



Lujuuskemikaalien tutkimus erilaisilla paperimassoilla

Mira Huhtala

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2020

Biotuote- ja prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

HUHTALA, MIRA:
Lujuuskemikaalien tutkimus erilaisilla paperimassoilla

Opinnäytetyö 98 sivua, joista liitteitä 0 sivua
Toukokuu 2020

Lujuusominaisuudet ovat tärkeitä kaikilla paperi- ja kartonkilajeilla ajettavuuden, jatkojalostuksen sekä loppukäyttökohteiden asettamien vaatimusten vuoksi. Vaatimukset lujuuksista ovat lajeilla erilaisia. Lujuuteen vaikuttaa käytettävä massa ja sen ominaisuudet, valmistustapa ja käsittelyt kuten jauhatus. Paperikoneella jokaisella osalla on vaikutusta muodostuvaan lujuuteen.

Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiantona yritykselle BIM Finland Oy. Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia paperin lujuutta parantavia kemikaaleja erilaisilla paperimassoilla. Tavoitteena oli löytää kemikaalin ja massan yhdistelmä, joka voitaisiin työssä saatujen tulosten perusteella ottaa koeajoon paperikoneelle.

Tutkimusmenetelmänä oli käsiarkkien tekeminen tutkittavista massoista. Massoihin annosteltiin tietyillä annostasoilla tutkittavia kemikaaleja. Valmistetuista arkeista tehtiin laboratoriomittauksia. Saatujen tulosten perusteella tehtiin johtopäätöksiä ja ehdotuksia jatkotoimenpiteistä.

Työssä käytetyt kemikaalit, mittausmenetelmät, tulokset ja johtopäätökset kuuluvat luottamukselliseen osaan, ja ne on poistettu julkisesta raportista.

Asiasanat: paperin lujuus, z-lujuus, palstautumislujuus

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Bioproducts and Process Technology

HUHTALA, MIRA:
A Research of Strength Chemicals with Different Paper Pulps

Bachelor's thesis 98 pages, appendices 0 pages
May 2020

The strength properties are important to every paper and board grade because of the runnability, further processing and end-use requirements. The strength requirements vary for each grade. The strength is affected by the pulp used and its properties, manufacturing process and treatments such as beating. Each part of the paper machine has its own effect on the strength formed.

This thesis work was commissioned by BIM Finland Oy. The purpose of the thesis was to do a research of the strength chemicals with different kind of paper pulps. The aim of the thesis was to find a combination of chemical and pulp, which could take a test run at paper machine, based on the results of this thesis.

The method of the research was to make hand sheets from the pulps. The chemicals had a certain dose levels and were added to hand sheets. Laboratory measurements were made of the produced hand sheets. Conclusions and suggestions for further actions were made based on the results.

The chemicals used in the work, measurement methods, results and conclusions are included in confidential part and have been removed from the public report.

Key words: paper strength, z-strength, internal bond strength

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	MASSAT	7
	2.1 Puukuitujen ominaisuudet ja kemiallinen koostumus	7
	2.2 Kemiallinen massa	9
	2.3 Mekaaninen massa	10
	2.4 Uusiokuitumassa	12
3	Z-SUUNTAINEN LUJUUS	14
	3.1 Lujuuden merkittävyys	14
	3.2 Vaikuttavat tekijät	15
	3.2.1 Puukuidut	15
	3.2.2 Massan jauhatus	16
	3.2.3 Tärkkelys	18
	3.2.4 Toiminnalliset kemikaalit.....	21
	3.2.5 Rainanmuodostusosa sekä rainan rakenne	21
	3.2.6 Märkäpuristusosa	24
	3.2.7 Kuivatusosa	25
	3.2.8 Kalanterointi	26
	3.2.9 Pintaliimaus	27
4	SÄHKÖISET OMINAISUUDET	29
	4.1 Varaustila	29
	4.2 Johtokyky	29
	4.3 Zeta-potentiaali	30
	LÄHTEET	32

LYHENTEET JA TERMIT

BCTMP	Bleached Chemi-Thermo-Mechanical Pulp, valkaistu kemikuumahierre
CMP	Chemi-Mechanical Pulp, kemihierre
CTMP	Chemi-Thermo-Mechanical Pulp, kemikuumahierre
d/L	kuidun leveyden ja pituuden suhde, yksikötön
GW	Groundwood, kivihioke
LWC	Light Weight Coated, kevyesti päällystetty paperilaji
PGW	Pressure Groundwood, painehioke
PGW-S	Super Pressure Groundwood, superpainehioke
RCF	Recycled Fibre, uusiokuitumassa
RMP	Refiner Mechanical Pulp, kylmähierre
SC	Super Calendered Paper, superkalanteroitu paperilaji
TGW	Thermo Groundwood, kuumahioke
TMP	Thermo-Mechanical Pulp, kuumahierre

1 JOHDANTO

Tämä Biotuote- ja prosessiteknikan insinööriopintoihin liittyvä opinnäytetyö suoritettiin toimeksiantona BIM Finland Oy:lle. Työn kokeellinen osa suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun paperilaboratorion tiloissa. Työssä tutkittiin lujuuskemikaaleja erilaisilla paperimassoilla. Tavoitteena oli löytää kemikaalin ja massan yhdistelmä, joka työssä saatavien tutkimustulosten perusteella voitaisiin ottaa koeajoon paperikoneelle.

Lujuusominaisuudet ovat tärkeitä kaikilla paperi- ja kartonkilajeilla ajettavuuden, jatkojalostuksen sekä loppukäyttökohteiden asettamien vaatimusten vuoksi. Vaatimukset vaihtelevat lajin tarpeiden mukaan. Ympäristötietoisuus ja kestävä kehityksen merkitys kasvaa jatkuvasti. Koneiden ajonopeuksien noustessa ja tuotteiden vaatimusten kasvaessa valmistusprosesseja tulee jatkuvasti pyrkiä optimoimaan uuden tutkimustiedon valossa.

Saatavaan lujuuteen vaikutetaan monin tavoin paperinvalmistusprosessin eri vaiheissa. Massan valmistustapa ja käsittelyt, kuten jauhatus vaikuttaa kuitujen ominaisuuksiin ja käyttäytymiseen. Kuiduilla itsellään on puulajin mukaan tietyt ominaisuudet. Rainanmuodostuksessa viiraosan rakenne, kuitujen orientoituminen, kuiturakenne, formaatio ja vedenpoistotapa vaikuttaa. Märkäpuristusosalla veden poistuessa rainasta raina alkaa lujittua, ja kuivatusosalla lujat kuitu-kuitusidokset mahdollistuvat.

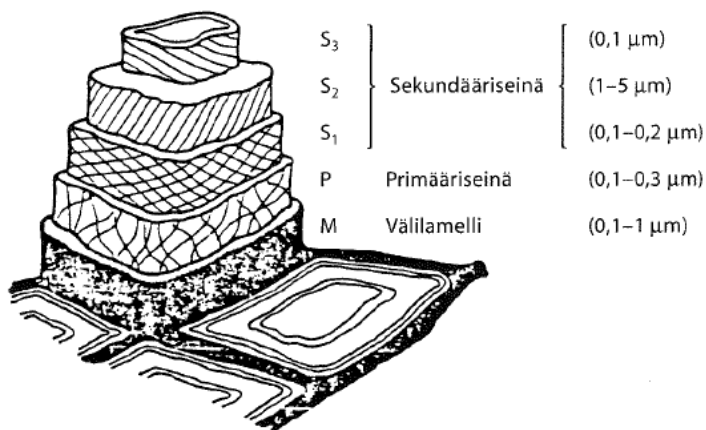
Lujuuteen voidaan vaikuttaa myös kemiallisesti. Tärkkelys on yksi yleisimmistä paperinvalmistuksessa käytettävistä kemikaaleista kuitujen ja mineraalien jälkeen. Tärkkelyksen lujuutta kasvattava toiminta perustuu rainan sidosten lukumäärän kasvattamiseen, joka on yksi lujuuden perusta. Erilaisilla lujuuskemikaaleilla saadaan kasvatettua rainan lujuutta lopputuotteen tarpeiden mukaisesti. Lujuuskemikaaleja käytetään erityisesti silloin, kun paperin muiden ominaisuuksien ei haluta heikentyvän jauhatuksen määrän lisäämisellä.

Työssä käytetyt kemikaalit, mittausmenetelmät, tulokset ja johtopäätökset kuuluvat luottamukselliseen osaan, ja ne on poistettu julkisesta raportista.

2 MASSAT

2.1 Puukuitujen ominaisuudet ja kemiallinen koostumus

Paperinvalmistuksessa käytettävät kuidut voidaan jaotella kolmeen erilaiseen tyyppiin: havupuut, lehtipuut sekä muut kuin puukuidut. Havupuun kuidut ovat pitkiä, noin 3–7 mm. Lehtipuukuidut ovat huomattavasti lyhyempiä, 1–2 mm pituisia. Paperinvalmistuksessa kuiduilla on merkittävä vaikutus valmistettavan lopputuotteen ominaisuuksiin. Puukuidut koostuvat selluloosasta ja hemiselluloosasta, ligniinistä sekä uuteaineista. Pitoisuudet vaihtelevat puulajin mukaan: selluloosaa on noin 38–42 %, hemiselluloosaa 24–38 %, ligniiniä 20–30 % ja uuteaineita huomattavasti vähemmän kuin muita, noin 2–5 %. Kuidun soluseinämän rakenne on esitetty kuvassa 1. (Isotalo, K. 2004. 40)



KUVA 1. Puukuidun soluseinämän rakenne (Isotalo, K. 2004. 31)

Selluloosa on hiilihydraatti, josta suurin osa sijaitsee puusolun sekundääriseinän keskikerroksessa (S₂). Sen kiderakenne koostuu järjestäytyneistä kiteisistä alueista eli kristalliiteista sekä järjestäytymättömistä amorfisista alueista. Kristalliittipitoisuus on noin 45 %, selvää rajaa näiden välillä ei ole. Kemiallisen massan keitossa tapahtuu myös selluloosamolekyylien liukenemistä ja erityisesti niiden päätepilkkoutumista, johtuen sen rakenteesta. Tämä on keitossa haitallinen ja epätoivottu reaktio, sillä tällöin massan saanto pienenee. Selluloosalla on kyky sitoa itseensä vettä. Vesimolekyylit sitoutuvat vetysidoksilla järjestäytymät-

tömän amorfisen alueen hydroksyyliiryhmiin, jolloin kuidut turpoavat. Turpoamista voidaan lisätä massan valmistuksessa elektrolyyttiliuoksella. Kuivatuksessa vesi poistuu, jolloin sellupintojen välille syntyy vahvoja vetysidoksia, joka taas tekee valmistettavaan paperiin hyvän sidoslujouden. (Isotalo, K. 2004. 40–52)

Hemiselluloosa on myös hiilihydraatti, polysakkaridi kuten selluloosakin, jonka rakenne on hyvin samanlainen kuin selluloosalla. Tämän vuoksi ne voivat kiinnittyä selluloosan pinnoille. Hemiselluloosat sijaitsevat mikrofibrillien välissä vahvistaen rakennetta. Hemiselluloosien ketjurakenne on haarautunut ja monimutkainen, jonka vuoksi ne ovat amorfisia ja liukenevat jopa veteen. Niiden tehtävänä on yhdessä ligniinin kanssa säädellä puun soluseinän vesipitoisuutta. Hemiselluloosilla on ratkaiseva merkitys kuitujen sitoutumiskyvyn muodostumisessa, joka luo pohjan valmistettavan paperin lujuudelle. (Teknillinen korkeakoulu 2007; KnowPulp b 2020)

Ligniini sijaitsee puun välilamelleissa sekä solun sekundääriseinämässä (S). Sen tehtävänä on lisätä puun lujuutta sekä estää veden kulkeutumisen soluseinämien läpi. Solun seinämässä ligniini on liittyneenä hemiselluloosaan kovalenttisilla sidoksilla. Lehtipuilla ligniinipitoisuus on alhaisempi kuin havupuilla. Ligniinin rakennetta on tutkittu pitkään, eikä se ole vielä täysin tiedossa. Muiden yhdisteiden kanssa, esimerkiksi kemiallisen massan keitossa ligniini reagoi siinä olevien funktionaalisten ryhmien avulla. Tärkeimpiä ryhmiä ovat fenoliset hydroksyyliit, bentsyylialkoholi sekä karbonyyliiryhmät. Selluloosasta ja hemiselluloosasta poiketen ligniini on hydrofobinen aine. Tämän vuoksi paperinvalmistuksessa ligniini ei muodosta kovin helposti paperirainaa lujittavia sidoksia. Ligniinin poisto parantaa paperimassan lujuuksia myös sen takia, että ligniini sijaitsee kuitujen pinnalla heikentäen niiden sitoutumiskykyä. (Isotalo, K. 2004. 50–52; KnowPulp b 2020)

Uuteaineilla tarkoitetaan puussa olevan pihkan lisäksi erilaisia fenolisia yhdisteitä, jotka voidaan liuottaa neutraaleilla liuottimilla. Lehtipuun pihka koostuu rasvoista, vahoista sekä steroleista. Havupuussa pihka sisältää hartsihappoja, rasvoja sekä vapaita rasvahappoja. Niiden koostumukseen ja määrään vaikuttaa esimerkiksi puulaji, puun osa, kasvupaikka ja ikä. Uuteaineet erotetaan

massan valmistuksen yhteydessä jatkojalostusta varten, esimerkiksi orgaanisten kemikaalien valmistukseen. Paperinvalmistusprosessissa uuteaineet ovat haitallisia, ne aiheuttavat esimerkiksi sakkoja ja likaantumista. (Isotalo, K. 2004. 53–54; KnowPulp b 2020)

2.2 Kemiallinen massa

Kemiallisella massanvalmistuksella tarkoitetaan menetelmiä, joissa puukuitujen erottaminen toisistaan tapahtuu kemikaalien ja lämmön avulla. Kuituja toisiinsa sitova ligniini pyritään poistamaan liuottamalla se kemikaaleilla. Kuidut vapautuvat ja ovat tällöin huomattavasti ehjempiä kuin mekaanisessa massanvalmistuksessa. Valmistusmenetelmän takia kemiallisessa massassa on hienoainetta huomattavasti vähemmän kuin mekaanisessa massassa, yleensä alle 10 % painosta, kun mekaanisessa sitä on noin 30 %. Ligniinitömästä massasta valmistettua paperia kutsutaan puuvapaaksi. Kemiallinen massanvalmistus on monimutkainen ja kallis prosessi, saannon ollessa vain noin 40–55 %. (Isotalo, K. 2004. 59; Sirviö, J. 2008. 67)

Kemiallista massaa eli sellua valmistetaan kahdella pääperiaatteella: sulfaatti- ja sulfiittiprosessilla. Yleisin menetelmä on tänä päivänä sulfaattiprosessi, joka tehdään alkalisissa olosuhteissa. Sellun valmistus alkaa puumateriaalin esikäsitteystä, johon kuuluu puun kuorinta, pesu ja haketus. Hake pestään ja seuloetaan tasalaatuiseksi. Hakkeen keitto kemikaaliliemessä tapahtuu joko jatkuva-toimisena eli vuokeittona tai panostoimisena eli eräkeittona. Keiton jälkeen massa pestään, lajitellaan ja tarpeen mukaan valkaistaan. Valkaisemattoman sellun yleisiä käyttökohteita ovat esimerkiksi aaltopahvin valmistukseen käytettävät lainerit sekä säkki- ja käärepaperit. Sulfaattiprosessilla kuituihin saadaan paremmat lujuusominaisuudet kuin sulfiitti- tai bisulfiittiprosessilla. (Sirviö, J. 2008. 76)

Sellun valmistukseen käytetään sekä lehti- että havupuuta, ja näin saatavilla massoilla on erilaiset ominaisuudet sekä käyttökohteet. Pitkäkuituisella havupuusellulla haetaan lopputuotteelle lujuutta. Siitä käytetään lujuutta parantavien

ominaisuuksien takia myös nimitystä armeerausmassa. Lehtipuusellun käyttökohteita ovat hienopaperit, niiden tuoman sileyden sekä hyvän painettavuuden vuoksi. Sillä on heikommat lujuusominaisuudet kuin havusellulla, mutta parempi opasiteetti. Lopputuotteen asettamien vaatimusten mukaisesti lehti- ja havuselumassoja usein sekoitetaan sopivassa suhteessa. Sellua käytölle on useita syitä: sillä saadaan hyvä lujuus vahvan kuituverkoston vuoksi, jolloin ajettavuus paperikoneella on hyvä. Valkaistun massan korkea vaaleus ja vaaleuden pysyvyys, jolloin painettavuus ja arkistointikelpoisuus ovat hyviä. (KnowPap i 2020)

2.3 Mekaaninen massa

Mekaanisella massanvalmistuksella tarkoitetaan menetelmiä, joissa puuaines kuidutetaan mekaanisesti joko hionnalla tai haketta hiertämällä. Hioke on hionnalla ja hierre hiertämällä valmistettua massaa. Raaka-aineena kummassakin on useimmiten kuusi. Hiokkeen valmistukseen voidaan käyttää myös haapaa sekä koivua voidaan pieninä määrinä sekoitettuna havupuun joukkoon. Suomessa mäntyä käytetään harvemmin, mutta maailmalla se on yleinen hiokkeen raaka-aine. Hierteen valmistuksessa kuusen lisäksi käytetään myös mäntyä. (Klemetti, U., Kortelainen, V-A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H., Sironen R. & Sepälä, M. 2005. 38–67)

Näiden lisäksi mekaanisiin valmistusmenetelmiin kuuluu kemimekaaniset massat, joissa hake käsitellään ensin kevyesti kemikaaleilla, ja tämän jälkeen kuidutetaan mekaanisesti. Mekaanisen massan valmistuksessa puussa oleva ligniini jää massaan, toisin kuin kemiallisessa massan valmistuksessa. Kun puusta ei pyritä liuottamaan mitään, on näiden massojen saanto erittäin korkea, 85–98 %. Ja koska massa sisältää ligniinin, puhutaan siitä valmistetusta lopputuotteesta puupitoisena. Suurin saanto on hiokkeella, matalin kemimekaanisilla massoilla. Mekaanisen massan käytölle on useita syitä käyttökohteitten mukaan: taloudellisuus, hyvä palstautumislujuus, bulkki, jäykkyys sekä suuri hienoainepitoisuus. Haittana näillä on suuri sähköenergian kulutus valmistuksessa, alhainen lujuus sekä arkistointikelvottomuus. (Klemetti, U. ym. 2005. 38–67; KnowPap h 2020)

Hiokkeen valmistuksessa kuoritut ja pestyt määrämittaan sahatut kuusipuupöllit ladotaan koneen uuniin hiomakiven akselin suuntaisesti. Puita painetaan säädettävissä olevalla paineella pyörivää hiomakiveä vasten. Samalla hiomakivelle suihkutetaan lämmintä vettä, joka toimii hiontapintaa voitelevana ja jäähdyttävänä kerroksena, estäen näin puukuitujen palamisen. Lämmin vesi pehmentää puukuituja toisiinsa sitovaa ligniiniä, joka osaltaan mahdollistaa kuitujen irtoamisen. Hiomakiven pinnassa on pieniä kohoumia, jotka kiven pyöriessä mekaanisesti painavat kuituja kasaan kohoumien huippujen kohdalta. Kuidut palaavat alkuperäiseen muotoonsa kohouman mentyä ohi. Hiomakivi värähtelee hyvin nopeasti, jolloin puukuidut lämpenevät ja heikentyvät ja irtoavat ohuina kerroksina kitkavoimien vaikutuksesta. (Klemetti, U. ym. 2005. 38–67; KnowPap d 2020)

Prosessiolosuhteiden muutoksilla, kuten esimerkiksi suihkutettavan veden lämpötilan sekä hiontapaineen muutoksilla voidaan vaikuttaa massasta saatavan lopputuotteen ominaisuuksiin. Korkeammassa lämpötilassa tehty hionta tuottaa lujuudeltaan parempaa massaa kuin matalammassa lämpötilassa tehty. Tämä perustuu ligniinin parempaan pehmenemiseen, jolloin valmistettavan massan pitkäkuituus kasvaa. Hiontapaineen sekä suihkutettavan veden lämpötilan mukaan hiontaprosessien päätyypit ovat GW eli kivihioke, TGW eli kuumahioke, PGW eli painehioke sekä PGW-S eli superpaineioke. (Klemetti, U. ym. 2005. 38–67; KnowPap d 2020)

Hierre valmistetaan haketetuista puupalasista, joita hierretään mekaanisesti levy- tai kartiojauhimien välissä. Puun kuorinta ja haketus tapahtuu samalla tavalla kuin kemiallisen massan valmistuksessa. Hake syötetään jauhimien terien väliseen tilaan. Tila kapenee koko ajan teräaukkoa kohti mennessä, jolloin hakeet murskaantuvat ja kuituuntuvat yksittäisiksi kuiduiksi mekaanisen voiman takia. Kuituuntumista voidaan parantaa lämmön ja ligniiniä pehmentävien kemikaalien avulla. Erilaisia mekaanisia hierremassoja ovat RMP eli kylmähierre sekä TMP eli kuumahierre, jossa hake esilämmitetään ennen kuidutusta. Kemiomekaanisia massoja eli kemihierkeitä ovat CMP eli kemihierre, CTMP eli kuumahierre sekä BCTMP eli valkaistu kemikuumahierre. (Klemetti, U. ym. 2005. 38–67)

CMP-prosessissa kuidutus suoritetaan normaali-ilmanpaineessa, CTMP:ssä paineistettuna. Tänä päivänä lähes kaikki jauhimet ovat paineellistettuja, jonka vuoksi kemihierteellä tarkoitetaan käytännössä aina CTMP:tä. CTMP:n valmistuksessa voidaan käyttää havupuiden lisäksi lyhytkuituisempaa lehtipuuta. CTMP-prosessissa haketta höyrytetään noin 20–30 minuutin ajan. Hakepalaset kastuvat ja lämpenevät ja ligniini pehmenee. Seuraavaksi siihen imeytetään kemikaalia, havupuilla useimmiten natriumsulfaattia, lehtipuilla myös natriumhydroksidia voidaan käyttää. Tämä esikäsittely helpottaa kuitujen irtaantumista toisistaan, jolloin kuidut säilyvät ehjempinä ja jauhatukseen kuluu vähemmän energiaa. (Klemetti, U. ym. 2005. 38–67)

CTMP on yleisesti käytetty massa esimerkiksi kartonkien, pehmopaperien sekä fluff- eli revinnäismassojen valmistuksessa. Sillä on hyvä absorptiokyky, bulkki, tikuttomuus sekä hyvä lujuus. Vaaleus on mekaaniselle massalle tyypillisesti suhteellisen alhainen, jonka vuoksi se ei sovellu erittäin vaaleiden paperilajien valmistukseen. Vaaleuden pysyvyys on myös heikko massan sisältämän ligniinin vuoksi, sillä ligniinipitoinen paperi kellastuu ajan myötä. Kartonkien valmistuksessa CTMP:tä käytetäänkin usein keskikerroksessa tuomaan bulkkia ja jäykkyyttä, pinta- ja pohjakerroksiin käytettävä kemiallinen massa tekee tuotteelle korkean vaaleuden ja hyvän painettavuuden. Kartongeille käytetään erityisesti lehtipuumassaa. Havupuumassan yleisimmät käyttökohteet ovat alempi-laatuisten paino- ja kirjoituspapereiden tuotannossa, hyvän opasiteetin sekä ajettavuuden vuoksi. CTMP on massana edullisempaa kuin kemiallinen massa, joten sillä vaikutetaan prosessin taloudellisuuteen. (Klemetti, U. ym. 2005. 38–67; KnowPap a 2020)

2.4 Uusiokuitumassa

Uusiokuitumassalla tarkoitetaan vähintään kertaalleen kierrätetystä raaka-aineesta eli keräyspaperista valmistettua massaa. Uusiokuitumassa on valmistusprosessiltaan sekä ominaisuuksiltaan erilainen kuin kemiallinen tai mekaaninen massa. Uusiokuitumassa ei ole tasalaatuista johtuen siinä olevista erilaisista kuiduista. Kuidut ovat käyneet erilaisia käsittelyjä läpi vähintään kertaalleen, esi-

merkiksi jauhatuksen ja kuivatuksen. Tämän takia niiden käyttäytyminen on erilaista kuin ensiökuitumassoilla. Kuivatus aiheuttaa kuituihin sarveistumista, jota ei voida täysin poistaa uusiomassan valmistuksessa. Kuitujen sidokset eivät myöskään kokonaisuudessaan aukea massan valmistuksessa, vaan osa sidoksista hajoaa kuitujen katkeilemisen takia. Näin ollen uusiomassassa on huomattavasti enemmän hienoainesta kuin ensiökuitumassoissa. Tämä aiheuttaa ongelmia esimerkiksi rainan ajettavuuteen tarvittavan riittävän lujuuden syntyemisessä sekä pölyämisen muodossa. Lujuutta voidaan parantaa lisäämällä massaan pieni määrä ensiökuitusellua. Keräyspaperiin on myös vaikuttanut vaihtelevissa määrin vanhenemisilmiöt ja olosuhteet kuten lämpötila, kosteus ja valo. Tämän lisäksi massa sisältää epäpuhtauksia ja jäämiä esimerkiksi päällystyksestä. (KnowPap k 2020)

Uusiokuitumassan prosessointiin kuuluu siistaus, jolla tarkoitetaan painovärin, täyteaineiden sekä muiden lisäaineiden poistoa lajitellusta ja hajotetusta keräyspaperista. Yleinen menetelmä epäpuhtauksien poistoon on vaahdotus eli flotatio. Keräyspaperin epäpuhtauksia ovat esimerkiksi lehtien nidontaan käytetyt liimat, tarrat, lakkapinnoitteet, hiekat ja muut roskat. Massan puhtaus on tärkeää, sillä liat aiheuttavat helposti ongelmia ajettavuuteen sekä painatukseen muun muassa ratakatkoilla. Erilaiset keräyspaperit pyritään prosessoimaan erillään, jolloin massan ominaisuudet ovat tasalaatuisempia. Kaikki keräyspaperi ei kuitenkaan käy kierrätykseen. Esimerkiksi fleksolla painetut tuotteet aiheuttavat ongelmia, koska fleksopainoväriä ei pystytä poistamaan siistauksella. (Gilkey, M. & Seifert, P. 1998. 13–28; Klemetti, U. ym. 2005. 68–72; KnowPap j 2020)

Uusiokuitumassalla on monipuoliset käyttökohteet. Sanomalehtipaperi, aikakauslehtipaperi, pehmopaperituotteet, kartonkitekollisuuden hylsyjen raaka-aineena, kartonkien keskikerroksissa, aallotuskartongin ja lainereiden valmistukseen ja esimerkiksi kananmunakennojen valmistukseen. Massan luontainen vaaleus on alhainen, mutta valkaisulla päästään hyvään vaaleustasoon, joka osaltaan parantaa painettavuutta. Elintarvikehygienian vaatimusten takia uusiokuitua ei saa olla suoraan ruuan kanssa kosketuksessa. Kuitenkin ruokapakauksissakin sitä voidaan käyttää, mikäli pakattava tuote on esimerkiksi pussissa kotelon sisällä. (Gilkey, M. & Seifert, P. 1998. 16–17; KnowPap k 2020)

3 Z-SUUNTAINEN LUJUUS

3.1 Lujuuden merkittävyys

Paperin ja kartongin lujuus on tärkeää jokaisella valmistettavalla lajilla. Lujuus vaikuttaa merkittävästi valmistusprosessissa ajettavuuteen. Prosessin aikana rainaan kohdistuu räsitystä esimerkiksi konesuuntaisen vedon kautta, pintaliimauksessa ja erityisesti päällystyksessä rainan uudelleen kastuessa. Mikäli rainan kestävä lujuus on alhaisempi kuin prosessin aiheuttama räsitys, raina katkeaa. Tämä aiheuttaa tuotannonmenetyksiä ja ylimääräisiä kustannuksia.

Valmistusprosessia seuraava jatkojalostus asettaa omia vaatimuksiaan rainan lujuudelle. Eri jatkojalostusprosesseilla aiheutuu rainaan erilaisia räsityksiä, ja näin eri paperilajeilla on erilaisia vaatimuksia lujuudelle. Eräs hyvää z-suuntaista lujuutta vaativa jatkojalostusprosessi on offsetpainatus. Siinä käytettävä painoväri on tahmeaa, ja rainan pinnasta haljetessaan rainan sisäisen lujuuden tulee kestää halkeamisesta sisäiseen rakenteeseen aiheutuva räsitys. Offset on painomenetelmistä kaikista yleisin, ja sillä painettavia paperilajeja ovat muun muassa sanomalehtipaperit, LWC, SC sekä kartongit. Heatset offset -painomenetelmässä ongelmaksi voi tulla kupliminen, jolta välttyäkseen rainalla on oltava riittävä sisäinen palstautumislujuus. Jatkojalostuksen aiheuttamia räsityksiä on myös muun muassa stanssaus, jossa leikattavan aihion tulee kyetä säilyttämään muotonsa rikkoontumatta. Nuutauksessa materiaalin tulee kestää siihen kohdistuva litistämisen halkeamatta tai repeämättä. (Hakola, E. 2009. 56)

Hyvää palstautumislujuutta tarvitaan myös erilaisissa loppukäyttökohteissa. Esimerkiksi nestepakkauskartongeissa oikeanlainen pakkauksen avautuminen edellyttää aukeamisen tapahtuvan saumauksen kohdalta, eikä sisäisen rakenteen palstautumisesta. Pakkaus- ja kotelokartonkien kasaamisessa niiden tulee kestää taivuttaminen ilman, että eri kerrosten repeämistä tapahtuu. Aaltopahvin valmistuksessa aallotuskartongin tulee kestää aallottaminen.

Ympäristötietoisuus ja kestävä kehitys kasvaa jatkuvasti. Koneiden ajonopeuksien noustessa ja tuotteiden vaatimusten kasvaessa valmistusprosesseja tulee jatkuvasti pyrkiä optimoimaan uuden tutkimustiedon valossa. Materiaaleja pyritään säästämään ja vesikierron pitämään yhä suljetumpina. Aiempaa alhaisemmalla neliömassalla tulisi saavuttaa vastaavanlaiset lujuusominaisuudet kuin korkeamman neliömassan tuotteilla. Pyrkimys prosessien jatkuvaan kehittämiseen on olennaisessa osassa tämän päivän paperinvalmistusta.

3.2 Vaikuttavat tekijät

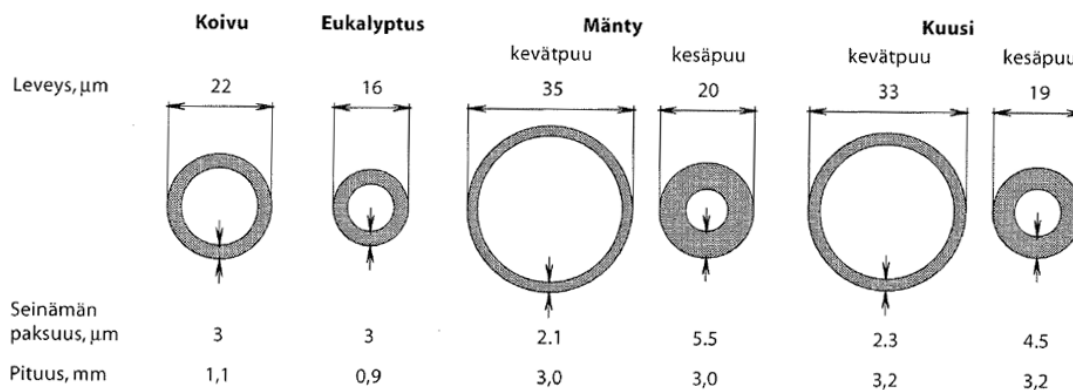
Z-suuntainen lujuus kasvaa tiheyden kasvaessa, mikäli se johtuu jauhatuksesta tai märkäpuristuksesta. Jauhatuksella on suurempi vaikutus, sillä sen tekemät joustavat kuidut mukautuvat paremmin ja luovat enemmän kuitusidoksia märkäpuristuksessa kuin jäykät jauhamattomat kuidut. Z-suuntaisen lujuuden syntyymiseen vaikuttaa pääsääntöisesti samat tekijät kuin tason suuntaiseen lujuuteen. Kuituorientaatiolla ei kuitenkaan ole todettu olevan vaikutusta z-suuntaiseen lujuuteen. (Kajanto, I. 2008. 259–260)

3.2.1 Puukuidut

Kuiduilla on puussa ollessaan pyöreä tai suorakulmaisen muotoinen poikkileikkaus. Ne voivat kuitenkin litistyä tai luhistua nauhamaisiksi massanvalmistuksen, märkäpuristuksen, kuivauksen tai kalanteroinnin yhteydessä. Tutkimuksissa on havaittu yhteys luhistumistaipumuksen ja kuidun seinämän paksuuden välillä. Ohuempiseinäinen kevätpuun kuitu luhistuu helpommin kuin paksumpiseinäinen kesäpuu. Kevätpuun kuitu jauhautuu helpommin ja sillä saavutetaan paremmat lujuusominaisuudet massaan kuin paksummilla kesäpuun kuiduilla. Kesäpuun kuiduilla saavutetaan kuitenkin parempi repäisylujuus kuin kevätpuun kuiduilla. Kemiallisen massan kuidut luhistuvat helpommin kuin mekaanisen massan kuidut. Luhistuneet nauhamaiset kuidut ovat joustavampia kuin luhistumattomat, jonka vuoksi niillä on kyky muodostaa kuitusidoksia suuremmalla alueella. Sidosten määrän kasvaminen kasvattaa lujuusominaisuuksia, mutta hei-

kentää bulkkia sekä optisia ominaisuuksia. Erilaisten puulajien tyypillisiä keskimääräisiä kuitumittoja on esitetty kuvassa 2. (Isotalo, K. 2004. 35; Sirviö, J. 2008. 71–72)

Kuitupituus on ominaisuus, joka on tyypillinen jokaiselle puulajille. Kuitupituuteen vaikuttaa puulajin lisäksi kuitujen käsittely massanvalmistusta varten, esimerkiksi jauhatus, joka yhtenä monista kuituun kohdistuvista vaikutuksista lyhentää keskimääräistä kuitupituutta. Pitkillä havupuun kuiduilla saadaan parempi lujuus kuin lyhyillä lehtipuun kuiduilla, sillä pitkään kuituun mahtuu yhtä kuitua kohden kuitu-kuitusidoksia enemmän kuin lyhyeen kuituun. Pitkäkuituista havupuumassaa, armeerausmassaa, käytetäänkin lujuusominaisuuksien parantamiseen. Kuvasta 2 voidaan havaita havupuilla olevan tyypillinen kuitupituus 3–4 mm ja lehtipuilla noin 1 mm. Kuitupituuden lisäksi kuidun leveys vaikuttaa saavutettavaan lujuuteen, sillä leveän kuidun luhistuessa sen sidoksia muodostava pinta-ala on suurempi kuin kapeilla kuiduilla. Pelkkä kuidun leveys ei riitä vielä saavutettavan lujuuden arviointiin, vaan tärkeä mitta on kuidun leveyden ja pituuden suhde, d/L . (Isotalo, K. 2004. 33)



KUVA 2. Erilaisten puulajien kuitumittoja (Isotalo, K. 2004. 34)

3.2.2 Massan jauhatus

Massan jauhatuksella tarkoitetaan prosessia, jossa vesilietteessä olevia puukuituja rasitetaan mekaanisesti jauhinterien välissä. Jauhatuksessa tavoitteena on saada aktivoitua kuitujen sitoutumiskyky, joka on edellytyksenä lujuuden synty-

miselle. Jauhamattomat kuidut ovat jäykkiä, jolloin ne muodostavat heikosti sidoksia ja rainaan ei synny riittävästi lujutta. Kuitujen sitoutumiskyky kasvaa jauhatuksessa kuuden eri mekanismin kautta:

1. Ulkoinen fibrillaatio: Tarkoittaa kudun ulommaisten kerrosten osittaista irtoamista ja haiventumista. Tällöin kuidun sidoskyky kasvaa haiventen paremman ulottuvuuden ja alhaisemman jäykkyyden vuoksi. Ulkoisen fibrillaation edellytyksenä on kuidussa olevan primäärikalvon poistuminen.

2. Sisäinen fibrillaatio: Tarkoittaa kuidun notkistumista, johtuen veden tunkeutumisesta kuituseinämän lamellien väliin. Myös sisäisen fibrillaation edellytyksenä on primäärikalvon poistuminen sekä osittain myös S1-kerroksen rikkoutuminen. Kuitu turpoaa ja siihen muodostuu kuidun sisäisiä selluloosa-vesi -sidoksia selluloosa-selluloosa -sidosten tilalle. Notkistuessaan kuidun lumen eli soluontelo lommahtaa kasaan, jolloin kuitu muuttuu putkimaisesta lattamaiseksi. Tällöin kuidun kontaktipinta-ala kasvaa huomattavasti putkimaiseen verrattuna, jossa kontaktin muodostavat vain pistemäiset kohdat.

3. Kuidun suoruuden muutokset: Kuitu käyttäytyy eri tavalla riippuen massan sakeudesta. Matalassa sakeudessa kuitu pyrkii suoristumaan, ja korkeassa sakeudessa kähertymään.

4. Kuitujen katkeileminen ja keskimääräisen kuitupituuden lyheneminen: Mekaaninen kuitujen rasitus aiheuttaa toivottujen muutosten lisäksi epätoivottuna kuitujen katkeilemistä. Kuitupituuden lyheneminen vaikuttaa lujuuksia alentavasti, sillä tällöin yhtä kuitua kohti ei muodostu yhtä monta sidosta kuin pidempää kuitua kohti muodostuisi. Varsinkin repäisyjuuuteen kuitupituuden lyheneminen vaikuttaa merkittävästi. Kuituun voi muodostua ennen katkeamistaan nivelkohta, joka taas lisää kuidun taipuisuutta.

5. Hienoaineen syntyminen: Tarkoittaa kuidun ja sen osasten jauhautumista pieniksi partikkeleiksi. Hienoaineella on kuitusidosten syntymistä edistävä vaikutus sen asettuessa paperirainassa varsinkin kuitujen risteyskohtiin.

6. Kuidun liukeneminen osittain tai kokonaan: Osittaisella liukenemisella muodostuu kuidun pintaan sitoutuva kerros. Kokonaan liukeneminen on epätoivottavaa, ja aiheuttaa ongelmia valmistusprosessissa. Liuenneet ja kolloidaaliset aineet häiritsevät esimerkiksi kationisten lujuuskemikaalien toimintaa. Mekaanisen massan jauhatuksessa liukenee ligniiniä, hemiselluloosaa sekä uuteaineita. Kemiallisesta massasta nämä ainesosat on jo keiton aikana liuenneet. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 112–114)

Jauhatuksen vaikutukset riippuvat jauhatusajasta sekä -tavasta. Erilaisia massoja jauhetaan eri tavalla johtuen kuitujen ominaisuuksista. Pitkäkuituista sulfaattisellua voidaan jauhaa rajummin kuin lyhytkuituista sulfaattisellua. Ja sulfaattisellu kestää paremmin kuin sulfiittisellu. Massassa oleva ligniini estää kuidun turpoamisen ja näin haittaa fibrilloitumista. Ligniini tekee kuidut jäykiksi, vaikeuttaa jauhatusta ja aiheuttaa kuitujen katkeilemista. Lujuusominaisuuksissa repäisylujuus saavuttaa huippunsa pian jauhatuksen aloittamisesta, heikentyen sen jälkeen jauhatuksen edetessä. Puhkaisu- ja vetolujuus kasvavat jauhatuksen edetessä. Kemiallisesti valmistetussa massassa kuidut ovat ehyempiä. Ne kestävät jauhatuksessa muokkautumista paremmin, koska niistä rakennetta jäykistävä ligniini on poistettu kemikaalien avulla. (Ryti, N. 1970. 43–51; Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 115)

3.2.3 Tärkkelys

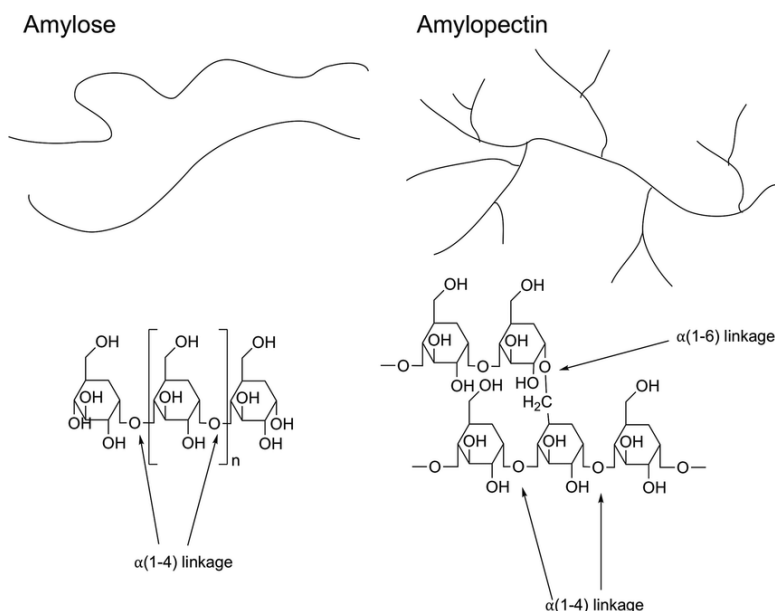
Tärkkelys on yksi yleisimmistä ainesosista paperiteollisuudessa, heti puukuitujen ja mineraalien jälkeen. Sillä on monia erilaisia käyttökohteita. Paperikoneen määrässä päässä sitä käytetään retention parantamiseen, vedenpoistokemikaalina, flokkulaatioaineena, alkalisen kemikaalin kantajana sekä rainan sisäisen lujuuden parantamiseen. Pintaliimauksessa tärkkelystä käytetään sitomaan irralliset kuidut rainan pintaan ja kasvattamaan pintalujuutta ja jäykkyyttä. Tärkkelys parantaa myös mittapysyvyyttä joka on tärkeää erityisesti painatukseen meneville paperi- ja kartonkilajeille. Massatärkkelyksen käytön vaikutukset lujuusominaisuuksiin on esitetty taulukossa 1. (Maurer, H. W. 2001. 1)

TAULUKKO 1. Massatärkkelyksen käytön vaikutukset lujuusominaisuuksiin
(Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 43)

Ominaisuus	Muutos	Selitys
Veto- ja puhkaisulujuus	Paranee	Lisää sidoksia, parempi hienokuidun retentio
Pintalujuus, pölyämättömyys	Paranee	Lisää sidoksia, parempi hienokuidun retentio
Palstautumislujuus	Paranee oleellisesti	Saadaan sidoksia rainan keskelle (vrt. pinta-liima pinnassa)
Jäykkyys	Paranee hiukan	Lisää sidoksia; paksuus säilyy lähes entisenä
Repäisyjujuus	Pienenee hiukan	Sidokset eivät aukea vaan katkeavat

Tärkkelystä voidaan valmistaa esimerkiksi maissista, vehnästä tai perunasta. Kemiallisesti tärkkelys on glukoosiryhmistä koostuva polymeeri kuten selluloosakin. Sillä on kuitenkin selluloosaan verrattuna erilaiset ominaisuudet, koska glukoosiryhmät ovat liittyneet eri tavalla toisiinsa. Tärkkelyksellä on samankaltainen kyky muodostaa vetysilloja kuin selluloosallakin. Tämän vuoksi sillä saadaan parannettua rainan lujuutta kuitusidosten lukumäärän kasvamisen avulla sekä sidosten jakaumaan vaikuttamalla. (KnowPap c 2020)

Tärkkelys koostuu kahdesta ominaisuusiltaan erilaisesta osasta: haaroittuneesta amylopektiinistä sekä lineaarisesta amyloosista. Amylopektiini sitoutuu kuituihin ja tärkkelysmolekyyleihin muodostaen kolmiulotteisen sidosverkoston. Amyloosi sitoutuu suoraan selluloosakuitujen pintaan kuten selluloosamolekyylit. Kuvassa 3 on havainnollistettu amyloosin ja amylopektiinin rakenteellisiä eroavaisuuksia.



KUVA 3. Amyloosin ja amylopektiinin rakenteelliset eroavaisuudet (ResearchGate 2018)

Näiden kahden komponentin suhteelliset jakaumat tärkkelyksessä riippuvat siitä, mistä ainesosasta tärkkelys on peräisin. Kuvassa 4 on esitetty yleisimpien tärkkelyksen lähteiden amyloosin ja amylopektiinin jakaumat. Kuvasta voidaan havaita, että eri lähteistä saatavasta tärkkelyksestä suurin osa, noin 70 % on amylopektiiniä. Tärkkelyksellä saatavan lujuuden kannalta on sitä parempi, mitä enemmän siinä on amylopektiiniä suhteessa amyloosiin. (Scott, W. E. 1996. 53; Belgacem, M. & Pizzi, A. 2016. 445; KnowPap c)

Starch	Amylose Avg., %	Degree of Polymerization	Amylopectin, %
Corn	28	800	72
Potato	21	3000	79
Wheat	28	800	72
Tapioca	17	3000	83
Waxy maize	0	...	100
High-amylose corn	40-70	600	30-60
Grainsorghum	25	800	75
Waxy grain sorghum	0	...	100
Rice	17	...	83
Sweet potato	20	...	80
Sago palm	27	740	83
Banana	20	...	80

KUVA 4. Tärkkelyksen lähteiden amyloosin ja amylopektiinin suhteelliset osuudet (Maurer, H. W. 2001. 11)

Tärkkelystä muokataan käyttökohteen mukaisesti liittämällä niihin anionisia tai kationisia ryhmiä. Muokkaaminen vaikuttaa tärkkelyksen ominaisuuksiin, kuten esimerkiksi liukoisuuteen, viskositeettiin ja retentioon. Paperinvalmistuksessa yleisimmin käytetään kationista tärkkelystä. Kationinen sen takia, että suurin tärkkelyksen adsorptioon kuitujen pintaan vaikuttava voima ovat sähköiset veto-voimat. Natiiveilla, eli luonnollisessa olomuodossaan olevilla tärkkelyksillä retentio on noin 20–50 %, kun kationisella massatärkkelyksellä se on lähes 100 %. Natiiveja tärkkeitä käytetään lähinnä pintaliimauksessa, kationisia massatärkkelyksenä. (Levlin, J. E., Nordman, L. & Visti, J. 1983. 300–302; Belgacem, M. & Pizzi, A. 2016. 445; KnowPap c 2020)

Tärkkelykset voivat olla joko kylmä- tai kuumaliukoisia. Kylmäliukoinen tärkkelys on esigelatinoitu, eli keitetty ja sen jälkeen kuivatettu jatkuvatoimisesti. Se annostellaan paperikoneelle kylmänä, ja sen vaikutus lujuuteen perustuu kuivatusosalla tapahtuvaan gelatinoitumiseen. Kuumaliukoinen tärkkelys vaatii liuetaakseen keittämisen, ja se annostellaan tietyssä lämpötilassa paperikoneelle. (Belgacem, M. & Pizzi, A. 2016. 445; KnowPap c 2020)

3.2.4 Toiminnalliset kemikaalit

Toiminnallisilla kemikaaleilla tarkoitetaan paperin valmistusprosessissa käytettäviä lisäaineita, joiden avulla pyritään vaikuttamaan joko prosessin toimivuuteen tai lopputuotteen laatuun. Tällaisia kemikaaleja ovat esimerkiksi vaahdonestoaineet, mikrobien torjunta-aineet, retentioaineet sekä erilaiset lujuuksiin vaikuttavat kemikaalit, kuten märkä- tai kuivalujakemikaalit. Lujuuskemikaalien käyttöä paperiteollisuudessa käsitellään laajemmin edempänä.

3.2.5 Rainanmuodostusosa sekä rainan rakenne

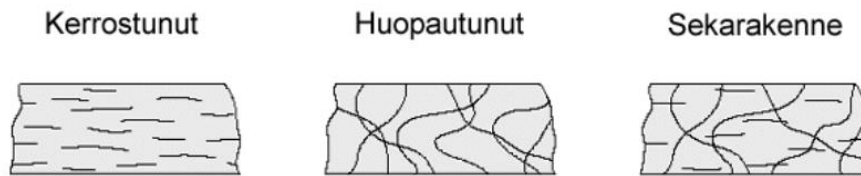
Rainanmuodostusosalla tarkoitetaan paperikoneen perälaatikkoa, sen syöttöputkistoa sekä viiraosaa. Perälaatikolla putkessa virtaava matalan sakeuden paperimassa eli massasulppu levitetään ohjastusti viiran levyiseksi massasuihkuksi.

Viiraosalla massasulpusta suotautuu huomattava osa siihen suihkutetusta vedestä pois, sulpun kuiva-ainepitoisuuden näin samalla kasvaessa. Kuidut ja muut ainesosat sekä osa vedestä jäävät viiran päälle, josta ne jatkavat puristusosalle.

Paperirainaan muodostuvan lujuuden perustana ovat kuitu-kuitusidokset. Lujuus on riippuvainen yksittäisten kuitujen lujuudesta, kuitu-kuitu sidosten lujuudesta, niiden lukumäärästä sekä näiden sidosten tasaisesta jakautumisesta koko rainassa. Tärkeitä lujuuteen vaikuttavia tekijöitä rainanmuodostusosalla ovat kuitujen orientoituminen sekä kerroksellisuus. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 55–60)

Kuituorientaatiolla tarkoitetaan kuitujen suuntajakauman epäsymmetrisyyttä. Kuituja on useimmiten enemmän konesuuntaisesti kuin poikkisuuntaisesti suuntautuneena. Tämä johtuu viiraosalla suotautuvan sulpun ja jo muodostuneen kuitumaton välisestä konesuuntaisesta nopeuserosta. Kuituorientaatio vaikuttaa useisiin paperin ominaisuuksiin ja erityisesti lujuuksiin. Lujuudet ovat usein merkittävästi erilaisia kone- ja poikkisuuntaan mitattuina kuituorientaation vuoksi. Nopeuseron lisäksi orientoitumiseen vaikuttaa kuitujen kyky kääntyä orientoivan voiman suuntaisesti. Sakeuden nosto ja flokit alentavat orientaatiota. Korkeammassa sakeudessa flokit ovat lujempia ja kuiduilla ei ole tilaa kääntyä voiman suuntaisesti. (Aaltonen, P. & Nordman, L. 1983. 178–183; Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 55–60)

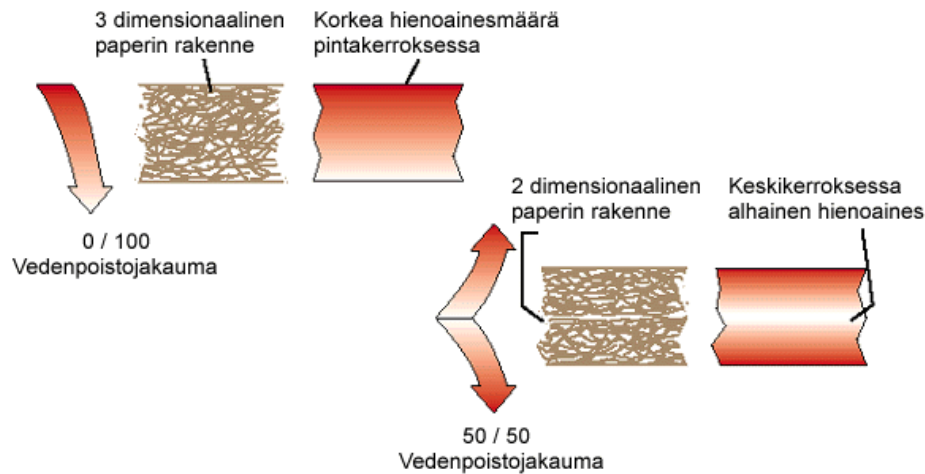
Raina voi olla rakenteeltaan kerroksellinen tai huopautunut. Kuvassa 5 on esitetty rainan kuituverkoston z-suuntaiset rakennetyypit. Kerrostuneessa rakenteessa suurin osa kuiduista on asettunut tason suuntaisesti päällekkäin. Tällainen rakenne tulee, kun veden poistuu viiralta suotautumalla. Kuitujen pituuden takia ne asettuvat viiraosalla luonnostaan tason suuntaisesti. Huopautuneella rakenteella tarkoitetaan sitä, että kuiduilla ei ole selkeää suuntautumista. Kuidut ovat saostuneet ja flokkautuneet kimpuiksi rainanmuodostuksessa, esimerkiksi erilaisten nopeus- ja leikkauskenttien rajakerrosten seurauksena. Viirasuihkun turbulenssitaso ja laajuus vaikuttaa myös merkittävästi rainan kerrosrakenteeseen. Tällaisen rakenteen omaavassa rainassa paksuussuuntainen lujuus on parempi kuin kerroksellisessa rakenteessa, koska kuitujen välisiä vahvoja sidoksia on myös paksuussuunnassa. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 55–60)



KUVA 5. Kuituverkoston z-suuntaiset rakennetyypit (KnowPap e 2020)

Rainanmuodostusosalla määrätty paperin formaatio eli pienimittakaavainen neliömassavaihtelu. Kuitukimput heikentävät formaatiota, sillä tällöin rainaan tulee ohuempia ja paksumpia kohtia, joiden ominaisuudet ovat erilaisia. Lujuuksien kannalta on sitä parempi, mitä tasaisemmin neliömassa on rainassa jakautunut. Lujuus kasvaa formaation parantuessa. Kevyiden kohtien lujuus on heikompi kuin korkeamman neliömassan kohdissa, ja rasitettaessa rainaa nämä ovat heikkoja lenkkejä. Formaation heikentyessä vetolujuus, murtovenymä ja puhkaisulujuus huononevat. Repäisylujuuteen sillä ei ole vaikutusta. (Aaltonen, P. & Nordman, L. 1983. 184–191; Häggblom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 55–60)

Viiraosan vedenpoisto aiheuttaa muotoutuvaan rainaan hydrodynaamisia voimia, kun vesi pyrkii virtaamaan kuitujen läpi poistuessaan viiralta. Nämä voimat rikkoivat syntyneitä kuitukimppuja. Vedenpoiston suunnalla on myös huomattava vaikutus rakenteeseen. Kuvassa 6 on esitetty vedenpoiston suunnan vaikutus muodostuvaan rakenteeseen. Parhaan lujuuden rainaan saa aikaiseksi tasoviiralla, jossa vedenpoisto tapahtuu suotautumalla yhteen suuntaan. Kuvassa tämä tilanne on nähtävillä vasemman puoleisimpana, 0/100 vedenpoistojakaumana. Kiftaformerilla vedenpoisto tapahtuu kahteen suuntaan. Tätä esittää kuvan oikean puolimmainen malli, 50/50 vedenpoistojakauma. Tällöin rainaan jää paksuus-suunnan keskikohtaan aina lujuudeltaan heikompi kohta, josta vedenpoiston suunta on vaihtunut. (Häggblom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 55–60)



KUVA 6. Vedenpoiston suunnan vaikutus muodostuvaan rakenteeseen (Know-Pap m 2020)

3.2.6 Märkäpuristusosa

Puristinosalla märkä raina kulkee nippien välistä, joka puristaa rainassa olevaa vettä mahdollisimman paljon pois. Rainaa puristetaan joko yhtä huopaa vasten tai kahden huovan välistä. Puristinosalla on tyypillisesti 2–4 nippiä. Viiraosalta tullessaan rainan kuiva-ainepitoisuus on noin 17–20 %, ja se nousee puristinosalla 35–45 %:iin. Puristinosan tarkoituksena on kuiva-ainepitoisuuden nostaminen, rainan lujuuden kasvattaminen ja siten ajettavuuden parantaminen sekä kuivatusosalla tarvittavan kuivatusenergian alentaminen. Kaksihuopaisessa puristuksessa rainasta poistetaan vettä kumpaankin suuntaan. Tällöin rainan pintojen tiheys on suurempi kuin rainan keskiosan. (Abbott, J. C. & Scott, W. E. 1995. 29; Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. 2009. 213–226; KnowPap f 2020)

Veden poistuessa raina tiivistyy ja lujittuu. Lujuuksiin sillä on merkittävä vaikutus. Veden poistuessa rainasta kuidut joutuvat lähemmäksi toisiaan. Kun kuiva-ainepitoisuus nousee tietylle tasolle, lujat kuitujen väliset sidokset mahdollistuvat. Tämä tapahtuu useimmiten puristinosalla. Yksipuoleisessa puristuksessa raina tiivistyy enemmän siltä puolelta, joka puristuu vettä poistavaa huopaa vasten. Tällöin huovan puoleisen pinnan pintalujuus ja tiheys on suurempi kuin vastakkaisen puolen. Rainan puolien välinen eroavaisuus on sitä suurempi mitä suu-

remmalla paineella ja lyhyemmällä vaikutusajalla rainaa nipissä puristetaan. Äärettömästi rainaa ei kuitenkaan voida puristaa, sillä vaarana on vielä märän rainan meneminen kuralle eli rikkoutuminen sekä bulkin aleneminen. (Abbott, J. C. & Scott, W. E. 1995. 29; Kajanto, I. 2008. 260; Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. 2009. 217; KnowPap f 2020; KnowPap I 2020)

Märkäpuristusosalla rainan lujuus riippuu kuitenkin suurimmaksi osaksi mekaanisesta kuitujen välisestä kitkasta sekä veden pintajännitysvoimista, jotka sitovat kuituja yhteen. Kuitujen kitkaan vaikuttavat muun muassa kuitujen pituus, taipuisuus, litistymisherkkyys, kiharaisuus rainassa sekä kuidun pinnan karheus. (Levlin, J. E., Nordman, L. & Visti, J. 1983. 707)

3.2.7 Kuivatusosa

Kuivatusosalle tullessa rainan kuiva-ainepitoisuus on noin 35–45 %. Tämän noustessa 50–60 %:iin, pintajännitysvoimat ovat saaneet kuidut niin lähelle toisiinsa, että niiden välille alkaa syntyä vetysidoksia. Tämän myötä rainan lujuus alkaa kehittyä nopeasti. (Levlin, J-E. ym. 1983. 707)

Kuivatusosalla kuidut liittyvät yhteen kuitujen välisillä sidoksilla muodostaen verkoston, jonka avulla rainaan muodostuu mekaanista lujuutta. Kuivatuksen aikana kuiduista tulee jäykkiä ja niiden sijainti rainassa lukittuu. Kuidut litistyvät, jolloin märkä ja putkimaisen rakenteen omaava kuitu muuttuu nauhamaiseksi veden poistuessa siitä. Litistytessään kuitujen sitoutumispinta-ala kasvaa, kun ne muodostavat sidoksia muiden samalla tavalla litistyneiden kuitujen kanssa. Kuitujen ominaisuuksilla, kuten kuidun pituudella on vaikutusta muodostuvaan lujuuteen. Pitemmillä kuiduilla on pääsääntöisesti enemmän sidoksia kuin lyhyemmällä kuiduilla. (Aaltonen, P. & Nordman, L. 1983. 169–173; Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. 2009. 13)

Kuituja yhteen liittävästä voimista on useita eri käsityksiä mekaanisten kitkavoimien ja kemiallisten sidosvoimien välillä. Tämän hetkisen tiedon perusteella valitsevin sidosvoima on vetysidoksilla. (Aaltonen, P. & Nordman, L. 1983. 176)

Paperiin lujuus muodostuu kuitujen välisistä sidoksista. Pääasiassa nämä sidokset rakentuvat kuitujen selluloosan ja varsinkin hemiselluloosan hydroksyyli-ryhmien välisistä vetysidoksista. Näitä sidoksia on runsaasti kuitujen sisällä ja ne ovatkin kuidun rakenneosien koossapitävä voima. Paperinvalmistusprosessissa kuitujen välisiä sidoksia pyritään saamaan runsaasti, jolloin rainaan syntyy riittävä lujuus. Kuitujen välinen sidos on luja, mutta aukeaa helposti joutuessaan kosketuksiin vapaan veden kanssa. Vesimolekyyli muodostaa uuden sidoksen hydroksyyli-ryhmän kanssa, samalla peittäen selluloosan ja hemiselluloosan osat, jotka voisivat muodostaa uusia vetysidoksia. Kuivatusosalla rainaa haihduttaessa vapaa vesi poistuu rainasta, selluloosan ja veden väliset sidokset purkautuvat ja niiden tilalle muodostuu selluloosa-selluloosa sidoksia, kun kuidut ovat riittävän lähellä toisiaan. (Ryti, N. 1970. 16–17)

Lujuuden syntymiseen vaikuttaa myös selluloosan kiteisyys ja amorfisuus. Kiteinen osa muodostaa heikommin kuitujen välisiä sidoksia, sillä sen rakenne on tarkoin kiteen määräämässä muodossa. Sen hydroksyyli-ryhmät, jotka sidoksia muodostavat, ovat vain harvoin geometrisesti oikeassa asennossa viereisen kiteen suhteen, jotta sidoksen syntyminen olisi mahdollista. Amorfinen selluloosa ja varsinkin hemiselluloosa, jonka ketjumolekyylien asento ei ole tarkoin tietyn kiderakenteen mukainen, muodostaa hyvin sidoksia. Se pystyy hakeutumaan asentoon, jossa vetysidosten syntyminen viereisten ketjujen kanssa mahdollistuu, kun rainasta poistetaan vettä. (Ryti, N. 1970. 17)

3.2.8 Kalanterointi

Kalanterointi on paperin valmistusprosessin vaihe, joka voidaan tehdä joko suoraan paperikoneella tai erillisenä jälkikäsittelyvaiheena. Siinä raina puristetaan yhden tai useamman nipin läpi. Kalantereita on erityyppisiä valmistettavan lajin tarpeiden mukaisesti. Kalanterin telat voivat olla sileitä ja kovia metallisia, tai toinen tela voi olla pehmeä ja toinen kova. Tällöin puhutaan softkalanterista. Telojen materiaalilla vaikutetaan siihen, kuinka voimakkaasti kalanteri vaikuttaa rainan eri puolille. Päälystettävillä paperilajeilla on usein esikalanterointi ennen päälystystä ja loppukalanterointi päälystysten jälkeen. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 204–205)

Kalanteroinnin avulla vaikutetaan erityisesti rainan pintaominaisuuksiin sekä paksuuden hallintaan. Kalanterointi parantaa rainan sileyttä ja kiiltoa, pienentää ilmanläpäisevyyttä, öljynabsorptiota sekä hieman myös toispuoleisuutta. Epäsuotuisia muutoksia kalanteroinnilla on paksuudesta riippuvaisten ominaisuuksien muutokset kuten tiheyden kasvaminen, lujuuksien laskeminen, paksuuden aleneminen sekä opasiteetin ja vaaleuden aleneminen. Kalanteroinnin vaikutuksiin voidaan vaikuttaa telojen materiaalilla ja lukumäärällä, lämmityksellä, puristus-paineella sekä viipymäajalla nipissä. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 204–207)

Telojen kovuuden lisääntyessä rainan lujuusominaisuudet heikkenevät ja bulkki laskee. Kovilla teloilla kalanteroitaessa kalanteri tasoittaa rainan paksuuden. Tällöin rainan tiheyteen tulee pienmittakaavaista vaihtelua. Suuremman paksuuden kohdassa nippipaine puristaa kuituja kokoon katkoen niitä ja jo syntyneitä kuitusidoksia. Pehmeäpintaisissa kalantereissa telan pehmeä pinta joustaa rainan pinnan mukaisesti, jolloin vaikutus lujuuksien kannalta on parempi. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 210)

3.2.9 Pintaliimaus

Pintaliimauksella tarkoitetaan osaprosessia, jossa paperikoneella kuivatusosan jälkeen raina ajetaan pintaliimausyksikön läpi. Pintaliimausmenetelmiä on kaksi: perinteinen lammikkoliimapuristin sekä uudempi filminsiirtoliimaus. Lammikkoliimapuristimessa raina kulkee kahden telan muodostaman nipin läpi, joiden välissä on lammikkona liimaliuosta, useimmiten tärkkelysliuosta. Filminsiirtoliimauksessa liima annostellaan ohuena liimafilminä rainan päälle. Lammikkoliimapuristimella saatava palstautumislujuus on parempi kuin filminsiirtomenetelmällä, sillä nipin läpi kulkiessaan lujuutta parantava liima absorboituu rainan sisälle. Filminsiirtomenetelmässä raina ei kulje tiiviin nipin läpi, jonka vuoksi lujuus jää heikomaksi, kun liima jää rainan pinnalle. Pintaliimausyksikön jälkeen raina jälleen kuivataan. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 180–181)

Pintaliimaus parantaa sidoslujutta, jolloin z-suuntainen lujuus kasvaa. Pintaliimaus parantaa kuitenkin eniten pintalujutta, sillä liimauksessa käytettävä liuos vaikuttaa rainassa ennen kaikkea pintaan. Pintaliimaus tasoittaa ja tiivistää rainan pintaa. Päälylystykseseen menevillä paperi- ja kartonkilajeilla on usein pintaliimaus ennen päälylytystä. Näin saadaan vähennettyä päälylysteen absorboitumista rainan sisään. (Kajanto, I. 2008. 259)

Pintalujudella tarkoitetaan paperin pinnan kykyä vastustaa kuitujen irtoamista, kun siihen kohdistuu niitä irti repivä voima. Hyvä pintalujuus on tärkeää monissa jatkojalostusprosesseissa. Esimerkiksi painatuksessa riittämätön pintalujuus aiheuttaa laadun alenemista, muun muassa painojäljen epätasaisuutta ja kirppuja painojälkeen kuitujen irrotessa. Heikko pintalujuus näkyy myös pölyämisenä, kun hienoaines pääsee irtoamaan rainan pinnasta. (Levlin, J-E. 1999. 148)

Pintaliimauksella rainan pinnassa olevat irralliset kuidut ja hienoainekset sidotaan rainan pintaan. Pintalujuden paraneminen perustuu rainan sitoutuneisuuden kasvamiseen, pintaliimauksessa käytettävän tärkkelyksen muodostaessa vetysidoksia rainan pinnassa olevien kuitujen kanssa. (KnowPap g 2020)

4 SÄHKÖISET OMINAISUUDET

4.1 Varaustila

Varaustilalla tarkoitetaan massasulpun nestefaasin sähkövarauksen suuruutta litraa kohden. Nestefaasissa olevilla liuenneilla ja kolloidaalisilla aineilla on useimmiten voimakas anioninen varaus. Nämä ainekset ovat prosessia haittaavia, ja niitä kutsutaankin anioniseksi roskaksi. Anionista varausta voidaan neutraloida kemikaaleilla, joilla on alhainen molekyylimassa ja korkea varaustiheys. Anioninen roska lisää muun muassa toiminnallisten kemikaalien kulutusta. Ne ovat usein kationisia ja ohjautuvat näin sähköisillä vetovoimilla liuenneiden aineiden luokse, jolloin niiden tarkoituksenmukainen vaikutus prosessiin jää alhaisemmaksi. Varaustilaa voidaan neutraloida myös vaihtamalla prosessissa käytettävää kiertovettä puhtaammaksi, jolloin nestefaasissa olevien liuenneiden ja kolloidisten aineiden määrä alenee. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 148)

Varaustila voidaan määrittää titraamalla. Määritettävästä näytteestä tulee ensin suodattaa kiintoainekset pois. Titraukseen käytetään näytteen varauksen suunnan mukaan anionista tai kationista polyelektrolyyttiä, jonka vahvuus tunnetaan. Anioniselle näytteelle käytetään kationista polyelektrolyyttiä ja toisin päin. Näytettä titrataan, kunnes sen varaus on neutraloitunut. Varaustila saadaan laskettua polyelektrolyytin kulutuksen perusteella. Mittauksessa ei kuitenkaan saada tietoa siitä, mikä näytteessä olevan varauksen aiheuttaa. Varaustilan yksiköksi saadaan $\mu\text{ekV/l}$. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 148)

4.2 Johtokyky

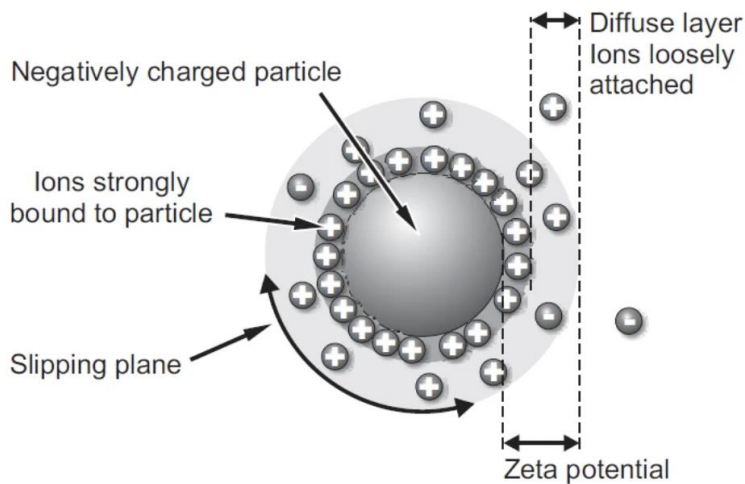
Johtokyvyllä tarkoitetaan massasulpun kykyä johtaa sähkövirtaa. Mitä enemmän liuoksessa on ioneja, sitä paremmin liuos johtaa sähköä. Massasulpuissa oleva liuennut epäorgaaninen aine kasvattaa massan johtokykyä. Tätä voidaankin pitää massassa olevien kaikkien liuenneiden suolojen pitoisuuden mittana, eikä sen avulla pystytä mittaamaan vain yhden tietyn liuenneen aineksen pitoisuutta.

Johtokykyyn vaikuttaa varaustilan kaltaisesti paperikoneen kiertovesien puhtaus. Puhtaammissa vesissä on vähemmän liuenneita aineita, jolloin sen johtokyky on alhaisempi kuin likaisemmissa vesissä joissa on runsaammin ioneja. Johtokyky eli konduktiivisuus on resistiivisyyden käänteisluku, ja sen yksikkö on Siemensiä/metri, S/m. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. 148; KnowPulp a 2020; Opetushallitus 2020)

Mitä korkeampi on johtokyky, sitä suurempi flokkaantumistaipumus massassa olevilla kuiduilla on. Korkea johtokyky voi näin ollen vaikuttaa paperin rakentamiseen ja formaatioon. Johtokyvyn mittaustulokseen vaikuttaa olennaisesti lämpötila ja pH. Lämpötilan nousu lisää liuoksessa olevien ionien liikettä, jolloin johtavuus paranee. Johtokyky tulee mitata 25 °C lämpötilassa, tai mikäli mittaus suoritetaan muussa lämpötilassa, tulee tulos lämpötilakorjata erillisten kertoimien mukaan. Prosessivesien johtokyky vaihtelee laajalla skaalalla. Avoimet prosessit, joissa käytetään paljon puhdasta vettä, johtokyky voi olla 0,6 mS/cm. Hyvin suljetuissa vesikiertoissa johtokyky on korkeampi, jopa 8 mS/cm. (Wang, F. & Hubbe, M. A. 2002; Gess, J. M. 2005. 72; KnowPulp a 2020)

4.3 Zeta-potentiaali

Zeta-potentiaali käsitetään liittyvän vesilietteessä olevien kiintoainepartikkeleiden varaukseen, eikä se kerro kolloidifaasin tai liuenneiden aineiden varaustiheydestä. Zeta-potentiaali koostuu kiintoainepartikkelin pinnan ympärillä olevasta kahdesta sähköisen varauksen omaavasta kerroksesta. Kuvassa 7 on esitetty kiinteä partikkeli ja nämä sähköiset kerrokset sen ympärillä. Lähimpänä kiinteätä partikkelia on Sternin kerros, jossa olevat ionit ovat vastakkaismerkkisesti varautuneita kuin kiinteän partikkelin pinta. Ionit ovat tiiviisti partikkelin läheisyydessä. Kauempana partikkelin pinnasta on partikkelin mukana liikkuva kerros, diffuusikerros, jossa olevat ionit ovat myös vastakkaismerkkisesti varautuneita kuin partikkelin pinta. Tämä kerros ei ole yhtä tiivis kuin Sternin kerros, ja ionit pääsevät liikkumaan vapaammin kuin lähempänä olevassa kerroksessa. Zeta-potentiaalilla tarkoitetaan jännitteen suuruutta, joka mitataan ulomman kerroksen reunalta. Tulokseksi saadaan millivolteja, mV. (NanoComposix 2020)



KUVA 7. Kiinteää partikkelia ympäröivä sähköinen kaksoiskerros (NanoComposix 2020)

Kuituaineksella kuten muillakin kiinteillä partikkeleilla on massasulpuissa negatiivinen sähkövaraus. Kokonaisvarauksen suuruus voi kuitenkin vaihdella suuresti. Esimerkiksi täyte- ja päällysteaineena käytettävällä titaanidioksidilla on korkea anioninen varaus, ja jauhetulla kalsiumkarbonaatilla varaus voi olla jopa hie-man kationinen. Massan käsittelyt, kuten esimerkiksi valkaisu vaikuttavat partikkelien varauksiin. Massan sisältämien kiintoainepartikkelien, prosessissa käytettävien täyteaineiden ja kemikaalien vaihtelut voivat muuttaa paperikoneen määränpään kemialla merkittävästi. Massan zeta-potentiaali vaikuttaa muun muassa retentioon. Retentiokemikaalien ja muiden apuaineiden toiminta perustuu pitkälti sähköisiin ominaisuuksiin, jolloin toimiakseen oikein niillä tulee olla vastakkaismerkkinen varaus kuitumateriaaliin nähden. Paras retentio saavutetaan, kun zeta-potentiaali on välillä ± 10 mV. (Bajpai, P. 2018; Moore, R. 2020)

LÄHTEET

Aaltonen, P. 1986. Kuituraaka-aineen ja paperin testausmenetelmiä. Vaasa: Otakustantamo.

Aaltonen, P. & Nordman, L. 1983. Paperin rakenne. Teoksessa Arjas, A. (toim.) Paperin valmistus – osa 1. Helsinki: Suomen paperi-insinöörien yhdistys.

ABB. a. 2020. L&W Bursting Strength Tester. Pdf-tiedosto. Luettu 16.4.2020. https://search-ext.abb.com/library/Download.aspx?DocumentID=3BLW180_18100den100&LanguageCode=en&DocumentPartId=&Action=Launch

ABB. b. 2020. L&W Moisture Tester. Pdf-tiedosto. Luettu 13.4.2020. <https://search-ext.abb.com/library/Download.aspx?DocumentID=3BLW86200den100&LanguageCode=en&DocumentPartId=&Action=Launch>

Abbott, J. C. & Scott, W. E. 1995. Properties of Paper: An Introduction. 2. painos. Atlanta, USA: Tappi Press.

Ambertec. 2020. Beta Formation Tester. Pdf-tiedosto. Luettu 27.3.2020. <https://ambertec.fi/datasheets/bft-ds.pdf>

Applied Paper Technology Inc. 2020. Scott plybond. Luettu 1.4.2020. <http://appliedpapertech.com/test-methods/scott-plybond/>

Applied Paper Technology Inc. 2020. Z-Direction Tensile. Luettu 2.4.2020. <http://appliedpapertech.com/test-methods/z-direction-tensile/>

Belgacem, M. & Pizzi, A. 2016. Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook. Salem, Massachusetts ja Hoboken, New Jersey: Scrivener Publishing LLC ja John Wiley & Sons.

Carbohydrate Polymers. 2014. Volume 115. Basic effects of pulp refining on fiber properties – a review. Pdf-tiedosto. Luettu 26.3.2020. www.sciencedirect.com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0144861714008169 Saatavilla rajoitustusti.

Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. 2009. Paper Chemistry and Technology – Volume 3. Berlin, New York: Walter de Gruyter.

Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. 2009. Paper Products Physics and Technology – Volume 4. Berlin: Walter de Gruyter.

Gess, J. M. 2005. Rosin. Teoksessa Gess, J. M. & Rodriguez, J. M. (toim.) The Sizing of Paper. 3. painos. Atlanta, USA: Tappi Press.

Gilkey, M. & Seifert, P. 1998. Deinking. Surrey, UK: Pira International.

HACH. 2017. 2100Q and 2100Qis. Pdf-tiedosto. Luettu 14.3.2020.

<https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639982324>

Hakola, E. 2009. Principles of conventional printing. Teoksessa Oittinen, P. & Saarela, H (toim.) Print Media – Principles, Processes and Quality. Helsinki: Fapet Oy, 42–87.

Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. Paperin ja kartongin valmistus. 5. painos. Helsinki: Opetushallitus.

Ifra. 2020. Surface roughness. Luettu 1.4.2020. <http://www.ifra.com/website/material.nsf/0/f2a6b7ce3b5ce4d1c12569f90055977c?opendocument&a..>

Inst Tools. 2020. PH measurement. Luettu 26.3.2020. <https://instrumentation-tools.com/ph-measurement/>

Isotalo, K. 2004. Puu- ja sellukemia. 3. painos. Helsinki: Opetushallitus.

Järvinen, M. 2020. PH-arvo. Luettu 14.3.2020.

<https://peda.net/p/Markku%20J%C3%A4rvinen/kemia/m7lk2/hjea/ph-arvo>

Kajanto, I. 2008. Structural mechanics of paper and board. Teoksessa Niskanen, K (toim.) Paper Physics. Helsinki: Fapet Oy, 230–264.

Klemetti, U., Kortelainen, V-A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H., Sironen R. & Sepälä, M. 2005. Paperimassan valmistus. 3. painos. Helsinki: Opetushallitus.

KnowPap a versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. CTMP-prosessin rakenne. Luettu 27.1.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/mechanical_pulping/4_chemimechanical_pulps/2_flow_diagram/frame.htm?zoom_highlightsub=ctmp Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap b versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Formaatio. Luettu 16.4.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/paper_board_properties/2_general_properties/2_formation/frame.htm?zoom_highlightsub=pituusmassa Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap c versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Massaliimat. Luettu 7.3.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/raw_materials/4_fillers/9_internal_sizes/frame.htm?zoom_highlightsub=t%E4rkkelys Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap d versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Ominaisuudet. Luettu 27.1.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/raw_materials/3_pulps/1_tmp/3_properties/frame.htm Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap e versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Palstautumislujuus. Luettu 23.4.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/paper_board_properties/4_strength_properties/8_bonding_strength/frame.htm?zoom_highlightsub=palstautumislujuus Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap f versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Paperikoneen puristinosan tehtävät. Luettu 31.1.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/paper_technology/paper_machine/press_section/1_introduction/frame.htm Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap g versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Pintalujuus. Luettu 23.3.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/paper_board_properties/4_strength_properties/4_surface_strength/frame.htm?zoom_highlightsub=pintalujuus Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap h versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Raaka-aine. Luettu 27.1.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/raw_materials/3_pulps/1_tmp/4_effect_of_process/frame.htm?zoom_highlightsub=hierre+raaka-aine Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap i versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Sellun ominaisuudet. Luettu 28.1.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/raw_materials/3_pulps/3_chem_pulps/4_properties/frame.htm?zoom_highlightsub=sellu+saanto Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap j versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Siistauslinja – yleistä. Luettu 28.1.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/paper_technology/01_recycled_pulp/2_deinked_pulp/1_general/frame.htm?zoom_highlightsub=siistaus Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap k versio 21.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Uusiomassa – tiivistelmä. Luettu 28.1.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/paper_technology/01_recycled_pulp/1_overview/1_general/frame.htm?zoom_highlightsub=uusiomassa Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap l versio 21.0. AEL/Prowledge Oy. Vetolujuus. Luettu 1.2.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/paper_board_properties/4_strength_properties/1_tensile_strength/frame.htm Saatavilla rajoitetusti.

KnowPap m versio 21.0 AEL/Prowledge Oy. Viiraosa – Vaikutukset ominaisuuksiin. Luettu 22.4.2020. http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/paper_technology/paper_machine/wire_section/3_characteristics/frame.htm?zoom_highlightsub=formaatio Saatavilla rajoitetusti.

KnowPulp a versio 21.0. AEL/Prowledge Oy. Johtokykymittaus. Luettu 22.3.2020. http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/automation/measurements/basic_meas/8_conductivity/frame.htm?zoom_highlightsub=johtokyky Saatavilla rajoitetusti.

KnowPulp b versio 18.0. 2020. AEL/Prowledge Oy. Kuitujen kemiallinen rakenne. Luettu 28.1.2020. http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/raw_materials/1_fibers/4_fiber_chem_structure/frame.htm Saatavilla rajoitetusti.

Lehtonen, P. & Sihvonen, M-L. 2006. Laboratorioalan analyttinen kemia. Helsinki: Opetushallitus.

- Levlin, J-E. 1999. General physical properties of paper and board. Teoksessa Levlin, J-E & Söderhjelm, L (toim.) Pulp and Paper Testing. Helsinki: Fapet Oy, 137–161.
- Levlin, J. E., Nordman, L. & Visti, J. 1983. Kuivatuksen vaikutus paperirainan ominaisuuksiin. Teoksessa Arjas, A. (toim.) Paperin valmistus – osa 1. Helsinki: Suomen paperi-insinöörien yhdistys.
- Maurer, H. W. 2001. Starch and Starch Products in Surface Sizing and Paper Coating. Atlanta, USA: Tappi Press.
- Moore, R. 2020. Control of Wet End Chemistry. Luettu 21.4.2020. <https://www.nipimpressions.com/control-of-wet-end-chemistry---the-holy-grail-of-papermaking-cms-4028>
- Mutek. 2020. Particle Charge Detector, Standard/Travel. Pdf-tiedosto. Luettu 1.4.2020. http://www.spectris.com.cn/userfiles/file/PCD04%20product%20data-sheet_English.pdf
- NanoComposix. 2020. Zeta Theory. Luettu 23.3.2020. <https://nanocomposix.eu/pages/chr6-zeta-potential-measurements>
- Optek. 2020. Conductivity. Luettu 26.3.2020. <https://www.optek.com/en/conductivity-basics.asp>
- Bajpai, P. 2018. Zeta Potential. Luettu 21.4.2020. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/zeta-potential>
- Ramasubramanian, M. K. & Wang, Y. 2007. A computational micromechanics constitutive model for the unloading behavior of paper. Artikkelijulkaistu: International Journal of Solids and Structures, Volume 44, issues 22–23. Luettu 1.4.2020. <https://www.sciencedirect.com/libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0020768307002132?via%3Dihub> Saatavilla rajoitetusti.
- ResearchGate. 2018. Isomers of Starch. Luettu 23.3.2020. https://www.researchgate.net/figure/Isomers-of-starch-amylose-and-amylopectin_fig2_326954245
- Ryti, N. 1970. Paperitekniikan perusteet. 13. painos. Helsinki: Otatieto Oy.
- Sadar, M. 2004. Making Sense of Turbidity Measurements. Pdf-tiedosto. Luettu 25.3.2020. https://acwi.gov/monitoring/conference/2004/conference_agenda_links/papers/poster_papers/215_SadarMike.pdf
- Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy. 2020. Sameus. Pdf-tiedosto. Luettu 14.3.2020. <https://vaouiubvfhvl.cdn.shardcms.com/analyysitulosten-tulkinta.pdf>
- Measurement. 2005. Volume 38, issue 3. Improving the capability of the Schopper-Riegler freeness measurement. Luettu 26.3.2020. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224105000837>
- Scott, W. E. 1996. Principles of Wet End Chemistry. Atlanta, USA: Tappi Press.

Sirviö, J. 2008. Fibres and bonds. Teoksessa Niskanen, K (toim.) Paper Physics. Helsinki: Fapet Oy, 60–92.

Teknillinen korkeakoulu. 2007. Puun hemiselluloosien rakenne ja ominaisuudet. Pdf-tiedosto. Luettu 28.1.2020. <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L8.pdf>

Wang, F. & Hubbe, M. A. 2002. Effect of Electrical Conductivity. Pdf-tiedosto. Luettu 21.4.2020. <https://pdfs.semanticscholar.org/c80e/3fe0ed54e2148255af843e4dd88867f8b794.pdf>