

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Kemia

Paperitekniikan laboratorio

# **Paperin optiset ominaisuudet ja optisten kirkasteiden vaikutus paperin vaaleuteen**

Elina Seppälä

1.11.2010

## SISÄLLYS

Johdanto .....	2
1. Mitä tapahtuu kun valo osuu paperiin.....	3
1.2 Peruskäsitteitä .....	5
2. Valon sironta .....	5
3. Kubelka-Munkin teoria .....	7
3.1. Kubelka-Munkin kaavan johtaminen .....	8
3.1. Eri tekijöiden vaikutus valonsironta- ja absorptiokertoimeen.....	10
4. Paperin optiset ominaisuudet.....	12
4.1 Vaaleus .....	12
4.2 Kiilto .....	13
4.3 Opasiteetti.....	14
4.4 Väri.....	14
4.4.1 CIE 1931 -värikoordinaatisto .....	15
4.4.2 CIE L*a*b* -väriavaruus .....	16
5. Optiset kirkasteet .....	17
5.1 Fluoresenssi .....	18
5.2 Mittaaminen.....	19
5.3 Optisten kirkasteiden kemialliset rakenteet.....	19
5.4 Ympäristökysymykset .....	21
6. Optisten kirkasteiden käyttö paperiteollisuudessa.....	22
6.1. Optinen kirkaste osana määränpään kemiaa .....	22
6.2. Optisten kirkasteiden käyttö massaan lisättyinä .....	23
6.3. Vihertymis ilmiö .....	24
7. Optisten ominaisuuksien mittaaminen.....	25
8. Yhteenveto.....	27
LÄHDELUETTELO .....	28

## Johdanto

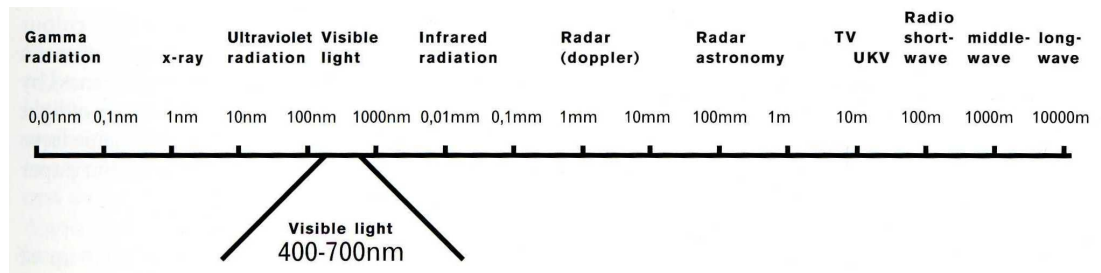
Paperilta vaadittavien mekaanisten ominaisuuksien ohella kiinnitetään usein suurta huomiota myös tuotteen ulkonäköön. Ensimmäinen paperista saatava vaikutelma on nimenomaan riippuvainen sen väristä, vaaleudesta ja kiillosta. Paperin ulkonäkö on tärkeää tuotetta myytäessä, mutta se on myös tärkeää kun paperi painetaan. Paperin tulee soveltua optisilta ominaisuuksiltaan mahdollisimman hyvin käyttötarkoitukseensa. Korkeaa vaaleutta tarvitaan antamaan painojäljelle hyvä kontrasti. Korkea vaaleus takaa myös vaaleiden värisävyjen toistumisen oikeilla nyansseilla. Jos painojäljeltä vaaditaan kiiltoa, on myös paperin oltava kiiltävää. Paperin vaaleus, väri, opasiteetti ja kiilto ovatkin tärkeimmät paperin optisia ominaisuuksia kuvaavat suureet.

Aikaisemmin optisia ominaisuuksia arvioitiin pelkästään silmämääräisesti. Subjektiiivinen vertailu on kuitenkin erittäin hankalaa ja siksi onkin kehitetty lukuisia mittausmenetelmiä joiden avulla subjektiivinen havainto saadaan numeeriseen muotoon. Mittausolot on näissä menetelmissä pyritty järjestämään niin, että mittaustulokset korreloisivat mahdollisimman hyvin subjektiivisen havainnon kanssa. Esimerkiksi vaaleus ja opasiteetti ovat esimerkkejä hyvin kehitetyistä mittausmenetelmistä, jotka takaavat oikeat ja vertailtavat tulokset.

Paperin optisiin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa käytetyillä raaka-aineilla, prosessiteknisillä ratkaisuilla sekä lisäaineilla. Täyteaineilla on merkittävä vaikutus opasiteetin kasvattamisessa. Täyteaineen taitekerroin, ominaispinta-ala ja partikkelikoko vaikuttavat osaltaan optisiin ominaisuuksiin. Optiset kirkasteet ovat tärkeitä kosmeettisia apuaineita ja niillä on huomattava vaikutus paperin vaaleuteen.

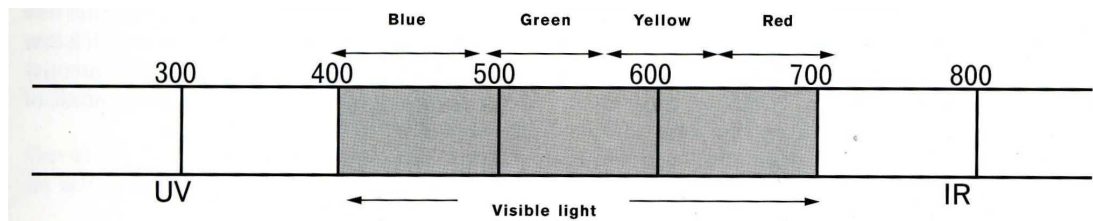
## 1. Mitä tapahtuu kun valo osuu paperiin

Altistumme jatkuvasti monenlaiselle säteilylle aina korkeataajuuksisista röntgensäteistä matalataajuuksiin radioaaltoihin. Kun säteilyn aallonpituus 400–700 nm:n välillä, sitä kutsutaan näkyväksi valoksi. Säteilyn aallonpituusalueet on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Säteilyn eri aallonpituusalueet. /1/

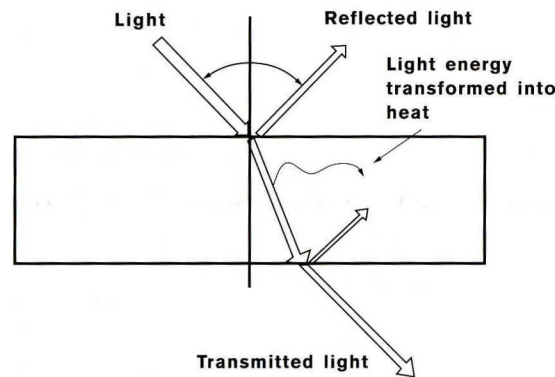
Suurin osa säteilystä tulee auringosta. Auringon säteilystä 8 %:a on näkyvää valoa. Näkyvän valon aallonpituusalue jakautuu vielä eri värien mukaan. Sinisen valon aallonpituusalue on 400–500 nm, vihreän ja keltaisen alue on 500–600 nm ja punaisen valon aallonpituus on yli 600 nm. Jos aallonpituus on lyhyempi kuin 400 nm, kyseessä on ultraviolettisäteily. Vaikka UV -säteily on näkymätöntä, on se kuitenkin tärkeää paperin optisten ominaisuuksien kannalta. Näkyvän valon alue eri väreineen on esitetty kuvassa 2. /1/



Kuva 2. Näkyvän valon aallonpituusalue eri väreihin jaettuna. /1/

Kun valonsäde osuu optisesti tiheämmän ja harvemman aineen rajapintaan, osa tunkeutuu aineen sisään samalla taittuen ja osa valosta heijastuu takaisin. /2/ Jos

heijastuneen valonsäteen kulma paperin pintaan nähden on sama kuin valon tulokulma, kutsutaan sitä peiliheijastuneeksi. Peiliheijastunutta valoa mitataan kiiltona. Osa valosta taittuu paperin sisään, ja edetessään se taittuen tai heijastuen muuttaa suuntaansa kuituaineen, täyteaineen ja ilman välisissä rajapinnoissa. Osa tästä valosta palaa takaisin valolähteen puolelta, mutta ei ole tällöin suunnattua vaan diffuusia. Paperista hajaheijastunut valo antaa meille vaikutelman kohteen vaaleudesta ja värisävystä. Valon kulkua paperissa on havainnollistettu kuvassa 3. /3/



Kuva 3. Valon kulku paperissa. /1/

Taittuvan säteen lähtökulma riippuu aineiden taitekertoimista ja valon tulokulmasta. Koska taitekerroin riippuu valon aallonpituudesta, optiselle rajapinnalle lankeava valo paitsi heijastuu ja taittuu se myös diffraktoituu. /2/ Taitekerroin kuvaa sitä kuinka valo heijastuu ja muuttaa suuntaa kun se lävistää materiaalin. Valon nopeus pienenee hieman sen osuessa materiaaliin, kuten esimerkiksi sellukuituun. Taitekerroin on siis valon nopeuden suhde tyhjiössä ja materiaalissa. Ilman taitekerroin on 1, joten valon nopeus ilmassa on lähes sama kuin valon nopeus tyhjiössä. Selluloosakuidun taitekerroin on 1,5. Valon nopeuden alenemisen vuoksi se muuttaa suuntaansa tunkeutuessaan selluloosakuituun. /1/

Osa valosta myös imeytyy eli absorboituu paperiin. Absorboitunut valon aallonpituus määrää paperin värin. Lumi näyttää valkoisessa päivänvalossa valkoiselta, koska se ei absorboi mitään aallonpituutta. Sinertävä paperi puolestaan absorboi voimakkaammin vihreää, keltaista ja punaista valoa ja näin heijastumaan pystyy vain sininen valo. Osa

valosta menee paperin läpi eli transmittoituu. Läpäisyä mitataan harvoin, mutta sen sijaan määritetään läpikuultamattomuutta eli opasiteettia. /3/

## 1.2 Peruskäsitteitä

Heijastuskerroin  $R$  on materiaalin heijastaman säteilyn suhde materiaalille saapuvaan säteilyyn eli  $R = I_r / I$ , missä  $I_r$  on hajaheijastuneen valon voimakkuus ja  $I$  on saapuvan valon eli valaisun voimakkuus.  $R$  voidaan ilmoittaa desimaalilukuna tai tavallisemmin prosentteina. Jos  $R$  on esimerkiksi 80 % tarkoittaa se, että kohteeseen tulevasta valosta 80 % on hajaheijastunut ilmaisimeen. Ominaisheijastuskerroin,  $R_\lambda$  on heijastuskerroin mitattuna niin, että läpäisy on 0. Heijastusspektrillä tarkoitetaan heijastuskertoimien riippuvuutta valon aallonpituudesta. /2,3/

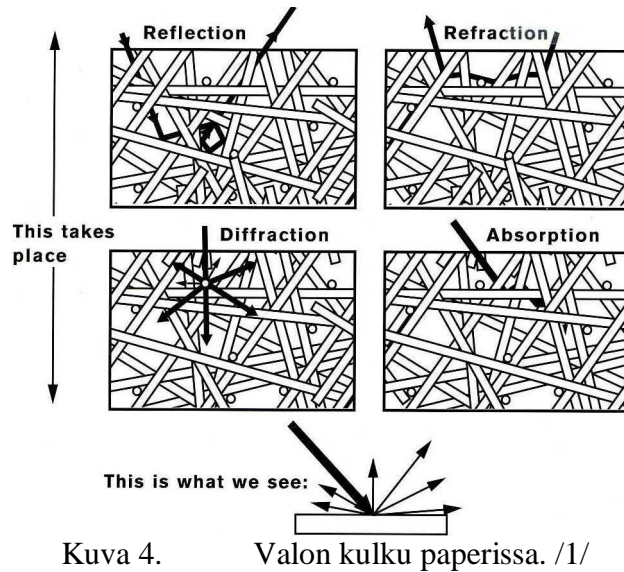
Ideaalihajotin on sellainen kuvitteellinen materiaali, joka hajaheijastaa kaikilla valon aallonpituuksilla kaiken sille tulevan valon. Ideaalihajottimen  $R = 100$  % kaikilla valon aallonpituuksilla, joten ideaalihajottimen heijastusspektrin kuvaaja on vaakasuora viiva. Ideaalihajotin on tärkeä käsite siksi, että heijastuslukumittarit kalibroidaan niin, että ideaalihajotin antaisi mittaustulokseksi  $R = 100$  % kaikilla valon aallonpituuksilla ja täysin musta kappale 0 %. Tällöin käytössä on absoluuttiaasteikko. /2,3/

Ominaisheijastuskertoimilla, jotka on mitattu niin, että mittarin herkkyys valon eri aallonpituuksille on tietyn, standardimenetelmässä annetun jakauman mukainen, on oma nimensä. Tällaisia ovat mm. ISO-vaaleus ja Y-arvo. /2,3/

## 2. Valon sironta

Paperi sisältää runsaasti optisia rajapintoja. Siksi sen sisään tunkeutuva valo heijastuu, taittuu ja difraktoituu aina kohdatessaan optisen rajapinnan. Peräkkäiset heijastumiset, taittumiset ja difraktoitumiset erisuuntaisissa rajapinnoissa aiheuttavat sen, että valon kulku paperissa on erittäin monimutkaista. Paperiin tunkeutuva valo leviää kaikkiin ilmansuuntiin ja osa siitä palaa takaisin tulosuuntaan. Ilmiötä kutsutaan valon sironnaksi. Tietysti osa valosta poistuu paperista myös sen reunojen kautta, mutta yleensä tämä osa jätetään huomioimatta. Sironnailmiö havaitaan kaikissa

paljon optisia rajapintoja sisältävissä materiaaleissa kuten esimerkiksi päällystyspastassa. /1,2/



Sironnan tapahtuessa optisissa rajapinnoissa, voidaan olettaa, että siroavan valon osuus kasvaa kun lisätään ilman ja kiinteän aineen vapaata rajapintaa. Vapaa pinta on yleensä sitä suurempi, mitä pienikokoisemmista hiukkasista ainekerros on muodostunut. Pienennettäessä hiukkaskokoa tulee jossain vaiheessa vastaan raja, jolloin vapaa pinta ei enää lisäänty. Tämä johtuu siitä, että valon kyky nähdä optisia epäjatkuvuuksia on valon aallonpituuden vuoksi rajallinen. Paperin optisesti mitatun vapaan pinnan onkin todettu olevan vain puolet typpiadsorptiolla mitatusta pinta-alasta. Typpimolekyylin pienuudesta johtuen se havaitsee tarkemmin epätasaisuuksia ja kuitujen välisiä onkaloita. /2/

Valonsirontakyvyn ansiosta paperi vaikuttaa vaaleammalta ja opaakimmalta kuin jos se olisi optisesti homogeeninen, sillä osa valosta heijastuu takaisin tulosuuntaan. Tällöin heijastuneen valon osuus lisääntyy ja läpi menneen osuus vastaavasti pienenee. Käytännössä tämä havaitaan opasiteetin laskuna massaa jauhettaessa. Jauhatuksen lisääntyessä kuitujen sitoutumiskyky paranee ja näin sirontaa aiheuttavan vapaan pinnan osuus pienenee. Yleensä täyteaineilla on kuituja suurempi taitekerroin ja parempi hiukkaskoko, joten niillä on sirontaa lisäävä vaikutus ja näin opasiteetti paranee. /2/

Kun partikkelit ovat paljon pienempiä kuin valon aallonpituus, voi esiintyä erityistä valonsirontaa jota kutsutaan Rayleighin valonsironnaksi. Rayleighin sironnan eräs ominaisuus on, että se lisääntyy aallonpituuden pienentyessä. Jos paperi sisältää ultrahienoja täyteainepartikkeleita, voi Rayleighin sironnasta esiintyä jonkin verran, mutta se on hyvin heikkoa verrattuna normaaliin sironnaan. /1/

Koska optisille ominaisuuksille ei ole ollut mahdollista kehittää fysikaalisia malleja tai mallit ovat osoittautuneet laskennallisesti ongelmallisiksi, on jouduttu kehittämään ns. fenomenaalaisia malleja, jotka raa’asti yleistävät ainekerroksen rakenteen. Nämä mallit antavat kuvan siitä, miten ainekerroksen paksuus vaikuttaa takaisin heijastuneen valon osuuteen. Malleihin sisältyvät materiaalin valonsironta- ja absorptiokykyä kuvaavat parametrit, mutta mallit eivät yleensä anna mitään tietoa valonsironnan syntymistavasta tai sen aiheuttavien hiukkasten luonteesta. /2/

Nykyisin paperiteknikassa käytetään yksinomaan Kubelkan ja Munkin kehittämää mallia, joka on alun perin johdettu kuvaamaan pigmenttivärikerroksen peittokyvyn riippuvuutta kerroksen paksuudesta. Malli on osoittautunut varsin hyvin paikkansapitäväksi myös paperin suhteen. /2/

### **3. Kubelka-Munkin teoria**

Tarkastellaan tasapaksua ja levymäistä ainekerrosta, jolla on paksuuteensa nähden niin valtavasti pinta-alaa, että reunojen kautta poistuvan valon osuus voidaan jättää huomioimatta. Sekä absorptio että sironnasta ovat riippuvaisia valon aallonpituudesta, joten on oletettava, että ainekerrokselle lankeava valo sisältää vain yhtä aallonpituutta eli se on monokromaattista. Alkuperäisessä Kubelkan ja Munkin teoriassa oletetaan valon olevan myös täysin diffuusia, mutta myöhemmin on osoitettu, että 60°:n kulmassa tuleva valo kulkee väliaineessa saman matkan kuin diffuusi valo, joten teoria pitää paikkansa myös tässä valaistuksessa. Pinnan kiilto aiheuttaa virheitä teoriaa kvantitatiivisesti sovellettaessa, mutta kiillon vaikutus on merkitsevä vain siinä tapauksessa kun hajaheijastavassa materiaalissa on väliaineena jokin muu kuin ilma. /2/

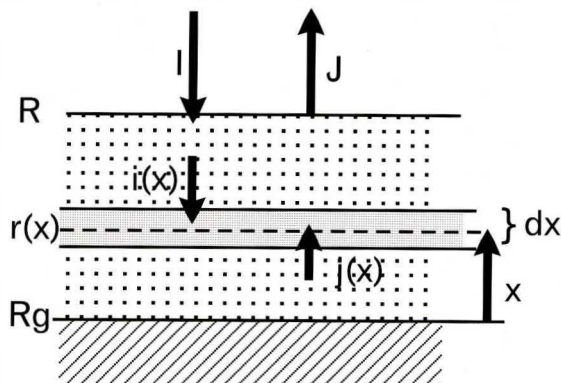


Kubelkan ja Munkin teorian tavoitteena on ilmaista paperin heijastusominaisuudet kahdella materiaalivakiolla, jotka yhdessä paperin neliömassan kanssa yksikäsitteisesti selittävät heijastuskertoimen suuruuden, kun mittaus suoritetaan tiettyä taustaa käyttäen. Näistä materiaalivakioista käytetään nimityksiä valonsirontakerroin ( $s$ ) ja absorptiokerroin ( $k$ ). Ne pyrkivät siis olemaan paperin heijastusominaisuuksien neliömassasta riippumaton mitta ja niiden merkitys on yksinomaan optinen. Teorian mukaan niillä ei ole mitään paperin rakennetta kuvaavaa merkitystä. /2,3/

### 3.1. Kubelka-Munkin kaavan johtaminen

Tarkastellaan Kubelka-Munkin teoriaa yksinkertaisen tapauksen avulla, jossa valonsäteet ovat suunnattu kohtisuorasti paperiin. Tämä tarkastelu antaa täsmälleen samat yhtälöt kuin monimutkaisempi diffuusin valaistuksen tarkastelu. /1/

Ajatellaan, että asetetaan paperiarkki, jonka paksuus on  $w$ , alustalle, jonka heijastuskerroin on  $R_g$ . Arkkia valaistetaan intensiteetillä  $I$ , tällöin takaisinheijastuvan valon intensiteetti on  $J$ . Heijastus  $R$  on silloin  $J/I$ . Tilanne on esitetty kuvassa 5. /1,2/



Kuva 5. Kubelka Munkin teoriaa havainnollistava kuva, jossa valonsäteet on suunnattu kohtisuorasti paperiarkkiin. /1/

Etäisyydellä  $x$  taustasta differentiaalikerrosta  $dx$  valaistetaan yläpuolelta intensiteetillä  $i(x)$  ja alapuolelta intensiteetillä  $j(x)$ . Kulkiessaan differentiaalikerroksen  $dx$  läpi, osa valosta absorboituu ja osa siroaa (scatter). Tästä johtuen  $i$  ja  $j$  pienenevät  $(s+k)dx$  :n

ja  $(s+k)jdx$  :n verran. Samaan aikaan valonsironta komponentit vastakkaiseen suuntaan  $sjdx$  ja  $sidx$  kasvavat intensiteettien  $i$  ja  $j$  verran. Kokonaisuudessaan muutos on esitetty yhtälöissä 1 ja 2. /1,2/

$$-di = -(s+k)idx + sjdx \quad (1)$$

$$dj = -(s+k)jdx + sidx \quad (2)$$

Miinusmerkki ennen termiä  $di$  johtuu siitä, että  $x$ :llä ja  $i$ :llä oletetaan olevan eri suunnat. Yhtälöistä 1 ja 2 voidaan johtaa useita hyödyllisiä Kubelka-Munkin yhtälöitä.

Differentiaalikerroksen  $dx$  yli on voimassa

$$dr = d\left(\frac{j}{i}\right) = \frac{idj - jdi}{i^2} \quad (3)$$

Kun yhtälöt (1) ja (2) sijoitetaan yhtälöön (3) saadaan

$$dr = (sr^2 - 2r(s+k) + s) dx. \quad (4)$$

Oletetaan, että  $R$  on sama kuin taustan heijastuskerroin  $R_g$ . Tällöin heijastuskerroin ei muutu vaikka kerroksen paksuus kasvaisikin, esimerkiksi  $dr = 0$  ja  $r = R_\infty$ . Yhtälöstä (4) saadaan

$$R_\infty^2 - 2R_\infty \cdot \frac{(s+k)}{s} + 1 = 0. \quad (5)$$

Yhtälö (5) puolestaan antaa seuraavaa

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\left(\frac{k}{s}\right)^2 + 2 \cdot \frac{k}{s}} \quad (6)$$

Yleensä valonsirontakerroin  $s$  ja absorptiokerroin  $k$  ovat määritelty hajaheijastuskertoimen  $R_\infty$  ja hajaheijastuskertoimen  $R$  kautta. On yleistä mitata vasten mustaa taustaa, joten  $R_g=0$  ja  $R=R_0$ .  $S$  ja  $k$  lasketaan yhtälöiden 7 ja 8 avulla.

Paperin valonsironta- ja absorptiokerroin voidaan laskea kaavoista kun tunnetaan paperin heijastusluku mustaa taustaa vastaan ja valoa läpäisemättömän paperinipun heijastusluku sekä paperin neliömassa.  $R_0$  = yhden arkin heijastuskerroin ja  $R_\infty$  ominaisheijastuskerroin. /1,2/

$$s = \frac{1}{w \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)} \ln \left( \frac{(1 - R_0 R_\infty) R_\infty}{(R_\infty - R_0)} \right) \quad (7)$$

$$k = \frac{s \cdot (1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \quad (8)$$

On huomioitava, että Kubelka-Munkin teoria ei ole voimassa optisia kirkasteita sisältäville papereille. Koska suurin osa tämän päivän papereista sisältää optisia kirkasteita, on mittaukset suoritettava UV-suodatinta käyttäen. /2/

### ***3.1. Eri tekijöiden vaikutus valonsironta- ja absorptiokertoimeen***

Paperin valonsirontakerroin on riippuvainen:

- optisten rajapintojen määrästä
- taitekertoimesta
- halkaisijaltaan suunnilleen valon aallonpituuden suuruisten partikkelien määrästä ja kokojakaumasta
- valon aallonpituudesta
- paperin väristä. /4/

Edellä mainituilla tekijöillä on seuraava vaikutus paperin valonsirontakertoimeen:

- Taitekerroin muuttuu vain täyteaineen määrää tai täyteainetta muuttamalla.
- Valon aallonpituuden vaikutus valonsirontakertoimeen voidaan eliminoida käyttämällä mittauksissa aina samaa valoa.

- Värin vaikutus valonsirontakertoimeen on vähäinen, jos kyseessä on saman massalajin sisäisistä vaihteluista tai värierosta, jotka on tehty nyansointivärjäyksellä. /4/

Prosessimuuttujien vaikutus valonsirontakertoimeen voidaan selittää periaatteellisesti sen perusteella, miten ne vaikuttavat paperissa olevien kuitu-ilmarajapintojen suuruuteen ja pienten, pinta-alaansa nähden voimakkaasti hajaheijastavien hiukkasten määrään. Valon absorptiokerroin riippuu tietyllä massalla pääasiassa paperiin lisätyn väriaineen määrästä, mutta myös mm. jauhatus vaikuttaa usein merkittävästi siihen. /4/

Vaikka monet valonsirontakertoimen muutokset voidaan selittää paperissa olevan vapaan kuitupinnan muutoksen perusteella, ei valonsirontakertoimen lukuarvo, ilmaise sitoutumattoman pinnan suuruutta eikä ole myöskään yleisesti verrannollinen vapaaseen kuitupintaan. /4/

Jauhatus vaikuttaa valonsirontakertoimeen kahta eri tietä. Jauhatus laajentaa kuitujen ulkoista pintaa, mikä suurentaa valonsirontakerrointa. Toisaalta jauhatus lisää kuitujen välisten sidosten määrää ja pyrkii täten pienentämään valonsirontakerrointa. Sellun jauhatus yleensä pienentää siitä valmistetun paperin valonsirontakerrointa. Pitkälle jauhetusta sellusta valmistetussa paperissa on vain vähän sitoutumatonta kuitupintaa, ja sen valonsirontakerroin on vastaavasti pieni, joten paperi on läpikuultavaa. Hioketta jauhettaessa siitä tehtävän arkin valonsirontakerroin kasvaa, sillä hiokekuidut sitoutuvat niin vähän, ettei sitoutumisen aiheuttama vapaan pinnan pieneneminen riitä kumoamaan jauhatuksen aiheuttamaa pinnan kasvua. /4/

Märkäpuristuksen vaikutus arkin valonsirontakertoimeen on verrattavissa jauhatuksen vaikutukseen. Märkäpuristus edistää kuitujen välisten kosketuskohtien syntymistä ja kuitujen litistymistä ja pienentää täten valonsirontakerrointa. /4/

Täyteaineet suurentavat paperin valonsirontakerrointa, mikä johtuu osittain siitä, että täyteainehiukkasten taitekerroin on yleensä suurempi kuin selluloosan taitekerroin, ja osittain täyteaineiden pienestä hiukkaskoosta. Tietyn suuruisen täyteainelisäyksen vaikutus paperin valonsirontakertoimeen riippuu mm. täyttämättömän paperin

valonsirontakertoimesta ja täyteaineen ominaisuuksista sekä kuitulajista, jauhatuksesta, märkäpuristuksesta ja täyteaineen kokonaismäärästä. Täyteaineen vaikutus paperin valonsirontakertoimeen riippuu myös täyteaineen paksuussuuntaisesta jakautumisesta. /4/

## 4. Paperin optiset ominaisuudet

Paperista voidaan mitata monenlaisia optisia ominaisuuksia, mutta tärkeimmät niistä ovat vaaleus, kiilto, opasiteetti ja väri. Näiden suureiden keskinäinen tärkeys määräytyy pitkälle sen mukaan, millaisesta paperista on kysymys.

### 4.1 Vaaleus

Aineen pinta näyttää vaalealta jos se heijastaa 50–60 % sille langenneesta valosta. Ihmisen saama vaikutelma riippuu voimakkaasti valaistusoloista. Määritelmän mukaan paperin vaaleudella (brightness) tarkoitetaan ominaisheijastuslukua, jonka herkkyysjakauman maksimi on aallonpituudella 457 nm. /1,2,4/

Massan valkaisu aiheuttaa ominaisheijastusluvun muutoksia, jotka ovat suurimmillaan spektrin sinisen valon alueella ja siksi määritelmän mukainen vaaleus kuvaa hyvin massan valkaisussa tapahtuvia muutoksia. R457 ei kuitenkaan ole paras mahdollinen visuaalisen tarkasteluun perustuvan vaaleuden mittana suppean mittausaallonpituusalueensa takia. /1,2,4/

Visuaalisen vaikutelman kuvaajaksi soveltuu paremmin ns. Y-arvo eli ominaisheijastusluku  $R_y$  (engl. lightness). Sen mittaamiseen käytetään laitetta, jonka herkkyysjakauma vastaa standardihavainnoitsijan herkkyysjakautumaa, joka vastaa lähes ihmissilmää. Vaaleus ja Y-arvo mittaavat valon heijastusta vain tietyltä aallonpituusalueelta. Ne eivät kerro mitään heijastuneen valon spektraalisesta jakaumasta eli heijastuksen synnyttämästä visuaalisesta värivaikutelmasta, joka osaltaan muokkaa vaaleusvaikutelmaa. /1,2,4/

Käsitteessä valkoisuus (whiteness) yhdistyvät visuaalinen vaaleus- ja värivaikutelma. Valkoisuus määritelmänä on lähimpänä kappaleen antamaa visuaalista vaikutelmaa

eli sen arvo on lähellä ihmissilmän mieltämää vaaleutta. Valkoisuuden mittaukset perustuvat värimittausmenetelmiin joko suodin- tai spektrofotometrillä määritettyinä. Menetelmistä käytetyin on CIE-valkoisuus. Menetelmä perustuu kolmiärsykekomponenttien mittaamiseen ja valkoisuuden laskemiseen menetelmän mukaisilla kaavoilla. Valkoisuus korreloi hyvin visuaalisen vaikutelman kanssa. Vaaleus ja Y-arvo voivat antaa huomattavasti visuaalisesta vaaleusvaikutelmasta poikkeavia arvoja. Erityisesti tämä korostuu optisia kirkasteita sisältävien näytteiden kohdalla. /1,2,4/

## **4.2 Kiilto**

Valonsäteen iskeytyessä peilipintaan heijastuu kaikki valo takaisin yhdessä suunnassa. Heijastuskulma on täsmälleen sama kuin valon tulokulma pinnalle (specular reflection). Toisaalta mattapintainen materiaali hajottaa valon ja heijastaa sen joka suuntaan diffuusina. Paperi heijastaa valoa sekä peilaamalla että diffuusisti. Kiillolla tarkoitetaan peilautuvasti heijastuneen valon osuutta. /5/

Paperin kiilto on muita paperin optisia ominaisuuksia vaikeammin määriteltävissä ja mitattavissa. Fysikaalisesti kiiltoa voidaan luonnehtia melko helposti monellakin tapaa, sen mukaa miten täydellinen kuva pinnan heijastusominaisuuksista halutaan. Ihmisten kiillosta saama vaikutelma on kuitenkin hankala arvioida, sillä yksilölliset erot vaikuttavat suuresti kiiltohavaintoon. Tämän vuoksi mitatut kiiltohavainnot korreloivat huonosti ihmisen saaman kiiltovaikutelman kanssa. /4/

Lopputuotteelta vaaditaan useimmissa tapauksissa korkeaa painettua kiiltoa. Tämä vaatimus tarkoittaa, että paperilla itsellään on oltava korkea kiilto. Kiillon epätasaisuus on usein itse kiiltoa pahempi ongelma. Jokapäiväiset mittaukset kertovat kiillon riippuvan suuresti valaistuksesta ja havainnointikulmasta. Kiillon mittaamiseen onkin olemassa useita mittausmenetelmiä, jotka eroavat toisistaan geometrisesti. /6/

### 4.3 Opasiteetti

Neliömassaansa nähden paperi läpäisee huonosti valoa, huolimatta siitä, että kuituaines absorboi valoa hyvin huonosti. Paperin valonläpäisyominaisuuksia ei arvioida transparensina, läpinäkyvyytenä, vaan käytetään päinvastaista käsitettä, opasiteettia. Opasiteetin mittasuurena käytetään suhdetta /2,3,4/

$$\text{opasiteetti} = \frac{R_0}{R_\infty} 100. \quad (9)$$

Opasiteetti on siis täysin heijastamatonta eli absoluuttisen mustaa taustaa vasten mitatun yhden arkin heijastusluvun suhde paperin ominaisheijastuslukuun. Täysin läpinäkymättömän paperin opasiteetti on 1 ja täysin läpinäkyvällä paperilla se on 0. Opasiteetti mitataan valolla, jonka suhteellinen spektrijakauma on sama kuin ihmissilmän suhteellinen herkkyys näkyvän valon eri aallonpituuksille. /2,3,4/

Opasiteetista on tullut nykyaikana tärkeä suure kun paperinvalmistajat pyrkivät kaikin keinoin alentamaan paperin neliömassaa. Neliömassa pitäisi saada matalaksi, mutta läpipainatus pitäisi pystyä estämään. /2,3,4/

### 4.4 Väri

Väriaistimus syntyy psykologisten ja fysikaalisten tekijöiden yhteisvaikutuksena havaitsijan näköjärjestelmässä. Valonlähde ja kappaleen rakenne määräävät sen millaisena valo saapuu kohteesta havaitsijan silmään. Eri aallonpituudet nähdään eri väreinä. Näkyvän valon aallonpituusale jaetaan eri väreihin seuraavalla tavalla:

- 400–450 nm      violetti
- 450–500 nm      sininen
- 500–570 nm      vihreä
- 570–590 nm      keltainen
- 590–610 nm      oranssi
- 610–700 nm      punainen.

Jako perustuu värisävyn vaikutelmaan, jonka ihminen saa valoärsyksen aallonpituuden perusteella. Eri värisävöjen rajat eivät ole aivan eksaktit. /4/ 1900-luvun alussa tutkittiin koehenkilöiden avulla värien muodostumista. Tutkimuksissa havaittiin, että kaikki värit pystyttiin esittämään kolmen värin summana. Tutkimustulosten pohjalta CIE julkaisi vuonna 1931 standardin, joka on osittain voimassa vielä tänä päivänä. /7/

#### 4.4.1 CIE 1931 -värikoordinaatisto

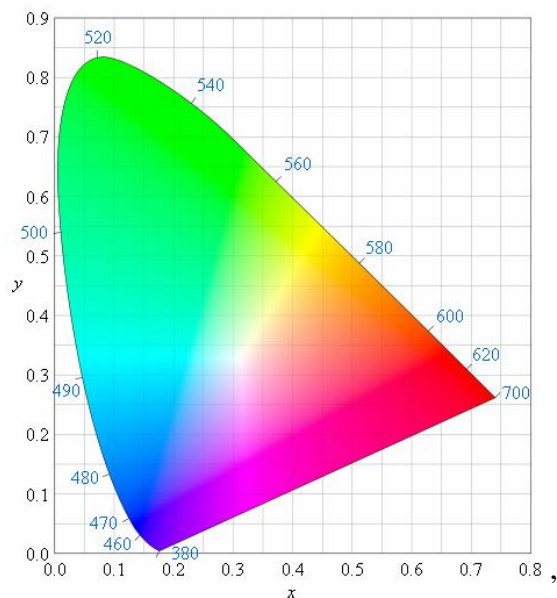
CIE 1931 kromaattisuuskoordinaatit voidaan määrittää tristimulus arvojen (X, Y, Z) avulla. Värikoordinaatit eivät ole toisistaan riippumattomia vaan  $x + y + z = 1$ .

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (10)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (11)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (12)$$

CIE 1931 xy-kromaattisuusdiagrammi esittää x- ja y-koordinaattien kaksiulotteisen väriavaruuden. Tämän mallin haittana on se, että visuaaliset värierot eivät ole yhtenäisiä joka osassa diagrammia. Diagrammi on esitetty kuvassa 6. /8/



Kuva 6. CIE 1931 värikoordinaatisto. /9/



#### 4.4.2 CIE L\*a\*b\* -väriavaruus

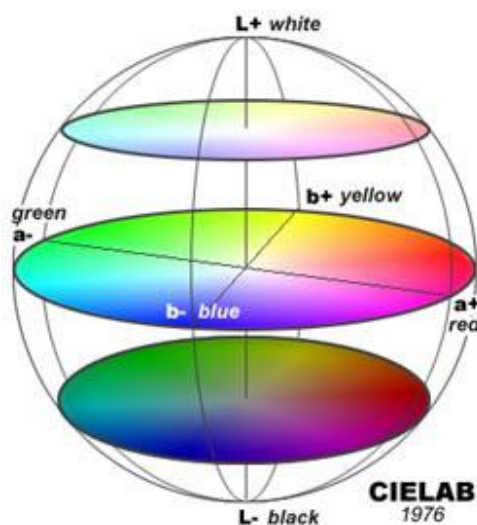
CIE L\*a\*b\* -väriavaruuden suurimpana etuna XYZ-avaruuteen nähden on se, että se on havainnollisesti tasavälisempi kuin XYZ-avaruus. Tämä tarkoittaa sitä, että samansuuruiset muutokset värikoordinaateissa avaruuden eri osissa tarkoittavat yhtä suuria havaittuja värieroja. CIE L\*a\*b\* -väriavaruuden komponentteja ovat luminanssikomponentti (L\*) sekä kromaattisuuskomponentit puna-vihreä (a\*) ja kelta-sininen (b\*). Koordinaattien arvot saadaan laskettua tristimulusarvoista ja referenssivalkoisesta ( $X_n$ ,  $Y_n$  ja  $Z_n$ ) seuraavilla kaavoilla. /7/

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (13)$$

$$a^* = 500((X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}) \quad (14)$$

$$b^* = 200(((Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}) \quad (15)$$

CIE L\*a\*b\* muodostaa siis kolmiulotteisen, pallon muotoisen koordinaatiston. Pallon yläreunassa on valkoinen ja alhaalla musta. Mentäessä pois päin pysty akselilta kasvaa värien saturaatio. Koordinaatisto on esitetty kuvassa 7.

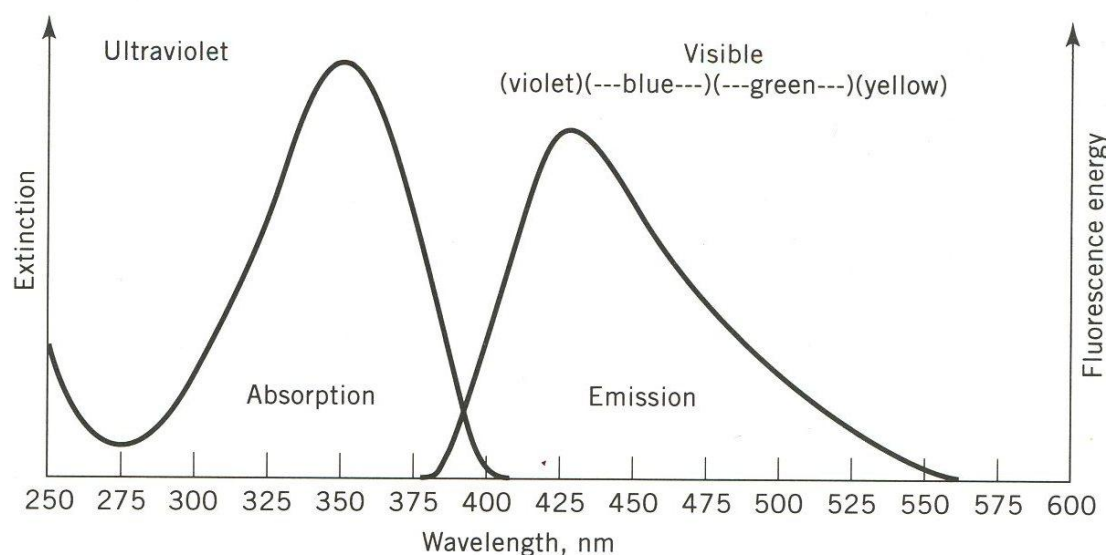


Kuva 7. Värien CIE L\*a\*b\* koordinaatisto. /9/

CIE L\*a\*b\* järjestelmä on yleisemmin käytössä paperiteollisuudessa. Yleistymiseen ovat johtaneet ainakin jo aikaisemmin mainittu lineaarisuus sekä vastavärien käyttäminen. Käytännön tilanteessa vastavärit on helppo hahmottaa ja se helpottaa värien säätämistä. Myös on-line mittauksen toteuttaminen on yksinkertaista vektorilaskentaa tätä järjestelmää käytettäessä. /3/

## 5. Optiset kirkasteet

Päivänvalo sisältää huomattavan määrän aallonpituusalueella 300–400 nm olevaa UV-valoa. Optiset kirkasteet tai toiselta nimeltään fluoresoivat vaalenteet (OBA=Optical Brightening Agents tai FWA=Fluorescent Whitening Agents) saavat aikaan vaaleuden nousun absorboimalla näkemätöntä UV-valoa 300–400 nm aallonpituusalueella ja emittoimalla sitä näkyvällä aallonpituusalueella 400–500 nm. Tätä ilmiötä kutsutaan fluoresenssiksi (kuva 8). Ilmiön ansiosta optisia kirkasteita sisältävä tuote näyttää valkoisemmalta ja vaaleammalta. Optiset kirkasteet ovat orgaanisia yhdisteitä, joiden emittoima valo sijoittuu sinertävälle alueelle. Tämän vuoksi käytettäessä optisia kirkasteita tulee lopputuotteeseen sinivioletti tai sinivihreä vivahde. Sinertävällä valolla on myös voimakas taipumus kompensoida keltaista väriä.

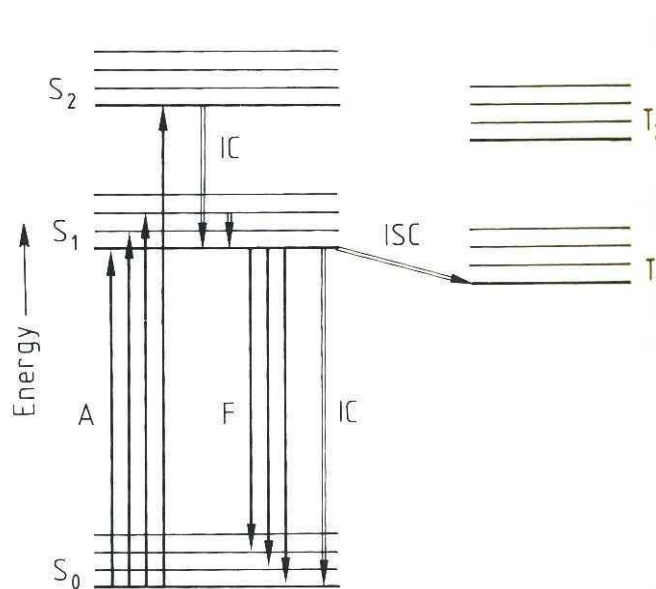


Kuva 8. Fluoresenssi. /10/

Fluoresenssi on erittäin herkkä monille ulkoisille epäpuhtauksille. Kirkasteiden tehon kannalta erittäin haitallisia ovat värijäämät sekä raskasmetallit. Jo erittäin pieni määrä kuparia, sinkkiä tai rautaa aiheuttaa kirkasteen toiminnassa vakavia häiriöitä. Tämän vuoksi sekä kirkasteiden valmistuksessa että niiden käytössä on huolehdittava puhtaudesta. /11/

### 5.1 Fluoresenssi

Fluoresenssi-ilmiön syntymekanismia voidaan havainnollistaa kuvalla 9. Diagrammissa on esitetty molekyylin singlettitilat  $S_0$ ,  $S_1$  ja  $S_2$ . Molekyylin elektronirakenne on singletti-perustilassa  $S_0$ , kunnes molekyyli absorboi fotonin. Molekyylin absorboidessa fotonin eli valokvantin, tapahtuu sen elektronirakenteessa siirtymä perustilasta  $S_0$  virittyneeseen tilaan  $S_1$ . Tapahtuvan siirtymän korkeuden määrää absorboituneen fotonin energia. Singlettitilalta  $S_1$  voi siirtyminen perustilaan  $S_0$  tapahtua molekyylin emittoidessa fotonin. Fotonin energian on vastattava energiatilojen välistä energiaeroa. Koska absorboituneen fotonin energiasta osa kuluu lämmöksi, on emittoituvan valon aallonpituus suurempi. Tästä syystä näkymätön UV-valo muuttuu näkyväksi. /11/



Kuva 9. Fluoresenssi havainnollistettuna molekyyliatasolla. /12/

## **5.2 Mittaaminen**

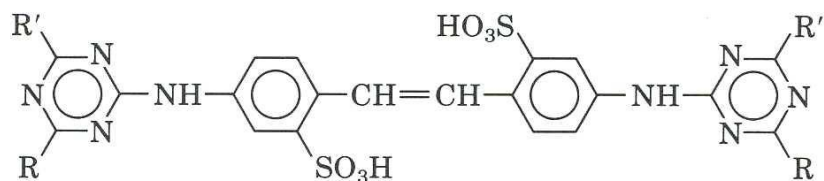
Paperiin kohdistuvalla UV-valon määrällä on merkittävä vaikutus saavutettavaan heijastuksen kasvuun, koska optinen kirkaste saa tehonsa UV-valosta. Tämän vuoksi tulisi mittalaitteen UV-valon määrä kalibroida mitattaessa optisia kirkasteita sisältäviä papereita. D65/10° valon säätämiseen on olemassa standardiliuskoja, joita käyttämällä saadaan UV-valon määrä vastaamaan ko. standardia. Mitattaessa näin tulee käyttää termiä D<sub>65</sub>-vaaleus. Vuoden 1999 lopussa otettiin käyttöön myös uusi standardi ISO-vaaleudelle (ISO-2470), jonka mukaan UV-valon määrä kalibroidaan ns. C-valon tasolle. Ilmoitettaessa paperin ISO-vaaleus, tulee UV-valon määrä olla kalibroitu standardin mukaan. /13/

Kun vaaleusmittausten lisäksi puhutaan CIE valkoisuudesta, Tappi-vaaleudesta, Lab-koordinaateista ja monista muista käsitteistä, on vaaleusmittausten hallitseminen hankalaa käytännön tilanteissa. Kaikkein olennaisinta on kuitenkin, että optisia kirkasteita käyttämällä paperista tulee valkoisempaa myös visuaalisesti, ei vain numeroarvoina. /13/

Haluttaessa mitata optisten kirkasteiden fluoresoivan valon määrää mitataan ns. UV-indeksiä. Mittaus voidaan suorittaa spektrofotometrillä, joka on varustettu UV-suotimella. Mittaus suoritetaan ensin ilman suodinta ja sen jälkeen suotimen kanssa. Suodin leikkaa säteilyspektristä UV-valon pois ja näin jäljelle jää vain näkyvän valon osuus. Heijastusspektrien ja heijastuslukujen erotus on UV-indeksi. /11/

## **5.3 Optisten kirkasteiden kemialliset rakenteet**

Useimmat käytetyt optiset kirkasteet ovat 4,4-diaminostilbeeni-2,2-disulfonihapon johdannaisia. Johdannaiset eroavat toisistaan lähinnä liukenevien sulfoniryhmien osalta. Paperiteollisuuden käytössä olevat optiset kirkasteet luokitellaan yleisesti rakenteen sulfoniryhmien mukaan. 4,4-diaminostilbeeni-2,2-disulfonihapon rakenne on esitetty kuvassa 10. /10,11/

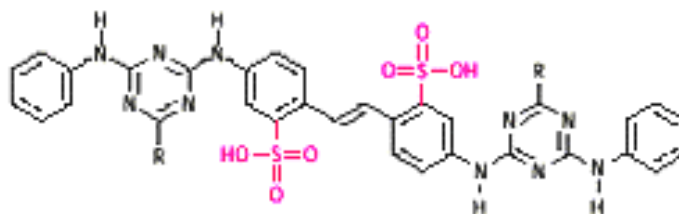


Kuva 10. 4,4'-diaminostilbeeni-2,2'-disulfonihapon rakenne. /10/

Molekyylirakenteita, jotka saavat aikaan fluoresenssin, kutsutaan luminofooreiksi. Luminofooreja ovat tyypillisesti erilaiset aromaattiset ja heteroaromaattiset yhdisteet. Fluorogeenit ovat luminofoorien substituentteja tai niitä yhdistäviä kaksois- tai kolmoissidoksellisia ryhmiä. Vain molekyylin trans-isomeeri on fluoresoiva. Substituenteilla on merkittävä vaikutus optisen kirkasteen liukoisuuteen ja affiniteettiin. /2,11/

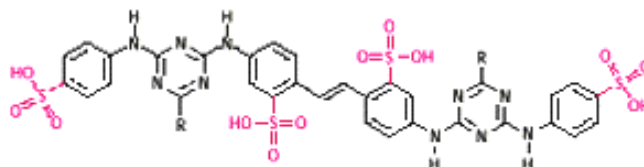
Luonteeltaan optiset kirkasteet ovat anionisia, mikä johtuu niiden sulfonihapporyhmien dissosioitumisesta. Mitä useampia sulfonihapporyhmiä, sitä anionisempi tuote. Tästä johtuen märkään päähän ei kannata lisätä heksasulfo-tyypistä kirkastetta, koska sen voimakas anionisuus heikentää olennaisesti kuituun kiinnittymistä. Huolimatta anionisesta luonteesta, ei optisten kirkasteiden kiinnittäminen kationisten kemikaalien avulla ole mahdollista, koska tällöin molekyyli flokkautuessaan menettää kykynsä heijastaa UV-valoa. /13/

Disulfotyypisillä kirkasteilla on kaksi sulfoniryhmää. Kaksi muuta substituenttia voivat olla hydrofiilisiä ryhmiä. Disulfotyypisillä kirkasteilla on hyvä affiniteetti mutta rajoittunut liukoisuus. Näitä käytetään yleisimmin paperikoneen märässä päässä. Disulfotyypisen kirkasteen rakenne on esitetty kuvassa 11. /13/



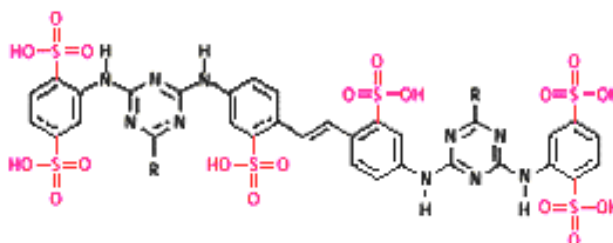
Kuva 11. Disulfotyypisen optisen kirkasteen rakenne. /3/

Kaikkein yleisimmin käytössä olevat optiset kirkasteet ovat tetrasulfotyypisiä. Tetrasulfonoidut optiset kirkasteet ovat monikäyttöisiä keskivahvan affiniteettinsa ja hyvän liukoisuutensa ansiosta. Niitä voidaan käyttää monissa paperiteknikan sovelluksissa: märässä päässä, liimapuristimella ja päällystyksessä. /13/ Tetrasulfonoidun kirkasteen rakenne on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Tetrasulfonoidun optisen kirkasteen rakenne. /3/

Heksasulfonoidut optiset kirkasteet, rakenne esitetty kuvassa 13, ovat käytössä pääsääntöisesti päällystyksessä kun tuotteelta vaaditaan todella korkeaa vaaleutta. Heksasulfonoidut kirkasteet ovat hyvin liukoisia, joten niitä voidaan lisätä jopa 15 % pigmenttien määrästä.



Kuva 13. Heksasulfonoidun optisen kirkasteen rakenne. /3/

## 5.4 Ympäristökysymykset

Optisia kirkasteita on käytetty muualla teollisuudessa (tekstiili- ja pesuaineteollisuus) jo 1950-luvulta lähtien. Paperiteollisuuden sovelluksissa käytettävät tuotteet ovat hyvin samankaltaisia ja osittain aivan samoja kuin tekstiili- ja pesuaineteollisuudessa.

/13/

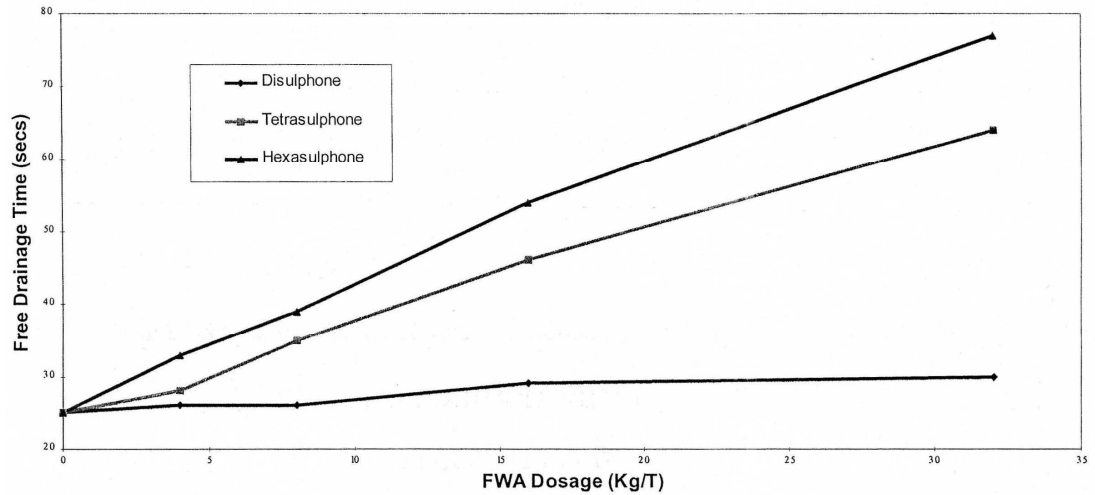
Optisten kirkasteiden hieman ”mystisen” luonteen vuoksi niihin on usein kohdistettu epäilyksiä myrkyllisyydestä. Epäilyt ovat kuitenkin aina osoittautuneet perättömiksi. Optisten kirkasteiden voidaan sanoa olevan paperiteollisuuden parhaiten tutkittuja kemikaaleja. Ne on osoitettu vaarattomaksi niin ympäristölle kuin ihmisellekin. /13/

## **6. Optisten kirkasteiden käyttö paperiteollisuudessa**

### ***6.1. Optinen kirkaste osana määränpään kemiaa***

Sulfonihapporyhmien dissosioitumisesta johtuen, optiset kirkasteet ovat luonteeltaan anionisia. Mitä enemmän sulfonihapporyhmiä, sitä anionisempi tuote. Tästä johtuen lisättäessä kirkasteita määrään päähän on vältettävä heksasulfo -tyyppisiä kirkasteita, sillä niiden anionisuus heikentää olennaisesti kiinnittymistä kuituun. Vaikka kirkasteet ovatkin anionisia, ei niiden kiinnittäminen kationisilla kemikaaleilla ole mahdollista. Kationisia kemikaaleja käytettäessä molekyyli flokkautuu ja menettää sen seurauksena kykynsä heijastaa UV-valoa. /13/

Anionisen luonteen vuoksi retentio voi heikentyä optista kirkastetta käytettäessä. Varsinkin suurilla annostelumäärillä tetrasulfotyypisiä kirkasteita on havaittu retention heikentyvän (kuva 14). Käyttämällä disulfotyypistä tuotetta voidaan retentio-ongelma välttää. Lisäksi disulfotyypisellä kirkasteella on parempi affiniteetti kuituun. Myös hylyn mukana tuleva optinen kirkaste voi lisätä anionisuutta merkittävästi ja näin ollen huonontaa retentiota. /13/



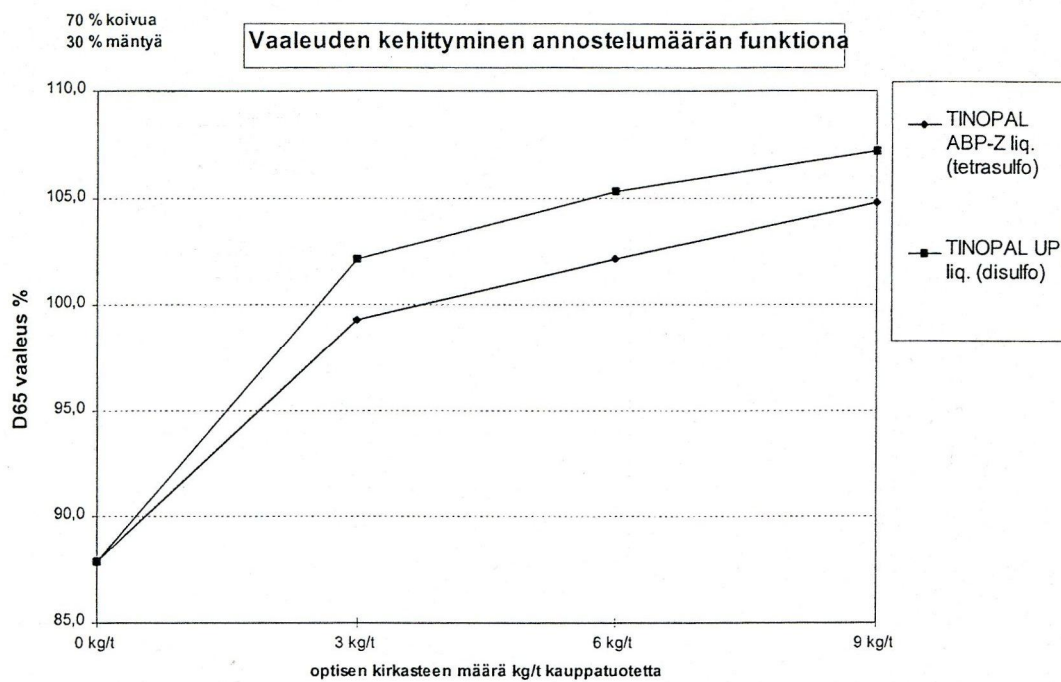
Kuva 14. Optisen kirkasteen määrän vaikutus retentioon. /13/

Neutraalilimojen kiinnittämiseen käytettävät promoottorit voivat pahimmassa tapauksessa flokata optisen kirkasteen molekyylin ja estää sen toiminnan. Ongelma on vältettävissä annostelemalla kirkaste riittävän kauaksi promoottorista ja mielellään ennen sitä. /13/

## **6.2. Optisten kirkasteiden käyttö massaun lisättynä**

Vaaleustavoitteiden kasvaessa on optisten kirkasteen lisääminen massan joukkoon lisääntynyt. Lajeille, joita ei ollenkaan pintakäsitellä, on massakäyttö luonnollinen vaihtoehto. Pintakäsitellyillä lajeilla, alhaisilla vaaleustavoitteilla on järkevintä lisätä kirkaste mahdollisimman lähelle pintaa. Korkeammilla vaaleustavoitteilla siirrytään massalisäykseen sillä vaadittava annos pintakäsittelyssä ylittäisi saturaatiopisteen. Annosteleminen massaun parantaa myös kerrosten optista tasaisuutta. Massalisäyksessä voidaan käyttää disulfo- tai tetrasulfotyypisiä optisia kirkasteita. Kuvassa 15. on havainnollistettu kirkasteen annostelumäärän vaikutusta vaaleuteen. /13/

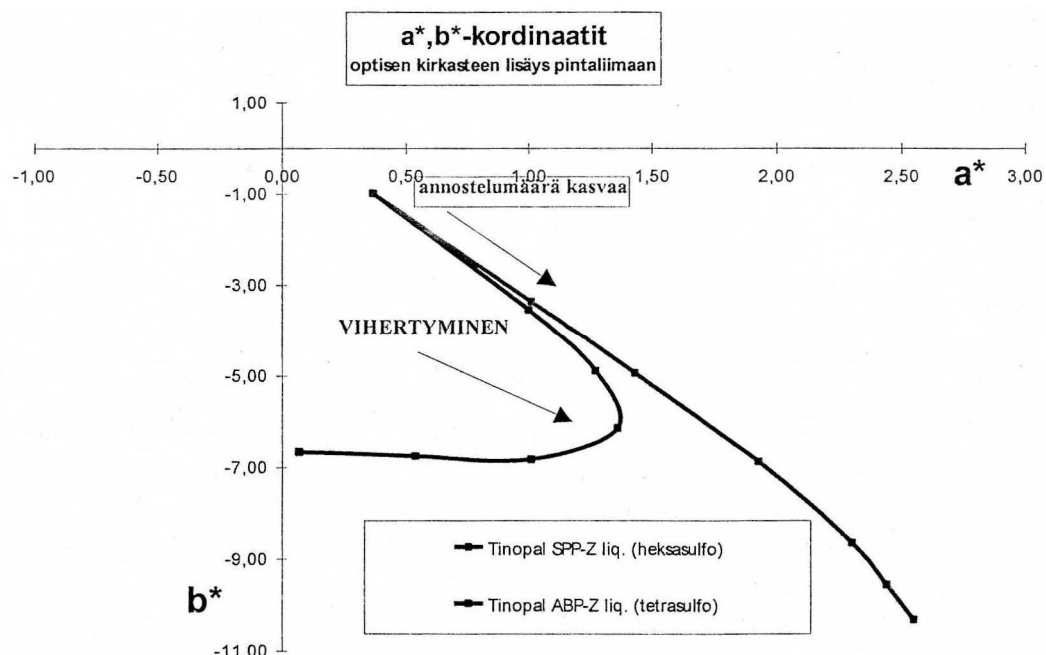




Kuva 15. Optisen kirkasteen määrän vaikutus vaaleuteen. /13/

### 6.3. Vihertymisilmiö

Käytettäessä optisia kirkasteita on kiinnitettävä erityistä huomiota käytettäviin annoksiin, jotta vältetään yliannostuksesta johtuva saturaatiopisteen ylittyminen ja sen seurauksena tuleva vihertymis-ilmiö. Vihertymistä on pyritty havainnollistamaan kuvassa 16. /13/



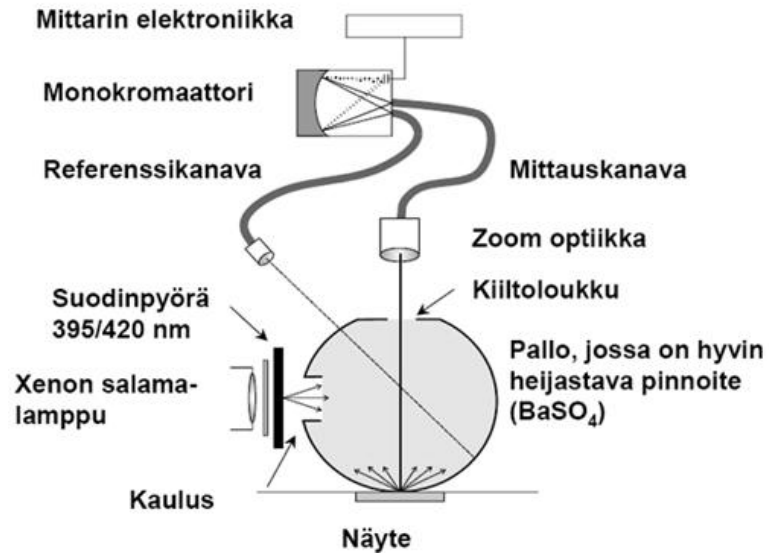
Kuva 16. Optisen kirkasteen yliannostuksesta johtuva vihertymis-ilmiö. /13/

Toimiakseen halutulla tavalla optisen kirkasteen tulee olla ”yksin”. Jos kaksi tai useampia molekyyliä ajautuu yhteen, syntyy dimeerejä, jotka UV-valon sijaan absorboivat näkyvää sinistä valoa. Tämä aiheuttaa paperin sävyn muuttumisen vihertävään suuntaan, eikä paperin valkoisuus enää kasva, vaan päinvastoin alkaa laskea. /13/

## 7. Optisten ominaisuuksien mittaaminen

Mitattaessa paperista tulevaa heijastusta tulee valonlähteen olla standardisoitu. Valon aallonpituusjakaumalla on suuri vaikutus saataviin tuloksiin. Jotta paperin väri ja vaaleus voitaisiin mitata, on CIE (Comission Internationale de l'Eclairage) määritellyt tietyt standardi valonlähteet. Kaikkein yleisimmät valonlähteet ovat A, C, D65 ja D50. A valo on herkkä punaisella aallonpituusalueella, joten se tuottaa punertavaa valoa. D65 valo sisältää suuren määrän UV-säteilyä ja edustaa näin päivänvaloa. C valossa on paljon vähemmän UV-säteilyä, mutta muuten se on yhtenevä D65:n kanssa. /2,3/

Paperi- ja selluteollisuudessa diffuusi heijastus mitataan ISO-2469 standardin mukaan. Standardin mukaan mittauslaitteessa tulee käyttää  $D/0^\circ$ -mittausgeometriaa, kiillon erotinta ja UV-säteilyn hallintaa. Kuvassa 17 on esitetty  $D/0^\circ$ -mittausgeometria. Standardin mukaan kaikki arvot tulisi myös esittää suhteena ideaalihajoittimeen. /2,3/



Kuva 17.  $D/0^\circ$ -mittausgeometria. /3/

## 8. Yhteenveto

Paperin optista ominaisuuksista tärkeimmät ovat vaaleus, kiilto, opasiteetti ja tietysti värisävy. Optisten ominaisuuksien tärkeys on kasvanut koko ajan viimeisten vuosikymmenien aikana. Paperin halutaan olevan aina vain vaaleampaa. Nykyisiin vaadittaviin vaaleuksiin ei päästä enää pelkästään valkaisemalla massaa vaan tarvitaan apuaineita parantamaan vaaleutta.

Optisilla kirkasteilla saadaan paperi näyttämään paljon vaaleammalta kuin se oikeastaan onkaan. Optiset kirkasteet absorboivat itseensä ihmissilmälle näkymätöntä UV-valoa ja emittoivat sen näkyvänä valona. Annostelemalla optista kirkastetta massaan voidaan jo 3 kg/t annoksella saada aikaan merkittävä vaaleuden nousu. Optisen kirkasteen valintaan on hyvä kiinnittää huomiota, sillä oikealla kirkastevalinnalla ei aiheuteta prosessissa ongelmia ja saavutetaan vaaleustavoitteet.

## LÄHDELUETTELO

- 1 Pauler, N., Paper Optics, AB Lorentzen & Wettre, Ruotsi, 89 s.
- 2 Aaltonen, P., Paperin optiset ominaisuudet, Paperin valmistus, Suomen paperiinsinööriyhdistyksen oppi- ja käsikirja, kirja III, osa 1, 2.painos, Arjas, A., (toim.), Turku, 1983, s.221-252.
- 3 VTT Tuotteet ja tuotanto, Prowledge Oy, KnowPap5.0-paperitekniikan ja automaation oppimisympäristö [LTY:n intranetissä]. Saatavissa: Intranet LTY: n sisäisessä käytössä, vaatii käyttäjätunnuksen [Viitattu 23.11.2009].
- 4 Leskelä, M., Optical properties, Paper physics, Papermaking Science and Technology, Vol 16, 2<sup>nd</sup> Ed., Niskanen, K. (Ed.), Fapet Oy, Jyväskylä, 2008, s. 128 – 180.
5. Van Eperen, R.H., Paper properties and testing procedures, Paper Machine Operations, Pulp and Paper Manufacture, Vol 7, 3<sup>rd</sup> Ed., Kocurek, M. (Ed.), TAPPI, Kanada, 1991, s. 15–19.
6. Jaakkola, J., *Mittausepävarmuuden määrittäminen mobiilinäyttöjen mittausprosessissa, Diplomityö, TKK, 2007*
7. Karttunen, P., *Värispektrien ryhmittely hahmontunnistuksen menetelmillä, Pro Gradu, Joensuun yliopisto, 2002*
8. Cielab kotisivut, <http://www.cielab.com.au/>, saatavissa, [Viitattu 13.10.2009].
9. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology

10. Kuru, J., *Optiset kirkasteet, niiden kantaja-aineet ja kantaja-aineiden vuorovaikutukset paperin optisiin ominaisuuksiin*, SOJ-työ, LTKK, 1996, Lappeenranta
11. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
12. Martikainen, P., *Optisten kirkasteiden käyttö modernissa paperinvalmistuksessa*, AEL/METSKO, Insko-seminaari, Vantaa, 3-4.5.2000.