

Erikoispapereiden massaliimaus

Pro gradu-tutkielma ja
erikoistyö
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
07.06.2019
Jani Järvi

TIIVISTELMÄ

Tutkielmassa selvitettiin neutraalien massaliimojen käyttöä erikoispapereille veden adsorption vähentämiseksi ja tasaisen liimauksen aikaan saamiseksi. Tutkimuksen kokeellisessa osassa keskityttiin tarkastelemaan alkenyyliimeripihkahapon anhydridin (ASA) retentiota, ASA:n ja alkyyliketeneidimeerin (AKD) annostelupaikkoja sekä annosmääriä.

Työssä ajettiin yhteensä 8 kappaletta massaliimauksoikeita. Tulosten perusteella muodostettiin näkemys Jämsänkosken paperikoneiden (PK) 3 ja 4 massaliimauksesta. Koeajot suoritettiin PK4:llä. Molempien koneiden tuotteet olivat samankaltaisia ja niiden vesi- sekä massajärjestelmät olivat yhteydessä toisiinsa, joten prosessit olivat vertailukelpoisia. Vähäistä eroa koneiden välillä esiintyi ainoastaan neliömassassa. PK3:n grammapainot olivat 43-85 g/m² ja PK4:n 55-140 g/m². PK4 valikoitui koeajokoneeksi sen raskaamman lajikirjon takia, jolloin oli havaittavissa selkeimmin liimauksen erot ja liimausominaisuudet.

Kokeissa selvitettiin ASA:n ja AKD:n annostelutapoja ja annosmääriä, joskaan ei päästy tavoitetasolle alle 20 g/m² (Cobb60). Omana laajana kokonaisuutenaan tutkittiin paperin massaliimausta ja saavutettuja pintaominaisuuksia eli pintaenergiaa. Tällöin kummallekin liimaukselle löydettiin parhaat toteutusvaihtoehdot, jotka havainnollistettiin testien Cobb, EST, HST ja kontaktikulma avulla.

ESIPUHE

Tämä pro gradu-tutkielma toteutettiin UPM Specialty Papers Jämsänkosken tuotantoyksikössä. Projektiin koeajoja ja testauksia tekivät Kemira ja Solenis. Tutkielmassa käytettiin merkittävästi kokemuspäistä tietoa ja näiden sekä kirjallisten lähteiden perusteella laadittiin koeajosuunnitelma. Lisäksi yhteistyössä olivat niin aineistoinen kuin yhteydenotoin Wetend Technologies ja Turun Asennusteam.

Työnohjaajana toimi DI Maija Peltola UPM Specialty Papers Jämsänkosken tuotantoyksiköstä ja työntarkastajana professori Raimo Alén Jyväskylän yliopistosta. Kiitän kaikkia yhteistyötahoja. Erityiskiitokset Soleniksen Mika Grönroosille, Mika Korhoselle ja Matti Jämiälle ja Kemiralle Timo Valkealaaksolle sekä Kemiran projektitiimille. Tietenkin suurimmat kiitokset UPM Specialty Papers Jämsänkosken organisaatiolle ja työnohjaajalle sekä työnvalvojalle työaiheesta ja tuesta projektin aikana. Tämä on ollut erittäin monipuolinen, pitkä sekä monisäikeinen projekti kaikkine kiireineen.

Kiitos myös kaikille muille työn aikana minua tukeneille tahoille ja henkilöille.

Jämsänkoskella 07.06.2019



Jani Järvi

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä.....	I
Esipuhe	II
Sisällysluettelo	III
Käytetyt lyhenteet	VI
1 Johdanto	1
KIRJALLINEN OSUUS	2
2 Paperinvalmistus	2
2.1 Selluloosa ja massat	2
2.1.1 Jauhatus	3
2.1.2 Lajittelu	3
2.2 Täyteaineet	4
2.3 Lisäaineet	4
2.3.1 Funktionaaliset lisäaineet	5
2.3.2 Prosessikemikaalit.....	5
2.4 Paperikone ja rainan muodostaminen	5
2.4.1 Viiraosa	5
2.4.2 Puristinosa	6
2.4.3 Kuivatus	7
2.4.4 Päälystys.....	8
2.4.5 Kalanterointi.....	9
2.4.6 Rullaus.....	9
3 Hydrofobiliisuus	10
3.1 Kontaktikulma.....	10
3.2 Hydrofobiaineet.....	11
3.2.1 Alkyyliketeenidimeeri.....	12
3.2.2 Alkenyyliimeripihkahappoanhydridi.....	14

3.2.3	Hartsihapot ja muut	17
3.3	Tärkkelyksen esikäsittely	19
3.4	Annostelut prosessiin	21
3.4.1	Tärkkelys	22
3.4.2	ASA	22
3.5	Raaka-aineen annostelu ja sekoittuminen prosessiin	23
3.5.1	Trumpjet®	24
3.5.2	Fennojet™	26
3.5.3	Suora pisteapplikointi	26
4	Mittaaminen	27
4.1	Emulsion mittaukset	27
4.1.1	Laserdiffraktio	27
4.1.2	Virtaussytometria	30
4.2	Paperinäytteen mittaukset	33
4.2.1	Cobb-testi	33
4.2.2	Hercules Sizing Test	34
4.2.3	Emtec Sizing & Surface Test	35
4.2.4	Kontaktikulman mittaus	37
4.2.5	Pisaratesti	38
	KOKEELLINEN OSUUS	39
5	Koeajot	Error! Bookmark not defined.
5.1	Koeajo 1	Ei julkinen
5.2	Koeajo 2	Ei julkinen
5.3	Koeajo 3	Ei julkinen
5.4	Koeajo 4	Ei julkinen
5.5	Koeajo 5	Ei julkinen
5.6	Koeajo 6	Ei julkinen
5.7	Koeajo 7	Ei julkinen

5.8	Koeajo 8	Ei julkinen
6	Johtopäätökset	40
7	Kirjallisuus	41

KÄYTETYT LYHENTEET

AKD	Alkyyliketeenidimeeri (Eng. <u>al</u> kenyl <u>k</u> eten <u>d</u> imer)
AP	Paperin alapinta
ASA	Alkenyyliimeripihkahappoanhydridi (Eng. <u>al</u> kenyl <u>s</u> uccinic <u>a</u> nhydride)
BCTMP	Valkaistu kemimekaaninen massa (Eng. <u>b</u> leached <u>c</u> hemi <u>t</u> hermo <u>m</u> echanical <u>p</u> ulp)
Cobb	Veden imeytymis testi yksiköllä g/m ²
CTMP	Kemimekaaninen massa (Eng. <u>c</u> hemi <u>t</u> hermo <u>m</u> echanical <u>p</u> ulp)
DDJ	Britt Jar testi (Eng. the Britt <u>d</u> ynamic <u>d</u> rainage <u>J</u> ar test method)
EST	<u>E</u> mtec <u>S</u> izing & Surface <u>T</u> est
FCM	Virtaussytometri (Eng. <u>f</u> low <u>c</u> yto <u>m</u> eter)
FL	<u>F</u> luoresenssi
FSC	Eteenpäin sirona (Eng. <u>f</u> orward angle <u>s</u> catter)
GCC	Louhittu kalsiumkarbonaatti (Eng. ground <u>c</u> alcium <u>c</u> arbonate)
HST	<u>H</u> ercules <u>S</u> izing <u>T</u> est
Inc	Yritys (Eng. <u>i</u> ncorporation (include))
ISO	<u>I</u> nternational <u>O</u> rganisation for <u>S</u> tandardization
KAP	<u>K</u> uiva- <u>a</u> inepitoisuus
kr	Konerulla
kts	Katso
PAC	Polyalumiinikloridi (Eng. <u>P</u> oly <u>a</u> luminum <u>c</u> hloride)
PCC	Saostettu kalsiumkarbonaatti (Eng. <u>P</u> recipitated <u>c</u> alcium <u>c</u> arbonite)
PGMP	Hioke (Eng. <u>p</u> ressure grounded <u>m</u> echanical <u>p</u> ulp)
PK	<u>P</u> aperi <u>k</u> one

ref	Referenssi
SSC	Sivusirona (Eng. <u>s</u> ide angle <u>s</u> catter)
TAPPI	<u>T</u> echnical <u>A</u> ssociation of the <u>P</u> ulp and <u>P</u> aper <u>I</u> ndustry
TMP	Hierre (Eng. <u>t</u> hermo <u>m</u> echanical pulp)
UV	<u>U</u> ltravioletti
YP	Paperin yläpinta

1 JOHDANTO

Paperinvalmistus on ollut jo kauan ihmiskunnan kehittämä ja ylläpitämä taito. Viimeisimpinä vuosina sen merkitys on muuttunut ja muodostunut erilaiseksi kuin alkutaipaleellaan. Tietotekniikan kehityksen myötä se on menettänyt merkitystään tiedon taltioimisen muotona. Nykyisin paperinvalmistuksessa kehitystä ja kasvua tapahtuukin vielä joillakin osa-alueilla. Luonnonmukaisten ja ympäristöystävällisten menetelmien suosion kasvaessa paperi ja sen käyttömenetelmät merkinnän, etiketöinnin sekä pakkaamisen osa-alueilla näyttävät muun muassa kasvunmerkkejä. Tämä osa-alue asettaa uusia laatuvaatimuksia paperille. Tämän kehityksen vaatimien uusien ominaisuuksien johdosta, tämäkin pro gradu-tutkielma on saanut aiheensa.

Paperinvalmistus on monivaiheinen kemiallinen prosessi. Se sisältää pääkomponenttien valmistamisen paperin valmistusprosessille soveltuvaan muotoon sekä mahdollisten täyte- ja lisäaineiden saattamisen käytettävään muotoon. Prosessin perusajatus perustuu kuitenkin vetysidoksien muodostamiseen kuitujen välille. Prosessissa muodostuvan paperirainan ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa erilaisilla täyte- ja lisäaineilla. Tässä pro gradu-tutkielmassa keskitytään tarrapaperin ominaisuuksista paperin massaliimauksen eli paperin vedenkesto-ominaisuuksiin ja niiden säätämiseen, havainnoimiseen sekä mittaamiseen. Samalla vähennetään paperin hydrofiilisten osien toiminnallisuutta neutraalin liimauksen keinoin.

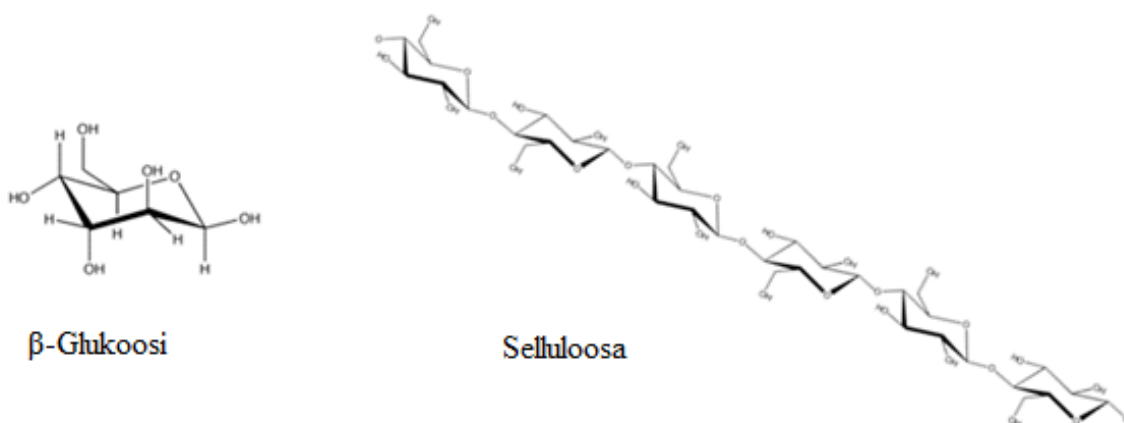
KIRJALLINEN OSUUS

2 PAPERINVALMISTUS

Paperinvalmistuksessa pääkomponenttina käytetään pääasiallisesti puusta saatavaa selluloosakuitua. Tämän raaka-aineen valmistamiseksi on monia erilaisia menetelmiä. Valmistusmenetelmien mukaisesti selluloosatuotteet saavat nimensä. Näitä eri selluloosatuotteita käytetään vaihtelevissa määrin erilaisten paperituotteiden valmistukseen.

2.1 Selluloosa ja massat

Selluloosa ($C_6H_{10}O_5$)_n muuttuu prosessissa nimeltään massaksi. Tämä tapahtuu pulpperoinnin eli veteen hajotuksen jälkeen. Selluloosa on β -glukoosirakenteiden polymeeri (kuva 1). Ketjun yhdistävät sidokset ovat muodostuneet hiilien 1 ja 4 välille glykosididoksin. Tätä sidosmuotoa kutsutaan β -glykosididokseksi. Kuten aiemmin mainittiin, massa voi sisältää erilaisia osuuksia eri selluloosatuotteita. Massan raaka-aineosat ja niiden määrä vaihtelevatkin suuresti tuotteiden välillä valmistustavan mukaisesti.



Kuva 1 β -Glukoosin ja selluloosan kemialliset rakenteet.

Selluloosan raaka-aineena käytettyjen alkuperäisten puumateriaalien komponenttien osuudet voivat vaihdella. Tästä syystä myös selluloosavalmisteiden ominaisuudet vaihtelevat suuresti. Tämän lisäksi selluloosatuotteita voidaan puun lisäksi valmistaa muun muassa heinä- ja ruokomateriaaleista. Pääosa selluloosatuotteista kuitenkin valmistetaan käyttäen raaka-aineena puuta. Karkea jaottelu selluloosa valmisteiden välillä tehdään kuitupituuden perusteella eli jaottelu tapahtuu pitkäkuituiseen (havupuu) ja lyhytkuituiseen (lehtipuu) selluloosaan. Kotimaisessa selluloosan valmistuksessa käytännössä puhutaan pitkäkuituisesta selluloosasta eli havupuuvalmisteisista ja lyhytkuituisesta eli lehtipuuvalmisteisista kuiduista. Tämän lisäksi muita massan laatuun ja ominaisuuksin vaikuttavia tekijöitä ovat keittoaika, prosessimenetelmä sekä keitossa tai prosessissa käytetyt kemikaalit. Kyseisessä tehtaassa ja tuotantolinjoilla käytetään lajin mukaan erinäisiä määriä lyhyt- ja pitkäkuituista selluloosaa sekä kemiallisesti valkaistua kemimekaanista massaa eli BCTMP:tä.¹⁻⁴

2.1.1 Jauhatus

Rainan eli tulevan tuotteen muodostamiseksi pääkomponenttia selluloosaa on muokattava ennen paperikoneelle saattamista. Sellukomponenttien optimaalisen virtauksen kannalta ja haluttavien ominaisuuksien ja ilmiöiden kannalta on tärkeä säädellä sellukuidun pituutta ja ulkomuotoa. Tästä syystä sellua jauhetaan ennen paperikoneen kiertoa ja perälaatikkoon päätymistä. Tällä vaiheella muodostetaan kuiduille optimaalinen pituus, jolloin ne pääsevät mahdollisimman lähelle toisiaan muodostaen vetysidosten avulla rainan paperikoneen viiraosalla luoden samalla paperille haluttuja lujuusominaisuuksia.²

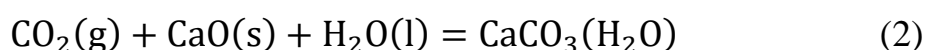
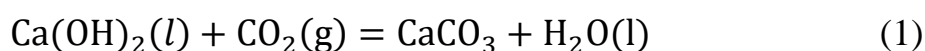
2.1.2 Lajittelu

Jauhatuksen jälkeen paperikoneella massa johdetaan ennen perälaatikkoa erilaisten lajittimien kautta aina perälaatikkoon ja sieltä viiraosalle. Tätä lajittelukiertoa kutsutaan paperikoneilla lyhyeksi kierroksi. Lajittelun perusajatuksena on poistaa massasta häiritsevät kuitukimput ja mahdolliset häiriötä aiheuttavat raaka-aineiden agglomeroitumistuotteet. Yleisesti käytössä ovat pyörrepuhdistusjärjestelmät, joista portaita löytyy yleensä 4-8 kappaletta.^{2,5}

2.2 Täyteaineet

Yleisimpien täyteaineiden joukkoon kuuluvat karbonaatit, kaoliinit ja talkit. Näiden tehtävänä on lisätä paperissa haluttuja ominaisuuksia, kuten esimerkiksi painatusominaisuuksia. Tämä johtuu muun muassa niiden rakenteiden kovuudesta verrattuna sellukuituihin. Tämän lisäksi niiden koko on pienempi kuin sellukuitujen. Tämä luo taas paperille tiiviimmän rakenteen, koska kooltaan pienempänä ne pääsevät täyttämään kuitujen välissä olevia pieniä kapillaareja. Muista ominaisuuksista selkeä mainittava tekijä on niiden vaalea väri, jolloin ne tuovat paperille vaaleutta ja muitakin optisia ominaisuuksia. Hyvistä ominaisuuksistaan huolimatta niillä on lisäksi omat ongelmia tuovat ominaisuutensa sekä prosessille että tuotteille. Näitä käsitellään tarkemmin jäljempänä tässä tutkielmassa (kts. 4 Hydrofobiliimaus).

Erikoispapereissa alkalisten prosessien yleistyessä paljon käytetty täyteaine on kalsiumkarbonaatit eli CaCO_3 . Tämä raaka-aine jaotellaan kahteen eri valmistusmenetelmänsä perusteella. Kemiallisesti saostettuun tuotteeseen PCC ja louhituun tuotteeseen GCC. PCC voidaan valmistaa kemiallisesti kalsiumhydroksidin (Ca(OH)_2) ja hiilidioksidin (CO_2) välisessä reaktiossa (1) ennen annostelua tai valmistaa vasta prosessin aikana (on-site-prosessi) hiilidioksidin (CO_2) ja lietetty kalsiumoksidin (poltettu kalkki) ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$) (l) reaktiossa (2).



GCC on yksinkertaisesti luonnosta louhitusta kalkkikivestä tehtyä jauhetta. Se toimitetaan tehtaalte jauheena tai valmiiksi lietettynä veteen.^{2,5,6}

2.3 Lisäaineet

Lisäaineita on monenlaisia, mutta näiden osalta voidaan jako karkeasti tehdä seuraavasti: funktionaaliset lisäaineet ja prosessikemikaalit. Tämän lisäksi löytyy aineita, joilla on

molempia edellä mainituista ominaisuuksista. Tällaisesta aineesta esimerkki on muun muassa tärkki. Sillä on lujuutta tuovat ominaisuudet ja toimii myös retentioaineena.^{2,4-6}

2.3.1 Funktionaaliset lisäaineet

Funktionaalisten kemikaalien perusajatus on se, että niillä parannetaan tiettyjä paperin ominaisuuksia ja saadaan jokin ilmiö aikaiseksi tuotteeseen, esimerkiksi osasten retentoituminen. Esimerkkejä ryhmään kuuluvista aineista ovat retentioaineet ja hydrofobiaaineet. Näistä tämän ryhmän aineista tutkielmassa keskitytään hydrofobiaineisiin enemmän ja niitä käsitellään jäljempänä kohdassa 3. Hydrofobiliimaus.^{2,4,5}

2.3.2 Prosessikemikaalit

Prosessikemikaalit ovat aineita, joita lisätään prosessiin paperikoneella ajettavuuden ja prosessin toimivuuden ylläpitämiseksi. Tällaisia aineita ovat muun muassa vaahdonestoaineet ja veden puhdistamiseen käytettävät kemikaalit. Näiden käyttö pyritään pitämään monessa tapauksessa mahdollisimman vähäisenä, sillä ne aiheuttavat usein muita yleensä haitallisia ilmiöitä prosessissa.^{2,4,5}

2.4 Paperikone ja rainan muodostaminen

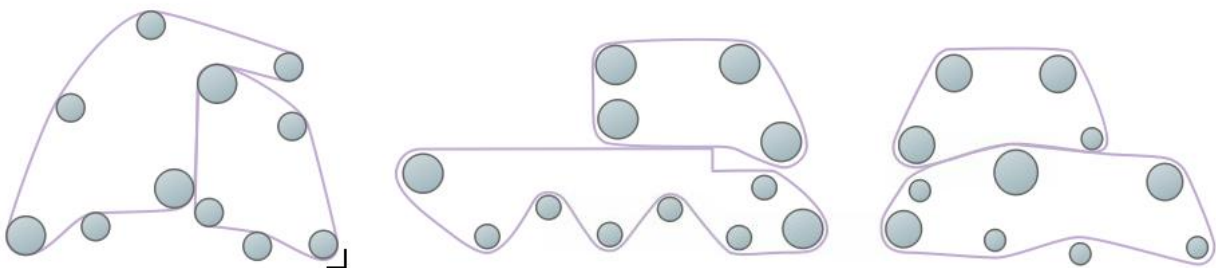
Paperin raaka-ainekomponenttien valmistuksen jälkeen ne ohjataan varsinaiselle paperikoneelle. Paperikoneelle niistä muodostetaan raina ja sitä muokataan niin, että lopulta siitä muodostuu paperia. Paperin rainaksi kutsutaan perälaatikon muodostamaa raaka-ainevirtaa, josta paperi koneella muodostuu yksinkertaisesti kuivaamalla. Paperikoneen eri osissa on erilaisia prosesseja, jotka esitellään pääpiirteittäin seuraavassa.^{2,5}

2.4.1 Viiraosa

Viiraosa on paperikoneen osa, jolla muodostetaan varsinainen paperirata eli raina (kuva 2). Ennen viiraosaa paperin rungon komponentit on sekoitettu yhdeksi virraksi, joka johdetaan viiraosalle perälaatikon avustuksella. Perälaatikko jakaa massan tasaiseksi virraksi koko koneen leveydelle. Viiraosia ja perälaatikoita on monenlaisia. Perälaatikon tehtävänä on

muodostaa radasta tasainen viiraosalle. Erilaisten perälaatikoiden peruseriaate on sama, mutta riippuen niiden ominaisuuksista voidaan paperin runkoon muodostaa yksi tai useampi runkokerros.

Viiraosan peruseriaate on poistaa joko painovoimaisesti tai imujen avustuksella vettä muodostuneesta rainasta ja tehdä siitä mahdollisimman tasainen. Tämän lisäksi tietynlaisilla säätötoimenpiteillä saadaan muutettua kuitujen orientoitumista eli asettumista rainassa muuttamalla esimerkiksi suihkuvirtauksia. Näillä on omat tekemisensä paperin ominaisuuksien, kuten lujuuksien ja kutistuman kannalta.^{2,4,5,7}

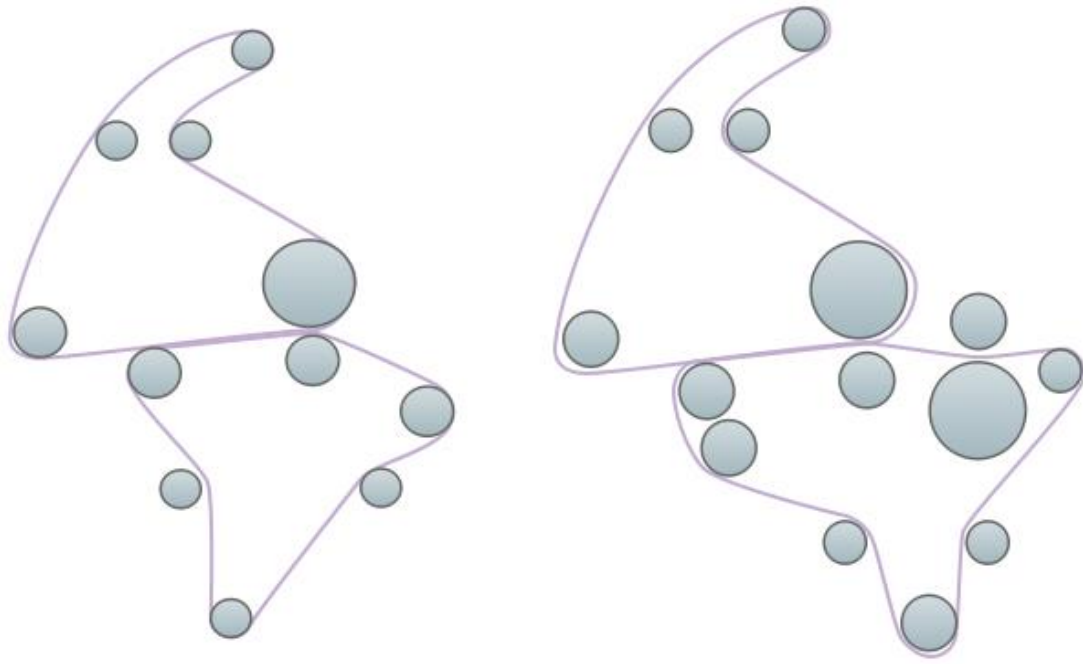


Kuva 2 Erilaisia viiraosa konfirmaatioita. Vas. kitaformeri, kesk. ja oik. tasoviiraja ylaviira yksiköillä varustettuna.

2.4.2 Puristinosa

Puristinosalle tullessa rainan kiintoainepitoisuus on kasvanut ja siitä aletaan poistaa vettä mekaanisesti (kuva 3). Tämä tehdään puristinosalla imeyttämällä puristinhuopiin ja erilaisten imureiden sekä puristinnoppien eli puristuksien avustuksella. Nämä toimenpiteet ovat täysin mekaanisia.

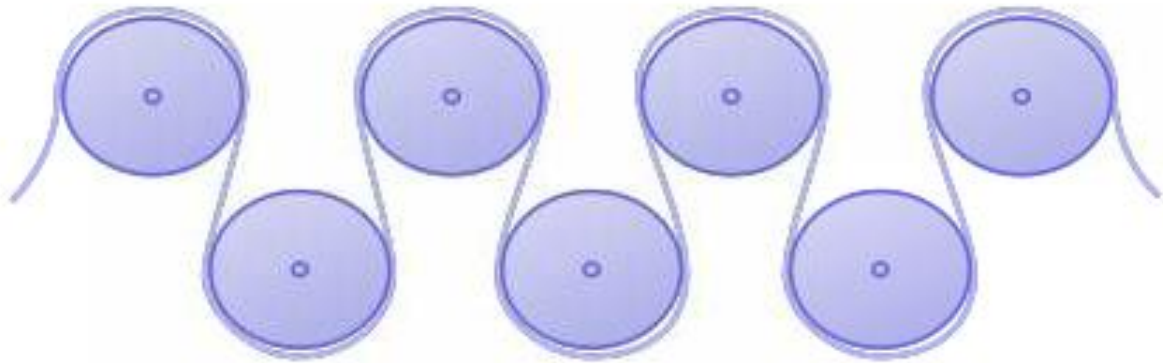
Perustarkoituksena puristimella on poistaa vesi ja saada kuidut mahdollisimman lähelle toisiaan. Tällöin saadaan mahdollisimman hyvät mahdollisuudet vetysidoksien muodostumiselle ja näin ollen paperin ominaisuuksien kehittymiselle. Paperikoneesta taas riippuen kokonaisuudet ovat erilaisia ja menetelmät vaihtelevat suurestikin. Puristinosalla voi olla puristimia 1-5 kappaletta.^{2,4,5,7}



Kuva 3 Esimerkkejä puristinosista.

2.4.3 Kuivatus

Puristinosan jälkeen paperin rungon lopullinen kuivatus tehdään kuivatusryhmillä (kuva 4). Kuivatuksessa rata johdetaan kuivatusryhmille yleensä kuivatushuuviin, joissa se johdetaan lämmitettyjen kuivatussylintereiden pintoja pitkin. Lämpimät kuivatussylinterit höyrystävät paperissa olevat vesimolekyylit ja näin paperi saadaan kuivumaan. Lämpimien kuivatussylinterien lisäksi kuivatushuuvien ilmanvaihtoilla on suuri merkitys paperin kuivatukseen, sillä ilmalla on vain tietty kapasiteetti kuljettaa höyrystyneitä vesimolekyyleja. Tällä tavoin tuote saadaan säädettyä haluttuun loppukosteuteen. Kuivatusryhmien pituudet ja toteutukset sylinteri määriltään sekä kuivatusryhmä järjestelyiltään vaihtelevat suuresti koneiden välillä sekä ajettavan paperilaadun mukaisesti. Lisäksi selkeä tekijä on myös koneen nopeus. Nopeuden kasvaessa kuivatukseen tarvitaan enemmän kuivatuskalustoa. Kuivatuskaluston määrän lisäyksellä paperi saadaan kuivattua suuremmalla nopeudella. Tällä osalla on tärkeä merkitys tutkielmassa käsiteltävään massaliimaukseen. Tätä kokonaisuutta käsitellään myöhemmissä osioissa tutkielmaa (kts. 3 Hydrofobiliimaus).^{2,4,7}



Kuva 4 Seitsemän kuivatussylinterin muodostama kuivatusryhmä.

2.4.4 Päälystys

Paperilaadun mukaan paperia saatetaan päälystää erilaisilla päälysteillä. Tällä tavoin saadaan paperin ominaisuuksia parannettua. Tästä hyvänä esimerkkinä on paperin painettavuus. Tämä lisää samalla myös paperin kuivatuksen tarvetta ja tästä syystä tarvetta löytyy lisäkuivatukselle. Paperikoneilla on lisämenetelmiä paperin kuivatukseen kuivatusryhmien sylintereiden lisäksi. Tällaisia laitteita ovat muun muassa infrakuivaimet ja kaasuleijukuivaimet. Päälystystä tehdä erilaisilla päälystyslaitteistoilla ja aplikointitavoilla. Esimerkiksi on-site- tai off-site-menetelmät eli tapahtuuko päälystys paperikoneessa vai erillisellä päälystyskoneella. Päälystystarpeet luovat erilaisia tarpeita ja rajoituksia ominaisuuksien saamiseksi tuotteeseen. Tästä esimerkkinä päälystepinnan ominaisuuksien muokkaaminen.

Päälysteet tehdään sen mukaisesti, mitä ominaisuuksia paperilta vaaditaan. Yleisimpiä osasia ovat karbonaatit, kaoliinit ja lateksit. Näillä tehdään pintaominaisuudet tarpeen mukaisiksi esim. painatusta tai silikonointia varten. Nämä päälysteaineet lisäävät oleellisesti hyllyn eli hylätyn ja pulpperoidun paperin kautta tullessaan prosessiin reagoivaa lisäpinta-alaa. Tästä syystä ne aiheuttavat muunkinlaisia reaktioita muiden raaka-aineiden kanssa muodostaen erilaisia aglomeraatteja. Tällä on merkityksensä prosessin ylläpitoon ja myös suuri merkitys esim. paperin liimaukselle.^{2,4}

2.4.5 Kalanterointi

Kalanteroinnilla tarkoitetaan paperin muokkaamista mekaanisesti puristamalla sitä telojen välissä (kuva 5). Kalanterointia voidaan toteuttaa joko paperikoneessapaperikoneeseen liitetyillä koneilla, kuten softkalanterein (on-site) tai erillisillä superkalanterilaitteistoilla (off-site) eli irrallaan paperikoneesta olevalla laitteistolla. Kalanterointiin selkeimpiä muuttujia ovat telojen luoma paine ja kosteus sekä lämpötila. Näitä muuttamalla paperiin luodaan ominaisuuksia, kuten kiiltoa. Kalanteroinnilla on myös keskeinen merkitys paperin rungon tiivistämisessä eli rakenteen muokkaamisessa ja näin ollen jälleen kuituverkoston tiiviimmän rakenteen luomiseksi²



Kuva 5 Kalanteri yhdellä nipillä esim. on-site välikalanteri.

2.4.6 Rullaus

Lopulta paperikoneen päässä paperirata rullataan konerullalle. Tämä vaihe luo mahdollisuuden paperin jatkojalostukselle eli konerulla on mahdollista rullata auki. Paperi voidaan tämän jälkeen kuljettaa päällystyskoneelle, superkalanterille tai ajettavaksi suoraan pituusleikkurille. Koneketjut riippuvat lajista ja paperitehtaan laitteistoistokokonaisuuksista. Lopullinen tuote eli paperirulla tehdään kuitenkin lopulta pituusleikkurilla. Paperikoneen näytteet otetaan rullaimella valmistuneesta konerullasta.²

3 HYDROFOBILIIMAUS

Hydrofobiliimauksella tarkoitetaan paperille luotavaa vedenpidättäytymiskykyä. Tämä ominaisuus tehdään lisäämällä yleensä tiettyjä lisäaineita eli hydrofobiaineita. Hydrofobiliimauksesta eli veden hylkimisominaisuudesta puhuttaessa tärkeä teoreettinen käsite on aineiden välinen kontaktikulma. Yleisesti liima aineilla on hydrofiilinen ja hydrofobinen luonteensa. Tämän takia liimaus syntyy vasta hydrofobiaineen kuivatuksen jälkeen kuidun pinnalle. Sillä tässä tilanteessa hydrofobiaine kiinnittyy hydrofiilisellä päällään kuituun ja hydrofobinen pää jää vapaaksi luoden paperille veden sietokykyä.²⁻⁴

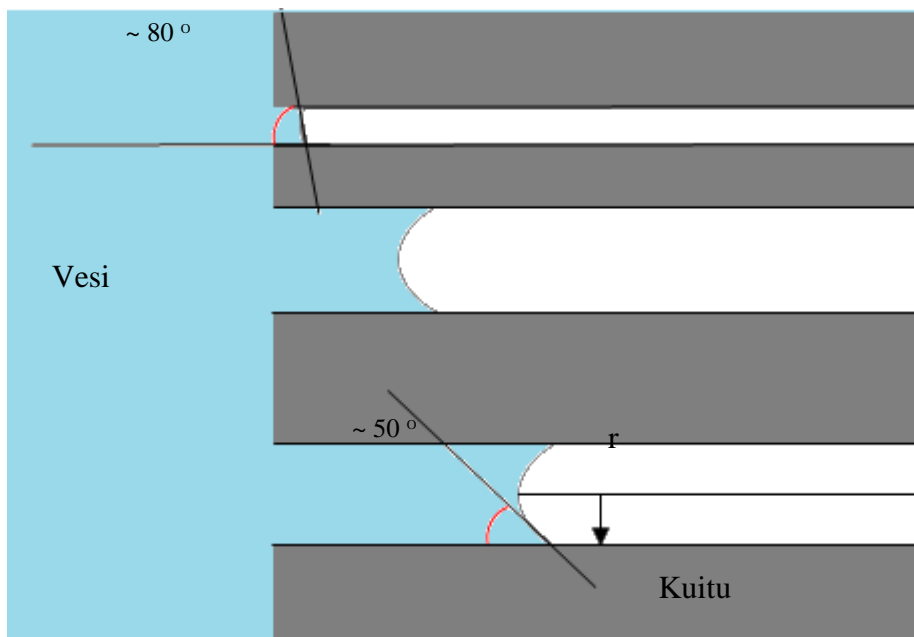
3.1 Kontaktikulma

Vedenpidättäytymiskyvystä puhuttaessa kontaktikulmalla tarkoitetaan sitä, kuinka hyvä vastustuskyky paperilla on estää veden kanssa kontakti. Karkealta jaottelultaan se menee siten, että kun ei paperilla ole liimausta, kontaktikulma on 0° ja liimauksen vaikutus kasvaa aina lähestyessä arvoa 180° . Tämä maksimiarvo ei ole kuitenkaan mahdollinen, sillä tällöin pisara ei kosketa enää paperia ja kulma on hävinnyt. Kontaktikulmakäsitettä voidaan käyttää myös kapillaarissa tapahtuvaan veden imeytymiseen. Kontaktikulma on mitattava suure, joka saadaan asettamalla pisara pinnalle ja mittaamalla pinnan ja aineen välille muodostuva kulma (kuva 6). Monesti suure muuttuu ajan kuluessa ja siitä saadaankin piirrettyä esimerkiksi aikariippuvainen kuvaaja.^{3,4,8,9}



Kuva 6 Pinnan kontaktikulma; vas. pieni kontaktikulma (matala hydrofobisuus) ja oik. suuri kontaktikulma (suuri hydrofobisuus).

Kapillaarissa kontaktikulma on erilainen. Tässä tapauksessa kulma otetaan seinämän ja kapillaari-ilmiossa nousseen nesteen välinen kulma. Tämä on esitetty kuvassa 7. Näin ollen, mitä lähempänä kapillaari on arvoa 90° , sitä hydrofobisempi on paperin rakenne. Käytännössä kulman ollessa yli arvon 90° kapillaari vastustaa veden imeytymistä kapilaariin. Vastaisena voimana tietenkin otettava painovoima huomioon. Kuvasta 7 lisäksi huomataan, että korkeammalla jauhatuksella saadaan pintaa entistä hydrofobisemmaksi. Tämä johtuu siitä, että kuituvälit pienenevät ja kontaktikulma vastoin kasvaa ja näin hidastettua kapillaari-ilmiota kuitujen välille. Tällöin pinnasta tulee hydrofobisempi eli vesi ei imeydy kapillaareihin.¹⁰⁻¹⁴



Kuva 7 Kontaktikulma kapillaarissa.

3.2 Hydrofobiaineet

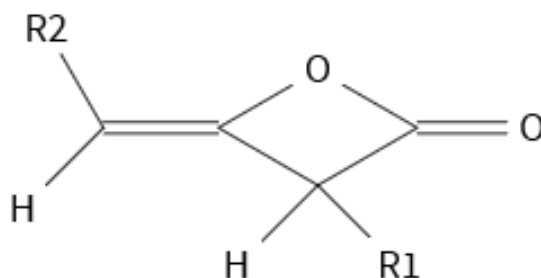
Hydrofobiaineet ovat aineita, joiden avulla paperille luodaan vedenpidättäytymiskykyä. Ne koostuvat pääasiallisesti hydrofobisesta ja hydrofiilisesta päästä. Peruseriaate on, se että hydrofobiaineet kiinnittyvät paperin kuituihin hydrofiilisellä päällään. Tällöin niiden hydrofobinen pää jää luomaan paperille vedenpidättäytymiskykyä eli hydrofobisuutta. Hydrofobiaineista yleisimmin paperinvalmistuksessa ovat käytössä neutraalit menetelmät ja liimat AKD ja ASA. Lisäksi eri hartsihapoja voidaan joissakin prosesseissa käyttää paperin liimauksessa. Nämä voivat toimia yksinään tai erilaisina yhdistelmävariaatioina.

Yleisesti sidokset muodostuvat prosessissa kuivauksen aikana. Tällöin hydrofobiaine pisara kuivaa ja pääsee muodostamaan sidoksia kuitujen kanssa veden haihduttua häiritsemästä muodostusta. Kuivauksessa on myös mahdollista ASA:n höyrystyminen. Tällaisissa tapauksissa se kuluu hukkaan ja aiheuttaakin monesti haittaa koneen ajettavuuteen ja paperinlaatuun vikoina tiivistyttyään takaisin. Tietyillä liima-aineilla, kuten AKD:llä, on tapana vielä kypsyä pidemmän aikaan kuin koneella valmistuksen aikana, mikä johtuu reaktion hitaudesta.

Hydrofobiaineille yhteisiä ominaisuuksia ovat niiden pitkä hydrofobinen hiiliketju, joka on yleensä vähintään 16 hiilen mittainen. Sillä tällöin saadaan tarpeeksi suuri hydrofobinen voima luotua kuitujen pinnalle.

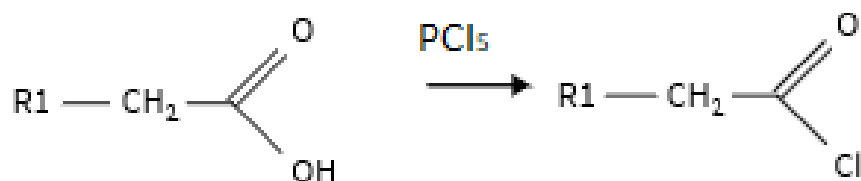
3.2.1 Alkyyliketeenidimeeri

AKD on hyvin yleisesti käytetty neutraali hydrofobiaine (kuva 8). Se on ensimmäinen paperiliimauksessa käytetty kaupallinen tuote. Sen toi markkinoille Hercules Inc. ja patenti haettiin tuotteelle vuonna 1953 Downeyn toimesta.^{3,15} Huoneenlämmössä AKD on vahamainen, kiinteä aine. Tästä syystä AKD aiheuttaakin paljon ongelmia prosessissa. Tähän ongelmaan on haettu ratkaisuja ja AKD-liimasta on kehitelty nestemäisiä versioita. Viimeisimpinä vuosina on tullutkin useita kaupallisia tuotteita nestemäisistä AKD-tuotteista. Näiden etuina ovat muun muassa niiden entistä helpompi käsittely ja annostelu prosesseissa. Tämän lisäksi paperikoneen kiertojen puhtaanapito on helpompaa, sillä nestemäiset versiot kertyvät huomattavasti vahamaisia versioita vähemmän.



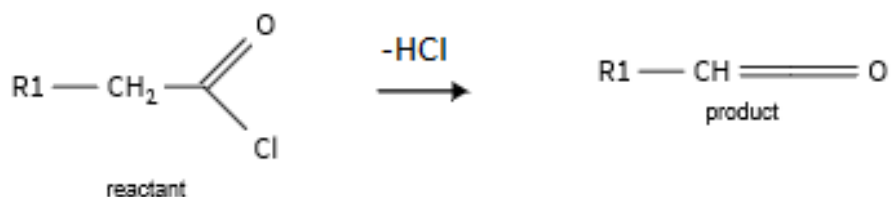
Kuva 8 AKD:n kemiallinen rakenne.

AKD:n valmistaminen tapahtuu rasvahapoista seuraavien reaktioiden (kuvat 9-12) mukaisesti. Ensimmäisessä vaiheessa (kuva 9) rasvahappo käsitellään fosforipentakloridilla. Tässä reaktiossa rasvahapon hydroksyyli-ryhmä vaihtuu klooriryhmäksi.^{3,4,15}



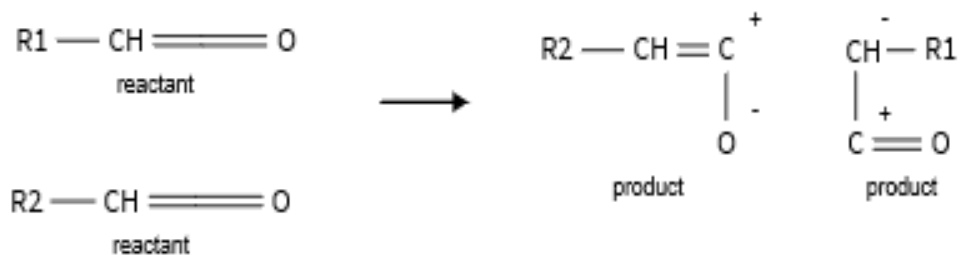
Kuva 9 Rasvahapon klooraus.

Toisessa reaktiovaiheessa (kuva 10) siitä lohkaistaan suolahapporyhmä pois. Näin saadaan muodostettua aldehydirakenne.



Kuva 10 Suolahapon lohkeaminen.

Kolmas reaktiovaihe on kaksivaiheinen (kuvat 11 ja 12). Reaktion ensimmäisessä vaiheessa muodostustuvat elektrofiilliset sekä nukleofiilliset keskukset (kuva 11).



Kuva 11 Reaktio ensimmäinen vaihe; varauksen muodostaminen.

Reaktion toisessa vaiheessa (kuva 12) vapaat elektroniparit muodostavat sidokset elektrofiilisten keskusten kanssa. Näin saadaan muodostettua AKD-yhdiste.

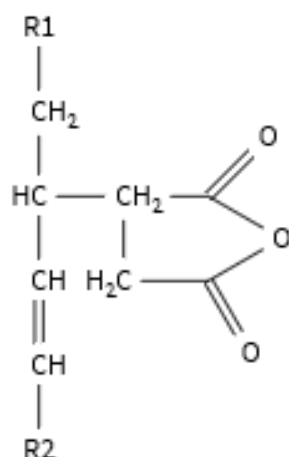


Kuva 12 Reaktio toinen vaihe; keteenidimeerirakenteen muodostuminen.

AKD-yhdisteet ovat vahamaisia noin 16 hiilenketjun tapauksissa. Lyhempinä ketjuina ne ovat nestemäisiä. Tällöin niiden aiheuttama ei-polaarinen vaikutus on pienempi ja luo näin pienemmän hydrofobisen ilmiön ja pintaenergian. Tästä esimerkkinä koeajoissa käytetty nestemäinen AKD-tuote. Yleisesti käytetyt AKD-valmisteet sisältävä 14-20 hiilen muodostaman ketjun.^{3,4,15-17}

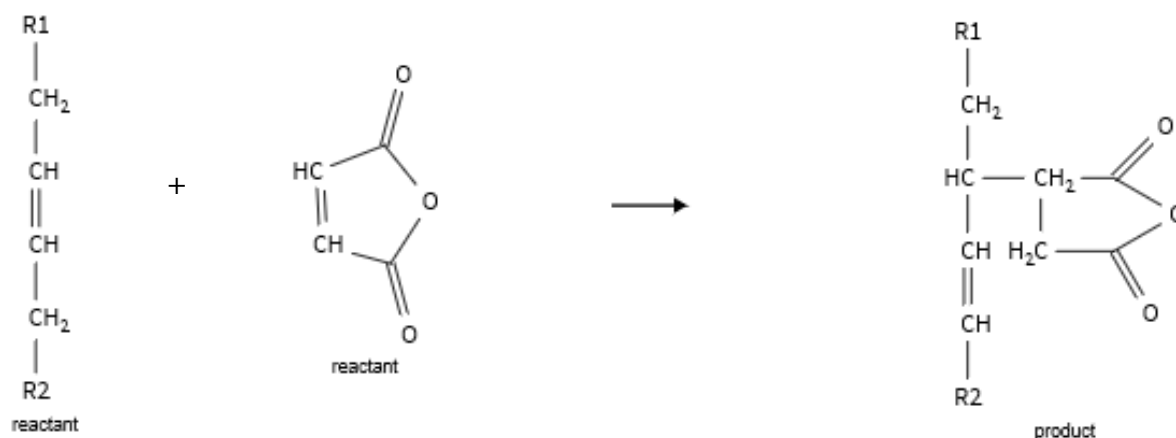
3.2.2 Alkenyyliimeripihkahappoanhydridi

Alkenyyliimeripihkahappoanhydridi eli ASA on toinen yleisimmistä neutraaleista hydrofobiliimoista. ASA on kellertävä, nestemäinen raaka-aine. Tästä syystä ASA on vahamaista AKD:ä helpommin käsiteltävä ja sitä ystävällisempi prosessin puhtauden ja ajettavuuden puolesta. Liimausta tapahtumassa yhdisteen ja selluloosa kuidun välille muodostuva sidoksen reaktio on nopeampi kuin vastaava AKD-reaktio. Tätä kutsutaan paperinvalmistuksessa liiman kypsyamisajaksi. Liimauksen kypsyminen tapahtuu ASA:n tapauksessa jo koneen kuivatusosalla. AKD:n tapauksessa lopullinen kypsyminen tapahtuu ajan kanssa vasta valmiissa tuotteessa.^{3,4,13,18-20}



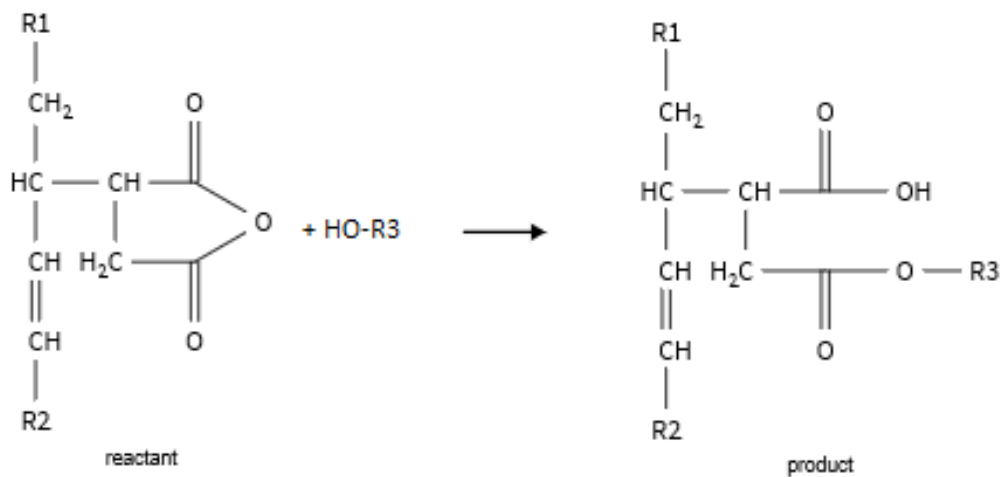
Kuva 13 Alkenyyylimeriipihkahaponanhydridin eli ASA:n kemiallinen rakenne.

ASA valmistetaan 16-18 ketjuisen hydrofobisen alkeenin ja dihydro-2,5-furaanidionin eli maleiinihapon Diels-Alder-reaktiossa kuvan 14 mukaisesti.



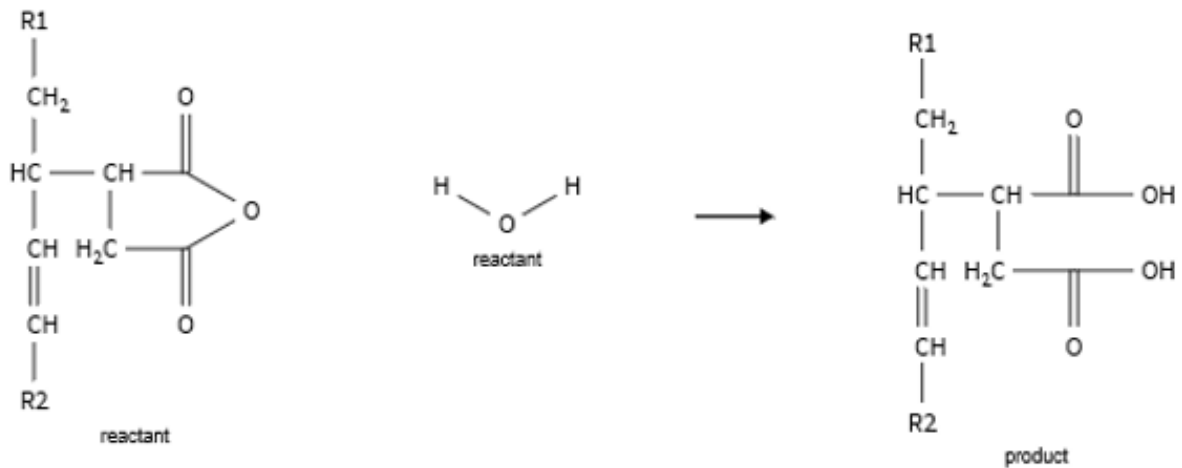
Kuva 14 ASA:n valmistus hydrofobisesta alkeenista ja meriipihkahapon anhydridistä Diels-Alder-reaktion mukaisesti.²¹

ASA tekee liimausta muodostavan reaktion kiinnittyessään selluloosan hydroksyyliiryhmän kanssa hydrofiilisen anhydridiosansa avulla kuvan 15 mukaisesti. Koska anhydritit muodostavat sidoksen hydrofiilisen hydroksyyliiryhmän kanssa, ne reagoivat helposti myös veden kanssa.



Kuva 15 ASA:n reaktio selluloosan rakenteen (HO-R3) kanssa.

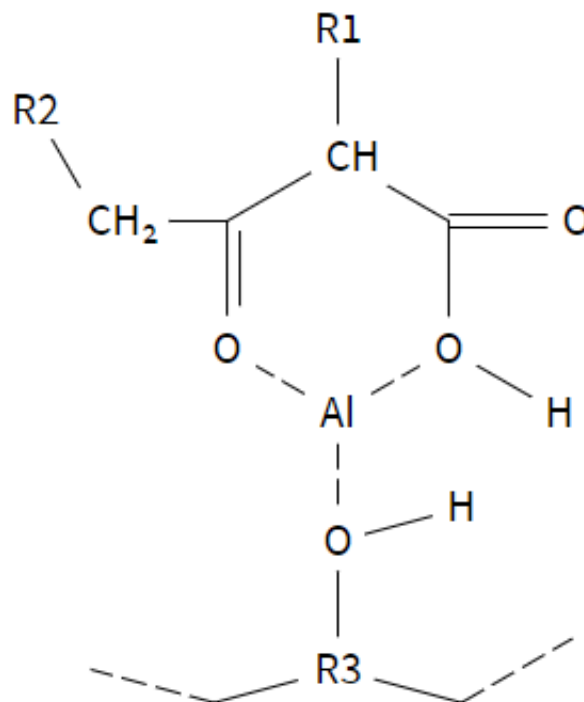
Tästä syystä haitallisena puolena ASA:n käytössä on hydrolyysi (kuva 16). Tämän lisäksi reaktiot muiden paperin komponenttien, kuten tuhkan eli karbonaattien kanssa, eivät tuo paperille hydrofobisia ominaisuuksia.



Kuva 16 ASA:n hydrolyysi eli reagointi veden kanssa.

Tämän lisäksi ASA:ä kertyy prosessivesiin. Tämän kumuloituvan yleensä hydrolysoituneen ASA:n poistamiseksi kierroista annostellaan jotakin alumiiniyhdistettä. Tämän tuloksena saadaan jäännös-ASA:n retentoitumaan prosessikierroista paperirainaan. Yleisimpiä alumiinilähteitä ovat aluna eli alumiinisulfaatti ja polyalumiinikloridi eli PAC. Näiden

käyttämiseen vaikuttavat suuresti prosessi. Esimerkiksi alunaa ei voida käyttää alkalisissa olosuhteissa. Alumiinin annostelulla on ollut positiivisia vaikutuksia prosessin puhtauteen, koneen ajettavuuteen ja liimauksen syntymiseen. Näistä syistä sen fiksaavat vaikutukset ovat laajempiakin kuin pelkän hydrolysoituneen ASA:n retentointi. Tällöin se luo myös liimausta kuvan 17 mukaisella alumiiniliimauksella, kuten jäljempänä hartsihappojen tapauksessa.²² Liimausta heikentäväkin vaihtoehto syntyy, kun kuvassa 17 esitetyn ASA:n päälle kääntyy toinen ASA-partikkeli hydrofiilinen puoli ylöspäin. Tällöin veden adsorptio lisääntyy ja vaikutus on liimaukselle käänteinen.^{3,4,19,22–24}

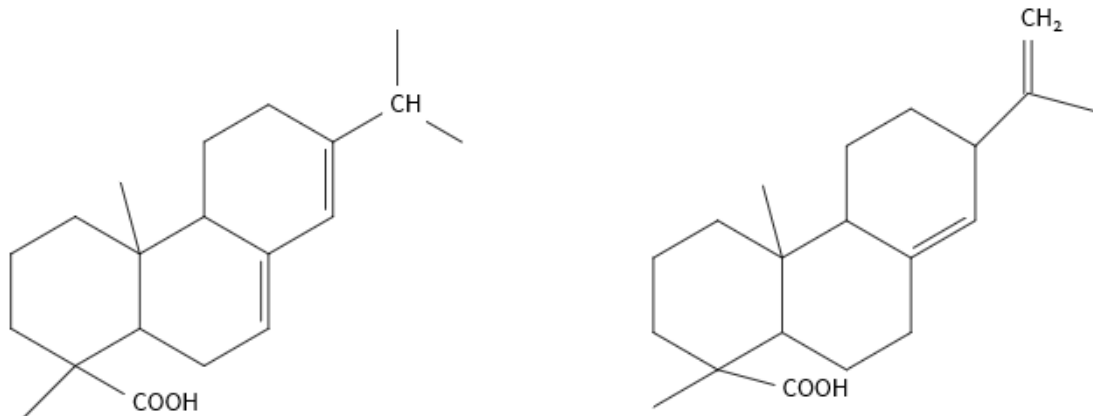


Kuva 17 Alumiinin aiheuttama retentio- ja liimausreaktio.

3.2.3 Hartsihapot ja muut

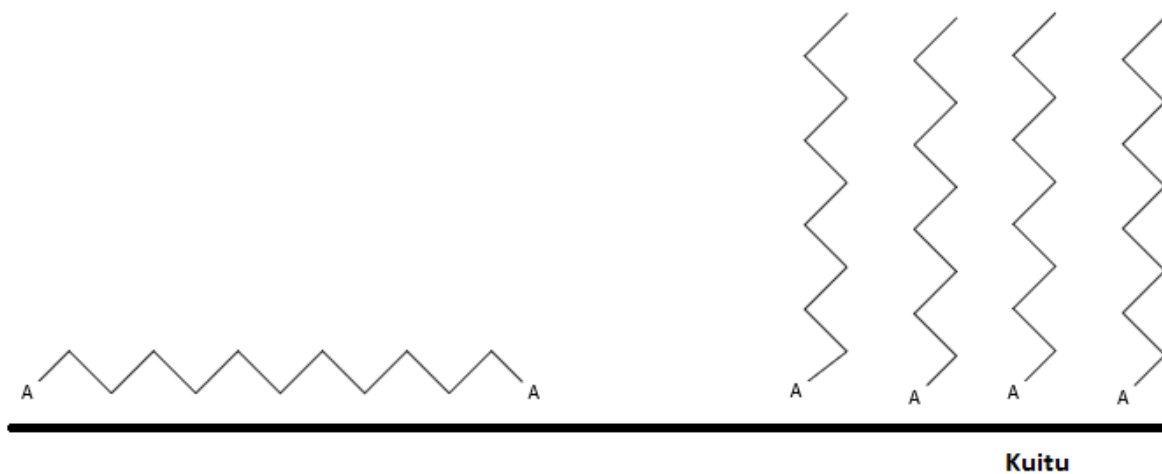
Hartsiliimaus on vanha liimausmenetelmä, jonka käyttöä vähennetty. Prosessivaatimuksien takia on siirrytty monessa tapauksessa neutraaliliimaukseen eli ASA:n ja AKD:n käyttöön. Hartsihapot ja muut edellyttävät kuitenkin prosessilta tiettyjä asioita, kuten happaman prosessin. Käytettyjä aineita ovat muun muassa abieteenihappo ja pimaarihappo (kuva 18). Tästä syystä on monesti pakon sanelemaa, että käyttöön joudutaan ottamaan jompikumpi neutraaliliimauksista. Esimerkiksi hartsihappo vaatii alumiinilähteen kiinnittymään pysyvästi

paperin pinnalle. Tällöin hartsihappo kiinnittyy hydrofiilisella päällään kohden kuitua ja pitää hydrofobisen pään kohden vesipisaraa. Tällaisia alumiinilähteitä voivat olla muun muassa aluna. Tästä syystä esimerkiksi alkalisissa ja neutraaleissa prosesseissa tämä ei välttämättä ole mahdollista ja tällöin ei voida liimaukseen käyttää hartsihappoja. Tämän kaltaiselle liimaukselle paras pH-alue on välillä 4-5.



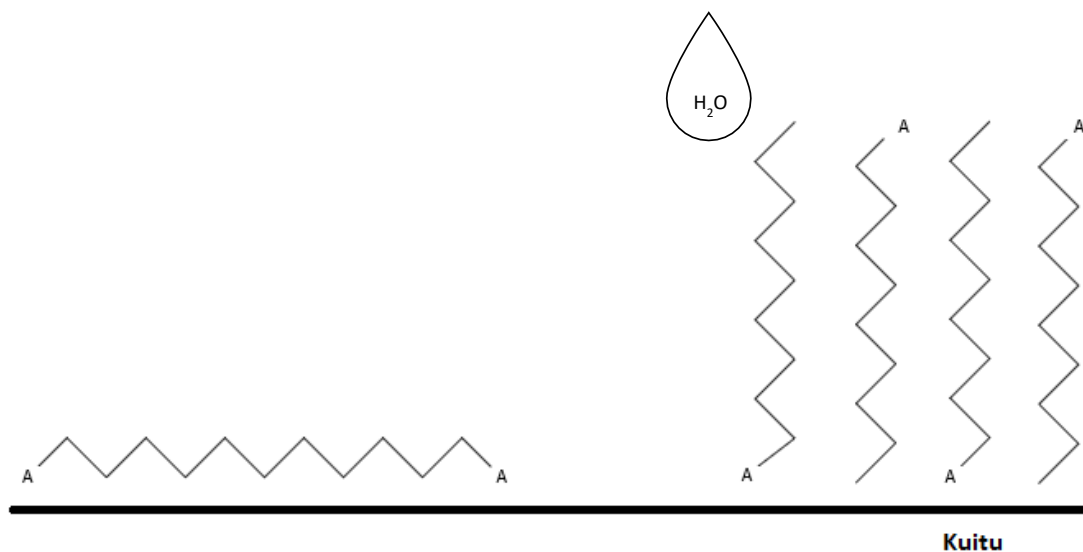
Kuva 18 Abietiinihappo ja pimaarihappo.

Peruseriaatteena liimauksessa on kiinnittää hartsihappo kuidun pinnalle ja näin luoda hydrofobisen ilmiön kuidun pinnalle (kuva 19). Rasvahapon hydrofiilinen pää kiinnittyy kuidun pinnalle. Tällöin hartsihapon hydrofobinen, osa suuntautuu ulospäin luoden näin pinnalle hydrofobisen ilmiön.



Kuva 19 Hartsien kiinnittymisen kaksi teoreettista mallia.

Veden vaikutuksesta ja hartsihapon kiinnityksen lujuudesta riippuen hartsihappo voi kääntyä ympäri kuvan 20 mukaisesti. Tällöin hydrofobinen vaikutus pinnalla heikkenee.



Kuva 20 Veden vaikutuksesta johtuva hartsihapon kääntyminen ja pintaenergian muutos eli heikompi pinnan hydrofobisuus.

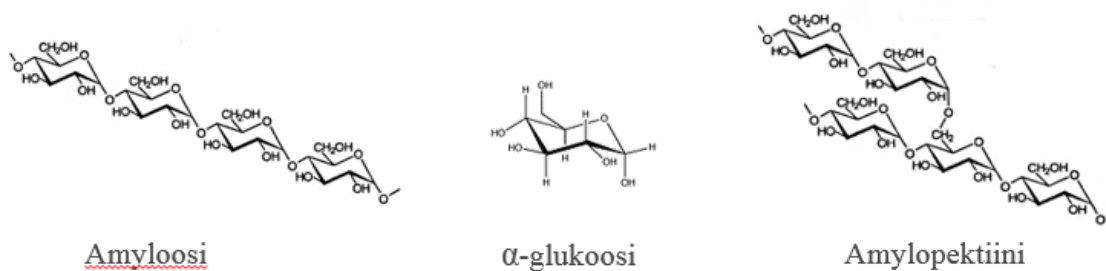
Kuvassa 20 on esitetty liimauksen heikkeneminen. Tämä voidaan estää lisäämällä alumiinin lähde prosessiin. Tällöin lisätty Al^{3+} -ioni muodostaa sidoksen vahvemmaksi estäen veden aiheuttamat hartsihapon kääntymiset. Näin pinnan hydrofobisuutta saadaan kasvatettua ja tehtyä pysyvämmäksi. Toinen mahdollinen vaihtoehto on kiinnittää käyttäen karboksyyliiryhmiä kuituun. Tällöin yhdisteen fiksaus tehdään Diels-Alder-reaktion²¹ mukaisesti, kuten ASA:n valmistuksessa. Tähän fiksaukseen käy esimerkiksi ASA:n valmistuksessa käytetty maleiinihappo. Tällöin hartsihappo voi kiinnittyä kuituun entistä tiukemmin.^{3,4,9}

3.3 Tärkkelyksen esikäsittely

Tärkkelys on α -D-glukoosiyksiköistä koostuva polymeeri eli polysakkaridi. Sen kemiallinen kaava on muotoa $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Tärkkelys voi olla rakenteeltaan täysin ketjuinen eli amyloosi tai haaroittunut eli amylopektiini (kuva 21). Näiden vaihtoehtojen osapitoisuudet vaihtelevat riippuen tärkkelyksen lähteestä, kuten peruna ja maissi. Glukoosien väliset sidokset ovat muodostuneet hiilien 1 ja 4 välille.²⁵ Tätä sitoutumista kutsutaan α -glykosididokseksi. Tämä

erottaakin tärkkelyksen selluloosasta. Amylopektiini rakenne muodostuu glukoosiketjun sitoessa primaarialkoholiensa (hiili 6) kautta muita glukoosiketjuja.

Tärkkelystä on käytetty paperinvalmistukseen jo jonkin aikaa. Sen pääasiallisena tekijänä rungossa on luoda paperille lujuusomaisuuksia ja veden kestävyys eli puhutaan paperin sisäisestä liimauksesta (massaliimaus).



Kuva 21 Amyloosin, α -glukoosin ja amylopektiini kemialliset rakenteet.

Tärkkelyksellä on myös oma merkityksensä retentiosysteemissä retention parantamiseen. Tämän lisäksi sitä käytetään paperinpinnan liimaamiseen. Tärkkelykset jaotellaankin yleisesti paperiteollisuudessa vahvasti kationisiin eli sisäiseen massaliimaukseen käytettäviin ja yleensä lähes neutraaleihin, vähän kationisiin, joilla pyritään parantamaan paperin pintaliimausta ja paperin lujuusomaisuuksia. Tärkkelyslähteitä on moninaisia, mutta yleisimmät ovat maissi- ja perunatärkki.^{3,4,25,26}

Lietto

Tärkkelys saapuu tehtaalle jauheena. Annosteltavaan muotoon saadaksesen se tarvitsee ensimmäisenä liettä. Tärkkelyksen lietossa tarkoituksena on tehdä tärkki annosteltavaan ja keittoa varten otolliseen olomuotoon. Periaatteena on liettä tärkkelys veteen sekoituksen avulla. Yleisimmin tämä toteutetaan säiliössä panosmenetelmänä tasaisen lietteen saamiseksi. Merkittäviä huomioitava asia on se, että tärkkelys on veteen normaalisti (20 °C) liukenematon yhdiste. Tästä syystä tärkein lietossa käytetään kylmää vettä. Tällä tavoin tärkkelys saadaan sekoittumaan hyvin kylmään veteen. Lietto toteutetaan aina tuotekohtaisesti sille soveltuvimpaan kuiva-aine pitoisuuteen (KAP). Yleisesti tärkkelykset on mahdollista liettä

40-45 % KAP:n. Tähän vaikuttavat tärkkelyksen mahdolliset lisäaineet ja varausta luovat lisäkomponentit.^{3,4}

Keitto

Lieton jälkeen tärkki on tehtävä liimausta synnyttämään muotoon. Tämän aikaan saamiseksi tärkki keitetään ennen annostelua. Aiemmin säädetty KAP on nyt tärkeässä asemassa, sillä keitettäessä yhteydessä tärkkilietteen viskositeetti nousee merkittävästi. Johtuen tärkein veteen liukenemattomuudesta tärkein rakennetta muokataan keittämällä tärkki. Keitto tapahtumassa tärkkimolekyylit imee itseensä vettä paisuen. Reaktio suunta tapahtuu saatavissa olevan veden mukaan. Mikäli vettä on liian vähän liukenemiseen, puhutaan sulamisesta ja riittäväällä vesimäärällä puhutaan gelatinisaatiosta eli käytännössä tärkkelys rakenteen hajoamisesta veteen eli liukenemisestä. Keitto voi tapahtua joko panosmenetelmällä tai putkikeittimellä eli keitto tapahtuu virtauksen aikana putkessa. Keitto ajat ja lämpötilat riippuvat keittimen tyypistä. Panoskeittimellä lämpötilat ovat 95-100 °C, 10-20 min ja putkikeittimellä 120-140°C, 30-40 s.^{3,4,25}

3.4 Annostelut prosessiin

Annostelun suorittamiseen paperikoneiden prosesseihin on yleisesti kaksi eri tapaa. Sekoittamalla raaka-aine säilössä massaan sekaan tai annostelemalla raaka-aine johonkin putkistonosaan, kuten peränputkeen. Säiliöön sekoituksesta esimerkkinä voidaan mainita massatärkein annostelu suoraan sekoitussäiliöön. Annostelupaikasta riippumatta myös suurin osa annosteltavista raaka-aineista laimennetaan ennen annostelua prosessiin sekoittumisen varmistamiseksi. Sekoitussäiliöön annosteltuna saadaan lisäksi muun muassa tärkein retentio- ja fiksausominaisuuksia käytettyä hyödyksi, sillä se antaa siirtoputkeen annosteluun verrattuna pidemmän reagointiajan massan kanssa. Toinen tavoista annostella on säiliöiden tai muiden prosessiosien väliseen siirtoputkeen annostelu. Tästä esimerkkinä peränputkeen ennen perälaatikkoa tehtävät annostelut. Kummassakin tapauksessa raaka-aineet voidaan annostella yksittäin tai annostella raaka-ainetta jonkin muun komponentin mukana. Tällaisesta hyvänä esimerkkinä on hydrofobiliimaemulsiot, kuten ASA:n ja tärkkelyksen emulsio. ASA:n kanssa annosteltuna tärkein tehtävänä on suojata ASA-molekyylejä hydrolyysiltä ja saada mahdollisimman tasainen sekoittuvuus massaan (kts. 3.2.2 Alkenyyliimeripihkahappoanhydridi).

3.4.1 Tärkkelys

Massan sekaan joutuessaan tärkki lähtee regeneroitumaan eli uudelleen kiteytymään. Tämä on mahdollista myös jo varastoinnin aikana, mikäli lämpötila laskee liian alas varastoinnin aikana. Regeneroituaan paperirainassa ja veden poistuessa tärkki alkaa uudelleen muodostamaan tärkkirakennetta. Samalla selluloosan ja tärkin välille alkaa muodostumaan sidoksia. Nämä sidokset muodostuvat hydrofiilisten osien avulla ja niillä on omat vaikutuksensa paperin lujuus- ja liimausominaisuuksiin.

3.4.2 ASA

ASA saapuu yleisesti valmiina nesteinä tehtaalte. Sen varastointi on suoritettava tiiviissä säiliössä, jotta estetään ilman kosteuden aiheuttama hydrolyysi. Tämän lisäksi ASA-järjestelmään ei ole rakennettu minkäänlaista vesijärjestelmää, vaan ensimmäinen kosketus veden kanssa tapahtuu vasta juuri ennen annostelua emulgoinnissa.

Emulgointi

ASA:n saamiseksi annosteltavaan muotoon se emulgoidaan yleisesti jonkun muun komponentin kanssa (kuva 22). Tällaisia komponentteja voivat olla esim. massatärkki tai retentioaine. Emulgoinnissa sekoitetaan ASA toiseen komponenttiin tietyllä suhteella.

Kuva 22 Turun Asennusteamin Kemiralle toimittama emulgaattori.²⁷

Samalla emulgoinnissa säädetään emulsion ASA-partikkelien kokoa. ASA:n partikkelikoon säätö tehdään emulgaattorijärjestelmän takaisin kierrätystä säätämällä. Takaisin kierrätyksen ansiosta se kulkee emulgaattorin läpi useita kertoja. Tällöin mekaanisia leikkausvoimia kohdistuu enemmän emulsioon ja emulsion pisarakoko pienenee. ASA-liimauksen parhaan tuloksen saamiseksi on pidetty yleisesti pisarakokoa 0,7-1,2 µm.^{3,4,9,28,29}

Lämpötilan vaikutus reaktiivisuuteen

Lämpötilalla on selkeä vaikutus ASA:n reaktionopeuteen. Tämän vuoksi annostelupiste on mahdollisimman lähellä koneen perälaatikkoa. Tämän lisäksi emulgointijärjestelmiin on rakennettu erilaisia lämpötilan seuraamista helpottavia järjestelmiä. Joissakin tapauksissa raaka-ainetta, johon ASA emulgoidaan, pyritään jäähdyttämään. Tästä esimerkkinä Turun Asennusteamin emulgaattorijärjestelmässä on lämmönvaihdin tärkille (kts. kuva 22).^{3,27}

pH-vaikutus reaktiivisuuteen

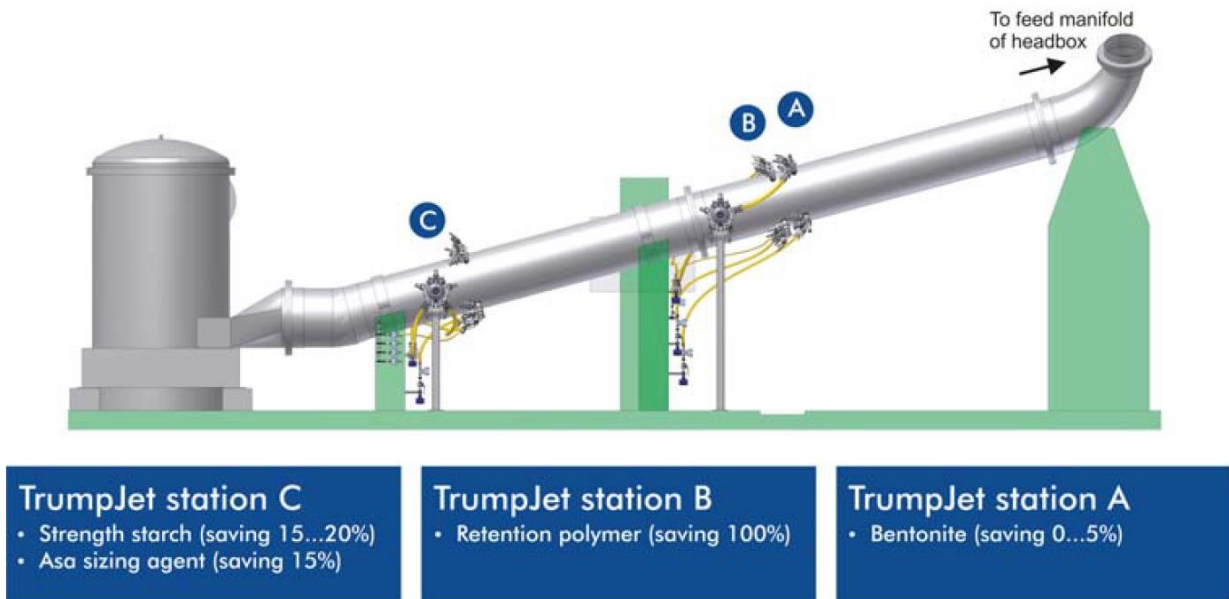
ASA toimii erittäin laajalla pH-alueella aina happamasta alkaliseen prosessiin. Alueella 4,5-8,0 ASA:n liimaustehokkuus on hyvä. Optimaalisin pH-alue on kuitenkin neutraalialue 6,0-8,0. Reaktiivisuus veden kanssa lisääntyy pH:n noustessa ja varsin nopeastikin mennessä alle arvon 6,0. Tästä syystä raaka-aine, jonka kanssa ASA emulsoidaan tulisi olla neutraali tai hieman jopa hapan. Tällä vältetään epäedulliseen muotoon kuuluva ASA:n muodostuminen. ASA:n epäedullinen muoto eli hydrolyysituote, dikarboksyylihappo, luo paperille hydrofiilistä ominaisuutta ja näin ollen huonontaa liimausta. Tämän aineksen retentiomiseksi annostellaan yleisesti paperikoneilla jotakin alumiinia sisältävää ainetta (esim. PAC tai aluna).^{3,4,18,28,30}

3.5 Raaka-aineen annostelu ja sekoittuminen prosessiin

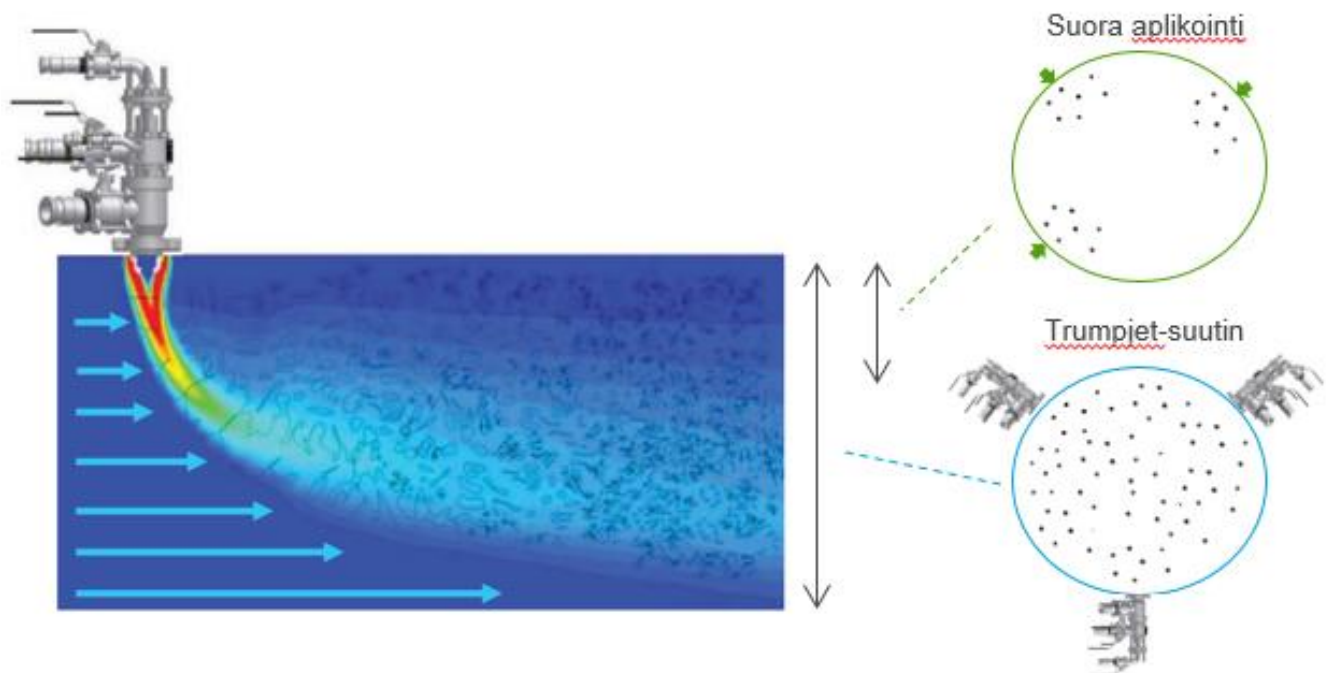
Raaka-aineita annostellaan paperiprosessiin erilaisissa pisteissä, erivaiheissa ja erilaisin menetelmin. Mahdollisuuksien mukaan mahdollisimman lähellä perälaatikkoa. Tällä tavoin pyritään välttämään ylimääräisten ja epäedullisten reaktioiden tapahtuminen ja aglomeraattien muodostuminen. Tällöin samalla vältetään ylimääräisten prosessia ylläpitävien kemikaalien käytön.^{3-5,18,31,32}

3.5.1 Trumpjet®

Trumpjet® on Wetend Technologyn kehittämä menetelmä prosesseihin, joissa annostelu tapahtuu suuttimella putkessa virtaavaan massaan (kuva 23). Menetelmässä suuttimessa tehdään apuvirtaussuihku raaka-aineelle sekoittumisen varmistamiseksi (kuva 24). Lisäksi suuttimella on oma sekoittava virtaussuihku. Näillä apuvirtauksilla pyritään raaka-aine saamaan sekoittumaan mahdollisimman hyvin. Apu- ja sekoitusvirtauksena käytetään yleensä prosessista otettua massaa. Tätä massasuihkun virtausta korotetaan omalla pumpulla. Trumpjet®-suuttimia asennetaan yleensä yhdestä neljään kappaletta riippuen prosessissa olevan putken halkaisijasta, mutta niiden määrä voi olla suurempikin. Käyttämällä useampaa suutinta varmistetaan annosteltavan raaka-aineen päätyminen tasaisesti koko prosessin virtaukseen.^{31,32}



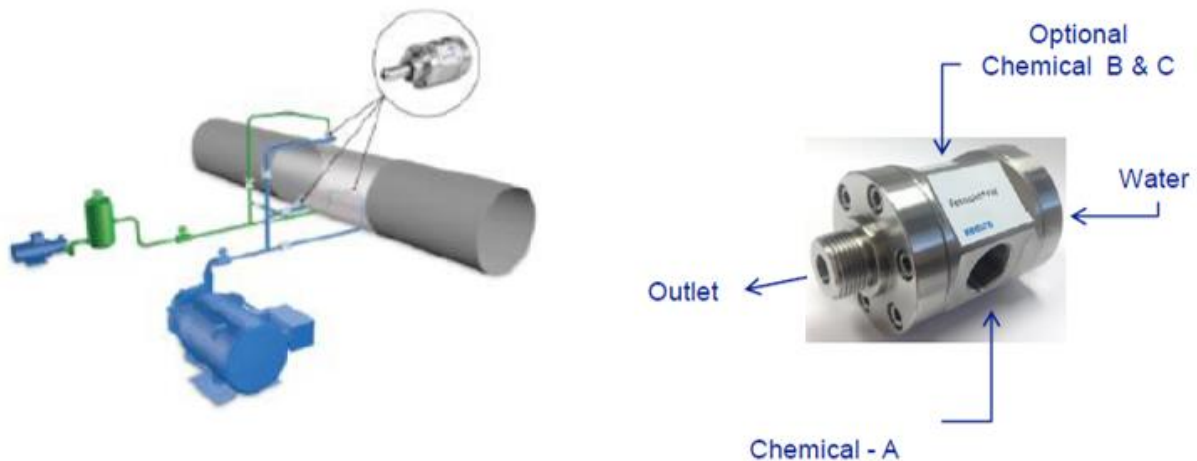
Kuva 23 Trumpjet®-annostelujärjestelmä Wetend Technologisin julkaisusta.³¹



Kuva 24 Vas. Trumpjet®-suuttimen virtauskaavio ja oik. putken poikkileikkauskuva suora-aplikoinnista ja Trumpjet®-järjestelmästä.³²

3.5.2 Fennojet™

Fennojet™ on vastaavanlainen Kemiran kehittämä annostelujärjestelmä kuin Trumpjet®. Menetelmässä perusperiaatteena on Trumpjet®-laitteiston kaltainen injektiosuihkuavusteinen sekoittaminen annostelussa. Laitteiston esimerkki kokoonpano on kuvattuna Kemiran esitteessä (kuva 25). Perusperiaatteena suuttimella on tehdä viuhkamainen kuvio annosteltavaa raaka-ainetta injektiosuihkun sekaan.³³



Kuva 25 Fennojet™-järjestelmä Kemiran esitteestä.³³

3.5.3 Suora pisteapplikointi

Suora pisteapplikointi on yleisin annostelumenetelmä. Tässä menetelmässä raaka-aine yhdistetään prosessiin pelkällä normaaleilla putkien yhdistämisillä. Haasteita tällä menetelmällä ovat muun muassa huono sekoittuminen ja virtauksien aiheuttamat ongelmat (kuva 24). Näihin joudutaankin asentamaan yleisesti takaiskuventtiilejä estämään vääränsuuntaiset virtaukset. Sekoittumisen varmistamiseksi yleensä tämän tyyppiset raaka-aineannostelut tehdään esimerkiksi ennen pumppuja tai sihtejä, joissa sekoittumista massavirrassa tapahtuisi annostelupaikan jälkeen.

4 MITTAAMINEN

Näytteitä paperiteollisuudessa on pääasiassa kahdenlaisia. Raaka-ainenäytteet, jotka yleensä ovat annosteltavassa muodossa eli liuoksina ja tuotenäytteitä eli paperinäytteitä. Näytteet on kaikki toteutettu keskinäyteperiaatteella lietteiden ja emulsioiden osalta. Paperinäytteet ovat otettu summamääräisesti joltakin kohtaa rataa pituus- ja poikkisuunnissa. Ainoastaan poikkirata näytteissä paikka on tietty poikkisuunnassa.

4.1 Emulsion mittaukset

Molekyylien partikkelikokojen mittaamiseen lietteistä on monia eri tapoja. Tässä tutkielmassa käytettiin laserdiffraktiota ja virtaussytometriaa.

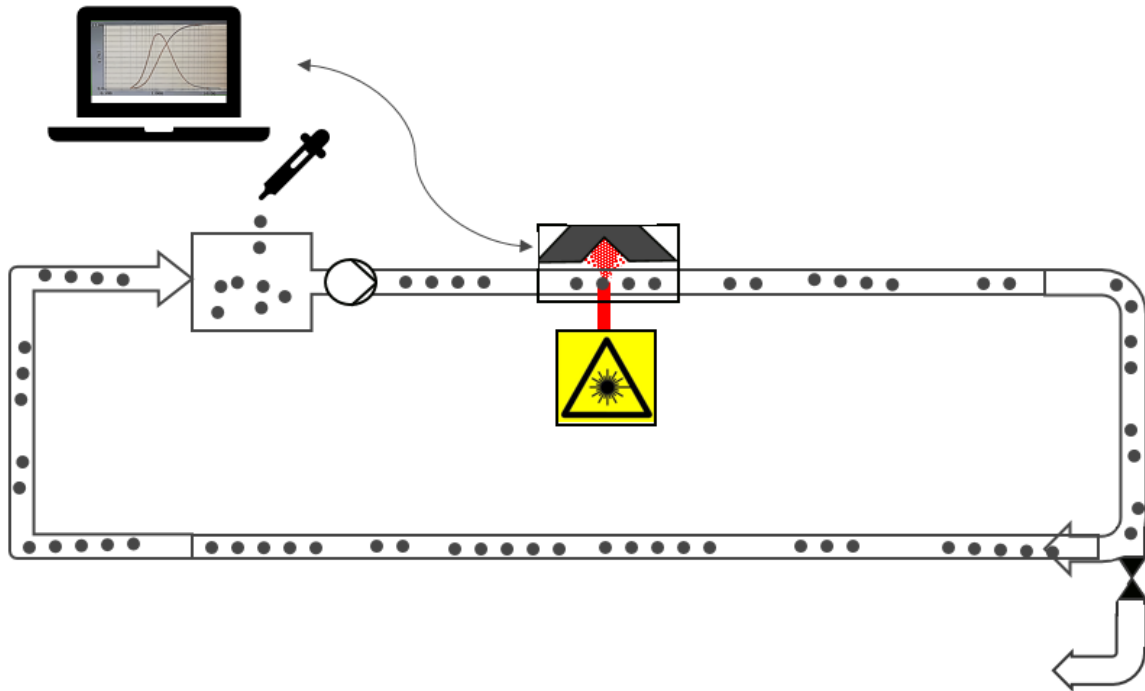
4.1.1 Laserdiffraktio

Laserdiffraktiota käytetään, haluttaessa tutkia ainoastaan partikkelin kokoa ja niiden määrää nesteessä. Tällaisessa tapauksessa tutkimusmenetelmän ei tarvitse olla kovin monimutkainen. Periaatteeltaan laserdiffraktiolaite on hyvin yksinkertainen. Siitä löytyvät näyteallas, kierrätyspumppu, laser sekä vastaanotin (kuva 26).



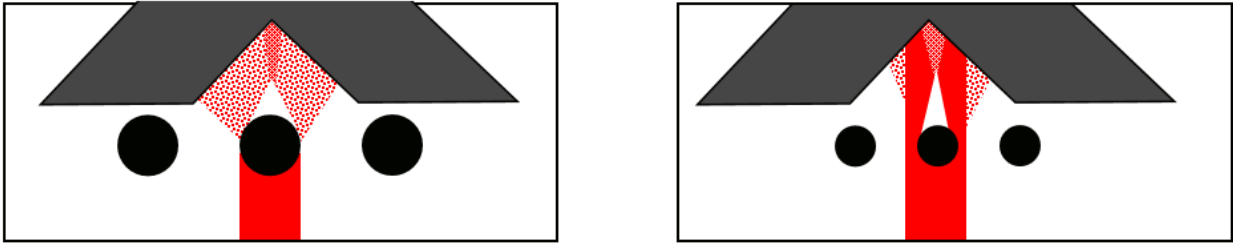
Kuva 26 Horiba L-300-laserdiffraktiomitälaite.

Periaate mittauksessa on määrittää partikkelin koko sen aiheuttaman valon intensiteetti muutoksien ja valon ominaisuuksien avulla (kuvasta 27). Laitteisto kierrättää näytettä, jolloin laserlähde valaisee molekyylejä ja vastaanotin havaitsee molekyylit ohikulkukertojen määrästä. Laitteisto tunnistaa kappalemäärän lisäksi valon intensiteetin muutoksista eli varjosta sekä valon taittumisesta ja sironnasta partikkelinkoon.^{34,35}



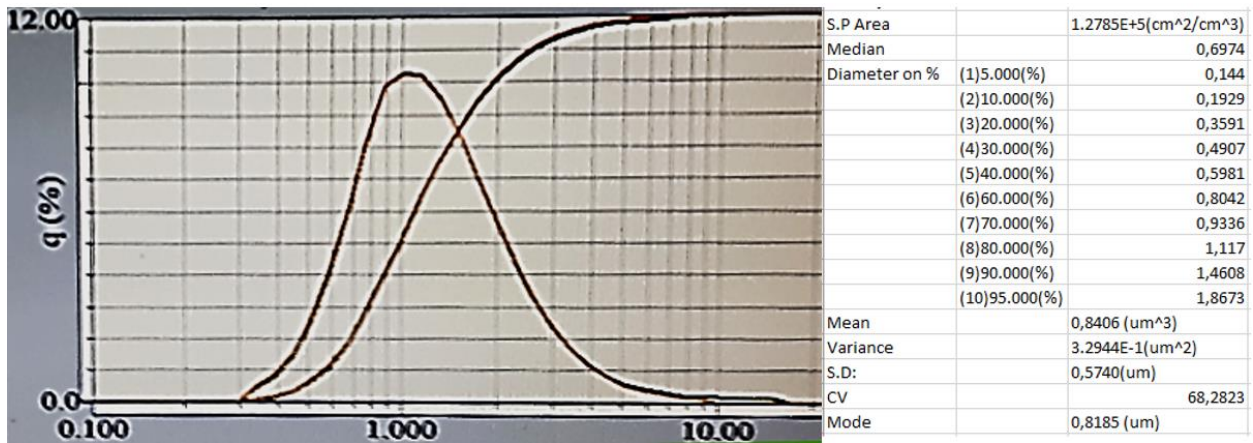
Kuva 27 Laserdiffraktio mittauksen periaate.

Kuvassa 28 on havainnollistettu koon aiheuttamat muutokset laservalossa vastaanottimelle. Tässä mittauksessa valolle voi tapahtua heijastumista, sirontaa, taittumista tai imeytymistä. Kuvassa 28 ei ole esitetty heijastumista selvyuden vuoksi. Tässäkin mittaus tapahtumassa sitäkin tapahtuu, mutta laserdiffraktiossa sitä ei mitata.³⁵



Kuva 28 Laserdiffraktiomittaus tapahtuma erikokoisille partikkeleille.

Laitteisto piirtää mittauksen perusteella koko suhteellisuuskuvaajan ja ilmoittaa partikkeliin koot ja tärkeimmät laskennalliset tilastoarvot, kuten mediaanin, keskiarvon (kuva 29).



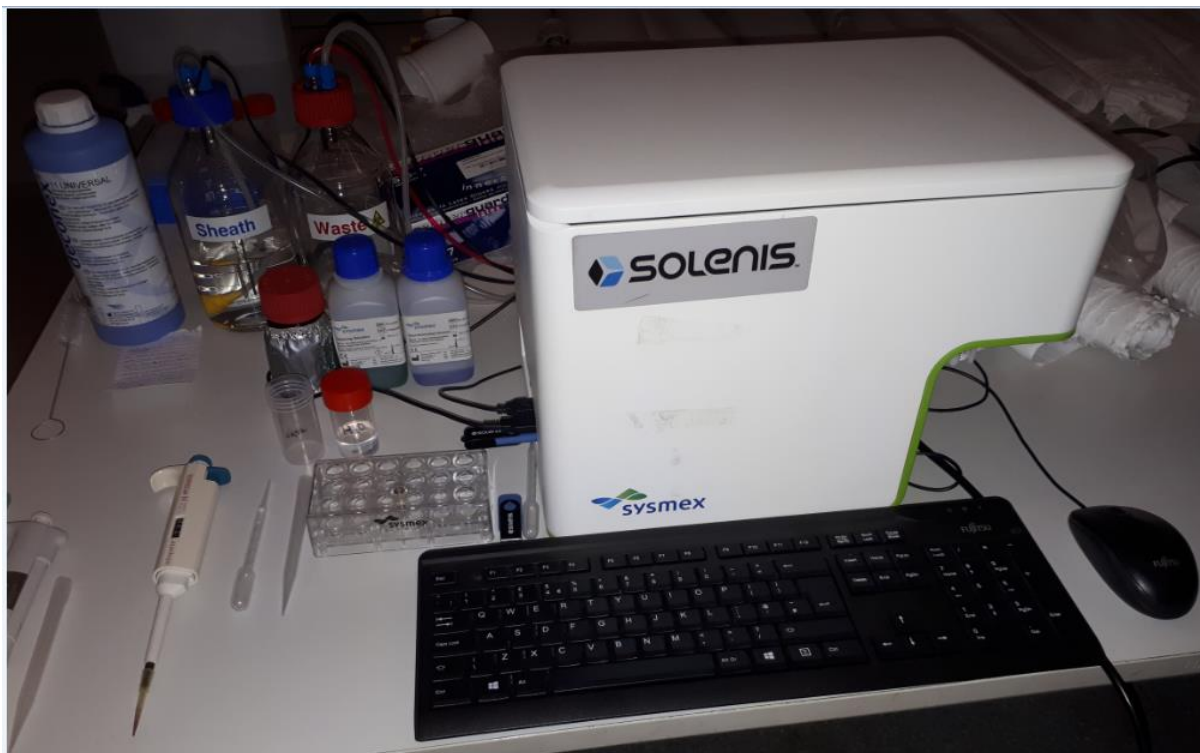
Kuva 29 Laserdiffraktion tuloksia kahdesta eri mittaustapahtumasta.

4.1.2 Virtausytometria

Virtausytometrian (FCM) toimintaperiaate ei eroa merkittävästi laserdiffraktiosta (kuva 30). Koko ja määrä perustuu samanlaiseen detektointitapaan, jossa mitataan suoraan partikkelista, siroavaa valoa. Tätä mittausta kutsutaan nimellä forward scatter (FSC). FCM:llä saadaan selville muitakin partikkelin ominaisuuksia kuin koko. Esimerkiksi se pystyy mittaamaan tehokkaammin partikkelin muotoa ja pintaominaisuuksia, kuten pinnan varausta. Tähän tarkoitukseen on laitteistoon asennettuna sivusirontaa mittaavia detektoreita, joita kutsutaan nimellä side scatter (SSC) detektorit. SSC-detektoreita voi olla erinäisiä määriä riippuen laitteesta, mitattavista ominaisuuksista ja tutkittavasta näytteestä. SSC-detektoreista käytetään nimeämisessä yleisesti lyhenteillä FL_1 - FL_n .³⁶⁻³⁸

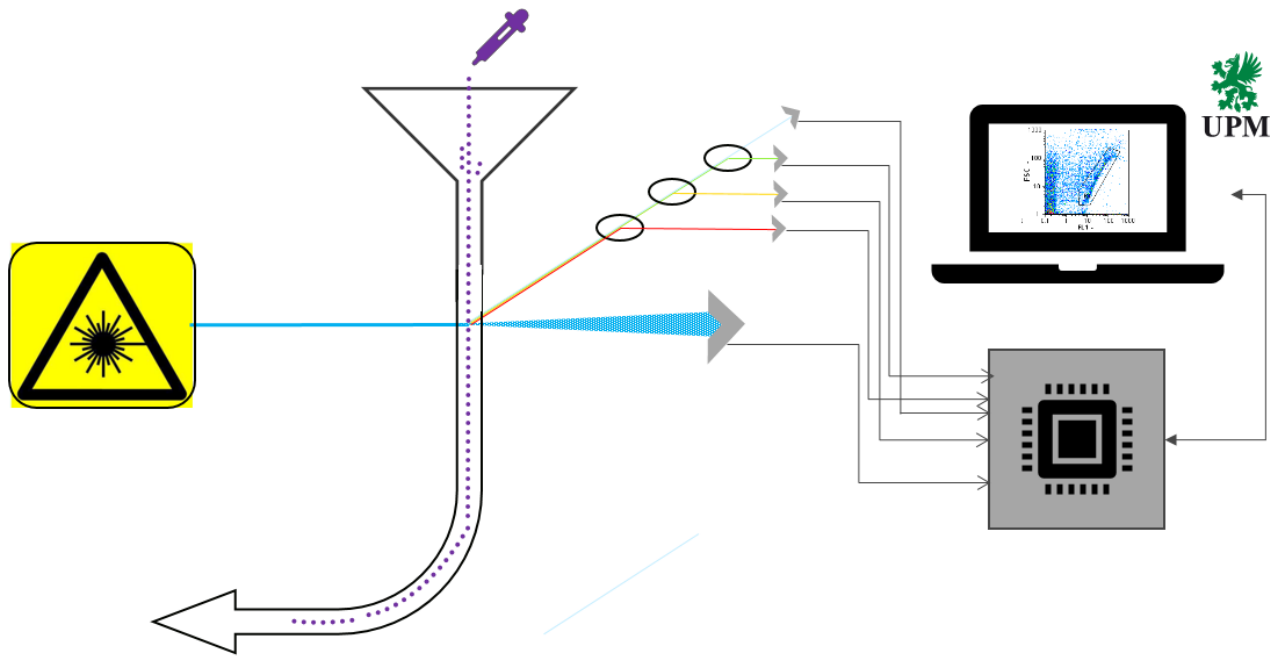


Kuva 30 Kemira Flyto™.³⁹



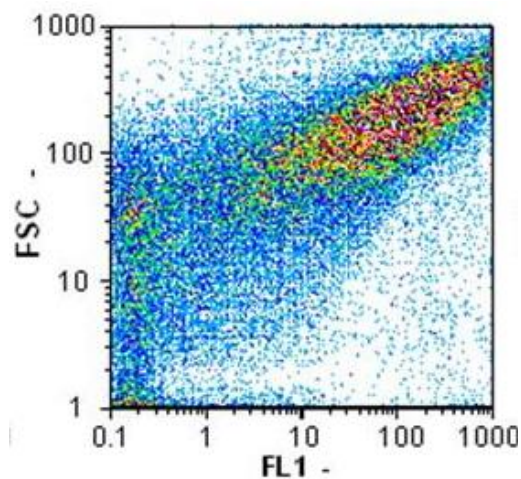
Kuva 31 Sysmex-virtaussytometri.

Mittaustapahtumassa näytevirtaan ohjataan lasersäde. Tästä lasersäteestä hoitaa partikkelikoon ja partikkelien määrän määrittämisen FSC-detektorilla. FSC-detektorilla toiminta on täsmälleen samanlainen kuin laserdiffraktiomittauksessa (kuva 28). SSC-detektoreita varten näytteet on käsitelty tietyllä fluoresoivalla merkkiaineella, sillä tällöin pystytään havaitsemaan emissiosta vapautuvaa muuttunutta aallonpituutta. SSC-detektoreille muodostuneet säteet ohjataan mittalaitteessa eri SSC-detektoreille käyttäen erilaisia linssejä ja suodattimia (kuva 32). SSC-detektoreiden tulevien säteiden perusteella virtaussytometri pystyy havaitsemaan ominaisuuksia partikkelista, kuten pinnan varausta ja reaktiivisuutta sekä jopa partikkelin muotoa (kuva 33).



Kuva 32 FCM-mittauslaitteiston mittaustapahtuman kuvaus.

FCM muodostaa mittauksen perusteella kuvaajan tai kuvaajia, joille se piirtää pisteen jokaiselle havaitsemalleen partikkelille. Kuvassa 33 kuvaaja on muodostettu FSC eli partikkelin koon ja FL₁ mittauksen perusteella. FL₁-detektorilla mitattiin partikkelin pinnan hydrofobisuutta koeajossa 1. Tällöin kuvaajalla ylös liikuttaessa partikkelikoko kasvaa ja oikealla liikuttaessa vastaavasti partikkelin pinnan hydrofobisuus kasvaa (kuva 33).³⁷⁻³⁹



Kuva 33 FCM muodostama kuvaaja koeajosta 1.

4.2 Paperinäytteen mittaukset

4.2.1 Cobb-testi

Cobb-testi on erittäin yleisesti paperi- ja kartonkiteollisuudessa käytetty menetelmä (kuva 34). Peruseriaate on mitata, paljonko tietyssä ajassa vettä imeytyy paperin tai kartongin rakenteeseen. Mittaustapa on standardisoitu eri järjestelmissä esim. TAPPI T441 om-13 ja ISO 535. Tulos todetaan punnitsemalla näyte. Menetelmän perustana on mitata $1 \pm 0,1$ cm paksuisen vesikerroksen imeytymä (g/m^2). Pääsääntöisesti testi tehdään alueelle 100 cm^2 , muita käytettyjä pinta-aloja ovat 25 cm^2 ja 10 cm^2 . Aika määritetään paperilaadulle sopivaksi, jotta haluttu liimaustaso saadaan varmistettua. Yleisiä käytettyjä mittausaikoja ovat 120 s ja 1800 s.^{40,41}



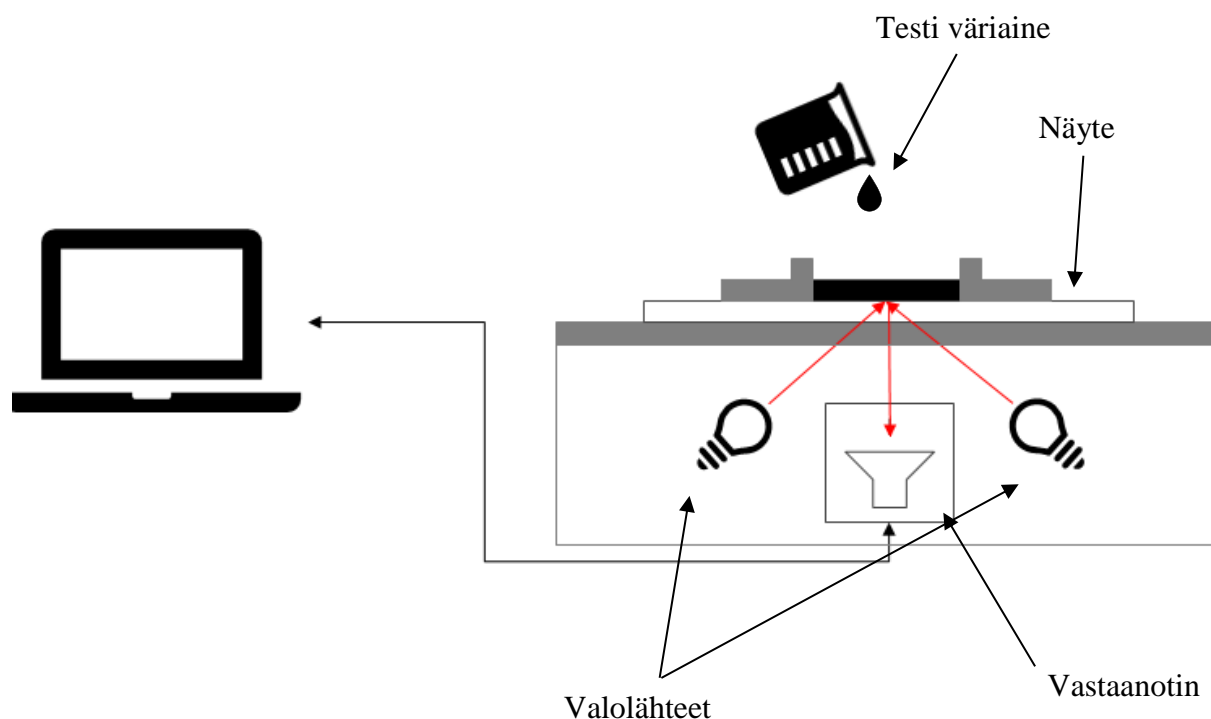
Kuva 34 Cobb-testivälineistö.

Tässä tutkielmassa testinä käytettiin Cobb60-testiä eli altistusaika oli tällöin 60 ± 1 s. Veden lämpötilan tulee olla 23 ± 1 °C. Pinnan altistuksen jälkeen paperin pinnalle jääneet vesipisarot poistetaan kuivaamalla näyte kahden imukartongin välissä käyttäen 20 cm:n levyistä tasaista telaa. Telan painon tulee olla $10 \pm 0,5$ kg. Vedenpoiston ja imukartonkien väliin asettelun tulee tapahtua aikajaksossa 10 ± 2 s veden poistamisesta näytteen pinnalta. Seuraavaksi näyte

punnitaan uudelleen ja vähennetään näytteen lähtötilanteen paino. Punnitustarkkuus tulee olla parempi kuin 0,001 g. Tämän jälkeen muunnetaan yleisesti tulos siten, että se kertoo imeytyneen vesimäärän grammoissa neliömetrille. Pyöristys tuloksessa tapahtuu tarkkuudella 0,01 g.⁴¹

4.2.2 Hercules Sizing Test

Hercules Sizing Test eli HST on mittaustapa, jossa mitataan paperinliimaus tasoa sen läpi imeytyvän väriaineen avulla. Yksinkertaisuudessaan alapuolella on lukijalaitte, joka tunnistaa väriaineen kulkeutumisen paperin läpi ja tämä aika mitataan. Menetelmä on standardisoitu esim. TAPPI-järjestelmään tunnuksella T530 om-18. Mittausmenetelmä on erittäin riippuvainen näytteen paksuudesta. Tästä syystä tuloksia voidaan vertailla ainoastaan samantyyppisten ja paksuisten paperien välillä.⁴²



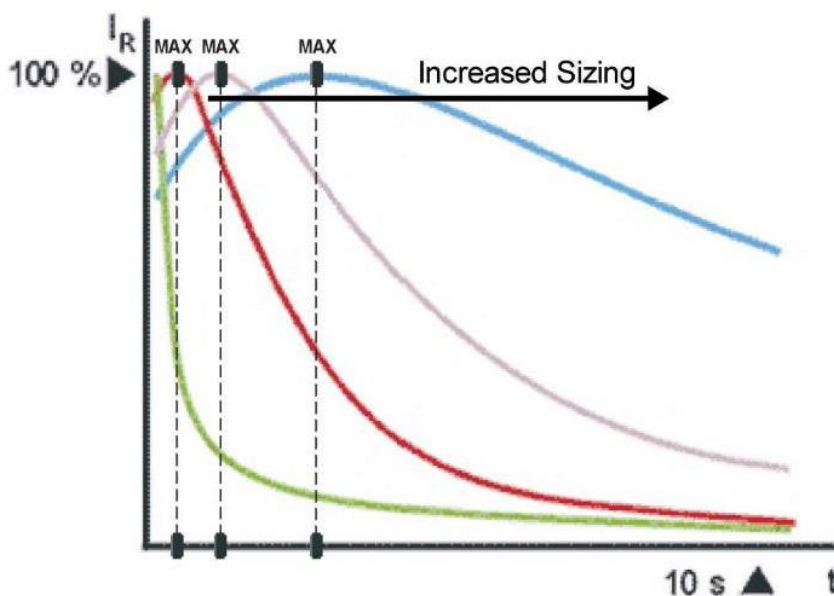
Kuva 35 HST-mittarin toimintaperiaate.

4.2.3 Emtec Sizing & Surface Test

Emtec Sizing & Surface Test (EST12) on Emtec Paper Testing Technologyn kehittämä mittaussenetelmä (kuva 36). Mittalaitteita, joilla voidaan mitata kyseisiä ominaisuuksia, on kaksi, EST12-mittari ja PDA.C02-mittari. Mittauksessa määritetään veden tai jonkin muun nesteen tunkeutumista paperin läpi. Menetelmässä näyte kastetaan veteen ja mitataan säteen intensiteetin muutoksen avulla veden imeytymistä paperiin. Laitteistoa käytetään paperin tai kartongin liimauksen mittaukseen ja päällysteen väri absorptioon mittaamiseen. Laitteisto piirtää kuvaajan, jossa näkyy lähettimeltä tulevan säteen intensiteetti ajan funktiona (kuva 36). Kyseiselle mitatulle näytteelle löytyy periaatteellinen yhtymäkohta Cobb-mittaamiseen. EST-tuloksena A60 on vastaava tilanne kuin Cobb60-testin tulos, mutta omassa yksikössään.

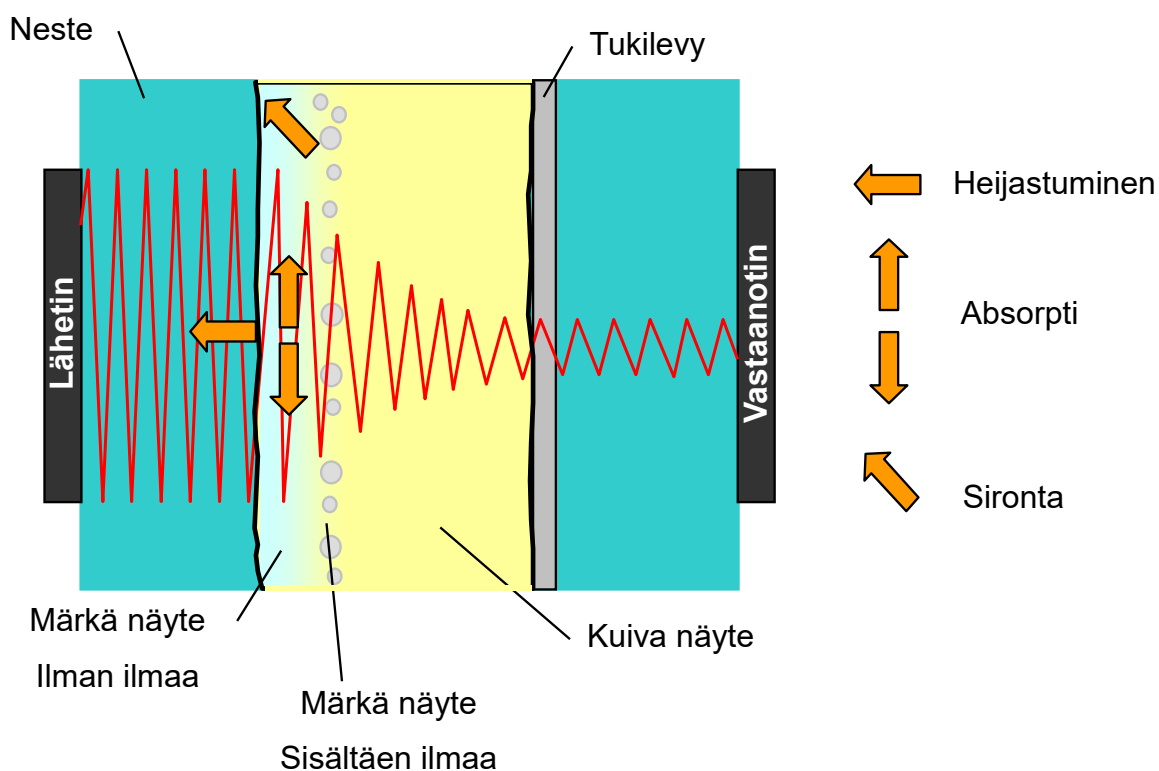


Kuva 36 Emtec Paper Testing Technologyn EST-mittari.⁴³



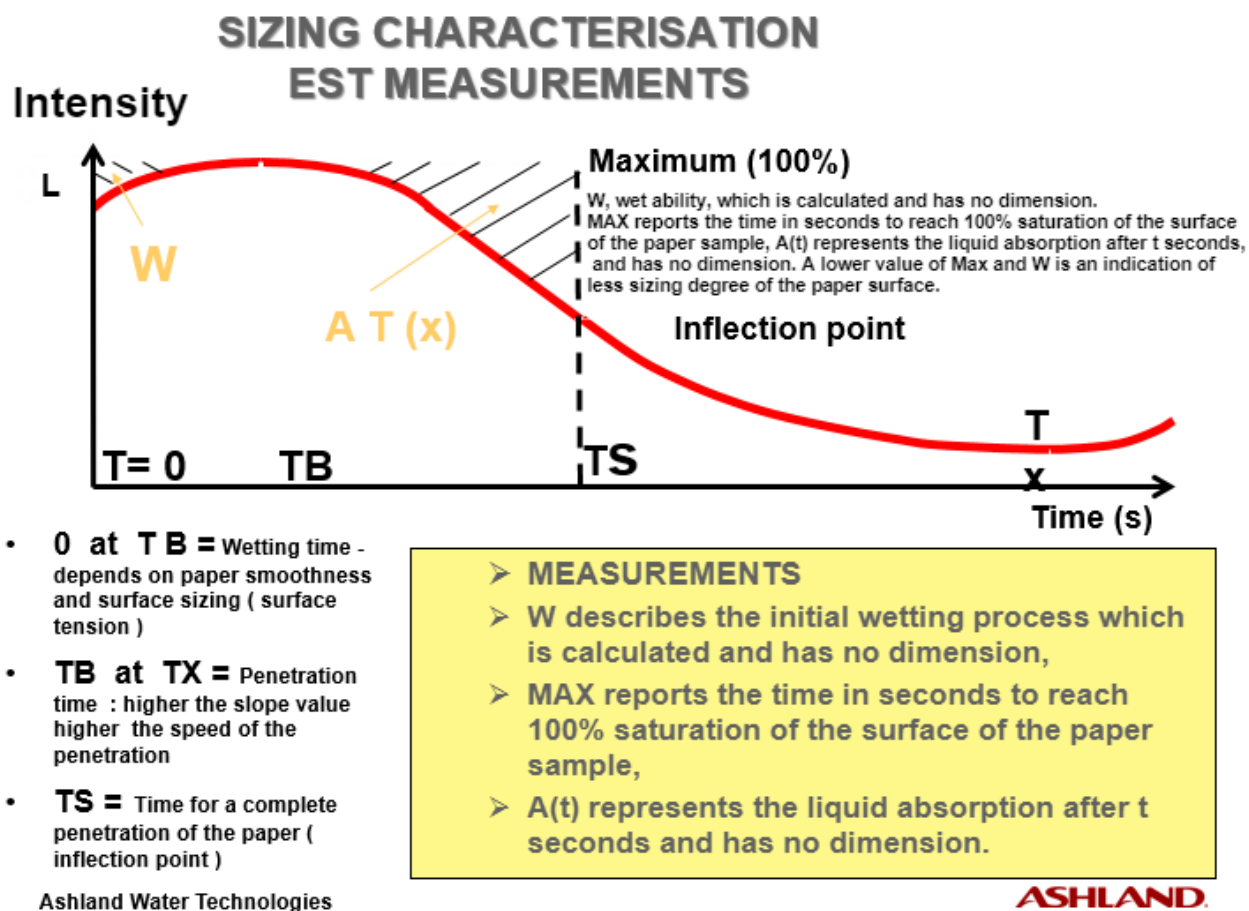
Kuva 37 EST-mittarin hydrofobisuus kuvaaja esimerkki.³⁴

Kuvassa 38 on näytetty suurennettuna periaate menetelmästä mittalaitteessa määrittämisen aikana. Menetelmässä näyte tiputetaan nestealtaaseen tukilevyille kiinnitettynä. Tästä ajanhetkestä laitteisto alkaa seuraamaan valon intensiteetin muutosta ja piirtämään kuvan 37 mukaista kuvaajaa. Lisäksi kuvassa on esitetty nuolin säteelle aiheutuneet ilmiöt heijastuminen, adsorptio ja sironta.



Kuva 38 EST-mittaus tapahtuma lainaten Ashlandin(Solenis) esittelyaineistoa.⁴⁴

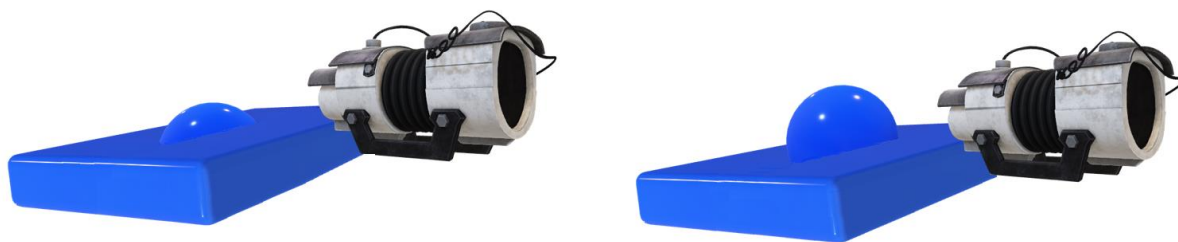
Mittauksen tekemältä kuvaajalta on laskettavissa myös arvo W . W -arvo kertoo pinnan vettymisestä ja liimauksen tasosta. Tämä dimensio on yksikötön arvo (kuva 39).



Kuva 39 EST-kuvaajan tulkinta ohje.⁴⁴

4.2.4 Kontaktikulman mittaus

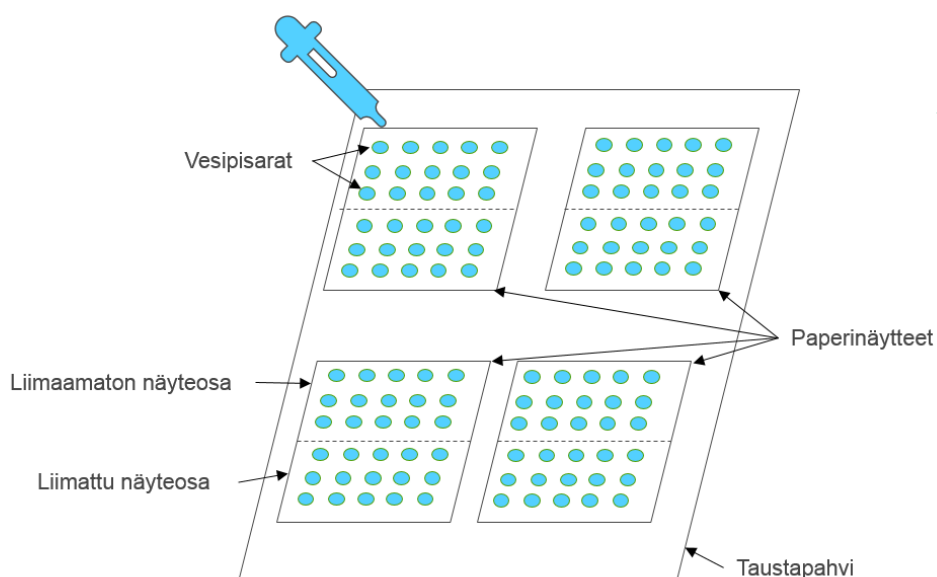
Kontaktikulmamittauksessa otetaan kuva näytteen päälle asetetusta pisarasta tietyllä ajanhetkellä (kuva 40). Ajanhetkellä t otetusta kuvasta laite määrittää pisaran ja pinnan välisen kontaktikulma (kts. kuva 6). Kyseinen automaattinen mittaustapa on standardisoitu esim. TAPPI-järjestelmässä T 558 om-15 Surface Wettability and Absorbency of Sheeted Materials Using an Automated Contact Angle Tester. Yksinkertaisuudessaan laitteisto applikoi näytteelle pisaran, josta se kuvaa ja mittaa kontaktikulman eri ajan hetkillä.^{3,9,42}



Kuva 40 Kontaktikulmamittari mallinnus.^{3,9,42}

4.2.5 Pisaratesti

Pisaratestissä seurataan, kuinka pisara imeytyy paperiin ja muuttaa paperin rakennetta (kuva 41). Havainnot tehdään visuaalisesti erilaisilla valonkulmilla ja läpivalossa. Lisäksi UV-valon avulla havaitaan UV-aktiivisten aineiden liikkeitä rakenteesta. Tästä esimerkkinä paperinvalmistuksessa käytettävät optiset kirkasteet. Testissä seurataan rakenteen muutoksia, sekä vapaassa että tavallisella paperiliimalla liimatussa paperissa (kuva 41). Menetelmä jäljittelee kontaktikulmanmittausta, mutta siinä seurataan pisaran imeytyessä paperille aiheuttavia ominaisuuden muutoksia, kuten rakenne osasten liikettä tai valonsirontaa ja adsorptiota.



Kuva 41 Pisaratesti.

KOKEELLINEN OSUUS

Tutkielman pääkysymyksiä olivat paperin tasainen liimaus ja liimauksen parantaminen kokonaisvaltaisesti paperissa. Tähän tutkimukseen sisältyi yhteensä 8 eri koeajoa. Koeajon tavoitteen mukaan mitattiin joko paperinäytteitä tai emulsionäytteitä. Ensimmäinen ”koeajo 1” erosi muista koeajoista. Koeajossa 1 pyrittiin demonstroimaan konemassaa, jolloin mitattiin ”konemassasta” ASA-populaation retentioa.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Erikoispaperien massaliimauksen osalta liimauksen tasaisuudesta havaittiin, että yhden pisteen aplikointi ei ole paras tapa liimauksen tasaiselle sekoittumiselle. Tähän selkein ratkaisu olisi vähintään kolmen Trumjetin®- tai Fennojetin™-järjestelmä. Lisäksi osoittautui, että sekoittaminen kuituja retentoivan retentioaineen kanssa paransi tilannetta.

Massaliimauksen annoksen antaman vasteen havaittiin selvästi vaikuttavan emulgointi. Tehoasettelu ei seurannut ASA:n annosmäärää ja tästä syystä partikkelikoko vaihtelikin paljon. Tällä hetkellä emulgointi ei ole paras mahdollinen parhaan liimauksen saavuttamiseksi. Emulgointiin tulisi siten kiinnittää entistä enemmän huomiota. Laitteistolle olisi hyvä asentaa lämpömittarit kertomaan emulsioon käytetyn energian määrästä, sillä sen havaittiin korreloivan suoraan partikkelikokoon. Emulointiin menevän tärkkelyksen määrä tulisi pystyä säätämään. Tällä tavoin saataisiin ASA nopeammin annosteluun ja toimimaan paremmin sekä annosmääriä pienennettyä. Kokeissa havaittiin lisäksi pientä eroa eri toimittajien toimittamissa ASA-tuotteissa.

Nestemäinen AKD-liimaus ASA-liimauksen lisänä toi massaliimaustasoa paremmaksi. Näiden yhteisvaikutuksella ei kuitenkaan saavutettu haluttua Cobb60:n 20 g/m² tasoa. Koesarjojen aikana sen sijaan havaittiin, että annostelupaikoilla oli merkityksensä liimaustulokseen. Mitä lähempänä perälaatikkoa annostelu suoritettiin, sitä parempi liimaustulos saatiin. Koeajoissa löydettiin annostelupaikka kohtaisille annostelumäärille ylärajat, joilla saatiin massaliimausta parantava vaikutus. AKD:n ja ASA:n välillä huomattiin olevan erilaisia vaikutuksia. Esimerkiksi annosmäärä, jolla oli positiivinen vaikutus pintaenergian osalta, antoi huonomman tuloksen rungon sisäiselle vesipenetraatiolle.

Erikoispaperin valmistukselle validi testaustapa on Cobb-testi yksinkertaisuutensa takia. Käytetyn Cobb60-testin lisäksi kannattaisi harkita myös pidentää vaikutusaikaa käyttämällä esim. Cobb120-testiä. Tällöin saataisiin parempi käsitys paperin todellisesta vettymisen kestosta. Koeajosarjoissa käytetyt mittaustavat olivat hyviä mittaustapoja tarkasteltaessa paperin kokonaisliimausta. Nämä eivät kuitenkaan soveltuneet konerulla kohtaiseen laaduntarkkailuun.

ASA- ja AKD-liimauksen annosmäärien ja -paikkojen lisäksi parantamalla ASA:n ensiretenttiota saatiin pitkäkierto puhdistumaan ja liima reagoimaan kuitujen kanssa ja näin massaliiman vaste paremmaksi. Alumiinin annostelulla oli myös tärkeä osa liimauksen hallintaa ja toteutumiseen.

6 KIRJALLISUUS

1. KnowPulp v.17.0, <http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/kps/ui/knowpulp.htm> (1.3.2019).
2. KnowPap v. 20.0, http://www.knowpap.com/extranet/suomi/knowpap_system/user_interfaces/knowpap.htm (1.3.2019).
3. M. Stén, M. Riepponen ja H. Manner, *Johdatus paperikemiaan*, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, 1998.
4. L. Neimo ja L. J. Stryker, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistys ja Technical Association of the Pulp and Paper Industry., *Papermaking Chemistry*, Fapet Oy, Helsinki, 1999.
5. H. Paulapuro, *Papermaking. Part 1, Stock Preparation and Wet End*, Finnish Paper Engineers' Association, Helsinki, 2007.
6. R. Bown, Teoksessa *Paper Chemistry*, Springer Dordrecht, Hollanti, 1996, ss 194–230.
7. M. Karlsson, *Papermaking. Part 2, Drying*, Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, Helsinki, 2009.
8. Krüss GmbH, Contact angle, <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/contact-angle/> (12.3.2019).
9. J.-E. Levlin ja L. Söderhjelm, *Pulp and Paper Testing, Papermaking Science and Technology*, 1999.
10. Y. Ai ja J. Jane, Understanding starch structure and functionality, *Starch Food*, 2018, 151–178.
11. Kemira Project Team, ASA-retention parantaminen, 2018.
12. The Technical Association of Pulp and Paper, *Fines Fraction of Paper Stock by Wet Screening*, 1994.
13. Solenis, *Käyttöturvallisuustiedote*, 2018.
14. M. Ek, G. Gellerstedt ja G. Henriksson, *Paper Products Physics and Technology*, 1. painos,

De Gruyter, Saksa, 2009.

15. W. F. Downey ja Company Hercules Powder, Higher alkyl ketene dimer emulsion, 1953.
16. National center for biotechnology Information. Pubchem Database, 1,9-Octadecadien-1-one, (9Z)-, dimer | C₃₆H₆₄O₂ - PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/90659450#section=Top> (25.3.2019).
17. Solenis, *Käyttöturvallisuus tiedote*, 2017, Vsk. 3.1.
18. M. A. Hubbe, Paper's resistance to wetting - a review of internal sizing chemicals and their effects, *BioResources*, 2007, 2 (1), 106–145.
19. National center for biotechnology Information. Pubchem Database, i-Octadecenyl succinic anhydride | C₂₂H₃₈O₃ - PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/53850222#section=Top> (14.3.2019).
20. Kemira Oyj, *Käyttöturvallisuustiedote*, 2015.
21. O. Diels ja K. Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, *Justus Liebig's Ann. der Chemie*, 1928, 460 (1), 98–122.
22. J. M. Gess ja R. Lund, The strong bond/weak bond theory of sizing, *Tappi J.*, 1991, 74 (1), s.111.
23. G. E. John A. Cengel ja I. Puskas, Process of making alkenyl succinic anhydride, 1975.
24. Kemira Oyj, *Käyttöturvallisuustiedote*, 2015.
25. National Center for Biotechnology Information, Maltose | C₁₂H₂₂O₁₁ - PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/439341#section=Melting-Point> (6.2.2019).
26. H. Fredrikssona, J. Silveriob, R. Andemon', A.-C. Eliassonb ja P. Amanta, *The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches*, 1998.
27. Kemira Pulp & Paper Equipment Solutions ja Turun Asennusteam, ASA-LIIMAN VALMISTUSYKSIKÖ, 2007.
28. Y.-S. Jeon, A. V. Lowell ja R. A. Gross, Studies of starch esterification: Reactions with alkenylsuccinates in aqueous slurry systems, *Starch - Stärke*, 1999, 51 (2–3), 90–93.

29. R. W. Novak, Emulsification of alkenyl succinic anhydride sizing agents, 1986.
30. A. Isogai, M. Nishiyama ja F. Onabe, Mechanism of Retention of alkenyl succinic anhydride (ASA) on pulp fibers at wet-end of papermaking., *Sen'i Gakkaishi*, 1996, 52 (4), 195–201.
31. J. Matula ja J. Matula, TrumpJet Flash Mixing Reactor, *World Pulp Pap.*, 2017, 1–6.
32. Wetend Technologies, *Wetend technologies*. 2015.
33. Kemira Pulp & Paper Equipment Solutions, *Kemira FennoJet™*, 2018.
34. Emtec Electronic GmbH, Modular Measuring System PDA. C 02 / EST 12 Brief Description of the Result Evaluation.
35. Horiba Scientific, Laser Diffraction for Particle Size Analysis - HORIBA, <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/technology/laser-diffraction/> (11.1.2019).
36. ThermoFisher Scientific, How a Flow Cytometer Works, <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/life-science/cell-analysis/cell-analysis-learning-center/molecular-probes-school-of-fluorescence/flow-cytometry-basics/flow-cytometry-fundamentals/how-flow-cytometer-works.html> (10.12.2018).
37. Abcam, Flow cytometry introduction | Abcam, [http://www.abcam.com/protocols/introduction-to-flow-cytometry#forward and side scatter](http://www.abcam.com/protocols/introduction-to-flow-cytometry#forward%20and%20side%20scatter) (26.2.2018).
38. ThermoFisher Scientific, How a Flow Cytometer Works, <http://www.thermofisher.com/mx/en/home/life-science/cell-analysis/cell-analysis-learning-center/molecular-probes-school-of-fluorescence/flow-cytometry-basics/flow-cytometry-fundamentals/how-flow-cytometer-works.html> (26.2.2018).
39. H. Villanen, *Flyto Related Terminology*, 2015.
40. The Technical Association of Pulp and Paper Industry, Water Absorptiveness of Sized (non-bibulou) Paper and Paperboard (Cobb test), 1996.
41. B. Frank, *Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test)*, 2013.
42. The Technical Association of Pulp and Paper Industry, *Numerical Listing Fibrous Materials*

and Pulp Testing.

43. Emtec Electronic GmbH, *PDA-EST-Application Booklet*, 2018.
44. Ashland Water Technologies, *EST-sizing measurements*, Ashland water technologies.
45. Original Britt Drainage Jar - Paper Research Materials, Inc., <http://www.brittjar.com/> (7.6.2019).
46. H. Neil, Retentio and drainage aids-From Laboratory Testing to the Real World, *Pap. tech Acat Insid.*, 2010, 12/2010, 1–5.
47. Kemira Project Team, *ASA-retention parantaminen*, 2018.
48. P. Ding, W. Liu ja Z. Zhao, Roles of short amine in preparation and sizing performance of partly hydrolyzed ASA emulsion stabilized by Laponite particles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2011, 384 (1–3), 150–156.
49. Turun Asennusteam, *Staatinen sekoitin mm-25-01*, 2016.
50. L. Van Der Auwera ja J. Arvidsson, *P 8.2a-211 Paper - Paper Testing Sizing (Fibro 1100 DAT)*, 2008.
51. L. Van Der Auwera ja J. Arvidsson, *P 8.2a-201 Paper - Paper Testing Sizing (Hercofinn)*, 2012.
52. A. Judge ja L. Van Der Auwera, *P8.2a-212 EST short Method description Emtec Surface & Sizing Tester (EST)*, 2018.