

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Barrier-päällysteen optimointi**

Lappeenranta 2021

Roosa Suviranta

LUT-yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

*Roosa Suviranta*

**Barrier-päällysteen optimointi**

**Kandidaatintyö 2021**

Työn ohjaajat: TkT Eeva Jernström, DI Markus Mäenpää

Työn tarkastaja: TkT Eeva Jernström

## **Tiivistelmä**

LUT-yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Roosa Suviranta

## **Barrier-päällysteen optimointi**

Kandidaatintyö

Kevät 2021

55 sivua, 12 kuvaa, 7 taulukkoa ja 2 liitettä

Työn ohjaajat: TkT Eeva Jernström, DI Markus Mäenpää

Työn tarkastaja: TkT Eeva Jernström

Hakusanat: kartongin päällystys, pigmentit, lateksit, sauvapäällystys, barrier-ominaisuudet

Päällystys vaikuttaa kartongista valmistetun pakkauksen ulkonäköön, kestävyteen sekä barrier-ominaisuuksiin. Vesipohjaisella dispersiopäällysteellä haluttujen ominaisuuksien saavuttaminen vaatii kartongin esipäällystystä sekä useita barrier-kerroksia.

Työn tavoitteena oli optimoida barrier-päällysteen määrää sekä alakerroksen barrier-tyypin vaikutusta lopputuotteen laadullisiin ominaisuuksiin vertailemalla eri barrier-arvoja. Kartonkien päällystys suoritettiin sauvapäällystysmenetelmällä. Barrier-päällystetyistä arkeista määritettiin sileyks, veden absorptio, vesihöyryn läpäisy sekä kuumailmasaumautuvuus. Kirjallisuusosassa tutkittiin esipäällystyspaston pigmenttien ja sideaineiden vaikutusta muodostuneen päällystekerroksen rakenteeseen ja ominaisuuksiin.

Tulosten perusteella barrier-päällysteen määrällä sekä alakerroksen barrier-tyypillä on vaihteleva vaikutus määritettyihin barrier-arvoihin. Esipäällystyksessä pigmentin levymäinen muoto ja hydrofobisuus parantavat barrier-ominaisuuksia. Levymäisyyden todettiin lisäävän myös päällysteen sileyttä. Sideaineista parhaat barrier-ominaisuudet saavutetaan latekseilla.

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Barrier	Estokerros
FBB	Folding boxboard = Taivekartonki
SBS	Solid Bleached Sulphateboard = Sellukartonki
CMC	Carboxymethyl Cellulose = Karboksimeetyliselluloosa
GCC	Ground Calcium Carbonate
PCC	Precipitated Calcium Carbonate
WVTR	Water Vapor Transmission Rate = Vesihöyryn läpäisykyky
ISO	International Organization for Standardization = kansainvälinen standardisoimisjärjestö
SA	Styreeniakrylaatti
SB	Styreenibutadieeni
PVAc	Polyvinyyliasetaatti
MFFT	Minimum film formation temperature = minimikalvonmuodostuslämpötila
RH	Relative humidity = suhteellinen kosteus
$\theta$	Kosketuskulma
$\text{g/m}^2$	Grammaa neliömetrissä
$^{\circ}\text{C}$	Celsiusaste
$\mu\text{m}$	Mikrometri
mm	Millimetri
$\text{g/m}^2/\text{d}$	Grammaa neliömetrissä päivässä
$T_g$	Lasiirtymälämpötila

## Sisällys

<b>I KIRJALLISUUSOSA</b> .....	6
<b>1 JOHDANTO</b> .....	6
<b>2 KARTONGIT</b> .....	7
<b>3 KARTONGIN PÄÄLLYSTYS</b> .....	9
3.1 Esipäällystyspasta .....	10
3.1.1 Pigmentit .....	11
3.1.2 Sideaineet .....	17
3.1.3 Lisäaineet .....	21
3.2 Barrier-päällystys .....	22
<b>4 ESIPÄÄLLYSTEKERROKSEN MUODOSTUMINEN</b> .....	22
4.1 Pastan immobilisaatio .....	24
4.2 Esipäällystekerroksen kuivarakenne .....	26
4.2.1 Partikkelikoko ja partikkelikojakauma .....	27
4.2.2 Muototekijä .....	28
4.3 Hydrofiilisyy- ja hydrofobisuuserot .....	31
<b>II KOKEELLINENOSA</b> .....	32
<b>5 TYÖN TARKOITUS</b> .....	32
<b>6 MATERIAALIT JA MENETELMÄT</b> .....	33
6.1 Materiaalit .....	34
6.2 Sauvapäällystys .....	34
6.2.1 Sauvakokojen ja päällystemäärien määrittäminen .....	35
6.2.2 Arkkien valmistus .....	37
6.3 Barrier-määritykset .....	37
6.3.1 Sileys .....	37
6.3.2 Veden absorptio .....	38
6.3.3 Vesihöyryn läpäisy .....	38
6.3.4 Saumautuvuus .....	39
<b>7 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU</b> .....	40

7.1 PPS-sileyys .....	40
7.2 Cobb30min.....	41
7.3 Vesihöyrytesti .....	43
7.4 Kuumailmasaumautuvuus.....	44
<b>8 JOHTOPÄÄTÖKSET .....</b>	<b>45</b>
<b>LÄHTEET .....</b>	<b>47</b>
<b>LIITTEET .....</b>	<b>51</b>

# **I KIRJALLISUUSOSA**

## **1 JOHDANTO**

Kartonkia valmistetaan nykyään moniin eri käyttötarkoituksiin. Pakkauskartongeilta vaaditaan erilaisia ominaisuuksia kuten suojakykyä antavaa jäykkyyttä sekä korkealaatuista painettavuutta. Vaaditut ominaisuudet riippuvat lopputuotteesta ja sen käyttötarkoituksesta. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005) Elintarvikepakkausiin käytetyltä kartongilta vaaditaan näiden ominaisuuksien lisäksi myös esto- eli barrier-ominaisuuksia nesteitä, kosteutta ja rasvaa vastaan (Johnson & Kugge 2008). Halutut ominaisuudet saavutetaan päällystämällä kartonki erilaisilla päällysteillä, joista yleisin on muovista koostuva polyeteenipäällyste eli PE-päällyste. Lisääntyvä muovijätteen määrä sekä sen ympäristövaikutukset ovat herättäneet kuluttajat ja yritykset vaatimaan ympäristöystävällisempiä vaihtoehtoja myös pakkausmateriaaleilta. Vaihtoehtoisilta materiaaleilta vaaditaan samanlaisia ominaisuuksia, kuin muovia sisältäviltä pakkausmateriaaleilta. Yksi vaihtoehto perinteiselle PE-päällysteelle on muoviton ja kierrätettävä vesipohjainen dispersiopäällyste (Kuusipalo 2008).

Parhaiden barrier-ominaisuuksien saavuttamiseksi kartonkia joudutaan päällystämään useita kertoja. Ensimmäisen päällystyskerroksen eli esipäällysteen tarkoitus on parantaa kiiltoa sekä täyttää pienet huokokset päällystämättömän kartongin pinnalta (Lehtinen 2009a). Esipäällyste ei yksin riitä täyttämään elintarvikepakkauksilta vaadittuja barrier-ominaisuuksia, jolloin sen päälle lisätään yksi tai useampi barrier-päällyste. Lopputuotteen ominaisuuksiin vaikuttaa käytettyjen päällysteiden lisäksi myös applikoidun päällysteen määrä. Päällysteen liiallinen käyttö ei ole tuotannollisista ja taloudellisista syistä kannattavaa. Liian vähäisillä päällystemäärillä ei taas saavuteta tuotteelta vaadittuja ominaisuuksia.

Kandidaatintyö koostuu kirjallisuusosasta ja kokeellisesta osasta. Työn tavoitteena on löytää keinoja kuluttajapakkauskartongin laadullisten ominaisuuksien parantamiseksi tarkastelemalla esipäällystekerroksen muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä. Päällystekerroksen muodostumiseen vaikuttavat esipäällystypastassa käytetyt pigmentti- ja lateksityypit. Esimerkiksi pigmenttien eri muodon vaikutuksen tunnistaminen auttaa

ennustamaan esipäälystepastan muodostaman päälystekerroksen ominaisuuksia (Johnson & Kugge 2008).

Kokeellisessa osiossa optimoidaan vesipohjaisten dispersio- eli barrier-päälysteiden määrää. Valmiiksi esipäälystetyt arkit päälystetään kahdella barrier-kerroksella käyttäen sauvapäälystysmenetelmää. Optimointi suoritetaan käyttämällä kahta alakerroksen ja yhtä pintakerroksen barrieria. Päälystetyistä arkeista määritetään veden läpäisy nopeus (Cobb30min), vesihöyrynläpäisy (WVTR 23°C/RH50%), kuumailmasaumautuvuus sekä sileys. Määritettyjä barrier-arvoja vertailemalla pystytään selvittämään päälystemäärän sekä alakerroksen barrierin vaikutus lopputuotteen laadullisiin ominaisuuksiin.

## **2 KARTONGIT**

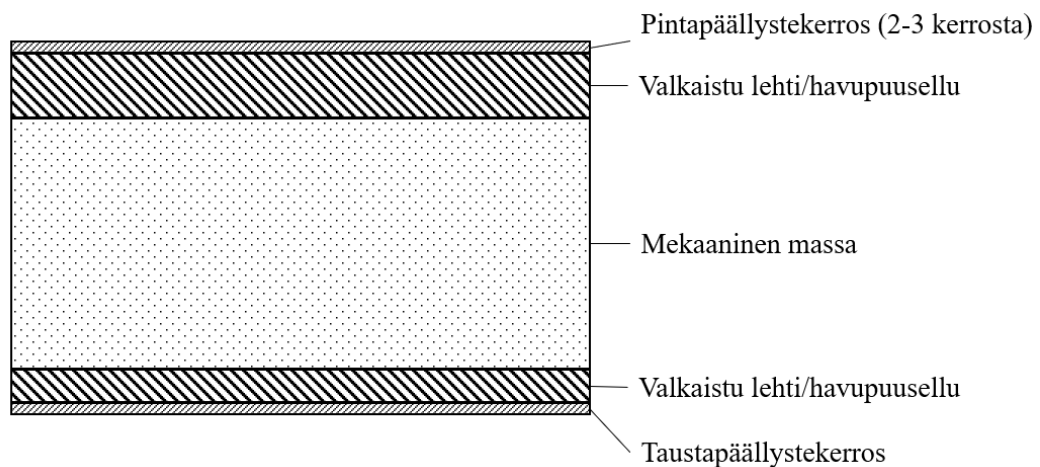
Kartonki on monikerroksista paperia, jota käytetään yleisesti pakkausmateriaalina. Kartongit sopivat erinomaisesti pakkausmateriaaliksi niiden kestävyys ansiosta. Tämän lisäksi kartonkipakkaukset ovat kierrätettäviä mikä tekee niistä hyvän kilpailijan muille pakkausmateriaaleille, kuten muoveille. Kartonkilajit jaetaan käyttötarkoituksen mukaan sisä- ja ulkopakkauksetonkeihin sekä erikoiskartonkeihin. Sisäpakkauksetonkien eli kuluttajapakkauksetonkien tarkoitus on suojata pakattua tuotetta. Tähän ryhmään kuuluvat muun muassa sellukartonki (SBS) ja taivekartonki (FBB). Ulkopakkauksetonkeja käytetään aaltopahvien valmistuksessa. (KnowPap 2021; Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005; Paulapuro 2000) Tässä työssä käsitellään vain kuluttajapakkauksetonkeja ja niiltä vaadittuja ominaisuuksia.

Pakkausmateriaalina käytettäviltä kartongeilta vaaditaan useita eri ominaisuuksia, kuten jäykkyyttä, painatusominaisuuksia sekä hyvää ajettavuutta (Paulapuro 2000). Hyvä ajettavuus on tärkeää tuotannon tehokkuuden ja tuotteen laadun kannalta (Lehtinen 2009a). Elintarvikepakkauksiin käytetyltä kartongilta vaaditaan edellä esitettyjen ominaisuuksien lisäksi erityisesti puhtautta. Elintarvikepakkauksetonkeiden materiaalit eivät myöskään saa sisältää terveydelle vaarallisia aineita. Materiaalien tulisi myös olla hajuttomia ja mauttomia. (Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005) Elintarvikepakkauksissa on huomioitava pakkausmateriaalin, pakatun tuotteen sekä ympäristön välinen vuorovaikutus. Vuorovaikutuksella on merkitystä pakatun tuotteen laatuun. Elintarvikepakkauksissa



vuorovaikutus liittyy kaasujen, kosteuden, nesteen sekä aromien kulkeutumiseen pakkausmateriaalin, pakatun tuotteen ja ympäristön välillä. (Kuusipalo 2008) Vuorovaikutuksen estämiseksi kartongilta vaaditaan hyviä barrier-ominaisuuksia (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005).

Elintarvikepakkauksissa, joissa elintarvike on suoraan kosketuksissa kartongin kanssa, käytetään pääsääntöisesti taive- tai sellukarttonkia. Taivekartongin neliömassa alue on normaalisti 160–450 g/m<sup>2</sup> ja se rakentuu tyypillisesti kolmesta kerroksesta (Kuva 1). Keskikerros koostuu mekaanisesta massasta, joka lisää paksuutta parantaen samalla kartongin jäykkyyttä. Keskikerrokseen voidaan lisätä myös hylkyä. (Knowpap 2021; Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005) Pinta- ja taustakerrokset valmistetaan valkaistusta sellusta ja niiden tarkoituksena on parantaa kartongin lujuutta, tasaisuutta sekä vaaleutta. (Laamanen & Lahti 2009)



Kuva 1 Taivekartongin rakenne (Knowpap 2021; Paulapuro 2000, muokattu).

Käyttötarkoituksen mukaan kartonkia voidaan päällystää erilaisilla päällysteillä. Päällystys voidaan tehdä pinta- ja taustapuolelle tai kartongin yhdelle puolelle. Päällystekerrosten määrä ja tyyppi riippuvat lopputuotteen käyttötarkoituksesta sekä vaadituista ominaisuuksista. (Paulapuro 2000) Seuraavassa kappaleessa tarkastellaan kartongin päällystystä ja millaisia ominaisuuksia eri päällysteillä saavutetaan.

### 3 KARTONGIN PÄÄLLYSTYS

Päällystyksen tavoitteena on parantaa kartongin tasaisuutta ja ulkonäköä. Kartongista valmistetun pakkauksen ulkonäkö on kuluttajalle tärkeä ominaisuus, jolloin päällysteeltä vaaditaan erittäin korkeita painatusominaisuuksia. Päällystyksellä saavutetaan myös barrier-ominaisuuksia eri aineita vastaan. Elintarvikepakkauksissa päällysteeltä vaaditaan hyviä barrier-ominaisuuksia kaasuja (esim. happea), aromeita, kosteutta ja nesteitä vastaan. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005; Paulapuro 2000)

Kartongin pinta- ja taustapuolet voivat koostua useammasta eri päällystekerroksesta. Kartongin pintapuolen päällystekerros koostuu usein kahdesta tai kolmesta kerroksesta. Päällystekerroksien yhteenlaskettu neliöpaino pintapuolella on 20–25 g/m<sup>2</sup>. Taustapuolen päällystekerrokset vaihtelevat enemmän käyttötarkoituksen mukaan. Ensimmäisen päällystekerroksen eli esipäällysteen tarkoituksena on parantaa opasiteettia sekä täyttää pienet huokokset päällystämättömän kartongin pinnalta. Esipäällysteellä pystytään saavuttamaan myös erilaisia barrier-ominaisuuksia. Esipäällysteenä voidaan käyttää lopputuotteen mukaan pigmenttipäällystystä tai pintaliimausta. Pigmenttipäällystyksessä kartonki päällystetään päällystyspastalla, jonka pääosassa ovat pigmentit. Pigmentit muodostavat kartongin pinnalle sen ominaisuuksia parantavan pigmenttikerroksen. (Paltakari et al. 2009; Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005)

Esipäällystetyn kartongin ominaisuuksia voidaan parantaa pintapäällysteillä. Pintapäällysteet antavat kartongille lopullisen sileyden, kiillon sekä barrier-ominaisuudet. (Paltakari et al. 2009) Pintapäällystyksessä voidaan käyttää erilaisia päällystemateriaaleja. Päällysteen valintaan vaikuttavat lopputuotteelta halutut ominaisuudet. Riittävien barrier-ominaisuuksien saavuttamiseksi kartongin päällystämiseen voidaan joutua käyttämään ekstruusiopäällystystä, jossa kartonki päällystetään ohuella muovikerroksella. Yksi yleisimmin käytetyistä muoveista on polyeteeni (PE). PE-päällystettä käytetään useimmiten nestepakkauksissa. Nykyään päällystemateriaaleissa kiinnitetään huomiota myös ympäristöystävällisyyteen, kuten lopputuotteen kierrätettävyyteen. (Knowpap 2021; Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005) PE-päällyste vaikeuttaa lopputuotteen kierrätettävyyttä, sillä päällystemuovi sulaa kiinni kartongin pintaan. PE-päällystetystä kartongista valmistettu pakkaus on myös biohajoamaton. PE-päällyste voidaan nykyään korvata joissakin pakkauksissa muovittomalla ja kierrätettävällä vesipohjaisella

dispersiopäällysteellä. Dispersiopäällystetyt pakkaukset pystytään hyödyntämään käytön jälkeen, sillä ne soveltuvat uudelleen pulperoitaviksi. (Kuusipalo 2008; Knowpap 2021)

### 3.1 Esipäällystyspasta

Kartongin esipäällystyspasta koostuu useista eri komponenteista, kuten pigmenteistä, side- ja lisäaineista sekä vedestä. Kokonaisuudessaan pastaresepti muodostuu tuotteelta vaadittujen ominaisuuksien mukaan. Pastan tärkeimpiä komponentteja ovat pigmentit, sillä päällysteen kuiva-ainepitoisuudesta 80–95 % on pigmenttejä. Käytetyillä pigmenteillä on siis huomattava vaikutus päällysteen laatuun ja ominaisuuksiin. Haluttuja ominaisuuksia saavutetaan harvoin yhden pigmentin avulla, joten päällysteessä voidaan käyttää useiden pigmenttien sekoituksia. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005; Lehtinen 2009b) Sideaineiden päätarkoituksena on toimia liimana. Ne sitovat pigmenttipartikkelit kiinni toisiinsa ja pohjakartonkiin sekä täyttävät tyhjän tila pigmenttien välillä. Sideaineiden osuus päällysteen kuiva-ainepitoisuudesta on 5–20 %. Lisäaineiden osuus pastasta on alle 2 %. Lisäaineiden avulla pystytään muokkaamaan pastan ominaisuuksia, kuten reologiaa eli virtausominaisuuksia, säätämään pH:ta, parantamaan optisia ominaisuuksia sekä estämään vaahtoamista. (Lehtinen 2009b)

Yksinkertaisesti pastan valmistus tapahtuu sekoittamalla pigmenttiliete, sideaineliuos sekä muut komponentit, kuten vesi ja lisäaineet yhteen. Pastassa käytettyjen komponenttien ominaisuudet sekä kuiva-ainepitoisuudet vaikuttavat kuitenkin pastan valmistustapaan. Pastan tärkeimmät ominaisuudet ovat viskositeetti ja vesiretentio, sillä ne vaikuttavat kartongin ajettavuuteen, päällystemäärän hallitsemiseen sekä päällysteen laatuun ja rakenteeseen. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005) Pastan vesiretentiolla tarkoitetaan pastan kykyä pidättää nestettä joutuessaan kosketuksiin pohjakartongin kanssa. Yksi vesiretentioon vaikuttavista tekijöistä on viskositeetti. (Grön et al. 2009) Viskositeetti vaikuttaa myös pastan käyttäytymiseen päällystysprosessissa. Pastan viskositeetti riippuu käytettyjen pigmenttien ominaisuuksista, ilmapitoisuudesta sekä lisäaineista. Pigmenttien ominaisuuksista viskositeettiin vaikuttaa erityisesti pigmenttien partikkelimuoto, partikkelikoko sekä partikkelikokojakauma. Nouseva ilmapitoisuus ja mahdollisen paksuntajan käyttö kasvattavat viskositeettia. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005)

Seuraavaksi perehdytään enemmän pastan eri komponentteihin ja niiden ominaisuuksiin. Pigmenttien ja sideaineiden vaikutusta päällystekerrokseen tarkastellaan vertailemalla eri pigmentti- ja lateksityyppejä. Lisäaineet esitellään lyhyesti, sillä niiden vaikutus päällystekerroksen ominaisuuksiin on huomattavasti muita komponentteja pienempi.

### 3.1.1 Pigmentit

Päällystyksessä käytetyt pigmentit ovat yleensä erilaisia luonnon mineraaleja, mutta myös synteettisesti valmistettuja pigmenttejä on saatavilla. Pigmentit ovat kooltaan hyvin pieniä ja melkein kaikkien pigmenttipartikkelien keskimääräinen hiukkaskoko on välillä 0,5–1,5 µm. (Lehtinen 2009a) Pigmentit voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään, jotka ovat pää-, erikois- ja lisäpigmentit. Pääpigmentit muodostavat pääosan päällystyspastan pigmenteistä. Yleisimpiä pääpigmenttejä ovat kaoliini, jauhettu kalsiumkarbonaatti eli GCC ja talkki. Erikoispigmentit, kuten kipsi ovat pääpigmenttien kaltaisia, mutta niiden osuus kokonaispigmenttimäärästä on pienempi. Lisäpigmenttien osuus kokonaispigmenttimäärästä on alle 10 % ja niillä pystytään vaikuttamaan erityisesti päällysteen ulkonäköön ja painatusominaisuuksiin. Saostettu kalsiumkarbonaatti eli PCC ja kalsinoitu kaoliini ovat esimerkkejä lisäpigmenteistä. (Lehtinen 2009b)

Pigmenteillä on merkittävä vaikutus päällystetyn kartongin ominaisuuksiin, koska pigmentit muodostavat suurimman osan pastan kuiva-ainepitoisuudesta. Ideaalinen pigmentti on kemiallisesti stabiili ja se liukenee huonosti veteen, mutta on helposti dispergoituva. Haluttuja ominaisuuksia ovat myös korkea vaaleus ja kiilto, pieni sideainetarve, hyvät virtausominaisuudet sekä alhainen hinta. Lopputuotteelta vaaditut ominaisuudet vaikuttavat pigmenttien valintaan. Valittaessa tietyn tyyppisiä pigmenttejä valitaan siis samalla päällystekerroksen ominaisuuksia. Näiden ominaisuuksien lisäksi muodostuneen päällystekerroksen tulisi olla tarpeeksi peittävä. Päällysteen peittävyydellä tarkoitetaan sitä, kuinka hyvin päällystekerros peittää pohjakartongin pinnan. (Lehtinen 2009b) Hyvä päällystekerroksen peittävyys parantaa optisten ominaisuuksien lisäksi myös barrier-ominaisuuksia (Grön et al. 2009)

Päällystekerroksen muodostumisen ja peittävyuden kannalta pigmenttien keskeisimmät ominaisuudet ovat partikkelikoko ja partikkelikokojakauma. Pigmenttien pakkautumiseen

päällystekerroksessa vaikuttaa myös partikkelimuoto. Optisiin ominaisuuksiin vaikuttavat partikkelikoon ja muodon lisäksi taitekerroin, valonsironta ja valon absorptio. (Lehtinen 2009b) Seuraavaksi tarkastellaan yleisimpien pääpigmenttien eli kaoliinin, kalsiumkarbonaatin ja talkin ominaisuuksia sekä niiden vaikutusta päällystekerrokseen. Yleisimpien pääpigmenttien fysikaalisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa I.

Taulukko I Kaoliinin, kalsiumkarbonaatin ja talkin fysikaalisia ominaisuuksia (Lehtinen 2009b; Holik 2006).

<b>Pigmentti</b>	<b>Partikkelikoko, µm</b>	<b>Partikkeli- muoto</b>	<b>Tiheys, kg/dm<sup>3</sup></b>	<b>Taite- kerroin</b>	<b>ISO- vaaleus</b>
<b>Kaoliini</b>					
- kaoliini savi	0,3–5	kuusikulmainen levy	2,58	1,56	80–90
- kalsinoitu kaoliini	0,7 (mediaani)	aggregoituneet levyt	2,69	1,56	93
<b>Kalsium- karbonaatti</b>					
- GCC	0,7–2	kuutiomainen, särmiömäinen, levy useita,	2,7	1,56– 1,65	87–97
- PCC	0.1–1	useimmiten sauvamainen	2,7	1,59	96–99
<b>Talkki</b>	0,3–5	levymäinen	2,7	1,57	85–90

Pigmenttien eri ominaisuuksien vaikutusta päällystekerroksen ominaisuuksiin on kuvattu yksinkertaistetusti alla olevassa taulukossa II. Taulukon vasemmalla puolella on esitetty pigmentin ominaisuus ja oikealla puolella pigmentin vaikutus päällysteen ominaisuuteen. Todellisuudessa kuvattujen ominaisuuksien muodostumiseen vaikuttaa pigmenttien ominaisuuksien lisäksi muitakin tekijöitä. Päällystekerrokseen vaikuttavia tekijöitä tarkastellaan lisää kappaleessa 4.

Taulukko II Pigmentin vaikutus päällystekerroksen ominaisuuksiin (Häggbloom-Ahnger & Komulainen 2005; Lehtinen 2009b).

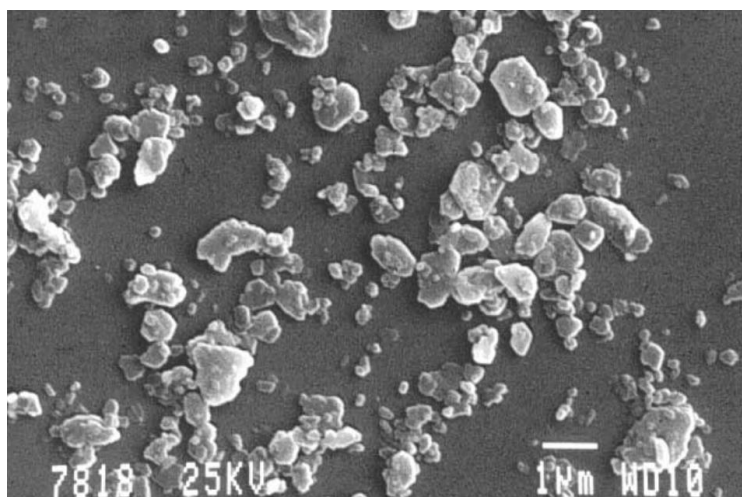
<b>Pigmentin ominaisuus</b>	<b>Päällysteen ominaisuus</b>
Hienojakoinen pigmentti	Kiiltävä päällyste
Levymäinen pigmentti	Kiiltävä ja tiivis päällyste, hyvä peittokyky

Laaja kokojakauma	Huono peittävyys, pakkautuminen
Hienojakoinen ja levymäinen pigmentti	Suuri sideainetarve
Suuri taitekerroin ja hienojakoinen partikkeli	Hyvä opasiteetti
Matala valon absorptio	Korkea vaaleus

Taulukosta II nähdään, että tiivis ja peittävä päällystekerros saavutetaan käyttämällä levymäisiä ja partikkelikooltaan pieniä pigmenttejä. Tämä kuitenkin lisää pigmenttien sideainetarvetta. Partikkelikoon pienentäminen vaikuttaa positiivisesti päällysteen optisiin ominaisuuksiin.

### *Kaoliini*

Kaoliini on mineraali, joka koostuu pääasiassa kaoliniitista ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Kaoliniitti kuuluu alumiinisilikaatteihin ja se muodostuu hydratoituneista kerroksista. Kaoliinia eli kaoliinisavea on käytetty paperin päällystyksessä todennäköisesti jo 1870-luvulla. Kaoliini sopii hyvin päällystyspigmentiksi sen levymäiseen muodon (Kuva 2), hyvän vaaleuden ja helposti muokattavan partikkelikoon ansiosta. (Drage & Tamms 2009)



Kuva 2 Kaoliinipartikkeli ovat muodoltaan levymäisiä (Knowpap 2021).

Kaoliini on yksi yleisimmistä esiintyvistä mineraaleista. Tärkeimmät kaoliiniesiintymät sijaitsevat Lounais-Englannissa, Yhdysvaltojen Georgiassa ja Amazonin alueella

Brasiliassa. Kaoliiniesiintymät luokitellaan primäärisiin ja sekundäärisiin esiintymiin. Primäärisissä esiintymissä mineraalit pysyvät siellä, missä ne ovat muodostuneet. Lounais-Englannin Cornish on esimerkki primäärisestä kaoliiniesiintymästä. Sekundääriset esiintymät ovat peräisin primäärisistä esiintymistä, joista mineraalit ovat kulkeutuneet veden mukana jokiin ja järviin muodostaen sedimenttejä. Georgian ja Amazonin kaoliiniesiintymät ovat sekundäärisiä. (Drage & Tamms 2009)

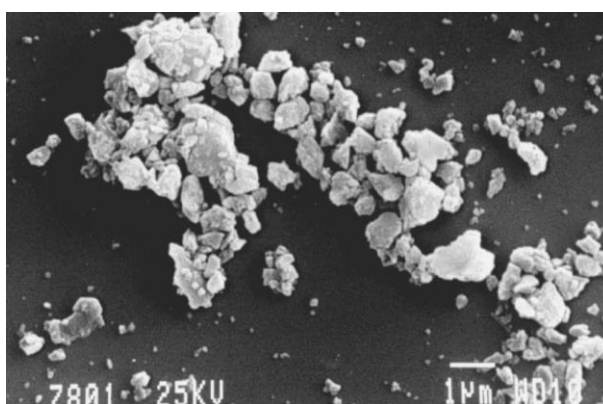
Suurimmat erot primääri- ja sekundääriesiintymien kaoliinien välillä ovat mineraalin puhtaus sekä partikkelikoko. Primääriesiintymiin kuuluva englantilainen kaoliini on muodoltaan levymäisempää. Levymäisempi muoto parantaa vesiretentiota. Sekundääriesiintymiin kuuluvat amerikkalainen ja brasilialainen kaoliini ovat muodoiltaan pyöreämpiä, jolloin ne ovat myös vähemmän viskoottisia. Amerikkalaisella kaoliinilla voidaan saavuttaa parhain kiilto pigmentin hienojakoisuuden takia. Hienojakoisella pigmentillä sideainetarve on kuitenkin suurempi. Brasilialainen kaoliini ei ole yhtä hienojakoista. Sekundääriesiintymien kaoliini sisältää yleensä enemmän epäpuhtauksia, kuten rautaoksidia ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ja anataasia ( $\text{TiO}_3$ ) vaikuttaen näin kaoliinin sävyyn. Pienemmän rautapitoisuuden takia englantilainen kaoliini on väriltään vähemmän keltaista. (Drage & Tamms 2009; Knowpap 2021)

### *Kalsiumkarbonaatti*

Kalsiumkarbonaatti ( $\text{CaCO}_3$ ) on yleinen maankuoren mineraali, jota esiintyy luonnossa esimerkiksi liidussa, kalkkikivessä ja marmorissa. Kalsiumkarbonaattia esiintyy useissa eri kidemuodoissa, joita ovat kalsiitti, aragoniitti ja vateriitti. Näistä kalsiitti on yleisin kidemuoto. (Impola 2009; Huggenberger et al. 2009) Paperin- ja kartongin valmistuksessa käytetty kalsiumkarbonaatti voidaan jakaa kalkkikivestä tai marmorista jauhamalla valmistettuun kalsiumkarbonaattiin (GCC) ja kemiallisesti saostamalla valmistettuun kalsiumkarbonaattiin (PCC). Jauhettu ja saostettu kalsiumkarbonaatti eroavat toisistaan hiukkasmuodossa ja -koossa. PCC on GCC:tä puhtaampaa ja hienojakoisempaa. Kalsiumkarbonaatin käyttöä rajoittaa sen hajoaminen hiilidioksidiksi happamissa olosuhteissa. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005)

Jauhetun kalsiumkarbonaatin käyttö päällystyspigmenttinä ja täyteaineena yleistyi Euroopassa vasta 1960-luvulla eli paljon myöhemmin kuin kaoliinin. Nykyään GCC on

käytetyin päällystyspigmentti Euroopassa, yli 50 %:n osuudella pigmenttien kokonaiskulutuksesta. Käytön lisääntymiseen ovat vaikuttaneet hyvän painojäljen ja ajettavuuden saavuttaminen korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla sekä pigmentin korkea vaaleus ja kirkkaus. Kalsiumkarbonaattia käytetään yleensä yhdessä kaoliinin kanssa. (Huggenberger et al. 2009; Holik 2006) Toisin kuin kaoliini, jauhetusta kalsiumkarbonaatista valmistetut pigmentit ovat muodoltaan pyöreähköjä, mutta samalla särmikkäitä (Kuva 3) (Hägglom-Ahnger 2005).



Kuva 3 Jauhettu kalsiumkarbonaatti (KnowPap 2021).

Muotonsa takia GCC:n partikkelit eivät sulje pohjan pintaa yhtä hyvin kuin levymäinen kaoliini. Pyöreäköillä pigmenttipartikkeleilla saavutetaan alhaisempi peittävyys samalla kuiva-ainepitoisuudella levymäisiin pigmentteihin verrattuna. GCC vähentää merkittävästi pastan viskositeettia. Viskositeetin aleneminen johtuu jauhetun kalsiumkarbonaatin leveästä partikkelikokojakaumasta sekä pallomaisesta muodosta. Alhainen viskositeetti mahdollistaa pastan suuremman kiintoainepitoisuuden aiheuttamatta ongelmia ajettavuudessa. (Huggenberger 2009)

Saostettu kalsiumkarbonaatti kuuluu luokitukseltaan lisäpigmentteihin, jolloin päällystyspastassa käytetään usein myös kaoliinia tai talkkia. PCC:tä käytetään pääasiassa lisäämään pinnan vaaleutta. Korkean vaaleuden lisäksi PCC:n vahvuuksiin kuuluvat hiukkaskoon ja -muodon muokattavuus. PCC-partikkelien keskimääräinen hiukkaskoko voi vaihdella käyttötarkoituksen mukaan 0.4–2.0 μm välillä. (Impola 2009) PCC pigmentille ei ole olemassa yksittäistä muotoa, vaan partikkelin muoto vaihtelee mineraalin kidetyypin

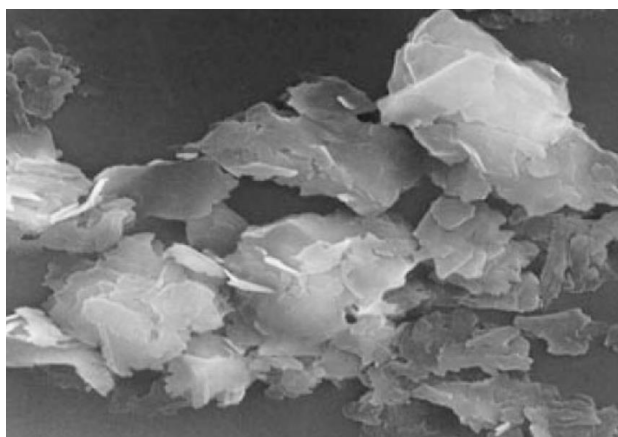


mukaan. Kalsiittipartikkelit ovat muodoltaan kuutiomaisia, prismaattisia tai levymäisiä. Aragoniittipartikkelit ovat enemmän neulasmaisia. PCC:n huonona puolena on sen kallis hinta. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005)

### *Talkki*

Talkki on pehmeästä ja kerroksellisesta silikaatista muodostunut mineraali. Talkkia on käytetty teollisesti päällystyspigmenttinä Suomessa ja Ranskassa vuodesta 1982. Talkin käytöllä pyrittiin ensisijaisesti parantamaan painettavuuskestävyyttä. Luonnossa talkki esiintyy aina yhdistelmänä ainakin yhden muun mineraalin kanssa. Yleisin talkin kanssa esiintyvä mineraali on kloriitti, mutta myös dolomiittia ja magnesiittia esiintyy yhdessä talkin kanssa. Valitulla malmilla on merkitystä päällystyksessä, sillä talkkiesiintymät eroavat toisistaan mineralogiselta koostumukseltaan, väriltään ja kiderakenteeltaan. (Likitalo 2009)

Talkki ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ) on rakenteeltaan kerroksellinen ja levymäinen fyllosilikaatti (Kuva 4). Talkin levymäinen muoto tekee päällystekerroksesta erittäin sileän ja kiiltävän. (Holik 2006) Talkkiliuskat koostuvat kahdesta tetrahedraalisesta  $\text{SiO}_2$ -kerroksesta, joiden välissä on oktahedraalinen Mg-OH keskikerros. Talkkiliuskojen  $\text{SiO}_2$ -kerrokset aiheuttavat talkin hydrofobisen ja kemiallisesti inertin luonteen. Kloriitin osuus mineraalista vaikuttaa pigmentin pintaenergiaan lisäämällä hydrofiilisyyttä. (Likitalo 2009)



Kuva 4 Talkkipartikkelit ovat kaoliinin tapaan muodoltaan levymäisiä (KnowPap 2021).

Talkki voidaan korvata muilla levymäsillä pigmenteillä, kuten kaoliinilla. Talkki eroaa kuitenkin muista päällystyspigmenteistä pehmeydellä ja voimakkaalla hydrofobisuudella. Luonteensa takia talkkia käytetään laajemmin erikoispaperien barrier-päällystyksessä korvaamaan PE-päällystettä. Esipäällystyksessä talkki lisää barrier-ominaisuuksia nesteitä ja vesiliukoisia lisäaineita vastaan. (Likitalo 2009)

### 3.1.2 Sideaineet

Sideaineet ovat pigmenttien jälkeen päällystyspastaan tärkein komponentti. Sideaineiden päätehtävä on toimia sitojana pigmenttipartikkelien välillä sitomalla pigmentit kiinni pohjakartonkiin sekä täyttää osittain tyhjät aukot pigmenttien välillä. Hyvä sidosvoima onkin yksi sideaineiden tärkeimmistä ominaisuuksista. Sideaineilta vaaditaan myös hyviä vesiretentio-ominaisuuksia, vesiliukoisuutta ja helppoa käsiteltävyyttä. Näiden lisäksi ideaalinen sideaine on hajuton ja terveydelle vaaraton sekä sillä on hyvät optiset ominaisuudet. (Lehtinen 2009b)

Päällystyspasta koostuu tyypillisesti useammasta kuin yhdestä sideaineesta. Sideaineet voidaan jakaa niiden käyttötarkoituksen mukaan pää- ja apusideaineisiin. Pääsideaineen tarkoituksena on olla vastuussa sidontakyvystä. Apusideaineiden osuus on pienempi ja niillä vaikutetaan pastan reologiaan ja vesiretentio-ominaisuuksiin. Tyypin mukaan sideaineet voidaan jakaa vesiliukoisiin ja veteen liukenemattomiin sideaineisiin. Luonnon polymeerit, kuten proteiinit ja tärkkelys ovat vesiliukoisia sideaineita. Myös luonnon polymeerien johdannaisiin kuuluva karboksimeetyyliselluloosa (CMC) liukenee veteen. Lisäksi vesiliukoisiin sideaineisiin kuuluu täysin synteettinen polyvinyylialkoholi (PVA & PVOH). Vesiliukoiset sideaineet kasvattavat pastan vesiretenttiota. Sideaineen vesiliukoisuus vaikuttaa myös pastan reologisiin ominaisuuksiin tekemällä pastasta viskoottisempaa. Synteettisistä sideaineista lateksit ovat veteen liukenemattomia. (Alén 2008; Lehtinen 2009b)

Tärkkelystä ja proteiineja on aiemmin käytetty pääsideaineina, mutta tuotannollisten ja laadullisten vaatimusten kasvaessa luonnon sideaineet on vähitellen korvattu synteettisillä sideaineilla, kuten latekseilla. Nykyään luonnon sideaineita käytetään pääasiassa

apusideaineina. Esimerkiksi CMC:tä ja tärkkelystä käytetään päällystyspastassa paksuntajina, sillä ne lisäävät pastan viskositeettiä ja vaikuttavat vesirentioon. (Lehtinen 2009b; Häggblom-Ahnger 2005)

Hyvien ominaisuuksiensa ansiosta lateksit ovat suosittuja sideaineita (Lehtinen 2009b). Latekseja käytetään sideaineina niiden helpon käytettävyyden, tasalaatuisuuden sekä hyvän sidosvoiman takia. Tärkeänä etuna on myös matalan viskositeetin saavuttaminen korkeissakin kuiva-ainepitoisuuksissa (jopa 60 %). (Schmidt-Thümmes et al. 2009; Lucchini & Haettich 2003) Lateksien haittapuolia ovat heikko vedenpidätyskyky, lämpötila- ja pH-riippuvuus sekä vaahtoavuus. Heikon vedenpidätyskyvyn takia päällystyspastassa lateksien ohella käytetään lisäksi lisäsideaineita tai paksuntajia parantamaan vesirentiota. (Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005)

Tieteellisesti lateksilla tarkoitetaan kolloidisten polymeeripartikkelien vesidisersiota. Lateksipartikkelien halkaisijat vaihtelevat 10–5000 nm välillä. Sideaineina käytettävien lateksien partikkelikoko on tyypillisesti pienempi vaihdellen 80–200 nm välillä. Lateksipartikkelit ovat muodoltaan pyöreitä. (Schmidt-Thümmes et al. 2009)

Polymeerit ovat usein kopolymeerejä eli ne ovat muodostuneet kahdesta tai useammasta eri monomeerista (Holik 2006). Päällystyksessä käytettävien sideaineiden valmistuksessa monomeereina voidaan käyttää esimerkiksi styreeniä, butadieenia, vinyyliaasettaattia, butyyliakrylaattia ja metyyliimetakrylaattia. Lateksien polymeeriketjut voivat sisältää myös funktionalisoituja monomeerejä, kuten karboksyylihappoja ( $-COOH$ ), amideja ( $-CONH_2$ ) ja hydroksyyliiryhmiä ( $-OH$ ). (Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005; Schmidt-Thümmes et al. 2009)

Eri lateksityyppien soveltuvuutta päällystykseen arvioidaan tarkastelemalla niiden fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Näiden ominaisuuksien karakterisointiin käytetään erilaisia menetelmiä ja suureita, kuten kuiva-ainepitoisuutta, pH:ta, Brookfield-viskositeettiä, partikkelikokojakaumaa, lasisiirtymälämpötilaa ( $T_g$ ) ja kalvonmuodostuksen minimilämpötilaa (MFFT). Tyypillisesti päällystyksessä käytettyjen lateksien kuiva-ainepitoisuus on 50 %, pH 4–8 ja Brookfield-viskositeetti on pienempi, kuin 1500 mPas. (Schmidt-Thümmes et al. 2009) Polymeerin lasisiirtymälämpötila kuvaa lämpötilaa, jossa lateksi muuttuu kovasta pehmeäksi ja taipuisaksi. Latekseja, joilla on matala lasisiirtymälämpötila, kutsutaan pehmeiksi latekseiksi. (Karinkanta et al. 2014; Schmidt-

Thümmes et al. 2009) Tutkiessaan lateksien vaikutusta päällystetyn kartongin ominaisuuksiin Zou ym. (2006) huomasivat kovien lateksien eli lateksien, joilla on suuri lasisiirtymälämpötila, pienentävän vesihöyryn läpäisevyyttä. Lateksin pehmeys taas vähensi veden absorptiota ja edisti uudelleen pulperoituvuutta. (Zou et al. 2006)

Kalvonmuodostuksen minimilämpötila on lämpötila, jossa polymeerihiukkaset muodostavat jatkuvan kalvon. MFFT riippuu lasisiirtymälämpötilasta sekä lateksin partikkelikoosta ja polymeerin silloittumisesta. Silloittumisella tarkoitetaan polymeeriketjujen liittymistä toisiinsa siltojen eli poikittaisten sidosten avulla. Korkea silloittuminen kasvattaa MFFT-lämpötilaa. Silloittuminen vaikuttaa lisäksi muodostuneen kalvon mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten vetolujuuteen. (Kuusipalo 2008)

Tärkeimmät teollisuudessa käytetyt sideainelateksit ovat styreenibutadieeni (SB), styreeniakrylaatti (SA) sekä polyvinyyliaasettaatti (PVAc). Kyseiset lateksit toimivat päällystyspastassa tyypillisesti pääsideaineina ja ne ovat kaikki pehmeitä latekseja. (Schmidt-Thümmes et al. 2009) Seuraavaksi esitellään tarkemmin kyseisiä latekseja ja niiden ominaisuuksia.

### *SB-lateksi*

Styreenibutadieeni eli SB-lateksi ja sen johdannaiset ovat yleisimpiä sideaineina käytettyjä latekseja. SB-lateksi koostuu kahdesta eri monomeeristä, styreenistä ja butadieenistä. SB-lateksi sisältää yleensä  $60\pm 15\%$  styreeniä ja  $40\pm 15\%$  butadieenia. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005; Holik 2006) Styreenin lasittumislämpötila on korkea ( $100^{\circ}\text{C}$ ), joten se luokitellaan koviin monomeereihin (Mark 2009). Kovan styreenin osuuden kasvattaminen polymeerissä lisää päällysteen kiiltoa ja kovuutta (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005). Butadieeni on taas pehmeä monomeeri ( $T_g = -100^{\circ}\text{C}$ ), jonka osuuden lisääminen antaa päällysteelle joustavuutta ja pehmeyttä. Pehmeän butadieeni voi myös parantaa päällysteen veden absorptiota. Barrier-ominaisuuden lisääntyminen johtuu mahdollisesti päällysteen pintaenergian pienenemisestä butadieenin määrän lisääntyessä kopolymeerissä. (Mark 2009; Zou et al. 2006) SB-lateksien etuja ovat hyvä sidosvoima sekä vedenkestävyys. SB-lateksin käytetyin johdannainen on karboksyloitu styreenibutadieeni- eli XSB-lateksi. Karboksylointi parantaa polymeerien yhteensopivuutta pastan muiden komponenttien kanssa. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005; Holik 2006)

SB-lateksin huonoja puolia ovat pinnan liiallinen tiiviys ja huono valonkestävyys. SB-lateksin kaksoissidokset hajoavat helposti valon ja UV-säteilyn vaikutuksesta, mikä aiheuttaa kellastumista erityisesti korkeissa lämpötiloissa. Kellastumisen takia SB-lateksia käytetään lähinnä esipäällistyksessä, jolloin seuraava päällystekerros suojaa SB-lateksia auringonvalolta. Kaksoissidokset lisäävät myös silloittumista. SB-latekseille on tyypillistä kumimainen haju ja maku, joka syntyy polymerointireaktion aikana muodostuvista sivutuotteista eli pääasiassa 4-fenyylisykloheksenistä. SB-lateksin epäedullisia haju ja maku ominaisuuksia ei voida kokonaan poistaa, mutta niiden muodostumista voidaan vähentää erityisillä polymerointitekniikoilla. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005; Schmidt-Thümmes et al. 2009; Kuusipalo 2008)

#### *SA-lateksi*

Styreeniakrylaattilateksit eli SA-lateksit ovat kopolymeerejä, jotka muodostuvat styreeni ja butyyliakrylaatti monomeereista. SA-latekseja käytetään päällistykseen laajasti Euroopassa ja Pohjois-Amerikassa. (Schmidt-Thümmes et al. 2009) Polymeerin pehmeän butyyliakrylaatin ja kovan styreenin suhdetta muuttamalla saadaan muokattua lateksin käyttöominaisuuksia (Holik 2006). SB-lateksin tapaan styreenin määrän lisääminen kasvattaa kiiltoa ja kovuutta. Pehmeä butyyliakrylaatti lisää muodostuneen kalvon joustavuutta. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005)

SA-latekseilla päällisteelle saavutetaan hyvä sidosvoima ja kirkkaus sekä alhainen ikääntyminen (Holik 2006). SA-lateksin hyvät barrier-ominaisuudet nestettä ja vesihöyryä vastaan johtuvat akryyli kopolymeeridispersioon voimakkaasta hydrofobisuudesta ja alhaisesta MFFT-lämpötilasta. Lisäksi barrier-ominaisuuksia voidaan parantaa lisäämällä lateksi dispersioon vahaseosta. (Kuusipalo 2008) Vahan käyttäminen päällistyksessä vaikeuttaa kuitenkin lopputuotteen uudelleenkierrätys mahdollisuuksia. (Zou et al. 2006).

SA-lateksit ovat lisäksi hajuttomia ja kestävät kellastumatta paremmin auringonvaloa, kun SB-lateksit. SA-lateksit sopivat siis hyvin esimerkiksi elintarvikepakkausien päällistykseen. (Holik 2006; Schmidt-Thümmes et al. 2009) SA-lateksien käyttöä rajoittaa niiden kallis hinta SB-lateksiin verrattuna (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005).

### *PVAc-lateksi*

Useimmat polyvinyyliasetaatti- eli PVAc-lateksit ovat homopolymeerejä eli ne sisältävät vain yhtä monomeeriä, mutta käytössä on myös akrylaatteja ja eteeniä sisältäviä PVAc-latekseja. PVAc-lateksien valmistuksessa käytetään yleensä stabilisointiaineita, kuten polyvinyylialkoholia ja selluloosajohdannaisia. Lasiirtymälämpötila on homopolymeereillä noin 30°C. Korkeasta  $T_g$ :stä huolimatta PVAc-lateksit muodostavat kalvon jo huoneenlämmössä. Alhainen minimikalvonmuodostuslämpötila (MFFT) johtuu polymeerin suuresta hydrofiilisyydestä. (Schmidt-Thümmes et al. 2009)

PVAc-lateksien käyttö päällystyksessä ei ole yhtä yleistä kuin SB- ja SA-lateksien. Merkittävämpänä syynä tähän on PVAc-lateksien huonompi sidosvoima. PVAc-lateksia pitää käyttää suurempia määriä, jotta saavutetaan samat sidosvoimat, kun SB- ja SA-latekseilla. Lisäksi PVAc-latekseilla on huono vedenpidätyskyky ja alhainen kiilto. (Schmidt-Thümmes et al. 2009.) PVAc-lateksit kestävät kuitenkin hyvin auringonvaloa ja ovat SA-lateksien tapaan hajuttomia ja mauttomia. (Hägglom-Ahnger 2005) PVAc-lateksilla päällysteestä muodostuu SB- ja SA-latekseja huokoisempi, mikä parantaa barrier-päällysteen tarttumista esipäällystekerrokseen (Schmidt-Thümmes et al. 2009).

### 3.1.3 Lisäaineet

Päällystepastassa käytetyt pigmentit ja sideaineet vaikuttavat pastan sekä muodostuneen päällystekerroksen ominaisuuksiin. Lisäksi pastan ominaisuuksia voidaan parantaa käyttämällä erilaisia lisäaineita. Vaikka lisäaineiden kokonaisuus pastasta on pieni (alle 2 %), lisäaineilla voidaan tehokkaasti vaikuttaa pastan käyttäytymiseen päällystysprosessissa. Esimerkkejä lisäaineista ovat dispergointiaineet, pH:n säätöaineet, vaahdonestoaineet sekä vesirentioon ja reologiaan vaikuttavat aineet. (Lehtinen 2009)

Dispergointiaineiden tehtävänä on helpottaa pigmenttien liettämistä sekä auttaa saavuttamaan dispersion stabiilisuus. Polyakrylaattisuolat ovat yleisimmin käytettyjä dispergointiaineita. (Hansen et al. 2009) Viskositeetti ja vesirentio ovat pastan tärkeimmät ominaisuudet, ja niillä on suuri vaikutus pastan ajettavuuteen. Ajettavuutta voidaan parantaa käyttämällä paksuntajia ja muita vesirentioon vaikuttavia aineita. Esimerkkejä

yleisimmistä paksuntajista ovat CMC, alginaatti ja tärkkelys. (Hansen et al. 2009; Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005)

### 3.2 Barrier-päällystys

Kartongin pigmenttipäällystyksellä ei yksinään saavuteta lopputuotteen kannalta riittäviä barrier-ominaisuuksia nestettä, vesihöyryä, rasvaa ja öljyä vastaan. Barrier-ominaisuuksia parannetaan usein päällystämällä kartonki ekstruusiomenetelmällä käyttäen polyeteeniä (PE). Muovipäällyste kuitenkin hankaloittaa lopputuotteen kierrätettävyyttä ja biohajoavuutta, vaikka kartonki on itsessään ympäristöystävällinen materiaali. Yhtenä vaihtoehtona PE-päällysteelle on vesipohjainen polymeeridispersio. Dispersiopäällysteen etuina PE-päällysteeseen verrattuna on helppo kierrätettävyys ilman erikoiskäsittelyä tai -laitteistoa. Dispersiopäällysteellä lopputuotteesta on mahdollista valmistaa myös biohajoava. (Knowpap 2021; Kuusipalo 2008)

Dispersiopäällystyksessä pinnoite muodostuu päällystämällä esipäällystetty kartonki polymeeripartikkeleja sisältävällä vesipohjaisella emulsiolla eli polymeeridispersiolla. Pinnoite muodostuu kun, polymeeripartikkelit alkavat sulautua yhteen veden haihtuessa muodostaen yhtenäisen polymeerikalvon. Riittäviä barrier-ominaisuuksia esimerkiksi nestettä vastaan ei kuitenkaan pystytä saavuttamaan yhdellä päällystekerroksella. Tämän takia kartonki tulee päällystää useaan kertaan, mikä lisää kustannuksia. Dispersiopäällysteen huonona puolena onkin sen kallis hinta PE-päällysteeseen verrattuna. (Knowpap 2021; Kuusipalo 2008)

## 4 ESIPÄÄLLYSTEKERROKSEN MUODOSTUMINEN

Päällystekerroksen muodostumisella tarkoitetaan nestemäisen päällystypastan muuttumista immobilisoituneeksi eli vedetöityneeksi kerrokseksi. Immobilisoituneessa kerroksessa pasta ei enää liiku pohjakartongin pinnalla. Veden poistuessa pastan komponentit eli pääasiassa pigmentti- ja sideainepartikkelit asettuvat lopulliseen rakenteeseen pohjakartongin pinnalle. Tätä kutsutaan päällysteen kuivarakenteeksi. (Grön et al. 2009)

Hyvän päällystekerroksen muodostuminen on tärkeää, koska se vaikuttaa muun muassa lopputuotteen ulkonäköön, päällysteen peittävyteen sekä barrier-ominaisuuksiin. Esipäällystyksen tavoitteena on muodostaa pohjakartongin pinnalle yhtenäinen pigmenttipeite, jolla halutut ominaisuudet saavutetaan. Päällystys tulosta mitataan päällysteen absorptiovastuksen eli pinnan tiiviiden (coating holdout) avulla. (Forsström 2009) Hyvä päällystekerros ei saa olla liian tiivis tai avoin. Tiivis esipäällystekerros sulkee pohjakartongin pinnan, jolloin päällysteestä tulee hyvin sileä. Liiallinen sileys voi aiheuttaa ongelmia dispersiopäällystyksessä, sillä dispersiolla ei ole tarpeeksi tarttumispintaa eli huokosia mihin ankkuroitua. Esi- ja barrier-päällysteen välinen adheesio-ongelma voi vaikeuttaa korkeiden päällystemäärien saavuttamista sekä aiheuttaa barrier-päällysteen irtoamista esipäällystekerroksesta. (Kuusipalo 2008) Liian avoin esipäällystekerroksen rakenne vaikuttaa taas negatiivisesti barrier-ominaisuuksiin. Suuri pinnan huokoisuus vaikuttaa myös optisiin ominaisuuksiin ja mekaaniseen kestävyys. (Grön et al. 2009)

Päällystekerroksen muodostumiseen vaikuttaa päällystettävä pinta, pastan ominaisuudet sekä päällystysmenetelmä (Grön et al. 2009). Päällystettävältä pinnalta vaaditaan korkeaa ja yhtenäistä lujuutta, yhtenäistä rakennetta z-suunnassa sekä optimaalisia pintaominaisuuksia. Korkea ja yhtenäinen lujuus helpottaa ajettavuutta, kun taas yhtenäinen rakenne z-suunnassa parantaa päällysteen absorptiovastusta. Pintaominaisuuksista päällystekerroksen muodostumiseen vaikuttaa sileys, permeabiliteetti eli läpäisevyys sekä huokoskoko. (Forsström 2009) Päällystysmenetelmässä päällysteen muodostumiseen vaikuttaa päällysteen applikointitapa, annostelu ja kuivaus (Grön et al. 2009). Kuten huomataan, päällystekerroksen muodostumiseen vaikuttaa useita eri tekijöitä. Tässä työssä perehdytään kuitenkin tarkemmin vain päällystyspastan ominaisuuksien vaikutukseen.

Päällystyspasta koostuu pigmenteistä, sideaineista sekä vesiliukoisista lisäaineista muodostaen suspension veden kanssa. Jokainen pastan komponentti vaikuttaa toisiinsa saaden aikaan päällysteen märkärakenteen. Pastan märkärakenne vaikuttaa päällystyspastaan reologiaan, vesiterentioon, immobilisaatioon sekä lopullisen päällystekerroksen muodostumiseen. (Grön et al. 2009)

Näillä edellä mainituilla märän päällystyspastan ominaisuuksilla on suuri vaikutus kuivan päällystekerroksen rakenteeseen sekä pastan käyttäytymiseen päällystysprosessissa. Vesirentio on viskositeetin lisäksi yksi pastan tärkeimmistä ominaisuuksista. Esipäällystyspastan ominaisuuksia esiteltäessä mainittiin pastan viskositeetin vaikuttavan



vesiretentioon. Viskositeetin lisäksi vesiretentioon vaikuttavat pohjakartongin ja immobilisoituneen kerroksen ominaisuudet. Pohjakartongin ominaisuuksista nestefaasin kulkeutumiseen vaikuttaa pohjan pintakemia sekä huokoisuus. (Grön et al. 2009) Pastan viskositeettiin vaikuttaa erityisesti pastassa käytetyt pigmentit sekä niiden ominaisuudet, kuten partikkelikoko, -muoto ja -kokojakauma. Lisäksi viskositeettiin vaikuttaa mahdolliset paksuntajien ja apusideaineiden käyttö. Pastan viskositeetti kasvaa käytettäessä levymäisiä pigmenttejä pallomaisten sijaan. Pigmentin levymäisyys vaikeuttaa partikkeleiden järjestäytymistä, mikä johtaa viskositeetin kasvamiseen. Myös partikkelikoon pienentäminen kasvattaa viskositeettia. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005)

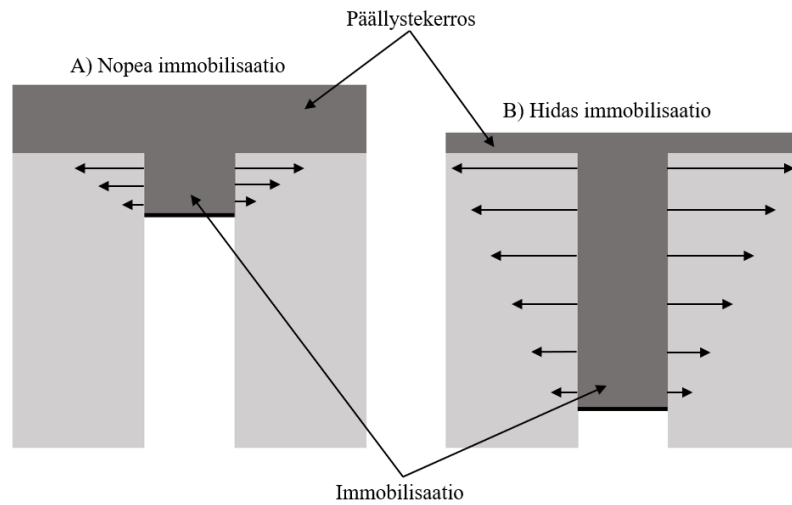
Seuraavissa kappaleissa tarkastellaan eri pigmenttityyppien vaikutusta muodostuneen päällystekerroksen rakenteeseen ja ominaisuuksiin. Ensin tutkitaan pastan immobilisaatioon vaikuttavia tekijöitä. Tämä jälkeen perehdytään enemmän kuivan päällystekerroksen rakenteeseen sekä siihen miten eri pigmenttityypit tähän vaikuttavat. Lopuksi tarkastellaan, miten pintaenergialtaan erilaiset pigmentit vaikuttavat pigmenttien käyttäytymiseen sekä päällystekerroksen barrier-ominaisuuksiin.

#### 4.1 Pastan immobilisaatio

Pastan immobilisaatiolla tarkoitetaan päällysteen jähmettymistä liikkumattomaksi kerrokseksi. Immobilisoitunut kerros muodostuu pohjakartongin ja päällystekerroksen rajapintaan pastan sisältämän veden tunkeutuessa pohjakartongiin. Vedenpoiston aikana pastan kuiva-ainepartikkelit eli pigmentit pakkautuvat rajapintaan ja sideaineet kiinnittävät partikkelit pohjakartongiin sekä toisiinsa. Rajapintaan muodostunut suodatinkakku tiivistyy nestefaasin tunkeutuessa pohjakartongin läpi, jolloin immobilisoitunut kerros aiheuttaa painehäviön. Veden poistumiseen vaikuttavat ajavien voimien eli pohjakartongin absorptiokyvyn ja ulkoisen paineen summa sekä suodatinkakun aiheuttama painehäviö. Painehäviö on riippuvainen nestefaasin viskositeetista ja suodatinkakun läpäisevyydestä. (Grön et al. 2009) Suodatinkakun läpäisevyys määräytyy pigmenttipartikkelien pakkautumisesta ja orientoitumisesta pohjakartongin pinnalle sekä pastan kuiva-ainepitoisuudesta sekä vesiretentiosta (Knowpap 2021).

Kartongin pinta on huokoinen materiaali ja sen suurimmat huokokset ovat halkaisijaltaan suurempia kuin pastan pigmenttipartikkelit. Tämän takia pasta tunkeutuu huokosten kautta osittain pohjakartonkiin. Hyvän peittävyuden aikaansaamiseksi ainoastaan nestefaasin tulisi imeytää hallitusti pohjakartonkiin. Pastan komponenttien tunkeutuminen huokosiin riippuu vesiretentiosta. Pastan vesiretention ollessa alhainen pastasta poistuu paljon vettä päällystyksen aikana, jolloin nestefaasi pääsee imeytymään syvemmälle pohjakartonkiin kuljettaen samalla pastan sideaineita ja pigmenttejä. Tämä aiheuttaa pohjakartongin vettymistä sekä ongelmia halutun päällystemäärän säätämisessä. Alhainen vesiretention voi joissakin tapauksissa olla haluttu ominaisuus, sillä se lisää muodostuvan suodatinkakun paksuutta. Pastan vesiretention voidaan parantaa kasvattamalla pastan viskositeettia. Korkea vesiretention voi puolestaan aiheuttaa päällystekerroksen irtoamista, sillä päällystekerroksen muodostuminen vaatii tietyn määrän vettä, jotta päällyste ankkuroituu kunnolla kiinni pohjakartonkiin. Lisäksi korkea vesiretention hidastaa pastan immobilisaatiota, mikä johtaa päällysteen alhaisempaan peittävyyteen. (Knowpap 2021; Grön et al. 2009)

Kuvassa 5 on esitetty pastan immobilisaation vaikutus päällystekerroksen peittävyyteen. Kuvasta voidaan myös nähdä, kuinka pastan vesiretention vaikuttaa päällystekerroksen paksuuteen. Hyvän peittävyuden saavuttamiseksi immobilisaation ja päällystypastan kuiva-ainepitoisuuksien tulisi olla lähellä toisiaan. Tämä tarkoittaa sitä, että pastan vesiretention tulisi olla riittävä. Suuri ero kuiva-ainepitoisuuksien välillä alentaa päällystekerroksen peittävyyttä, sillä pastalla on enemmän aikaa tunkeutua pohjan huokosiin ennen immobilisoitumista. (Grön et al. 2009) Pastan korkealla kuiva-ainepitoisuudella pystytään paksuntamaan syntyvää suodatinkakkua (Knowpap 2021).



Kuva 5 Päällystyspastan vesiretention vaikutus immobilisoituneen kerroksen peittävyYTEEN (Huggenberger et al. 2009, muokattu).

Immobilisoituneen kerroksen rakenteeseen vaikuttavat vesiretention ja kuiva-ainepitoisuuden lisäksi pigmenttipartikkelien koko ja muoto. Immobilisaation kiintoaineen eli pakkautumisasteen ollessa korkea kuivan päällystekerroksen rakenne on tiiviimpi. Tiivis rakenne saavutetaan levymäisillä partikkeleilla. Levymäiset partikkelit lisäävät myös päällystysuspension vesiretentiota. Päällystekerroksen avonaisen rakenteen lisää vedenpoistoa ja immobilisaatiota. Lisäksi veden poistumiseen päällystekerroksen muodostuessa vaikuttaa pastan eri komponenttien välinen assosiaatio. Jatkuvan faasin virtausominaisuudet pakkautuneen suodatinkakun läpi määrittää vesihäviön ja päällystysuspension immobilisaation. Levymäiset pigmentit muodostavat tiiviimmän suodatinkakun, jolloin suodatinkakku on tiheämpi ja painehäviö suodatinkakun yli on suurempi. Immobilisoituneen kerroksen rakenteeseen vaikuttaa myös pastan kolloidinen stabiilisuus. (Grön et al. 2009; Grön 1998)

#### 4.2 Esipäällystekerroksen kuivarakenne

Kun päällysteen märkärakenne määrää pastan ajettavuuteen vaikuttavia tekijöitä, lopullisen päällystekerroksen rakenne riippuu päällysteen kuivarakenteesta. Päällysteen kuivarakenteella tarkoitetaan sitä, kuinka päällysteen eri komponentit ovat avaruudellisesti järjestäytyneet eli pakkautuneet pohjakartongin pinnalle. Kuivarakenne muodostuu, kun

pastan nestefaasi tunkeutuu pohjaan ja lopulta haihtuu kuivatuksen aikana. Pastan komponenteista kuivarakenteeseen vaikuttavat pigmentit ja sideaineet. Pigmenttien pakkautumiskyky on tärkein päällystekerroksen ominaisuuksiin vaikuttava tekijä. (Grön et al. 2009; Holik 2006) Pigmenttien pakkautumiskyky riippuu vahvasti pigmentin muodosta sekä partikkelikokojakaumasta (Lehtinen 2009). Partikkelien pakkautuminen vaikuttaa päällystekerroksen rakenteeseen eli siihen, kuinka avoin tai tiivis muodostunut pinta on (Grön et al. 2009).

Seuraavaksi tarkastellaan tarkemmin pigmenttien partikkelikoon, partikkelikokojakauman sekä partikkelimuodon vaikutusta päällystekerroksen kuivarakenteeseen. Päällystekerroksen rakenne vaikuttaa päällysteen optisiin ominaisuuksiin, lujuuteen sekä barrier-ominaisuuksiin.

#### 4.2.1 Partikkelikoko ja partikkelikokojakauma

Päällystyksessä käytetyt pigmentit eivät ole keskimäärin muutamaa mikrometriä suurempia. Keskimääräisen partikkelikoon sijaan pigmentin partikkelikoko tai hienojakoisuutta on tapana ilmaista partikkelikokojakauman avulla. Partikkelikokojakauma voidaan esittää esimerkiksi partikkelien prosenttiosuutena, joiden partikkelikoko on alle 2 µm. Partikkelien voidaan sanoa olevan ”normaalikokoisia” kun prosenttiosuus on noin 80 %. Hienojakoisille pigmenteille luku on 90 % ja karkeille alle 70 %. (Lehtinen 2009b)

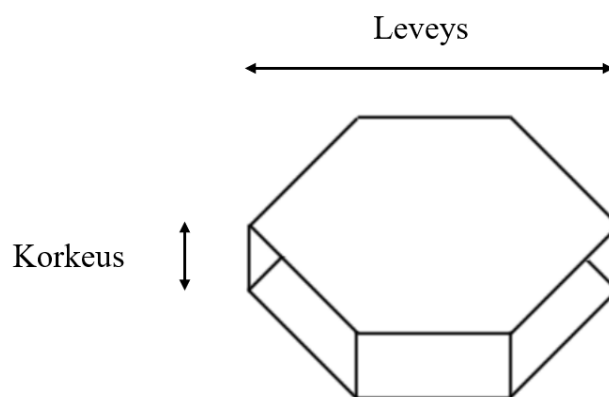
Partikkelikoko ja partikkelikokojakauma vaikuttavat päällysteen sileyteen, peittokykyyn sekä optisiin ominaisuuksiin ja kiiltoon. Pigmentin muodon pysyessä samana partikkelikoon pienentäminen heikentää päällysteen peittokykyä. Pieniä pigmenttipartikkeleita sisältävä pasta tunkeutuu helpommin pohjakartonkiin, jolloin päällystekerros jää ohuemmaksi. Tällöin päällysteen peittävyyttä voidaan parantaa kasvattamalla päällystemäärää tai partikkelikokoja. (Huggenberger et al. 2009; Knowpap 2021)

Tutkiessaan lateksi pohjaisen kaoliinipäällysteen barrier-ominaisuuksia Zhu ym. (2013) havaitsivat, että barrier-ominaisuudet eivät riippuneet suoraan partikkelikokojakaumasta. Partikkelikokojakaumaa huomattavasti merkittävämpi vaikutus päällysteen barrier-ominaisuuksiin oli partikkelien muototekijällä sekä orientoitumisella. Rissa ym. (2002)

kuitenkin totesivat, että kapea partikkelikokojakauma paransi päällysteen barrier-ominaisuuksia, kun päällystämiseen käytettiin levymäistä talkkia.

#### 4.2.2 Muototekijä

Partikkelin muoto on yksi pigmenttien avainominaisuuksista. Pigmentin muoto vaikuttaa päällyspastan käyttäytymiseen sekä muodostuneen päällystekerroksen ominaisuuksiin. Pigmenttipartikkelit voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri muotoon: pallomainen, sauvamainen ja levymäinen. Todellisuudessa pigmenttien muodot ovat monimutkaisempia, kuten prismaattisia. (Lehtinen 2009b) Eri pigmenttejä voidaan vertailla muototekijän avulla. Partikkelin muototekijällä (Kuva 6) tarkoitetaan pigmenttipartikkelin leveyden suhdetta sen korkeuteen. Muototekijän ollessa suuri pigmentti on muodoltaan levymäinen. Pallomaisten partikkelien korkeus ja leveys ovat lähellä toisiaan, jolloin myös muototekijän arvo on pienempi. (Sokka 2009) Saumamaisille pigmenteille muototekijää ei pystymä määrittämään selkeästi. Yksinkertaistetun muototekijän avulla pystytään siis määrittämään pigmentin levymäisyys, mutta ei tarkempaa todellista muotoa. (Lehtinen 2009b) Muototekijän määrittämiseen on olemassa erilaisia tekniikoita, mutta tarkan muodon määrittäminen on käytännössä työlästä (Knowpap 2021; Gantenbein et al. 2011).

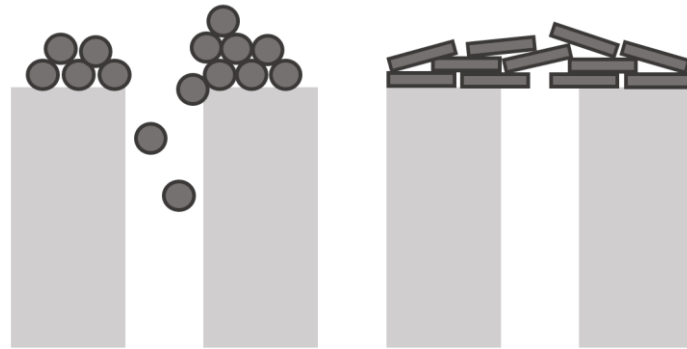


Kuva 6 Partikkelin muototekijä eli leveyden suhde korkeuteen (KnowPap 2021, muokattu).

Pigmenttien tapa pakkautua vaikuttaa merkittävästi päällystekerroksen rakenteeseen. Pigmenttien muoto määrittää päällysteen peittävyuden sekä huokostilavuuden. Partikkelien väljä pakkautuminen johtaa alhaiseen päällystekerroksen tiheyteen, jolloin päällyste on huokoinen ja pinnan rakenne on avoin. Huokoinen rakenne saavutetaan pyöreillä pigmenteillä, joilla partikkelien väliin jäävän tyhjän tilan tilavuus on huomattavasti suurempi, kuin levymäisillä partikkeleilla. Tiivis pakkautuminen saavutetaan levymäisillä pigmenteillä, kuten kaoliinilla ja talkilla. Päällysteen tiiviyys johtuu levymäisten pigmenttien suuremmasta partikkelien kosketuspinnasta pigmenttipartikkelien välillä. Levymäiset partikkelit myös orientoituvat pohjan suuntaisesti, mikä parantaa päällysteen kiiltoa ja sileyttä. (Grön et al. 2009)

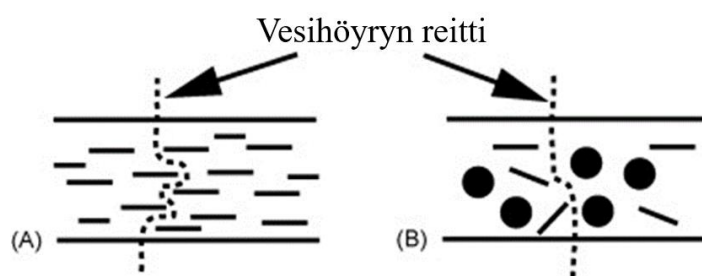
Levymäisten pigmenttien muodostamaa tiivistä päällystekerrosta voidaan muokata lisäämällä päällysteeseen pallomaisia pigmenttejä. Pallomaiset partikkelit asettuvat levymäisten partikkelien väliin lisäten rakenteen huokoisuutta. Levymäisen kaoliinin tai talkin sekaan voidaan esimerkiksi lisätä kalsiumkarbonaattia päällystekerroksen rakenteen muokkaamiseksi. Pallomaisten kalsiumkarbonaattipartikkelien lisääminen lisää huokoisuuden lisäksi myös päällystekerroksen paksuutta. (Lehtinen 2009b)

Pigmentin muoto vaikuttaa päällysteen rakenteen lisäksi päällysteen peittokykyyn. Peittokyky paranee kasvattamalla muototekijää eli käyttämällä levymäisiä partikkeleita. (KnowPap 2021) Kuvasta 7 voidaan huomata ero pallomaisten ja levymäisten pigmenttien välillä. Pallomaiset pigmentit, kuten GCC antavat pohjalle alhaisemman peittävyuden samalla kuiva-ainepitoisuudella kuin käyttämällä levymäisiä pigmenttejä (Huggenberger et al. 2009). Parempi päällysteen peittokyky saadaan siis käyttämällä kalsiumkarbonaatin sijaan esimerkiksi kaoliinia tai talkkia.



Kuva 7 Pigmentin muodon vaikutus päällystekerroksen peittävyteen (Huggenberger et al. 2009, muokattu).

Monet tutkimukset ovat osoittaneet pigmentin partikkelimuodon vaikuttavan voimakkaasti päällysteen barrier-ominaisuuksiin. On todettu, että suuren muototekijän omaavat partikkelit parantavat barrier-ominaisuuksia paremmin, kuin partikkelit, joilla on pieni muototekijä. (Zhu et al. 2013; Zou et al. 2006; Schuman et al. 2005) Eli parhaimmat barrier-ominaisuudet saavutetaan levymäisillä pigmenteillä, kuten kaoliinilla ja talkilla. Paremmat barrier-ominaisuudet johtuvat levymäisten partikkelien orientoitumisesta pohjan suuntaisesti, jolloin esimerkiksi vesihöyryn on kuljettava pidempi reitti päällysteen läpi (Kuva 8) (Impola 2009).



Kuva 8 Pigmentin muodon vaikutus vesihöyryn kulkeutumiseen (Kugge et al. 2009, muokattu).

Kuvassa 8 on esitetty pigmentin muodon vaikutus päällystekerroksen läpäisevyyteen. Alhainen vesihöyryn läpäisevyys saavutetaan levymäisillä pigmenteillä (A), kun partikkelit ovat orientoituneet yhdensuuntaisesti muodostaen vesihöyrylle pidemmän reitin päällystekerroksen läpi. Vesihöyryn läpäisevyys taas lisääntyy, jos päällyste koostuu osittain

pallomaisista pigmenteistä (B). Tällöin vesihöyryllä on suurempi reitti päällystekerroksen läpi. (Kugge et al. 2008)

#### 4.3 Hydrofiilisyy- ja hydrofobisuuserot

Pohjakartonki on luonteeltaan hydrofiilinen, joten se sitoo itseensä vettä pinnan sekä huokosten kautta (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005). Pohjan hydrofiilinen luonne johtuu selluloosakuitujen suuresta pintaenergiasta. Päällystysmateriaalin pintaenergialla voidaan vaikuttaa pinnan kostumiseen. Pintaenergian ollessa suuri kosketuskulma pinnan ja nesteen välillä on pieni ( $\theta < 90^\circ$ ), jolloin neste leviää ja kostuttaa pinnan. Tällöin pintaa kutsutaan hydrofiiliseksi. Pintaenergian pieneminen kasvattaa pinnan ja nesteen välistä kosketuskulmaa ( $\theta > 90^\circ$ ), jolloin nesteen leviäminen ja kostuminen vähenee. Pintaa, jolla on pieni pintaenergia, kutsutaan hydrofobiseksi. (Knowpap 2021)

Päällysteen barrier-ominaisuuksiin nestettä vastaan vaikuttaa päällystekerroksen huokosrakenteen ja tiivyyden lisäksi pinnan ja nesteen välinen kosketuskulma eli hydrofobisuus/hydrofiilisyy. Pakkauskartongeissa veden imeytymistä huokosiin voidaan estää esimerkiksi hydrofobiliimauksen avulla. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005) Barrier-ominaisuuksia voidaan parantaa myös käyttämällä pigmenttipäällysteessä luonteeltaan hydrofobisia pigmentejä (Schuman et al. 2005). Nesteen läpäisevyys vähenee, kun päällysteellä on matala pintaenergia. Tällöin pohjakartongin ja nesteen välinen kosketuskulma on suuri. Suuri kosketuskulma estää nesteen tunkeutumisen pohjakartongin. (Knowpap 2021)

Pigmenteistä kaoliinilla on korkea pintaenergia, joten se on luonteeltaan vahvasti hydrofiilinen (Sokka 2009). Hydrofiilisen luonteen takia kaoliinipartikkelit kostuvat spontaanisti veden vaikutuksesta. Tämän ansiosta kaoliinipartikkelit dispergoituvat hyvin veteen (Drage & Tamms 2009). Yleisimmin käytetyistä pigmenteistä talkki ja kalsiumkarbonaatti ovat luonteeltaan hydrofobisia (Likitalo 2009; Sokka 2009). Talkin etuna ja haittana on sen voimakas hydrofobisuus (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005). Hydrofobisuuden ansiosta talkista koostuva pigmenttipäällyste muodostaa estokerroksen vettä ja vesiliukoisia aineita vastaan. Voimakas hydrofobisuus vaikeuttaa



pigmenttipartikkelien dispergoitumista vesipohjaiseen päällystypastaan. Talkin dispergoitua voidaan edistää kostutus- ja dispergoitainneilla. (Sokka 2005)

Kaoliini ja talkki muistuttavat ominaisuuksiltaan toisiaan. Molemmat ovat esimerkiksi muodoltaan levymäisiä. Suurin ero kaoliini ja talkki pigmentin välillä on niiden hydrofobinen/hydrofiilinen luonne. Kuten aiemmin todettiin, kaoliini on voimakkaasti hydrofiilinen ja talkki on voimakkaasti hydrofobinen. Pigmentin hydrofiilisen/hydrofobisen luonteen on todettu vaikuttavan pigmenttipäällysteen barrier-ominaisuuksiin (Schuman et al. 2005) Vähä-Nissi ym. ovat esittäneet (2005 Schuman et al. 1999; 2000), että talkki pigmentillä on mahdollista saavuttaa hieman pienempi vesihöyryn läpäisevyys eli WVTR-arvo kuin kaoliinilla. Pigmentin hydrofobinen luonne ei ole kuitenkaan yksiselitteisesti paranna barrier-ominaisuuksia, vaan pigmentin muodolla on myös merkittävä vaikutus (Schuman et al. 2005).

## **II KOKEELLINENOSA**

### **5 TYÖN TARKOITUS**

Kokeellisen osion alkuperäisenä tavoitteena oli optimoida kirjallisuusosassa tarkasteltua kartongin esipäällystettä. Työ kuitenkin keskeytettiin huonon päällystys jäljen takia. Esipäällysteeseen muodostui suuri määrä pinholeja eli mikrokeikää, jotka vaikuttivat merkittävästi päällysteen veden absorptioon. Mitattu veden absorboituvuus oli niin huono, ettei optimointia kannattanut jatkaa kyseisillä päällysteillä. Mikrokeikien uskottiin johtuneen esipäällysteen suuresta ilmakuplien määrästä.

Uuden kokeellisen osion tavoitteena oli optimoida vesipohjaista dispersio- eli barrier-päällystettä vertailemalla päällystemäärän vaikutusta eri barrier-ominaisuuksiin. Barrier-päällysteen optimointi suoritettiin tutkimalla vaikutuksia sileyteen, veden absorptioon, vesihöyrynläpäisyyn sekä kuumailmasaumautuvuuteen. Kartongin sileys on tärkeää hyvän painojäljen ja saumautuvuuden saavuttamiseksi. Veden absorptio ja vesihöyryn läpäisevyys ovat taas tärkeitä ominaisuuksia esimerkiksi kylmäjuomakupeissa kupin ulkopuolen kondensaatio suojan takia. Jos kupin ulkopuolella ei ole kosteussuojaa, kondensaatiovesi imeytyy kartonkiin ja tuotteen jäykkyys ominaisuudet katoavat. Kuumasaumautuvuus on

tärkeä kuppien valmistukseen vaikuttava ominaisuus, joka vaikuttaa kupin sauman kestävyYTEEN. (Seppälä 2000; Knowpap 2021) Barrier-päällysteen optimointi on tärkeää, sillä liian alhaisilla päällystemäärillä ei pystytä saavuttamaan lopputuotteelta vaadittuja ominaisuuksia. Päällystysmäärän optimoinnin lisäksi kokeellisessa osiossa vertailtiin kahden eri barrier-päällysteen vaikutusta edellä esitettyihin barrier-arvoihin.

Työ kokeellinen osio suoritettiin 28.1-4.2.2021 välisenä aikana Kotkamills:n tehtaalla Kotkassa. Työssä käytetyt barrier-päällysteet kuuluvat yrityssalaisuuden piiriin, joten työssä ei esitetä eri barrier-päällysteiden kemiallista koostumusta tai niiden eroavaisuuksia.

## 6 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Barrier-päällystyKset suoritettiin päällystämällä kartonkiarkit kahdella eri barrier-päällysteellä eli ala- sekä pintakerroksen barrierilla. Alakerroksen barrier-päällysteinä käytettiin A1 ja A2 barriereita. Pintakerroksen barrierina käytettiin P1 barrieria. Työhön valittiin yhdeksän koepistettä, jotka on eritelty taulukossa III. Päällystemäärille valittiin kaksi eri tasoa. Alakerroksen tasot olivat 6–9 g/m<sup>2</sup> ja 9–12 g/m<sup>2</sup>. Pintakerroksen tasot olivat 2–3 g/m<sup>2</sup> ja 4–5 g/m<sup>2</sup>. Koepisteen 9 arkit päällystettiin vain pintakerroksen barrierilla, jonka tasona käytettiin 8–10 g/m<sup>2</sup>. Koepisteiden tasot valittiin laajoiksi, sillä päällystemäärän tarkka arvioiminen on haastavaa pohja-arkin neliöpainon vaihtelun vuoksi. Koepisteiden välille haluttiin myös riittävä ero tulosten tulkitsemisen selkeyttämiseksi.

Taulukko I Koepisteiden päällystemäärät ala- ja pintakerroksen barriereille.

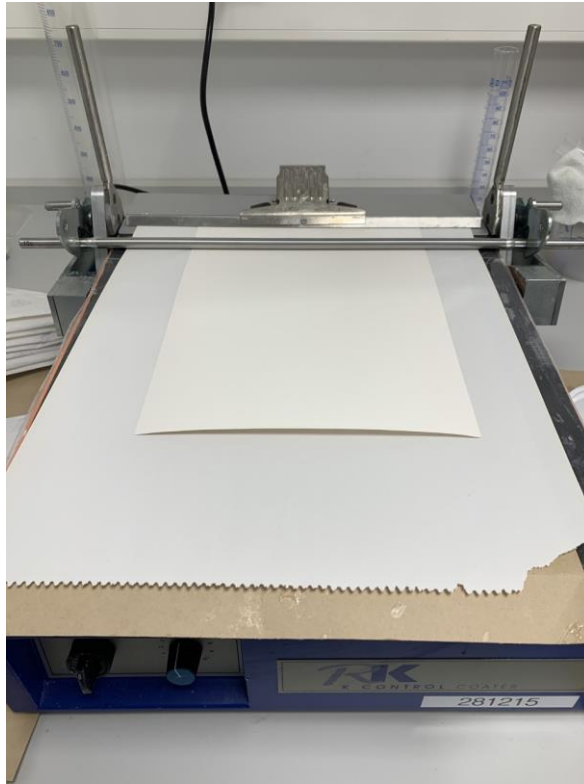
Koepiste	Alakerroksen barrier	Pintakerroksen barrier
1	A1 (6–9 g/m <sup>2</sup> )	P1 (2–3 g/m <sup>2</sup> )
2	A1 (6–9 g/m <sup>2</sup> )	P1 (4–5 g/m <sup>2</sup> )
3	A1 (9–12 g/m <sup>2</sup> )	P1 (2–3 g/m <sup>2</sup> )
4	A1 (9–12 g/m <sup>2</sup> )	P1 (4–5 g/m <sup>2</sup> )
5	A2 (6–9 g/m <sup>2</sup> )	P1 (2–3 g/m <sup>2</sup> )
6	A2 (6–9 g/m <sup>2</sup> )	P1 (4–5 g/m <sup>2</sup> )
7	A2 (9–12 g/m <sup>2</sup> )	P1 (2–3 g/m <sup>2</sup> )
8	A2 (9–12 g/m <sup>2</sup> )	P1 (4–5 g/m <sup>2</sup> )
9	-	P1 (8–10 g/m <sup>2</sup> )

## 6.1 Materiaalit

Barrier-päällystyksset tehtiin valmiiksi esipäällystetyille Kotkamills:n kuppikartongille. Esipäällysteessä pigmenttinä oli käytetty kaoliinia ja lateksina SB-lateksia. Päällystysmateriaaleina käytettiin kolmea eri vesipohjaista dispersiopäällystettä. Alakerroksen barrier-päällysteet olivat A1 ja A2. Pintakerroksen päällystämiseen käytettiin P1 barrieria. Barrier-määrittämiin kartonkinäytteet leikattiin menetelmän mukaan oikean kokoisiksi.

## 6.2 Sauvapäällystys

Esipäällystettyjen arkkien barrier-päällystäminen suoritettiin sauvapäällystysmenetelmällä. Sauvapäällystyksessä käytettiin kuvan 9 RK Printcoat Instruments; K202 Control Coater System -laitetta. Päällystysnopeutena käytettiin 5 m/min. Sauvan painetta säädettiin laitteen sivuilla olevista ruuveista. Päällystysnopeus ja paine pidettiin samana koko työn suorituksen ajan.



Kuva 9 RK Printcoat Instrumentsin sauvapäälystsin.

Sauvapäälystys aloitettiin asettamalla päällystettävä arkki laitteeseen päällystettävä puoli ylöspäin. Arkin alle asetettiin suojapaperi. Arkki ja suojapaperi kiinnitettiin laitteeseen klipsin avulla. Seuraavaksi asetettiin päällystyksessä käytettävä sauva paikoilleen. Sauva kiristettiin ja asetettiin suojukset sauvan pyörimisen estämiseksi. Sauvan kiinnittämisen jälkeen päällystettävä barrier pipetoitiin lähelle sauvaa ja käynnistettiin päällystys. Päällystyksen loputtua sauva irrotettiin laitteesta ja pestiin. Päällystetty arkki kuivattiin barrier-päällysteestä riippuen ilmakeivatuksella tai lämpökaapissa.

#### 6.2.1 Sauvakokojen ja päällystemäärien määrittäminen

Tunnetun päällystemäärän saavuttamiseksi sauvakoko määritettiin kaikille barrier-päällysteille ja päällystemäärille. Sauvakoon valinta jouduttiin tekemään koepistekohtaisesti, sillä päällysteen viskositeetti sekä kuiva-ainepitoisuus vaikuttivat applikoituun päällystemäärään. Päällystemäärän selvittäminen aloitettiin määrittämällä

ensin alakerroksen barrierien (A1 & A2) sauvakoot. Tavoitellut päällystemäärät olivat 6–9 g/m<sup>2</sup> ja 9–12 g/m<sup>2</sup>.

Oikean päällystemäärän selvittämiseksi päällystettiin ensin kolme arkkiä. Sauvakoon määrittäminen aloitettiin pienimmällä sauvakoolla (4 µm). Kolmesta päällystetystä arkista otettiin kuivapaino, joita verrattiin päällystämättömän arkin kuivapainoon. Kuivapaino määritettiin stanssaamalla kustakin arkista 100 mm x 100 mm kappale. Kappaleita kuivattiin lämpökaapissa 5 minuuttia 105°C lämpötilassa. Kappaleiden annettiin jäähtyä 10 sekuntia ennen punnitusta. Kappaleiden neliöpaino saatiin kertomalla punnitustulos sadalla, jolloin neliömassan yksikkö on g/m<sup>2</sup>. Päällystemäärä saatiin nyt vähentämällä päällystetyn kappaleen neliömassasta päällystämättömän kappaleen neliömassa. Jos päällystemäärä oli pienempi kuin tavoiteltu vaihdettiin syväuraisempaan sauvaan tai jos päällystemäärä oli liian korkea, vaihdettiin matala uraisempaan sauvaan. Sauvakoon vaihtoa jatkettiin, kunnes päällystemäärä oli haluttu tai mahdollisimman lähellä haluttua päällystemäärää.

Pintakerroksen barrierin (P1) päällystemäärä määritettiin päällystämällä kolme arkkiä ensin alakerroksen (A1 tai A2) ja sitten alakerroksen päälle pintakerroksen barrierilla. Päällystetyistä arkeista määritettiin kuivapaino. Pintakerroksen barrierin määrä saatiin vähentämällä kahteen kertaan päällystetyn arkin kuivapainosta barrier-päällystämättömän arkin kuivapaino ja yhteen kertaan (alakerroksen barrier) päällystetyn arkin kuivapaino. Alakerroksen päällysteiden neliöpainona käytettiin sauvakoon määrittämisessä laskettuja päällystemääriä. (Liite I taulukko I).

Liitteen I tulosten perusteella valittiin kullekin koepisteelle sopivat sauvakoot. Sauvakoon valinnassa otettiin huomioon esipäällystetyn arkin neliöpainon vaihtelu sekä riittävän eron saaminen koepisteiden välille. Päällystettävän arkin neliöpainon vaihtelu aiheutti hankaluuksia päällystemäärien arvioinnissa varsinkin pienemmillä päällystemäärillä. Määritetyt sauvakoot kaikille koepisteille on esitetty taulukossa IV.

Taulukko II Eri barrier-päällysteille ja päällystemäärille määritetyt sauvakoot.

Barrier	Päällystemäärä (g/m <sup>2</sup> )	Sauvakoko (µm)
A1	6–9	6
A1	9–12	10
A2	6–9	6

A2	9–12	10
P1 (A1/A2 päälle)	2–3	4
P1 (A1/A2 päälle)	4–5	8
P1 (esipäällystetyn arkin päälle)	8–10	4

### 6.2.2 Arkkien valmistus

Arkit valmistettiin kuvan 9 sauvapäällystyslaitteella. Kustakin koepisteestä valmistettiin 20 arkkia. Ensin arkki päällystettiin kappaleen 6.2 mukaisesti alakerroksen barrierilla, jonka jälkeen arkit ilmakeivattiin pöydällä. Alakerroksen barrier-päällysteet ilmakeivattiin, jotta päällystys vastaisi enemmän tuotannossa tapahtuvaa prosessia. Kun alakerroksen barrier oli riittävän kuiva, asetettiin arkki takaisin sauvapäällystimeen ja arkki päällystettiin pintakerroksen barrier-päällysteellä. Pintakerroksen barrier-päällystettä kuivattiin lämpökaapissa, kunnes päällyste oli kosketuskuiva.

### 6.3 Barrier-määrittelykset

Barrier-määrittelyksinä päällystetyistä arkeista mitattiin sileyks, veden absorptio, vesihöyrynläpäisevyys ja kuumailmasaumautuvuus. Määritettyjen barrier-arvojen avulla voitiin vertailla päällystemäärän sekä alakerroksen barrierin vaikutusta lopputuotteen laadullisiin ominaisuuksiin.

Ennen määrittelysten suoritusta kartonkinäytteitä ilmastoitiin 2 vuorokautta  $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa suhteellisen kosteuden (RH) ollessa  $50\% \pm 2\%$ . Määrittelykset tehtiin päällystetyltä puolelta. Määrittelyksiin valittiin hyvälaatuisia arkkeja, joissa ei ollut havaittavissa viivoja tai muita tuloksiin vaikuttavia näkyviä virheitä.

#### 6.3.1 Sileyks

Kartongin pinnan karheus mitattiin käyttämällä Print-Surf menetelmää standardin ISO 8791-4:2007 mukaisesti. Menetelmässä mitataan näytteen keskimääräistä etäisyyttä

referenssipinnasta. Mittauspaineena käytettiin arvoa  $10 \text{ kg/cm}^2$ . Pienellä karheuden tuloksella viitataan suureen kartongin sileyteen, josta puhutaan laboratoriossa nimellä PPS-sileys. Kartongin sileydellä on voimakas merkitys painettavuuteen. (Wecksten 2020a)

Mittaukset suoritettiin asettamalla testikappale mittauspintaa vasten. Pyöreät sisä- ja ulkomittauspinnat puristuivat testikappaletta vasten ilmatiiviisti estäen lateraalisen ilmavuodon. Pinnan karheus saatiin ilman virtausnopeudesta. Ilmavirtaus voitiin mitata määrättyllä paineella mittauspinnan alla olevan rengasmaisen alueen halki tai vertaamalla mittauspinnan paine-eroa tunnetun vastuksen paine-eroon. Mittaustulos ilmoitettiin mikrometreinä kymmenen rinnakkaismittauksen keskiarvona. (Wecksten 2020a)

### 6.3.2 Veden absorptio

Kartongin veden absorboitavuuden eli Cobb-arvon mittaus suoritettiin pääosin standardin ISO 535:1991 mukaisesti. Standardista poiketen jokaisesta koepisteestä suoritettiin kolme määrittystä 10 testikappaleen sijaan. Mittausaikana käytettiin 30 minuuttia. Tulokseksi saatiin kartonkiin absorboituneen veden määrä pinta-alaa kohden yksikössä  $\text{g/m}^2$ .

Määrittystä varten leikattiin kolme kooltaan  $14 \times 14 \text{ cm}$  testikappaletta. Mittaukset aloitettiin punnitsemalla testikappaleet  $1 \text{ mg:n}$  tarkkuudella ja asettamalla ne sylinterin alle. Sylinteriin kaadettiin  $100 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$  ioninvaihdettua vettä ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) ja samalla käynnistettiin kello. 30 minuutin kuluttua vesi kaadettiin pois sylinteristä ja testikappale irrotettiin. Testikappaletta kuivattiin imupaperien välissä ja ylimääräinen vesi poistettiin rullaamalla kerran edestakaisin näytteen yli telalla. Testikappale punnittiin välittömästi rullauksen jälkeen. Lopullinen tulos saatiin kolmen rinnakkaismittauksen keskiarvona. (Wecksten 2019)

### 6.3.3 Vesihöyryn läpäisy

Kartongin vesihöyryn läpäisevyyden eli WVTR:n mittaus suoritettiin ISO 2528 standardia mukaillen. Menetelmässä testataan sulku- eli barrierkerroksen vesihöyryn pidätyskykyä tietyissä olosuhteissa. Tuloksena saatiin kartonkinäytteen läpi kulkema vesihöyryn määrä

pinta-alaa kohti ajan funktiona yksikössä  $\text{g/m}^2/\text{d}$ . Testiolosuhteina käytettiin  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , RH  $50 \pm 2\%$ . (Wecksten 2020b)

Määrittystä varten jokaisesta koepisteestä leikattiin 5 pyöreää ja halkaisijaltaan 95 mm testikappaleita. Testiastioiden pohjalle annosteltiin 25 ml kidevedetöntä kalsiumkloridia. Leikatut kartonkinäytteet asetettiin testiastioihin barrier-puoli ylöspäin ja testikappaleiden keskelle asetettiin sylinteri. Testikappaleen reuna sinetöitiin ilmatiiviiksi sulatetulla vahaseoksella. Vahan jähmetyttyä sylinterit poistettiin. Ennen ensimmäistä punnitusta testikappaleiden annettiin asettua testiolosuhteisiin yön yli. Testikappaleita punnittiin säännöllisesti kerran vuorokaudessa, kunnes vesihöyrnsiirtymisnopeus oli vakiintunut. Tulos saatiin laskemalla painon muutos ajan funktiona jokaiselle rinnakkaisnäytteelle. Rinnakkaisnäytteiden keskiarvosta saatiin näytteen vesihöyrnsiirtymisnopeus. (Wecksten 2020b)

#### 6.3.4 Saumautuvuus

Kartongin saumautuvuutta mitattiin käyttäen Kotkamills Oy:n sisäistä menetelmää. Menetelmässä testikappaleet saumattiin yhteen Kotkamills:n laboratorion kuumailmasaumaslaitteen avulla (Hannula 2020). Saumautuvuus on tärkeä päällysteen ominaisuus. Muodostuneen sauman tulisi olla tiivis, jotta sauma ei vuoda. Hyvä saumautuvuus ja sauman tiiviys pyritään saavuttamaan mahdollisimman alhaisessa lämpötilassa. Alhainen saumauslämpötila on nopeuttaa kupprien valmistusta eikä vahingoita päällystettä. Saumauslämpötila ei kuitenkaan saa olla liian matala, sillä muuten saumattavat kappaleet eivät saumaudu riittävän tiiviisti yhteen. (Morris 2017)

Kuumailmasaumautuvuus tulosten arvosteluasteikko on esitetty taulukossa V. Kartongin kuumailmasaumautuvuuden testaaminen aloitettiin  $150^\circ\text{C}$  lämpötilasta. Lämpötilaa nostettiin  $50^\circ\text{C}$  välein, kunnes kahden rinnakkaismäärittelyn tulos oli 5. (Hannula 2020) Tavoitelämpötila oli alhaisin lämpötila, jossa kahden rinnakkaismäärittelyn tulokseksi saavutettiin 100 %:n kuitu repeämä.



Taulukko III

Kuumailmasaumautuvuus tulosten arvosteluasteikko (Hannula 2020).

0	Ei tarttuvuutta
1	Heikko tarttuvuus
2	Tarttunut, mutta ei revennyt
3	Alle 50 % kuitu repeämää
4	Yli 50 % kuitu repeämää
4,5	Yli 90 % kuitu repeämää
5	100 % kuitu repeämää

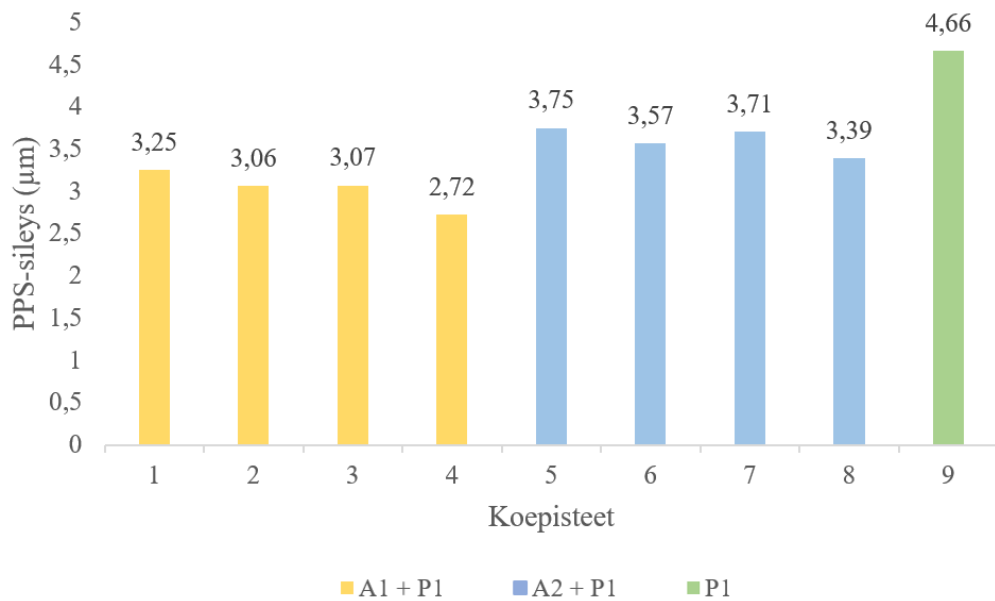
## 7 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Määritettyjen barrier-arvojen avulla voitiin vertailla päällystemäärän sekä alakerroksen barrierin vaikutusta lopputuotteen laadullisiin ominaisuuksiin. Tarkasteltuja ominaisuuksia olivat sileys, veden absorptio, vesihöyryn läpäisevyys sekä kuumailmasaumautuvuus. Koepisteissä 1–4 alakerroksen barrier oli A1 ja koepisteissä 5–8 A2. Koepiste 9 päällystettiin pintakerroksen barrierilla P1 ilman alakerroksen barrieria.

Barrier-määrittysten rinnakkaismittausten tulokset on esitetty liitteen II taulukoissa. Taulukoihin on laskettu myös rinnakkaismäärittysten hajonnat. Hajontojen avulla arvioitiin saatujen tulosten luotettavuutta.

### 7.1 PPS-sileys

PPS-sileys tulokset on esitetty kuvassa 10. Kuvan arvoista voidaan huomata, että päällystetasoilla ei ole merkittävää vaikutusta päällysteen sileyteen. Suurempi vaikutus sileyteen on alakerroksen barrierilla. Kaikista koepisteistä paras sileyden arvo saavutettiin koepisteellä 4, jossa alakerroksen barrierina käytettiin A1 päällystettä. Alakerroksen päällystemäärä oli 9–12 g/m<sup>2</sup> ja pintakerroksen (P1) 4–5 g/m<sup>2</sup>.



Kuva 10 Koepisteiden PPS-sileyks tulokset. Koepiste 1: A1(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 2: A1(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 3: A1(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 4: A1(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 5: A2(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 6: A2(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 7: A2(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 8: A2(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 9: P1(8–10 g/m<sup>2</sup>).

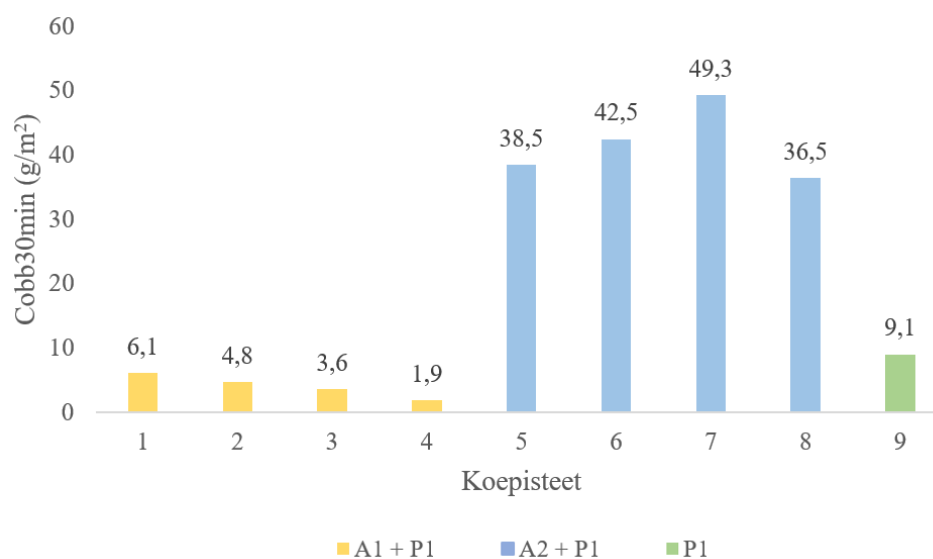
Alakerroksen barrierin vaikutusta sileyteen voidaan arvioida vertailemalla koepisteiden 1–4 tuloksia koepisteiden 5–8 tuloksiin. Parhaimmat sileyks tulokset saavutettiin alakerroksen barrierilla A1 eli koepisteillä 1–4. Huonoin sileyks arvo saatiin koepisteelle 9. Koepistettä 9 ei päällystetty alakerroksen barrierilla, mutta päällystemäärä oli muiden pisteiden pintakerroksen barrier määrä suurempi eli 8–10 g/m<sup>2</sup>. Tästä voidaan todeta, alakerroksen barrierin parantavan sileyttä, vaikka pintakerroksen päällystemäärä olisi suurempi.

Liitteen II taulukosta I nähdään, että rinnakkaismääritysten hajonta on pientä keskiarvotulokseen verrattuna. Sauvapäällystyksessä muodostuneen pinnan voidaan siis todeta olevan tasainen ja peiton hyvä.

## 7.2 Cobb30min

Cobb30min tulokset on esitetty kuvassa 11. Kuvasta nähdään, että paras tulos eli alhaisin veden absorptio saavutettiin koepisteellä 4. Kokonaispäällystemäärän kasvattaminen

parantaa Cobb-arvoa koepisteillä 1–4. Ala- ja pintakerrosten barrier-tasoilla ei ollut merkitystä. Koepisteillä 5–8 ei havaita samanlaista riippuvuutta päällystemäärän ja veden absorptioon välillä. Tähän voi olla syynä, että kartonkiin absorboituneen veden määrä on niin suuri. Koepisteiden 5–8 Cobb-arvot ovat niin suuria, että ne vaikuttavat jo negatiivisesti lopputuotteen ominaisuuksiin.



Kuva 11 Cobb-tulokset koepisteille. Koepiste 1: A1(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 2: A1(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 3: A1(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 4: A1(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 5: A2(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 6: A2(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 7: A2(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 8: A2(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 9: P1(8–10 g/m<sup>2</sup>).

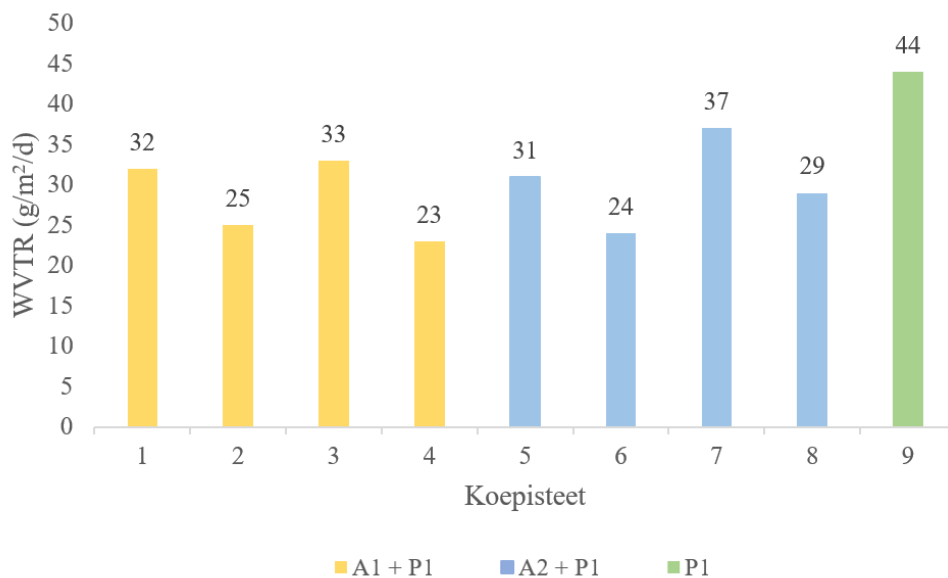
Alakerroksen barrierin vaikutus tuloksiin on merkittävä. Koepisteistä 5–8 voidaan huomata, että A2 alakerroksen barrierin käyttäminen lisäsi huomattavasti veden absorptiota kartonkiin. Myös pelkällä pintakerroksen barrier-päällysteellä päästiin parempiin tuloksiin, kuin käyttämällä A2 barrieria. A1 barrierin vaikutusta voidaan tarkastella vertailemalla koepisteiden 1–4 tuloksia koepisteeseen 9. Vertailusta voidaan huomata A1 alakerroksen barrierin vähentävän veden absorptiota.

Koepisteiden rinnakkaismääritysten hajonnat on esitetty liitteen II taulukossa II. Taulukosta nähdään, että hajonta on suurta koepisteillä 4 ja 6. Koepisteellä 4 tulos on lähellä hajontaa ja koepisteellä 6 hajonta on suuri verrattuna muihin koepisteisiin. Suuri hajonta voi johtua

päällystyksessä ja mittausten suorituksessa syntyneistä virheistä. Kolmella rinnakkaismäärityksellä hajonnat ovat verrattain suuria, joten tulosten luotettavuutta voitaisiin parantaa lisäämällä rinnakkaismääritysten määrää. Näiden saatujen tulosten pohjalta ei siis voida vielä tehdä täysin luotettavia päätelmiä.

### 7.3 Vesihöyrytesti

Vesihöyrytestin tulokset on esitetty kuvassa 12. WVTR-tulokset ovat keskenään paljon tasaisempia Cobb-tuloksiin verrattuna. Barrier-määriä vertailemalla voidaan huomata, että parhaimmat tulokset saavutetaan pintakerroksen päällystemäärän ollessa 4–5 g/m<sup>2</sup>. P1 barrierin määrän kasvattaminen siis alentaa vesihöyryn läpäisevyyttä. Alakerroksen barrieritasolla ei ollut vaikutusta tai sen vaikutus oli huomattavasti pinta-barrieria pienempi. Tämä voidaan huomata vertailemalla esimerkiksi koepisteitä 2 ja 4. Paras WVTR-tulos eli alhaisin vesihöyryn läpäisevyys saavutettiin koepisteellä 4, jossa alakerroksen barrierin (A1) päällystemäärä oli 9–12 g/m<sup>2</sup> ja pintakerroksen barrierin päällystemäärä 4–5 g/m<sup>2</sup>.



Kuva 12 WVTR-tulokset koepisteille. Koepiste 1: A1(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 2: A1(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 3: A1(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 4: A1(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 5: A2(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 6: A2(6–9 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 7: A2(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(2–3 g/m<sup>2</sup>), 8: A2(9–12 g/m<sup>2</sup>) + P1(4–5 g/m<sup>2</sup>), 9: P1(8–10 g/m<sup>2</sup>).

Alakerroksen barrierin päällystemäärän lisäksi myöskään alakerroksen barrier-tyypillä ei ollut huomattavaa vaikutusta vesihöyrytestin tuloksiin. Suurin eli huonoin WVTR-arvo saavutettiin koepisteellä 9. Vaikka koepisteillä 1–8 parhaimmat tulokset saavutettiin suuremmalla pintakerroksen barrier määrällä (4–5 g/m<sup>2</sup>), koepisteen 9 korkea pintakerroksen barrierin määrä (8–10 g/m<sup>2</sup>) ei yksinään parantanut WVTR-arvoa. Pelkällä pintakerroksen barrierilla ei siis saavuteta yhtä hyvää barrier-ominaisuutta vesihöyryä vastaan.

Liitteen II taulukon III arvoista huomataan, että kaikissa koepisteissä hajonta on pientä. Pieni hajonta tarkoittaa, ettei mittauksia suoritettaessa ole tapahtunut suuria virheitä päällystyksessä tai mittauksia suoritettaessa.

#### 7.4 Kuumailmasaumautuvuus

Kuumailmasaumautuvuus tulokset on esitetty taulukoissa VI ja VII. Tulosten arvosteluasteikko on esitetty taulukossa V. Kuumailmasaumautuvuustulos on alin lämpötila, jossa kahden rinnakkaismäärityksen tulos on 5, joka tulostaulukoissa on esitetty merkinnällä 5/5. Jos saumautuvuutta ei ole määritetty kyseisessä lämpötilassa, se on merkitty taulukkoon viivalla.

Taulukossa VI on esitetty kartonkinäytteiden päällystetyn puolen (B) sekä kuumajuomakuppi kartongin pintapuolen (A) kuumailmasaumautuvuustulokset. Taulukon tuloksista nähdään, että koepisteillä 1–8 100 %:n kuitu repeämä saavutettiin lämpötilassa 250°C. Alhaisimmalla lämpötilalla saatiin osalle koepisteistä aikaan heikko tarttuvuus tai tarttuvuutta ei saavutettu ollenkaan. Tuloksia vertailemalla huomataan, ettei barrier-tasoilla tai alakerroksen barrierilla ollut merkittävää vaikutusta tuloksiin koepisteillä 1–8. Koepisteellä 9 100 %:n kuitu repeämä saavutettiin vasta 400°C lämpötilassa. Voidaan siis todeta, että alakerroksen barrierin käytöllä on huomattava vaikutus kuumailmasaumautuvuuslämpötilaan.

Taulukko IV

Taulukon III koepisteiden kuumailmasaumaustulokset. Sauvapäällystetty kartonkinäyte (B) vs. kuumajuomakuppi kartonki (A).

Koepiste	1	2	3	4	5	6	7	8	9
400°C	-	-	-	-	-	-	-	-	5/5
350°C	-	-	-	-	-	-	-	-	4,5
300°C	-	-	-	-	-	-	-	-	4
250°C	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4
200°C	5/4,5	5/4	4	4	5/4	4	4	4	1
150°C	1	1	-	-	0	-	-	-	-

Taulukossa VII on esitetty kartonkinäytteiden päällystetyn puolen (B) ja kylmäjuomakuppi kartongin (A) kuumailmasaumautuvuus tulokset. Koepisteillä 2–8 paras tulos eli 100 %:n kuitu repeämä saavutettiin 200°C lämpötilassa. Koepisteillä 1 ja 9 100 %:n kuitu repeämä molemmille pinnoille saavutettiin 250 °C lämpötilassa.

Taulukko V Taulukon III koepisteiden kuumailmasaumaustulokset. Sauvapäällystetty kartonkinäyte (B) vs. kylmäjuomakuppi kartonki (A).

Koepiste	1	2	3	4	5	6	7	8	9
250°C	5/5	5	5	5	5	5	5	5	5/5
200°C	5/4,5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4,5
150°C	1	0	1	1	1	1	1	0	-

Vertailtaessa keskenään taulukoiden VI ja VII tuloksia voidaan huomata, että koepisteellä 9 100 %:n kuitu repeämä saavutettiin jo 250°C lämpötilassa, kun näytearki saumattiin kylmäjuomille tarkoitettuun kuppikartonkiin. Kuumajuomakuppi kartongilla vaadittiin jopa 400°C lämpötila.

## 8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli tutkia barrier-päällysteen määrän ja alakerroksen barrierin optimoinnin vaikutusta lopputuotteen laadullisiin ominaisuuksiin vertailemalla eri barrier-arvoja. Vertailtuja barrier-arvoja olivat sileyys, veden absorptio, vesihöyryn läpäisevyys sekä kuumailmasaumautuvuus. Barrier-päällysteiden optimointi suoritettiin käyttämällä sauvapäällystysmenetelmää. Kirjallisuusosassa tarkoituksena oli selvittää, miten esipäällystyspastassa käytetyt eri pigmentti ja sideainetyypit vaikuttavat päällystekerroksen muodostumiseen ja muodostuneen päällystekerroksen ominaisuuksiin.

Pigmentti- ja lateksityypin valinnalla voidaan vaikuttaa muodostuneen päällystekerroksen ominaisuuksiin. Pigmentin levymäisyys parantaa pastan vesiretentiota ja päällystekerroksen peittävyyttä. Lisäksi levymäisten pigmenttien tiivis pakkautuminen ja orientoituminen pohjan suuntaisesti lisää haluttuja barrier-ominaisuuksia sekä sileyttä. Sideaineena käytetty lateksi vaikuttaa päällysteen lujuteen, jolloin lateksilta vaaditaan hyvää sidosvoimaa. Näiden huomioiden perusteella voidaan päätellä, että paras päällystekerros saavutaan levymäisillä pigmenteillä, kuten kaoliinilla ja sidosvoimaltaan parhaalla lateksilla eli SB-lateksilla. Päällystekerroksen muodostuminen on kuitenkin monimutkainen tapahtuma, johon vaikuttaa useita eri tekijöitä, kuten päällystettävän kartongin pinta ja valittu päällystysmenetelmä.

Barrier-päällysteen optimoinnilla pystyttiin määrittämään ala- ja pintakerrosten päällystetasojen sekä alakerroksen barrierin vaikutus laadullisiin ominaisuuksiin. Tuloksista huomattiin, että kokonaispäällystemäärän kasvattaminen vähensi veden absorptiota kartonkiin sekä paransi hieman päällysteen sileyttä. Vesihöyryn läpäisevyyteen kokonaispäällystemäärällä ei ollut suoraa vaikutusta, vaan suurempi vaikutus oli pintakerroksen barrier-tasolla. Matalampi vesihöyryn läpäisevyys saavutettiin korkeammalla pintakerroksen päällystemäärällä. Alakerroksen barrier-tyypillä oli vaikutusta veden absorptioon sekä sileyteen. Barriereista A2 lisäsi veden absorptiota kartonkiin. Parhaimmat barrier-arvot saavutettiin alakerroksen A1 barrier-päällysteellä. Tutkittaessa pelkän pintakerroksen barrier-päällysteen vaikutusta, huomattiin, että pelkällä pintakerroksen barrierilla ei saavuteta riittäviä ominaisuuksia. Pelkkä P1 barrier jopa huononsi kartongin kuumailmasaumautuvuutta sekä Cobb-arvoa.

Jatkotutkimuksena tälle työlle voitaisiin selvittää esipäällysteen optimoinnin vaikutus laadullisiin ominaisuuksiin. Esipäällysteen optimointi voitaisiin suorittaa nykyisin tehtaalla käytössä olevalle esipäällysteelle tai vaihtoehtoisille pastaresepteille. Vaihtoehtoisissa esipäällysteissä voitaisiin tutkia esimerkiksi erilaisten pigmentti- sekä lateksityyppien vaikutusta barrier-ominaisuuksiin. Laajemmassa tutkimuksessa voitaisiin myös perehtyä tarkemmin esipäällysteen määrän sekä pinnan ominaisuuksien vaikutusta esipäällysteen ja barrierin väliseen ankkuroitumiseen. Päällystekerrosten välisen adheesion tutkimiseen tulisi kuitenkin löytää ensin numeerinen mittausmenetelmä.

## LÄHTEET

ALÉN, R., *Papermaking Chemistry*, 2. painos, Finnish Paper Engineers' Association, Paperi ja Puu Oy, Jyväskylä, 2007.

DRAGE, G. & TAMMS, O., 2009. Kaolin, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 76–97.

FORSSTRÖM, U. 2009. Base paper, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 42–58

GANTENBEIN, D., SCHOELKOPF, J., MATTHEWS, G.P. and GANE, P.A.C., 2011. Determining the size distribution-defined aspect ratio of platy particles. *Applied Clay Science*, **53**(4), pp. 544–552.

GRÖN, J. 1998. *Coating Suspension Structure and Rheology*. Väitöskirja. Åbo Akademi University, Department of Chemical Engineering, Laboratory of Paper Chemistry. Turku. p. 203.

GRÖN, J., SALMINEN, P., TOIVAKKA, M., PALTAKARI, J. 2009. Coating layer consolidation and formation of the coating layer structure, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 356–397.

HANNULA, M. 2020. Kuumailmasauma – Kartonki. Kotkamills Laboratorio. Sisäinen ohje.

HANSEN, U. M., KNUDSEN, E., ENGELS, T., AHLGREN, J. 2009. Additives, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 282–354.



HOLIK, H., 2006. *Handbook of paper and board*. Weinheim: Wiley.

HUGGENBERGER, L., ARNOLD, M., KÖSTER, H. 2009. GCC, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 98–109.

HÄGGBLOM-AGNGER, U. & KOMULAINEN, P., 2005. *Paperin ja kartongin valmistus*, 3 painos. Helsinki: Opetushallitus, p. 279.

IMPPOLA, O. 2009. PCC, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 134–145.

ISO 8791-4:2007. Paper and board — Determination of roughness/smoothness (air leak methods) -Part 4: Print-surf method. 2 ed. Geneve: International Organization for Standardization. pp. 22.

ISO 535:1991. Paper and board — Determination of water absorptiveness — Cobb method. 2 ed. Geneve: International Organization for Standardization. pp. 4.

ISO 2528. 2017 Sheet materials — Determination of water vapour transmission rate (WVTR) — Gravimetric (dish) method. 3 ed. Geneve: International Organization for Standardization. pp. 15.

JOHNSON, B. & KUGGE, C. 2008. Improved barrier properties of double dispersion coated liner. *Progress in Organic Coatings*, **62**(4), pp. 430-435.

KARINRANTA, P., NIINIMÄKI, J., PILTONEN, P. 2014. The effect of styrene–butadiene latex carboxylation on adhesion. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **54**, pp. 82–85.

KUUSIPALO, J., 2008. Papermaking science and technology. Book 12, Paper and paperboard converting. 2 edn. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association.

LAAMANEN, M. & LAHTI, J. 2008. Fiber-based packing materials, *Paper and Paperboard Converting*, Papermaking Science and Technology, Book 12. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 209–242.

LEHTINEN, E. 2009a. Introduction to pigment coating and surface sizing of paper and board, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 12–28.

LEHTINEN, E. 2009b. Coating materials - general, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 60–71.

LIKITALO, M. 2009. Talc, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 110–124.

LUCCHINI, P. & HAETTICH, T., 2003. Optimizing surface properties: Pulp & Paper International. Ppi, **45**(10), pp. 38–41.

MARK, J.E., 2009. Polymer data handbook, second edition. 2 edn. New York: Oxford University Press.

MORRIS, B.A., 2017. The science and technology of flexible packaging: multilayer films from resin and process to end use. Boston, MA: Elsevier.

PALTAKARI, J., LEHTINEN, E., BEIVI, E. 2009. Pigment – coated products, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 30–40.

PAULAPURO, H., 2000. Papermaking science and technology. Book 18, Paper and board grades. Helsinki: Fapet.

Prowledge Oy. KnowPap – Paperinvalmistuksen oppimisympäristö. Versio 22.0, [Viitattu 12.2.2021], Saatavissa: <https://www.knowpap.com/>

RISSA, K., VÄHÄ-NISSI, M., LEPISTÖ, T. and SAVOLAINEN, A., 2002. Talc-filled water-based barrier coatings. *Paperi ja puu*, **84**(7), pp. 467-472.

SCHMICDT-TÜMMES, J., LAWRENZ, D., KRÖNER, H. 2009. Binders: Latex, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Papermaking Science and Technology, Book 11. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, pp. 207–224.

SCHUMAN, T., KARLSSON, A., LARSSON, J., WIKSTRÖM, M. and RIGDAHL, M., 2005. Characteristics of pigment-filled polymer coatings on paperboard. *Progress in Organic Coatings*, **54**(4), pp. 360–371.

SEPPÄLÄ, M.J., 2000. *Paperin ja kartongin jalostus*. Helsinki: Opetushallitus.

SOKKA, T. 2009. Päällystyksen kemiaa. Stora Enso Oyj: Consumer Boards. [Viitattu 22.3. 2021] Saatavissa: <https://docplayer.fi/6272971-Paallystyksen-kemiaa-bj60a0600-stora-enso-oyj-consumer-boards-1-66-tuula-sokka-tso-5-1-2009.html>

WECKSTEN, A. 2019. Paperin veden absorboituvuus (Cobb). Kotkamills Laboratorio. Sisäinen ohje.

WECKSTEN, A. 2020a. Kartongin pinnan karheus Print-Surf menetelmällä (''PPS-sileys''). Kotkamills Laboratorio. Sisäinen ohje.

WECKSTEN, A. 2020b. Vesihöyrytesti (WVTR) – Kartonki. Kotkamills Laboratorio. Sisäinen ohje.

ZHU, Y.D., ALLEN, G.C., ADAMS, J.M., GITTINS, D.I., HOOPER, J.J. and SKUSE, D.R., 2013. Barrier properties of latex/kaolin coatings. *Polymer chemistry*, **4**(16), pp. 4386-4395.

ZOU, Y., HSIEH, J.S., MEHNERT, E. and KOKOSZKA, J., 2007. The effect of pigments and latices on the properties of coated paper. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, **294**(1), pp. 40-45.

**LIITTEET****LIITE I    Sauvakoon määrittäminen****LIITE II    Barrier-määrittäminen tulokset**

## LIITE I Sauvakoon määrittäminen

Taulukko I Alakerroksen barrierien sauvakokojen määrittäminen. Verrataan päällystämättömän arkin kuivapainoon (214,5 g/m<sup>2</sup>).

Barrier	Sauvakoko, $\mu\text{m}$	Neliöpaino, g/m <sup>2</sup>	Päällystemäärä, g/m <sup>2</sup>	ka, g/m <sup>2</sup>
A1	4	220,50	6,00	3,87
		216,87	2,37	
		217,73	3,23	
A1	6	220,23	5,73	6,52
		220,88	6,38	
		221,96	7,46	
A1	10	224,32	9,82	9,26
		224,10	9,60	
		222,86	8,36	
A2	6	221,67	7,17	6,24
		219,83	5,33	
		220,71	6,21	
A2	10	226,02	11,52	11,70
		225,99	11,49	
		226,60	12,10	

Taulukko II Pintakerroksen barrierin sauvakoon määrittäminen. Verrataan päällystämättömän arkin kuivapainoon (214,5 g/m<sup>2</sup>). (Päällystemäärä – päällystämättömän arkin kuivapaino – alakerroksen barrierin kuivapaino (Taulukko I)).

Barrier		Sauvakoko, $\mu\text{m}$		Neliöpaino, g/m <sup>2</sup>	Päällystemäärä, g/m <sup>2</sup>	ka, g/m <sup>2</sup>
alakerros	pintakerros	alakerros	pintakerros			
A1	P1	6	4	225,23	4,21	4,03
				225,7	4,68	
				224,24	3,22	
A1	P1	6	8	225,41	4,39	5,06
				226,67	5,65	
				226,16	5,14	
A2	P1	6	4	222,28	1,54	2,51
				223,11	2,37	
				224,36	3,62	
A2	P1	6	8	225,40	4,66	5,05
				225,89	5,15	
				226,07	5,33	

Taulukko III Pelkän pintakerroksen barrierin sauvakoon määrittäminen. Verrataan päällystämättömän arkin kuivapainoon (214,5 g/m<sup>2</sup>).

Barrier	Sauvakoko, µm	Neliöpaino, g/m <sup>2</sup>	Päällystemäärä, g/m <sup>2</sup>	ka, g/m <sup>2</sup>
P1	4	224,73	10,23	9,11
		222,49	7,99	
		223,60	9,10	

**LIITE II Barrier-määrittysten tulokset**

Taulukko I PPS-sileys tulokset ja koepisteiden hajonnat

<b>Koepiste</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
#1	3,63	2,82	3,07	2,93	3,82	3,65	3,66	3,57	4,77
#2	3,45	3,09	3,23	2,44	3,79	3,32	3,48	3,24	4,84
#3	3,42	3,18	2,82	2,74	3,52	3,19	3,9	3,36	4,31
#4	3,2	3,18	3,16	2,93	3,68	3,93	3,74	3,54	4,63
#5	3,3	3,02	3,1	2,75	3,89	3,62	3,77	3,54	4,56
#6	3,14	2,96	3,03	2,56	3,76	3,67	3,6	3,38	4,68
#7	2,66	3,2	-	2,67	3,81	3,6	3,82	3,11	4,85
keskiarvo	3,26	3,06	3,07	2,72	3,75	3,57	3,71	3,39	4,66
hajonta	0,31	0,14	0,14	0,18	0,12	0,24	0,14	0,17	0,19

Taulukko II Cobb-tulokset ja koepisteiden hajonnat

<b>Koepiste</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
#1	5,21	3,62	2,31	1,31	35,75	30,65	52,82	34,47	5,34
#2	7,02	6,50	5,05	0,96	44,68	56,36	51,05	35,80	11,48
#3	6,06	4,17	3,54	3,34	35,15	40,49	44,17	39,20	10,34
keskiarvo	6,1	4,8	3,6	1,9	38,5	42,5	49,3	36,5	9,1
hajonta	0,9	1,5	1,4	1,3	5,3	13,0	4,6	2,4	3,3

Taulukko III WVTR-tulokset ja koepisteiden hajonnat

<b>Koepiste</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
#1	30,54	23,94	29,28	21,26	30,73	22,10	34,87	28,63	42,22
#2	32,34	24,94	32,78	22,30	32,14	23,09	35,87	29,29	43,34
#3	32,76	26,52	35,88	24,49	32,46	25,68	39,25	30,98	47,06
#4	31,08	24,55	33,44	23,03	30,56	23,58	36,38	28,56	44,87
keskiarvo	32	25	33	23	31	24	37	29	44
hajonta	1,0	1,1	2,7	1,4	1,0	1,5	1,9	1,1	2,1