

SAIMAAN AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikka Imatra
Paperitekniiikan koulutusohjelma
Kuidutus- ja paperinvalmistustekniikka

Lauri Lehto

HEATSET-PAINOVÄÄRIN LIUOTTIMEN HAIHTUMISEN TUTKIMINEN

Opinnäytetyö 2009

TIIVISTELMÄ

Lauri Lehto

Heatset-painoväriin liuottimen haihtumisen tutkiminen, 49 sivua, 10 liitettä

Saimaan ammattikorkeakoulu, Imatra

Tekniikka, Paperitekniikan koulutusohjelma

Kuidutus- ja paperinvalmistustekniikka

Opinnäytetyö 2009

Ohjaaja: Päivi Riikonen, TkL, Saimaan AMK

Valvoja: Pasi Rajala, TkT, Saimaan AMK

Tämä opinnäytetyö on osa TEKESin rahoittamaa ”Heatset-offsetpainatuksen kuivatusolosuhteiden hallinta” tavoitetutkimushanketta. Työssä keskitytään heatset-painoväreihin ja erityisesti sen sisältämän liuottimen käyttäytymiseen kuivatustilanteessa

Työn laboratorioskokeissa yhtenä tavoitteena oli saada tislamalla mustan heatset-painoväriin liuotin höyrystymään ja tehdä jatkotutkimuksia liuottimelle. Lisäksi tuli etsiä jokin hiilivetyliuotin ja tehdä liuottimella ja vedellä tislauksoita, jossa seurattiin liuottimen ja veden tislautumista. Liuottimella ja vedellä kastellulle paperille tehtiin lisäksi kuivauskoe, jossa paperin lämpötilaa ja massanmuutosta mitattiin kuumennuksen aikana. Valitulle liuottimelle laskettiin teoreettinen höyrynosapainekäyrä.

Tutkimusmenetelminä käytettiin laboratorio tislauksoita, kemikaalien liukoisuuskokeita, tiheyden määrittämistä ja FTIR-spektrometriaa. Kokeet tehtiin Saimaan ammattikorkeakoulun paperilaboratoriossa keväällä 2009 ja syksyllä 2009 aikana.

Tislauksojen perusteella voidaan todeta, että liuottimen höyrystäminen kuivaustilanteessa, ilman veden höyrystymistä on mahdotonta. Kokeissa vesi ja liuotin tislautuivat ideaalisti, jolloin vesi höyrystyi ennen liuotinta. Kuivauskokeessa paperin lämpötila jäi kuumennuksen aikana sitä alhaisemmaksi, mitä enemmän kasteluvesi sisälsi liuotinta.

Kuivauskoneella oleviin ongelmiin kuten kuplimiseen voidaan vaikuttaa liuottimen valinnalla ja oikealla kuivausolosuhteilla. Liuottimen, pigmentin, sideaineen ja veden vuorovaikutus on haastava tutkimuskohde.

Asiasanat: heatset-painoväri, liuotin, höyrystyminen

ABSTRACT

Lauri Lehto

Examine Vaporizing the Solvent of the Heatset Printing Ink, 49 pages, 10 appendices

Saimaa University of Applied Sciences, Imatra

Final Year Project 2009

Tutor: Mrs. Päivi Riikonen, Lic. Tech., Saimaa UAS

Supervisor: Dr Pasi Rajala, D.Sc, Saimaa UAS

The purpose of this study was to examine heatset printing ink. Especially there focus is on heatset printing ink's solvent and how the solvent vaporizes during the drying section. The aim was to get solvent of black printing ink to vaporize and to do some follow-up research to the solvent. After that, we have to find some hydrocarbon solvent and make some distillation test between water and solvent. There is also a test in which paper, that is wetted of solvent and water, was heated and then the temperature was taken during the heating. To chosen solvent should also be found or calculated the function of vapour pressure.

Distillation instruments, solubility tests, defining the density and IR-spectrofotometer were the used methods of the examination. The tests of experimental part were made during spring 2009 and autumn 2009.

Based on the test of distillation it can be stated that it is impossible to vaporize the solvent without the water vaporizing during the drying. The water and the solvent distilled ideally during the test, when the water vaporized before the solvent. In the drying test temperature of the paper stayed the lower the more the sprinkling water included the solvent.

We can affect the problem in drying section with rightly chosen solvent and ideal conditions in drying section. The interaction of solvent, pigment, binder and water are a challenging target of examination.

Keywords: Printing ink, Solvent, Vaporizing

ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö on osa TEKES:in rahoittamaa ”Heatset-offsetpainatuksen kuivatusolosuhteiden hallinta” tavoitetutkimushanketta. Työn kokeellinen osa tehtiin Saimaan ammattikorkeakoulun paperilaboratoriossa vuoden 2009 aikana. Työn ohjaajana on toiminut tekniikan lisensiaatti Päivi Riikonen ja valvojana tekniikan tohtori Pasi Rajala. Esitän heille erityiskiitokset työhöni liittyvästä ohjauksesta ja kärsivällisyydestä.

Suuret kiitokset haluan esittää vanhemmilleni ja ystävilleni, jotka ovat kannustaneet ja tukeneet minua koko opiskelujeni ajan, sekä henkisesti, että taloudellisesti. Opiskelutovereitani kiitän mukavista opiskelua ajoista Imatralla ja rohkeutta tulevia koitoksia varten.

Finis coronat opus.

Kouvola 8.12.2009

Lauri Lehto

SISÄLTÖ

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT

KIRJALLISUUSOSA.....	6
ALKUSANAT.....	4
2 PAINOVÄRIN KOOSTUMUS.....	7
2.2 Painovärien väriaineet.....	8
2.3 Painovärien sideaineet.....	9
2.4 Painovärien liuottimet.....	11
2.5 Painovärien lisäaineet.....	13
3 PAINOVÄRIN REOLOGISET JA PINTAKEMIALLISET OMINAISUUDET.....	14
3.1 Viskositeetti.....	14
3.2 Tahmeus.....	15
3.3 Pintakemialliset ominaisuudet.....	16
3.3 Optiset ominaisuudet.....	16
4 OFFSET-PAINATUS.....	17
4.1 Offset-painokoneet.....	18
4.2 Heatset-offsetpainovärit.....	19
5 PAINOVÄRIN KUIVATUS.....	20
5.1 Painoväriin kuivausmenetelmät.....	20
5.2 Heatset-kuivatus.....	22
5.3 Heatset-kuivatuksen ongelmat.....	25
KOKEELLINEN OSA.....	29
6 TYÖN TAVOITTEET.....	29
7 KOKEIDEN SUORITUS.....	30
7.1 Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen.....	30
7.2 Heatset-painoväriin tislauksen määrittäminen.....	30
7.3 Liukoisuuskokeet.....	32
7.4 Kirkkaan näytteen liukoisuuskokeet.....	33
7.5 Tumman näytteen liukoisuuskokeet.....	33
7.6 Tiheyden määrittäminen.....	34
7.7 FTIR-analysointi.....	35
7.8 Tridekaanin ja veden tislauksen määrittäminen.....	36
7.9 Kuivauskokeet.....	40
8 YHTEENVETO.....	44
KUVAT.....	46
TAULUKOT.....	47
LÄHTEET.....	48

KIRJALLISUUSOSA

1 JOHDANTO

Heatset-painatuksessa painoväriin kuivatus tapahtuu leijukuivaimella, jossa kuumaa ilmaa puhalletaan paperirataa vasten. Puhallusilman lämpötila on korkeimmillaan 300 °C. Kuivatuksen tarkoituksena on haihduttaa heatset-painoväriin mineraaliöljypohjainen hiilivetyliuotin. Liuotin toimii painoväriin pigmentin ja sideaineen kantofaasina. Kuivatusuunin jälkeen kuuma paperirata - lämpötila noin 110 - 150 °C - jäähdytetään jäähdytyssylintereillä takaisin painatussalin lämpötilaan.

Suurimmat ongelmat heatset-painatuksessa ovat kuitukarhenema, painojäljen tahraavuus, painotuotteen lehtien yhteen tarttuminen (blocking), painotuotteen pinnan halkeaminen taitossa (cracking) ja päällysteen kupliminen (blistering). Kuivatusuunien pituuden kasvu on lisäksi vaikeuttanut radan hallintaa pitkässä uunissa.

Työn kirjallisessa osassa esitellään yleisesti painovärien koostumus ja ominaisuudet riippumatta painatusmenetelmästä. Sen jälkeen tutustutaan tarkemmin heatset-painatukseen ja painatusmenetelmän kuivausosan ongelmiin.

Kokeellisessa osassa tutkitaan mustasta painoväristä tislaamalla saatuja yhdisteitä eri analysointimenetelmillä. Toinen tislauskoje tehdään tridekaanille ja vedelle. Seos yritetään saada tislautumaan yhdisteenä ja ottaa siitä näytteitä. Kolmas koje tehdään tridekaanilla ja vedellä kastellulle paperille, jota kuumennetaan kuumailmapuhaltimella. Paperia kastellaan eri seossuhteilla ja lämpötilan kehitystä seurataan IR-lämpömittarilla.

2 PAINOVÄRIN KOOSTUMUS

Painoväriin vaikutus painatustulokseen on merkittävä. Sen käyttäytyminen painokoneella, kuivatuksessa ja optiset ominaisuudet ratkaisevat painatuksen laadun ja tasaisuuden, mutta myös painatuslaitoksen taloudellisen tuloksen. Painoväri on valittava sopivaksi eri painomenetelmiin, painokoneiden värilaitteistoon, kuivausmenetelmään, painopaperiin sekä eri painotuotteisiin. Huomioitavaa on myös sovittaessa painoväriä eri painotuotteille sen käyttötarkoitus, terveystekijät, hankauskestävyys ja valonkesto.

Kaikilla painovärityypeillä koho-, flekso-, offset-, syvä- ja silkkipainovärit ovat rakenteeltaan hyvin samanlaisia. Karkeasti lajiteltuina ne muodostuvat seuraavista pääkomponenteista: väriaineet, sideaineet, liuottimet ja muut apuaineet. Taulukossa 2.1 on esitetty eri painomenetelmien painovärien koostumus. (Metlas Ky 1988, 5.1)

Taulukko 2.1. Painovärien koostumus eri painomenetelmissä. (Evttek 2009)

Komponentti	Kohopaino	Coldset	Heatset	Arkkioffset	Syväpaino	Fleksopaino
Pigmentti	10-15%	15-25%	20-30%	20-30%	10-20%	20-25%
Liuotin			30-40%	10-30%	50-70%	50-70%
Mineraaliöljy	60-70%	30-70%				
Kasvisöljy				20 %		
Alkydi		0-10%	0-10%	10 %		
Hartsit	10-25%	10-40%	30-40%	20-40%	30 %	20 %
Sävytin	x	x	x	x	x	
Täytepigmentti		x			x	x
Kuivike		x		x		
Geeli		x	x	x		
Vaha		x	x			
Pehmitin			x	x	x	x

2.2 Painovärien väriaineet

Väriaineen tehtävä painopaperissa on antaa painoväriä sen tarvitsemat ominaisuudet: värillisuus, kuultavuus ja värivoima. Väriaine vaikuttaa myös

painoväriin kiiltoon, optisten ominaisuuksien kestävyys ja painoväriin hintaan. Väriaineet voidaan luokitella karkeasti kahteen ryhmään: liukeneviin väriaineisiin sekä ns. pigmentteihin. Nämä eroavat toisistaan selvästi partikkelikooltaan ja käyttötarkoitukseltaan. Liukeneva väriaine liukenee helposti liuottimiin ja se on mahdollista siirtää höyrytilassa esimerkiksi muovikuituun. Liukenevia väriaineita käytetään erikoispainoväreissä, kuten tekstiilipainatuksessa, ja tavanomaisten painovärien sävyn säätäjänä. (Metlas Ky 1988, 5.2.)

Painoväripigmentti voi olla orgaaninen tai epäorgaaninen yhdiste. Epäorgaanisista pigmenteistä tyypillisin on musta, joka on nokea. Sitä on kolme eri lajia. Polttimonoki valmistetaan polttamalla mineraaliöljyä alhaisessa happipitoisuudessa, ja se on väriltään sinertävää. Kanavanoki valmistetaan polttamalla maakaasua, ja se on ruskehtavaa. Lamppunokea voidaan valmistaa polttamalla puuta. Noen pigmenttikoko vaihtelee: kanavanoki on kooltaan hienointa 0,01 - 0,03 μm , ja sitä käytetään korkealuokkaisissa väreissä. Lamppunoen partikkelit ovat suurimpia, 0,06 - 0,12 μm , ja sitä käytetään lisäpigmenttinä mattaväreissä.

Valkoisia pigmenttejä käytetään säätämään värin virtausominaisuuksia ja vähentämään liiallista värin voimakkuutta. Raaka-aineina käytetään samoja mineraaleja kuin paperin päällysteissä ja täyteaineissa, kuten titaanioksidia ja kalsiumkarbonaattia. Värillisiä epäorgaanisia pigmenttejä ovat muun muassa eräät kromin, nikkelin, raudan ja kuparin suolat.

Värillisten orgaanisten pigmenttien värivaikutelma perustuu tiettyjä valon aallonpituuksia absorboiviin atomiryhmiin, kromoforeihin ja valonabroptiota vahvistaviin ryhmiin, auksokromeihin. Yleisiä yhdisteitä ovat bentsidiinikeltainen, magentaväriset rubiinit, naftolit ja rodamiinit sekä ftalosyaaninsininen.

Pigmenttien fysikaalisia ominaisuuksia ovat tiheys, kokojakauma, kovuus ja muoto. Kemialliselta kannalta tärkeitä ovat liukoisuus, myrkyllisyys ja valonkesto. Pintaominaisuuksia ovat ominaispinta, sähkövaraus ja pintaenergia.

Optisista ominaisuuksista absorptiokerroin määrää pigmentin värisävyn ja tummuusvaikutelman. Läpikuultavuuden kannalta pigmentin taitekerroin on tärkeää. Jos pigmentin taitekerroin on sama kuin sideaineen, kulkee valo värikerroksen läpi taittumatta ja väri on läpikuultavaa, transparenttia. Jos taitekertoimet poikkeavat suuresti toisistaan, valo taittuu rajapinnassa ja väri läpinäkymätöntä, opaakkia.

Pigmenttien ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa jauhatuksella. Partikkelikoon pienentyessä painojäljen kiilto, värikylläisyys ja värin absorptiokerroin kasvavat. Valonsironta saavuttaa maksiminsa tietyssä partikkelikoossa ja laskee pienempään ja suurempaan partikkelikokoon siirryttäessä. (Viluksela, Ristimäki & Spännari 2007, 130 - 131.)

2.3 Painovärien sideaineet

Sideaineen tehtävänä on sitoa pigmentti painoalustaan sekä antaa painovärikerrokselle mekaanista ja kemiallista kestävyyttä. Sideaine vaikuttaa myös painojäljen kiiltoon ja painojäljen kuivumiseen. Painovärin valmistuksessa sideaineen tulee kastella pigmenttipartikkelit hyvin. Painatuksen aikana sideaineen tehtävänä on antaa osaltaan värille hyvä ajettavuus, ja kuivamisvaiheessa vapauttaa liuotin väristä. Painatustapahtumassa sideaine määrää ratkaisevasti painovärin kulkua ja käyttäytymistä. Kuivana sideaineen tulee muodostaa läpikuultava, väritön kalvo. (Viluksela ym., 2007, 131 - 132.)

Sideaineet luokitellaan karkeasti öljy- ja hartsipohjaisiin sideaineisiin. Öljyt voidaan edelleen jakaa niiden kuivumisominaisuuksien tai niiden syntyperän perusteella. Tärkeitä öljytyyppejä ovat kasvisperäiset, kuivuvat ja puolikuivat pellavaöljyt ja soijaöljy sekä sanomalehti kohopainoväreissä käytetty kuivumaton mineraaliöljy. Kasvisöljyn tyydyttämättömät rasvahapot reagoivat hapen kanssa kiinteyttäen sideaineen. Hapettumista nopeutetaan käytännössä metalliyhdisteillä kuten

mangaanillaja koboltilla. Edelleen jalostamalla kasvisöljyä kuumentamalla tai esteröimällä (alkydit) saavutetaan sideaineelle hartsille tyypillisiä ominaisuuksia.

Hartsit muodostavat toisen tärkeän sideaineryhmän. Hartsit ovat rakenteeltaan kiinteitä ja omaavat korkean molekyylipainon. Hartsit voidaan edelleen jakaa luonnon- ja synteettisiin hartseihin. Hartsien avulla vaikutetaan painoväriin kovuuteen, tarttuvuuteen ja kiiltoon.

Tunnettuja luonnon hartseja ovat esimerkiksi mäntyöljyharts, shellakka, maleiini, gilsoniitti ja metalliresinaatit. Synteettisten hartsien joukosta voidaan mainita alkydifenoli- ja akryylipolyamidihartsit sekä joukko erilaisia näiden johdannaisia. (Metlas Ky 1988, 5.3.)

Sideaineiden valinnassa tärkeimmät huomiota aiheuttavat asiat ovat sideaineen ja pigmentin vuorovaikutus, sideaineen sulamispiste, sideaineen ja liuottimen vuorovaikutus, erityisesti liuottimen pidätyskyky ja asettumis- ja kuivumisnopeus, painomenetelmä, laatu ja hinta. (Viluksela ym. 2007, 131 - 132.)

2.4 Painovärien liuottimet

Liuottimen tehtävä on painoväristä riippuen hieman erilainen. Yleisesti se toimii painoväriin sideaineena, kantajana sideaineelle ja pigmentille sekä edesauttaa värinsiirtoa ohuena filminä värilaitteesta painopinnalle ja paperille. Liuottimilla säädetään värin viskositeettia ja kuivumisnopeutta.

Liuottimen valintaan vaikuttaa muun muassa sideaineen liukenevuus, painettava materiaali, painolevymateriaali, halutut värin ominaisuudet, painokoneen nopeus, kuivumisolosuhteet, käytön aikaiset terveys- ja turvallisuusvaatimukset sekä painotuotteen erikoisvaatimukset, esimerkiksi elintarvikekelpoisuus.

Liuottimelle tärkeitä ominaisuuksia ovat liuotuskyky, haihtuvuus, syttyvyys, myrkyllisyys sekä jälkitahmeus. Painoväreissä yleisesti käytettyjä liuottimia ovat alfaattiset hiilivedyt (nafta, heksaani, oktaani), aromaattiset hiilivedyt (tolueeni, ksyleeni), esterit, ketonit (etyyliasettaatti, asetoni, metyyli-etyyli-ketoni), alkoholit (isopropanoli, etanoli, metanoli) ja vesi. Eräiden liuottimien ominaisuuksia on esitelty taulukossa 2.2.

Taulukko 2.2. Eräiden liuottimien ominaisuuksia. (Viluksela ym. 2007, 132.)

LIUOTIN	ETYLYIASETAATTI	TOLUEENI	ISOPROPANO LI	ASETONI	VESI
Haihtuvuus(butyliasettaatti = 1)	3,9	2,0	1,4	5,6	0,3
Kiehumispiste (°C)	77,1	110	82,3	56,1	100
Leimahduspiste (°C)	-4	5	12	-20	-
Höyrystymislämpö (kJ/kg, 25°C)	367	363	675	525	2240
Ominaispaino (g/cm ³)	0,89	0,86	0,78	0,79	1
Pintajännitys (mN/m)	26,2	28,6	21,4	22,8	73,0
Altistuksen raja-arvo (ppm)	400	100	400	750	-

Painoväriin kantofaasi on joko vesi, öljy tai liuotin. Jako öljyihin ja liuottimiin perustuu haihtuvuuteen. Vettä käytetään merkittävänä kantofaasina lähinnä fleksopainatuksessa. Vesipohjaisia värejä käytetään lähinnä huokoisille materiaaleille painettaessa. Yleistymistä on rajoittanut vesiliukoisten tai emulgoituvien sideaineiden kalleus sekä etenkin syväpainossa veden perinteisiä orgaanisia liuottimia suurempi haihtumisenergiatarve. Syväpainon valtiliuottimena on tolueeni. Muita käytettyjä liuottimia ovat tolueenia hitaammin haihtuva ksyleeni sekä edellisiä vähemmän myrkyllinen bensiini. Veden ohella fleksopainatuksen yleisiä liuottimia ovat ketonit, asetaatit ja alkoholit. Offset painovärien kantofaasina on parafiininen mineraaliöljy. Heatset-väreissä käytetyt mineraaliöljyt ovat haihtuvampia kuin sanomalehti- ja arkkioffsetväreissä. (Saarelma & Oittinen 1998, 196 - 197.)

Liuotuskyvyn vallinnassa on huomattava, että hyvä hartsin liukeneminen merkitsee yleensä hyvää liuotinretentiota, joka on haitallinen painoväriin kuivausta ajatellen. Toisaalta liuottimen haihtumisnopeus ei ole suoraan verrannollinen liuottimen retentio-ominaisuuksiin. (Metlas Ky 1988, 5.4.)

Taulukossa 2.3 on esitelty eri liuottimien haihtumisnopeuksia.

Taulukko 2.3. Liuottimien suhteellisia haihtumisnopeuksia. (Metlas Ky 1988, 5.4.)

LIUOTIN	HAIHTUMISNOPEUS
Vesi	0,80
Sellosolve	0,32
Ksyleeni	0,63
Butyyliasettaatti	1,00
Metyyli-isobutyliasettaatti	1,65
Tolueeni	2,40
Isopropani	3,00
Metyyli-etyyliketoni	5,72
Etyyliasettaatti	6,15

Ympäristölle vaarattomampia liuotinvapaita vesipohjaisia ja kasvipohjaisia painovärejä on kehitetty ja niiden käyttöä on pyritty lisäämään. Vaikka kasviöljypohjaisten offsetvärien ominaisuudet vastaavat jo mineraalipohjaisten värien tasoa, käyttävät useimmat suomalaiset painotalot sanomalehtirotaatiota lukuun ottamatta edelleen pääosin liuotinpohjaisia mineraaliöljyvärejä. Painovärien valikoiman laajentuessa tulee ympäristömerkittyjen ja täysin liuotinvapaiden värien käyttö lisääntymään kaikissa painomenetelmissä. (Vuorinen 1999, 38.)

2.5 Painovärien lisäaineet

Lisäaineita käytetään painoväriin seassa pieniä määriä, joilla pyritään parantamaan värin prosessiominaisuuksia. Annostus on useimmiten luokkaa 0,5 - 3 %. Lisäaineilla pyritään ensisijaisesti vaikuttamaan painoväriin valmistukseen sekä muokkaamaan painoväriin perusominaisuuksia. Tunnetuimmat painoväreissä käytettävät lisäaineet voidaan ryhmitellä taulukon 2.4 mukaisesti.

Taulukko 2.4. Painovärin lisäainetyyppejä ja tehtäviä. (Viluksela ym. 2007, 132.)

LISÄAINETYYPPI	TEHTÄVÄ PAINOVÄRISSÄ
Dispergointiaineet	Edistävät pigmentin kastuvuutta värin valmistuksessa, estää kasaumien muodostumista
Geelinmuodostusaineet	Säätävät värin väliaineen virtausominaisuuksia aikaansaamalla tiksotropiaa
Hapettumisenestoaineet	Estävät hapettumalla kuivuvien painovärien kuivumisen varastoinnin aikana
Kostutusaineet	Parantavat pigmentin kastumista korvaamalla ilman pigmentin pinnalta
Ohentimet	Säätävät värin väliaineen virtausominaisuuksia, alentavat viskositeettia
Kuivikkeet	Katalysoivat kuivumista hapettumalla polymeroituvissa väreissä
Pehmittimet	Tekevät painofilmistä joustavan ja parantavat sideainepolymeerin liikkuvuutta
Vaahdonestoaineet	Estävät vaahdon muodostumista värin pinnalle, alentavat pintajännitystä
Täyteaineet	Vähentävät värin voimakkuutta sekä säätävät virtausominaisuuksia, sävyä ja kiiltoa
Vahat	Parantavat värin hankauskestoa ja alentavat värin tahmeutta

3 PAINOVÄRIN REOLOGISET JA PINTAKEMIAALLISET OMINAISUUDET

Painovärin reologiasta puhuttaessa tarkoitetaan niitä painovärin ominaisuuksia, jotka pitävät ainetta koossa ja vaikuttavat sen virtaukseen. Painovärin reologiset ominaisuudet muodostuvat värissä vallitsevista fysikaaliskemiallisista voimista kuten gravitaatio-, van der Waalsin-, adheesio-, koheesio- ja pintakemiaalliset voimat. Nämä syntyvät pigmentin ja väliaineen vaikutuksesta. Eri voimien mittaaminen on osoittautunut käytännössä mahdottomaksi. Painovärin valmistajat ovat päätyneet mittaamaan painovärin reologisista ominaisuuksista viskositeetin, tahmeuden(tack) ja tiksotropian. (Metlas Ky 1988, 5.6.)

3.1 Viskositeetti

Tärkein reologisista ominaisuuksista on viskositeetti, joka kuvaa nesteen sisäistä kitkaa. Sillä mitataan nesteen virtaamiseen tarvittavaa energiaa aikayksikössä. Nesteiden viskositeetti voi olla vakio (newtoniaalinen virtaus), tai se voi muuttua esimerkiksi työstettäessä tai levossa. Offsetvärit ovat tyypillisesti tiksotrooppisia, eli sekoittaessa tai leikkausvoiman alaisena, esimerkiksi väritelastossa, niiden viskositeetti putoaa merkittävästi ja kasvaa taas lepotilassa. Newtoniaalisia värejä ovat taas syvä- ja fleksopainovärit.

Viskositeetin yksikkö on pascalsekunti, Pas. Syvä- ja fleksovärien viskositeetti on alhainen, luokkaa 0,01 - 0,05 Pas. Cold-set-offsetvärien viskositeetti on välillä 1 - 10 Pas, heat-set-värien 5 -20 Pas ja arkkioffsetvärien 10 - 20 Pas. Liian korkeasta viskositeetistä on haittaa värin siirrossa värilaitteella, kun taas liian alhainen viskositeetti mahdollistaa värin tunkeutumisen paperiin ja pisteenkasvu lisääntyy. Rakenteellisten ominaisuuksien on todettu vaikuttavan painovärien viskositeettiin lämpötila, pigmenttipartikkelien koko, muoto, pintaenergia ja määrä, väliaineen viskositeetti ja pigmentin dispergointiaste. (Viluksela ym. 2007, 135.)

3.2 Tahmeus

Painovärien tahmeus on mitta ohuen värikerroksen halkeamisvastukselle. Tahmeuden on todettu riippuvan painovärien viskositeetistä, mutta siihen vaikuttaa myös muita tekijöitä. Todennäköisiä vaikuttajia ovat visko-elastisuus ja pintakemiallinen käyttäytyminen.

Painovärien tahmeudella on suuri vaikutus painovärien tartunnassa (Trapping) painettaessa ns. märkä-märälle. Vieheellisellä tahmeusporrastuksella seuraavaksi painettava väri vähentää edellä painettua väriä, jonka tahmeus on alhaisempi.

Paperille painetun värin tahmeus nousee nopeasti kosketuksen jälkeen paperin huokosrakenteesta ja paperin väliaineen rakenteesta riippuen.

Offsetpainatuksessa rasteripisteen leviämiseen (Dotgain) vaikutetaan painovärin tahmeudella. Tahmeampi väri asettuu tarkemmin. Rasteripisteen leviäminen vaikuttaa haitallisesti painokuvan sävyntoistoon.

Painovärin sisäisen lujuuden ollessa suurempi paperin kuitujen sidoslujutta tai päällysteen pintalujutta painovärikerroksen halkeaminen häiriintyy. Tällaisessa tapauksessa paperiainesta siirtyy painolevylle ja mahdollisesti painokoneen värilaitteelle. Tapahtumalla on monta nimeä, kuten nukkautuminen, pölyäminen, flutting, dusting, picking. Erityisesti offsetpainatuksessa on säädettävä painovärin tahmeus sopivaksi paperin pintalujuteen.

Painovärin lämpötila vaikuttaa tahmeuteen. Korkeampi lämpö alentaa tahmeutta, mutta myötävaikuttaa painovärissä olevan liuottimen haihtumiseen (heatset offset). Lopputuloksena voi olla painovärin perustahmeuden nousu ja näin epästabiili tilanne. (Metlas Ky 1988, 5.7.)

3.3 Pintakemialliset ominaisuudet

Värin pintajännitys sen suhde kiinteiden pintojen pintaenergiaan vaikuttaa sekä väriensiiirtoon että painojäljen muodostumiseen. Neste leviää kiinteälle pinnalle, jos sen pintajännitys on pienempi kiinteän aineen pintaenergia. Jos pintaenergia on suurempi, ei leviämistä tapahdu, ja neste jää pisaroiksi kiinteälle pinnalle. (Viluksela ym. 2007, 137.)

Kolloidaalisella stabiliteetillä tarkoitetaan dispersion ominaisuuksien säilymistä lämpötilan muuttuessa tai mekaanisen rasituksen alaisena. Muutoksia syntyy pigmenttipartikkeleiden flokkulaation tai koagulaation seurauksena. Kolloidaalisella stabiliteetti painovärien kohdalla on kriittisempi juoksevilla väreillä kuin

pastamaisilla väreillä, koska edellisissä pigmenttipartikkelit voivat helpommin liikkua muodostaen kasaumia. (Saarelma & Oittinen 1998, 202.)

Offsetmenetelmän toimivuuden kannalta kostutusveden ja offsetpainoväriin vuorovaikutukset ovat tärkeässä asemassa. Sekoittuessaan ne muodostavat emulsion, jonka vesipitoisuus vaikuttaa painoväriin stabiliteettiin, realogiseen käyttäytymiseen sekä painatuksen kiiltoon. On tärkeää saavuttaa nopea emulgointitasapaino ja säilyttää se muuttumattomana painatuksen aikana. Sopiva vesimäärä painoväriin on noin 10 - 20 %. Painoväriin emulgoitua vesimäärä riippuu pigmentin ja väliaineen hydrofobisuudesta ja viskositeetista. Korkea väriin viskositeetti vähentää emulgoinnin määrää, josta seuraa, että lämpötila lisää painoväriin vesiemulgointia. (Metlas Ky 1988, 5.8.)

3.3 Optiset ominaisuudet

Painoväriä kuvaavat optiset perusominaisuudet ovat pinnan taitekerroin ja kiilto, sekä spektraalinen valonabsorptiokerroin

Pinnan taitekerroin määrää sen, kuinka paljon pintaan kulkeneesta valosta heijastuu pinnasta tunkeutumatta pinnan sisään (pintaheijastus). Kiilto on mitta painovärikerroksen kyvylle suunnata pinnasta tapahtuva pintaheijastus peilin tavoin, kun värikerros on levitetty tasaisesti sileälle alustalle.

Painoväreissä, jotka perustuvat orgaanisiin pigmentteihin, taitekertoimen taso ei merkittävästi vaihtele. Kiiltotasoa pidetään painoväriin hyvyyden mittana, mitä suurempi on painoväriin ominaiskiilto, sitä suurempi on väriin optinen potentiaali.

Valonabsorptiokerroin kuvastaa optista käyttäytymistä pinnan sisällä. Ideaalinen painoväri absorboi valoa spektraalisesti ja musta painoväri täysin epäselektiivisesti. Painovärien ei tulisi hajaheijastaa valoa lainkaan. (Saarelma & Oittinen 1998, 198.)

4 OFFSET-PAINATUS

Offset-painatus on tärkein nykyinen painomenetelmä. Sitä voidaan käyttää sanomalehtituotantoon, heatset-painatukseen sekä arkkipainatukseen. Tuotevalikoima on hyvin laaja. Offset on epäsuora painomenetelmä, jossa painojälki siirtyy painolevyltä kumisylinterin kautta paperille.

Offset-menetelmän toiminta perustuu fysikaaliskemiallisiin tapahtumiin, joissa painoväriin, painolevyn ja kostutusveden vuorovaikutuksilla on keskeinen merkitys. Painolevyn kuva-aihe tehdään rasvaa suosivaksi (oleofiilinen), jolloin sen pintaenergia on pieni. Muut kuin painavat alueet tehdään rasvaa hylkiviksi (hydrofiiliseksi), pintaenergialtaan suureksi. Vastaavasti nesteillä, painovärillä ja kostutusliuksella on erisuuret pintajännitykset, kostutusliuksella suurempi kuin painovärillä. Rajapintajännityksen tulee olla tietyllä tasolla, jotta järjestelmä toimisi. Lisäksi edellytetään, että painoväri muodostaa ns. stabiilin emulsion veden kanssa (emugoiminen).

Vesiherkät muut kuin painavat pinnat katellaan painatuksen aikana ohuella vesikalvolla. Tällä tavalla estetään tehokkaasti rasvaisen offset-painoväriin tartunta kuvan valkoiseksi tarkoitettuun kohtaan.

Laakapainomenetelmä toimivuuden kannalta on oleellista selektiviteetin säilyttäminen. Se edellyttää riittävää painoväriin tartuntaa kuvapintaan, mutta myös muun kuin kuvapinnan vesiherkyyden säilyttämistä. Vesiherkyyteen pystytään vaikuttamaan painolevyn metallilajilla, levyn karhealla pinnalla sekä sopivalla kostutusvesikoostumuksella. Painoväriin tartunnan kannalta on oleellista painoväriin kyky absorboida kuva-aihe ja painoväriin pinnalla oleva pintavesi. (Seppälä ym. 2000, 86 - 87.)

4.1 Offset-painokoneet

Offset-painokoneiden päätyypit ovat arkkioffsetkoneet ja offset-rotatiokoneet. Rotaatiokoneesta käytetään nimitystä rullapainokone tai rainapainokone. Rotaatiota on kahta perustyyppiä: painoväriin kuivauksella varustetut heatset-offsetkoneet ja coldset-offsetkoneet, joissa ei ole kuivainta. Joissakin sovelluksissa on sekä heatset- että coldset-osat. (Viluksela ym. 2007, 47.)

Eri offset-painomenetelmät on esitetty taulukossa 4.1. (KCL painatuskoulutus 5.-6.2.1998, 4.)

Talukko 4.1. Offset-menetelmät

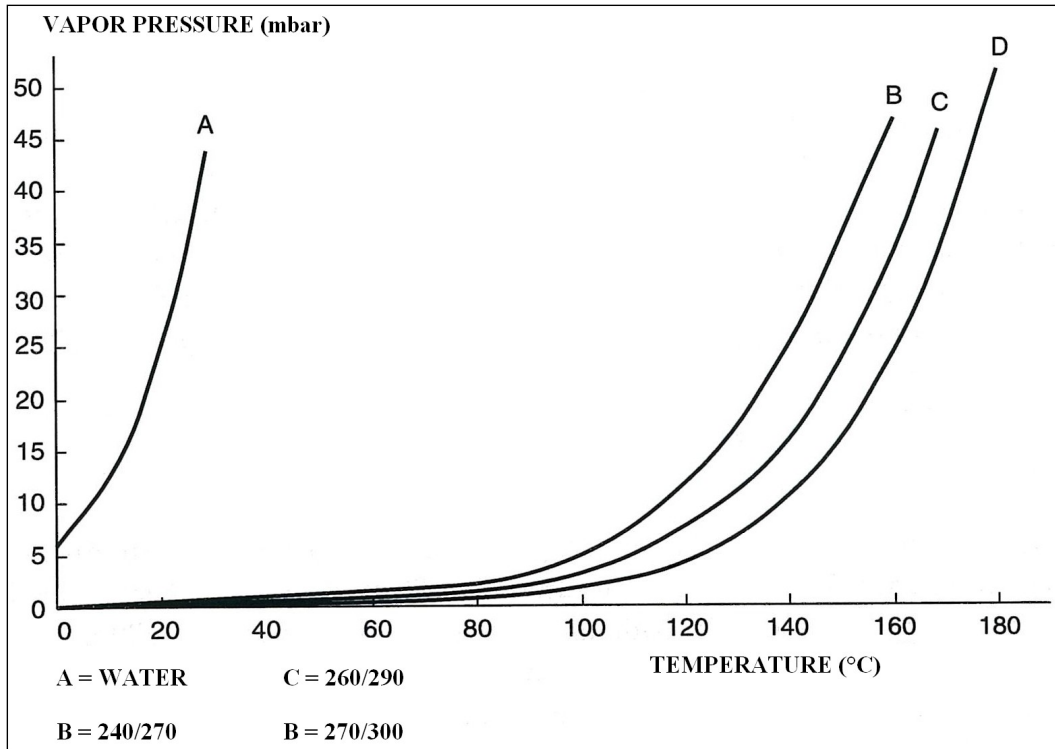
	ARKKIOFFSET	HEATSET-OFFSET	COLDSET-OFFSET
Radan kulku	arkkipainatus	rainapainatus	rainapainatus
Painoväriin kuivuminen	polymerisaatio	liuottimen haihdutus	absorptio
Painomateriaalit	päällystetty paperi >80g/m ² , kartonki	päällystetty paperi (LWC, MWC, MFC), päälystämätön paperi(SC), kartonki<200g/m ²	sanomalehdet, luettelot, kirjat
Tuotteet	mainospainotuotteet, esitteet, lehdet, kirjat	aikakausilehdet, kuvastot, kirjat	sanomalehdet ,luettelot, kirjat

4.2 Heatset-offsetpainovärit

Offset-värit ovat korkeaviskoottisia ja tahmeita. Niiden pigmenttipitoisuus on korkea. Laakapainoprosessin onnistumiseksi, värien on oltava öljypohjaisia ja niiden pystyttävä toimimaan hyvin yhdessä kostutusveden kanssa ja pystyttävä emulgoimaan sopivia määriä kostutusvettä. Lisäksi offset-värit eivät saa sisältää liian nopeasti haihtuvia liuottimia, jotta ne eivät kuivu väritelastolle. (Viluksela ym, 2007, 129.)

Liuottimen osuus heatset-offset-painoväristä on 30 - 40 %. Liuotin toimii sideaineen ja pigmentin kantofaasina. Lisäksi liuotin liuottaa sideaineen juoksevaksi. Liuotin on raakaöljystä tislattua mineraaliöljyä. Se on sekoitus parafiiniä, teollisuusbensiiniä ja sisältää aromaattisen ryhmän. Hiiliketju voi olla välillä $C_7 - C_{24}$ ja molekyylimassa välillä 226 - 255 g/mol. Liuottimen kiehumispiste vaihtelee alueella 230 - 320 °C, mutta useimmiten kiehumispiste on alhaisempi kuin 260 °C. Heatset-menetelmän kiehumispistealue on noin 230 - 320 °C, arkkioffset-menetelmän kiehumispistealue on noin 250 - 320°C ja coldset-menetelmän kiehumispistealue on noin 270 - 360 °C.

Liuottimen haihtuvuus riippuu kylläisen höyryn paineesta annetussa lämpötilassa. Mitä korkeampi on höyryn paine, sitä suurempi on haihtuvuus. Veden ja mineraaliöljyseos höyrynpaineet lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 4.1. Kuvasta havaitaan, että heatset-väreissä liuottimen haihtuvuuden on oltava vähäistä huoneenlämmössä, muuten väri kuivaisi väritelastolle. Toisaalta haihtuvuus on korkea kuivauslämpötilassa, jotta liuotin höyrystyy nopeasti. (KCL painatuskoulutus 5.-6.2.1998, 4.)



Kuva 4.1. Kylläisen höyryn paine A)vedelle ja mineraaliöljyille, kiehumispisteiltään B) 240-270°C, C)270-290°C ja D)270-300°C lämpötilan funktiona.(KCL painatuskoulutus 5.-6.2.1998, 20.)

5 PAINOVÄRIN KUIVATUS

5.1 Painovärin kuivausmenetelmät

Painovärin kuivaus on fysikaalinen tai kemiallinen tapahtuma. Yleisimmin kuivausmenetelmät voidaan jakaa absorboitumiseen, hapettumiseen, haihtumiseen ja polymeroitumiseen. Painovärin kuivuminen perustuu usein monen menetelmän yhteisvaikutukseen, jolloin sen luokittelu yllä oleviin ryhmiin vaikeutuu.

Painovärin imeytymistä paperiin eli absorboitumista käytetään lähinnä taloudellisista syistä. Tällaisessa tapauksessa paperin tulee olla riittävän imukykyinen ja usein myös riittävän karheaa tarjotakseen hyvän alustan painovärille. Tässä painomenetelmässä ei käytetä painovärin kuivumiseen ulkopuolista energiaa, vaan painoväri kiinteytyy imeytymällä paperiin. Painovärin absorptioon perustuvaa painovärin kuivausta nimitetään usein coldset-menetelmäksi.

Arkkipainatuksessa käytetty painovärin kuivausmekanismi perustuu yleensä asettumiseen ja hapettumiseen. Asettumista voidaan kiihdyttää IR-säteilyllä. Erikoistapauksissa arkkipainatusta suoritetaan käyttäen UV-säteilyllä polymerisoituvia painovärejä. Hapettuminen voidaan kuvata kemialliseksi kuivausmekanismiksi. Hapettumalla kuivuvat sellaiset painovärissä käytettävät luonnonöljyt, jotka sisältävät tyydyttymättömiä kaksoissidoksia, kuten pellavaöljy. Hapettumista voidaan nopeuttaa lisäaineilla kuten koboltti, lyijy ja mangaani. Niiden vaikutusta hidastaa tai tuhoaa täysin liian hapan paperi. Hapettumisen kannalta suositeltava paperin pH on alueella 7...5. Hapettumisnopeuteen vaikuttaa edelleen painatuksessa käytetyn kostutusveden pH ja sen emulgointi painoväriin, erilaiset pigmentit sekä hapen saanti.

Haihtumismenetelmän etuja on painovärin nopea kiinteytyminen. Se mahdollistaa näin suuren tuotantonopeuden sekä tiiviin ja sileän paperin käytön. Haihtumismenetelmään perustuvaa kuivatusta käytetään useassa painomenetelmässä. Tunnettuja ovat heatset-offset ja syväpaino, mutta sitä voidaan soveltaa muihinkin painomenetelmiin. Haihtumismenetelmässä painovärin siirtoaineena toiminut liuotin haihdutetaan. Haihtumisnopeus riippuu liuottimen ominaisuuksista, haihtumislämmöstä, ympäröivästä ilmvirran nopeudesta, massasta, sideaineen ja paperin liuotinretentiosta. Liian suuri lämpötila voi sulkea painovärikerroksen yläpintaa estäen liuottimen haihtumista painovärin sisältä. Kiinnostus ulkopuolisella energialla polymeroituvia värejä kohtaan on ollut suuri, johtuen halusta nopeuttaa kuivumisprosessia ja halusta luopua eri liuottimien

käytöstä. Painoväreissä polymerisaatioreaktio saadaan aikaan joko ilman hapen vaikutuksesta katalyyttien virittämänä tai UV-säteilyllä. Mahdollista on käyttää reaktioenergiana myös elektronisäteilyä. Painovärin kuivuminen käynnistyy värissä olevan katalyytin aktivoitumisesta ulkopuolisesta säteilystä. Katalyytti siirtää energiaa painoväreissä oleville monomeereille, jotka polymerisoituvat muodostaen kiinteän yhtenäisen polymeerin. Ulkopuolisena energiana käytetään esimerkiksi IR- tai UV-säteilyä. Mahdollista olisi käyttää painovärin kuivatukseen myös elektronisuihkua, joka sallisi suuret painatusnopeudet. Elektronisäteilyn käyttöä ovat rajanneet suuret investointikustannukset. (Seppälä ym. 2000, 134.)

5.2 Heatset-kuivatus

Heatset-offset-menetelmässä painoväristä haihdutetaan liuotinkomponentti kuivaajassa. Kuivaaja eli uuni lämmitetään yleensä neste- tai maakaasulla. Lämpötilaa voidaan säätää kahdessa tai kolmessa vyöhykkeessä. Tyypillisesti lämpötilat liikkuvat 120 - 200 °C asteen välillä. Uunin pituus on riippuvainen koneen nopeudesta. Sääntönä voidaan pitää, että paperin tulee viipyä uunissa yhden sekunnin ajan. Koneen, joka ajaa 12 m/s tulisi olla siis 12 m pitkä.

Heatset-kuivaimissa käytetään lähes pelkästään leijukuivaimia, joissa rata kuivataan puhaltamalla kuumaa ilmaa rataa vasten molemmilta puolilta. Uusissa heatset-uuneissa on 3 - 4 lämmityskammiota, joissa puhallettavan ilman lämpötilaa voidaan säätää erikseen. Uunin kammioiden lämmitysprofiili on laskeva siten, että ensimmäisessä lohossa puhallettavan ilman lämpötila on yleensä 200 - 300 °C ja viimeisessä 140 - 180 °C. Ratalämpötila uunin jälkeen on yleensä tasolla 100 -160 °C.

Kuivaajassa lämmenneet paperirata ja painoväripinta jäähdyytetään vesijäähdytteisillä jäähdytysylintereillä. Näin uunissa lämmennyt painovärikalvo kovettuu kosketusta kestäväksi. Jäähdytysylinteriryhmä, kuten uunikin, on

lämmönvaihtosysteemi. Sen tarkoitus on siirtää radan mukanaan tuoma lämpö jäähdytyssylinterien kylmään veteen, jotta rata jäähtyisi ja pehmeä painovärikerros jähmettyisi. (Marttila 1993, 13 - 16.)

Painoväriin pääkomponentit ovat värillisyyden antava pigmentti, nestemäinen tai kiinteä pigmenttipartikkelit painoalustaan kiinnittävä sideaine ja edellisten kantofaasina toimiva liuotin. Heatset-värien prosentuaalisesti suurin komponentti on liuotin. Liuottimen osuus värin painosta vaihtelee välillä 20 -30%. Liuottimen tärkein tehtävä on toimia värissä pigmentin ja sideaineen kantofaasina. Toinen tärkeä tehtävä on erottaa painoväristä eli absorboitua paperiin painatustapahtumassa. Näin sideaineet kiinnittyvät painoalustaan ja painojälki saavuttaa kosketuskestävän pinnan. Kolmas tehtävä on haihtua painoväristä ja paperista heatset-uunissa. Muita liuottimen tehtäviä painoväriin ovat esimerkiksi värin reologisiin ominaisuuksiin vaikuttaminen ja värin stabilointi värinsyöttöjärjestelmässä.

Liuottimen ominaisuuksien vaikutusta kuivatustulokseen voidaan yleisesti todeta, että liuottimen haihtuvuus kasvaa kiehumispisteen laskiessa. Liuottimen haihtuminen ei kuitenkaan riipu kiehumispisteestä, vaan pikemminkin kuivauslämpötilan höyrynpaineesta, mikä selittää värin kuivumisen kiehumispistettä alhaisimmissa ratalämpötiloissa. Liuottimen höyrynpaineen tulisi olla mahdollisimman matala huoneenlämpötilassa, mutta korkea värin kuivauslämpötilassa. Tämä siksi, että liuotin ei kuivuisi värijärjestelmän teloille, mutta haihtuisi heatset-uunissa nopeasti.

Sideaine ja pigmentti vaikuttavat osaltaan liuottimen haihtumiskäyttäytymiseen. Tämä johtuu sideainekomponentin liuotinta retentoivasta vaikutuksesta. Yleisesti voidaan sanoa, että sideaineen liukoisuuden kasvu on useimpien ominaisuuksien, erityisesti reologisten ominaisuuksien ja virtauskäyttäytymisen kannalta edullista. Samalla kuitenkin sideaineen affiniteetti liuottimeen kasvaa, mikä hidastaa

liuottimen erottumista ja siten sekä värin asettumista että liuottimen haihtumista. (Marttila 1993, 5 - 6.)

Heatset-painatuksessa yleisimmin käytetyt paperilajit ovat MFC (machine finished coated), LWC (light weight coated) ja MWC (medium weight coated). Nämä ovat puupitoisia papereita eli ne sisältävät mekaanista massaa. Jonkin verran heatset-painatusta sovelletaan myös puuvapaille hienopapereille (WFC=wood free coated). Kaikki edellä mainitut paperilajit ovat päällystettyjä painopapereita. Päällystämättömistä papereista heatset painatuksessa käytetään SC-paperia (Supercalandered).

Tärkeimmät heatset-painatuksessa ja -kuivauksessa vaikuttavat paperin ominaisuudet ovat pinnan sileys, pintalujuus, neliömassa, päällystekerroksen paksuus, paperin pinnan kokoonpuristuvuus ja huokoisuus sekä pinnan kemialliset ominaisuudet, jotka osaltaan vaikuttavat liuotin- ja vesiabsorptioon.

Painettaessa painoväriä paperille painoväriin täytyy aluksi asettua paperille, jotta värinsiirto seuraavalla painoyksiköllä onnistuisi ongelmitta. Painoväriin asettuminen saadaan aikaan, kun osa liuottimesta suotautuu paperin sisään, jolloin sideaine sitoutuu paperin pintaan. Liuottimen suotautuminen paperiin voi tapahtua, kun paperin kapillaarinen liuottimeen kohdistama kapillaari-imu on suurempi kuin painoväriin sideaineen retentio liuottimeen. Paperin ominaisuuksista liuottimen suotautumiseen paperiin vaikuttaa paperin imukyky, paperin huokosten koko ja määrä sekä paperin kapillaarien kapillaari-imun voimakkuus. Lisäksi suotautumiseen vaikuttaa päällysteen kapillaarien tortuoositeetti eli se, kuinka mutkalla kapillaarit ovat. Liuotin voi paperin rakenteesta riippuen adsorboitua päällyste- tai täyteainepigmentin pinnalle ja siten retentoitua paperiin. (Marttila 1993, 3 – 4.)

5.3 Heatset-kuivatuksen ongelmat

Paperin kupliminen (blistering) tarkoittaa delaminoituja painojäljen osia. Ne ovat aiheutuneet siitä, että kuivatuksessa höyrystynyt paperin kosteus ei ole päässyt poistumaan tiiviin päällystekerroksen ja painovärikerroksen alta. Kuplimista voi tapahtua, jos höyrynpaine paperin sisällä ylittää pintakerroksen sidoslujisuuden

Kuivatusolosuhteet vaikuttavat kuplimiseen painokonemuuttujista eniten. Mitä rajumpi kuivaus on, sitä todennäköisemmin kuplimista esiintyy. Heatset-kuivatuksessa jyrkkä uunin lämpötilaprofiili kasvattaa kuplimistodennäköisyyttä. Kuplimiseen voi vaikuttaa myös kumisylinterien laatu. Jos kumisylinterien tahmeus on korkea, se heikentää pintakerroksen sidoslujutta, joka kasvattaa kuplimisen mahdollisuutta. Kuplimisvaara on suurin kohdissa, joissa on paljon painoväriä ja kohdissa, joissa painoväriä on paksultti paperin molemmilla puolilla.

Kuplimisen mahdollisuutta lisää painoväriin korkea tahmeus. Koska kuplimisen riski kasvaa kuivatuslämpötilan noustessa, kuplimisenkin kannalta olisi edullisinta käyttää nopeasti haihtuvia liuottimia. Lisäksi monet paperin ominaisuudet, kuten paperin alkukosteus ennen painatusta vaikuttavat kuplimisen todennäköisyyteen. Muita tekijöitä ovat kuitujen välinen sidoslujuus, paperin neliöpaino ja paperin huokoisuus. Sidoslujisuuden kasvattaminen ja neliöpainon nostaminen parantavat kuplimiskestävyyttä. Suuri huokoisuus on eduksi, koska tällöin höyrystynyt kosteus pääsee poistumaan helpommin. (Marttila 1993, 10.)

Paperin kosteuden kasvaessa ja vähentyessä sen kuidut turpoavat. Tästä johtuen ratajännitys aiheuttaa paperiradan kapenemisen poikkisuunnassa. Kuidut laajenevat paksuussuunnassa noin 2 - 4 kertaa enemmän kuin poikkisuunnassa, joten paperi kutistuu ja taas laajenee eniten radan poikkisuunnassa johtuen kuituorientaatiosta. Kosteusvesipitoisuuden lasku ja kuivuva värifilmi jähmettävät aaltomaisen ratajännityskuvion.

Aaltomaisuuteen on ratkaisuna kuivatus ilman huomattavaa kosteushäviötä tai jälkikostutus. Jotta kuivatus voisi onnistua ilman merkittävää kosteushäviötä, täytyy siirtyä nopeammin kuivuviin painoväreihin tai käyttää kuivatustekniikkaa, joka ei poista paperista kosteutta, kuten esimerkiksi UV- tai EB-kuivatus tekee. Toinen vaihtoehto on kostuttaa jälkikostutuslaitteistolla paperi uudelleen kuivatuksen jälkeen. (Marttila 1993, 13.)

Yleinen ja huomattava kustannuksia aiheuttava ongelma heatset-painatuksessa on paperin murtuminen taitossa (cracking at the fold). Heatset-kuivatuksen jälkeen paperi on menettänyt suuren osan kosteudestaan, mikä johtaa kuitujen ja kuitusidosten joustavuuden heikkenemiseen. Paperia taitettaessa paperi voi murtua taitekohdastaan.

Eniten cracking ilmenee runsaasti päällystetyillä lajeilla. Paperin murtumista taitossa voidaan vähentää, jos paperi on kostea ja näin ollen kuivaa paperia elastisempi. Paperin alkukosteuden kasvattaminen nostaa myös loppukosteutta, mutta lisää toisaalta kuplimisen mahdollisuutta. Paperia voidaan kostuttaa uunin jälkeenkin erilaisilla jälkikostutusratkaisuilla. Eräs ratkaisu on parantaa kontaktia radan ja jäähdetyssylinterien välillä, jotta kondensoitunutta liuotinta ja kosteutta imeytyy takaisin paperiin. Vaarana tosin on liuottimen liiallinen imeytyminen, jolloin paperin hankauskestävyys heikkenee. (Marttila 1993, 11.)

Keskeinen laatuongelma heatset-kuivatuksessa on kuitukarhenema, ja sen vaikutukset kiiltoon. Kuitukarhenema liitetään erityisesti papereihin, jotka sisältävät mekaanista massaa. Mekaanisesti irrotetut kuidut turpoavat helposti, kun kosteus tunkeutuu kuidun seinämiin. Vetysidokset heikentyvät kosteuden kasvaessa, eivätkä kestä kuidun koon kasvua. Tämän seurauksena kuitu irtoaa toisesta päästään tai keskeltä ja nousee pintaa. Koska kosteuden tunkeutuminen kuidun seinämään nopeutuu lämpötilan noustessa, kuitukarhenema lisääntyy, kun paperia kuivataan. Kosteuden vaikutus karhenemaan on kuitenkin suurempi kuin kuivatuksen.

Kuitukarhenema vaikuttaa painojäljen laatuun seuraavilla tavoilla lisäämällä pölyävyyttä kumisylinterillä, vähentämällä kiiltoa ja kasvattamalla pinnan karheutta

Monet eri tekijät vaikuttavat kuitukarheneman määrään. Painokoneen muuttujista tärkeimmät ovat kostutusveden syötön määrä sekä kuivatusolosuhteet. Paperin ominaisuuksista vaikuttaa esimerkiksi täyteainekoostumus, mekaanisen massa määrä ja hienoainepitoisuus. (Marttila 1993, 8.)

Painojälki voi aiheuttaa tahrimista jäähdytyssylintereillä, jäähdytyssylinteriryhmän jälkeisillä teloilla, taittolaitteessa, jälkikäsitelyssä sekä jopa valmiissa tuotteessa. Tahrimisen syynä on yleensä painetun pinnan liian suuri liuotinpitoisuus uunin ja/tai jäähdytyssylinterien jälkeen. Liuottimen lisäksi tahraavuuteen vaikuttavat sideaineen ominaisuudet sekä painoväri-paperi-vuorovaikutukset. Suuri painojäljen liuotinpitoisuus uunin jälkeen johtuu liian heikosta kuivatuksesta.

Vaikka painojälki olisi riittävän kuiva radan tullessa uunista ulos, tahriintumista voi esiintyä silti jäähdytyssylintereillä ja jäähdytyssylinterien jälkeen. Tämä johtuu siitä, että uunissa paperiradasta haihtuneesta liuottimesta osa jää radan pinnalle laminaarikerroksena. Ongelmaa esiintyy etenkin suurilla ratanopeuksilla. Kaasumaisessa muodossa oleva mineraaliöljy kulkeutuu radan mukana jäähdytyssylintereille, joilla tapahtuu mineraaliöljyn kondensoitumista jäähdytyssylinterien pintaan kuumen liuotinpitöisen ilmakerroksen kohdatessa viileän jäähdytyssylinterien pinnan. Tämä voi aiheuttaa painojäljen tahriutumista, hankauskestävyyden heikkenemistä sekä väripartikkeleiden irtoamista painojäljestä.

Edellistä sivuava ongelma on ilmaraon syntyminen radan ja jäähdytyssylinterien väliin suurilla ajonopeuksilla. Ilmaraon kasvaminen vähentää lämmönsiirtoa radan ja jäähdytyssylinterien välillä huonontuen radan jäähdytystä. Kun rata ja jäähdytyssylinterit ovat kiinteässä kontaktissa, jäähdytyssylinterien pintaan kondensoitunut liuotin absorboituu takaisin paperirataan pieninä määrinä, koska

liuotinta ei pääse kertymään jäähdytysylinterien pintaan. Jos ilmarako on taas liian suuri alkaa kondensoitunut liuotin kerääntyä renkaiksi jäähdytysylinterille ja kun liuotinta on kerääntynyt ilmakerroksen paksuinen kerros, se absorboituu kerralla takaisin paperirataan aiheuttaen värin pehmenemistä ja tätä kautta tahrimista jälkikäsittelyssä.

Tahrimista vakavampi, mutta siihen liittyvä ongelma on sivujen yhteentarttuminen. Sivujen yhteentarttumista tapahtuu etenkin, kun vastakkain on kaksi paljon väriä sisältävää pintaa. Aikakausilehtituotannossa monesti lehden eri osat painetaan eri kerroilla. Ennen yhteensaattamista lehden eri osat ovat esim. punteissa parikin vuorokautta. Punteissa puristuksissa olevat lehden sivujen värikerrokset tarttuvat toisiinsa aikaansaaden ongelmia jälkikäsittelyssä. (Marttila 1993, 11 - 13.)

KOKEELLINEN OSA

6 TYÖN TAVOITTEET

Heatset-painoväriin tutkimuksissa käytettiin mustaa heatset-painoväriä. Tavoitteena oli laboratorio-olosuhteissa saada tislamalla höyrystymään painoväriin sisältämä liuotin. Tislauksella mallinnettiin heatset-kuivatusuunin olosuhteita. Tislauksen jälkeen oli tarkoituksena selvittää näytteiden funktionaalisia ryhmiä apuna käyttäen infrapunaspektrofotometriä, liukoisuuskokeita ja massamäärytyksiä.

Painoväritutkimusten jälkeen etsittiin hiilivetytisle, joka vastaa kiehumispisteeltään heatset-painoväriin mineraaliöljypohjaista tislettä. Kiehumispisteen tuli olla siis noin 240 °C. Tislettä sekoitettiin 50/50 % veden kanssa ja tislattiin. Veden ja öljyn haihtumista, kondensoitumista erottumista seurattiin. Tislausnäytettä olisi pitänyt ottaa talteen eri lämpötiloissa välillä 100 - 200 °C.

Tislauksen jälkeen tuli arvioida kirjallisuuden ja kokeiden perusteella, millaisissa olosuhteissa öljyä pitäisi poistaa heatset-kuivaimen kiertoilmasta kondensoimalla. Hiilivetytisleeksi valittiin tridekaani ($C_{13}H_{26}$) kiehumispisteen, hinnan ja saatavuuden perusteella. Tridekaanin ominaisuuksia nähdään liitteestä 7 ja 8.

Viimeisessä tutkimusvaiheessa oli tarkoituksena kastella kuivaa paperia vedellä ja liuottimella. Tämän jälkeen paperia kuumennettiin kuumailmapuhaltimella ja seurattiin paperin lämpötilan kehitystä lämpömittarilla. Kokeita tuli tehdä puhtaalla vedellä, puhtaalla liuottimella ja niiden sekoituksella. Kokeissa käytetty liuotin oli tridekaani.

7 KOKEIDEN SUORITUS

Mustaa heatset-painoväriä tutkittiin Saimaan ammattikorkeakoulun laboratoriossa eri menetelmin. Puhtaalle painovarille tehtiin kuiva-ainepitoisuusmääritys. Tämän jälkeen väriä yritettiin tislata. Tisleenä saaduille aineille tehtiin liukoisuuskoemääritys, tiheydenmääritys ja FTIR-määritys.

7.1 Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen

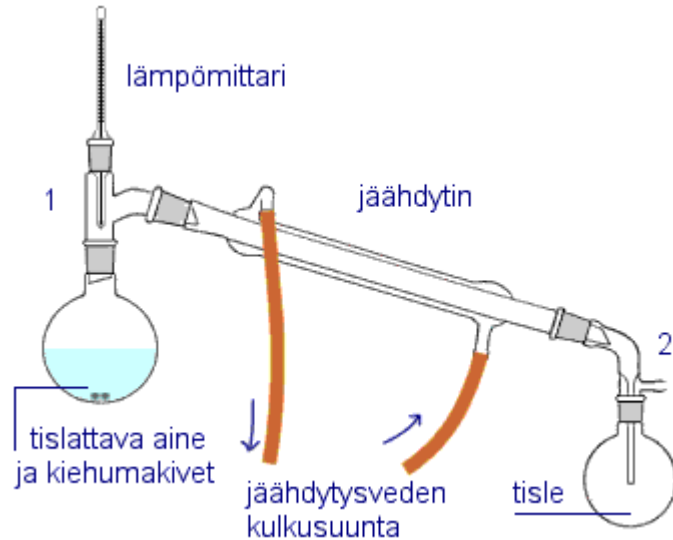
Kokeellinen osa aloitettiin määrittämällä mustan painovärin kuiva-ainepitoisuus. Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen tehdään haihduttamalla pienestä painovärinäytelmästä kosteus pois. Näytteen vähenemä kertoo näytteessä olleen kosteuden massan. Teoriasta tiedettiin veden kiehumispisteen olevan 100 °C ja heatset-värin sisältävän liuottimen kiehumispisteen olevan 230 - 300 °C. Muhveliuuni säädettiin 300° C:een ja näytteen annettiin kuivua yön yli. Painovärin kuiva-ainepitoisuudeksi saatiin laskemalla 61,3 %. Kuiva-ainepitoisuudesta nähdään painovärinäytteen sisältävän 38,7 % haihtuvia ainesosia. Tavoitteena olisi saada tislaamalla nämä osat talteen jatkotutkimuksia varten.

7.2 Heatset-painovärin tislauk

Tislauk suoritettiin Saimaan ammattikorkeakoulun paperitekniikan laboratoriossa. Tislausta häiritsi painovärin suuri tahmeus. Painoväriä oli hyvin hankala saada sisään tislauskolviin. Painovärin musta väri häiritsi havainnointia. Tislauskolvia kuumennettiin bunsen liekillä. Vesikiertoa pidettiin päällä, jotta höyry saatiin tiivistymään nesteeksi. Lämpömittarin lukemana on komponentin kiehumispiste. Kuitenkin ainesosalla on oma kiehumispisteensä, joka riippuu sen koostumuksesta enemmän kuin yksittäisten komponenttien kiehumispisteistä

puhtaana. Ainesos kiehuu tässä lämpötilassa, mutta tuotetussa höyryssä haihtuvampi komponentti on rikastuneena. (TKK ,2009.)

Kuvassa 7.1 on esitetty käytetyn tisluslaitteiston periaatekuva.



Kuva 7.1. Tisluslaitteisto (Opetushallitus, 2009.)

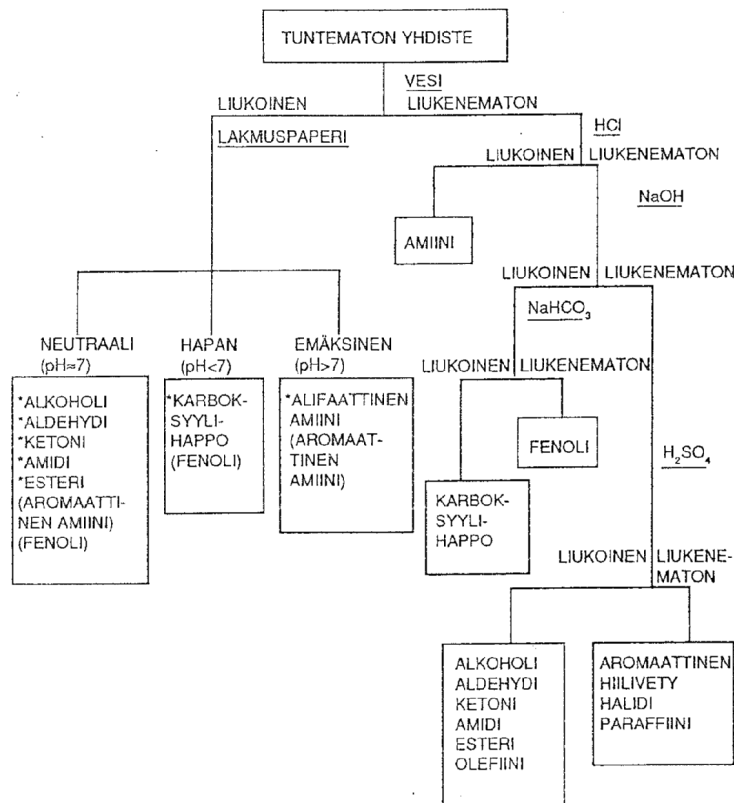
Tislettä alettiin saamaan talteen lämpömittarin näyttäessä 100 °C. Tislausta ei jatkettu turvallisuussyistä pitkään, vain sen verran, että tislettä saatiin riittävä määrä tutkimuksia varten. Tisleen jäähtymisen jälkeen havaittiin kirkas faasi keskellä ja tumma faasi kolvin pohjalla. Lämpötila 100 °C viittaa siihen, että tisleenä saatiin ainoastaan vettä. Tavoitteena oli saada höyrystettyä myös liuotinta. Kahta eri faasia päätettiin tutkia liukoisuuskokeilla ja FTIR-spektrometrillä tarkemmin.

7.3 Liukoisuuskokeet

Tunnistaessa vieraita aineita kemiallisin keinoin käytetään menetelmänä aluksi liukoisuuskokeita ja funktionaalisuuden osoitusreaktioita, joilla pyritään saamaan selville mihin yhdisteryhmään tuntematon näyte kuuluu. Tisleenä saatuja kahta eri faasia yritettiin tunnistaa ensin liukoisuuskokeiden avulla.

Tisleenä saatuja vieraita aineita lähdettiin kokeilemaan, liukenevatko ne joihinkin tai jopa kaikkiin seuraavista liuottimista tai liuoksista: vesi, 2M HCl-vesiliuos, 2M NaOH-vesiliuos, 1M NaHCO₃ –vesiliuos ja väkevä kylmä rikkihappo.

Kuvassa 7.2 on esitetty käytetyn liukoisuuskokeen menetelmä. (Laitalainen & Si monen, 1991, 20.)



Kuva 7.2. Liukoisuuskokeen kaavio

7.4 Kirkkaan näytteen liukoisuuskokeet

Otettiin 0,2 ml näytettä ja 3,0 ml vettä koeputkeen ja ravisteltiin voimakkaasti. Seoksesta tuli hyvin homogeeninen. Liukoisuus veteen osoittaa sen, että tuntemattoman yhdisteen molekyyli sisältää ainakin yhden happi- tai typpiätomia ja

että sillä on suhteellisen alhainen moolimassa. Kun molekyyllissä on yksi happi- tai typpi-atomit, liukenevuusraja on tavallisesti molekyylin sisältämän viiden hiiliatomin kohdalla. Käsittelemistämme yhdisteryhmistä vesiliukoisia ovat korkeintaan neljä hiiliatomia sisältävät karboksyylihapot, amiinit, alkoholit, aldehydit ja ketonit sekä tietyin määrin myös jotkut esterit ja fenolit. Karboksyylihapot ja amiinit voidaan todeta vesiliuoksistaan pH- tai lakmuspaperikokeella. Fenolit ja aromaattiset amiinit ovat usein niin heikosti happamia, etteivät ne muuta lakmuspaperin väriä.

Tuntematon yhdiste testattiin sinisellä ja punaisella lakmuspaperilla karboksyylihappojen ja amiinin toteamiseksi. Lakmuspaperikoe antoi kirkkaan näytteen tulokseksi happaman, joten voidaan päätellä kaavion 1 mukaan kirkkaan näytteen kuuluvan karboksyylihappojen ryhmään.

7.5 Tumman näytteen liukoisuuskokeet

Otettiin 0,2 ml näytettä ja 3.0 ml vettä koeputkeen ja ravisteltiin voimakkaasti. Havaittiin näytteen olevan vesiliukenematon. Otettiin näytettä 0,2 ml ja kokeiltiin liukoisuutta 2M HCl-vesiliuokseen. Havaittiin näytteen olevan liukenematon myös suolahappoliuokseen. Tämän jälkeen suoritettiin liukoisuustesti 2m NaOH-liuokseen. Jälleen havaittiin näytteen liukenemattomuus. Kaavion 1 mukaisesti viimeisenä vaiheena kokeiltiin näytteen liukenevuutta kylmään väkevään rikkihappoon. Havaittiin, että näyte liukenee rikkihappoon kehittämällä hieman lämpöä. Lämpöreaktio on tyypillinen rikkihapolle.

Yhdisteet, jotka eivät liukene veteen, HCl tai NaOH-vesiliuoksiin, mutta liukenevat väkevään kylmään rikkihappoon tai tapahtuu silmin nähtävä muutos sen kanssa, ovat suuren moolimassan omaavia alkoholeja, aldehydejä, ketoneja, estereitä tai alkeeneja. Myös aromaattiset hiilivedyt, joissa on useita alkyyliryhmiä, liukenevat kylmään väkevään rikkihappoon.

Kaaviosta 1 voidaan siis tehdä päätelmä tumman näytteen olevan alkoholi, aldehydi, ketoni, amidi, esteri tai alkeeni. Näyte on todennäköisesti eri aineiden yhdiste, joiden kiehumispiste on noin 100 °C.

7.6 Tiheyden määrittäminen

Näytteen painon ja tilavuuden välistä suhdetta kutsutaan tiheydeksi. Yksinkertaisimmin nesteen tiheyden saa määriteltä punnitsemalla tietty nestemäärä ja mittaamalla aineen tilavuus. Tiheyden yksikkö on kg/m^3 tai kemiassa käytetään usein yksikköä g/dm^3 .

Tiheyden määrittäminen suoritettiin käyttämällä erittäin tarkkaa finnpipettiä ja vaakaa. Näytteitä mitattiin tisleestä 50 μl .

Tiheyden arvoista nähdään kirkkaan näytteen painavan 1,040 kg/l . Arvo on hyvin lähellä veden tiheyttä. Nestemäisen veden tiheys on + 4 °C:ssa 1,000 kg/dm^3 eli litra vettä "painaa" yhden kilon. Tulos vahvistaa edellisiä arvailuja kirkkaan näytteen olevan tislauksessa höyrystynyttä vettä.

Tumman näytteen tiheydeksi saatiin laskemalla 1,228 kg/l . Tulos vahvistaa, miksi tumma näyte ominaispainoltaan suurempana ei muodosta homogeenista faasia kirkkaan näytteen kanssa.

7.7 FTIR-analysointi

Infrapuna eli IR-spektrometriaa käytetään yhdisteiden tunnistamiseen niiden IR-spektrin avulla. Infrapunaspektroskopian avulla voidaan selvittää tutkittavan aineen rakenne. IR-spektrejä kutsutaan usein aineen sormenjäljeksi. IR-spektrometria

perustuu infrapunasäteilyn absorboitumiseen yhdisteeseen. Yhdiste voidaan tunnistaa vertaamalla sen spektriä tunnettujen aineiden IR-spektreihin.

Spektristä voidaan nähdä minkälaisia funktionaalisia ryhmiä näyte sisältää sekä minkälaisilla sidoksilla atomit ovat kiinnittyneet toisiinsa. Spektreihin vaikuttavat kuitenkin myös lämpötila, olomuoto, isomeria ja muut ulkoiset tekijät, joten spektrien tulkinta voi olla vaikeaa. IR-spektrometriaa käytetään kvalitatiivisen analytiikan lisäksi kvantitatiiviseen analytiikkaan. (Jaarinen & Niiranen, 2005, 90-94)

FTIR-analysoinnilla yritettiin selvittää, mihin yhdisteryhmään mahdollisesti mustasta painoväristä tislamalla saadut kirkas ja tumma näyte kuuluvat. Tämän lisäksi IR-spektrometrillä ajettiin läpi veden, puhtaan mustan painoväriin sekä uunissa kuivatun mustan painoväriin IR-spektrit. Koska jokaisella orgaanisella yhdisteellä on sille luonteenomainen IR-spektri. Yhdiste voidaan tunnistaa, mikäli sen aikaisemmin mitattu infrapunaspektri eli vertailuspektri on saatavilla. Laajemman spektrikirjaston puuttuessa näytteiden tunnistaminen oli hyvin hankalaa. Näytteiden IR-spektrit nähdään liitteistä 1 - 5.

Tislatun tumman ja kirkkaan näytteen tunnistamiseen käytettiin yhdisteryhmän määrittäjäkaaviota, joka nähdään liitteestä 6. (Laitalaine & Simonen, 1991,77.) Kaavion perusteella kirkas näyte kuuluu ryhmään amidi ja tumma näyte ryhmään karboksyylihappo.

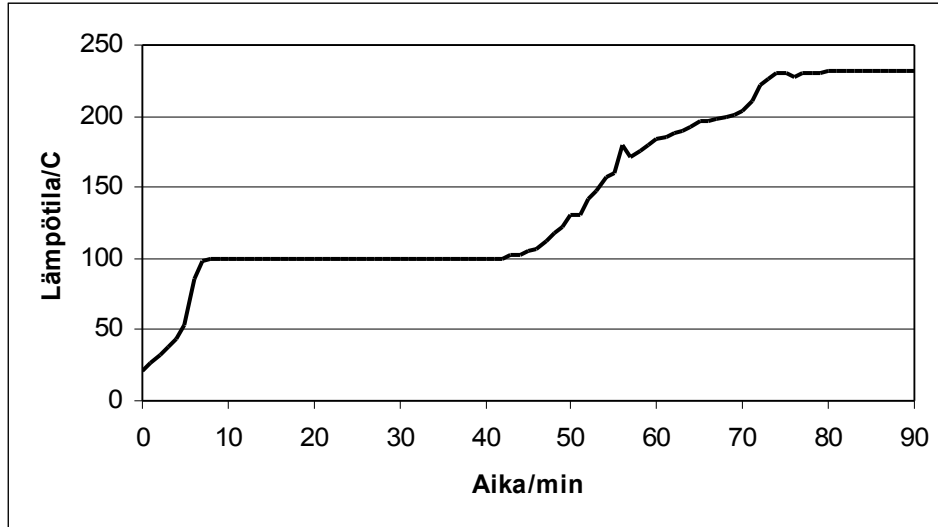
7.8 Tridekaanin ja veden tislauk

Tridekaania ja vettä sekoitettiin suhteessa 50/50 %. Kumpaakin näytettä punnittiin 25 ml tislaukcolviin. Huomattiin, että vesi ja tridekaani ei muodosta homogeenistä seosta, vaan kaksi erillistä faasia. Syy tähän on tridekaanin hiilivetyketjun pituus (13 hiiltä). Vesi ($1,000\text{g/cm}^3$) tiheydeltään painavampana laskeutui kolvin pohjalle ja tridekaani ($0,758\text{g/cm}^3$) kevyempänä jäi kolvin pinnalle. Tislaukcolviin

periaate kuva nähdään kuvasta 7.1. Kuumennukseen käytettiin kaasuliekkiä. Lämmön nousu ajan funktiona nähdään taulukosta 7.1 ja kuvasta 7.3. Taulukko 7.1. Tridekaani/vesi seoksen lämmön kehitys tislauksessa.

Aika/min	lämpötila/°C	Huomioita
0	21	
1	27	
2	32	
3	38	
4	44	
5	54	
6	85	
7	98	
8	100	
9	100	
10	100	
11	100	Ensimmäiset tisleet.
12	100	
13	100	
14	100	
15	100	
16	100	
17	100	
18	100	
19	100	
20	100	
21	100	
22	100	
23	100	
24	100	
25	100	
26	100	
27	100	
28	100	
29	100	
30	100	
31	100	
32	100	
33	100	
34	100	
35	100	
36	100	
37	100	
38	100	
39	100	
40	100	
41	100	
42	100	
43	102	
44	103	

45	105	Viimeiset tisleet.
46	107	
47	112	
48	118	Jäähdytysvesi pois.
49	122	
50	130	
51	131	
52	142	
53	147	
54	158	
55	160	
56	180	Räiskymisiä.
57	172	
58	175	
59	180	
60	184	
61	186	
62	188	
63	189	
64	193	
65	196	
66	197	
67	198	
68	199	
69	201	
70	203	
71	210	
72	222	
73	226	
74	230	
75	231	
76	228	
77	230	
78	231	
79	231	
80	232	
81	232	
82	232	
83	232	
84	232	
85	232	
86	232	
87	232	
88	232	
89	232	
90	232	



Kuva 7.3. Tridekaani/vesiseoksen lämmön kehitys tislauksessa ajan funktiona.

Kuvasta 7.3 nähdään, että tridekaani/vesi seos ei tislautunut yhdisteenä suuresta kiehumispiste erosta johtuen. Tislaus käyttäytyi ideaalisesti, eli lämpötila nousi tasaisesti 100 °C:een, jonka jälkeen vesi alkoi tislautua. Kun kaikki vesi oli tislautunut, lämpötila alkoi nousta kohti tridekaanin kiehumispistettä. Lämpötila nousi lähes tridekaanin kiehumispisteeseen, mutta ainetta ei kuitenkaan saatu höyrystymään. Tislauksessa havaittiin veden kieuvan ominaispainoltaan raskaampana tridekaanifaasin alapäin. Tämä aiheutti voimakasta poreilua. Kun vettä oli vain vähän jäljellä kolvissa, se aiheutti voimakasta räiskymistä laitteistossa ja hetkellistä lämpötilan nousua. Laboratorio-olosuhteissa ei saatu riittävää kuumennusta tridekaanin höyrystämiseen. Tislautunut vesi punnittiin ja havaittiin massaltaan hyvin lähelle 25 ml:n veden massaa.

Lasketaan teoreettiset kylläisen höyryn kuvaajat kaavan 7.1 mukaan vedelle ja tridekaanille. Esimerkkinä laskussa käytetään lämpötilaa 25 °C =298 K.

1 mmHg = 133,32 Pa. Veden ja tridekaanin ainearvoja nähdään liitteistä 7 - 10.

Kylläisen höyryn paine voidaan laskea Sinnotin mukaan eri aineille yhtälöllä:

$$\ln(\text{vapour pressure}) = ANTA - ANTB/T + ANTC, \text{ jossa} \quad (7.1)$$

ANTA, ANTB, ANTC = Constants in the Antoine equation.

vapour pressure = P/mmHg

T/K

T/K

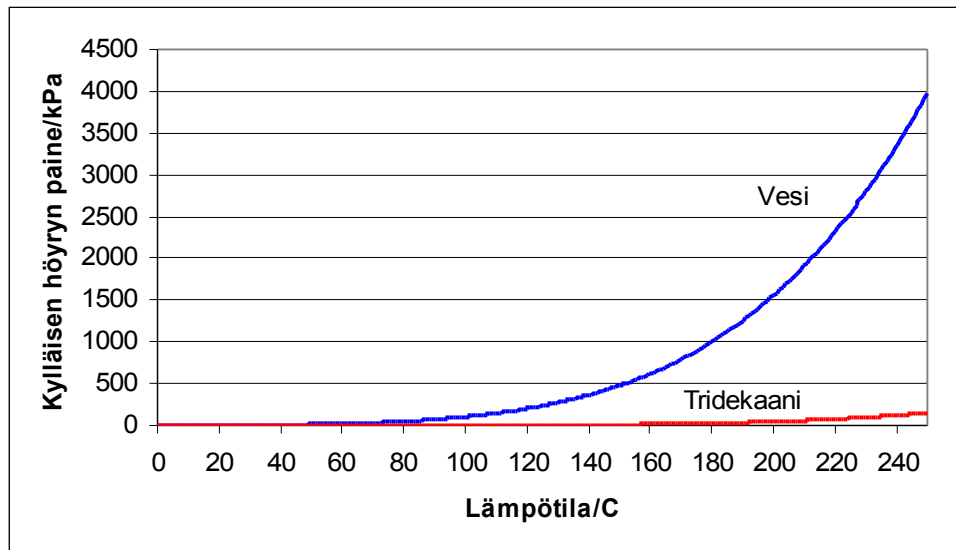
(Sinnott,1986,765.)

$$\ln(P_{\text{vesi}}) = 18,3036 - \frac{3816,44}{298 + (-46,13)} = 3,15118 \quad (7.2)$$

$$P_{\text{vesi}} = e^{3,15118} \quad (7.3)$$

$$P_{\text{vesi}} = 23,35 \text{ mmHg} \quad (7.4)$$

$$P_{\text{vesi}} = 23,35 \cdot 133,32 \text{ Pa} = 3114,84 \text{ Pa} = 3,115 \text{ kPa} \quad (7.5)$$



Kuva 7.4. Lasketut teoreettiset kylläisen höyryn paineet lämpötilan funktiona vedelle ja tridekaanille.

Kuvasta 7.4 huomataan, että liuottimen haihtuvuus riippuu kylläisen höyryn paineesta annetussa lämpötilassa. Mitä korkeampi on höyryn paine, sitä suurempi on haihtuvuus. Veden höyryn paineen ja tridekaanin höyryn paineen kuvaajat

nähdään kuvasta 7.4. Havaitaan, että tridekaanin höyrystyminen on vähäistä vielä sen kiehumispistelämpötilassakin.

7.9 Kuivauskokeet

Kuivauskokeissa käytettiin kuvan 9.3 mukaista laitteistoa. Paperia kuivattiin sähkökäyttöisellä kuumailmapuhaltimella. Paperin lämpötilaa mitattiin IR-lämpömittarilla. Lämpötilaa kirjattiin ylös 10 s välein aikavälillä 0 - 80 s. Paperi leikattiin arkkikokoon A6 (105 mm x 148 mm). Paperia kasteltiin sumutepullolla.



Kuva 7.5 Kuivauskoelaitteisto

Mittauksia tehtiin yhteensä viisi sarjaa. Suihkutuksessa käytetyt seossuhteet on esitelty taulukossa 7.2. Tarkat seossuhteet saatiin punnitsemalla arkin, vedellä kasteltu arkki ja vedellä ja tridekaanilla kasteltu arkki.

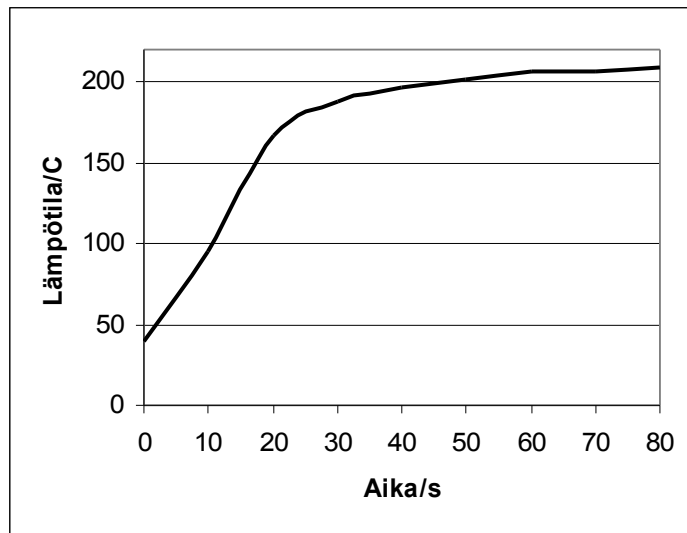
Taulukko 7.2. Veden ja tridekaanin seossuhteet massaprosentteina.

SARJA	Vesi/m%	Tridekaani/m%
1	100	0
2	0	100
3	47,5	52,5
4	37,4	67,6
5	73,7	26,3

Kuivauskokeiden mittaustulokset on esitetty taulukoissa 7.2 - 7.6 ja kuvissa 7.7 - 7.10.

Taulukko 7.3. Sarja 1.

Aika/s	Lämpötila/°C
0	40
10	95
20	167
30	188
40	197
50	202
60	206
70	207
80	209

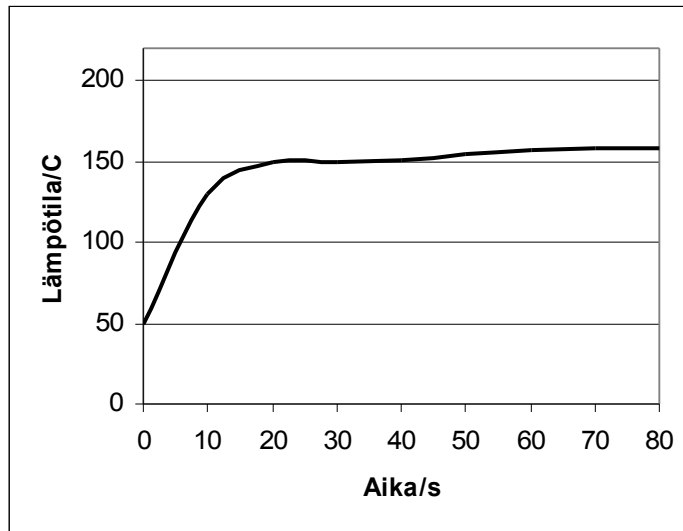


Kuva 7.6 Sarja 1. lämpötila ajan funktio

Kuvasta 7.6 havaitaan, että paperin lämpötila nousee kuivauksen aikana yli 200 °C aikana käytettäessä kastelemiseen pelkästään vettä.

Taulukko 7.4. Sarja 2.

Aika/s	Lämpötila/°C
0	50
10	130
20	150
30	150
40	151
50	154
60	157
70	158
80	158

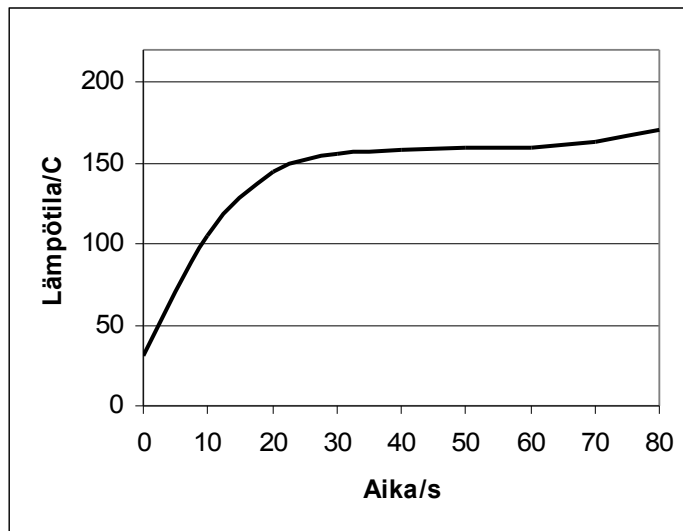


Kuva 7.7. Sarja 2 lämpötila ajan funktiona.

Kuvasta 7.7 havaitaan, että paperin lämpötila nousee kuivauksen aikana vain 158 °C käytettäessä kastelemiseen pelkästään tridekaania.

Taulukko 7.5. Sarja 3.

Aika/s	Lämpötila/°C
0	31
10	105
20	145
30	156
40	158
50	159
60	160
70	163
80	171

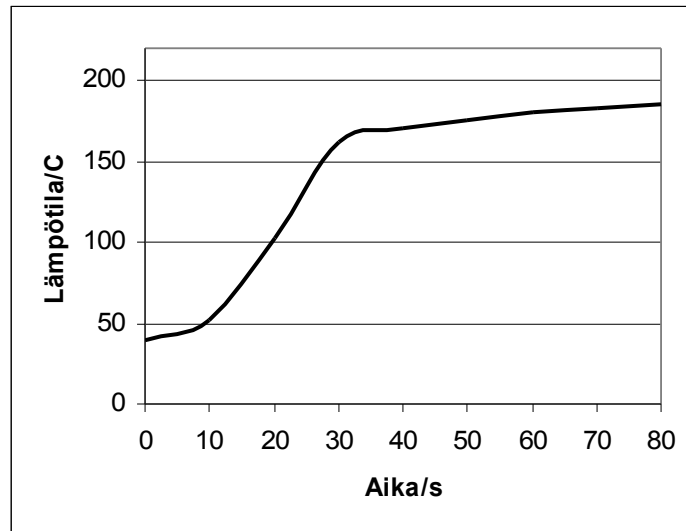


Kuva 7.8. Sarja 3 lämpötila ajan funktiona.

Kuvasta 7.8 havaitaan, että paperin lämpötila nousee kuivauksen aikana 171 °C:een käytettäessä kastelemiseen noin puolet vettä ja noin puolet tridekaania.

Taulukko 7.6. Sarja 4.

Aika/s	Lämpötila/°C
0	39
10	52
20	103
30	162
40	170
50	176
60	180
70	183
80	185

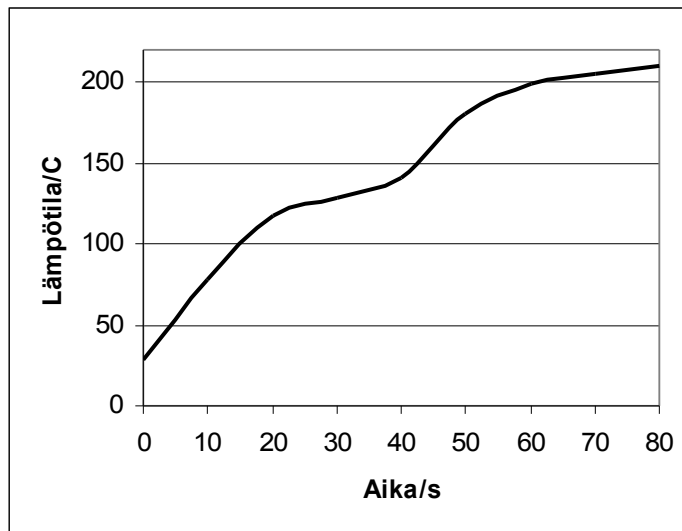


Kuva 7.9. Sarja 4 lämpötila ajan funktiona.

Kuvasta 7.9 havaitaan, että paperin lämpötila nousee kuivauksen aikana 185 °C:een käytettäessä kastelemiseen vettä 37,4 % ja Tridekaania 67,6 %.

Taulukko 7.7. Sarja 5.

Aika/s	Lämpötila/°C
0	28
10	78
20	118
30	128
40	141
50	180
60	199
70	205
80	210



Kuva 7.10. Sarja 5 lämpötila ajan funktiona.

Kuvasta 7.10 havaitaan, että paperin lämpötila nousee kuivauksen aikana 210 °C:een käytettäessä kastelemiseen vettä 73,7 % ja Tridekaania 26,3 %.

8 YHTEENVETO

Opinnäytetyöni keskittyi heatset-offset-painomenetelmässä käytettyyn heatsetpainoväriin ja sen sisältämän mineraaliöljypohjaisen hiilivetytisleen höyrystymiseen kuivaustilanteessa. Kokeellisessa osassa tislattiin mustaa painoväriä, tridekaani/vesi seosta, tutkittiin saatuja tisleitä sekä tehtiin kuivauskokeita tridekaani/vesikastellulle paperille.

Mustan painoväriin tislauksessa oli tavoitteena saada höyrystymään painoväriin sisältämä liuotin. Ongelmana kuivauskoneella on paperin sisältämä vesi, joka korkeassa lämmössä pyrkii höyrystymään ennen liuotinta. Kokeissa tuloksena saatiin höyrystymään pelkästään painoväriin sisältämää vettä sekä painoväriin eri sideaineita. FTIR-spektrometrianalyysin perusteella tislautuneet tummat yhdisteet ovat esteröintikäsitellyn saaneita alkydejä, joiden kiehumispiste on noin 100°C:ttä. Mustan painoväriin tislauksessa oli hyvin hankalaa, johtuen mustasta väristä ja heatset-väriin suuresta tahmeudesta.

Toinen tislaukskoetehtiin tridekaanin ja veden seokselle. Tridekaani valittiin mallintamaan heatset-väriin liuotinta. Tridekaani valittiin sen sopivan kiehumispisteensä vuoksi. Tislauksessa havaittiin, että tridekaani ja vesi eivät muodosta homogeenistä seosta, vaan tislautuvat erikseen. Tridekaanin ja veden tislauksessa oli mielenkiintoinen tapahtuma. Ominaispainoltaan raskaampana vesi kiehui poreillen tridekaanin alta aiheuttaen räiskyntää. Painatustilanteessa painoväriin liuotin absorboituu paperiin. Painatustilanteessa veden höyrystyminen tiiviin painovärikerroksen alta aiheuttaa kuplimista. Mielenkiintoista olisi selvittää jatkotutkimuksina eri painovärien liuottimien tiheyden vaikutusta kuplimiseen painoväriin kuivaustilanteessa. Tislaukskoetehtiin vesitridekaani-seos tislautui ideaalisti. Vesi höyrystyi 100 °C:ssa, jonka jälkeen lämpötila nousi lähelle tridekaanin kiehumispistettä. Tridekaania ei kuitenkaan saatu höyrystymään. Tridekaanin heikko höyrystyminen selviää laskennallisista kylläisen

höyrynpainekäyrästä. Havaitaan, että tridekaanin höyrystyminen on vähäistä vielä sen kiehumispistelämpötilassakin.

Kuivauskokeessa kuumennettiin kuumailmapuhaltimella veden ja tridekaanin eri seoksilla kasteltua paperia. Kastellun paperin lämpötilaa ja massamuutosta mitattiin kuumennuksen aikana. Kasteltujen paperien lämpötilat kehittyivät odotetunlaisesti. Tridekaanin korkeammasta kiehumispisteestä johtuen sillä kasteltu paperi nousi lämpötilaltaan vain 158 °C:een, kun taas täysin vedellä kasteltu paperi nousi lämpötilaltaan 209 °C:een. Seossuhteella vesi 47,5 % ja tridekaani 52,5 % paperin lämpötila nousi 171 °C:een. Seossuhteella vesi 37,4 % ja tridekaani 67,6 % lämpötila nousi 185 °C:een. Viimeisellä seossuhteella vesi 73,7 % ja tridekaani 26,3 % lämpötila nousi 210 °C:een.

Koko opinnäyteprosessista jäi mieleen monipuolinen ja haastava tehtävänanto. Painovärien valmistajat eivät anna tarkkoja tietoja väriensä raaka-aineista tai niiden määrästä. Värien ainesosat ja niiden määrät ovat yleistä tietoa, mutta tarkat kemikaalit salaisia. Peruskoostumus ei ole kuitenkaan muuttunut vuosien saatossa. Kirjallisuutta aiheesta on myös vähän.

KUVAT

Kuva 4.1 Kylläisen höyryn paine A)vedelle ja mineraaliöljyille, kiehumispisteiltään B) 240-270°C, C)270-290°C ja D)270-300°C lämpötilan funktiona, s.20

Kuva 7.1 Tislauslaitteisto, s.31

Kuva 7.2 Liukoisuuskokeen kaavio, s.32

Kuva 7.3 Tridekaani/vesiseoksen lämmön kehitys tislauksessa ajan funktiona, s.38

Kuva 7.4 Teoreettiset kylläisen höyryn paineet lämpötilan funktiona vedelle ja tridekaanille, s.39

Kuva 7.5 Kuivauskoelaitteto, s.40

Kuva 7.6 Sarja 1. lämpötila ajan funktiona, s.41

Kuva 7.7 Sarja 2. lämpötila ajan funktiona, s.42

Kuva 7.8 Sarja 3. lämpötila ajan funktiona, s.42

Kuva 7.9 Sarja 4. lämpötila ajan funktiona, s.43

Kuva 7.10 Sarja 5. lämpötila ajan funktiona, s.43

TAULUKOT

Taulukko 2.1 Painovärien koostumus eri painomenetelmissä, s.7

Taulukko 2.2 Eräiden liuottimien ominaisuuksia, s.11

Taulukko 2.3 Liuottimien suhteellisia haihtumisnopeuksia, s.12

Taulukko 2.4 Painoväriin lisäainetyyppejä ja tehtäviä, s.13

Taulukko 4.1 Offsetmenetelmät, s.18

Taulukko 7.1 Tridekaani/vesi seoksen lämmön kehitys tislauksessa, s.36 - 37

Taulukko 7.2 Veden ja tridekaanin seossuhteet massaprosentteina, s.41

Taulukko 7.3 Sarja 1, s.41

Taulukko 7.4 Sarja 2, s.42

Taulukko 7.5 Sarja 3, s.42

Taulukko 7.6 Sarja 4, s.43

Taulukko 7.7 Sarja 5, s.43

LÄHTEET

Painettu kirja:

Jaarinen, S. & Niiranen, J.,2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki:Edita.

Laitalainen, T. & Simonen, T.,1991.Orgaaninen kvalitatiivinen analyysi IR-analytiikka. Helsinki:VAPK-kustannus.

Saarelma, H. & Oittinen, P. 1988. Graafisen Tekniikan Perusteet. Hämeenlinna: Otakustantamo

Seppälä, M. J.,Grönstrand, J., Karhuketo, H. & Törn T. 2000. Paperin ja kartongin jalostus. Jyväskylä: Gummerrus Kirjapaino Oy.

Sinnott R. K., 1986, Chemical Engineering, volume 6, England: Pergamon Press

Toro, M. 1999.DTP&painotyö. Käytännön opas painotuotteiden tekijöille ja tilaajille. Porvoo: WSOY.

Viluksela, P., Ristimäki, S. & Spännäri T. 2007. Painoviestinnän tekniikka. Keuruu: Otavan kirjapaino Oy.

Vuorinen, P. 1999. Mainonta kologia & etiikka. Helsinki: Edita.

West R. C., 1983, Handbook Of Chemistry and Physics, 70th edition, USA

Painamattomat opinnäytetyöt:

Marttila, J. 1993. Optimaalisen ratalämpötilan valinta heatset-kuivatuksessa. Teknillinen korkeakoulu. Graafisen tekniikan laboratorio. Diplomityö

Internet.lähteet:

Metropolia ammattikorkeakoulu.

www.evtek.fi/n/penttiv/mater/painovarit1.pdf. (Luettu 25.2.2009)

Opetushallitus. Etälukio

<http://www.oph.fi/etalukio/opiskelumodulit/kemia/labra/menetelma.html>. (Luettu 10.3..2009)

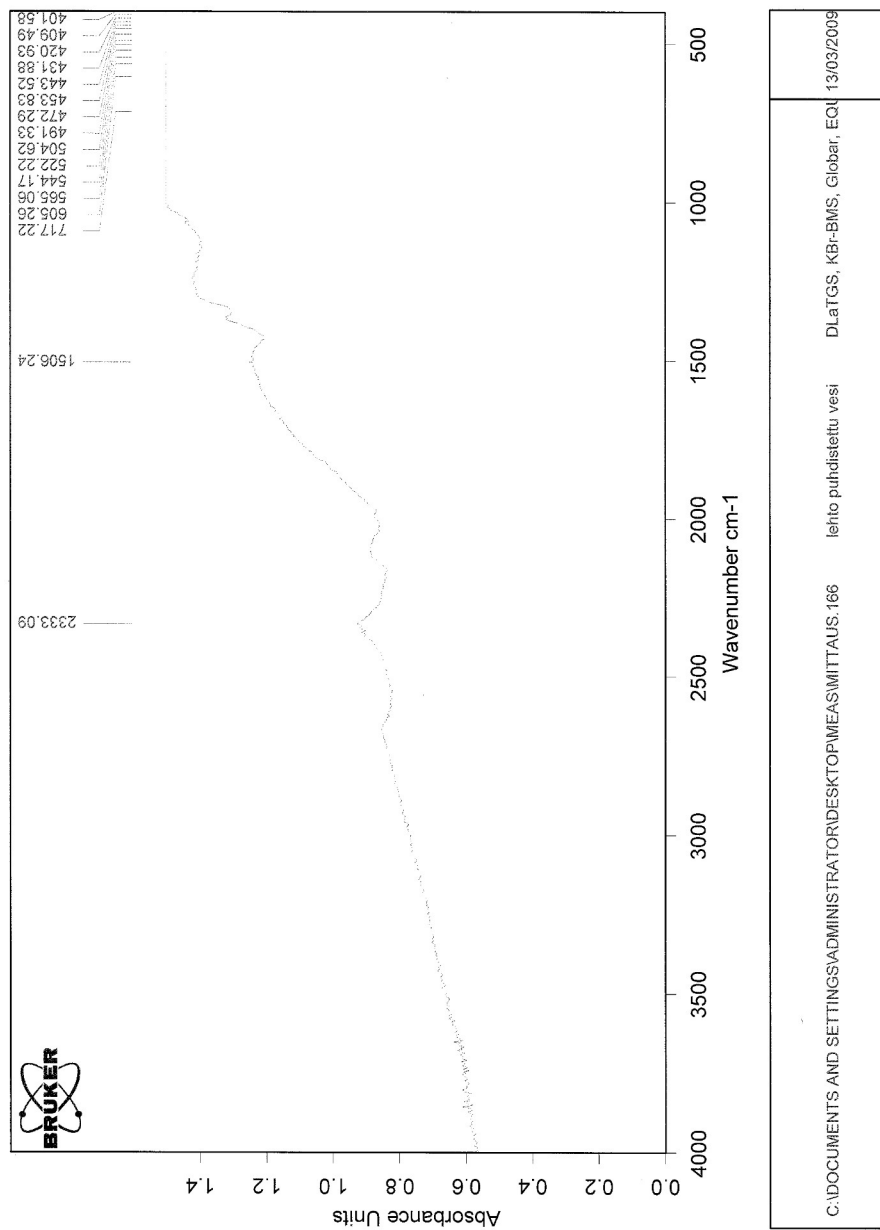
TKK. Virtuaalinen laboratorio-opas.

http://virtuaali.tkk.fi/orgaaninenkemia/labrapas/menetelmat/erottelu/menetelmat_erottelumene_laitteistot.htm. (Luettu 10.3.2009)

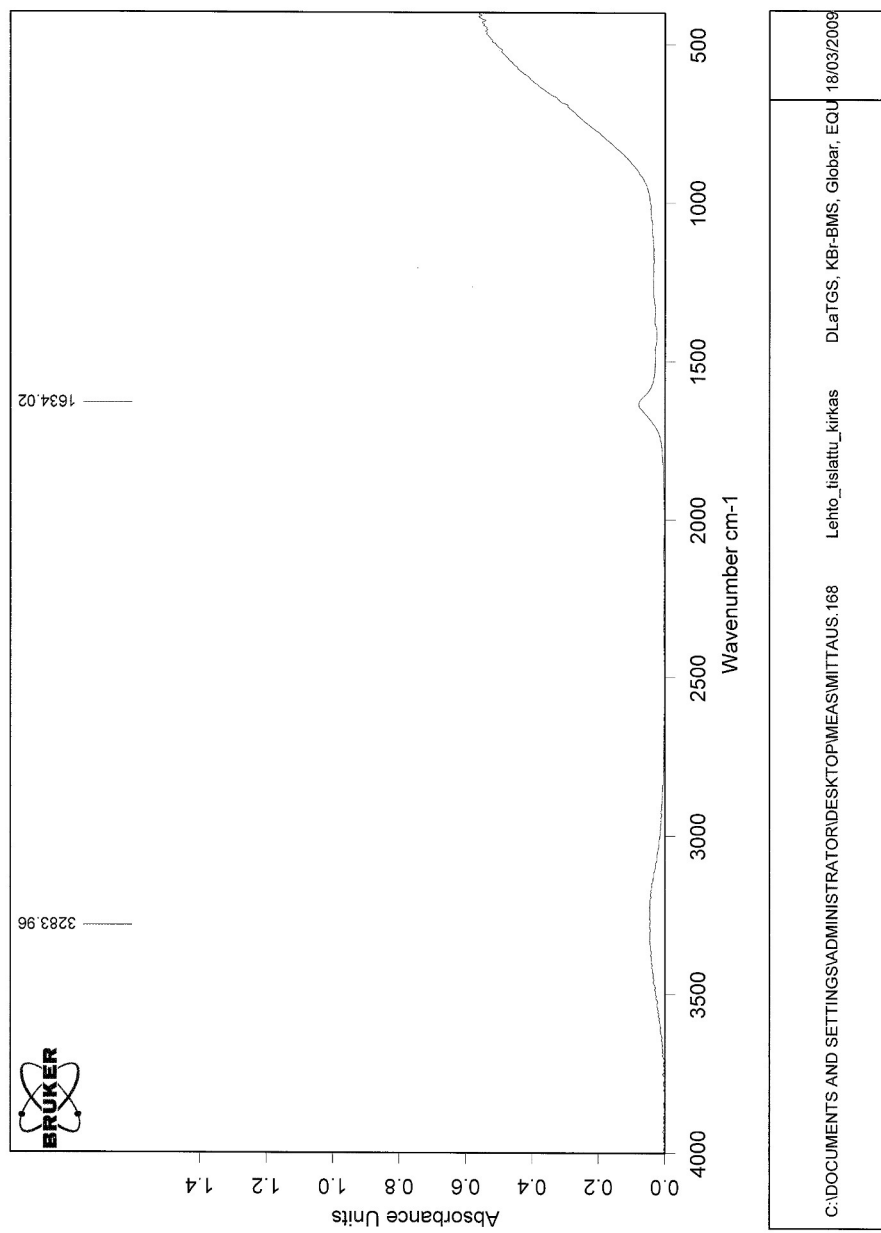
Tekijää ei mainittu:

Metlas Ky. Finnpap Suomen Paperi.1998. Puusta paperiin opetusaineisto M601.
Myllykoski: Anson Oy.

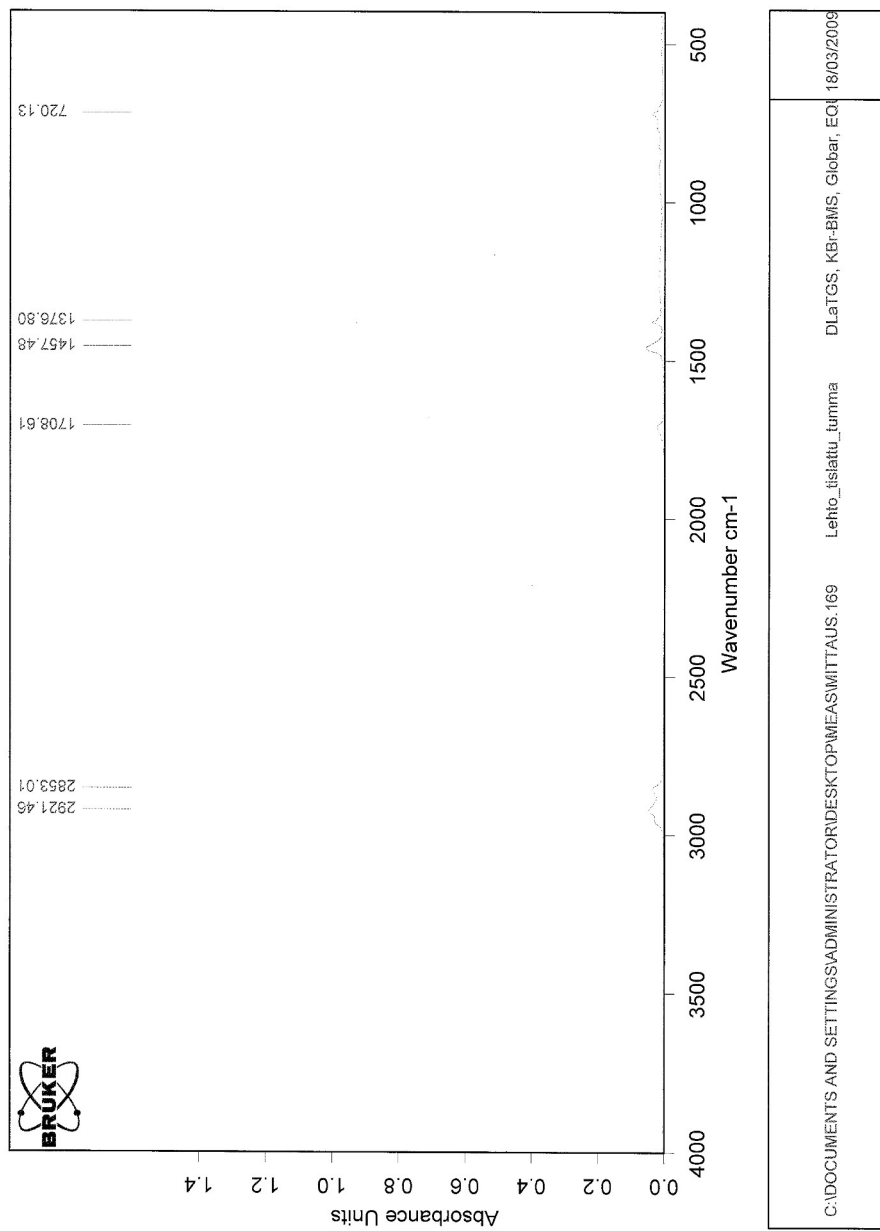
KCL painatuskoulutus 5 -6.2.1998. Espoo. Painatuksen perusteet.



LIITE 1. Puhdistetun veden IR-spektri absorbanssimuodossa.

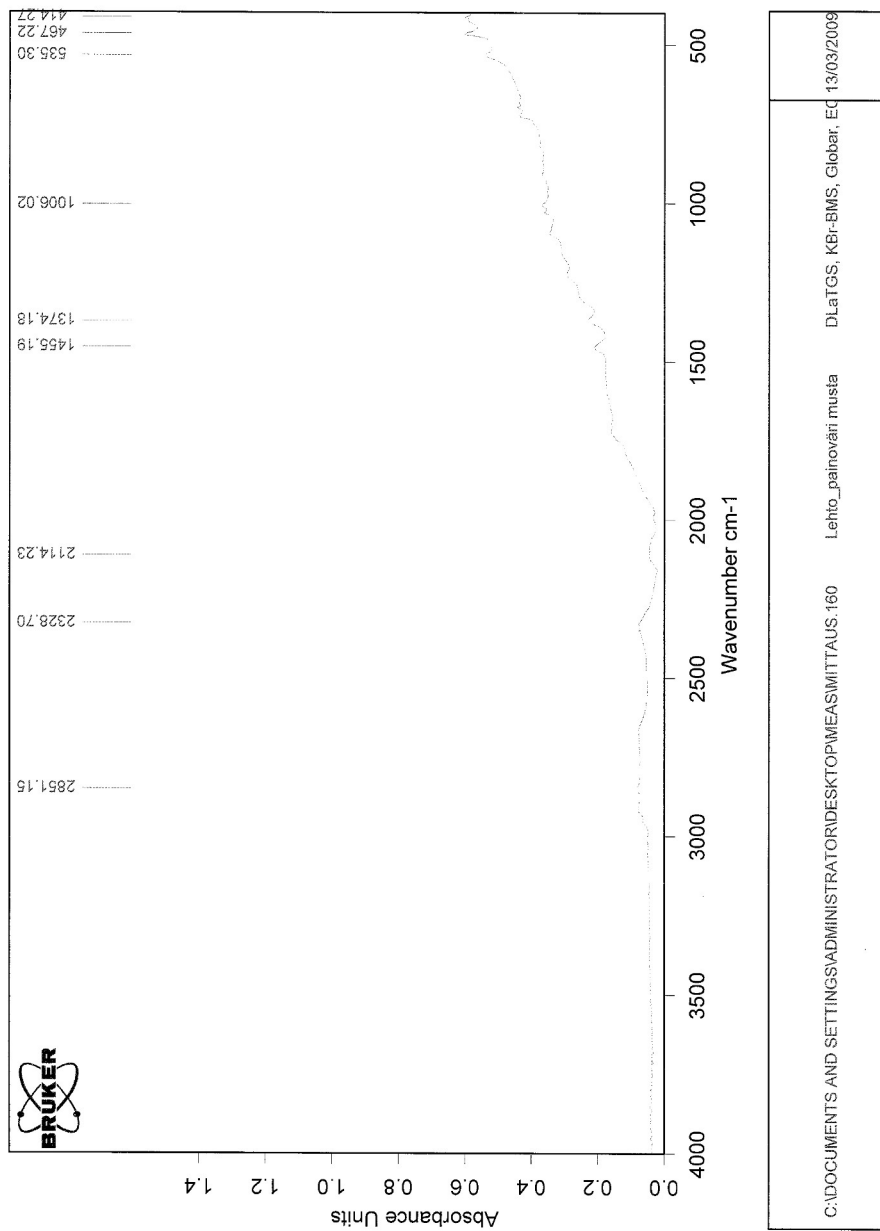


LIITE 2. Kirkkaan näytteen IR-spektri absorbanssimuodossa.



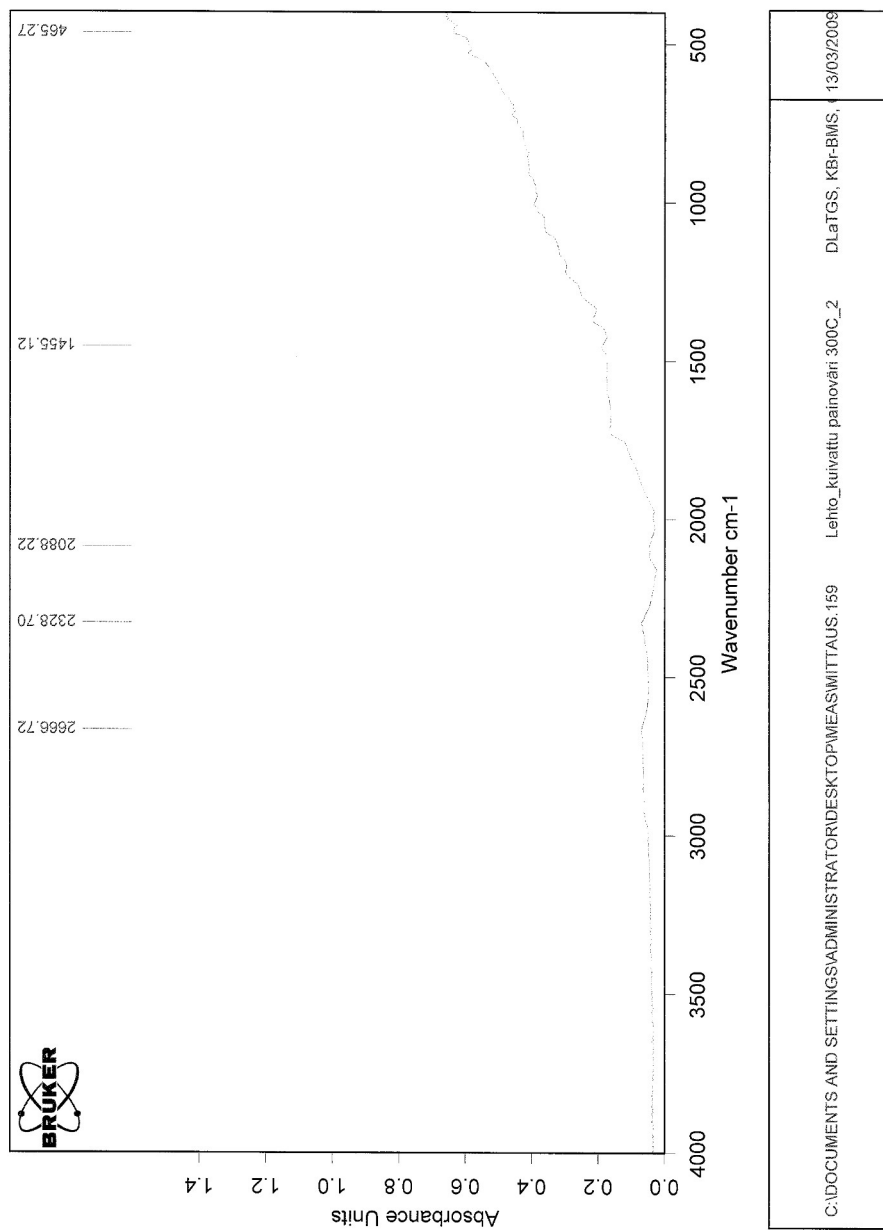
C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\ADMINISTRATOR\DESKTOP\MEASMITTAUS.169 Lehto_tilastettu_tumma DLsTGS, KBr-BMS, Globar, EQ 18/03/2009

LIITE 3. Tumman näytteen IR-spektri absorbanssimuodossa.



C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\ADMINISTRATOR\DESKTOP\MEASIMITTAUS.160 Lehto_painoväri musta D:\LaTGS, KBr-BMS, Globar, EQ 13/03/2009

LIITE 4. Mustan painoväriin IR-spektri absorbanssimuodossa.

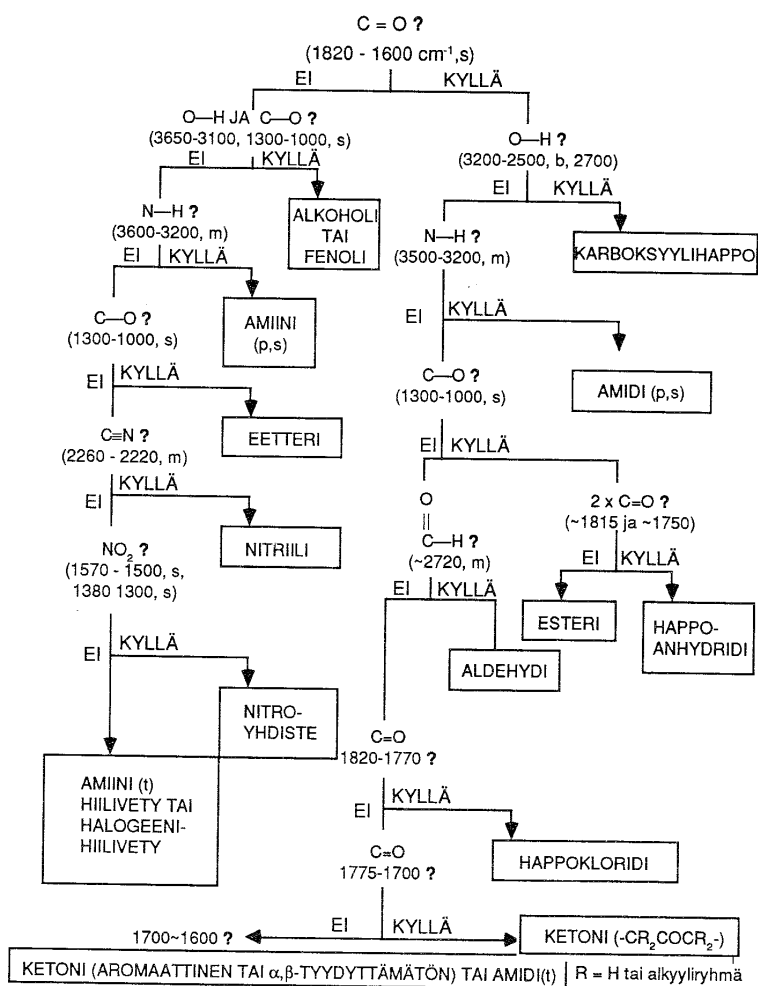


LIITE 5. Uunissa kuivatun mustan painoväriin IR-spektri.

10.3 YHDISTERYHMÄN MÄÄRITYS

Yhdisteryhmä voidaan selvittää myös kaavion 9 avulla.

KAAVIO 9. YHDISTERYHMÄN MÄÄRITYS



NO	FORMULA	COMPOUND NAME	MOLWT	TFP	TBP	TC	PC	VC	LDEN	TDEN	HVAP	NO
401	C9H29	2,2,4,4-TETRAMETHYLPENTANE	128.259	-67.2	122.2	574.7	24.8		719	20	32866	401
402	C9H20	2,3,3,4-TETRAMETHYLPENTANE	128.259		141.5	607.6	27.2				34960	402
403	C10H8	NAPHTHALENE	128.174	80.3	217.9	748.4	40.5	0.410	971	90	43292	403
404	C10H12	1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTHALENE	132.206	-31.2	207.5	719.0	35.2		973	20	39733	404
405	C10H14	N-BUTYLBENZENE	134.222	-88.0	183.2	660.5	28.9	0.497	860	20	39272	405
406	C10H14	ISOBUTYLBENZENE	134.222	-31.5	172.7	630.0	31.4	0.480	853	20	37849	406
407	C10H14	SEC-BUTYLBENZENE	134.222	-75.5	173.3	664.0	29.5		862	20	37974	407
408	C10H14	TERT-BUTYLBENZENE	134.222	-57.9	169.1	660.0	29.7		867	20	37639	408
409	C10H14	1-METHYL-2-ISOPROPYLBENZENE	134.222		178.3	670.0	29.0		876	20		409
410	C10H14	1-METHYL-3-ISOPROPYLBENZENE	134.222		175.1	666.0	29.4		861	20	38142	410
411	C10H14	1-METHYL-4-ISOPROPYLBENZENE	134.222	-73.2	177.1	653.0	28.3	0.480	857	20	39398	411
412	C10H14	1,4-DIETHYLBENZENE	134.222	-42.2	183.7	657.9	28.1	0.480	862	20	39398	412
413	C10H14	1,2,4,5-TETRAMETHYLBENZENE	134.222	-78.8	196.8	675.0	29.4	0.480	836	81	45552	413
414	C10H14	1,2,4,5-TETRAMETHYLBENZENE	149.236	-14.2	240.7	721.0	28.4	0.518	932	20	48944	414
415	C10H15N	N-BUTYLAMINE	138.254	-43.2	195.7	702.2	31.4		870	20	39356	415
416	C10H18	CIS-DECALIN	138.254	-30.4	187.2	690.0	31.4		870	20	38519	416
417	C10H18	TRANS-DECALIN	138.254	-17.9	242.8	662.0	32.5		820	20	417	417
418	C10H19N	CAPRYLONITRILE	153.269	-17.9	242.8	662.0	32.5		820	20	38519	418
419	C10H20	N-BUTYLCYCLOHEXANE	140.270	-74.8	180.9	667.0	31.5		799	20	419	419
420	C10H20	ISOBUTYLCYCLOHEXANE	140.270		171.3	659.0	31.2		795	20	420	420
421	C10H20	SEC-BUTYLCYCLOHEXANE	140.270	-41.2	171.5	649.0	26.6		813	20	421	421
422	C10H20	TERT-BUTYLCYCLOHEXANE	140.270	-66.3	170.5	615.0	22.1	0.650	741	20	38666	422
423	C10H22	N-DECANE	142.286	-29.7	174.1	617.6	21.1	0.603	730	20	39306	423
424	C10H22	3,3,5-TRIMETHYLHEPTANE	142.286		155.6	609.6	23.2		813	20	36676	424
425	C10H22	2,2,3,3-TETRAMETHYLHEXANE	142.286		160.3	623.1	25.1		830	20	36383	425
426	C10H22	2,2,2,5-TETRAMETHYLHEXANE	142.286		137.4	581.5	21.9		877	20	35295	426
427	C10H22O	1-DECANOL	158.285	6.9	230.2	700.0	22.3	0.600	830	20	50242	427
428	C11H10	1-METHYLNAPHTHALENE	142.201	-30.5	244.6	772.0	35.7	0.445	1020	20	46055	428
429	C11H10	2-METHYLNAPHTHALENE	142.201	34.5	241.0	761.0	35.1	0.462	990	40	46055	429
430	C11H14O2	BUTYL BENZOATE	178.232	-22.2	249.8	723.0	26.3	0.561	1006	20	48986	430
431	C11H22	N-HEXYLCYCLOPENTANE	154.297		203.1	660.1	21.4		751	20	41198	431
432	C11H22	1-UNDECENE	154.297	-49.2	192.6	637.0	20.0		751	20	40905	432
433	C11H24	N-UNDECANE	156.313	-25.6	195.9	638.8	19.7	0.660	740	20	41533	433
434	C12H8	ACENAPHTHALENE	152.196	95.0	270.0	786.9	32.2	0.487	990	74	45636	434
435	C12H10	DIPHENYL	154.212	69.2	255.2	789.0	38.5	0.502	1066	30	47143	435
436	C12H10O	DIPHENYL ETHER	170.211	26.8	288.0	766.0	31.4		1066	30	43375	436
437	C12H24	N-HEPTYLCYCLOPENTANE	168.324		224.1	679.0	19.5		798	20	42998	437
438	C12H24	1-DODECENE	168.324	-35.2	213.3	657.0	18.5		798	20	43668	438
439	C12H26	N-DODECANE	170.340	-9.6	216.3	658.3	18.2	0.713	748	20	43668	439
440	C12H26O	DIOXYL ETHER	186.339	-43.2	226.4	657.0	18.2	0.720	794	20	45636	440
441	C12H28O	DODECANOL	186.339	23.9	259.9	679.0	19.3	0.718	835	20	441	441
442	C12H27N	TRIBUTYLAMINE	185.335		213.4	643.0	18.2		779	20	44380	442
443	C13H10	FLUORENE	166.223	114.0	297.9	822.3	29.9	0.534	1006	20	443	443
444	C13H12	DIPHENYLMETHANE	168.239	26.8	264.3	767.0	29.8		1006	20	444	444
445	C13H26	N-OCTYLCYCLOPENTANE	182.351		243.7	694.0	17.9		766	20	45427	445
446	C13H26	1-TRIDECENE	182.351	-23.1	232.7	674.0	17.0		766	20	43008	446
447	C13H28	N-TRIDECANE	184.367	-5.4	235.4	675.8	17.2	0.780	756	20	45678	447
448	C14H10	ANTHRACENE	178.234	216.5	341.2	883.0					56522	448
449	C14H10	PHENANTHRENE	178.234	100.5	339.4	878.0					5584	449
450	C14H28	N-NONYLCYCLOPENTANE	196.378		262.1	710.5	16.5				47267	450

APPENDIX D

NO	VISA	VISB	DELHF	DELOF	CPVAPA	CPVAPB	CPVAPC	CPVAPD	ANTA	ANTB	ANTC	TMN	TMX	NO
401			-242.12	34.04	-67.403	1.168E+00	-8.612E-04	2.573E-07	15.6488	3049.98	-57.13	40	140	401
402		-236.39	34.12	-84.918	1.091E+00	-7.603E-04	2.157E-07	15.8029	3269.07	-58.19	52	152	402	
403	873.32	352.57	151.06	223.74	-68.802	8.497E-01	-6.506E-04	1.980E-07	16.1426	3992.01	-71.29	87	252	403
404			27.63	167.05	27.63				16.8503	4007.49	-64.98	92	257	404
405	563.84	296.01	-13.82	144.78	-22.990	7.934E-01	-4.394E-04	8.570E-08	16.0753	3633.40	-71.77	62	213	405
406			-21.36						15.9524	3512.47	-69.03	53	203	406
407	582.82	295.82	-17.46		-65.147	9.893E-01	-7.213E-04	2.132E-07	15.9799	3544.19	-66.10	52	203	407
408			-22.49		-86.001	1.102E+00	-8.746E-04	2.826E-07	15.7300	3462.28	-69.87	50	199	408
409					-48.759	9.064E-01	-6.054E-04	1.627E-07	15.9809	3564.52	-70.00	57	208	409
410			-29.31						15.9811	3543.79	-69.22	55	205	410
411					-37.417	8.670E-01	-5.560E-04	1.411E-07	15.9424	3539.21	-70.10	56	207	411
412			-22.27	137.95	119.53	15.265	-2.878E-04	3.256E-08	16.1140	3657.22	-71.18	62	214	412
413			-45.30			9.148E-01	-3.360E-04	1.287E-07	16.3023	3850.91	-71.72	88	227	413
414	1111.10	341.28			15.265				16.3994	4079.72	-96.13	112	287	414
415			-169.06	85.87	-112.457	1.118E+00	-6.808E-04	1.438E-07	15.8312	3671.61	-69.74	95	222	415
416	702.27	339.66	-182.42	73.48	-97.670	1.094E+00	-5.478E-04	8.980E-08	15.7589	3610.66	-66.49	90	197	416
417			-213.32						15.9116	3542.57	-72.32	59	212	417
418	598.30	311.39		56.48	-62.957	1.062E+00	-6.305E-04	1.400E-07	15.8141	3437.99	-69.99	82	182	418
419									15.8670	3524.37	-70.78	87	197	419
420									15.7884	3457.85	-67.04	84	177	420
421			-124.22	121.12	-4.664	9.077E-01	-5.057E-04	1.095E-07	16.0129	3448.18	-76.09	83	187	421
422			-249.63	33.24	-7.913	9.608E-01	-5.287E-04	1.130E-07	16.0114	3456.80	-78.67	57	203	422
423	558.61	288.37	-258.74	33.58	-70.372	1.232E+00	-8.645E-04	2.495E-07	15.7848	3505.20	-67.66	40	275	423
424					-88.833	1.231E+00	-8.834E-04	2.984E-07	15.7598	3571.05	-64.09	41	190	424
425					-62.341	1.244E+00	-8.955E-04	2.618E-07	15.8446	3172.92	-66.15	27	165	425
426					14.570	8.947E-01	-3.920E-04	3.430E-08	15.9395	3389.43	-139.00	103	230	426
427	1481.80	380.00	-401.93	-104.25					2.015E-07	16.2008	4206.70	107	278	427
428	862.89	361.76	116.94	217.84	-64.820	9.386E-01	-6.941E-04	2.015E-07	16.2008	4206.70	-78.15	107	278	428
429	693.42	351.79	116.18	216.29	-56.518	8.997E-01	-6.468E-04	1.840E-07	16.2758	4237.37	-74.75	104	275	429
430	882.36	350.34			-17.367	8.679E-01	-4.609E-04	7.234E-08	16.3363	4158.47	-94.15	117	297	430
431	617.57	318.65	-209.63	78.25	-58.322	1.127E+00	-6.535E-04	1.472E-07	16.0140	3702.56	-81.55	78	234	431
432	566.26	294.89	-144.86	129.54	-5.583	1.002E+00	-5.601E-04	1.216E-07	16.0412	3597.72	-83.41	72	223	432
433	603.50	305.01	-270.47	41.62	-8.395	1.053E+00	-5.798E-04	1.236E-07	16.0541	3614.07	-85.45	75	225	433
434					-64.623	8.850E-01	-5.853E-04	1.305E-07	16.3091	4470.92	-81.40	177	377	434
435	733.87	369.58	182.21	280.26	-97.067	1.109E+00	-8.855E-04	2.790E-07	16.6832	4402.23	-70.42	70	272	435
436	1146.00	379.29	49.99		-60.730	9.282E-01	-5.869E-04	1.358E-07	16.3459	4310.25	-87.31	145	325	436
437	654.77	333.12	-230.27	86.67	-59.264	1.223E+00	-7.084E-04	1.594E-07	16.0589	3850.38	-88.75	95	256	437
438	615.67	310.07	-165.46	138.00	-6.544	1.097E+00	-6.347E-04	1.341E-07	16.0610	3729.87	-90.88	88	244	438
439	631.63	318.78	-291.07	50.07	-9.328	1.148E+00	-6.347E-04	1.359E-07	16.1134	3774.56	-91.31	91	243	439
440	723.43	323.35		33.536	33.536	1.073E+00	-5.534E-04	1.677E-07	16.3372	3962.78	-89.15	100	272	440
441	1417.80	398.89	-443.13		9.224	1.103E+00	-5.338E-04	7.792E-08	15.2638	3243.04	-157.10	134	307	441
442	889.06	312.48			7.993	1.197E+00	-6.703E-04	1.448E-07	16.2878	3685.58	-86.15	89	258	442
443					-54.491	9.035E-01	-5.388E-04	9.257E-08	16.2166	6442.60	-13.40	207	407	443
444									14.4856	2902.44	-167.90	200	290	444
445	695.83	346.19	-250.87	95.12	-59.951	1.316E+00	-7.611E-04	1.708E-07	16.0941	2993.01	-95.85	112	276	445
446	658.16	323.71	-186.10	146.37	-7.118	1.191E+00	-6.673E-04	1.451E-07	16.0850	3856.23	-97.94	104	264	446
447	664.10	332.10	-311.71	58.49	-10.463	1.245E+00	-6.912E-04	1.489E-07	16.1355	3892.91	-98.93	107	267	447
448	513.28	405.81	224.83		-58.979	1.005E+00	-6.594E-04	1.605E-07	17.6701	6492.44	-26.13	217	382	448
449			202.64		-58.979	1.005E+00	-6.594E-04	1.605E-07	16.7187	5477.94	-67.39	177	382	449
450	735.19	357.74	-271.51	103.50	-60.809	1.411E+00	-8.155E-04	1.834E-07	16.1089	4056.30	-103.00	127	286	450

NO	FORMULA	COMPOUND NAME	MOLWT	TFP	TBP	TC	PC	VC	L DEN	T DEN	HVAP	NO
1	AR	ARGON	39.948	-189.9	-185.9	150.8	48.7	0.075	1373	-183	6531	1
2	BCl3	BORON TRICHLORIDE	117.169	-107.3	12.5	452.0	38.7		1350	11		2
3	BF3	BORON TRIFLUORIDE	67.805	-126.7	-99.9	260.8	49.9					3
4	BR2	BROMINE	159.808	-7.2	58.7	584.0	103.4	0.127	3119	20	30187	4
5	CLNO	NITROSYL CHLORIDE	65.459	-59.7	-5	440.0	91.2	0.139	1430	-12	25707	5
6	CL2	CHLORINE	70.906	-101.0	-34.5	417.0	77.0	0.124	1563	-34	20432	6
7	CL3P	PHOSPHORUS TRICHLORIDE	137.333	-112.2	75.8	563.0		0.260	1574	21		7
8	CL4SI	SILICON TETRACHLORIDE	169.898	-68.9	57.2	507.0	37.5	0.326	1460	20	27549	8
9	D2	DEUTERIUM	4.032	-254.5	-249.5	38.4	16.6	0.060	163	-250	1223	9
10	D2O	DEUTERIUM OXIDE	20.031	3.8	101.4	644.0	216.6	0.056	1105	20	41366	10
11	F2	FLUORINE	37.997	-119.7	-188.2	144.3	52.2	0.066	1510	-188	6531	11
12	F3N	NITROGEN TRIFLUORIDE	71.002	-206.8	-129.1	234.0	45.3		1537	-129		12
13	F4SI	SILICON TETRAFLUORIDE	104.080	-90.2	-86.2	259.0	37.2		1660	-95		13
14	F4S	SULPHUR HEXAFLUORIDE	146.050	-50.7	-63.9	318.7	37.6	0.198	1830	-50	17668	14
15	HBr	HYDROGEN BROMIDE	80.912	-86.1	-87.1	363.2	85.5	0.100	2160	-87	17668	15
16	HCL	HYDROGEN CHLORIDE	36.461	-83.2	-85.1	324.6	83.1	0.081	1193	-85	16161	16
17	HF	HYDROGEN FLUORIDE	20.006	-83.2	19.5	461.0	64.8	0.069	967	20	6699	17
18	HI	HYDROGEN IODIDE	127.912	-50.8	-35.6	424.0	83.1	0.131	2803	-36	19778	18
19	H2	HYDROGEN	2.016	-259.2	-252.8	33.2	13.0	0.065	71	-253	904	19
20	H2O	WATER	18.015	0.0	100.0	647.3	220.5	0.056	998	20	40683	20
21	H2S	HYDROGEN SULPHIDE	34.080	-85.6	-60.4	373.2	89.4	0.098	993	-60	18673	21
22	H3N	AMMONIA	17.031	-77.8	-33.5	405.6	112.8	0.072	639	0	23362	22
23	H4N2	HYDRAZINE	32.045	-77.8	-33.5	405.6	112.8	0.072	639	0	23362	23
24	HE(4)	HELIUM-4	4.003	-269.0	-269.0	5.2	2.3	0.037	123	-269	92	24
25	I2	IODINE	253.808	113.6	184.3	819.0	116.5	0.155	3740	180	41868	25
26	KR	KRYPTON	83.800	-157.4	-153.4	209.4	55.0	0.091	2420	-153	9667	26
27	NO	NITRIC OXIDE	30.006	-163.7	-151.8	180.0	64.8	0.058	1280	-152	13816	27
28	NO2	NITROGEN DIOXIDE	46.006	-11.3	21.1	431.4	101.3	0.170	1447	20	19071	28
29	N2	NITROGEN	28.013	-209.9	-195.8	124.2	33.9	0.089	805	-195	5881	29
30	N2O	NITROUS OXIDE	44.013	-90.9	-88.5	309.6	72.4	0.097	1226	-90	16359	30
31	NE	NEON	20.183	-248.7	-248.2	44.4	27.6	0.042	1204	-246	1842	31
32	O2	OXYGEN	31.999	-183.0	-183.0	154.6	50.5	0.073	1149	-183	6824	32
33	O2S	SULPHUR DIOXIDE	64.063	-75.5	-10.2	430.8	78.8	0.122	1433	-10	24932	33
34	O3	OZONE	47.998	-111.9	-111.9	261.0	55.7	0.089	1356	-112	11179	34
35	O3S	SULPHUR TRIOXIDE	80.058	16.8	44.8	491.0	82.1	0.130	1780	45	40679	35
36	XE	XENON	131.300	-111.9	-108.2	289.7	58.4	0.118	3060	-108	13013	36
37	CBRF3	TRIFLUOROBROMOMETHANE	148.910		-59.2	340.2	39.7	0.200				37
38	CCLF3	CHLOROTRIFLUOROMETHANE	104.459	-181.2	-81.5	302.0	39.2	0.180			15516	38
39	CCL2F2	DICHLORODIFLUOROMETHANE	120.914	-127.8	-29.8	383.0	41.2	0.217	1750	-115	19879	39
40	CCL2O	PHOSGENE	98.916	-128.2	7.6	455.0	56.7	0.190	1361	20	24409	40
41	CCL3F	TRICHLOROFUOROMETHANE	137.368	-111.2	23.8	471.2	44.1	0.248			24786	41
42	CCL4	CARBON TETRACHLORIDE	153.823	-23.2	76.5	556.4	45.6	0.276	1984	25	30019	42
43	CF4	CARBON TETRAFLUORIDE	88.005	-186.8	-128.0	227.5	37.4	0.140			11974	43
44	CO	CARBON MONOXIDE	28.010	-205.1	-191.5	132.9	35.0	0.093	803	-192	6046	44
45	COS	CARBONYL SULPHIDE	60.070	-138.9	-50.3	375.0	38.8	0.140	1274	-99		45
46	CO2	CARBON DIOXIDE	44.010	-56.6	-78.5	304.2	73.8	0.094	777	20	17166	46
47	CS2	CARBON DISULPHIDE	76.131	-111.9	48.2	552.0	79.0	0.170	1293	0	26754	47
48	CHCLF2	CHLORODIFLUOROMETHANE	86.469	-160.2	-40.8	369.2	49.8	0.165	1230	16	20205	48
49	CHCL2F	DICHLOROFUOROMETHANE	102.923	-135.2	8.8	431.6	51.7	0.187	1380	9	24953	49
50	CHCL3	CHLOROFORM	119.378	-63.6	61.1	536.4	54.7	0.239	1489	20	29726	50

APPENDIX D

NO	VISA	VISB	DELHF	DELGF	CPVAFB	CPVAFD	ANTB	ANTC	TMN	TMX	NO	
1	107.57	58.76	0.00	0.00	-3.211E-05	5.166E-08	0.000	15.2330	700.51	-5.84	-192	1
2												2
3												3
4	387.82	292.79	0.00	0.00	1.125E-02	-1.191E-05	4.534E-09	15.8441	2582.32	-51.56	-14	4
5			52.63	66.99	4.471E-02	-3.339E-05	1.014E-08	16.9505	2820.70	-23.46	-63	5
6	191.96	172.35	0.00	0.00	3.383E-02	-3.869E-05	1.947E-08	15.7610	1978.32	-27.01	-101	6
7												7
8	19.67	8.38	0.00	0.00	-6.405E-03	1.169E-05	-3.684E-09	15.8019	2634.16	-43.15	-35	8
9	787.92	304.58	-249.41	-234.80	3.656E-02	-3.462E-05	1.204E-08	15.6700	714.10	0.00	-254	9
10	84.20	52.52	0.00	0.00				15.6107	1155.69	-15.37	-170	10
11			-124.68	-127.19								11
12												12
13												13
14	251.29	180.75	-1221.71	-1117.88	-9.462E-03	1.722E-05	-6.238E-09	19.3785	2524.78	-11.16	-114	14
15	88.08	166.32	-36.26	-53.30	-7.201E-03	1.244E-05	-3.897E-09	14.4687	1242.53	-47.86	-89	15
16	372.78	277.74	-92.36	-95.33	6.611E-04	-2.032E-06	2.505E-09	16.5040	1714.25	-14.45	-136	16
17	438.74	199.62	-271.30	-273.40	-1.427E-02	2.972E-05	1.553E-08	12.9149	3404.49	15.06	-67	17
18	153.15	285.43	26.38	0.00	9.273E-03	-1.380E-05	7.649E-09	13.6333	164.90	-85.06	-58	18
19	13.82	5.39	0.00	0.00	1.923E-03	1.059E-05	-3.594E-09	18.3036	3816.44	-46.13	11	19
20	698.25	283.16	-242.00	-228.77	1.434E-03	2.432E-05	-1.174E-08	16.1040	1768.69	-26.06	-83	20
21	342.79	165.54	-20.18	-35.28	31.941	1.434E-03	2.432E-05	16.1040	1768.69	-26.06	-83	21
22	349.02	169.63	-45.72	-16.16	2.383E-02	1.707E-05	-1.184E-08	16.9481	2132.50	-32.98	-94	22
23	524.98	290.88	95.25	158.64	1.894E-01	-1.657E-04	6.024E-08	17.9899	3877.65	-45.15	15	23
24			0.00	0.00				12.2914	33.73	1.79	-269	24
25	559.62	820.55	0.00	0.00	6.514E-03	-6.987E-06	2.834E-09	16.1597	3709.23	-68.16	110	25
26			0.00	0.00				15.2677	958.75	-8.71	-160	26
27			90.43	86.75	-9.378E-04	9.744E-06	-4.184E-09	20.1314	1972.52	-4.88	-178	27
28	406.20	230.21	33.87	52.00	4.833E-02	-2.080E-05	2.930E-10	20.5324	4141.29	3.65	-43	28
29	90.30	46.14	0.00	0.00	-1.354E-02	2.679E-05	-1.168E-08	14.9542	588.72	-6.60	-219	29
30			81.60	103.71	7.280E-02	-5.777E-05	1.830E-08	16.1271	1506.49	-23.99	-129	30
31			0.00	0.00				14.0099	180.47	-2.61	-249	31
32	85.68	51.50	0.00	0.00	-3.680E-06	1.745E-05	-1.064E-08	15.4075	734.55	-6.45	-210	32
33	397.85	208.42	-297.05	-300.36	6.698E-02	-4.961E-05	1.328E-08	16.7680	2302.35	-35.97	-78	33
34	313.79	120.34	142.77	162.91	8.009E-02	-6.242E-05	1.697E-08	15.7427	1372.18	-22.16	-164	34
35	1372.80	315.99	-395.53	-370.62	1.459E-01	-1.120E-04	3.242E-08	20.8403	3993.70	-36.66	17	35
36			0.00	0.00				15.2938	1303.92	-14.50	-115	36
37			-649.37	-623.00								37
38			-695.01	-654.40	1.911E-01	-1.576E-04	4.458E-08					38
39	215.09	165.55	-481.48	-442.94	1.782E-01	-1.508E-04	4.341E-08					39
40			-221.06	-206.91	1.360E-01	-1.373E-04	5.070E-08	15.7565	2167.31	-43.15	-60	40
41			-284.70	-245.51	1.630E-01	-1.415E-04	4.148E-08	15.8316	2401.61	-36.30	-33	41
42	540.15	290.84	-100.48	-98.28	2.048E-01	-2.269E-04	8.942E-08	15.6742	2808.19	-45.99	-20	42
43			-933.66	-889.03	2.029E-01	-1.629E-04	4.513E-08	16.0543	1244.55	-13.06	-180	43
44			-110.62	-137.37	-1.289E-02	2.789E-05	-1.271E-08	14.3686	530.22	-13.15	-210	44
45	94.06	48.90	-138.50	-165.76	7.984E-02	-7.017E-05	2.452E-08					45
46	578.08	185.24	-393.77	-394.65	7.343E-02	-5.601E-05	1.715E-08	22.5898	3103.39	-0.16	-119	46
47	274.08	200.22	117.15	66.95	8.124E-02	-7.664E-05	2.672E-08	15.9844	2690.85	-31.62	-45	47
48			-502.00	-470.89	1.618E-01	-1.169E-04	3.058E-08	15.5602	1704.80	-41.30	-48	48
49			-298.94	-268.37	1.981E-01	-1.199E-04	3.263E-08					49
50	594.81	246.50	-101.32	-68.98	1.893E-01	-1.840E-04	6.657E-08	15.9732	2696.79	-46.16	-13	50

