synteettisesti valmistettavaan saostettuun kalsiumkarbonaattiin (PCC). Kalsiumkarbonaattia CaCO_3 esiintyy kalkkikivessä, liitukivessä ja marmorissa erilaisina kidemuotoina, kuten aragoniittina ja kalsiittina. Kalsiumkarbonaatin saatavuus ei ole kaikkialla hyvä, jolloin sitä voidaan valmistaa synteettisesti polttamalla kalkkikiveä. Tämä tuottaa kalsiumoksidia, joka voidaan sammuttaa vedellä, tuottaen kalsiumhydroksidilietettä, johon johdettaessa hiilidioksidia muodostuu kalsiumkarbonaattikiteitä.⁸ Synteettisesti tuotettavan kalsiumkarbonaatin ominaisuudet, kuten kidekoko ja -muoto, voidaan tuottaa halutunlaiseksi, tehden siitä hyvin erilaisen ominaisuuksiltaan kuin GCC. Tämän lisäksi PCC:n käyttö vähentää mahdollisia kuljetuskustannuksia.^{8,12}

Kalsiumkarbonaattia käytetään paljon täyteaineena ja pigmenttinä paperiteollisuudessa. Kalsiumkarbonaatin käsittely paperikoneissa edellyttää neutraalia tai alkalista pH:ta, koska alle 6,8 pH:ssa kalsiumkarbonaatti tuottaa hajotessaan hiilidioksidia, joka häiritsee prosessia.² Kalsiumkarbonaatti liettyy helposti veteen. Päälystyspастоissa käytetään yleensä kalsiumkarbonaatin ja kaoliinin seosta.² Ominaisuuksiltaan kalsiumkarbonaatti on kirkas ja sillä on hyvä painettavuus ja kiilto. Korkea massaprosentti lietteessä nopeuttaa myös päälysteen kuivattamista.¹²

3.2.3 Talkki

Talkki $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, on kidevedellinen magnesiumsilikaatti. Rakenteeltaan se on kolmikerroksinen, jossa magnesiumoksidikerros on kahden hydrofobisen silikakerroksen (SiO_2 , piidioksidi) välissä. Talkin puhtaat esiintymät ovat harvinaisia ja Suomessa talkkia saadaan esimerkiksi vuolukivestä, jonka talkkiosuus on noin 50 %.⁸ Talkkia esiintyy paikoissa, joissa on magnesiumoksidia, piidioksidia ja hiilidioksidia saatavilla ja talkin muodostuminen näistä tapahtuu hydrotermisesti. Talkkia esiintyy yleensä muiden mineraalien kuten kloriitin, dolomiitin ja magnesiitin kanssa.¹² Muut mineraalit voivat olla joko ominaisuuksia parantavia (kloriitti) tai huonontavia (kvartsi, karbonaatit), jonka takia talkin puhdistaminen on tärkeää.¹²

Ominaisuuksiltaan talkki on hydrofobinen, minkä takia sitä käytetään myös päälysteissä vesibarrierina. Hydrofobisuus ja talkin kemiallinen inerttiys johtuvat SiO_2 kerroksista pinnalla.

Hydrofobinen luonne vaikeuttaa sen liettämistä veteen, jolloin liettämisessä käytetään kostutuskemikaaleja, joilla talkin pinta muutetaan hydrofiiliseksi.^{2,12}

3.2.4 Kipsi

Kipsi eli kalsiumsulfaatti CaSO_4 , esiintyy luonnossa kerrostumina sekä sitä syntyy hyvin paljon sivutuotteina erilaisissa kemiallisissa prosesseissa. Luonnollisesti kipsi esiintyy kalsiumsulfaattianhydridin (CaSO_4) ja kalsiumsulfaattidihydraatin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kidemuotoina.¹² Kipsipigmentti valmistetaan yleensä, kun hemihydraattikipsi ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ottaa ympäristöstä kideveden ja muuttuu dihydraatiksi. Uudelleenkiteytyminen kovettaa kipsilietteen, joka tämän jälkeen murskataan ja lietetään veteen uudestaan. Tällainen kipsi ei enää kovetu.²

Synteettisesti valmistettavaa kipsiä syntyy esimerkiksi fosforihappoteollisuudessa (fosfokipsi), savukaasujen rikinpoistossa ja muiden happojen tuotannossa. Usein sivutuotteena syntyvät kipsit sisältävät epäpuhtauksia kuten raskasmetalleja ja radioaktiivisia aineita, jolloin niiden käyttö on hyvin vähäistä.^{2,12} Luonnollinen kipsi ei sisällä usein haitallisia epäpuhtauksia, mutta sen kirkkaus on usein liian alhainen. Kerrostuneista lähteistä saatava kipsi on usein harmaata tai ruskeaa ja sisältää epäpuhtauksia, kun taas magmafosfaattimineraalista saatava kipsi on puhdasta ja valkoista soveltuen täten pigmentiksi. Kipsiä käytettiin pitkään Espanjassa täyteaineena paperiteollisuudessa ja myös Siilinjärvellä on tuotettu fosfokipsistä kipsipigmenttiä.¹² Sivutuotteena tai jätteenä syntyvän kipsin käyttö on paljon ekologisempaa kuin louhiminen kipsiä varten.

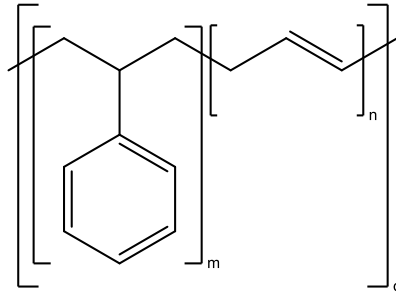
Kipsiä voidaan käyttää paperikoneella neutraalissa tai happamissa olosuhteissa, koska sen liukoisuus veteen ei riipu käytetystä pH:sta. Kipsi on värisävyltään hyvin valkoista ja pehmeää, minkä takia se päällystyksessä kuluttaa teriä vähemmän kuin muut pigmenttipartikkelit. Kipsipigmenttien tiheys on myös pienempi kuin esimerkiksi kaoliinilla, mikä mahdollistaa samalla päällystemäärällä paksumman pigmenttikerroksen.² Kipsiä ei kuitenkaan käytetä enää yleisesti paperiteollisuudessa, sillä sen liukoisuus tekee määränpään hallinnan haastavaksi paperikoneella.

3.2.5 Sideaineet

Sideaineiden tarkoituksena on sitoa pigmentit pohjapaperiin, toisiinsa, täyttää tyhjet välit pigmenttien välillä sekä muokata pigmenttipäällysteen viskositeettia ja veden retentiota. Sideaineet voidaan jakaa liukoisiin sideaineisiin ja polymeeridispersioihin eli latekseihin. Tärkkelys, proteiinit, kuten kaseiini ja soijaproteiini ja selluloosan johdannaiset, kuten CMC ovat liukoisia sideaineita. Synteettisiä liukoisia sideaineita on esimerkiksi PVA. Polymeeridispersioita ovat esimerkiksi styreenibutadieeni, styreeniakrylaatti ja polyvinyyliasetaatti PVAc, ja ne ovat täysin synteettisiä.¹¹ Sideaineet voidaan jakaa myös sideaineisiin, joita käytetään yhdessä (pääsideaine ja toinen sideaine) tai sideaineisiin, joita voi käyttää yksinään. Pääsideaineet hoitavat yleensä sitomisen ja ”liimana” toimimisen ja lisäsideaineet vaikuttavat yleensä päällystepastan reologiaan.¹¹ Tärkkelyksestä ja selluloosan johdannaisista on kerrottu luvussa 3.1.

Lateksien etuna liukoisiin sideaineisiin verrattuna on niiden alhainen viskositeetti suurella kiintoainemäärällä. Lateksien viskositeetti voi olla alhainen jopa 60 % massaprosentilla, kun taas liuenneilla päällysteillä jo 10 % kiintoainees voi tuottaa suuren viskositeetin.⁷ Latekseilla on myös parempi vedenkesto, taipuisuus, korkeampi kiilto sekä parempi painettavuus. Lateksit valmistetaan emulsiopolymeerisaatiolla.

Päällystämiseen käytetyistä latekseista noin 60–80 % on styreenibutadieeniä (SB) ja sen johdannaisia, kuten karboksyloitua styreenibutadieeniä (XSB).^{7,13,14} SB lateksina on hyvin monipuolinen, koska sen ominaisuuksiin voi vaikuttaa esimerkiksi styreenin ja butadieenin suhteilla, kopolymerisaatiolla akryylimonomeerien kanssa sekä lisäaineilla. Lasiirtymälämpötila, T_g kertoo missä lämpötilassa viskoelastisesta materiaalista tulee pehmeää ja taipuisaa. Styreenin lasiirtymälämpötila on 100°C, eli styreeni on kova monomeeri, kun taas butadieenin lasiirtymälämpötila on -108°C, joka taas on pehmeä monomeeri. Syntyvän SB-polymeerin kovuus ja jäykkyys riippuu siis monomeerien suhteista.^{15,16} Kuvassa 2 on esitetty SB:n rakennekaava.

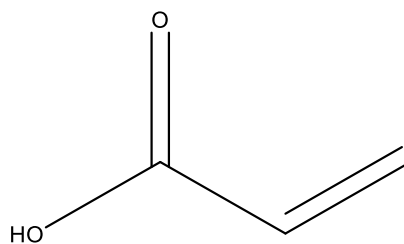


Kuva 2. Styreenibutadieenilateksi, missä m ja n styreenin ja butadieenin määrät ja o on polymeeriketjun pituus.

SB-lateksin karboksylaatio tuotetaan esimerkiksi kopolymerisaatiolla akryylimonomeerien kanssa. Karboksyyliyhdyt pöällysteessä vaikuttavat reologisiin ominaisuuksiin, sekä parantavat mekaanista stabiilisuutta johtuen molekyylien välisistä vetysidoksista.¹⁷ Karboksylaatio kasvattaa kuitenkin veden absorptiota hydrofiilisyytensä vuoksi. Kopolymerisoimalla akrylonitriilin tai metyylietakrylaatin kanssa voidaan kasvattaa syntyvän lateksin pintaenergiaa ja polaarisuutta.⁷ Hiili-hiili-kaksoissidokset mahdollistavat polymeerien silloittumisen, joka vaikuttaa suuresti lateksin ominaisuuksiin. Suuri silloittuneiden polymeerien määrä kuitenkin vähentää pöällysteen liikkuvuutta ja kasvattaa viskositeettiä. Silloittumiseen käytetään esimerkiksi polyakrylaatteja kopolymeereinä.⁹

SB-latekseilla on hyvä reologia, sidosominaisuudet, musteenpidättyvyys ja resistanssi vettä vastaan. Butadieenissä olevat kaksoissidokset ovat kuitenkin herkkiä UV-valolle, joka aiheuttaa pöällysteen kellastumista. Tämän takia lateksia käytetään pääasiassa esipöällystyksessä ja pigmentoinnissa, eikä pöällystekerroksena.^{7,9}

Akrylaatit jaetaan puhtaisiin akrylaatteihin ja styreeniakrylaatteihin (SA). Akrylaatit ovat akryylihapon (2-propeenihappo) ja sen johdannaisten estereitä, suoloja ja konjugaattiemäksiä. Kuvassa 3 on esitetty akryylihapon rakenne.



Kuva 3. Akryylihapon rakenne.

Akrylaattien monimuotoinen käyttö yhdisteissä johtuu akryylihapossa olevasta vinyyliryhmästä sekä vapaana olevasta happoryhmästä. Akrylaattilateksit, joita käytetään päällysteissä sideaineina ovat akrylaatti-ionin, metyylin, etyylin, butyylin, vinyyliasetaatin ja styreenin kopolymeerejä.¹⁸ Akrylaatit tuottavat veden ja kosteuden kestoja tilanteissa, joissa vaaditaan myös rasvankestoja. Akrylaatit ovat kuitenkin hydrofiilisiä ja saattavat imeä jopa moninkertaisesti oman painonsa verran vettä itseensä.^{18,19}

Akrylaatit ovat kestäviä, kovia, joustavia ja niillä on hyvä veden, rasvan ja liuottimien kesto.¹⁹ SA-lateksit ovat styreenin ja akrylaatin kopolymeerejä. Styreenin ja akrylaatin kopolymeerejä käytetään paljon paperiteollisuudessa, johtuen niiden hyvästä sidosvoimasta, kiillosta sekä UV-valon kestävydestä. SA:n käyttö on kuitenkin vähentynyt johtuen niiden hinnasta, jonka takia SB-lateksit ovat ylivoimaisesti eniten käytetty sideaine päällystyksessä.⁷ Akrylaattien etuna SB-lateksihin nähden on akrylaattien hajuttomuus, jonka takia ne soveltuvat hyvin esimerkiksi elintarvikepakkauksien päällysteiksi.⁷

Akrylaateilla esiintyy blokkautumista eli kahden pinnan tarttumista toisiinsa. Blokkautumista voi tapahtua heti päällystyksen jälkeen tai pitkään sen jälkeenkin.⁴ Akrylaatteja käytetään tämän takia usein vahojen kuten parafiinin ja karnabauvahan kanssa, jotka estävät blokkautumista.

PVAc on sidosvoimaltaan ja vedenkestävyydeltään heikompi sideaine kuin SA ja SB, jonka takia sitä käytetään vain rajatuissa käyttökohteissa ja suurempia määriä jotta se vastaa edellä mainittujen sideaineiden sidosvoimia. PVAc:t ovat kovia ja lisäävät pinnan jäykkyyttä. PVAc:lla päällystetty pinta jää avoimeksi, mikä lisää painoväriin absorptiota ja huonontaa musteen pysymistä. PVAc:n valonkestävyys on erinomainen.^{2,7} PVAc-lateksit ovat hyvin poolisia ja hydrofiilisiä, jonka lisäksi niillä on taipumus hydrolysoitua ja muodostaa PVA:ta päällysteen pinnalle, joka tekee siitä vielä hydrofiilisemmän.

PVA:sta sideaineena on kerrottu luvussa 3.1. Proteiineista päällysteissä sideaineina sekä päällysteinä on kerrottu lisää luvussa 3.6.1.

3.2.6 Lisäaineet

Pigmenttien ja sideaineiden lisäksi päällystepastassa on paksuntajia ja lisäaineita. Lisäaineita ovat esimerkiksi dispergointiaineet, pH:n säätöaineet, vaahtoutumisenestoaineet, reologiaan

vaikuttavat lisäaineet, väriaineet, voiteluaineet ja säilöntäaineet. Hajotusaineet eli dispergointiaineet ovat vastuussa siitä, että päällystyspastassa olevat pigmenttipartikkelit eivät muodosta klustereita, vaan pysyvät erillään toisistaan. Voiteluaineet taas vähentävät kitkaa koneen ja päällystyspastan välillä. Väriaineita käytetään päällystepastoissa, sillä kaikki pigmenttipartikkelit eivät ole valkoisia.²⁰

Paksuntajat säätelevät päällystyspastan viskositeettiä sekä pastan vedenpidätyskykyä eli veden retentiota. Pastan vesifaasin siirtyminen pohjapaperiin päällystyksessä aiheuttaa päällysteen epätasaisuutta sekä rainojen muodostumista. Lisäksi vesi pohjapaperissa vähentää paperin sisäisten sidosten vahvuutta. Paksuntajien toiminta voi perustua esimerkiksi käytössä olevien paksuntajapolymeerien sitoutumiseen pigmentteihin, joka aiheuttaa silloittumista päällystepastassa. Lisäksi paksuntajat voivat toimia yhdisteinä, jotka sitovat vesimolekyylejä itseensä, estäen näin veden liiallisen kulkeutumisen pohjapaperiin. Paksuntajina voi toimia CMC tai synteettiset paksuntajat, kuten akryylihapon polymeerit.⁹

Pintaliimaus ja pigmentointi parantavat paperin tai kartongin lujuusominaisuuksia ja pinnan huokoisuutta mutta eivät usein yksinään toimi riittävänä barrierina kaasuja, aromeja, kosteutta ja rasvoja vastaan. Esipäällystyksen läpi käynyt tuote voidaan päällystää muovikerroksella (ekstruusiopäällystys), useammalla päällystyspastakerroksella (dispersiopäällystys) tai laminoimalla.

3.3 Ekstruusiopäällystäminen

Ekstruusiopäällystyksessä paperi tai kartonki päällystetään muovikerroksella, jonka raaka-aineet ovat usein petrokemian tuotteita. Ekstruusiopäällystyksellä tuotetaan yhden kerroksen muovipäällyste, kun taas koekstruusiolla voidaan tuottaa monikerroksinen muovirakenne syöttämällä sulaa muovia kahdesta tai useammasta ekstruuderista. Ekstruusiopäällystämisessä käytettäviä muoveja ovat erilaiset polyeteenit, polypropeeni, polyetyleenitereftalaatti ja kopolymeerit. Synteettisillä fossiilipohjaisilla muoveilla voidaan päällystää myös dispersiopäällystyksessä.

3.4 Dispersiopäällystäminen

Ekstruusiopäällystyksen lisäksi barrier-ominaisuuksia tuotetaan papereihin ja kartonkeihin myös latekseista muodostuvilla dispersiopäällysteillä. Käytettävät lateksit ovat osittain samoja, joita käytetään pigmentoinnissa ja pintaliimauksessa sideaineina, kuten SA-, SB-lateksit, sekä vinyliasettaatti.

Dispersiopäällystämässä käytetään lateksia, joka on pienistä polymeereistä ja vedestä koostuva emulsio, tuottamaan kiinteä ja ei-huokoinen kalvo. Veden poistuessa emulsiosta, polymeerit yhdistyvät yhtenäiseksi polymeerikerrokseksi. Etuna dispersiopäällystämässä ekstruusiopäällystykseseen on kierrätettävyys, pienempi päällystemäärä, sekä mahdollisuus korvata fossiilipohjaisia synteettisiä muoveja. Myös useat dispersiopäällysteet ovat kompostoitavissa sen jälkeen, kun ne on erotettu käytetystä pohjamateriaalista.⁴

Tyypillisimpiä dispersiopäällystyksessä käytettyjä polymeerejä ovat styreenin ja akrylaatin johdannaiset, vinyliasetaatit, biopolymeerit sekä myös synteettiset polyolefiinit. Päällysteet saapuvat usein tehtaille valmiina käytettäväksi, mutta myös useat paperinvalmistajat tuottavat itse dispersiopäällysteensä. Valmiissa dispersiopäällysteissä kiinteän massan osuus on noin 25–70 % ja loput vettä. Päällysteissä käytetään paljon lisäaineita, jolloin tuotteessa olevien aineiden määrä voi olla 10–15 raaka-aineen luokkaa.¹⁹

Päällystysmenetelmät, joita käytetään dispersiopäällystyksessä ovat samankaltaisia kuin pintaliimauksessa ja pigmentoinnissa käytetään. Näitä ovat esimerkiksi filminsiirtopäällystys, teräpäälllystys, sauvapäälllystys sekä kosketuksettomat menetelmät kuten ilmaharjapäälllystys, spraypäälllystys ja verhopäälllystys. Syntyvän päällysteen barrierin laatuun vaikuttaa pohjamateriaali, käytettävä päällyste, päällystymenetelmät sekä olosuhteet.⁴

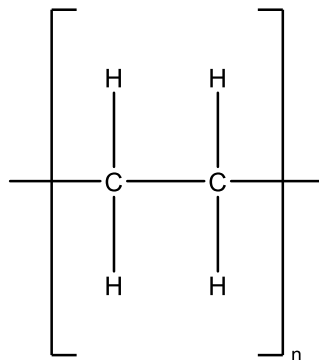
3.5 Synteettiset ja fossiilipohjaiset päällysteet

Fossiilipohjaiset päällysteet hallitsevat paperi- ja kartonkiteollisuudessa niiden erinomaisten ominaisuuksien ja edullisen tuotannon vuoksi. Perinteisiä synteettisiä polymeerejä, joita päällysteissä käytetään ovat polyolefiinit (polyeteeni PE ja polypropeeni PP) sekä erilaiset kopolymeerit kuten etyyliivinyylialkoholi eli EVOH. Muita synteettisiä polymeerejä ovat polyetyleenitereftalaatti PET, polyvinylideenikloridi PVDC sekä polyamidit PA.

Synteettisillä polymeereillä eli perinteisemmin puhuttuna muoveilla on erittäin hyvä vedenkestävyys, painettavuus, kemiallinen inerttiys ja lämmönkesto. Ongelmana muovien käytössä paperiteollisuudessa on kunnollisen kierrätysohjelman puuttuminen sekä luontoon joutuessa mikromuovien leviäminen ympäristöön. Myös synteettiset lateksit kuten SA ja SB ovat muoveja.

3.5.1 Polyolefiinit

Polyolefiinit ovat polymeerejä, jotka muodostetaan käyttäen alkeeneja monomeereinä. Alkeenit ovat tyydyttymättömiä molekyyliä, joilla on vähintään yksi hiilten välinen kaksoissidos. Yksinkertaisin olefiini on eteeni ja tästä valmistettava polyolefiini on polyeteeni. PE:t jaotellaan yleensä tiheydensä perusteella pientiheyspolyeteeniin (LDPE), keskitiheyspolyeteeniin (MDPE) ja suurtiheyspolyeteeniin (HDPE). Pientiheyspolyeteeniä on myös lineaarista LLDPE:tä. Eroina polyeteeneissä on niiden haaroittuminen, joka vaikuttaa esimerkiksi tiheyteen ja kiteisyyteen.²¹ Kuvassa 4 on esitetty polyeteenin rakenne.

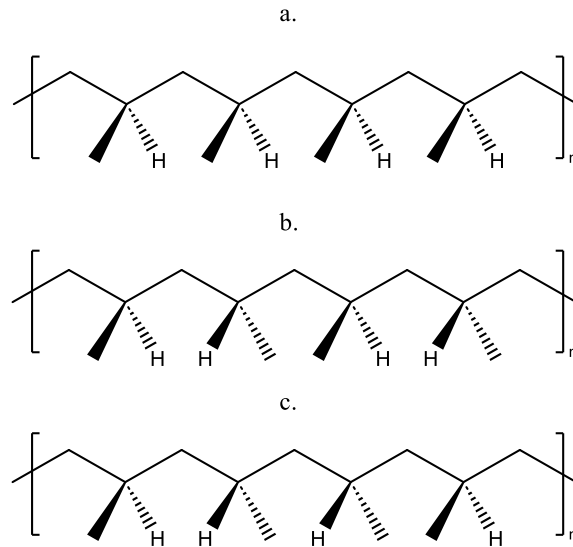


Kuva 4. Polyeteenin rakennekaava.

LDPE ja LLDPE ovat ulkonäöltään valkoisia ja läpinäkyviä ja helposti taipuvia. HDPE on läpikuultamaton ja jäykempi. PE:t eivät liukene mihinkään liuottimeen huoneenlämpötilassa, mutta LLDPE ja LDPE saattavat turvota joidenkin liuottimien johdosta.²² PE:llä on alhainen WVTR, mutta suuri hapen ja muiden kaasujen läpäisykyky.²³ PE valmistetaan eteenistä, joka saadaan yleensä raakaöljyn tuotannosta. Eteeniä voidaan valmistaa myös uusiutuvista luonnonvaroista, mutta syntyvä PE ei ole biohajoavaa.

Vuonna 1954 polypropeenia alettiin tuottamaan alhaisessa paineessa käyttäen Ziegler-Natta katalyyttejä, jotka ovat muokattuja PE:n tuotannossa käytettyjä katalyyttejä. Nykypäivänä PP on toiseksi tuotetuin muovi maailmassa, heti polyeteenin jälkeen.^{24,25}

PP esiintyy isotaktisena, ataktisena ja syndiotaktisena määräytyen sen mukaan miten metyyliryhmät ovat avaruudellisesti polypropeeniketjussa. Kuvassa 5 on esitetty eri PP:ien rakenteet.



Kuva 5. Polypropeenien rakenteet. A on isotaktinen, B on syndiotaktinen ja C on ataktinen PP.

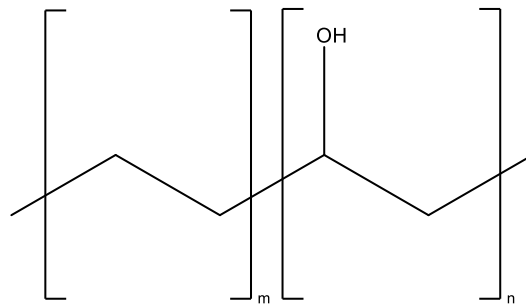
Isotaktisessa PP:ssä metyyliryhmät ovat samalla puolella hiiliketjua, koska käytetään heterogeenisesti stereospesifistä katalyyttiä. Syndiotaktisessa PP:ssä metyyliryhmät ovat joka toisessa hiilessä eri puolella avaruudellisesti. Tällä hetkellä syndiotaktista PP:ia valmistavat Mitsui Toatsu ja Fina käyttämällä metallooseeni katalyyttejä. Ataktisessa PP:ssä metyyliryhmät ovat satunnaisesti hiiliketjun puolilla eikä sitä pystytä kiteyttämään. Tätä PP:tä voidaan käyttää esimerkiksi sidosaineena.²⁴ Ekstruusiopäällystyksessä käytetään isotaktista muotoa, jolla on todella hyvä kemiallinen resistanssi.²⁶

PP:n ekstruusiopäällystyksessä voidaan käyttää homopolymeerejä, joissa käytetään vain propeenia monomeerinä. Lisäksi voidaan käyttää heterofaasikopolymeerejä, joissa propeeniin on yhdistettynä biopolymeerejä. Päällystyksessä voidaan käyttää myös kopolymeerejä, joissa lisätään muita olefiinejä alentamaan PP:n sulamispistettä. Lisäksi ekstruusiopäällysteisiin voidaan lisätä täyteaineita, kuten pigmenttipartikkeleita.²⁶ Ominaisuuksiltaan PP on

samankaltainen kuin PE, mutta se on läpinäkyvämpi sekä sillä on suurempi käyttöalue korkeamman sulamislämpötilansa vuoksi. PP:lla on myös pienempi WVTR²³

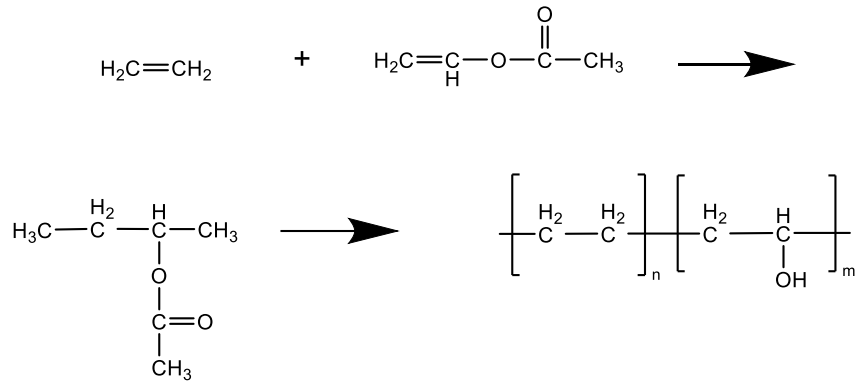
3.5.2 Kopolymeerit

Kopolymerisaatiolla tuotetaan yhdisteitä, joiden ominaisuudet ovat yhdistelmä käytettyjen monomeerien ominaisuuksia. Esimerkiksi etyylivinyylialkoholi (EVOH) on eteenin ja vinyylialkoholin kopolymeeri, jossa yhdistyy PVA:n eronomainen kaasubARRIER sekä PE:n vesibARRIER. Kopolymerisaatiolla parannetaan myös monomeerien heikkouksia, kuten PVA:n vesiliukoisuutta ja PE:n kaasubARRIERIA.²⁷ Kuvassa 6 on esitetty EVOH:n rakenne.



Kuva 6. Etyylivinyylialkoholin rakenne, jossa m ja n ovat rakenneyksiköiden määrät.

EVOH:ia valmistetaan polymerisoimalla ensin etyleeniä ja vinyyliaasettaattia, PVA:ksi, jonka jälkeen yhdiste hydrolysoidaan EVOH:ksi (kuva 7). Eteenin ja vinyylialkoholin määrällä voidaan vaikuttaa syntyvät kopolymeerin ominaisuuksiin; enemmän eteeniä lisättäessä ominaisuudet ovat enemmän samankaltaisia kuin PE:llä ja enemmän vinyylialkoholia lisättäessä ominaisuudet ovat samankaltaiset kuin PVA:lla. Ominaisuuksiltaan EVOH:lla on hyvin alhainen hapen läpäisykyky, jopa kaksinkertaisesti alhaisempi kuin esimerkiksi PVDC:llä, nylonilla ja PET:llä. EVOH tarjoaa myös hyvän ajettavuuden ja barrierin hajuja ja makuja vastaan. EVOH on hydrofiilinen johtuen hydroksyyliyhdisteestä ja ei täten muodosta hyvää barrieria vettä ja vesihöyryä vastaan. Tätä ominaisuutta voidaan parantaa monikerroksisilla rakenteilla, joissa käytetään EVOH:n lisäksi esimerkiksi polyolefineja.²⁸

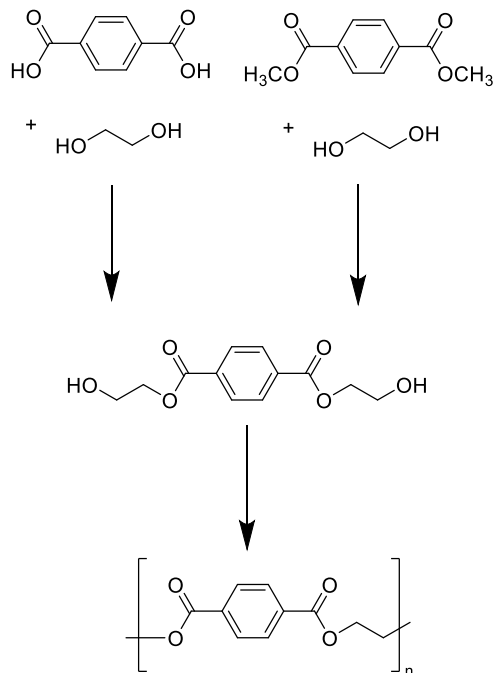


Kuva 7. Etyylivinyylialkoholin valmistusreaktio.

3.5.3 Muita synteettisiä polymeerejä

Muita polymeerejä, joita käytetään paperien ja kartonkien ekstruusiopäällystämässä ovat esimerkiksi polyeteenitereftalaatti PET, polyvinylideenikloridi PVDC ja Nylon MXD-6.

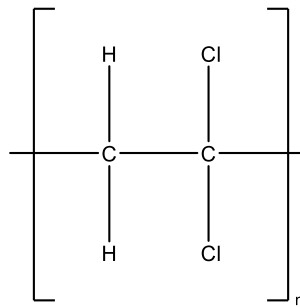
Polyeteenitereftalaatti eli polyeteenitereftalaatti, PET on polyesteri, jota voidaan valmistaa etyleeniglykolin polykondensaatiolla joko dimetyylitereftalaatin tai puhdistetun tereftalaattihapon kanssa. Molemmat tuottavat bishydroksietyylitereftalaattia (BHET), josta voidaan transesterifikaation avulla valmistaa PET:ia (kuva 8).²⁹ PET kalvot tuotetaan ekstruusiopäällystyksellä.²³



Kuva 8. Polyeteenitereftalaatin valmistaminen.

PET esiintyy amorfisena läpinäkyvänä ja osakiteisenä läpinäkymättömänä termoplastisena muovina. Yhdisteenä PET on hieman poolinen johtuen hapesta rakenteesta. Polyesterit kestävät hyvin erilaisia liuottimia ja kosteutta. Ne ovat kuitenkin herkkiä hydrolyysille sulattamisen aikana johtuen esteröintireaktion reversibiilisuudesta.^{23,30} PET tuottaa hyvän barrierin kaasuja ja rasvoja vastaan sekä syntyvällä kalvolla on alempi maku- ja hajuhaitta kuin polyolefiineillä.^{21,31}

Jos yhdisteellä on hyvä barrier vesihöyryä vastaan, sillä on usein suuri hapenläpäisykyky johtuen poolisuudesta. Polyvinylideenikloridilla (PVDC) näin ei kuitenkaan ole, vaan yhdiste muodostaa hyvän barrierin hapelle sekä kosteudelle johtuen sen tiheästä polymeerirakenteesta. PVDC valmistetaan askelpolymerisaatiolla vinylideenikloridista ja muodostuva makromolekyylä on lineaarinen ja symmetrinen polymeeri, jossa ei esiinny haarautumista. Kuvassa 9 on esitetty PVDC:n rakenne. Tiheydensä vuoksi PVDC toimii myös hyvänä haju- ja makubARRIERINA, koska yhdisteet eivät pääse diffusoitumaan kalvon läpi. PVDC tuottaa myös barrierin rasvoja ja öljyjä vastaan.^{31,32}

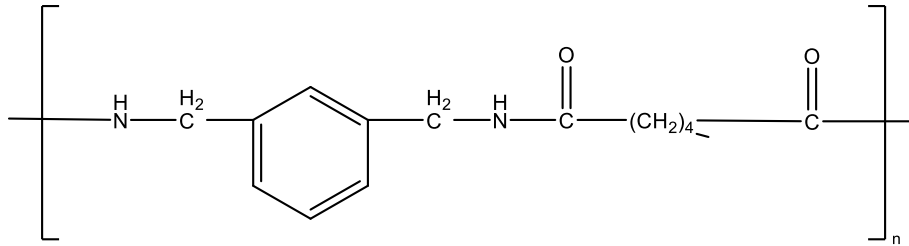


Kuva 9. Polyvinylideenikloridin rakennekaava, jossa n on monomeeriyksikköjen määrä.

PVDC-kalvo voidaan tuottaa ekstruusiopäällystyksellä. Kiteisyytensä takia PVDC:ssä pitää kuitenkin käyttää pehmentimiä tai se täytyy kopolymerisoida esimerkiksi vinyylidikloridin, akrylonitriilin tai metakrylaattiestereiden kanssa. PVDC:tä ei voi käyttää sellaisenaan dispersiopäällystyksessä, koska se liukenee huonosti yleisiin liuottimiin. Kopolymerinä PVDC saadaan liukenemaan liuottimeen, jonka avulla dispersio voidaan tuottaa, tämä kuitenkin vähentää kalvon kiteisyyttä ja kasvattaa kaasujen läpäisykykyä.^{31,32}

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) käyttöä on pyritty vähentämään, sillä niillä on lyhyt- ja pitkäkestoisia terveysvaikutuksia.³³ 1,1-dikloroeteeni eli vinylideenikloridi, josta PVDC valmistetaan, kuuluu VOC listalle.³⁴ Lisäksi PVDC hajoo yli 125 °C tuottaen vetykloridia. Myös korkea säteily ja emäksiset yhdisteet voivat hajottaa rakennetta ja stabiilisuutta usein lisätäänkin kopolymerisoimalla.³²

Myös polyamideja voidaan käyttää päällystyksessä. Esimerkiksi Nylon-MXD-6 on kiteinen polyamidi, jota valmistaa Mitsubishi Gas Chemical Co. Ind. polykondensoimalla m-ksyleenidiaminia adipiinihapolla. Verrattuna Nylon-6 ja -66:een, MXD6:lla on pienempi veden ja kosteuden absorptiokyky sekä erinomaiset kaasubarrier ominaisuudet. Lisäksi MXD6:lla on korkeampi lasisiirtymälämpötila ja se on mekaanisesti vahvempaa. Kuvassa 10 on esitetty yhdisteen rakennekaava.³⁵



Kuva 10. Nylon-MXD-6:n rakennekaava, jossa n on rakenneyksikköjen määrä.

3.6 Biopolymeerit

Polymeerit voivat olla fossiili- tai biopohjaisia ja biohajoavia tai ei-biohajoavia. Biopolymeerit ja -muovit valmistetaan biopohjaisista raaka-aineista ja/tai ne ovat biohajoavia. Taulukossa 1 esitetyn luokittelun mukaan pelkästään fossiiliset ei-biohajoavat polymeerit eivät ole biopolymeerejä.

Taulukko 1. Polymeerien luokittelu³⁶

<p>Fossiiliset, ei-biohajoavat polymeerit</p> <ul style="list-style-type: none"> • Polyolefiinit: PE, PP • PVC 	<p>Biopohjaiset, ei-biohajoavat polymeerit</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bio PE, PET ja PA
<p>Fossiiliset, biohajoavat polymeerit</p> <ul style="list-style-type: none"> • PCL • PEA • PBS 	<p>Biopohjaiset, biohajoavat polymeerit</p> <ul style="list-style-type: none"> • Agropolymeerit (polysakkaridit, proteiinit, rasvat ja lipidit) • PHA, PHB • PLA

Biohajoavat polymeerit hajoavat ympäristössä mikro-organismien avulla. Biohajoaminen voi tapahtua hapellisissa olosuhteissa, jolloin lopputuotteina on hiilidioksidia, vettä, suoloja ja

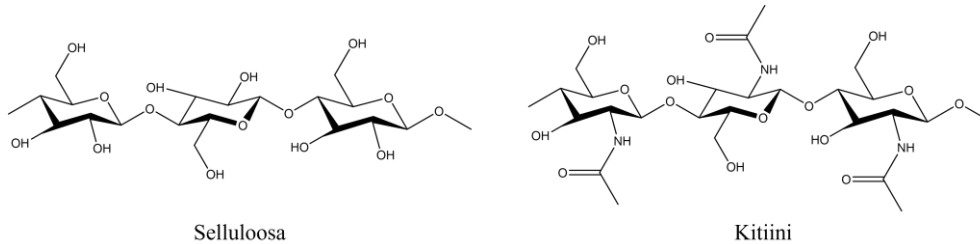
biomassaa tai hapettomissa olosuhteissa, jolloin näiden lisäksi voi syntyä metaania ja rikkiyhdisteitä. Tuotteen biohajoaminen määritellään usein kyseessä olevan hävitysmenetelmän mukaan. Esimerkiksi kompostoinnissa on erilaiset olosuhteet kuin vesiympäristössä tapahtuvassa hajoamisessa. Lisäksi polymeerien hajoaminen pitää olla kyseessä olevalla tavalla riittävän nopeaa, jotta se luokitellaan biohajoamiseksi.³⁷ Esimerkiksi Eurooppalaisessa standardissa EN 13432 on määritelty, että tuote on kompostoitava, jos 90 % muovista on biohajonnut kuudessa kuukaudessa.³⁸ Petrokemialliset muovit eivät biohajoa luonnossa johtuen siitä, että mikro-organismeja, jotka pilkkoisivat kyseessä olevia muoveja ei esiinny yleisesti luonnossa. Esimerkiksi Vijaya ja Reddy artikkelissaan tutkivat PE:n biohajoamista kunnallisen kompostissa, jossa ei esiinny PE:iä pilkkovia pieneliöitä. He saivat selville, että vuodessa vain alle 15 % polyeteenin painosta oli hävinnyt.³⁹

Biohajoaminen määritellään usein myös pelkkänä biologisen aktiivisuuden takia tapahtuvana hajoamisena, mutta usein samaan aikaan tapahtuu tai reaktion aloittaa abioottiset lähteet kuten UV-valo. Huomioonotettavaa on myös, että solunsisäisesti tapahtuva hydrolyysi, joka johtuu vedestä soluissa ei ole biohajoamista vaan hydrolyysiä. Monet muovit voivat pilkkoutua tämän reaktion takia pienemmiksi mikromuoveiksi. Lisäksi biohajoaminen voidaan vielä tarkentaa tapahtuva solun sisäisesti, eikä esimerkiksi abioottisesti tapahtuva entsyymaattinen hajoaminen ole biohajoamista.⁴⁰

Biohajoavat polymeerit voidaan jakaa esimerkiksi seuraavaan neljään luokkaan.⁴¹ Ensimmäisenä ovat maataloudesta saatavat polymeerit (agropolymeerit), joita ovat polysakkaridit, proteiinit ja lipidit. Polysakkarideja, joita käytetään päällysteissä ovat esimerkiksi tärkkelykset, lignoselluloosasta rakentuvat kasvit sekä muut polysakkaridit kuten pektiini ja kitosaani. Proteiini ja lipidit voidaan jakaa eläinpohjaisiin (kaseiini, hera, kollageeni) ja kasvipohjaisiin (zein, soija ja gluteeni). Seuraavana ovat polyesterit, joita saadaan pieneliöiden tuottamista reaktioista, kuten käymisreaktioista. Näitä ovat polyhydroksialkanoaatit (PHA, PHB, PHBV). Yhtenä ryhmänä ovat polyesterit, joita saadaan syntetisoimalla biomassasta saatuna monomeerejä, kuten polylaktidit. Viimeisenä ryhmänä ovat petrokemikaaleista valmistettavat polymeerit, jotka ovat biohajoavia. Näitä ovat polykaprolaktoni, polyesteriamidit ja polybutyleenisukkinaatti.

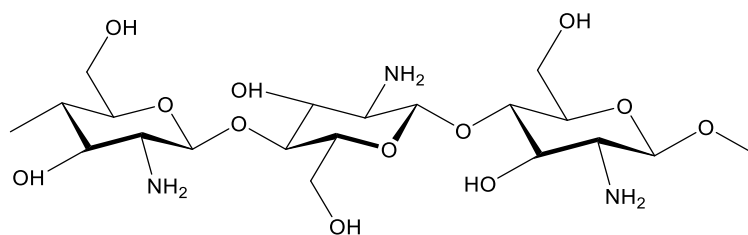
3.6.1 Agropolymeerit

Kitiini on selluloosan ja tärkkelyksen ohella yleisin luonnossa esiintyvä orgaaninen yhdiste ja polysakkaridi. Kitiini ja sen johdannainen kitosaani ovat aminopolysakkarideja ja niiden rakenne on samankaltainen kuin selluloosalla. Kitiiniä saadaan niveljalkaisten kuorista, hyönteisistä, hiivoista ja sienten soluseinämistä.⁴² Kuvassa 11 on esitetty kitiinin ja vertailuna selluloosan rakenne.



Kuva 11. Kitiinin ja selluloosan rakenne.

Kitosaani koostuu β -1,4-glykosidisioksilla toisissaan kiinni olevista 2-amino-2-deoksiglukoosi yksiköistä. Kitosaania valmistetaan deasetyloimalla kitiiniä natriumhydroksidillä. Syntyvän kitosaanin deasetylaation aste on yleensä 60–100 %. Kitosaania voidaan tuottaa myös entsymaattisesti *Mucorrouxii* sienestä eristettävien entsyymien avulla.^{42,43} Kitiinistä deasetylaatiolla poistuva asetyyliryhmä jättää jälkeensä hyvin reaktiivisen aminoryhmän. Kuvassa 12 on esitetty kitosaanin rakenne.



Kuva 12. Kitosaanin rakenne.

Ominaisuuksiltaan kitiini on hyvin hydrofobinen ja liukenematon veteen ja yleisiin orgaanisiin liuottimiin. Kitosaani taas on liukoinen hyvin laimeisiin happoihin. Kitosaanista on helppo tuottaa taipuisia ja läpinäkyviä kalvoja. Syntyvällä kalvolla on hyvät antibakteeriset ominaisuudet, mutta huono UV-suoja ja alhainen happi- ja vesibarrier.⁴⁴ Kitosaanin ominaisuuksia päällysteenä voidaan parantaa useammalla päällystekerroksella tai muodostamalla komposiittikalvoja. Zou *et. al.*⁴⁵ artikkelissaan kasvattivat päällysteen

mekaanista lujuutta, happi- ja kosteusbarrieria ja UV- suojaa tuottamalla komposiittikalvoja kitosaanista, ligniinin nanopartikkeleista ja asyloiduista soijaproteiini-isolaattinogeeleista. Kitosaanista tuotettavat kalvot ovat täysin biohajoavia ja kompostoituaessaan tuottavat oligosakkarideja.⁴⁴

Proteiinit ovat satunnaisia kopolymeerejä, jotka koostuvat aminohapoista. Proteiinien sivuketjut ovat hyviä reittejä muokata päällystettä pakkauksiin sopivaksi. Proteiinit voidaan niiden lähteen mukaan jakaa eläin- ja kasviproteiineihin. Eläinproteiineja ovat esimerkiksi kaseiini, hera ja kollageeni. Kasviproteiineja ovat esimerkiksi maissin zein-proteiini, gluteeni ja soijan proteiinit. Proteiineja päällystetään yleensä dispersio- tai ekstruusiopäällystyksellä. Jotta voidaan päällystää dispersiopäällystyksellä, halutun proteiinin pitää olla liukoinen veteen tai muuhun pooliseen liuottimeen.⁴⁶ Proteiinit tarttuvat usein hyvin paperiin ja kartonkiin funktionaalisten ryhmiensä takia. Ennen päällystystä proteiinit usein denaturoidaan, jotta ne menettävät tertiäärisen rakenteensa ja paljastavat vapaita reaktiivisia ryhmiä. Vapaana olevien funktionaalisten ryhmien avulla voidaan muodostaa kiinteämpi polymeeriverkosto (ristisitoutuminen) tai vaikuttaa syntyvän polymeerin kemiallisiin ominaisuuksiin.⁴⁶

Proteiineilla on erinomainen kaasubARRIER, joka on riippuvainen ilmankosteudesta. Erityisesti kasvipohjaiset proteiinit ovat hyvin herkkiä ilmankosteudelle. Tähän voidaan vaikuttaa esimerkiksi sekoittamalla useampia proteiineja tai biopohjaisia päällysteitä tai laminoinnilla. Pehmentimet, joita usein joudutaan käyttämään proteiinien kanssa, vaikuttavat myös WVTR:ään, koska ne vähentävät mahdollisten vetysidosten määrää.⁴⁶

Kaseiinit (α 1, α 2, β ja κ -kaseiini) ovat proteiineja, joita esiintyy nisäkkäiden maidossa. Lehmänmaidosta kaseiini vastaa jopa 80 % proteiineista ja kokonaismassasta 2,6 %. Kaseiinit ovat soluissa kaseiinimiselleinä, joissa on eri kaseiiniproteiinien lisäksi esimerkiksi kalsiumfosfaattia.⁴⁷ Kalsium aiheuttaa misellissä kaseiinien ristisitoutumista. Kaseiinimisellit ovat myös lämpöstabieleja ja amfipaattisia.⁴⁶ Kaseiini esiintyy myös natriumkaseinaattina, joka on liukoinen veteen, jolloin sitä voi käyttää dispersiopäällystämässä. Suuresta määrästä proliini-aminohappoja ja rikkisiltojen puutteen takia, kaseiiniproteiinilla on hyvin vähän tertiääristä rakennetta. Tämän takia proteiini ei denaturoidu.⁴⁶ Epäjärjestäytynyt rakenne tekee kaseiinista kuitenkin helposti kemiallisesti muokattavan.⁴⁸

Koska kaseiini ei ole liukoinen veteen ja kaseiinista syntyvä polymeeri on hyvin venyvää, kalvot tuotetaan pääasiassa ekstruusiolla tai puhallusmuovauksella.⁴⁸ Kaseiinipohjaiset kalvot

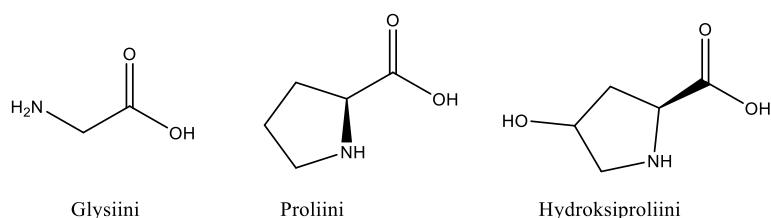
ovat herkkiä vedelle ja niiden WVTR on suuri.⁴⁶ Kaseiini ei liukene veteen, mutta on hyvin hygroskooppinen ja voi imeä itseensä puolen painonsa verran vettä päivän aikana.⁴⁸

Hera on juuston tuotannossa sivutuotteena syntyvä neste. Hera vastaa noin 20 % maidon proteiineista. Pääkomponentin, beetalaktoglobuliinin, lisäksi herassa on esimerkiksi alfalaktalbumiinia, glykomakropeptidiä ja boviiniseerumia.⁴⁹ Hera voidaan jakaa herakonsentraattiin ja -isolaattiin, joista heraisolaatissa on enemmän proteiinia.⁵⁰

Herassa globulaaristen proteiinien, kuten beetalaktoglobuliinin, hydrofobiset ryhmät ja tioliryhmät ovat molekyylin sisäosassa. Beetalaktoglobuliinissa on kaksi rikkisidosta ja sen lisäksi yksi vapaa tioliryhmä, jonka avulla yhdiste pystyy muodostamaan lisää rikkisiltoja. Alfalaktalbumiinissa taas ei ole vastaavia reaktiivisia ryhmiä. Kalvot valmistetaan yleensä denaturoimalla heran proteiinit nestemäisessä liuoksessa, jolloin lämmitys tuhoaa proteiinin tertiäärin rakenteen ja tioliryhmät ja hydrofobiset ryhmät tulevat esille.⁴⁶ Esimerkiksi rikkisiltoja muodostuu molekyylien välille kun proteiini denaturoidaan. Dispersiopäällystyksellä tuotettavat kalvot muodostavat erinomaisen happibarrierin, johtuen molekyylin sisäisten vetysidosten määrästä. Molekyylien silloittuminen parantaa heran barrierominaisuuksia.⁵⁰

Jopa 90 % heran painosta voi olla vettä, jonka takia sen kuljettaminen ei kannata tuotantomielessä. Heraa ei myöskään voi laskea suoraan maahan tai vesistöihin, johtuen sen suuresta mineraalikonentraatiosta ja laktoosin määrästä.⁴⁹

Kollageeni on rakenneproteiini, jota on eläinten kudoksissa kuten ihossa, rustossa ja luissa, ja se koostuu yleensä glysiinistä, proliinista ja hydroksiproliinista.⁴⁸ Kuvassa 13 on esitetty edellä mainitut aminohapot.



Kuva 13. Kollageenin rakenteessa esiintyvät aminohapot: glysiini, proliini ja hydroksiproliini.

Kollageenissa proteiinit ovat kolmoishelikaalissa ja muodostavat tropokollageenin, joka on tiheä, elastinen ja liukenematon. Molekyylien sisäisiä kovalenttisiä sidoksia ei ole paljoa, mutta helikaalin pään molekyylit ovat hyvin sitoutuneita toisiinsa. Päässä olevien kovalenttisten

sidosten hajottaminen ja proteiinien eristäminen muusta luu ja ihoaineksesta tuottaa gelatiinia. Gelatiini taas menettää kolmoishelikaalirakenteensa jo matalissa lämpötiloissa (n. 60 °C).⁴⁶ Gelatiini valmistetaan kollageenista happo- tai emäshydrolyysillä, joka tuottaa veteen liukenevia fragmentteja. Gelatiinista on helppo tuottaa kalvoja, mutta ne ovat hauraita ja vaativat pehmentimien käyttöä⁴⁶ Kalvot ovat herkkiä kosteudelle, ja vaativat kemiallista muokkausta tai kopolymeerejä että niitä voidaan käyttää pakkauksissa.⁴⁸ Kalvot voidaan valmistaa valamalla, ekstruusiolla tai dispersiopäällystyksellä.

Biokemisti Thomas Burr Osborne jakoi viljojen proteiinit 1890 luvulla neljään eri luokkaan niiden liukoisuuskokien mukaan. Albumiinit ovat liukoisia veteen, globuliinit laimeisiin suolaliuoksiin, prolamiinit vesialkoholiliuoksiin ja gluteliinit laimeisiin happoihin. Maississa on kaikkia neljää Osbornen fraktiota vaihtelevissa määrin riippuen lajikkeesta, mutta yleensä prolamiinia on 50 % proteiineista. Maissista valmistettavat kalvot ovat hauraita ja vaativat pehmentimiä.⁴⁸

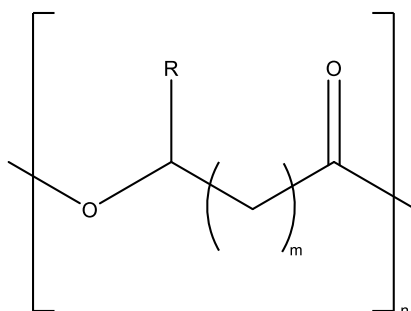
Gluteeni on varastoproteiini, jota saadaan tärkkelyksen ja etanolin sivutuotteena esimerkiksi vehnästä ja maissista. Gluteeni koostuu 50 eri proteiinista, joilla on erilaisia fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Proteiineissa on kuitenkin suuri määrä poolittomia aminohappoja, minkä takia gluteenilla on alhainen hydrofiilisyyden ja se ei liukene veteen.⁵⁰

Gluteeni on käsittelemättömänä hyvin viskoelastista johtuen rikkisilloista molekyylien välillä. Gluteenin rakenne on tällöin 500–10 000 kDa. Jotta gluteenia voidaan käyttää päällysteenä, nämä rikkisillat pitää ensin pelkistää ja syntyvät 32–88 kDa painoisia gluteeniyksiköitä.⁴⁸ Kalvona gluteeni on hyvin kiiltävä ja muodostaa barrierin vettä vastaan, mutta vain tietyissä ilmankosteuksissa.⁴⁸

3.6.2 Polyesterit, joita saadaan käymisreaktiolla tai mikrobituotannolla

Polyhydroksialkanoaatit (PHA) ovat biologisesti tuotettavia polyestereitä, joiden hydroksialkanoaattimonomeeriyksiköt voivat olla hyvin vaihtelevia. PHA:ita tuottavat solut mahdollistavat sellaisten polymeerien tuottamisen mikä ei laboratorioissa kemiallisella synteesillä ole mahdollista. Monet mikro-organismit syntetisoivat ja varastoivat PHA:ita stressitilanteissa solujen solulimassa veteen liukenemattomina yhdisteinä.⁵¹ Kuvassa 14 on esitetty PHA:n yleinen rakenne. PHA:t rakentuvat enantiomeerisesti puhtaista R-konfiguraation 3-hydroksialkanoaattimonomeereistä (3HA), joiden rakenne saadaan, kun

kuvassa 14 oleva indeksi m on 1. Syntyvän enantiomeerin puhtaus johtuu polymerisoivasta entsyymistä, PHA syntaasista.⁵¹



Kuva 14. Polyhydroksialkanoaattien yleinen rakenne.

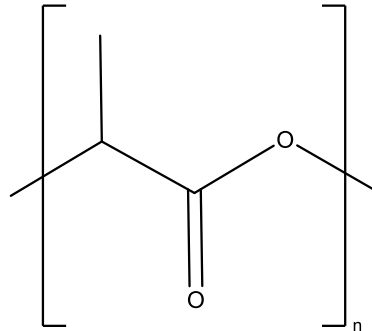
PHA:t voidaan jakaa kolmeen ryhmään riippuen niiden monomeeriyksiköiden hiiliketjujen pituudesta: lyhyisiin, keskipitkiin ja pitkiin. Lyhyet PHA:t ovat kovia, hauraita ja kiteisiä, kun taas keskipitkät polymeerit ovat elastomeerisiä ja osakiteisiä, joilla on alhainen vetolujuus ja niiden lasisiirtymälämpötilat ovat alhaisia.^{52a}

Säätelämällä eri monomeerien määrää PHA:ssa voidaan vaikuttaa syntyvän polymeerin ominaisuuksiin. Tunnetuin polyhydroksialkanoaatti on polyhydroksibutyraatti (PHB), joka koostuu R-3-hydroksybutyraateista (3HB), joissa kuvassa 14 esitetty ryhmä R on metyyli.^{51,53} Syntyvä polymeerin korkea kiteisyys, alhainen hajoamislämpötila (270 °C) ja korkea sulamislämpötila (180 °C) vaikeuttaa kuitenkin ajettavuutta esimerkiksi ekstruusiolla, jonka takia mukaan sekoitetaan muita PHA:ita, kuten 3-hydroksivaleraattia tai 4-hydroksibutyraattia. Syntyviä polymeerejä voidaan muokata entsyymien avulla, joita biosynteesireitissä käytetään.

PHA:t ovat termoplastisia ja biohajoavia. PHA:t tuottavat hapellisissa olosuhteissa hajotessaan hiilidioksidia ja vettä ja anaerobisissa olosuhteissa metaania ja vettä.^{52b} Ominaisuuksiltaan PHA:t ovat hydrofobisia ja toisin kuin monet muut biopohjaiset päällysteet, ne tuottavat hyvän vesihöyrybarrierin. PHA:t tuottavat myös hyvän resistenssin UV-valoa vastaan ja kaasubarrierin happea ja hiilidioksidia vastaan, joka on samankaltainen kuin synteettisissä päällysteissä kuten PET:ssä. PHA:illa on hyvä rasva- ja hajubarrier, mutta esimerkiksi PHB:llä esiintyy ominaishajua.^{54,55} Päällyste tuotetaan yleensä ekstruusiopäällystyksellä, mutta myös dispersiopäällysteitä on tuotettu.⁵⁶

3.6.3 Biopohjaisista monomeereistä valmistettavat polymeerit

Polylaktidi, PLA, on täysin biopohjainen ja biohajoava polyesteri, jota voidaan valmistaa esimerkiksi sokerijuurikkaasta ja maissista käymisreaktiolla. Laktidi on yksinkertaisin hydrokarboksyylihappo, jossa on asymmetrinen hiiliatomi, jonka takia PLA esiintyy raseemisena seoksena. D, L- laktidista valmistettava D,L-PLA on amorfainen, kun taas kiraaliset D-PLA ja L-PLA ovat kiteisiä polymeerejä.⁵⁷ Kuvassa 15 on esitetty PLA:n rakenne.



Kuva 15. Polylaktidin rakenne.

PLA valmistetaan renkaan avaavalla polymeroinnilla (ROP, ring opening polymerization). Biomassasta käymisreaktiolla tuotettava maitohappo pitää dimerisoida laktidiksi, että edellä mainittua polymerisointimenetelmää voidaan käyttää. PLA:ta voidaan tuottaa myös suoraan kondensoimalla D tai L maitohaposta.⁵⁷ PLA:lla päällystäminen toteutetaan tällä hetkellä ekstruusion avulla. Syntyvä kalvo on kuitenkin hauras, minkä takia mukaan sekoitetaan yleensä lisäaineita tai PLA:ta käytetään kopolymeerinä esimerkiksi PE:n tai PP:n kanssa.⁵⁸

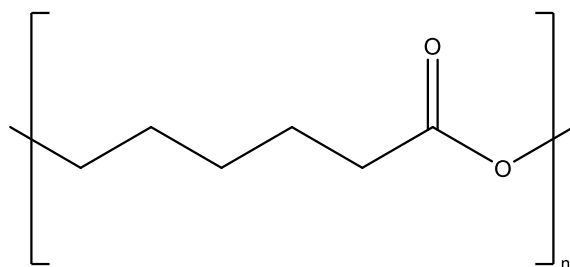
Emulsiopolymerisaatiossa lateksit tuotetaan vapaaradikalisaatiopolymerisoinnin avulla, joka ei ole mahdollista maitohapolle tai laktidille. PLA:sta tuotettava dispersiopäällyste tuotetaan dispersoimalla valmiiksi tuotettua polymeeriä.⁵⁹ Belletti *et. al.*⁶⁰ tuottivat tutkimuksessaan dispersiopäällysteitä, joissa ei käytetty kloorattuja liuottimia, jotta syntyviä päällysteitä voidaan käyttää elintarvikepakkauksissa. Valittuina liuottimina käytettiin esimerkiksi etyyliasetaatia. Tutkimuksessa saatiin tuotettua 20 m-% kuivapainolla olevaa PLA dispersiota.

Ekstruusiolla muodostettava PLA-kalvo on kirkas ja hydrofobinen. PLA on täysin kompostoitava ja vaikka PLA on hydrofobinen, veden mikrobit pystyvät hajottamaan PLA:n vedeksi ja hiilidioksidiksi. Ensimmäinen vaihe on PLA:n hajoaminen maitohapoksi lämmön ja kosteuden vaikutuksesta. Hajoaminen vaatii noin 60 °C lämpötilan. Tämän jälkeen mikrobit

hajottavat maitohapon hiilidioksidiksi, metaaniksi ja vedeksi. PLA:n täysi kompostoituminen kestää muutamasta kuukaudesta kahteen vuoteen.⁵⁸

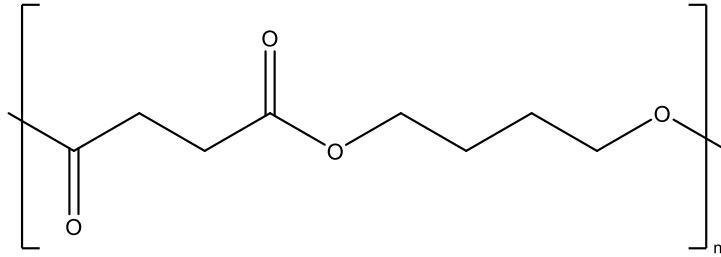
3.6.4. Biohajoavat petrokemialliset polymeerit

Polykaprolaktoni (PCL) on synteettinen lineaarinen polyesterei, jota valmistetaan ϵ -kaprolaktonista renkaan avaavalla polymeroinnilla. ϵ -kaprolaktoni valmistetaan raakaöljystä eli se ei ole biopohjainen. Yhdiste on kuitenkin hitaasti biohajoava hydrolyysin kautta.⁵⁰ Koska PCL:llä on korkea hapen ja WVTR, tämä rajoittaa sen käyttöä yksinään pakkauksissa.⁶¹ Kuvassa 16 on esitetty PCL:n rakenne.



Kuva 16. Polykaprolaktonin rakenne.

Polyalkaani-alkanoaatteja eli polymeerejä, joissa on vain yksinkertaisia sidoksia ja esteriryhmä ovat esimerkiksi polybutyleenisukkinaatti PBS, polybutyleeniadipaatti PBA ja polyeteeniadipaatti PEA. Nämä yhdisteet ovat usein synteettisiä, mutta biohajoavia. Esimerkiksi PBA:ta käytetään pehmentimenä vähentämään muiden muovien haurautta.⁶² PBS valmistetaan meripihkahapon ja 1,4-butaanidiolin polykondensaatiolla. Kuvassa 17 on esitetty PBS:n rakenne. Monomeerit voivat kuitenkin olla peräisin fossiilipohjaisista tai uusiutuvista lähteistä. PBS on kiteinen polymeeri, jota käytetään ekstruusiopäällystyksessä.⁶³ PBS:n happibarrier vastaa ominaisuuksiltaan PLA:n happibarrieria, mutta WVTR taas on suurempi kuin edellä mainitulla PLA:lla. Tämän takia PBS usein käytetäänkin kopolymerinä yhdisteiden kanssa, joilla on parempi vesihöyryn kestävyys.⁶¹



Kuva 17. Polybutyleenisukkinaatin rakenne.

PBS voidaan kopolymerisoida esimerkiksi adipiinihapon kanssa tuottaen polybutyleenisukkinaatti-ko-adipaattia (PBSA). Luoma *et. al.*⁶⁴ artikkelissaan tutkivat PBSA ja PHB käyttöä yhdessä päällysteenä ja syntyvän kalvon ominaisuuksia. PHB:tä lisätessä kiteisyyden kasvamisen lisäksi alhaisin hapen läpäisykyky saatiin käyttämällä 50 % PHB:tä. PHB lisäys paransi myös vesihöyrynkestävyyttä. Samalla PBSA paransi polymeerien ajettavuutta.⁶⁴

3.7 Ekstruusiopäällysteiden kierrätettävyys ja kompostointi

Elintarvikepakkauksissa käytettävä kartonki on neitseellistä eli ruokatuotteiden kanssa kosketuksissa olevat pakkaukset eivät ole valmistettuja kierrätysmateriaaleista steriiliyden vuoksi.²¹ Suomen keräyskartongin ja -paperin talteenottoaste on Euroopan ja maailman suurimpia; paperin ja kartongin 87 % ja aaltopahvin yli 90 %. Suomen paperiteollisuus keskittyy kuitenkin neitseellisen massan tuotantoon ja vain 5 % käytetystä kuituraaka-aineesta on kierrätyskuitua ja vain muutama tehdas Suomessa käyttää kierrätettyä kuitua raaka-aineena. Kierrätetyn kuidun käytettävyyteen vaikuttaa kuidun saatavuus, lainsäädännöt, jotka koskevat pakkauksia joita kuidusta valmistetaan, käytön taloudellisuus sekä kierrätetyn massan ominaisuudet.²

Talteenotetut paperi- ja kartonkituotteet on käsiteltävä ennen uusien tuotteiden valmistusta. Käsittelyssä on tavoitteena kuitujen alkuperäisten ominaisuuksien palauttaminen ja epäpuhtauksien poistaminen. Epäpuhtauksien lisäksi paperista ja kartongista erotetaan käytetyt täyteaineet, päällysteet, musteaineet sekä lisäaineet. Keräyspahvista ja nestepakkauskartongeista saatavista kuiduista valmistetaan esimerkiksi hylsyjä paperiteollisuuteen sekä niitä käytetään kartonkien keskikerroksissa ja aallotuskartongissa. Paperi ja kartonki, jota ei voida käyttää uudestaan esimerkiksi likaisuutensa vuoksi, poltetaan.²

Päällysteiden, painovärien ja muiden irtoaineiden poistaminen tapahtuu pulpperissa, säiliössä, jossa kiinteä kierrätyskuitu lietetään nesteeseen. Hajottaminen tapahtuu pulpperin roottorin avulla ja joskus tämän lisäksi kemiallisesti. Pulperoinnin laatuun vaikuttaa pulperoinnin aika, veden lämpötila ja pH, kemikaalit vedessä ja kierrätettävän tuotteen ominaisuudet.^{2,65} Kuidun kierrätysastetta ei aina rajoita kuidun muuttuminen käsittelyssä (kuten lyheneminen) vaan usein ongelmana on prosessiin tulevat ja kiertovesiin kertyvät epäpuhtaudet. Pulperoinnissa esimerkiksi muovikerros hajoaa pienemmiksi hiutaleiksi, jotka tukkivat suodattimet, joiden avulla kuidut erotetaan epäpuhtauksista.^{2,66}

Parantaakseen polyeteenin irtoamista kartongista, Al-Gharrawi *et. al.*⁶⁷ päällystivät kartongin nanofibriloidulla selluloosalla (NFC). NFC-kerros tuottaa kerroksen, joka heikentää kostuessaan muovin ja kuitujen välisiä sidoksia. Tutkimuksessa saatiin paljon parempi kuidun talteenottomäärä kuin ilman NFC-päällystettä, jopa 2 g/m² määrällä.⁶⁷ Ongelmana ekstruusiopäällystettyjen pakkausten kierrätyksessä on ajatus siitä, että muovien erottelu kuiduista on hankalin osuus prosessia, vaikka tosiasiasa kierrätystoiminnan puuttuminen vaikeuttaa kierrätystä eniten. Esimerkiksi polyeteenillä päällystettyjä kahvikuppeja tuotetaan 118 miljardia kappaletta vuodessa, joista kierrätetään vain 1 %. Tämä johtuu talouksien ja yritysten huonoista kierrätysmahdollisuuksista, ja siitä että monet jätehuollot eivät käsittele ruokakontaminoituja jätteitä. Kuppien kompostoituminen ei ole mahdollista, sillä tuote on yleensä päällystetty molemmin puolin, jolloin mikro-organismit eivät pääse hajottamaan sisällä olevaa kuitua. Lisäksi monet muovit hajoavat mikromuoveiksi valon ja hapen vaikutuksesta, mikä ei ole haluttua.⁶⁶

Muovien kierrättäminen vaihtelee hyvin maittain, muovityypin mukaan sekä päällystemenetelmän mukaan. Muoveilla päällystettyjen pakkausten kierrättäminen vaatii optimoidun kierrätysohjelman, sekä kierrätetyn kuidun käyttäminen pakkauksissa pitää olla edullisempaa kuin neitseellisen kuidun käyttäminen. Kierrätettäviä tuotteita on myös saavuttava jatkuvasti kierrätettäville tehtaille, jotta tuotanto on kannattavaa. Amerikassa ja Iso-Britanniassa monet yritykset ovat parantaneet kierrätysohjelmaa järjestämällä keräyspisteitä yrityksille. Smart Planet Technologies (Earthcoating) ja Beautiful Cups Hollannissa ovat myös vähentäneet kahvikupeissa käytettävän muovin määrää, mikä helpottaa pulperointiprosessia.⁶⁶

Polymeerit, jotka ovat rakenteeltaan pelkkiä hiilivetyjä kestävät hyvin yleisimpiä hajotusmenetelmiä. Sen sijaan polymeerit, joissa on heteroatomeja kuten happea ketjussaan ovat herkempiä hajoamiselle. Tällaisia polymeerejä ovat esimerkiksi polyesterit ja polyamiinit. Kuitenkin jos polymeereissä on aromaattisia ryhmiä, ne tekevät polymeereistä kestävämpiä,

vaikka kyseessä olevassa polymeerissä esiintyisikin sidoksia, jotka ovat herkempiä esimerkiksi hydrolyysille. Tällainen muovi on esimerkiksi PET.⁶⁸

Lisäksi syy muovien hajoamattomuuteen luonnossa ja talouksien komposteissa piilee rakenteen lisäksi näissä paikoissa esiintyvissä hajottajissa. Edellä mainittua PET:iä hajottaa entsyymaattisesti esimerkiksi gramnegatiivinen bakteeri *Ideonella sakaiensis*. Bakteeri tuottaa entsyymejä kuten PETAasia ja MHETAasia. PETAasi on esteraasi, joka katalysoi PET:n hajoamisen hydrolyysin avulla monomeeriseksi 2-hydroksietyyli-tereftalaattihapoksi. MHETAasi taas pystyy katalysoimaan tämän yhdisteen hajoamista etyleeniglykoliksi ja tereftalaattihapoksi.⁶⁹ Olemassa on myös muita pieneliöitä, jotka pystyvät nopeuttamaan hitaasti hajoavien muovien hajoamisprosessia. Näitä pieneliöitä ei esiinny kuitenkaan suurissa määrin vapaasti luonnossa ja kotitalouksien komposteissa, jonka takia biohajoaminen onnistuu vain teollisessa kompostoinnissa.

Vaihtoehtoina ekstruusiolla päällystettävälle muoveille on dispersiopäällysteet. Dispersiopäällysteet ovat helpommin pulperoitavissa kuin ekstruusiolla tuotetut päällysteet. Tämän lisäksi dispersiopäällystyksessä voidaan käyttää myös synteettisiä ekstruusiosta käytettäviä muoveja.⁷⁰ Biomuovien käyttäminen ekstruusiosta päällysteenä mahdollistaa taas pakkausten teollisen ja joissain tapauksissa talouksissa tapahtuvan kompostoinnin.

3.8 Dispersiopäällysteiden ja biopohjaisten päällysteiden kierrätettävyys ja kompostoituvuus

Dispersiopäällysteiden kehittämisessä on ollut tarkoituksena tuottaa päällyste, joka on helposti kierrätettävissä. Kierrätykseen kuuluu usein pulperointi, kompostointi sekä ei uudelleenkäytettävissä olevien aineiden polttaminen. Dispersiopäällysteissä etuna on se, että jätettä päätyy poltettavaksi vähemmän, koska biohajoavat päällysteet, joita päällystetään dispersiopäällystyksellä, ovat usein kompostoituvia.

Dispersiopäällystetyt paperi ja kartonkituotteet ovat pääsääntöisesti pulperoitavissa, mikä mahdollistaa suuremman kuitujen uudelleenkäyttöprosentin kuin ekstruusiopäällystetyillä pakkauksilla. Pulperoitavuuteen vaikuttaa esimerkiksi päällysteen paksuus; paksumpi kerros päällystettä on vaikeampi pulperoida. Lisäksi tuotteen esipäällystys parantaa pulperoitavuutta estämällä dispersiopäällysteen kulkeutumisen pohjaan. Myös päällysteen kemialliset ominaisuudet vaikuttavat pulperointiin. Esimerkiksi päällysteen hydrofobisuus

hidastaa pulpperointiprosessia. Viimeisenä polymeeripartikkelien yhteenliittymisaste vaikuttaa pulpperoitavuuteen. Dispersiopäällysteiden pulpperoitavuus ei takaa kuitenkaan sitä, että materiaaleja kuten kuituja on mahdollista käyttää uudelleen. Päällysteitä on mahdollista jäädä kuitujen sekaan, joka vaikeuttaa paperikoneen toimintaa märkäässä. Etuna dispersiopäällysteillä on siis niiden kompostoitavuus.

Synteettisten dispersiopäällysteiden pulpperoitavuutta on tutkittu enemmän kuin biopohjaisten. Ovaska *et. al.*⁷¹ tutkimuksessaan selvittivät biopohjaisten päällysteiden pulpperoitavuutta suhteessa synteettisiin päällysteisiin. Tutkimuksessa verrattiin kaupallisesti polyolefiinillä päällystetyn kupin ja biopolymeereillä (hydroksipropyyliselluloosa ja hydroksipropyloitu tärkkelys) päällystettyjen näytteiden pulpperoitavuutta. Biopohjaisten päällysteiden pulpperoitavuus oli huono verrattuna kaupallisesti päällystettyyn synteettiseen tuotteeseen. Tutkimuksessa biopäällystettyjen tuotteiden kierrätetty kuitu oli kuitenkin ajettavuudeltaan parempaa kuin neitseellinen kuitu.⁷¹ Mineraalien lisäys päällysteisiin parantaa myös pulpperoitavuutta mahdollistamalla pienempien päällystepartikkelien syntymisen pulpperoinnissa.⁷²

Ongelmana dispersiopäällysteitä käyttävillä yrityksillä on dispersiopäällysteiden viherpesu. Yleisimmät dispersiopäällysteet valmistetaan synteettisistä yhdisteistä kuten SA-lateksista ja akrylaateista, jotka eivät ole biohajoavia. Monet yritykset mainostavat dispersiopäällystettyjä tuotteitaan, jotka on päällystetty edellä mainituilla yhdisteillä, kompostoitaviksi. Dispersiopäällysteet saattavat läpäistä kompostointi- ja kierrätystestit helpommin kuin ekstruusiopäällysteet, johtuen niiden vähäisestä kokonaismassasta pakkauksessa. Dispersiopäällysteiden pulpperoinnissa esiintyy samaa ongelmaa kuin ekstruusiopäällysteiden pulpperoinnissa; päällysteet hajoavat pienemmiksi mikromuoveiksi, jotka päätyvät jäteveteen.⁷³

Lisäksi synteettisillä dispersiopäällysteillä on mahdollista kiertää SUP direktiiviä. SUP direktiivissä ulkopuolelle jäävät muovit, joita käytetään liimojen osina, sideaineina tai väriaineina. Jotkin yritykset voivat siis mainostaa tuotteitaan täysin muovittomina koska dispersiopäällyste esitetään liimana tai sideaineena ja jos muovia esiintyy riittävän vähän näissä.⁷⁴

4 Mittausmenetelmät

Päällystemäärien mittaamisen avulla voidaan varmistaa ihanteellinen päällystemäärä paperi- ja kartonkipakkauksissa. Oikealla päällystemäärällä saadaan päällysteelle tasainen laatu, hyvät painatusominaisuudet ja saadaan kustannussäästöjä, kun päällystettä on oikea määrä. Päällystemäärän mittauksesta saadaan tuloksia päällystettäessä sekä päällystyksen jälkeen esimerkiksi laboratoriosta tai paperikoneella olevasta online-mittarista.

Laboratoriossa mitattaessa paperin täyteaineiden ja päällysteiden määrät näkyvät usein samassa mittauksessa eikä niitä pysty erottamaan. Laboratoriossa voidaan käyttää erilaisia tuhkimismenetelmiä, joilla saadaan selville paperin tuhkan määrä eli epäorgaanisten täyteaineiden ja päällysteiden määrä näytteessä. Tuhkimismenetelmissä näytettä poltetaan usein tunnin ajan esimerkiksi 900 °C, jonka jälkeen jäljelle jäävä tuhkamäärä punnitaan.⁷⁵ Mittaustarkkuutta ja näytteen palamista on parannettu esimerkiksi mikroaaltojen avulla polttamisella, hapella rikastetulla palamisreaktiolla ja kuivanäyttemenetelmällä, jossa näyte on kuivattu ennen polttoa, jotta mittauksessa ei tarvitse ottaa huomioon kosteuden vaikutusta painoon. Näytettä tuhkimista myös epäorgaanisia yhdisteitä voi palaa, joka vaikuttaa tulokseen. Tuhkimismenetelmien sijasta näyte voidaan liuottaa ja selvittää tuhkan määrä erilaisilla kromatografisilla ja titrimetrisillä menetelmillä. Laboratoriossa voidaan käyttää apuna myös erilaisia suoria menetelmiä, kuten röntgenfluoresenssia ja gammasäteilymittausta, joka ei vaadi näytematriisin tuhoamista.⁷⁵

Laboratoriossa tehtävät tutkimukset ovat kuitenkin usein aikaa vieviä, näytemäärät usein vähäisiä sekä tulosten linkittäminen on hankalaa linjalla sillä hetkellä tapahtuviin asioihin. Online-mittausmenetelmissä on hyötynä jatkuva mittaaminen sekä nopeat reaktiot muutoksiin linjalla.⁷⁶ Mittausmenetelmässä on tärkeää, että tulos on tarkka lyhyilläkin mittausjaksoilla ja mittausta on herkkä tutkittavalle aineelle eli päällysteelle ja vähemmän herkkä substraatille ja sen kosteudelle. Menetelmässä on tärkeää myös, että tulosten tarkkuuteen ei vaikuttaisi päällystyspastan koostumuksessa tapahtuvat muutokset.⁷⁷

Päällysteen online-mittaus voidaan suorittaa kuivapainoeromenetelmällä, tuhkaeromenetelmällä tai optisilla eli suorilla menetelmillä. Kuivapainoeromenetelmässä päällystemäärä saadaan mittaamalla kuivapaino ennen ja jälkeen päällystyksen, kun taas tuhkaeromenetelmässä päällystemäärä saadaan vertaamalla tuhkapitoisuutta ennen ja jälkeen päällystyksen. Optisissa menetelmissä mitataan usein päällystepastasta jotain tiettyä komponenttia, jonka avulla voidaan laskea päällystemäärä resepti tunnettaessa. Mittaus voidaan

suorittaa infrapuna- tai röntgenfluoresenssiantureilla. Röntgenfluoresenssimenetelmää voidaan käyttää, jos päällysteessä on fluoresoivia aineita.

Päällystemäärän mittauksessa voidaan käyttää hyödyksi myös kemometrisiä menetelmiä, joissa kemiaan yhdistetään tilastollisia ja matemaattisia menetelmiä. Kemometriassa datan käsittely aloitetaan esimerkiksi suodattamalla ja korjaamalla saatua dataa. Dataa voidaan siistiä ja yksinkertaistaa esimerkiksi pääkomponenttianalyysillä (PCA, principal components analysis), jonka tarkoituksena on etsiä monidimensioisesta datasta vain keskeisimmät komponentit ja esittää informaatio näiden avulla. SIMCA-analyysillä (soft independent modelling by class analogy) voidaan myös etsiä ja esittää tärkeä data datajoukosta. Analyysimenetelmien jälkeen outlierit eli poikkeavat havainnot voidaan poistaa mittauksesta riittävien perusteiden takia. Kvalitatiivista ja kvantitatiivista mallia voidaan syntyvien datojen avulla kehittää käyttäen apuna esimerkiksi regressioanalyysia, jossa yhden tai useamman muuttujan vaikutus tutkitaan selitettävään muuttujaan.

Optiset mittaamenetelmät perustuvat sähkömagneettisen säteilyn absorboitumiseen ja heijastumiseen näytteestä. Sähkömagneettinen säteily on valohiukkasia eli fotoneita, joilla on energia

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1),$$

jossa h on Planckin vakio, c on valon nopeus tyhjiössä ja λ fotonin aallonpituus. Mitä pienempi aallonpituus fotonilla on, sitä suurempi energia sillä on. Kun molekyyli absorboi fotonin, molekyylin energia kasvaa ja molekyyli virittyy perustilalta viritystilalle. Kaikki nämä virittymiset ovat kvantittuneita, eli ne vaativat tietyn energiamäärän tapahtuakseen. Mikroaallot aiheuttavat molekyylien rotaatiota, infrapuna-aallot molekyylien värähtelyä ja ultraviolettisäteily ja näkyvä valo virittävät elektroneja korkeammille orbitaaleille. Röntgensäteet ja lyhyet ultraviolettisäteet hajottavat sidoksia ja ionisoivat molekyyliä.⁷⁸

Säteilyn kulkiessa läpi näytteestä, aallonpituudet, jotka vastaavat viritystiloja absorboituvat näytteeseen. Transmittanssi on osuus valosta, joka läpäisee näytteen ja ei absorboidu. Transmittanssi voidaan määrittää intensiteetin muutoksen avulla

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2),$$

missä I on valon intensiteetti näytteen jälkeen ja I_0 valon intensiteetti ennen sitä. Absorbanssi voidaan määrittää transmittanssin avulla

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T \quad (3).$$

Absorbanssi on suoraan verrannollinen näytteen konsentraatioon Beerin lain mukaan

$$A = \epsilon bc \quad (4)$$

missä b on optinen kulkumatka eli näytteen paksuus, ϵ on molaarinen absorptiokerroin ja c on konsentraatio. Näytteeseen absorboitunut energia muuttuu lämmöksi, paitsi tilanteissa, joissa molekyyli relaxoituaan emittoi fotonin (fosforenssi ja fluoresenssi). Optiset menetelmät voivat perustua transmittanssin mittaamiseen, näytteestä emittoituvan säteilyn mittaamiseen tai sironnan mittaamiseen.⁷⁸

Biopohjaisten päällysteiden mittaamisen ongelmalliseksi tekee biopäällysteiden kemiallinen samankaltaisuus pohjan yhdisteiden kuten selluloosan kanssa. Biopohjaiset päällysteet voivat myös olla pohjan yhdisteitä kuten selluloosaa. Näiden päällysteiden erottaminen ja päällystemäärien kvantitatiivinen määrittäminen vaatii paljon tutkimusta nykypäivänä sekä tulevaisuudessa. Samankaltaisten yhdisteiden erottaminen voidaan tehdä esimerkiksi käyttämällä apuna jotain funktionaalista ryhmää, jota pohjan yhdisteissä ei esiinny. Yhdisteiden, kuten selluloosan ja tärkkelyksen erottaminen toisistaan esimerkiksi infrapunaspektroskopialla vaatii yhdisteiden spektrien hienorakenteiden tulkintaa. Hienorakenteita spektriin tuottaa molekyylien rotaatioliike. Koska rotaatiotilojen energiaero on paljon pienempi kuin värähdystilojen, rotaatiotilat näkyvät spektrissä hienorakenteina. Vibraatio-rotaatio-spektrin mittaaminen onnistuu kuitenkin vain kaasufaasissa, sillä kiinteässä faasissa molekyylien väliset vuorovaikutukset vähentävät rotaatioliikettä.⁷⁸

4.1 Infrapunaspektroskopian perusteet

Atomien välillä olevat kovalenttiset sidokset ovat jatkuvassa värähdysliikkeessä, joka ilmenee sidosten venymisenä ja taipumisena. Venytysliikkeessä atomien välisten sidoksen pituus muuttuu ja taivutuksessa atomien välisten sidosten kulma muuttuu. Nämä värähdysliikkeet tapahtuvat infrapunavalon (IR) taajuuksilla. Kun molekyyliä säteilytetään IR-valolla, jossa on samoja taajuuksia kuin millä molekyyli itse värähtelee, nämä taajuudet absorboituvat ja värähtelyn amplitudi tai sidostaivutus kasvaa. Koska erilaiset sidokset värähtelevät eri taajuuksilla, ne myös absorboivat eri IR-valon taajuuksia, jonka avulla pystytään erottamaan erilaisia funktionaalisia ryhmiä näytteistä.⁷⁹

Absorboituvat taajuudet ovat siis sidosten värähtelyjen virittymisenergioita. Keski-infrapuna-alueella (MIR, aaltolukuna $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, aallonpituutena $2\,500\text{--}25\,000\text{ nm}$) esiintyy normaalivärähdyksiä, jotka ovat kytkeytymättömiä eivätkä vaikuta toistensa kanssa. Koska värähdysliike ei ole täysin harmonista, sisältää se myös ylivärähdyksiä ja kombinaatiovöitä. Nämä taajuudet sijaitsevat lähi-infrapuna-alueella (NIR, aaltolukuna $12\,820\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, aallonpituutena $780\text{--}2500\text{ nm}$). Koska epäharmonisuus värähdysliikkeessä on heikkoa, ylivärähdykset ja kombinaatiovyöt ovat spektrissä selvästi normaalivärähdyksiä pienempiä. NIR-spektroskopiassa käytetään usein apuna kemometrisiä menetelmiä, koska ylivärähdys- ja kombinaatiovöiden absorptiot ovat leveitä ja päällekkäisiä.⁷⁹

4.1.1 IR-spektroskopian mittaamenetelmät

Dispersiivisessä IR-spektroskopiassa mittaaminen perustuu valon dispersioon. Näytteen läpi kulkenut säteily jaetaan monokromaattorin avulla sen taajuuksiksi, jotka yksitellen havaitaan detektorilla. Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopiassa suurin ero on Michelsonin interferometri, joka jakaa säteilylähteen säteen kahteen säteeseen, joilla on eri pituinen matka kuljettavana. Syntyvä spektri perustuu siis interferogrammiin, joka syntyy, kun säteet kulkevat eri pituiset matkat ja interferoivat joko vaimentaen tai vahvistaen toisiaan. Interferogrammista saadaan Fourier-muunnoksen avulla taajuusspektri. Etuna FTIR:llä dispersiiviseen menetelmään on nopeus, parempi signaali/kohina-suhde sekä suurempi erotuskyky.⁷⁹

Transmissiomenetelmässä mitataan IR-säteilyn kulkeutumista näytteen läpi ja saatava transmissiospektri on kääntäen verrannollinen näytteen konsentraatioon, sillä Beerin lain (kaava 4) mukaan absorptio on suoraan verrannollinen näytteen konsentraatioon. Transmissiomenetelmällä voidaan mitata nesteitä, kaasuja sekä kiinteitä näytteitä.

Kun valonsäde kulkee kahden aineen välillä, tapahtuu valon heijastumista, riippuen aineiden taitekertoimista. Snellin laki kuvaa tätä valon taittumista rajapinnalla:

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_r \sin(\theta_r), \quad (5),$$

missä n_1 on taitekerroin ainelle 1, θ_1 on tulokulma, n_r on toisen aineen taitekerroin ja θ_r on taitekulma. Kun ensimmäisellä aineella on korkeampi taitekerroin kuin toisella aineella ja säde tulee kohtisuoraan rajapintaa nähden, säde läpäisee rajapinnan taittumatta. Jos tulokulma on pienempi kuin normaali, valo taittuu pois päin normaalista. Kriittisessä kulmassa taitekulma on

90° normaaliin nähden. Suuremmassa kuin kriittisessä kulmassa, valo heijastuu takaisin ensimmäiseen aineeseen eli tapahtuu kokonaisheijastuminen.⁸⁰

Vaimennetussa kokonaisheijastuksessa (ATR, attenuated total reflectance) näyte sijaitsee kiteen, kuten timantin tai sinkkiselenidi- tai germaniumkiteen, päällä. Aallot kulkevat kiteessä suuremmassa kulmassa kuin kriittisessä kulmassa ja kun ne osuvat kiteen ja näytteen rajapintaan säteily kokonaisheijastuu. Säteen sähkömagneettisen kentän värähtely ylittää kuitenkin hieman rajapintaa säteinä, joita kutsutaan lyhytaikaisiksi aalloiksi (evanescent waves). Taajuuksilla, joissa näyte absorboi IR-säteilyä, lyhytaikaiset aallot vaimenevat ja tämä vaimentunut säteily kulkee kiteen läpi detektorille. Detektori tuottaa vaimentuneesta IR säteilystä interferogrammin, jonka avulla spektri tuotetaan.^{80,81}

Lyhytaikaisten aaltojen tunkeuma riippuu kiteen taitekertoimesta, käytettävän säteen aallonpituudesta ja säteilyn tulokulmasta. Mitä suurempi aallonpituus on, sitä syvempi tunkeuma on. Mitä lähempänä ollaan kriittistä kulmaa, sitä syvempi aaltojen tunkeuma on. Esimerkiksi 45 ° säde tunkeutuu syvemmälle näytteeseen kuin 60° säde. Kiteen taitekerroin vaikuttaa siten, että mitä pienempi taitekerroin on, sitä syvempi aaltojen tunkeuma on. Esimerkiksi timantin taitekerroin on 2,4, joka aiheuttaa 2 µm tunkeuman näytteeseen, kun taas germaniumkiteen taitekerroin on 4, joka aiheuttaa 0,7 µm tunkeuman näytteeseen. Pienempi tunkeuma näytteeseen halutaan esimerkiksi tilanteessa, jossa näyte voi aiheuttaa liiallista säteen absorboitumista. Spektrin intensiteettiä taas kasvattaa heijastuskertojen kasvattaminen. Esimerkiksi 10 kertaa tapahtuvalla heijastuksella on 10 kertaa suurempi intensiteetti kuin kerran tapahtuvalla heijastuksella.⁸⁰

Kun IR-säde osuu näytteeseen, jossa on partikkeleja, tulosäde voi vaikuttaa näytteen kanssa monella tavalla. Säde voi peiliheijastua pinnalla olevista partikkeleista tai kulkea läpi niistä, heijastuen vasta näytematriisissa sisällä olevista partikkeleista. Diffuusiheijastuksessa (DRIFT) halutaan mitata juuri tätä näytteen sisältä eri suuntiin heijastuvaa säteilyä. Näytteestä siroava diffuusiheijastus kerätään peilien avulla detektorille. Näytteen taitekertoimella on suuri vaikutus heijastusspektriin. Aine, jolla on korkea taitekerroin, todennäköisemmin kokonaisheijastaa valon takaisin jo pinnasta, kuin aine, jolla on alhaisempi taitekerroin. Esimerkiksi jotkut epäorgaaniset aineet voivat peiliheijastaa niin vahvasti, että se aiheuttaa spektrissä taajuusvöiden inversiota (Reststrahlenin vyöt). Myös näytteen homogeenisyydellä ja partikkelien koolla on vaikutus piikkien intensiteetteihin.^{79,80,82}

Transmissiomenetelmällä mitatessa spektri voidaan esittää suoraan absorbanssina transmittanssin sijasta. Absorbanssi on Beerin lain mukaan suoraan verrannollinen näytteen konsentraatioon, jolloin päällystemäärä saadaan suoraan kyseessä olevasta spektrin piikistä, käyttäen joko piikin pinta-alaa tai korkeutta. ATR-mittaus ei täydellisesti toteuta Beerin lakia, vaan mittauksessa esiintyy pieniä poikkeamia laista. ATR FTIR- mittauksissa ei usein puhuta optisesta kulkumatkasta l , vaan tunkeumasta. Tunkeuma d_p , riippuu käytetystä aallonpituudesta, näytteen sekä kiteen taitekertoimesta ja kulmasta, jossa säde osuu näytteeseen seuraavan yhtälön mukaan:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_{\text{ATR}} \left[(\sin^2 \theta) - \left(\frac{n_{\text{näyte}}}{n_{\text{ATR}}} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (6).$$

Esimerkiksi Thermo Scientificin OMNIC- ohjelma suorittaa korjaukset aallonpituudelle λ sekä näytteen taitekertoimelle $n_{\text{näyte}}$, jotta saadaan mahdollisimman vakio optinen kulkumatka l .⁸³ ATR mittaukseen poikkeamia Beerin laista tuottaa myös, jos näyte ei ole homogeeninen. Tämän takia mittaustulokset eri kohdista näytettä voivat vaihdella.

FTIR DRIFT mittaus perustuu Kubelka-Munk:n yhtälöön, jota käytetään papereiden ja jauheiden mittaamiseen kiinteässä olotilassa. Kubelka Munk:n yhtälö on

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{2,303ac}{s} \quad (7),$$

jossa R_∞ on kokonaisreflektanssi näytteestä, a on absorptiviteetti, s on sirontakerroin ja c on konsentraatio. Sirontakerroin ottaa huomioon kaikki geometriset muutokset materiaalissa, kuten partikkelien kokovaihtelun sekä pakkautumistavan. Hyvä mittaus ja muuttujien huomioonottaminen voi tuottaa spektrin, joka on yhtenäinen transmissiomenetelmällä saatavaan absorptiospektriin.⁸²

Linjamittareissa IR mittaukseen käytetään kiinteän aallonpituuden mittalaitteita, jotka voivat perustua joko säteilylähteen tuottaman tietyn aallonpituuden mittaamiseen tai filttareilla tapahtuvaan aallonpituusalueen määrittämiseen. Filttarien eli kaistanpäästösuodattimien avulla voidaan valita tietty aallonpituusalue, joka saapuu näytteelle ja estää muita aallonpituuksia pääsemästä detektorille. Filteri absorboi tai heijastaa muut aallonpituudet paitsi halutun. Mittalaitteisto voi olla yksikanavainen tai monikanavainen, jolloin mittarissa voi olla esimerkiksi 2–4 aallonpituusaluetta, joita on mahdollista mitata samanaikaisesti.⁸⁴

Diodirivispektrometrit ovat yleistyneet linjamittauksissa viime vuosina. Diodirivispektrometrissä on rivissä valokennoja, jotka mittaavat saapuvaa säteilyä. Suuri määrä valokennoja, mahdollistaa koko halutun aallonpituusalueen mittaamisen samanaikaisesti. Tämä menetelmä on nopeampi kuin filteripohjaisella fotometrillä mittaaminen, jossa kullekin filterille on oma valokennodetektorinsa.⁸⁵

4.1.2 IR-spektroskopian käyttö päällysteiden mittaamisessa

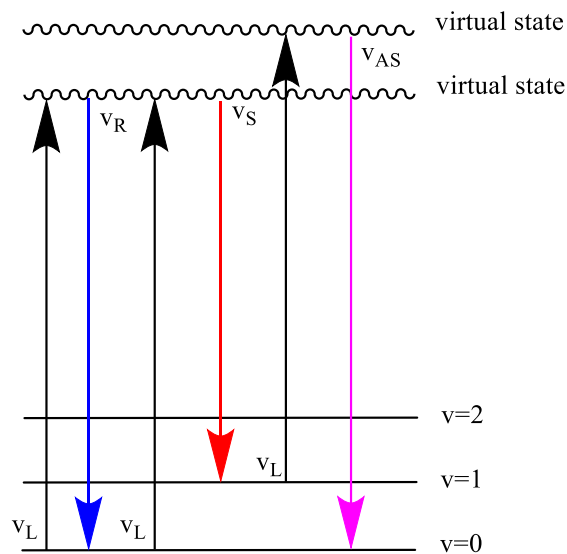
Zhao *et. al.*⁸⁶ artikkelissaan tutkivat kalsiumkarbonaatin ja styreenibutadieenilateksin (SB-lateksin) pitoisuuksien suhdetta ATR FTIR:llä mitattujen karakterististen piikkien pinta-aloihin. Neuroverkkojen eli erilaisten laskentamallien avulla he saivat määritettyä yhteyden pinta-alojen ja kalsiumkarbonaatin ja lateksin välille. Maksimivirheeksi kalsiumkarbonaatille saatiin 3,32 % ja SB:lle 3,39 %. Maksimivirheet esiintyivät päällystystilanteissa, joita ei esiinny teollisissa päällystyksissä. Etuna ATR käyttämisessä mittaamisessa oli se, että säteily heijastuu pääasiassa vain päällysteestä eikä koko paperista, jolloin paperin spektriä ei tarvitse vähentää syntyvästä spektristä.⁸⁶

Zhao *et. al.*⁸⁶ valitsivat karakteristisiksi piikeiksi SB-lateksin styreenille 1028, 756 ja 699 cm^{-1} ja butadieenille piikin 2922 cm^{-1} . Kalsiumkarbonaatille piikiksi valittiin 876 cm^{-1} kohdalla oleva piikki. Tutkimuksessa kalsiumkarbonaatin ja CMC:n pitoisuuksia pidettiin samoina, mutta lateksien pitoisuuksia muutettiin. Johtuen muista materiaaleista päällysteessä, piikkien paikat olivat hieman siirtyneitä verrattuina puhtaisiin yhdisteisiin. Myös sideaineiden migraatio pohjaan vaikuttaa piikkien pinta-aloihin.⁸⁶

Dupuy *et. al.*⁸⁷ artikkelissaan käyttivät FTIR ATR apuna määrittämään kaoliinin tai kalsiumkarbonaatin sekä lateksina käytetyn SB:n pitoisuuksia. Tulosten laskennassa käytettiin apuna kemometrisiä menetelmiä kuten osittaista pienintä neliösummaa (PLS), MSC:ia (multiplicative scatter correction) ja neuroverkkoja (ANN, artificial neural networks). MSC perustuu siihen, että heijastuneen valon aallonpituus on erilainen kuin absorboituneen valon. Käyttämällä dataa eri aallonpituuksilta, voidaan erottaa heijastunut ja absorboitunut valo toisistaan. Paras tulos kalsiumkarbonaatin ja butadieenin pitoisuuksille saatiin käyttämällä kaikkia laskennallisia menetelmiä ja styreenille käyttämällä PLS ja MSC:tä.⁸⁷

4.2 Raman-spektroskopia

Raman-spektroskopiassa tutkitaan valon sirontaa näytteestä. Käytettävänä säteilynä voi toimia UV, VIS tai NIR säteily, jotka aiheuttavat virittymistä vibraatio- ja värähtelytiloilla. Laser, jolla on taajuus ν_L virittää molekyylin virtuaalitalalle, joka ei ole oikea energiatila, vaan laserin energiaa vastaava erittäin lyhytikäinen tila. Kun molekyyli säteilee valon takaisin ja palaa perustilalle, tätä kutsutaan Rayleigh sironnaksi (kuvassa ν_R). Rayleigh sironnan pääsy detektorille estetään suodattimen avulla. Jos molekyyli ei palaa takaisin perustilalle vaan virittyneelle värähdystilalle, tätä kutsutaan Stokes-sironnaksi. Sen taajuus on $\nu_L - \nu_{0 \rightarrow 1}$. Raman-spektroskopiassa ollaan kiinnostuneita juuri tästä energiaerosta, sillä se on ominainen kullekin molekyylille. Molekyyli voi myös sijaita alussa jo virittyneellä tilalla ja kun tätä molekyyliä säteilytetään laserilla, se virittyy korkeammalle virtuaalitasolle. Kun molekyyli palaa perustilalle, sironnan säteilyn taajuus on $\nu_{AS} = \nu_L + \nu_{0 \rightarrow 1}$, jota kutsutaan Anti-Stokes sironnaksi. Kuvassa 18 on esitetty mahdolliset sironnastavat virtuaalituloilta.⁸⁸



Kuva 18. Mahdolliset sironnastavat virtuaalituloilta molekyylin värähdystiloille. Sininen nuoli on Rayleigh-sironta, punainen nuoli on Stokes-sironta ja violetti nuoli on Anti-Stokes-sironta.⁸⁸

Ongelmana Raman-spektroskopiassa on fluoresenssi. Fluoresenssissa molekyyli virittyy virtuaalitalan sijasta ylemmälle oikealle viritystilalle. Fluoresenssin tehokkuus on hyvin suuri verrattuna Stokes-sirontaan, sillä jos molekyylin on mahdollista siirtyä ylemmälle energiatilalle ja fluoresoitua sieltä, se toteuttaa tämän ennemmin kuin Stokes-sirontaa. Fluoresenssista voidaan päästä eroon esimerkiksi säteilyttämällä näytettä ennen varsinaisen mittauksen suorittamista (photobleaching), joka tuhoaa fluoresoivat molekyylit. Vaihtoehtona on käyttää

myös suuremman aaltoluvun eli pienemmän energian laseria, jotta molekyyllä ei ole mahdollista virittyä oikealle viritystilalle.⁸⁹ Fluoresenssi voi johtua epäpuhtauksista näytteessä tai näytematriisissa olevista yhdisteistä.

Maxwell-Boltzmann jakauman mukaan perustilalla sijaitsee enemmän molekyyliä kuin ensimmäisellä värähtelytilalla. Tämän takia Stokes-sironta on vahvempaa intensiteetiltään kuin Anti-Stokes-sironta ja siksi mitataan yleensä vain aallonpituudet, joilla esiintyy Stokes-sirontaa. Raman-säteilyn intensiteetin avulla voidaan määrittää näytteen pitoisuus tietyn aineen suhteen. Mittauksissa esiintyy myös hyvin vähän ylivärahdyksiä ja kombinaatiovöitä, joka helpottaa spektrien tulkintaa.⁸⁸

Aikaerotteisella Raman-spektroskopialla (Time-gated Raman) voidaan mitata Raman-sirontaa ilman että fluoresenssi peittää sitä. TG-Ramanissa detektori kerää Raman signaalin lyhyiden laserpulssien aikana, kun taas fluoresenssin emissiota, joka on pidempi kuin Raman signaali, ei detektoida ollenkaan. TG-Ramanissa käytetään pulssitettua laseria, jolla on sopiva toistonopeus, pulssin leveys ja energia. TG-Ramanin avulla mittaukseen ei vaikuta myöskään valaistuksesta tai termisestä emissiosta johtuva säteily.⁹⁰

Raman-säteilyä voidaan käyttää konfokaalimikroskopiassa tuottamaan korkean laadun kuvia. Konfokaalimikroskopiassa käytetään hyötynä neulanreikää (pinhole), jonka avulla voidaan mahdollistaa valon takaisinheijastuminen pelkästään yhdeltä valitulta tasolta näytteestä. Tällöin on mahdollista tehdä mittaukset näytteen eri kerroksista ja yhdistää kuvat kolmiulotteiseksi rakenteeksi. Konfokaalimikroskopiassa kuvataan koko pinta pisteinä ja näistä muodostetaan kuva näytteestä.⁹¹ Konfokaalissa Raman-mikroskopiassa näyte asetetaan näytetasolle. Säteilylähteenä käytettävä laser heijastuu säteenjakajan kautta fokuoituen objektiivin kautta näytteeseen. Objektiivi kerää takaisin sironneen Rayleigh- ja Raman-sironnan, joka kulkee säteen jakajan läpi sekä suodattimen, joka poistaa Rayleigh-sironnan. Jäljelle jäänyt Raman-sironta fokusoidaan konfokaalin neulanreiän kautta spektrograafiin, jossa se jaetaan eri aallonpituuksiin, jotka havaitaan detektorilla.⁹²

Vyörykkä *et. al.*⁹¹ käyttivät tutkimuksessaan konfokaalia Raman-mikroskopiaa tutkiessaan paperin päällysteiden syvyysprofiilia. Raman-spektroskopian etuna IR-spektroskopiaan on se, että Raman-sironta on hyvin herkkä menetelmä poolittomille ja symmetrisille yhdisteille, jolloin se soveltuu hyvin pigmenteille ja hydrofobisille sideaineille. Tutkimuksessa Vyörykkä *et. al.*⁹¹ käyttivät sideaineena SB-lateksia, sekä eri määriä kalsiumkarbonaatti ja kaoliini pigmenttejä. Menetelmän avulla he onnistuivat tunnistamaan päällysteessä käytettäviä

yhdisteitä sekä mittaamaan sideaineen migraatiota pohjaan. Myös päällysteen paksuuden mittaaminen onnistuu määrittämällä konfokaalin Ramanin intensiteettikäyrän ensimmäinen derivaatta.⁹¹

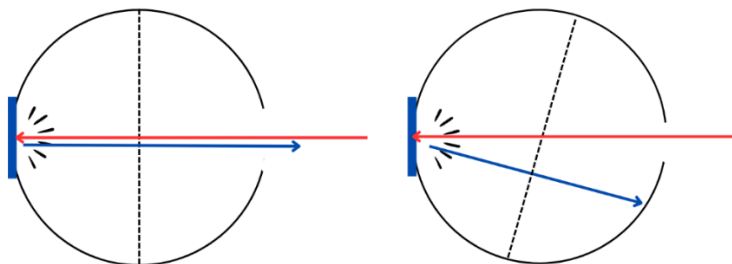
4.3 UV-Vis-spektroskopia

UV-Vis-spektroskopiassa käytetään ultraviolettisäteilyä sekä näkyvää valoa, jotka virittävät molekyylien elektroneja orbitaaleille. Säteilylähteestä tuleva valo jaetaan monokromaattorin avulla aallonpituuksiin, jotka kulkevat näytteen läpi. Detektori mittaa säteilyn transmittanssin kullekin aallonpituudelle. Laite voi olla yksi- tai kaksisädelaitte. Yksisädelaitteessa mitataan ensin vertailunäytteen (blank) transmittanssi kaikilla aallonpituuksilla, kun taas kaksisädelaitteessa säde jaetaan kahteen osaan, jolla vertailunäytteen ja tutkittavan näytteen transmittanssi mitataan samaan aikaan.⁷⁸

Spektrissä aallonpituuksilla, joilla säteilyä absorboituu molekyyliin, esiintyy absorptiovöitä. Absorption intensiteetti on Beerin lain mukaan suoraan verrannollinen yhdisteen konsentraatioon näytteessä. Molekyylit tai osat molekyyleistä, jotka absorboivat valoa voimakkaasti UV-Vis-alueella ovat kromoforeja. Yhdisteet, joissa esiintyy kaksoissidoksia virittyvät helposti, koska kaksoissidoksissa olevien π -elektronien virittyminen vaatii vähemmän energiaa kuin σ -sidosten virittyminen, joita on yksöissidoksissa.⁷⁸

Valoa heijastavien näytteiden mittaamiseen voidaan käyttää integroivaa palloa, joka kokoaa eri suuntiin heijastuvat säteet detektorille. Integroiva pallo koostuu kahdesta pallonpuoliskosta, joiden sisäosat on tehty hyvin heijastavasta materiaalista. Integroivalla pallolla voidaan mitata transmittanssia tai heijastusta. Heijastuksen mittaaminen perustuu suhteelliseen heijastukseen; mitataan näytteen heijastusprosentti suhteessa standardiin, joka heijastaa valon 100 %.⁹³

Kuvassa 19 on esitetty diffuusiheijastuksen ja kokonaisheijastuksen mittaaminen integroivalla pallolla. Diffuusiheijastuksessa säde tulee kohtisuorassa normaalia kohti näytteelle, jolloin peiliheijastus ei heijastu pallon seinille eikä päädy täten detektorille. Kokonaisheijastusta mittaavassa laitteessa säde tulee 8° kulmassa normaaliin nähden, jolloin peiliheijastus heijastuu pallon seinille ja näkyy täten myös detektorilla. Detektori sijaitsee pallossa esimerkiksi pallon yläosassa, jotta suora säteily ei osu siihen.⁹³



Kuva 19. Diffuusiheijastuksen ja kokonaisheijastuksen mittaaminen integroivalla pallolla.⁹³

Vähäsalo *et. al.*¹⁴ tutkivat UV-Vis:llä valkopihtin ja SB-lateksin pitoisuuksia tehdasvesissä, sillä ne aiheuttavat saostumia ja paperin laatuviikoja tuotannossa. SB-lateksin maksimi UV-Vis-alueella on 260 nm, mutta samalla alueella absorboivat myös muut yhdisteet paperinvalmistuksessa, kuten ligniini. Tutkimuksessa käytettiin lopulta UV-fluoresenssispektroskopiaa, kaasukromatografiaa sekä näiden kemometrisiä menetelmiä.¹⁴

4.4 Kuivapainoeromenetelmä

Kuivapainoeromenetelmä on yleisin online- mittausten menetelmä päällystemäärän laskemiseen. Menetelmässä lasketaan päällystemäärä kuivapainoerona ennen päällystysasemaa ja sen jälkeen mittaamalla neliömassa ja kosteusantureilla paperin kuivapaino. Laskukaava voidaan esittää seuraavalla tavalla

$$C = (T_2 - T_1) - (W_2 - W_1) \quad (8),$$

missä C on päällystemäärä, T kokonaismassa (neliöpaino) ja W veden massa, 1 alaindeksi on ennen päällystystä ja 2 alaindeksi päällystämisen jälkeen.⁷⁷ Menetelmä on yksinkertainen ja yhtä herkkä kuidulle, päällysteelle, vedelle ja muille ainesosille. Mittauksessa on myös tärkeää, että ennen ja jälkeen päällystysten olevat mittapalkit mittaavat samaa paperin kohtaa, jotta paperin tai kartongin neliömassavaihtelut eivät vaikuta tulokseen. Tämä onnistuu synkronoimalla mittavaunun liike nopeuden ja mittapalkkien etäisyyden perusteella.²

Ongelmana menetelmän käytössä on myös se, että pohjan neliöpaino voi olla jopa 350 g/m², kun taas yleisin päällysteen neliöpaino on 10 g/m². Tällöin pienetkin virheet mittauksessa aiheuttavat suuria virheitä lasketun päällysteen painossa. Ongelmana mittausmenetelmässä on myös sen tarkkuus, sillä päällystemäärä on neljän eri anturin yhteistulos.

4.5 Tuhkaeromenetelmä

Tuhkaeromenetelmän periaate on hyvin samanlainen kuin kuivapainoeromenetelmässä. Päälystemäärä mitataan käyttäen apuna neljää eri anturia, mutta neliöpainonanturin sijasta käytetään tuhka-anturia. Tuhka-anturi mittaa gammasäteilyn tai röntgensäteilyn intensiteettiä vaimenemisen erona päälystysaseman molemmin puolin ja korjaa tuloksen erottamalla vesiantureilla mitatut kosteudet.² Tämä perustuu siihen, että säteilyn absorboitumista voidaan tutkia massanvaimenemiskertoimen avulla, joka on jokaiselle yhdisteelle erilainen. Päälystemäärä voidaan laskea seuraavalla kaavalla,

$$C = \frac{-1}{M_c} \ln \left[\frac{I_2}{I_1} \right] - \left(\frac{M_w}{M_c} \right) (W_2 - W_1) \quad (9),$$

missä C on päälysteen paksuus, M_c on vaimenemiskerroin päälystepastalle, M_w on vaimenemiskerroin vedelle, I on säteilyn intensiteetti näytteessä, I_0 on säteilyn intensiteetti ilman näytettä ja W on veden paino. Päälystyspastan kokonaisvaimenemiskerroin, M_c , riippuu päälysteen reseptistä ja voidaan laskea esimerkiksi kertomalla päälystepastan osien vaimenemiskertoimet niiden prosenttiosuudella päälystepastasta.⁷⁷ Toisin kuin kuivapainoeromenetelmä, tuhkaeromenetelmä on riippuvainen pastareseptistä, sillä mittauksessa täytyy tietää kokonaisvaimennuskertoimen pastalle.⁷⁷

Mittauksessa voidaan käyttää esimerkiksi Fe_{55} radioisotooppia. Röntgensäteily absorboituu enemmän epäorgaanisiin materiaaleihin, joita käytetään päälysteissä kuten kaoliiniin, kalsiumkarbonaattiin ja titaanidioksidiin. Tuloksiin vaikuttaa siis vähemmän pohjapaperi ja kosteuspitoisuus kuin kuivapainoeromenetelmässä. Tuhkaeromenetelmä on 2 tai 3 kertaa herkempi päälysteelle johtuen siitä, että fotonit absorboituvat enemmän päälysteessä oleviin yhdisteisiin. Mittauksissa esiintyvät virheet voivat johtua väärästä reseptistä tietokannassa, virheistä reseptissä tai päälysteen huonosta sekoittumisesta.⁷⁷

Hu *et. al.*⁹⁴ artikkelissa tutkivat tuhkaeromenetelmällä epäorgaanisten täyteaineiden pitoisuuksia paperinäytteissä ja vertasivat näitä tuhkimismenetelmällä saatuihin pitoisuuksiin. Paperinäytteet asetettiin säteilylähteen ja ionisaatiokammion väliin ja syntyvä säteilyn määrä muutettiin jännitteeksi. Tutkimuksessa mitattiin 50–120 g/m² neliöpainon näytteitä, joissa täyteaineita oli 10–20 %. Täyteaineina toimivat kalsiumkarbonaatti ja kaoliini. Kalsiumkarbonaatille virhe oli alle 5 %, kaoliinille 10 % ja kuidun määrälle alle 5 %. Näytteille

määritettiin myös kosteuden vaikutus näytteisiin mittaamalla eri kosteuspitoisuuksilla olevia näytteitä ja mittaamalla näiden jännite.⁹⁴

Tutkimuksessa tultiin tulokseen, että tuhkaeromenetelmän käyttäminen toimii tilanteessa, joissa paperissa on vain yhtä täyteainetta. Vastaavasti tästä voidaan päätellä, että menetelmä toimii hyvin tilanteissa, joissa päällysteen pigmentissä on vain yhtä pigmenttiyhdistettä. Päällysteitä mitatessa huomioonotettavaa on, että täyteaineina käytetyt pigmentit näkyvät myös mittauksissa. Lisäksi tässä menetelmässä käytettiin röntgenputkea, jonka avulla oli mahdollista mitata suurelta aallonpituusalueelta vaimeneminen eikä vain yhdeltä aallonpituudelta.⁹⁴

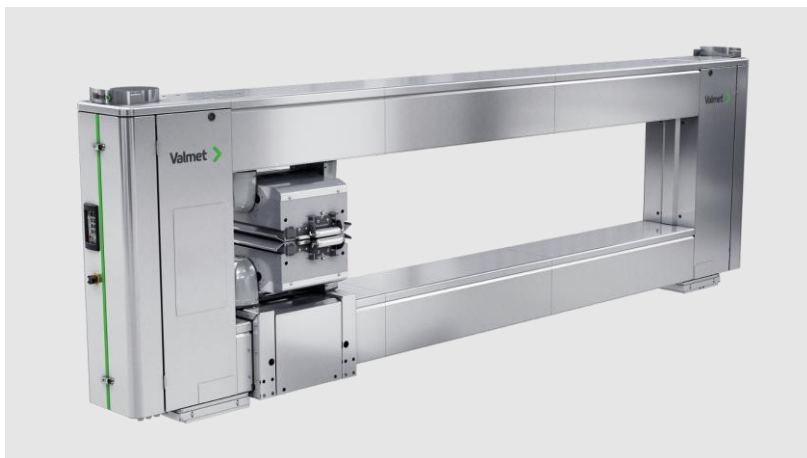
4.6 Röntgenfluoresenssimenetelmä

Röntgenfluoresenssimenetelmä (XRF) perustuu yhdisteen atomin viritystilän muutoksen aiheuttaman fluoresenssisäteilyn detektointiin. Röntgenfluoresenssimenetelmällä voidaan mitata esimerkiksi pigmenttipäällysteitä, jos yhdisteet fluoresoivat. XRF-laitteet voidaan jakaa energiadiispersiivisiin (EDXRF) ja aallonpituusdispersiivisiin (WDXRF) laitteisiin. Mittauksessa röntgenlähde tuottaa röntgensäteilyä, joka irrottaa säteillessään yhdisteeseen elektroneja atomien sisäkuorilta. Ulkokuorilta olevat elektronit siirtyvät täyttämään näitä tyhjiä paikkoja säteillen samalla kullekin aineelle ominaista fluoresenssisäteilyä. Mittaamalla näitä energioita voidaan määrittää yhdisteen alkuaineet ja mittaamalla energioiden intensiteettejä voidaan määrittää alkuaineiden pitoisuudet näytteessä. Paperiteollisuudessa mittaus tehdään usein renkaanmuotoisella isotooppilähteellä ja käyttäen apuna verrannollisuutta reseptiin.²

5 Laadunvalvonta

Paperikoneiden laadunvalvontajärjestelmät (QCS, quality control system) vastaavat paperin laatuominaisuuksista esimerkiksi online-mittausten sekä profiilisäätöjen avulla. Laadunohjausjärjestelmiin kuuluu useampi linjamittauslaitteisto, jotka sijaitsevat eri kohdissa paperikonetta. Linjamittauslaitteistoon kuuluu koko paperin poikkisuunnassa kattava skanneri (mittapalkki), jossa on erilaisia antureita sen mukaan mitä ominaisuuksia halutaan mitata. Skannerissa oleva mittavaunu, jossa anturit sijaitsevat voi kulkea paperiradan reunasta reunaan tai se voi sijaita tietyssä kohtaa rataa, jolloin mitataan konesuunnassa (MD) tapahtuvia

vaihteluita. Yleisimpiä mitattavia ominaisuuksia ovat tuhka, väri, vaaleus, kosteus, neliöpaino sekä päällysteen määrä.^{2,95} Kuvassa 20 on esitetty Valmetin IQ Scanner.



Kuva 20. Valmetin IQ Scanner, jossa on sensorit molemmilla puolilla paperia.⁹⁶

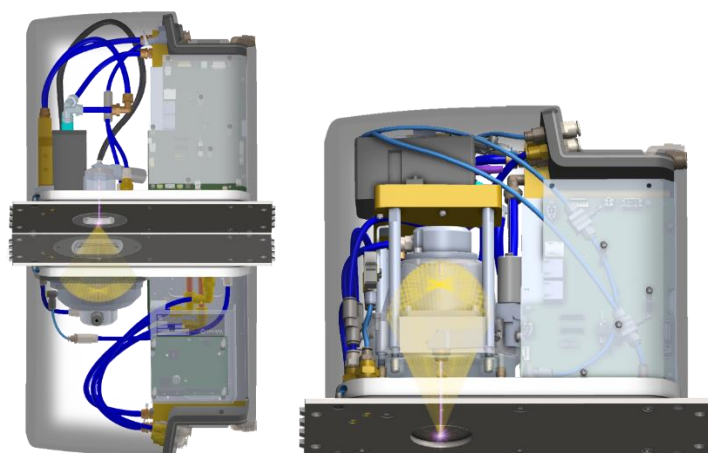
Paperikoneissa voi olla yhdestä neljään päällystysasemaa, joiden toiminta sekä laadunvalvonta perustuu automaatioon. Päällystysasemilla on applikaattori, kuivaus, linjamittauslaitteisto sekä usein myös vianilmaisujärjestelmä. Päällystäminen koneissa alkaa paperirulla avaamisella, jonka jälkeen sijaitsee jo ensimmäinen linjamittauslaitteisto, jolla mitataan neliöpainoa ja kosteutta. Päällysteen määrää näillä linjamittauslaitteistoilla voidaan tehdä kuivapainoero-, tuhkaero- tai IR-heijastusmenetelmällä.⁹⁵

Valmetin IQ laadunhallintajärjestelmä toimii kuitukankaiden, pehmopaperin, paperin, kartongin ja sellun valmistuksessa sekä näiden jatkojalostuksessa. Laadunhallintajärjestelmä pitää sisällään laadunvalvontajärjestelmän, konenäkötuotteet (machine vision) sekä profilers laatusäätölaitteet. Valmetin QCS eli laadunvalvontajärjestelmään kuuluvat mittapalkit, mittarit sekä näiden ohjelmat ja sovellukset. Valmetin IQ mittareilla voidaan mitata esimerkiksi neliöpainoa, kosteutta, tuhkaa, päällysteen paksuutta, kirkkautta ja kiiltoa. Mittareiden keräämän tiedon avulla korjataan tarvittuja profiilisäätöjä eri paperikoneen tuotantovaiheissa.⁹⁷

Valmetin uusilla spektrometripohjaisilla sensoreilla on mahdollista mitata päällystemääriä lähi-infrapunaspektroskopiolla joko transmissio- tai heijastusmenetelmällä. IQ Transmission spectrum measurement perustuu säteen vaimenemiseen sen kulkeutuessa näytteen läpi. Transmissiomenetelmään perustuvassa laitteistossa on sensori molemmilla puolilla paperia. IQ Reflection spectrum measurement perustuu siihen, että säde osuu näytteeseen, vaimenee ja heijastuu takaisin spektrometrille. Heijastusmenetelmä vaatii siis vain yhden sensorin. Valmetin IQ spektrometreillä voidaan mitata aallonpituudet alueella 1200–2540 nm.

Tarkkuudeksi menetelmille on saatu 0,3 % ($0,1 \text{ g/m}^2$) ja toistettavuudeksi 0,2 % ($0,07 \text{ g/m}^2$).

Kuvassa 21 on esitetty Valmetin IQ spektrometrien sensorit.⁹⁸



Kuva 21. Vasemmalla transmissioon perustuva mittapää ja oikealla heijastusmenetelmään perustuva mittapää.⁹⁸

Yhteenveto

Kirjallisuuskatsauksessa käsiteltiin biopohjaisten päällysteiden käyttöä paperi- ja kartonkiteollisuudessa. Lisäksi tarkasteltiin menetelmiä, joilla voidaan mitata päällysteitä paperi- ja kartonkikoneilla online-menetelmillä sekä laboratoriossa.

Perinteiset synteettiset muovit ovat yleisessä käytössä päällysteissä niiden erinomaisten barrier ominaisuuksien vuoksi. Ongelmana muoveissa on kuitenkin hankala ja monesta maasta puuttuva kierrätysprosessi muovipäällystetyille paperituotteille sekä ympäristössä muovien hajoaminen mikromuoveiksi. Kirjallisuuskatsauksessa huomattiin, että synteettisiä muoveja valmistetaan petrokemian tuotteiden lisäksi biopohjaisista raaka-aineista. Biopohjaiset synteettiset muovit, kuten bio-PE, eivät poista edellä mainittuja ongelmia, mutta auttavat fossiilisten raaka-aineiden käytön vähentämisessä.

Tärkeintä päällysteiden käytössä olisi siirtyä täysin biopohjaisiin sekä biohajoaviin materiaaleihin. Tässä tutkielmassa esimerkkeinä käsitellyillä biobarriereilla on kuitenkin yleinen ongelma, joka on materiaalien huono barrier vettä ja kosteutta vastaan. Ratkaisuna tähän ongelmaan toimii esimerkiksi monikerrospäällystäminen monella materiaaleilla, joilla on

erilaisia barrierominaisuuksia. Lisäksi pinnan esipäälyttäminen esimerkiksi nanorakenteilla parantaa tuotteen ominaisuuksia.

Kirjallisuuskatsauksessa käsiteltiin myös mittaamenetelmiä, jotka ovat käytössä tai voisivat soveltua päällysteiden tunnistamiseen ja päällystemäärän mittaamiseen paperi- ja kartonkiteollisuudessa. FTIR menetelmät soveltuvat hyvin sekä päällystemäärän mittaamiseen sekä yhdisteiden tunnistamiseen päällysteestä. Erityisesti ATR on hyvä yhdisteiden tunnistamisessa, sillä lyhyt tunkeuma estää taustan selluloosan piikkien näkymisen spektrissä. FTIR:n transmissio-, heijastus- ja DRIFT-menetelmät toimivat hyvinä menetelminä yhdisteiden tunnistamisessa sekä päällystemäärän mittaamisessa.

Raman-säteilyä on mahdollista käyttää esimerkiksi paperin päällysteiden syvyysprofiilia tutkiessa. Lisäksi hyvällä taustatutkimuksella myös päällystemäärän mittaaminen on mahdollista.⁹¹ UV-Vis taas oli päällysteiden mittaamisen kannalta uusi menetelmä. UV-Vis:llä on aiemmin paperiteollisuudessa määritetty esimerkiksi tehdasvesistä SB-lateksia ja valkopihkaa.¹⁴

Paperi- tai kartonkikoneella tapahtuva päällysteen online-laatumittaus vaatii riittävän tarkan ja kaikenlaisille päällysteille herkän mittaamenetelmän. Tämän takia kuivapainoeromenetelmä sekä esimerkiksi FTIR:n transmissio- ja heijastusmenetelmä ovat hyviä menetelmiä online-laatumittaukseen. Valmetin online-laatumittauslaitteistossa toimivien IQ Reflection Spectrum ja Transmission Spectrum Measurement- sensorien toiminta perustuukin juuri FTIR:n NIR-alueella tapahtuvaan mittaukseen.

II Kokeellinen osuus

6 Tutkimusmenetelmät

Kirjallisuuskatsauksessa käsitellyt biobarrierit ovat monet vasta kehitysvaiheessa, minkä takia niitä ei esiinny kaupallisilla markkinoilla. Biohajoavia päällysteitä, joita on markkinoilla tällä hetkellä ovat esimerkiksi PVA ja erilaiset nanomateriaalipäällysteet kuten nanoselluloosa. Käynnissä on myös monia biopäällysteitä tutkivia ja kehittäviä projekteja, kuten Susbinco-projekti, jossa Valmetkin on mukana. Valitsimme kokeelliseen osuuteen kuitenkin lateksipohjaiset päällysteet niiden hyvän markkinasaatavuuden takia. Lateksit ovat suosittuja dispersiopäällystettävyytensä takia sekä niiden pulperointi on helpompaa kuin ekstruusiolla tuotettujen päällysteiden.

Kokeellisessa osuudessa valmistettiin styreeniakrylaatti- (SA) sekä styreenibutadieenisarjat (SB), joiden avulla määritettiin korrelaatio kullekin mittausmenetelmälle. Korrelaatiokuvaajien avulla pystyttiin määrittämään kaupallisista päällysteistä tehtyjen näytteiden päällystemäärät. Lopussa vertasimme vielä Valmetin linjamittauslaitteistossa pigmenttiä merkkiaineena käyttävää menetelmää NIR-mittauksilla saatuihin tuloksiin.

6.1 Tutkimuksen suunnittelu ja tavoitteet

Alkuperäisenä tavoitteena oli mitata biopohjaisia päällysteitä eri menetelmillä ja tutkia pystytäänkö ne erottamaan pohjan sellusta. Ongelmaksi kuitenkin nousi biopohjaisten päällysteiden huono markkinasaatavuus. Kokeellisessa osuudessa päädyttiin tutkimaan lateksipohjaisia päällysteitä pääasiassa erilaisilla IR-spektroskopian menetelmillä. Tämän lisäksi näytteitä haluttiin tutkia muillakin menetelmillä kuten UV-Vis- ja Raman-spektroskopiolla.

Tarkoituksena oli valmistaa SA- sekä SB sekä sarjat kaupallisista päällysteistä. Lateksisarjojen avulla voidaan määrittää kalibraatiosuorat eri menetelmille. Kalibraatiosuorista saatavien muuttujien avulla voidaan laskea optimoidut kalibrointikertoimet ja tehdä tämän avulla uusi kalibrointikuvaaja. Tämän optimoidun kalibroinnin avulla voidaan laskea tutkittavan kaupallisen näytteen lateksille ennusteet. Kun ennustettu lateksimäärä esitetään

kuivapainoeromenetelmällä määritettyjen kokonaispäälystemäärien funktiona, saadaan kulmakertoimen käänteisluvusta lateksin määrä kaupallisessa näytteessä.

Tavoitteena oli tutkia mahdollisia mittausmenetelmiä, joita voitaisiin jatkossa käyttää linjamittauksessa tai laboratorion puolella päälystemäärien mittauksessa. Tutkimuksesta oli myös siinä mielessä hyötyä, että Valmetille saatiin uusi IR-laitteisto ja tämän tutkimuksen avulla pystyttiin kartoittamaan uuden laitteiston käytettävyyttä lateksipohjaisten näytteiden mittauksessa.

6.1.1 Tutkimuskysymykset ja tutkimuksen rajaaminen

Tutkimuskysymyksenä tutkielmassa oli, kuinka hyvin eri mittausmenetelmillä saadaan määritettyä lateksilla päälystettyjen näytteiden päälystemääriä. Lisäksi haluttiin tietää, kuinka yhteneväisiä tulokset olivat kuivapainoeromenetelmän avulla mitattujen päälystemäärien kanssa. Lopuksi haluttiin vielä selvittää, kuinka hyvin edellä mainitut mittausmenetelmät toimisivat oikeiden kaupallisten päälysteiden kanssa.

Tutkielma rajattiin koskemaan pelkästään lateksien avulla tapahtuvaa päälystemäärän mittausta. Muita mahdollisia menetelmiä olisi ollut esimerkiksi pigmentin avulla tapahtuva päälystemäärän mittaaminen. Lisäksi tutkimus rajattiin koskemaan pelkästään SA- ja SB-latekseja. Muitakin sideaineita käytetään kaupallisissa päälysteissä, mutta nämä ovat yleisimmät.

6.1.2 Näytemäärän rajaaminen

Lateksisarjoista valmistettiin laimennetut ja laimentamattomat sarjat, jotta saatiin tutkittua pienten sekä isojen päälystemäärien vastetta. Eri päälysteillä, päälystysnopeuksilla ja sauvoilla tehtyjä näytteitä valmistettiin siten, että keskimääräisesti rinnakkaisnäytteitä valmistui 3 tai 4 kappaletta. Mittauksista poistettiin näytteitä, jos niissä oli silminnähten päälystettyä epätasaisesti tai jos neliöpainokiekon leikkaus oli reunoilta epätasainen. Lisäksi mittauksesta poistettiin näytteet, joiden päälystemäärä oli kuivapainoeromenetelmällä laskettuna negatiivinen (päälystämätön pohja painoi enemmän kuin päälystetty näyte).

Kaupallisia päällysteitä saatiin kahdelta yritykseltä yhteensä viisi kappaletta, joista valmistettiin ja mitattiin kaikista näytteet. SA- ja SB-latekseista valmistettiin myös sarjat, jotka sisälsivät eri määriä pigmenttejä. Näitä ei kuitenkaan ajan puutteen takia mitattu tähän tutkielmaan.

6.2 Näytteiden valmistus ja hankkiminen

Näytteet valmistettiin yhteistyössä Tampereen ammattikorkeakoulun kanssa, jossa päällystämisen suoritti biotuotetekniikan opinnäytetyötä tekevä Kaisa Asp. Näytteet valmistettiin tammikuussa ja helmikuussa 2024.

Näytteet valmistettiin Metsä Boardin Takon A3 kokoisille kartongeille sauvapäällystimellä. Päällystettäessä päällystemäärään voitiin vaikuttaa käyttämällä eri sauvoja, nopeudella, välin säädöllä sekä lateksin määrällä. Erilaisia sauvoja oli 3 kappaletta, joiden urat olivat erilaiset. Nopeuksina käytettiin 10 tai 12 m/s ja välin säätönä kaikissa toimi 1,2 cm. Päällystemäärät vaihtelivat välillä 1–8 ml. Kuvassa 22 on esitetty, miten päällystys on suoritettu sauvapäällystimellä. Kuvassa sauvan vieressä näkyy lateksia, jota ollaan päällystämässä arkille.



Kuva 22. Näytteiden päällystäminen sauvapäällystyksellä.

Päällysteinä käytettiin TAMK:lla laboratoriossa olevia latekseja, sekä kahdelta kaupalliselta yritykseltä saatua viittä päällystettä. Taulukossa 2 on esitetty näytteiden päällystyksessä

käytetyt päällysteet. Kaupallisilta yrityksiltä ei saatu kaikkia raaka-ainetietoja päällysteistä, mutta osasta päällysteistä saatiin tietää mitä sideainetta niissä on käytetty. Tämän lisäksi spektrien perusteella pystyttiin päättelemään esimerkiksi käytettyjä pigmenttejä.

Taulukko 2. Tutkielmassa käytetyt päällysteet

Päällyste	Sisältö
SA-lateksi (XZ 95085.07, Trinseo)	SA-lateksi
SB-lateksi (DL 950L, Trinseo)	SB-lateksi
Päällyste 1	SB-lateksi, talkki
Päällyste 2	Akrylaattiseos, ei pigmenttiä
Päällyste 3	Ei lateksia, kaoliini
Päällyste 4	SB-lateksi, talkki
Päällyste 5	SB-lateksi, talkki

6.3. Mittausmenetelmät ja -laitteet

Valmetin linjamittauslaitteistossa toimiva IQ Reflection Spectrum Measurement- sensori käyttää IR-spektroskopiaa mittaamisessa. Tämän vuoksi IR valikoitui menetelmäksi, jota kannattaa kehittää linjamittarissa sekä laboratorion puolella. Mittaukset tehtiin IR:llä MIR- sekä NIR-alueella. Mittaukset suoritettiin heijastusmenetelmällä, ATR- (vaimennettu kokonaisheijastus) sekä DRIFT-menetelmällä kahdella eri laitteella. DRIFT-menetelmä valikoitui menetelmäksi, koska Valmetilla on tällä hetkellä laboratoriossa käytössä NIR puolen mittauksissa DRIFT setup. IR mittausten lisäksi näytteet mitattiin myös UV-Vis- ja Raman-spektrometrillä. Referenssinä käytettävät päällystemäärät määritettiin kuivapainoeromenetelmällä. Taulukossa 3 on esitetty tutkielmassa käytetyt mittalaitteet ja niiden valmistajat.

Taulukko 3. Tutkielmassa käytetyt mittalaitteet ja niiden valmistajat

Laite	Malli	Valmistaja	Setup
Analyysivaaka	MS304TS/00	Mettler Toledo	
Analyysivaaka	Practum244-1S	Sartorius	
FT-IR	Cary 600 series FTIR	Agilent Technologies	Harrick (DRIFT) Valmetin DRIFT-setup NIR puolella
FT-IR	iS50 FTIR Spectrometer	Thermo Fisher Scientific	044-10XX series UpIR PIKE (DRIFT)
UV/Vis spektrofotometri	Lambda 850 UV/Vis Spectrometer	Perkin Elmer	150 mm integroiva pallo
Raman-spektrometri		Timegate	

6.3.1 Kuivapainomääritys

Näytteet oli valmistettu A3 kokoisille arkeille. Päälystetyistä ja päälystämättömistä arkeista leikattiin neliöpainokiekot (pinta-ala 10 cm²) stanssilla tai pyöröleikkurilla. Aluksi näytteet piti punnita sen jälkeen, kun niiden kosteus tasoittuisi huoneilmaan, mutta huomattiin että punnitustulokset heittelivät vielä monen viikon jälkeen. Tämän takia näytteet käytettiin uunin kautta. Näytteet punnittiin Jyväskylässä ja Tampereella käyttäen vaakoja, jotka on esitetty taulukossa 3. Lämpötilana uuneissa käytettiin 100–105 °C ja näytteiden annettiin olla uunissa muutama tunti tai yön yli. Näytteet, joissa oli päälystettä epätasaisesti, leikkausreuna epätasainen sekä näytteet, joiden kuivapainoeromenetelmällä mitattu päälystemäärä oli negatiivinen, poistettiin mittauksista.

6.3.2 Muut mittausmenetelmät

NIR mittaukset suoritettiin Agilentin Cary 600 series FTIR:llä käyttäen heijastusmenetelmää. Taulukossa 4 on esitetty mittauksen parametrit.

Taulukko 4. NIR heijastusmenetelmän parametrit

Resoluutio (cm ⁻¹)	4
Mittauksien määrä	64
Mitta-alue (cm ⁻¹)	10 000–4000
Sovellus	Resolutions Pro Software
Mittausmenetelmä	Valmetin diffuusiheijastusasetelma
Säteenjakaaja	Kvartsi
Detektori	DTGS

Mittauksissa käytettiin taustana karhennettua alumiinilevyä, josta mitattiin myös tausta mittauksiin. Mittaus tehtiin liikuttelemalla kiekkoa samalla kun mittaus oli käynnissä, jotta saatiin keskiarvoistettua päälystemäärän vaihtelua näytteessä. Kaikissa muissa menetelmissä näytettä pidettiin paikoillaan. Kuvassa 23 on esitetty mittausasetelma.

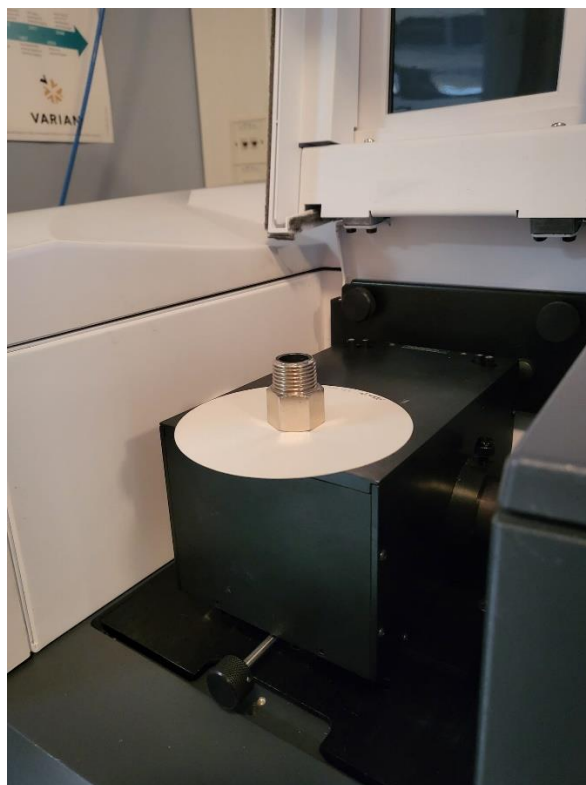


Kuva 23. NIR heijastusmenetelmän setup.

Näytteet mitattiin Agilentin laitteella myös MIR-alueelta DRIFT-menetelmällä. Mittauksessa käytettiin Harrickin setupia. Taustamittauksiin käytettiin karhennettua alumiinilevyä. Menetelmässä käytetyt parametrit on esitetty taulukossa 5. Kuvassa 24 on esitetty käytetty setup.

Taulukko 5. Agilentin MIR DRIFT menetelmän parametrit

Resoluutio (cm ⁻¹)	4
Mittauksien määrä	32
Mitta-alue (cm ⁻¹)	4000–400
Sovellus	Resolution Pro Software
Mittausmenetelmä	DRIFT
Säteenjakaja	KBr
Detektori	D1aTGS



Kuva 24. Agilentin MIR DRIFT setup.

Thermo Scientificin iS50:llä mitattiin MIR puolelta DRIFT ja ATR menetelmällä. DRIFT menetelmällä mittaus suoritettiin Tampereella PIKE:n setupilla. Taustamittauksiin käytettiin karhennettua alumiinilevyä. Taulukossa 6 on esitetty menetelmässä käytetyt parametrit.

Taulukko 6. Thermon MIR DRIFT parametrit

Resoluutio (cm ⁻¹)	4
Mittauksien määrä	32
Mitta-alue (cm ⁻¹)	4000–400
Sovellus	Omic
Mittausmenetelmä	DRIFT
Säteenjakaaja	KBr
Detektori	KBr-DLaTGS

ATR:llä tehdyt mittaukset suoritettiin Jyväskylän yliopistolla iS50:llä. Setupina käytettiin laitteiston sisäänrakennettua ATR näytepaikkaa. ATR:ssä oleva vasara, joka pitää näytteen kidettä vasten, painaa näytettä aina samalla painolla. Mittauksessa käytetyt parametrit on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Thermon ATR parametrit

Resoluutio (cm ⁻¹)	4
Mittauksien määrä	32
Mitta-alue (cm ⁻¹)	4000–400
Sovellus	Omic
Mittausmenetelmä	ATR
Säteenjakaja	KBr
Detektori	DLaTGS

Kaikkien näytteiden mittaus suoritettiin myös Lambda 850 UV-Vis-spektrometrillä. Mittaukset suoritettiin käyttäen 150 mm integroivaa palloa. Mittauksen parametrit on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. UV-Vis mittauksen parametrit

Intervalli	3 nm
Mitta-alue (nm)	200–800
Sovellus	UV WinLab
Mittausmenetelmä	Reflektanssi ja absorbanssi intergroivalla pallolla
Säteilylähde	Tungsten-halogeneeni ja deuterium lamppu
Detektori	PbS

TG-Ramanilla mitattiin muutama kaupallinen näyte, mutta lateksit eivät erottuneet spektristä. Pigmentit saatiin erottumaan spektristä Ajanpuutteen takia ei lähdetty mittaamaan kokonaisia sarjoja Ramanilla.

6.3.3 Mittausvirheen arviointi

Mittauksiin liittyy aina mittausvirhe, joka tarkoittaa sitä, että saatu muuttuja ei vastaa mitatun ominaisuuden todellista arvoa. Mittausvirhe voidaan jakaa systemaattiseen virheeseen ja satunnaisvirheeseen. Systemaattista virhettä esiintyy aina samaan suuntaan, eli mitattu arvo on aina isompi tai pienempi kuin todellinen arvo. Systemaattinen virhe voi johtua esim. mittalaitteistosta. Satunnaista virhettä voi esiintyä molempiin suuntiin. Tässä työssä satunnaista virhettä esiintyy mittauksissa esimerkiksi päällysteen epätasaisuuden takia. Näytteissä, olosuhteissa ja mittauksessa tapahtuvat virheet kasautuvat. Lopullinen virhe voidaan esittää yhdistämällä virheet neliöllisesti.

Mittauksista voidaan määrittää myös toteamis- ja määritysraja. Toteamisraja, LOD (limit of detection), on pitoisuus, joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi. LOD on pitoisuus, joka saadaan kertomalla nollanäytteen standardipoikkeama kolmella. Määritysraja, LOQ (limit of quantification), on pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä. Määritysrajan avulla voidaan esimerkiksi 95 % tilastollisella todennäköisyydellä sanoa, että näytteessä oleva pitoisuus poikkeaa merkittävästi nolasta. LOQ voidaan määrittää kertomalla nollanäytteen standardipoikkeaman suuruus kymmenellä.

Tässä tutkielmassa määritettiin keskihajonta kartonkipohjan painovaihtelulle sekä kaikilla menetelmillä instrumentin keskihajonta ja näytteen päällystemäärän sisäinen keskihajonta. Päällystämättömän näytteen keskihajonnan avulla määritettiin myös menetelmille LOD ja LOQ.

Ensimmäisenä määritettiin keskihajonta kartonkipohjien painovaihtelulle. Painovaihtelu näkyy suoraan esimerkiksi kuivapainoerolla mitatuissa päällystemäärissä. Keskihajontaa varten viidestä arkista kaikista leikattiin kuusi neliöpainokiekkkoa, jotka punnittiin.

Koska LOD on pitoisuus, jonka vasteen saa kertomalla nollanäytteen keskihajonnan kolmella ja LOQ:n kertomalla keskihajonnan kymmenellä, molemmat voidaan määrittää nollanäytteen avulla. Mittauksissa nollanäytteen keskihajonta määritettiin mittaamalla 20 kertaa kolme eri rinnakkaisnäytettä liikuttaen näytettä mittausten välissä. 20 mittauksesta laskettiin keskihajonta kullekin rinnakkaisnäytteelle, joista laskettiin neliöllinen keskiarvo. Keskiarvoistetut keskihajonnat kerrottiin kolmella (LOD) tai kymmenellä (LOQ). Kaikki muut mittaukset tehtiin pitämällä näytettä mittauksen aikana paikoillaan, paitsi NIR mittauksissa pohjan keskihajonta määritettiin liikuttamalla näytettä mittausta tehdessä.

Instrumentin toistettavuus kaikille mittauksille tehtiin mittaamalla kolme lateksinäytettä 20 kertaa mitaten samaa kohtaa näytteestä koko ajan. Näytteen sisäinen keskihajonta, joka johtui päällysteen epätasaisuudesta, mitattiin kuudesta eri rinnakkaisnäytteestä (SA- ja SB-lateksi) 20 mittauksella liikuttaen mittausta mittausten välissä. NIR mittauksessa näytteen sisäinen keskihajonta määritettiin kahdesta rinnakkaisnäytteestä liikuttaen näytettä MD ja CD suunnassa.

7 Tulokset

Seuraavissa luvuissa on esitetty tulokset eri mittausmenetelmillä. Lisäksi ennen FTIR ATR tuloksia on esitetty yhdisteiden ominaiset absorptiovyöt MIR-puolella ja ennen NIR-tuloksia on esitetty yhdisteiden ominaiset absorptiovyöt NIR-puolella.

7.1 Kuivapainomääritys

Päällystemäärät kuivapainomäärityksellä saatiin vähentämällä päällystetyn näytteen painosta keskiarvo pohjien painoista. Esimerkiksi SA-näytesarjassa näyttenumerolla 12 (sauva 1, nopeus 10 m/s, 3 ml) oleva päällystemäärä laskettiin yhdelle näytteelle seuraavasti:

Pohjan paino olivat 2,3802 g ja 2,3945 g, joiden keskiarvo on 2,38735 g. Päällystetyn näytteen paino oli 2,5128 g, Päällysteen määrä saatiin laskemalla

$$2,5128 \text{ g} - 2,38735 \text{ g} = 0,12545 \text{ g}.$$

Päällysteen määrä tässä tapauksessa oli 0,12545 g, josta saadaan päällysteen neliöpaino jakamalla se näytteen pinta-alalla

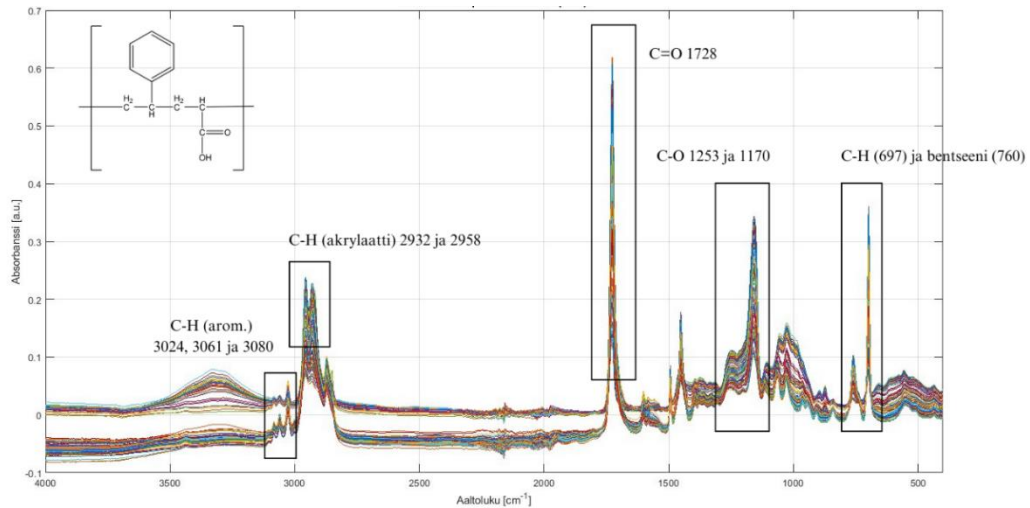
$$\frac{0,12545 \text{ g}}{0,001 \text{ m}^2} = 12,545 \text{ g/m}^2.$$

On otettava huomioon, että päällystämättömät kiekot ja päällystetyt kiekot leikattiin eri A3 kartongista, eli päällystettyä kiekkoa ei punnittu ilman päällystettä. Päällysteiden neliöpainoja käytettiin vasteena muissa mittamenetelmissä.

SA- ja SB-lateksisarjoilla päällystemäärät vaihtelivat 1–15 g/m² välillä. Kaupallisilla näytteillä päällystemäärät olivat 1–35 g/m² välillä; keskimäärin päällystettä oli noin 7 g/m². SA-lateksisarjassa oli 90 näytettä, SB-lateksisarjassa 69 ja kaupallisissa keskimäärin 80 näytettä jokaista tuotetta kohden.

7.2 Yhdisteiden ominaiset absorptiovyöt FTIR MIR

Kuvassa 25 on esitetty SA ominaiset absorptiovyöt MIR-alueella. Mittaus on tehty ATR-menetelmällä, jolloin sellun piikit eivät häiritse tunnistamista. Lisäksi ATR:n timantti aiheuttaa häiriötä 2400-1800 cm^{-1} välillä, jolloin tämä väli ei ole mitattavissa laitteella.



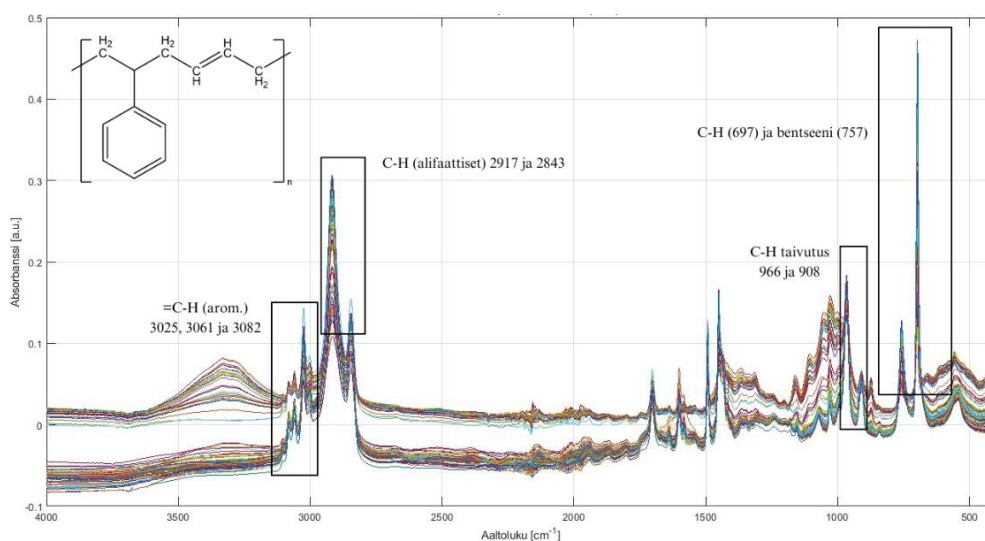
Kuva 25. SA:n ominaiset absorptiovyöt (MIR).

Suurimmalla intensiteetillä oleva absorptiovyö kohdassa 1728 cm^{-1} johtuu akrylaatin karbonyyliryhmän C=O venytysvärähtelystä. Lisäksi akrylaatille ominaiset C-O sidoksen venytysvärähtelyn vyöt ovat nähtävissä aaltoluilla 1253 ja 1170 cm^{-1} . Kuvaan on myös merkitty akrylaatin C-H venytykset (2932 ja 2955 cm^{-1}). Aaltoluilla 697 ja 760 cm^{-1} olevat vyöt johtuvat C-H sidoksen ja bentseenirenkaan taivutusliikkeestä, joka on ominaista monosubstituoiduille aromaattisille renkaille. Bentseenirenkaan venytyksen näkyvät aaltoluilla 3024, 3061 ja 3080 cm^{-1} .^{99,100} Taulukossa 9 on esitetty spektrissä esiintyvät värähdysliikkeet.

Taulukko 9. SA:n absorptiovyöt

Aaltoluku (cm^{-1})	Värähdysliike
697	C-H taivutus eri tasossa olevaan bentseenirenkaaseen nähden
760	bentseenirenkaan taivutus
1108 ja 1451	C-C venytys ja CH_2 taivutus (saksi)
1253 ja 1170	C-O venytys
1600	aromaattisen renkaan venytys
1728	C=O venytys
2932	C-H venytys (akrylaatti)
2958	C-H venytys (akrylaatti)
3024, 3061, 3080	=C-H venytys bentseenirenkaassa

Kuvassa 26 on esitetty SB:n ominaiset absorptiovyöt MIR-alueella. Mittaus on tehty FTIR ATR- menetelmällä.



Kuva 26. SB:n ominaiset absorptiovyöt (MIR).

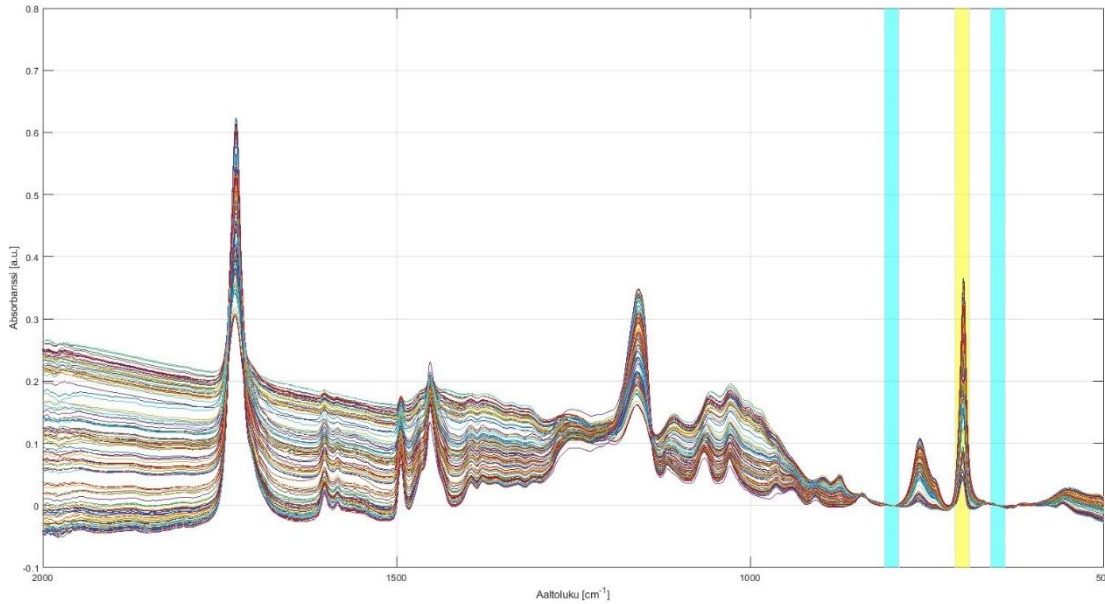
Aaltoluvuilla 697 ja 757 cm^{-1} olevat absorptiovyöt johtuvat C-H sidoksen ja bentseenirenkaan taivutusliikkeestä, kuten SA:kin. Butadieenin C-H taivutus esiintyy aaltoluvuilla 966 ja 908 cm^{-1} , joista ensimmäinen kertoo cis-1,2 ja toinen trans-1,4 isomeerin määrän. Kuvaan on merkitty myös alifaattiset (2917 ja 2843 cm^{-1}) ja aromaattiset (3025 , 3061 ja 3082 cm^{-1}) C-H venytysvärähdykset.⁹⁹ Taulukossa 10 on esitetty tarkemmin spektrissä esiintyvät absorptiovyöt.

Taulukko 10. SB:n absorptiovyöt

Aaltoluku (cm ⁻¹)	Värähdysliike
690	C-H taivutus eri tasossa olevaan bentseenirenkaaseen nähden
760	bentseenirenkaan taivutus
908 ja 966	butadieenin C-H taivutus
1108 ja 1451	C-C venytys ja CH ₂ taivutus (saksi)
1640	Butadieenin C=C venytys
2917 ja 2843	alifaattiset C-H venytykset
3025, 3061 ja 3082	bentseenirenkaan C-H venytykset

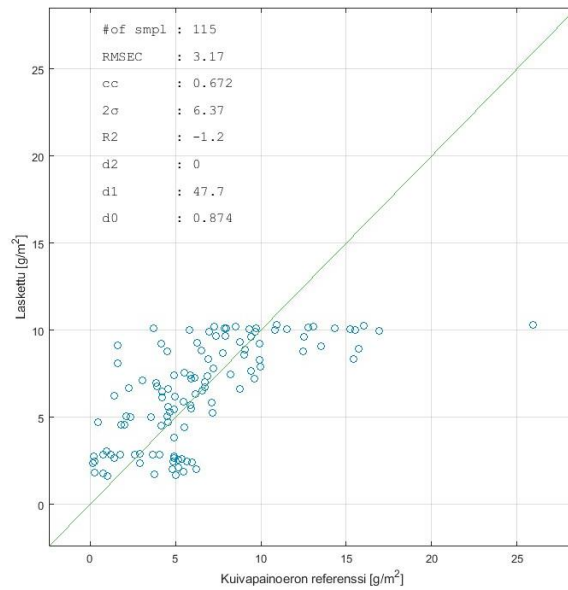
7.3 FTIR ATR

Liitteenä 1 ja 2 on FTIR ATR menetelmällä mitatut spektrit. Pohjaviivan korjaukseen käytettiin alueina 660–640 cm⁻¹ ja 810–790 cm⁻¹. Mitta-alueena käytettiin 710–690 cm⁻¹, jossa näkyy styreenin -C-H sidoksen taivutus bentseenirenkaaseen nähden. Tätä mitta-aluetta pystyttiin käyttämään täten SA sekä SB spektrejä käsiteltäessä. ATR menetelmällä käytettiin eri mitta-alueita kuin muilla MIR-alueen mittauksilla, sillä absorptiovyö oli hyvin näkyvissä spektrissä ja pienemmillä aaltoluvuilla piikkien intensiteetit ovat suurempia. Kuvassa 27 on esitetty pohjaviivakorjattu spektri SA-lateksista, jossa mitta-alue näkyy keltaisella.

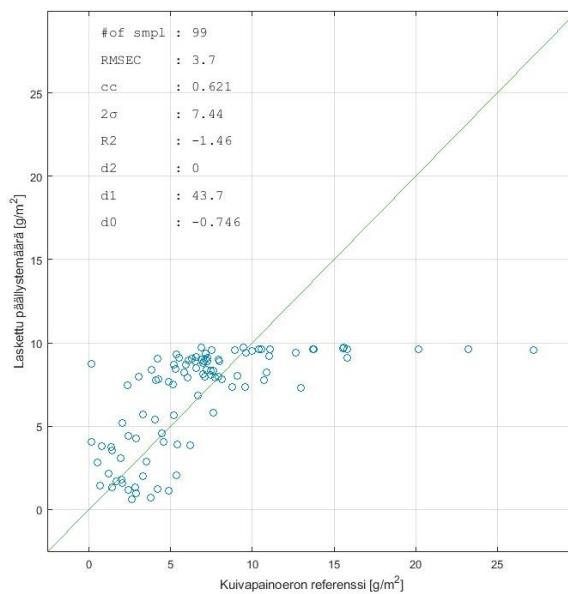


Kuva 27. Pohjaviivakorjattu SA-lateksin absorbanssispektri (MIR ATR). Kuvassa sinisellä näkyy pohjaviivakorjauksen alueet ja keltaisella mitta-alue.

ATR mittaamenetelmänä oli hyvin nopea ja spektrien kannalta selkeä menetelmä. ATR:n lyhyt tunkeuma vähentää selluloosan piikkien tuottamaa häiriötä lateksien määrän mittaamisessa. Liitteenä 1 ja 2 olevissa ATR spektreissä huomataan kuinka laimennetuissa näytteissä, joissa on vähemmän päällystettä, sellun piikit aaltoluviilla $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ näkyvät paljon paremmin kuin laimentamattomilla näytteillä. Tunkeuman lyhyt syvyys tuottaa kuitenkin ongelmia suurien päällystemäärien mittaamisessa. Tämä on nähtävissä SA- ja SB-lateksien korrelaatiokuvaajissa, jotka on esitetty kuvissa 28 ja 29. Kuvaajassa x-akselilla on kuivapainoeromenetelmällä lasketut päällystemäärät ja y-akselilla laskennallisesti ennustetut päällystemäärät. Päällystemäärien laskentamallina on käytetty yksinkertaista lineaarista sovitusta mitta-alueella olevan piikin keskimääräisen korkeuden ja kuivapainoerolla saadun päällystemäärän välillä. Kuvissa 28 ja 29 sekä muissa tuloksissa esiintyvissä korrelaatiokuvaajissa esiintyvät suureet ovat seuraavat: RMSEC (kalibrointijoukon neliöllinen keskivirhe), cc (korrelaatiokerroin), 2σ (virheen keskihajonta kerrottuna kahdella), R2 (selitysaste), d2, d1 ja d0 (sovituskäyrän toisen asteen termi, ensimmäisen asteen termi ja vakiotermi).



Kuva 28. SA-lateksin korrelaatiokuvaaja (FTIR ATR).



Kuva 29. SB-lateksin korrelaatiokuvaaja (FTIR ATR).

Menetelmät korreloivat hyvin päällystemäärään 9 g/m² saakka, jonka jälkeen ATR tulosten perusteella lasketuissa päällystemäärissä esiintyy raja, jota päällystemäärät eivät enää ylitä. Tämä johtuu ATR menetelmän tunkeuman pienestä syvyydestä. FTIR ATR menetelmänä soveltuu laboratoriossa tehtäviin pienien päällystemäärien mittauksiin. Menetelmä ei sovellu linjamittareihin, joissa mittaus tehdään koskettamatta näytteen pintaa ja jotka vaativat suuren alueen mittaamista nopealla aikavälillä.

Taulukossa 11 on esitetty kaupallisten näytteiden lateksien määrät ATR:llä mitattuna. Ennustetut lateksimäärät on laskettu käyttäen näytteessä 1 SB-lateksin kalibroitokertoimia ja muissa näytteissä SA-lateksin kalibroitokertoimia. Ennustetut lateksimäärät on esitetty kuivapainoeron referenssin funktiona ja saadusta kulmakertoimesta on laskettu lateksin määrä kussakin näytteessä. Taulukossa on myös kalibroinnin keskivirhe (RMSEC).

Taulukko 11. Kaupallisten näytteiden lateksien määrät ja virheet mitattuna FTIR ATR

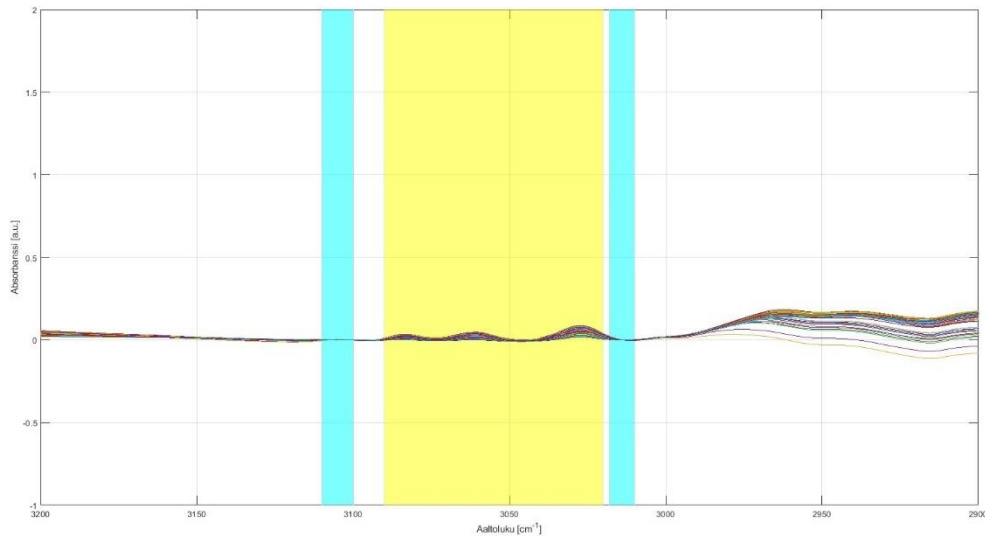
Näyte	RMSEC	D1-kerroin	Lateksin määrä kokonaispäällystemäärästä (%)
1	3,1	4,13	24,2
2	1,84	0,604	165,6
4	5,31	4,75	21,1
5	3,14	4,24	23,6

ATR:n tunkeuma tulee ilmi myös kaupallisten näytteiden lateksimäärissä. Muilla menetelmillä näytteiden 4 ja 5 lateksimäärät ovat yli 50 % kokonaispäällystemäärästä, kun taas ATR-menetelmällä tulokset ovat noin 20 % kokonaispäällystemäärästä kaikissa näytteissä paitsi näytteessä 2. Tämä johtuu siitä, että kaikkien näytteiden, joiden paino on yli 10 g/m², laitteella mitattu lateksin vaste ei pysty ylittämään 10 g/m². Tämän takia korkeilla päällystemäärillä ATR:llä mitattu lateksin määrä on pienempi kuin todellinen lateksin määrä, joka taas vastaavasti kasvattaa D1-kerrointa. Näyte 2:ssa ei ole pelkästään SA-lateksia vaan mahdollisia muitakin yhdisteitä jotka esiintyvät mitta-alueella. Spektrin mitta-alueella voi näiden akrylaattiyhdisteiden funktionaalisia ryhmiä, jotka kasvattavat absorbanssia. Lisäksi SA-lateksin styreenin ja akrylaatin suhde voi olla erilainen kuin kalibroidulla näytesarjalla, jonka takia lateksin määrä esiintyy näin suurena.

7.4. FTIR MIR Agilent ja Thermo Scientific

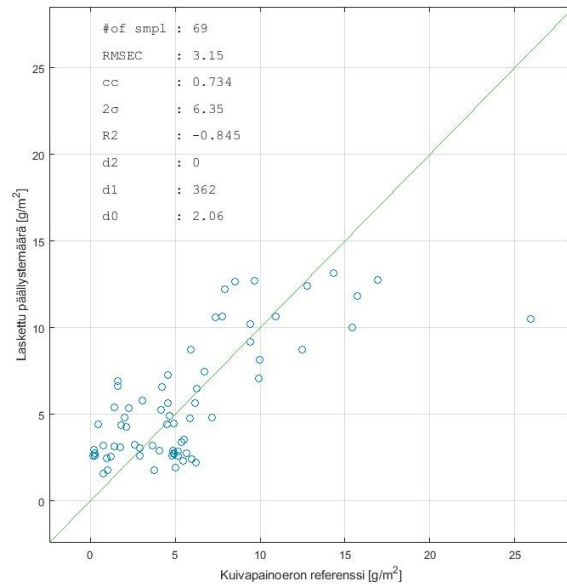
Liitteenä 3 ja 4 On Agilentin laitteella mitatut SA- ja SB-lateksien spektrit MIR-alueella. Liitteenä 5 ja 6 On Thermo Scientificin laitteella mitatut spektrit MIR-alueella. Pohjaviivan korjaukseen molemmilla menetelmillä käytettiin alueita 3110-3100 cm⁻¹ ja 3018-3010 cm⁻¹. Mitta-alueena mittauksissa toimi 3090-3020 cm⁻¹. Mitta-alueella esiintyy styreenin bentseenirenkaan =C-H venytykset. Valittu alue sijaitsee lähellä selluloosan absorptiovyötä, mutta ei häiritse laskentaa. Kuvassa 30 on esitetty SA-lateksin pohjaviivan korjauksen alueet ja

mitta-alueet. Koska molemmissa yhdisteissä on styreeniä, voidaan mitta-alueita käyttää molemmille latekseille.

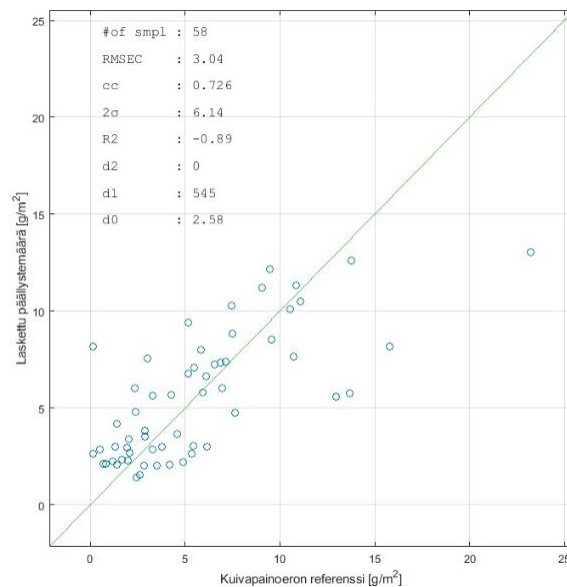


Kuva 30. Pohjaviivakorjattu SA-lateksin absorbanssispektri (MIR Agilent). Kuvassa sinisellä näkyy pohjaviivakorjauksen alueet ja keltaisella mitta-alue.

Agilentin laitteella mittauksiin ongelmia tuotti peilien kohdistaminen. Harrickin laitteisto oli hyvin herkkä kosketukselle, joka johti peilien kääntymiseen laitteen sisällä. Peilit saatiin kuitenkin kohdistettua uudestaan, jos ne menivät vinoon. Kuvissa 31 ja 32 on esitetty Agilentin laitteen mittausten avulla laskettujen päällystemäärien korrelaatio kuivapainoeromenetelmällä laskettuihin päällystemääriin SA- ja SB-latekseilla.



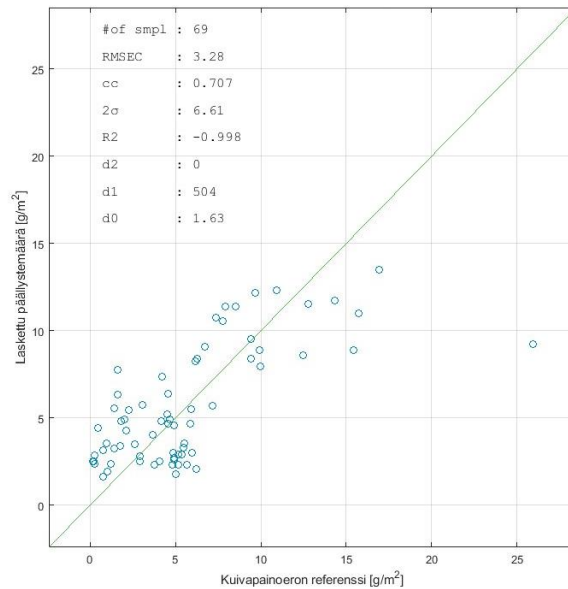
Kuva 31. SA-lateksin korrelaatiokuvaaja (MIR Agilent).



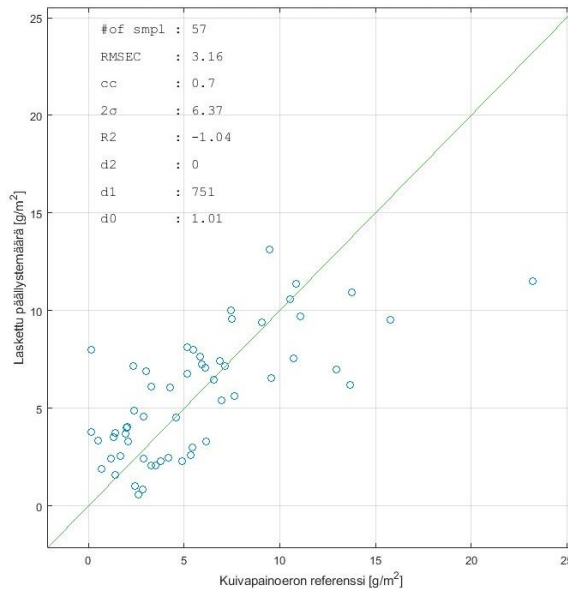
Kuva 32. SB-lateksin korrelaatiokuvaaja (MIR Agilent).

Menetelmät korreloivat hyvin keskenään, vaikka suuremmilla päällystemäärillä esiintyy selvästi enemmän hajontaa kuin pienemmillä määrillä. Lisäksi korrelaatiokuvaajasta erottuu selvästi näyte, jonka kuivapainoeromenetelmällä laskettu päällystemäärä on noin 24 g/m^2 . Tämä mittapiste vaikuttaa kulmakertoimeen, mutta sen ei voida todeta olevan outlier. Jos päällystemäärä kyseisessä pisteessä olisi punnittu väärin, sen mittaaminen ei todennäköisesti olisi onnistunut millään menetelmällä. Kuitenkin UV-Vis- ja NIR-mittauksessa piste osuu

hyvin korrelaationsuoralle. Päälystemäärä näytteessä on suuri, jonka takia voi olla mahdollista, että MIR laitteiden herkkyydet eivät riitä päälystemäärän mittaamiseen hyvin suurilla päälystemäärillä. Päälystemäärät paperi- ja kartonkituotteissa ovat kuitenkin usein alle 10 g/m². Kuvissa 33 ja 34 on esitetty SA- ja SB-lateksin korrelaatiokuvaajat Thermo Scientificin laitteella mitattuna.



Kuva 33. SA-lateksin korrelaatiokuvaaja (MIR Thermo Scientific).



Kuva 34. SB-lateksin korrelaatiokuvaaja (MIR Thermo Scientific).

Thermo Scientificin laitteella saadut tulokset ovat hyvin samanlaiset kuin Agilentin laitteella. Keskihajonta (2σ) on samaa luokkaa molemmilla menetelmillä eli 95 % tuloksista on enintään

6,14–6,61 g/m² päässä keskiarvosta. Thermo Scientificin laitteella oli kuitenkin helpompi suorittaa mittaukset, koska laite ei ollut yhtä herkkä kosketukselle kuin Agilentin laite.

Taulukossa 12 ja 13 on esitetty lateksien määrät kaupallisissa näytteissä mitattuna Agilentin ja Thermo Scientificin laitteella. Ennustetut lateksimäärät on laskettu käyttäen näytteessä 1 SB-lateksin kalibrointikertoimia ja muissa näytteissä SA-lateksin kalibrointiokertoimia. Ennustetut lateksimäärät on esitetty kuivapainoeron referenssin funktiona ja saadusta kulmakertoimesta on laskettu lateksin määrä kussakin näytteessä. Taulukossa on myös ja kalibroinnin keskivirhe (RMSEC).

Taulukko 12. Kaupallisten näytteiden lateksien määrät ja virheet MIR Agilent

Näyte	RMSEC	D1-kerroin	Lateksin määrä kokonaispäällystemäärästä (%)
1	5,43	1,02	98,0
2	2,95	0,914	109
4	7,54	2	50,0
5	5,84	1,54	64,9

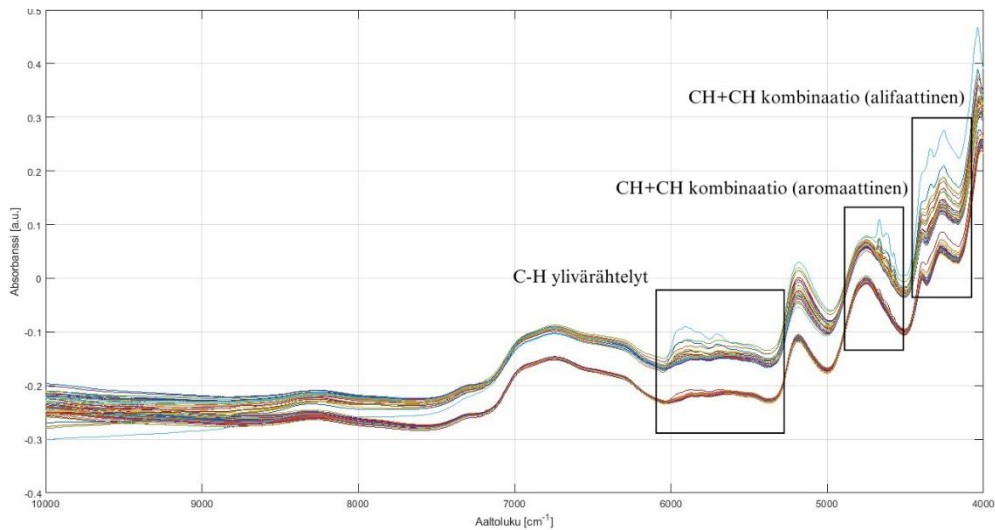
Taulukko 13. Kaupallisten näytteiden lateksien määrät ja virheet MIR Thermo Scientific

Näyte	RMSEC	D1-kerroin	Lateksin määrä kokonaispäällystemäärästä (%)
1	2,45	1,26	79,4
2	1,74	0,694	144
4	4,31	2,4	41,7
5	3,6	1,59	62,9

Näytteiden 4 ja 5 lateksimäärät ovat suuruusluokaltaan samanlaiset kuin NIR-menetelmän lasketut lateksimäärät. Näyte 1 on laskettu SB-lateksin kalibrointisarjan avulla. Suuret lateksimäärät näytteessä 1 voivat johtua styreenin ja butadieenin eri suhteista kaupallisessa päällysteessä verrattuna TAMK:n SB-lateksin suhteisiin. Näytteen 2 lasketut lateksimäärät voivat olla suuret johtuen samoista ongelmista kuin ATR-mittauksessa eli styreenin ja akrylaatin suhteesta sekä muiden yhdisteiden absorbanssista.

7.5 Yhdisteiden ominaiset absorptiovyöt NIR ja FTIR NIR Agilent tulokset

NIR-alueella esiintyy MIR-alueen absorptiovyöiden ylivärähdyksiä (värähdysten monikertoja) sekä kombinaatiovyöitä (useamman eri värähdysten summia eri monikerroilla). Kuvassa 35 on esitetty tärkeimmät lateksien absorptiovyöt NIR-alueella.



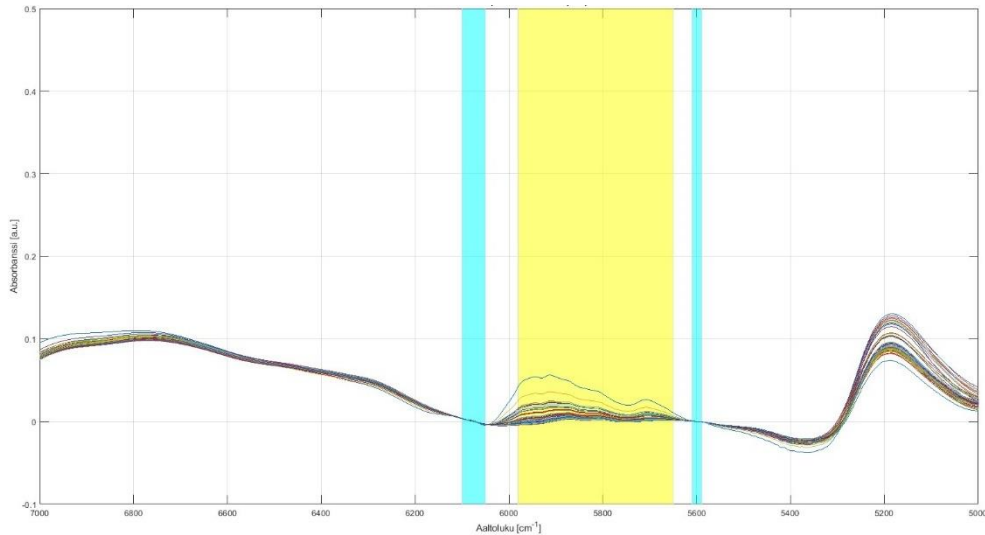
Kuva 35. SA- ja SB-lateksin ominaiset absorptiovyöt NIR-alueella.

SA- ja SB- lateksin NIR spektrit ovat hyvin samankaltaiset. Tämä johtuu siitä, että yhdisteiden erottavien funktionaalisten ryhmien absorptiovyöiden ylivärähdykset ja kombinaatiovyöt esiintyvät jo MIR-alueella. Esimerkiksi SA-lateksin karbonyylin ylivärähdys esiintyy jo aaltoluvulla 3456 cm^{-1} . Aaltoluvulla 4250 cm^{-1} esiintyy alifaattisten C-H sidosten värähtelyjä, kun taas aaltoluvuilla 4574 , 4609 ja 4666 cm^{-1} esiintyy aromaattisten C-H sidosten kombinaatioita. Välillä $5390\text{--}6040\text{ cm}^{-1}$ on C-H sidosten ylivärähtelyjä.¹⁰¹

Kaupallisissa näytteissä oli lateksien lisäksi talkkia ja kaoliinia, jotka ovat nähtävissä NIR-alueella. Talkin voi tunnistaa absorptiovyöstä, joka esiintyy aaltoluvulla 7183 cm^{-1} .¹⁰² Kaoliinilla on tunnistettavat absorptiovyöt aaltoluvuilla 7068 ja 4528 cm^{-1} .¹⁰³

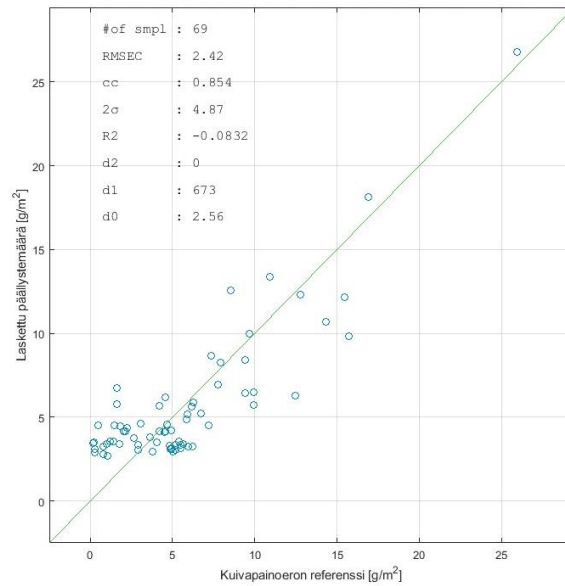
Liitteenä 7 ja 8 on SA- ja SB-lateksien absorptiospektrit mitattuna Agilentin laitteella NIR-alueella. Pohjaviivan korjaukseen käytettiin alueina $5610\text{--}5590\text{ cm}^{-1}$ ja $6100\text{--}6050\text{ cm}^{-1}$ ja mitta-alueena $5980\text{--}5650\text{ cm}^{-1}$. Kuvassa 36 on esitetty NIR-alueella käytetyt pohjaviivan korjauksen alueet ja mitta-alue. Mitta-alueella esiintyy lateksien C-H sidosten ylivärähdysten

lisäksi myös selluloosan C-H sidosten ylivärähtelyt. Alue on kuitenkin laskennallisesti helpommin käytettävissä, kuin esimerkiksi aromaattisten ryhmien kombinaatiövöiden alue.

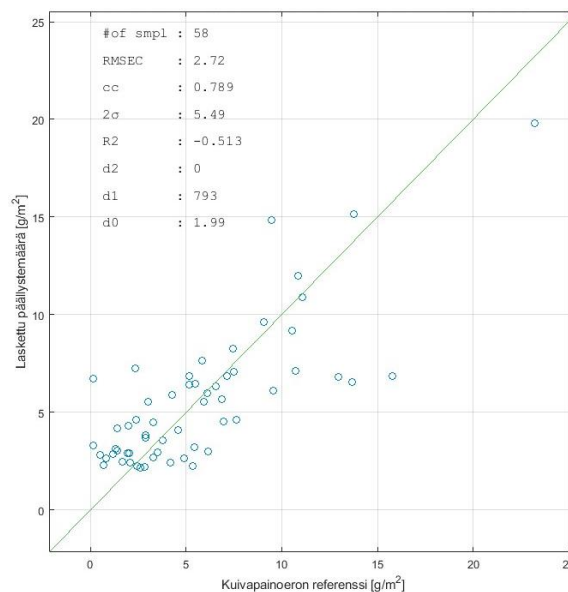


Kuva 36. Pohjaviivakorjattu SA-lateksin absorbanssispektri (NIR Agilent). Kuvassa sinisellä näkyy pohjaviivakorjauksen alueet ja keltaisella mitta-alue.

Kuvissa 37 ja 38 on esitetty NIR-alueella tehtyjen mittausten korrelaatiokuvaajat SA- ja SB-lateksille. Korrelaatiokuvaajien keskihajonnat ovat pienempiä arvoltaan kuin MIR menetelmällä mitattuna. 2σ on SA-lateksilla $4,87 \text{ g/m}^2$ ja SB-lateksilla $5,49 \text{ g/m}^2$. Lisäksi näyte, jonka paino päällystemäärä kuivapainoeromenetelmällä punnittuna oli noin 24 g/m^2 osuu hyvin lähelle korrelaatio-suoraa. Tämä voi mahdollisesti johtua siitä, että menetelmällä on mahdollista mitata suurempia päällystemääriä kuin MIR-alueella.



Kuva 37. SA-lateksin korrelaatiokuvaaja (NIR Agilent).



Kuva 38. SB-lateksin korrelaatiokuvaaja (NIR Agilent).

Taulukossa 14 on esitetty lateksien määrät kaupallisissa näytteissä mitattuna Agilentin laitteella NIR-alueella. Ennustetut lateksimäärät on laskettu käyttäen näytteessä 1 SB-lateksin kalibroitimia ja muissa näytteissä SA-lateksin kalibroitimia. Ennustetut lateksimäärät on esitetty kuivapainoeron referenssin funktiona ja saadusta kulmakertoimesta on laskettu lateksin määrä kussakin näytteessä. Taulukossa on esitetty myös kalibroinnin keskirvirhe (RMSEC).

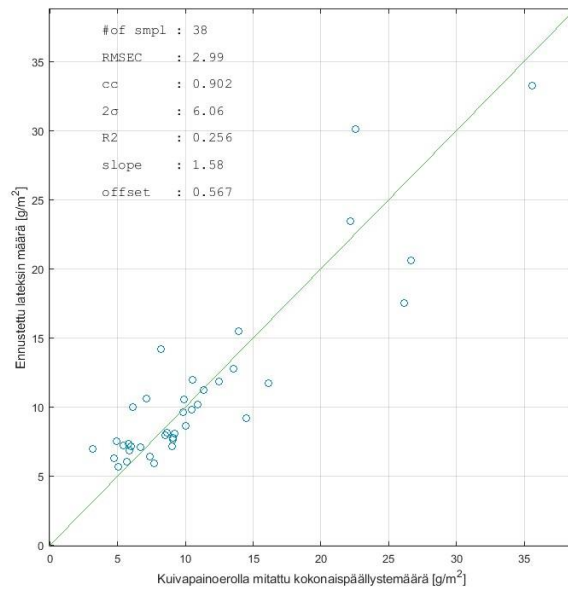
Taulukko 14. Kaupallisten näytteiden lateksien määrät ja virheet NIR Agilent

Näyte	RMSEC	D1-kerroin	Lateksin määrä kokonaispäälystemäärästä (%)
1	2,81	1,7	58,8
2	1,6	0,507	197
4	2,99	1,58	63,3
5	3,14	1,57	63,7

NIR menetelmä tuotti hyvän estimaatin kaikille kaupallisten päälysteiden lateksimäärille paitsi näytteellä 2. Näytteen 2 suuri lateksimäärä voi johtua samoista ongelmista mistä muillakin menetelmillä eli SA-suhteesta ja muista akrylaattipohjaisista yhdisteistä mitta-alueella. Myös näyte 1 eli SB-lateksipohjainen kaupallinen päälyste tuotti maltillisen lateksimäärän NIR-menetelmällä. Tämä voi johtua esimerkiksi siitä, että NIR puolella valitulla mitta-alueella summautuvat sekä aromaattiset että alifaattiset C-H sidosvärähtelyt. Tällöin SB-lateksin styreenin ja butadieenin suhteet eivät vaikuta tulokseen toisin kuin muilla menetelmillä.

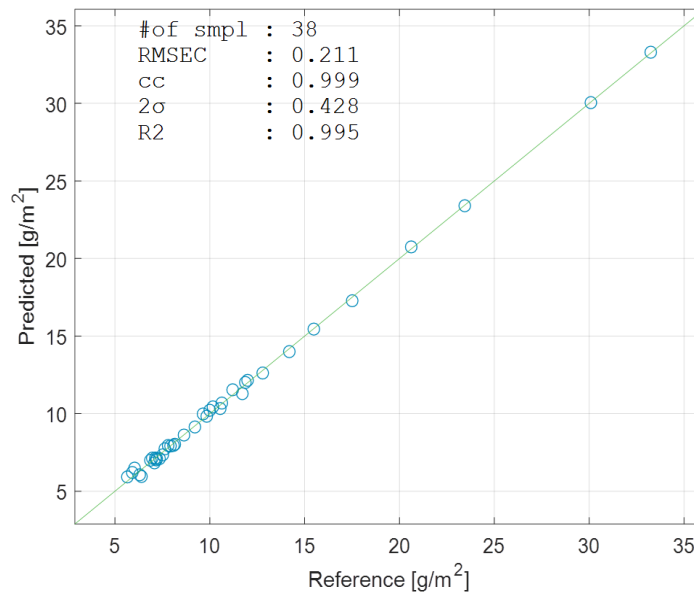
Kokonaispäälystemäärän mittaaminen linjamittarilla perustuu usein siihen, että jotakin päälysteessä olevaa ainesosaa käytetään merkkiaineena. Merkkiaineelle tehdään laboratoriossa ensin kalibrointi, niin kuin olemme tässä työssä tehneet SA- ja SB-lateksille. Linjamittauksessa merkkiaineen neliöpainon mittatulos kerrotaan reseptin mukaisella kertoimella, jolloin merkkiaineesta saadaan kokonaispäälystemäärä.

Tässä työssä kaupallisten näytteiden resepti ei ollut tunnettu. Kerroin, D1, latekseille pystyttiin määrittämään kuitenkin ennustetun lateksimäärän ja kuivapainoeromenetelmän punnitustulosten avulla. Näytteelle 4 kerroin on määritetty kuvan 39 avulla.



Kuva 39. Ennustetun lateksin määrä kuivapainoerolla mitatun kokonaispäällystemäärän funktiona.

Näyte 4 sisältää lateksin lisäksi talkkia. Vastaava kokonaispäällystemäärä toteutettiin myös käyttäen talkkia merkkiaineena. Talkin kalibrointi toteutettiin Valmetin talkkimittarin laskentaperiaatteella ja kalibroinneilla. Kuvassa 40 on esitetty talkkiin perustuva kokonaispäällystemäärätulos verrattuna SA-lateksiin perustuvaan kokonaispäällystemäärätulokseen.

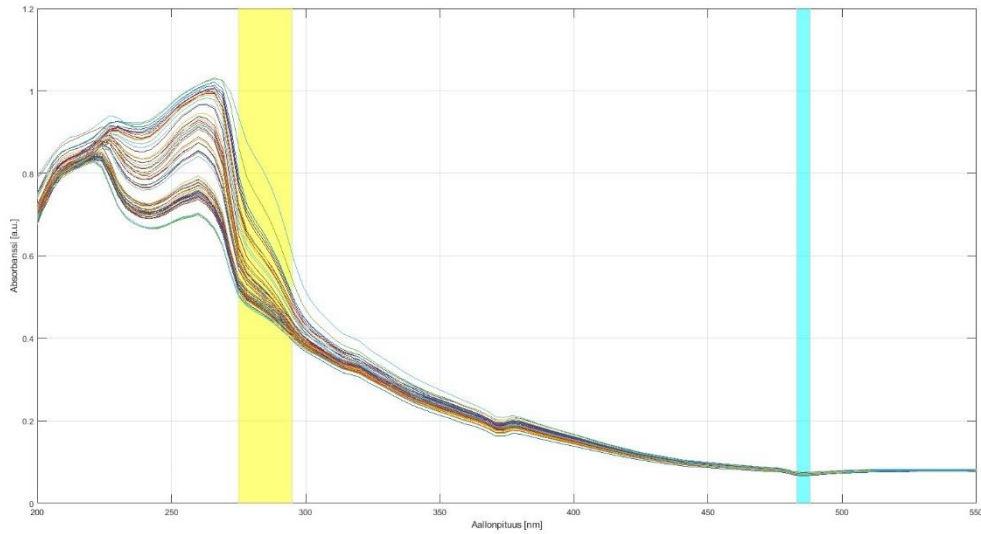


Kuva 40. Talkkiin perustuva kokonaispäälystemäärätulos verrattuna SA-lateksiin perustuvaan kokonaispäälystemäärätulokseen.

Kuvassa 40 verrataan siis näytesarja 4:n kahteen eri merkkiaineeseen perustuvaa mittausta. Koska nämä kaksi mittausta perustuvat samoihin näytteisiin ja samoihin spektreihin, päälysteen epätasaisuudesta ja kuivapainoeromäärityksen epätarkkuudesta johtuvat virheet jäävät pois. Näin ollen korrelaatiokuvaaja antaa arvion mittausmenetelmän todellisesta RMS-virheestä, joka on noin 0,21 g/m².

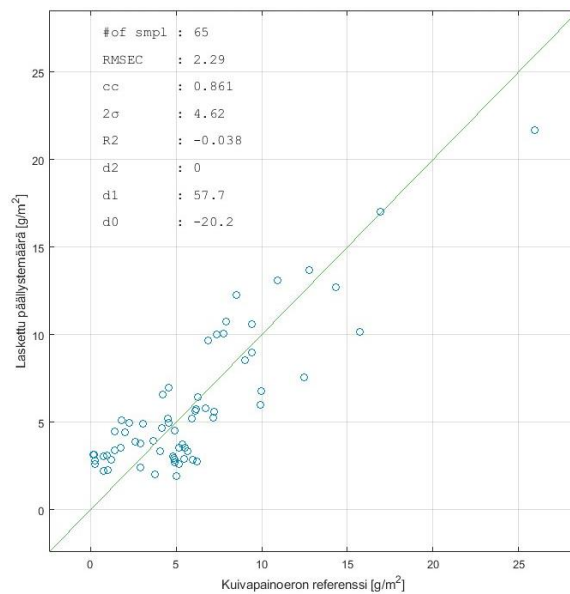
7.6 UV-Vis

Liitteenä 9 ja 10 on esitetty SA- ja SB-lateksien absorptiospektrit mitattuna UV-Vis-menetelmällä. Molemmissa latekseissa esiintyy styreeni, joka on yleinen kromofori, eli yhdiste, joka absorboi herkästi valoa UV-Vis-alueella. Styreenin maksimi absorptio on aallonpituudella 244 nm. Styreeni absorboi kuitenkin myös aallonpituuksilla 273, 282 ja 291 nm.¹⁰⁴ Tämän vuoksi mittauksissa käytettiin mitta-alueena 275–295 nm. Pohjaviivan korjaus tehtiin alueella 482–488 nm. Kuvassa 41 on esitetty laskennassa käytetty pohjaviivan korjauksen alue ja mitta-alue.

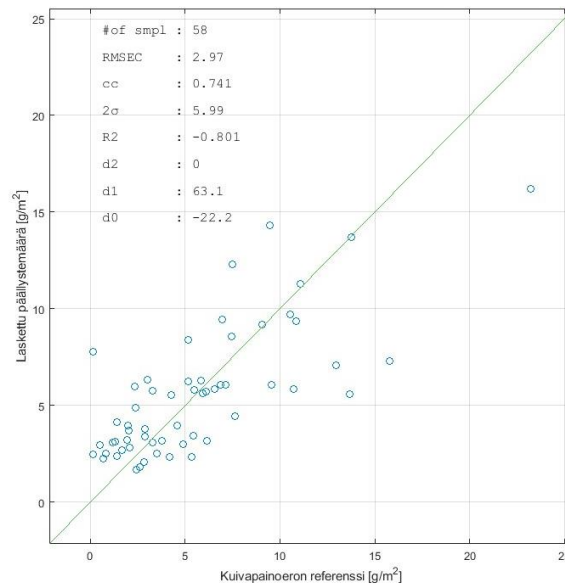


Kuva 41. Pohjaviivakorjattu SA-lateksin absorbanssispektri (UV-Vis). Kuvassa sinisellä näkyy pohjaviivakorjauksen alue ja harmaalla mitta-alue.

Kuvissa 42 ja 43 on esitetty UV-Vis-alueella tehtyjen mittausten korrelaatiokuvaajat SA- ja SB-lateksille. Korrelaatiokuvaajien keskihajonnat ovat samaa suuruusluokkaa MIR-alueella tehtyjen mittausten kanssa. SA-lateksin 2σ on $4,62 \text{ g/m}^2$ ja SB-lateksin $5,99 \text{ g/m}^2$. UV-Vis-menetelmä korreloi hyvin myös korkeilla päällystemäärillä.



Kuva 42. SA-lateksin korrelaatiokuvaaja (UV-Vis).



Kuva 43. SB-lateksin korrelaatiokuvaaja (UV-Vis).

Taulukossa 15 on esitetty lateksien määrät kaupallisissa näytteissä mitattuna UV-Vis-alueella. Ennustetut lateksimäärät on laskettu käyttäen näytteessä 1 SB-lateksin kalibrointikertoimia ja muissa näytteissä SA-lateksin kalibrointikertoimia. Ennustetut lateksimäärät on esitetty kuivapainoeron referenssin funktiona ja saadusta kulmakertoimesta on laskettu lateksin määrä kussakin näytteessä. Taulukossa on myös kalibroinnin keskivirhe (RMSEC).

Taulukko 15. Kaupallisten näytteiden lateksien määrät ja virheet UV-Vis

Näyte	RMSEC	D1-kerroin	Lateksin määrä kokonaispäällystymäärästä (%)
1	2,45	0,247	405
2	1,47	0,443	226
4	3,22	1,38	72,5
5	3,36	1,05	95,2

UV-Vis-menetelmällä lasketut lateksien määrät ovat hyvin korkeat. Tämä voi johtua esimerkiksi valitusta alueesta, jossa esiintyy muidenkin yhdisteiden absorptiota niin päällysteessä kuin pohjassakin.

7.8 Virhetarkastelu

Menetelmien toteamis- ja määritysrajat määritettiin mittaamalla kaikilla menetelmillä 20 kertaa kolme rinnakkaisnäytettä pohjasta liikuttaen näytettä mittausten välissä. Näistä kolmesta

mittaussarjasta laskettiin keskihajonnan neliöllinen keskiarvo. LOD määritettiin kertomalla keskihajonta kolmella ja LOQ kertomalla keskihajonta kymmenellä. Menetelmien toteamis- ja määrittämissrajat on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Menetelmien toteamis- ja määrittämissrajat

Menetelmä	Pohjan keskihajonta	LOD, toteamisraja (g/m ²)	LOQ, määrittämissraja (g/m ²)
FTIR ATR	0,014562391	0,043687	0,145623913
MIR Agilent	0,191090632	0,573272	1,910906325
MIR Thermo	0,522805657	1,568417	5,228056569
NIR Agilent	0,07782538	0,233476	0,778253799
UV-Vis	0,237991573	0,713975	2,379915732

Kuivapainoeromenetelmän keskihajonta määritettiin punnittujen viiden punnitun arkin avulla, josta kaikista oli leikattu kuusi neliöpainokiekkoa. Kiekkojen neliöpainot punnittiin ja kullekin arkille laskettiin keskihajonta. Näille keskihajonnoille laskettiin neliöllisesti summaten keskimääräinen keskihajonta, $\sigma_{\text{päälystämätön}}$, jonka oletetaan olevan sama kuin päälystettyjen kiekkojen keskihajonnan keskiarvo, $\sigma_{\text{päälystetty}}$. Päälystemäärä laskettiin kuivapainoeromenetelmällä ensin laskemalla 2–4 päälystetyn kiekon neliöpainon keskiarvo, josta vähennettiin kahden päälystämättömän kiekon neliöpainon keskiarvo. Oletetaan yksinkertaisuuden vuoksi, että päälystettyjen kiekkojen neliöpainon keskiarvossa on käytetty kahta kiekkoa. Kun käytetään kahta kiekkoa keskiarvossa, keskihajonta pienenee $\sqrt{2}$ verran, eli

$$\sigma_{\text{päälystetty,ka}} = \sigma_{\text{päälystetty}}/\sqrt{2},$$

ja vastaavasti

$$\sigma_{\text{päälystämätön,ka}} = \sigma_{\text{päälystämätön}}/\sqrt{2}.$$

Kun lasketaan päälystemäärää kuivapainoerona, niin päälystemäärän keskihajonta on kertoimella $\sqrt{2}$ suurempi kuin edellisessä kohdassa lasketut keskihajonnat. Päälystemäärän keskihajonta on kertoimella $\sqrt{2}$ suurempi kuin edellisessä kohdassa lasketut keskihajonnat:

$$\sigma_{\text{Päälystemäärä}} = \sqrt{\sigma_{\text{päälystämätön,ka}}^2 + \sigma_{\text{päälystetty,ka}}^2}$$

koska $\sigma_{\text{päälystämätön,ka}} = \sigma_{\text{päälystetty,ka}}$, niin

$$\sigma_{\text{Päälystemäärä}} = \sqrt{2 \cdot (\sigma_{\text{päälystämätön,ka}}^2)} = \sqrt{2} \cdot \sigma_{\text{päälystämätön,ka}}$$

ja koska $\sigma_{\text{päälystämätön,ka}} = \sigma_{\text{päälystämätön}}/\sqrt{2}$, niin

$$\sigma_{\text{Päälystemäärä}} = \frac{\sigma_{\text{päälystämätön}}}{\sqrt{2}} * \sqrt{2} = \sigma_{\text{päälystämätön}}$$

Kuivapainoeromenetelmän virheenä voidaan käyttää siis neliöpainon keskimääräistä keskihajontaa. Keskihajonnaksi kuivapainoeromenetelmälle saatiin 0,985775 g/m².

Instrumentin, päälystemäärän ja kuivapainoeromenetelmän keskihajonnat kullekin menetelmälle on esitetty taulukossa 17 SA-lateksille ja taulukossa 18 SB-lateksille. Taulukossa on myös esitetty instrumentin, päälystemäärän ja kuivapainoeromenetelmän keskihajontojen avulla neliöllisesti laskettu kokonaisepävarmuus. Kokonaisepävarmuutta voidaan verrata mittauksen kalibroinnin neliölliseen keskivirheeseen (RMSEC). NIR-menetelmällä mittaukset jäivät tekemättä SB-lateksille, sen sijaan taulukossa 17 on esitetty päälystemäärän keskihajonta kone- ja poikkisuunnassa.

Taulukko 17. Menetelmien instrumentin, päälystemäärän ja kuivapainoeromenetelmän keskihajonnat sekä kokonaisepävarmuus SA-lateksin mittaamiselle. Viimeisessä sarakkeessa on kalibroinnin virhe

Menetelmä	Instrumentin keskihajonta (g/m ²)	Päälystemäärän keskihajonta (g/m ²)	Kuivapainoero -menetelmän keskihajonta (g/m ²)	Kokonaisepävarmuus (g/m ²)	RMSEC
FTIR ATR	0,056160738	0,929112622	0,985775	1,355786356≈1,4	3,17≈4
MIR Agilent	0,141633003	1,20011917	0,985775	1,559518605≈2	3,15≈4
MIR Thermo	0,272071624	1,324772709	0,985775	1,673558499≈2	3,28≈4
NIR Agilent	0,074818722	CD1,771680024 MD1,502424152	0,985775	CD 2,028842108≈3 MD 1,798507304≈2	2,42≈3
UV-Vis	0,014987745	2,181453159	0,985775	2,393891157≈3	2,29≈3

Taulukko 18. Menetelmien instrumentin, päälystemäärän ja kuivapainoeromenetelmän keskihajonnat sekä kokonaisepävarmuus SB-lateksin mittaamiselle. Viimeisessä sarakkeessa on kalibroinnin virhe

Menetelmä	Instrumentin keskihajonta (g/m ²)	Päälystemäärän keskihajonta (g/m ²)	Kuivapainoero -menetelmän keskihajonta (g/m ²)	Kokonaisepävarmuus (g/m ²)	RMSEC
FTIR ATR	0,056160738	0,581414568	0,985775	1,145839988≈1,2	3,7≈4
MIR Agilent	0,141633003	1,269351174	0,985775	1,613401581≈2	3,04≈4
MIR Thermo	0,272071624	1,482080271	0,985775	1,800649119≈2	3,16≈4
UV-Vis	0,014987745	4,064273986	0,985775	4,182140602≈5	2,97≈3

Käsitellyt virhelähteet laskettuna kokonaisepävarmuudeksi ovat hyvin lähellä kalibroinnin virhettä NIR- ja UV-Vis-menetelmillä. Sen sijaan kokonaisepävarmuus on pienempi kuin kalibroinnin virhe ATR- ja MIR-menetelmillä. Tämä voi johtua siitä, että nämä menetelmät eivät kykene mittaamaan suuria päällystemääriä, mikä huonontaa kalibroinnin RMS-virhettä. Suuri osa menetelmien virheestä johtuu päällystemäärän epätasaisuudesta sekä kuivapainoeromenetelmän tuottamasta virheestä.

Nämä virhelähteet ja niiden suuruudet pätevät kuitenkin vain laboratoriossa suoritettaviin mittauksiin ja yhdelle mittaukselle. Laboratoriossa suoritetaan kuitenkin useita mittauksia ja näytettä liikutetaan, joka vähentää päällysteen epätasaisuudesta johtuvaa virhettä. Online-mittalaitteiston jatkuva poikkimittaaminen vähentää päällystemäärän epätasaisuudesta johtuvaa virhettä. Lisäksi online-laitteistoilla mittauksen ”virhe” eli poikkeama keskiarvosta on juuri se mitä laitteistolla etsitään, jotta parametrejä voidaan muuttaa koneella. Kuivapainoeromenetelmän virhe ei myöskään päde linjamittauksessa, sillä referenssinä toimii yleensä reseptin tiedot koneella. Paras estimaatti linjamittauksen virheelle on instrumentista johtuva virhe, joka on kaikilla menetelmillä alle $0,6 \text{ g/m}^2$.

8 Kokeellisen osuuden yhteenveto

Kuivapainoeromenetelmällä pystyttiin hyvin määrittämään kokonaispäällystemäärille referenssit. Menetelmän keskihajonta oli kuitenkin 1 g/m^2 , joka pienillä päällystemäärillä on hyvin merkittävä. Yhdisteiden ominaisten absorptiovoïden tunnistaminen oli helppoa muilla menetelmillä paitsi UV-Vis:llä.

FTIR ATR oli mittausmenetelmänä hyvä laboratoriossa tehtäville pienien päällystemäärien mittauksille ja yhdisteiden tunnistamiselle päällysteistä. Suurilla päällystemäärillä ongelmia tuottaa säteen lyhyt tunkeuma näytteeseen. Menetelmää oli hyvä käyttää tutkielmassa, koska mittauksista ja valituista mittausparametreistä tulee olemaan hyötyä Valmetin uuden FTIR ATR käyttöön otossa. ATR käytössä on tärkeää ottaa huomioon, että laite mittaa näytteen vain yhdestä kohtaa, jolloin useamman mittauksen suorittaminen on olennaista kvantitatiivisessa määrittäyksessä laitteella.

FTIR MIR mittauksien suorittaminen molemmilla laitteilla oli helppoa ja nopeaa. Menetelmien tuloksissa ei ollut suuria eroja. Instrumentin keskihajonta oli Thermo Scientifin laitteella hieman suurempi, mutta tämä saattoi johtua siitä, että laite oli asennettu saman viikon aikana,

kun ensimmäiset mittaukset tehtiin. Näiden mittausten avulla, laitteelle saatiin säädettyä oikeanlaiset parametrit tulevia mittauksia varten. FTIR MIR on soveltuva laboratoriossa tehtävän tutkimuksen lisäksi hyvä vaihtoehto linjamittareihin NIR spektrometriin lisäksi.

FTIR NIR on linjamittareissa helposti käytettävissä oleva menetelmä. Spektrin yksinkertaisempi rakenne MIR-alueen spektreihin verrattuna auttaa spektrien tulkinnassa. Koska päällystemäärän keskihajonnan määrittäminen ei ollut soveltuva tälle menetelmälle, virhemittauksissa määritettiin sen sijaan virhe MD- ja CD- suunnassa tapatuvalle mittaukselle. NIR menetelmällä määritettiin kaupalliselle päällysteelle myös kokonaispäällystemäärä käyttäen talkkia merkkiaineena. Talkin ja SA-lateksin avulla lasketut kokonaispäällystemäärät vastasivat hyvin toisiaan. Lisäksi NIR-tulokset ovat Valmetille erityisen tärkeitä, koska Valmet on juuri kehittänyt NIR-rivispektrometriin perustuvan Reflection Spectrum Measurement-mittarin. Barrier-tuotteet ovat eräs tämän mittarin käyttökohteista, ja tutkielma antaa hyvän pohjan lateksien käyttämiseen merkkiaineena barrier-tuotteiden kokonaispäällystemäärän mittaamisessa.

UV-Vis oli menetelmänä uusi päällystemäärän mittauksessa ja menetelmästä löytyikin hyvin vähän kirjallisuutta. Menetelmä oli toimiva, mutta vaatii lisää tutkimusta ja tarkempia mitta-alueiden valintoja tulevaisuudessa.

Virhemittausten avulla saatiin määritettyä suurimmat virhelähteet menetelmille. Virhelähteitä olivat esimerkiksi kuivapainoeromenetelmän virhe referenssien määrittämisessä, päällystemäärän sisäinen vaihtelu sekä instrumentin virhe. Paras arvio linjamittauksen virheelle saadaan käyttämällä instrumentin virheitä, jotka olivat kaikilla menetelmillä alle $0,6 \text{ g/m}^2$.

Kokeellisessa osuudessa huomattiin jo alusta asti, että yhteistyö yritysten välillä on tärkeää mittadatan tuottamisessa päällysteille. Lateksien monomeerisuhteet vaikuttavat hyvin paljon tuloksiin, varsinkin jos mitta-alue mittaa vain jommankumman monomeerin ominaista absorptiovyötä. Lisäksi käytettäessä latekseja merkkiaineena, on tärkeää tietää myös muiden samankaltaisten yhdisteiden määrä päällysteessä. Tämä sama ongelma tulee esiintymään tulevaisuudessa biopohjaisten päällysteiden mittaamisessa; on tärkeää tietää päällysteen koostumus, jotta mahdollisimman tarkan mittausten tekeminen on mahdollista.

Kirjallisuusluettelo

1. European Parliament, Council of the European Union, Directive (EU) 2019/904 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment, 2019.
2. Jämsä-Jounela, S.-L. ja Mäenpää, T., Knowpap - paperitekniikan ja tehtaan automaation oppimisjärjestelmä, 2023.
3. Chamberlain, D. ja Kirwan, M. J., Paper and paperboard - raw materials, processing and properties. Teoksessa: Kirwan, M. J. (toim.), *Handbook of paper and paperboard packaging technology*, 2. painos, John Wiley & Sons, Incorporated, Lontoo, Englanti, 2013, ss. 1–50.
4. Kimpimäki, T. ja Savolainen, A. V., Barrier dispersion coating of paper and board. Teoksessa: Brander, J. ja Thorn, I. (toim.), *Surface application of paper chemicals*, 1. painos, Springer Netherlands, 1997, ss. 208–228.
5. Fowle, J. ja Kirwan, M. J., Paper-based flexible packaging. Teoksessa: Kirwan, M. J. (toim.), *Handbook of paper and paperboard packaging technology*, 2. painos, John Wiley & Sons, Incorporated, Lontoo, Englanti, 2013, ss. 91–124.
6. Lehtinen, E., Introduction to pigment coating of paper. Teoksessa: Lehtinen, E. (toim.), *Pigment coating and surface sizing of paper*, 1. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2000, ss. 14–28.
7. Bruun, S.-E. ja Schmidt-Thümmes, J., Binders. Teoksessa: Lehtinen, E. (toim.), *Pigment coating and surface sizing of paper*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2009, ss. 191–225.
8. Krogerus, B. ja Alén, R., Papermaking additives. Teoksessa: Lehtinen, E. (toim.), *Papermaking chemistry*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2009, ss. 54–121.
9. Kloow, G., Co-binders and thickeners. Teoksessa: Paltakari, J. (toim.), *Pigment coating and surface sizing of paper*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2009, ss. 226–279.
10. Chiellini, E.; Corti, A.; D'Antone, S. ja Solaro, R., Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 963–1014.
11. Lehtinen, E. ja Paltakari, J., Coating materials - general. Teoksessa: *Pigment coating and surface sizing of paper*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2009, ss. 59–71.

12. Drage, G.; Tamms, O. ja Husband, J., Pigments. Teoksessa: Lehtinen, E. (toim.), *Pigment coating and surface sizing of paper*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2009, ss. 72–190.
13. Sangl, R.; Auhorn, W.; Gliese, T. ja Kogler, W., Coating colors - components, make down and properties. Teoksessa: Holik, H. (toim.), *Handbook of paper and board*, 2. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2013, ss. 235–290.
14. Vähäsalo, L. ja Holmbom, B. R., White pitch deposition and styrene-butadiene-rubber binder content in water paper mill process waters, *Appita J.*, **2006**, 59, 213–217.
15. Piltonen, P.; Karinkanta, P. ja Niinimäki, J., The effect of styrene-butadiene latex carboxylation on adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2014**, 54, 82–85.
16. Sangl, R.; Auhorn, W.; Kogler, W. ja Tietz, M., Surface sizing and coating. Teoksessa: Holik, H. (toim.), *Handbook of paper and board*, 2. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2013, ss. 745–784.
17. Schuman, T.; Wikström, M. ja Rigdahl, M., Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene-butadiene latices. 1. Effect of some polymer characteristics on film properties, *Prog. Org. Coat.*, **2004**, 51, 220—227.
18. Ajekwene, K. K., Properties and applications of acrylates. Teoksessa: Serrano-Aroca, Á. ja Deb, S. (toim.), *Acrylate polymers for advanced applications*, 1. painos, IntechOpen, Lontoo, Englanti, 2020, ss. 35–46.
19. Kimpimäki, T., Dispersion coating and product applications. Teoksessa: Savolainen, A. V. (toim.), *Paper and paperboard converting*, 1. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 1998, ss. 81–124.
20. Hansen, U. M. H.; Knudsen, E.; Engels, T. ja Ahlgren, J., Additives. Teoksessa: Paltakari, J. (toim.), *Pigment coating and surface sizing of paper*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2009, ss. 280–308.
21. Kuusipalo, J.; Savolainen, A. V.; Laiho, E. ja Penttinen, T., Extrusion coating and products. Teoksessa: Kuusipalo, J. (toim.), *Paper and paperboard converting*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2008, ss. 106–185.
22. Whiteley, K. S., Polyethylene. Teoksessa: Elvers, B. ja Bellussi, G. (toim.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2011.
23. Schmitz, P. ja Janocha, S., Films. Teoksessa: Elvers, B. ja Bellussi, G. (toim.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2000.

24. Heggs, T. G., Polypropylene. Teoksessa: Elvers, B. ja Bellussi, G. (toim.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2011.
25. Lieberman, R. B.; Dorini, M.; Mei, G.; Rinaldi, R.; Penzo, G. ja Berge, G. T., Polypropylene. Teoksessa: Othmer, K. (toim.), *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 5. painos, John Wiley & Sons, Inc., Yhdysvallat, 2006.
26. Kuusipalo, J.; Savolainen, A. V.; Laiho, E. ja Penttinen, T., Extrusion coating. Teoksessa: Kuusipalo, J. (toim.), *Papermaking science and technology. Book 12, Paper and paperboard converting*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2008, ss. 106–166.
27. Mokwena, K. K. ja Tang, J., Ethylene vinyl alcohol: a review of barrier properties for packaging shelf stable foods, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **2012**, 52, 640–650.
28. Robertson, G. L., *Food packaging: principles and practice*, 3. painos, Taylor and Francis group, Boca Raton, Yhdysvallat, 2013.
29. Kint, D. ja Muñoz-Guerra, S., A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate), *Polym. Int.*, **1999**, 48, 346–352.
30. Bussink, J. ja Van de Grampel, H. T., Polymer blends. Teoksessa: Elvers, B. ja Bellussi, G. (toim.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2000.
31. Brandsh, J. ja Piringer, O., Characteristics of plastic materials. Teoksessa: Piringer, O. T. ja Baner, A. L. (toim.), *Plastic packaging - interactions with food and pharmaceuticals*, 2. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2008, ss. 15–61.
32. Vinas, J. ja Dufils, P. E., Poly(vinylidene chloride). Teoksessa: Elvers, B. ja Bellussi, G. (toim.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2012.
33. What are volatile organic compounds (VOCs)?, <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/what-are-volatile-organic-compounds-vocs> (22.12.2023).
34. Suomen ympäristökeskus (Syke), Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (NMVOC)- luettelo, <https://www.ymparisto.fi/sites/default/files/documents/Haihtuvat%20orgaaniset%20yhdisteet%20%28NMVOC%29%20-luettelo.pdf> (22.12.2023).
35. MX-Nylon, Nylon-MXD6, <https://www.mgc.co.jp/eng/products/ac/nmxd6/> (27.12.2023).
36. Kunam, P., K.; Ramakanth, D.; Akhila, K. ja Gaikwad, K. K., Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging, *Biomass Convers. Biorefinery*.

37. van der Zee, M., Biodegradability of polymers - mechanisms and evaluation methods. Teoksessa: Bastioli, C. (toim.), *Handbook of biodegradable polymers*, 1. painos, Rapra technology limited, Shawbury, Iso-Britannia, 2005, ss. 1–22.
38. EN 13432 Packaging, Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging.
39. Reddy, R. ja Viljaya, C., Impact of soil composting using municipal solid waste on biodegradation of plastics, *Indian J. Biotechnol.*, **2008**, 7, 235–239.
40. Vert, M.; Doi, Y.; Hellwich, K.-H.; Hess, M.; Hodge, P.; Kubisa, P.; Rinuado, M. ja Schué, F., Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC reccomendations 2012), *Pure Appl. Chem.*, **2012**, 84, 377–410.
41. Averous, L. ja Boquillon, N., Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours, *Carbohydr. Polym.*, **2004**, 56, 111–122.
42. Pillai, C. K. S.; Paul, W. ja Sharma, C. P., Chitosan: manufacture, properties and uses. Teoksessa: Davis, S. P. (toim.), *Chitosan: manufacture, properties and usage*, 1. painos, Nova Science Publishers, Inc., New York, Yhdysvallat, 2011, ss. 133–216.
43. Priyadarshi, R. ja Rhim, J.-W., Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **2020**, 62, 102346.
44. Tuominen, M. ja Lahtinen, K., Conventional and novel coating methods. Teoksessa: Kuusipalo, J. (toim.), *Paper and paperboard converting*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2008, ss. 167–185.
45. Zou, Z.; Ismail, B., B.; Zhang, X.; Yang, Z.; Liu, D. ja Guo, M., Improving barrier and antibacterial properties of chitosan composite films by incorporating lignin nanoparticles and acylated soy protein isolate nanogel, *Food Hydrocoll.*, **2023**, 134, 108091.
46. Coltelli, M. B.; Wild, F.; Bugnicourt, E.; Cinelli, P.; Lindner, M.; Schmid, M.; Weckel, V.; Müller, K.; Rodríguez, P. E. A.; Staebler, A.; Rodriguez-Turienzo, L. ja Lazzeri, A., State of the art in the development and properties of protein-based films and coatings and their applicability to cellulose based products: an extensive review, *Coatings*, **2015**, 6, 1–59.
47. Maidon kemiaa: kaseiinit, https://web.archive.org/web/20131016022510/http://portal.hamk.fi/portal/page/portal/HAMI/Milkworks/Oppimateriaali/mita_maito_on/maidon_kemiaa/kaseiinit (10.3.2023).
48. Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives, The royal veterinary and agricultural university, Frederiksberg, Tanska, 2000.

49. Gigli, I. ja Calafat, M., Introductory chapter: Dairy by-products - why should we care? Teoksessa: Gigli, I. (toim.), *Whey - biological properties and alternative uses*, 1. painos, IntechOpen, Lontoo, Englanti, 2019.
50. Andersson, C., New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment – a review, *Packag. Technol. Sci.*, **2008**, *21*, 339–373.
51. Sudesh, K.; Abe, H. ja Doi, Y., Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, *25*, 1503–1555.
52. Al-Ashraf, A.; Ramachandran, H.; Huong, K.-H. ja Kannusamy, S., *Microbial-based polyhydroxyalkanoates: upstream and downstream processing*, Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, Iso-Britannia, 2015, a) ss. 1–7, b) ss. 23–44.
53. Koller, M.; Salerno, A.; Muhr, A.; Reiterer, A. ja Braunegg, G., Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymeric materials from renewable resources, *Mater. Tehnol.*, **2012**, *46*, 23–30.
54. Owonubi, S. J.; Mochane, M. J.; Mokhena, T. C.; Fasiku, V., O.; Aderibigbe, B. A.; Mukwevho, E. ja Sadiku, E., R., Polyhydroxyalkanoates: biodegradability, recent and potential applications in packaging. Teoksessa: Williams, H. ja Kelly, P. (toim.), *Polyhydroxyalkanoates: biosynthesis, chemical structures and applications*, 1. painos, Nova Science Publishers, Inc., New York, Yhdysvallat, 2018, ss. 263–287.
55. Bugnicourt, E.; Cinelli, P.; Lazzeri, A. ja Alvarez, V., Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging, *EXPRESS Polym. Lett.*, **2014**, *11*, 791–808.
56. Pieters, K. ja Mekonnen, T. H., Stable aqueous dispersions of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) polymer for barrier paper coating, *Prog. Org. Coat.*, **2024**, *187*, 108101.
57. Riaz, T.; Aujla, M. I.; Kashmiri, M. A.; Shahzadi, T.; Asghar, A. ja Ismail, T., Synthesis and characterization of polylactic acid, *Asian J Chem*, **2011**, *23*, 3140–3142.
58. Hamad, K., Poly(lactic acid) polymer blends: a review of recent works. Teoksessa: Piemonte, V. (toim.), *Poly(lactic acid): synthesis, properties and applications*, 1. painos, Nova Science Publishers, Inc., New York, Yhdysvallat, 2012, ss. 27–42.
59. Allémann, E.; Gurny, R. ja Doelker, E., Preparation of aqueous polymeric nanodispersions by a reversible salting-out process: influence of process parameters on particle size, *Int. J. Pharm.*, **1992**, *87*, 247–253.

60. Belletti, G.; Buoso, S.; Ricci, L.; Giullem-Ortiz, A.; Aragón-Gutiérrez, A.; Brotolini, O. ja Bertoldo, M., Preparation of poly(lactic acid) dispersions in water for coating applications, *Polymers*, **2021**, *13*, 2767.
61. Wu, F.; Misra, M. ja Mohanty, A. K., Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging, *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, *117*, 101395.
62. He, X. ja Qiu, Z., Effect of poly(ethylene adipate) with different molecular weights on the crystallization behavior and mechanical properties of biodegradable poly(L-lactide), *Thermochim. Acta*, **2018**, *659*, 89–95.
63. Xu, J. ja Guo, B.-H., Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization, *Biotechnol. J.*, **2010**, *5*, 1149–1163.
64. Luoma, E.; Rokkonen, T.; Tribot, A.; Nättinen, K. ja Lahtinen, J., Poly(butylene succinate-co-adipate)/poly(hydroxybutyrate) blend films and their thermal, mechanical and gas barrier properties, *Polym. Renew. Resour.*, **2022**, *13*, 83–101.
65. Michelman, J. S. ja Capella, D. M., Repulpability of coated corrugated paperboard, *Tappi J*, **1991**, *74*, 79–82.
66. Triantafillopoulos, N. ja Koukoulas, A. A., The future of single-use paper coffee cups: current progress and outlook, *Bioresources*, **2020**, *15*, 7260–7287.
67. Al-Gharrawi, M. Z.; Wang, J. ja Bousfield, D. W., Improving recycling of polyethylene-coated paperboard with a nanofibrillated cellulose layer, *Bioresources*, **2021**, *16*, 3285–3297.
68. Zheng, Y. ja Yanful, E. K., A review of plastic waste biodegradation, *Crit. Rev. Biotechnol.*, **2005**, *25*, 243–250.
69. Hiraga, K.; Taniguchi, I.; Yoshida, S.; Kimura, Y. ja Oda, K., Biodegradation of waste PET: A sustainable solution for dealing with plastic pollution, *EMBO Rep*, **2019**, *20*, e49365.
70. Kimpimäki, T.; Avellan, J. ja Lahtinen, K., Dispersion coating. Teoksessa: Kuusipalo, J. (toim.), *Paper and paperboard converting*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2008, ss. 58–105.
71. Ovaska, S.-S.; Ulrich, H.; Mielonen, K.; Backfolk, K. ja Lyytikäinen, J., Determination of repulpability of talc-filled biopolymer dispersion coatings and optimization of repulped reject for improved material efficiency by tailoring coatings, *Pap. Conf. Trade Show Pap. 2017 Renew Rethink Redefine Future*, Minneapolis, Yhdysvallat, 2017.
72. Vähä-Nissi, M.; Taskinen, S. M. ja Savolainen, A. V., Repulpability of dispersion-coated substrates, Washington D. C., Yhdysvallat, 2000, ss. 151–161.

73. The truth about dispersion coating, <https://www.notpla.com/magazine-posts/the-truth-about-dispersion-coating> (8.1.2024).
74. Gasperotti, P., The truth about why aqueous linings are not plastic-free, <https://verive.eu/en/articles/the-truth-about-why-aqueous-linings-are-not-plastic-free-or-en> (8.1.2024).
75. Hu, L.; Lu, X. ja Ma, J., Research review on devices and methods for rapid measurement of paper ash, *Bioresources*, **2020**, *15*, 2096–2110.
76. Tomperi, J.; Ohenoja, M.; Ritala, R.; Mäntylä, M.; Graeffe, J.; Viitamäki, M.; Juntunen, T. ja Ruusunen, M., Mass-balance based soft sensor for monitoring ash content at two-ply paperboard manufacturing, *Nord Pulp Pap Res J*, **2022**, *37*, 175–183.
77. Lang, D. W.; McNelles, L.; MacHattie, R. ja Ellila, M., Requirements for CD measurement and control of coating weight, *Tappi J*, **1992**, *75*, 143–148.
78. Harris, D. C., *Quantitative chemical analysis*, 8. ed, Freeman, New York, 2010, ss. 393–418.
79. Stuart, B., H., *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, Englanti, 2004, ss. 5–35.
80. Spectratech, Diffuse reflectance and ATR theory & applications workshop.
81. FTIR sample techniques: Attenuated total reflectance – basics, <https://www.youtube.com/watch?v=paZS5gv3P8g&list=PLMiikclF3GL4ZAFqfux1tR1pyYmS4AkjR>.
82. Harrick Scientific Corporation, Diffuse reflection spectroscopy (DRS), Optical spectroscopy: sampling techniques manual, Käyttömanuaali, Harrick Scientific Corporation, New York, Yhdysvallat, 1987, s. DRS-1-DRS-17.
83. Bradley, M., Pathlength consideration with ATR sampling in FTIR, <https://www.labcompare.com/10-Featured-Articles/352695-Pathlength-Considerations-With-ATR-Sampling-in-FTIR/> (26.3.2024).
84. What are bandpass filters and why are they important?, <https://www.envinsci.co.uk/what-are-optical-bandpass-filters/> (26.3.2024).
85. Diode array versus filter-based spectrometers, <https://ibsen.com/technologies/fluorescence-spectroscopy/diode-array-versus-filter-based-spectrometers/> (26.3.2024).
86. Zhao, H.; Hou, Q.; Hong, Y.; Liu, W.; Li, Y. ja Tong, F., Determination of calcium carbonate and styrene-butadiene latex content in the coating layer of coated paper, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2013**, *20*, 1571–1576.

87. Dupuy, N.; Ruckebush, C.; Duponchel, L.; Beurdeley-Saudou, P.; Amram, B.; Huvenne, J. P. ja Legrand, P., Quantitative determination of polymer and mineral content in paper coatings by infrared spectroscopy. Improvements by non-linear treatments, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 335, 79–85.
88. Ferraro, J., R.; Nakamoto, K. ja Brown, C., W., *Introductory Raman spectroscopy*, 2. painos, Elsevier Science and Technology, Kalifornia, Yhdysvallat, 2003, ss. 1–86.
89. Spectroscopy academy - Raman, 2018, <https://www.youtube.com/playlist?list=PLMiikclF3GL7IEIW83vf3boslwtj4lMLp>.
90. Kögler, M. ja Heilala, B., Time-gated Raman spectroscopy – a review, *Meas. Sci. Technol.*, **2020**, 32, 012002.
91. Vyörykkä, J. ja Vuorinen, T., Confocal Raman microscopy: a non-destructive method to analyze depth profiles of coated and printed papers, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **2004**, 19, 218–223.
92. What is confocal Raman microscopy?, <https://www.edinst.com/blog/what-is-confocal-raman-microscopy/> (15.1.2024).
93. Integrating spheres, https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/uv/essential_knowledge/integratingspheres.html#1 (1.4.2024).
94. Hu, L. ja Lu, X., Research on determination of total ash and its components of paper by continuous X-ray method, *Chem. Pap.*, **2021**, 75, 5861–5871.
95. Korkko, T.; Mäntylä, M. ja Mäkinen, J., Process control and automation in coating machine. Teoksessa: Paltakari, J. (toim.), *Pigment coating and surface sizing of paper*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu, Helsinki, Suomi, 2009, ss. 587–596.
96. Valmet IQ QCS general, 2022.
97. Valmet IQ uudistaa laadunhallinnan yhdistämällä laatudatan kuidusta lopputuotteeseen, <https://www.valmet.com/fi/media/uutiset/lehdistotiedotteet/2020/valmet-iq-uudistaa-laadunhallinnan-yhdistamalla-laatudatan-kuidusta-lopputuotteeseen/> (5.4.2024).
98. Valmet IQ Spectrometers, 2024.
99. Socrates, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, 3. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Chichester, Englanti, 2004, ss. 267–269.
100. Fairheller, W. R. ja Katon, J. E., The vibrational spectra of acrylic acid and sodium acrylate, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, **1967**, 23, 2225–2232.
101. Galaxy Scientific, Chart of Near-IR absorption bands, 2018.
102. Petit, S.; Martin, F.; Wiewiora, A.; Parseval, P. ja Decarreau, A., Crystal-chemistry of talc: a near infrared (NIR) spectroscopy study, *Am. Mineral.*, **2004**, 89, 319–326.

103. Pentrak, M.; Madejova, J.; Andrejkovičová, S.; Uhlik, P. ja Komadel, P., Stability of kaolin sand from the Vyšný Petrovec deposit (south Slovakia) in an acid environment, *Geol. Carpathica*, **2012**, *63*, 503–512.
104. Uyar, T.; El-Shafei, A.; Wang, X.; Hacaloglu, J. ja Tonelli, A. E., The solid channel structure inclusion complex formed between guest styrene and host γ -cyclodextrin, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2006**, *55*, 109–121.

Liitteet

1. ATR SA-lateksi absorbanssispektri
2. ATR SB-lateksi absorbanssispektri
3. MIR Agilent SA-lateksi absorbanssispektri
4. MIR Agilent SB-lateksi absorbanssispektri
5. MIR Thermo SA-lateksi absorbanssispektri
6. SMIR Thermo SB-lateksi absorbanssispektri
7. NIR SA-lateksi absorbanssispektri
8. NIR SB-lateksi absorbanssispektri
9. UV-Vis SA-lateksi absorbanssispektri
10. UV-Vis SB-lateksi absorbanssispektri

