

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Paperitekniiikan koulutusohjelma

Tutkintotyö

Risto Lehto

TÄRKKELYKSEN PROSESSOINTI LABORATORIO-OLOSUHTEISSA

Työn ohjaaja
Työn teettäjä
Tampere 2007

DI Arto Nikkilä
TAMK, Paperilaboratorio

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Paperitekniikka

Lehto, Risto	Tärkkelyksen prosessointi laboratorio-olosuhteissa
Tutkintotyö	41 sivua + 4 liitesivua
Työn ohjaaja	DI Arto Nikkilä
Työn teettäjä	TAMK, Paperilaboratorio
Toukokuu 2007	
Hakusanat	tärkkelys, tärkkelyksen keitto, tärkkelyksen rakenne

TIIVISTELMÄ

Tärkkelys on edullinen päällystyspastoissa käytetty sideaine. Tärkkelys täytyy keittää, jotta sen adheesio-ominaisuudet saadaan esiin. Tampereen ammattikorkeakoulun paperilaboratoriosta on puuttunut selkeät ohjeet tärkkelyksen prosessoinnille.

Työssä kehitettiin tärkkelyksen prosessointia laboratorio-olosuhteissa. Lisäksi tutkittiin erilaisten tärkkelysten soveltuvuutta päällystyspastoihin ja päällystämiseen. Samalla laadittiin laboratorio-olosuhteisiin soveltuva tärkkelyksen keitto-ohje.

Tärkkelyksen käyttö paperilaboratoriossa on vähäistä. Työ tehtiin, jotta tärkkelyksen käyttö laboratoriotöissä olisi vartenotettava vaihtoehto helpommin prosessoitaville sideaineille.

Keitettyjen tärkkelysgeelien ominaisuuksia tutkittiin Brookfield-viskometrillä ja pH-mittarilla. Valmistetuista pastoista määritettiin näiden lisäksi myös staattinen vesiretentio. Valmistetuilla pastoilla päällystettiin koearkkeja.

Työssä suoritetuista mittauksista voidaan päätellä, että tärkkelyksen lisäys parantaa pastan vesiretentiota ja nostaa viskositeettia. Huomattiin, että liian suuri tärkkelyksen sideaineosuus tekee pastasta kelvottoman päällystykseen. Työn tuloksia voidaan hyödyntää laboratoriossa tehtävissä tärkkelyksen keittoon liittyvissä laboratoriotöissä ja projekteissa.

TAMPERE POLYTECHNIC - UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Paper Technology

Paper Manufacturing

Lehto, Risto Processing of Starch in Laboratory Conditions

Engineering Thesis 41 pages, 4 appendices

Thesis Supervisor Arto Nikkilä (MSc)

Commissioning Company TAMK, Paper laboratory

May 2007

Keywords starch, processing of starch, structure of starch

ABSTRACT

Starch is a relatively cheap raw material for paper coatings and surface sizing. Starch needs to be cooked to develop its adhesive properties. There are no distinct instructions for processing of starch in the paper laboratory. In this study, a method for starch processing has been made. Suitability of 3 different starches for coating colour and coating was researched. New cooking instructions were also made. Usage of starch in the paper laboratory is low. This study was made because starch was not a considerable choice as a binder of coating colour. Properties of cooked starch gels were analyzed with Brookfield viscometer, Mettler Toledo moisture analyzer and pH-measuring device. From prepared coating colours was also measured water retention value. Addition of starch increases water holding and viscosity of coating colour. Too large amounts of starch makes the coating colour unsuitable for coating. Results can be used in laboratory works that include usage of starch.

ALKUSANAT

Työn laboratorio-osuus tehtiin Tampereen ammattikorkeakoulun paperilaboratoriossa kevään 2006 aikana. Teoriaosan kirjoittaminen sijoittui Tampere–Espoo-akselille syksyille 2006 ja keväälle 2007. Tahtoisin kiittää Petraa kärsivällisyydestä, loputtomasta tuesta ja loppuvaiheen kirittämisestä.

Tampereella 15. toukokuuta 2007

Risto Lehto

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	
ABSTRACT	
ALKUSANAT	
SISÄLLYSLUETTELO	5
1 JOHDANTO	6
2 RAKENNE	6
2.1 Amyloosi ja amylopektiini	9
2.2 Tärkkelys ja selluloosa	10
2.3 Tärkkelysrakeet	12
2.4 Kiraalinen nestekidepolymeeri -malli	15
2.5 Tärkkelyksen A- ja B-muodot	16
3 PROSESSOINTI	18
3.1 Gelatinisaatio	19
3.2 Retrogradaatio	21
4 PÄÄLLYSTYSPASTA	23
4.1 Tärkkelysgeelit	25
4.2 Lateksit	25
4.3 Vesiretentio	26
5 KOKEELLINEN OSUUS	29
5.1 Tärkkelyksen keitto	29
5.2 Pastojen valmistus	32
6 TULOKSET	34
7 PÄÄTELMÄT	38
LÄHTEET	39
LIITTEET	

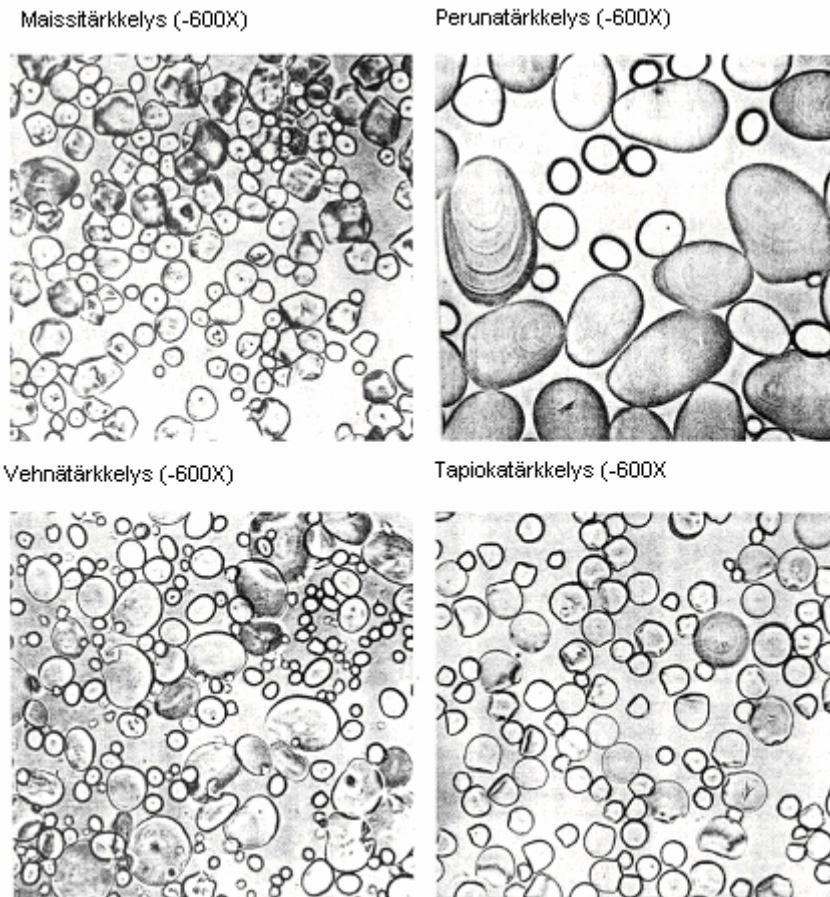
1 JOHDANTO

Tärkkelystä käytetään paljon päällystyspastan sideaineena sen edullisuuden vuoksi. Tärkkelyksen käyttö päällystyspastassa vaatii prosessointia, joka on muiden sideaineiden prosessointia haastavampaa. Tämän vuoksi tärkkelyksen käyttö on vähäistä laboratoriotöissä.

Työssä tutkittiin tärkkelyksen prosessointia laboratoriossa ja kehitettiin uusi keitto-ohje tärkkelyksen käytön helpottamiseksi. Teoriaosassa tutkittiin tärkkelyksen rakennetta ja prosessointia sekä tärkkelysgeelien vaikutusta pastojen ominaisuuksiin. Kokeellisessa osuudessa tutkittiin tärkkelyksen keittoa ja sen soveltuvuutta päällystyspastaan.

2 RAKENNE

Tärkkelys on polysakkaridi, joka muodostuu tuhansista glukoosiyksiköistä. Tärkkelystä saadaan kasveista. Kaupallinen tärkkelys esiintyy raemuodossa. Rakeet syntyvät glukoosiyksiköiden kerroskasvusta. Rakeiden kokoon, tiheyteen ja muotoon vaikuttaa kasvilaji ja sen kasvuolosuhteet. Pienessä kosteuspitoisuudessa solukot muodostavat pieniä ja tiheitä monikulmaisia rakeita. Suuressa kosteuspitoisuudessa solukot muodostavat suuria, ovaalin muotoisia ja tiheydeltään pienempiä rakeita. Kuvassa 1 on eri tärkkelyslajien rakeita. /9; 13; 16/



Kuva 1 Maissi-, peruna-, vehnä- ja tapiokatärkkelysten rakeita /13/

Huolellisesta jalostamisesta huolimatta kaupalliseen tärkkelykseen jää pieniä jäämiä ei-toivottuja ainesosia. Taulukossa 1 on listattu tärkkelyksen keskimääräinen koostumus. /9; 13/

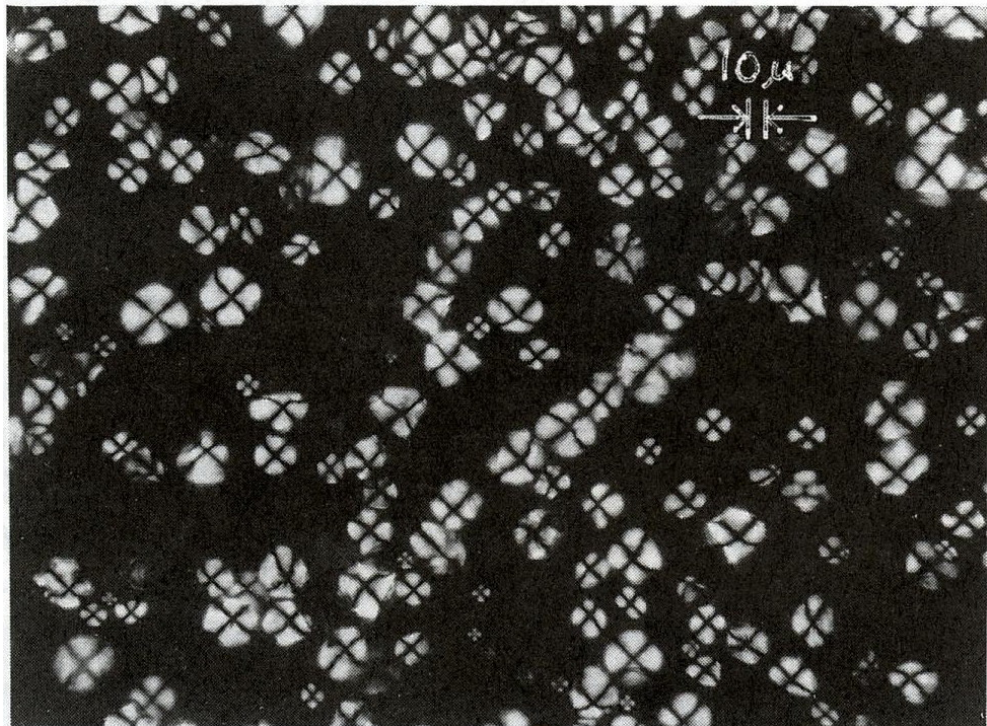
Taulukko 1 Kaupallisten tärkkelysten tyypilliset sisällöt /13/

Tärkkelyslaji	Kosteuspitoisuus %	Tärkkelyspitoisuus %	Proteiinipitoisuus %	Rasvapitoisuus %	Tuhkapitoisuus %	Kuitupitoisuus %
Maissi	12	98-99	0,3	0,5	0,2	< 0,2
Peruna	15	99	<< 0,1	< 0,1	0,4	0,1
Tapioka	12	95-99	0,8	< 0,1	0,1	1,4
Vaha maissi	12	98-99	0,2	0,1	0,2	< 0,2
Vehnä	12	98-99	0,4	0,5	<0,2	< 0,2

Suhteellinen ilmankosteus vaikuttaa tärkkelyksen kosteuspitoisuuteen. Tärkkelysrakeet sisältävät tavallisissa ilmasto-olosuhteissa 8–12 % vettä. Tärkkelysrakeet ovat kylmään veteen liukenemattomia niiden järjestäytyneen vetysidosrakenteen vuoksi. Lipidit eli rasva-aineet ovat yleensä sitoutuneina amyloosiket-

juun. Ne häiritsevät tärkkelysrakeiden turpoamista, pienentävät keitetyn tärkkelyksen viskositeettia, tekevät keitetyistä tärkkelyksistä sameita ja kuivuneista tärkkelyskalvoista pilvisiä. Lipidit voivat aiheuttaa keitetyille tärkkelyksille retrogradaatiota eli palautumatonta sitomiskyvyn menetystä. Tärkkelyksen sisältämät proteiinit aiheuttavat vaahtoamista. Perunatärkkelyksen amylopektiini sisältää yhden fosforiesteriryhmän kolmeasataa glukoosiyksikköä kohti, mikä antaa liuokselle anionisen varauksen. /13; 21/

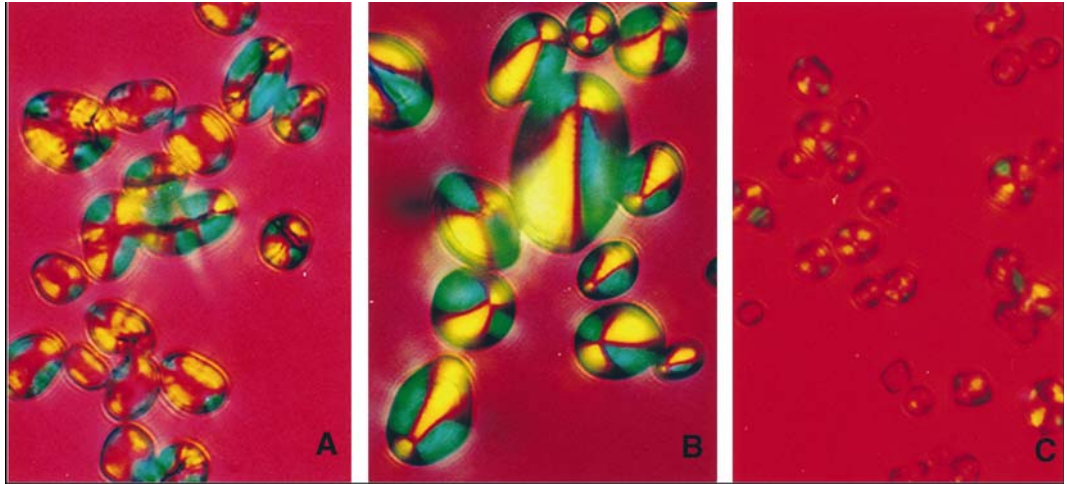
Tärkkelys muodostuu kiteisistä ja amorfisista alueista. Kiteet antavat tärkkelykselle sen ominaisen kaksoisvalontaittokyvyn, jota voidaan tutkia mikroskoopilla polarisoidun valon avulla. Amorfiset alueet eivät sisällä järjestäytyntä rakennetta, joten ne eivät erotu taustasta. Kuvasta 2 nähdään tärkkelysrakeen jakaantuminen neljään osaan, mitä nimitetään Maltan ristiksi. /13; 19; 20/



Kuva 2 Valkoiset kuviot ovat kiteisiä alueita. Amorfiset alueet eivät erotu taustasta. /19/

Tutkimalla tärkkelyksen rakennetta λ -levyllä ja ristipolarisoidun valon kanssa tärkkelysrakeen sektorit näkyvät sinisinä ja keltaisina esittäen tärkkelyksen kak-

siakselisena kidemäisenä polymeerinä. Kuvassa 3 on esitettyä kolmen tärkkelyslajin kuvat. /20/

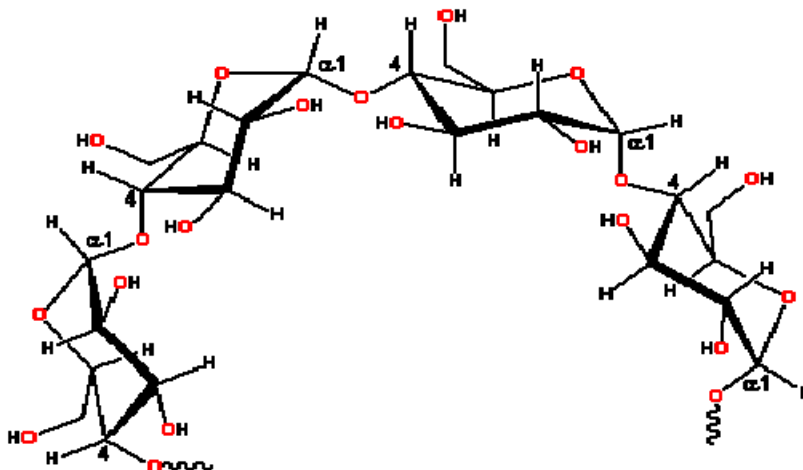


Kuva 3 Polarisoidulla valolla ja λ -levyn avulla kuvattuja tärkkelysrakeita: A) herne, B) peruna, C) maissi /20/

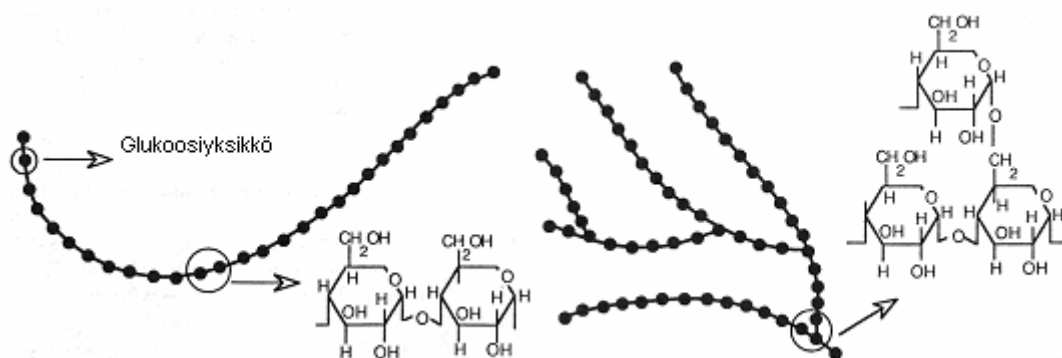
Maltan risti häviää tärkkelyksen keiton aikana. Maltan risti on hyvä apuväline tarkasteltaessa keiton onnistumista. Mikroskoopilla voidaan tutkia, ovatko tärkkelysrakeet hajonneet kokonaan tärkkelysgeelissä. /13; 19/

2.1 Amyloosi ja amylopektiini

Tärkkelys muodostuu kahdesta eri molekyylistä, amyloosista ja haaroittuneesta amylopektiinistä. Molemmat koostuvat α -D-glukoosiyksiköistä, jotka sitoutuvat toisiinsa ensimmäisestä ja neljännessä hiiliatomista kuvan 4 mukaisesti. Amylopektiini haaroittuu tämän lisäksi kuudennesta hiiliatomista noin kahdenkymmenen glukoosiyksikön välein, mikä on esitettyä kuvassa 5. /10; 13; 19/



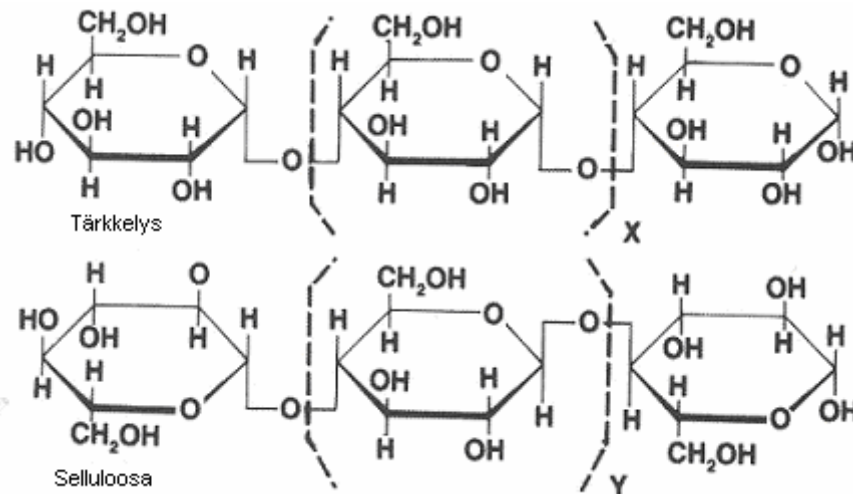
Kuva 4 Amyloosin rakenne /3/



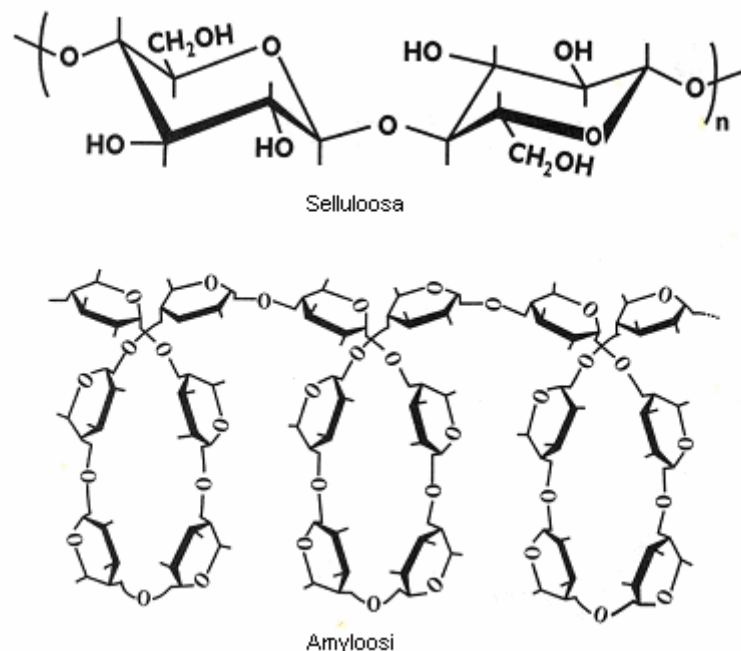
Kuva 5 Amyloosin ja amylopektiinin rakenteellinen ero. Mustat pisteet kuvaavat glukoosiyksiköitä. /19/

2.2 Tärkkelys ja selluloosa

Tärkkelyspolymeeri on hyvin samankaltainen selluloosan kanssa. Ne eroavat toisistaan vain glukoosiyksiköiden sitoutumisessa. Kuten kuvasta 6 nähdään, tärkkelyksessä nämä sidokset ovat ketjuuntuneet α -1,4-glykosididoksin, kun selluloosassa peräkkäiset glukoosiyksiköt ovat ketjuuntuneet β -1,4-sidoksin. Sitoutumiseron vuoksi selluloosa on lineaarinen ja tärkkelys kiertynyt polymeeri, jota kuva 7 havainnollistaa. /10; 13/



Kuva 6 Tärkkelyksen ja selluloosan sitoutumisen ero /13/



Kuva 7 Selluloosan ja amyloosin rakenteellinen ero /13/

Tärkkelyksen α -1,4-sitoutuminen tekee siitä elastisen ja antaa sille pitkän kierreisen muodon. Samalla se estää laajat molekyylin sisäiset sidokset ja mahdollistaa tärkkelyksen helpon pilkkomisen. Selluloosan β -1,4-sitoutuminen tekee siitä jäykän ja lineaarisen, mikä antaa sille sen lujuuden. Selluloosan β -1,4-sitoutuminen mahdollistaa polymeeriketjujen sijoittumisen lähekkäin. Tämä mahdollistaa molekyylien väliset vetysidokset ja vierekkäisten ketjujen kiteytymisen. /13/

2.3 Tärkkelysrakeet

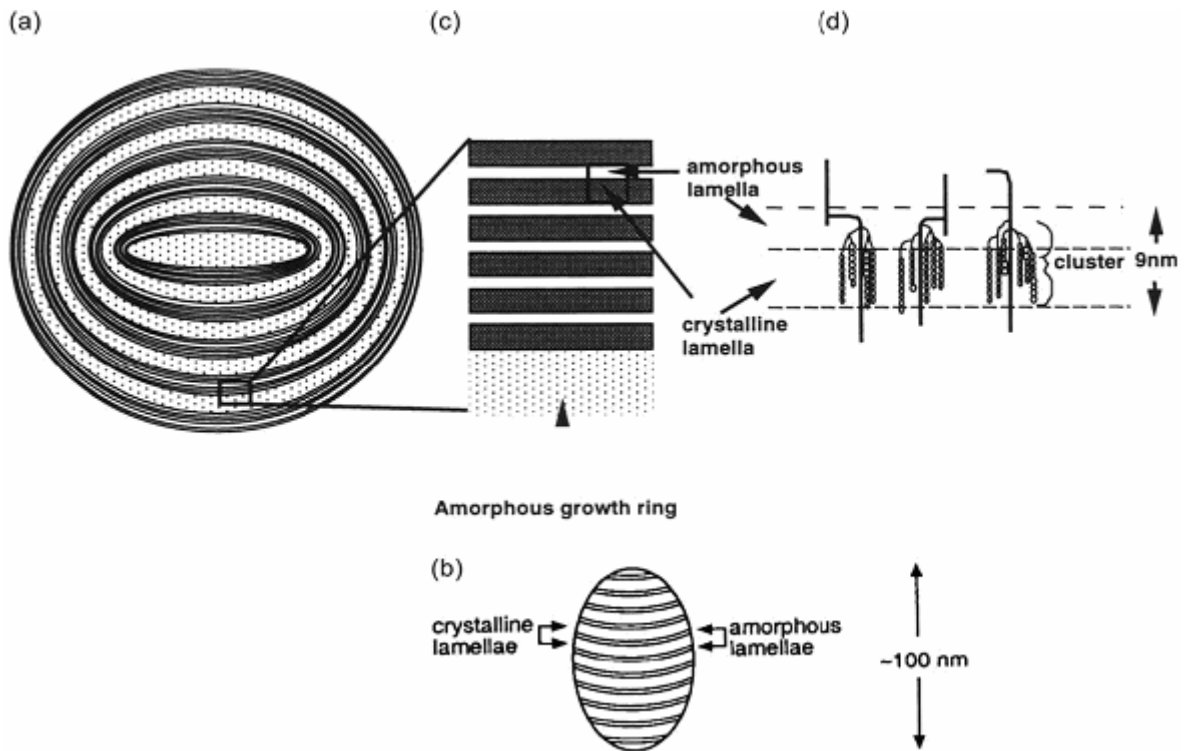
Tärkkelysrakeet koostuvat kide- ja amorfisista vyöhykkeistä, jotka rakentuvat toisiinsa liittyvistä amyloosi- ja amylopektiinimolekyyleistä. Amylopektiinimolekyylin lyhyistä sivuketjuista muodostuu kaksoiskierteitä. Osasta kaksoiskier-teistä muodostuu kidelamelleja. Kaksoiskierteet ja kidelamellit muodostavat tärkkelysrakeen järjestäytyneen osan. Jäljelle jäänyttä osaa kutsutaan amorfiseksi eli järjestäytymättömäksi alueeksi. Tärkkelysrakeen amorfinen osa muodostuu amyloosista sekä amylopektiinin pitkistä ketjuista. Tärkkelysrakeen kide- ja amorfiset vyöhykkeet vuorottelevat. /16; 20/

Kasvurenkaat (growth rings) 120–500 nanometriä

Tärkkelysrakeet rakentuvat kiteisistä ja amorfisista kasvurenkaista, jota on havainnollistettu kuvan 8 kohdassa a. Ne kasvavat vuorotellen rakeen ytimestä. Kasvilaji ja kasvuolosuhteet vaikuttavat kasvurenkaiden määrään ja kokoon. Kiteinen kasvurengas on paksuudeltaan 120–400 nm. Amorfiset kasvurenkaat ovat vähintään yhtä paksuja. /16/

Blocketit (blocklets) 20–500 nanometriä

Kasvurenkaat ovat jaettavissa sekä suuriin että pieniin pallomaisiin blocketteihin. Blocketti sisältää useita amorfisia ja kidelamelleja. Blocketin rakennetta on havainnollistettu kuvan 8 osassa b. Keskimäärin kaksi perättäistä blockettia muodostaa yhden kasvurenkaan. Blockettien keskimääräinen halkaisija on 100 nm ja ne sisältävät 280 amylopektiiniklusteria. /16/



Kuva 8 Tärkkelysrakeen rakenne. A-kohta kuvaa tärkkelysrakeen kasvurenkaita. B-kohdassa on lamelleista muodostunut blocketti. C-kohta kuvaa lamellikerroksia. D-kohdasta nähdään kidelamellien koostuvan amylopektiinin kaksoiskierteistä ja amorfisten lamellien koostuvan sivuhaaroista sekä amyloosista. /16/

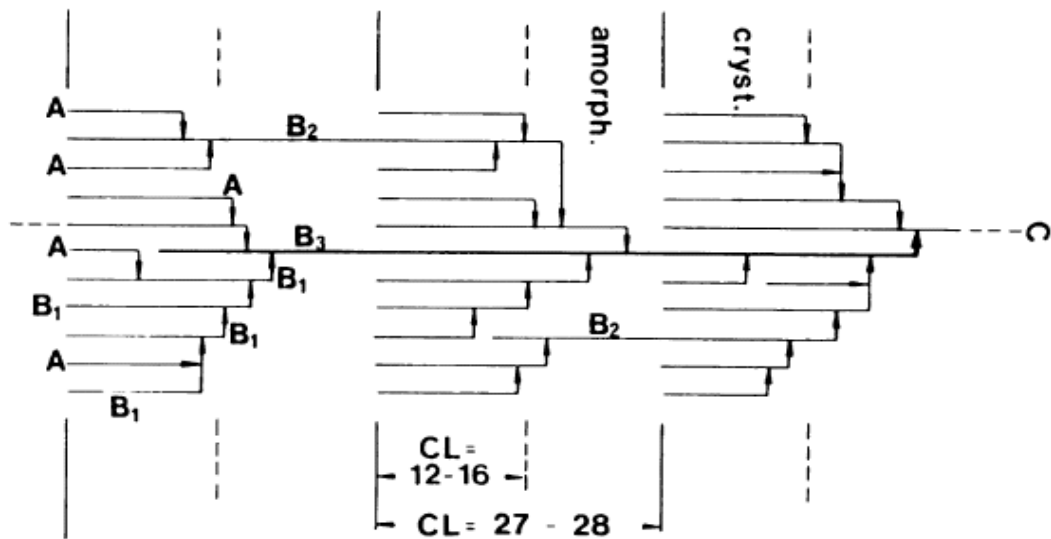
Lamellit 9 nanometriä

Kiteinen kasvurengas koostuu noin kuudestatoista vuorottelevasta amorfisesta ja kidelamellista. Amorfisen lamellin paksuus on 2–5 nm ja kidelamellin 5–6 nm. Kuvan 8 osa c havainnollistaa lamellikerroksia. Amorfiset ja kidelamellit toistuvat 9 nm välein. Amorfinen lamelli koostuu amylopektiinin sivuhaarojen haaurautumispisteistä sekä amyloosista. Kidelamellit muodostuvat amylopektiinin kaksoiskierteistä. Kuvan 8 osassa d esitetään lamellien rakennetta. /16/

Amylopektiinin klusterimalli

Amylopektiinin perusrakenteeksi on määritetty lineaarinen A-, B- ja C-ketjurakenne. Uloimmat ketjut ovat A-ketjuja ja ne sitoutuvat potentiaalisesta pelkistyvästä päästään (potential reducing end) B-ketjuihin. B-ketjut ovat sitoutuneet potentiaalisesta pelkistyvästä päästään joko B- tai C-ketjuun. C-ketju si-

sältää vain amylopektiinimolekyylin pelkistyvän pään ja muut ketjut ovat sitoutuneet siihen. Amylopektiinin rakenteelle on kehitetty useita malleja, mutta laajan hyväksynnän on saanut niin sanottu klusterimalli, jossa käytetään A-, B-, C-ketju terminologiaa. Amylopektiinin klusterimalli on esitettyä kuvassa 9. /16/



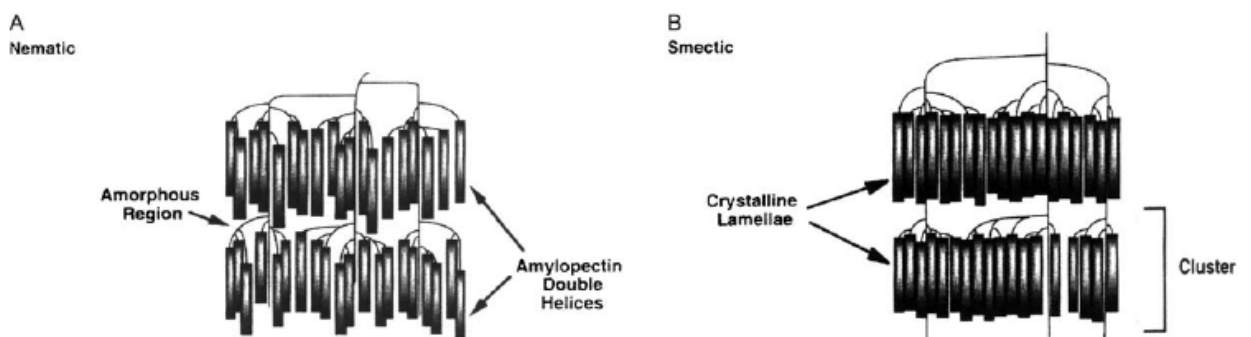
Kuva 9 Amylopektiinin klusterimalli. Suorat viivat kuvaavat α -1,4-sidoksin liitetyneitä glukoosiyksiköitä ja nuolet α -1,6-sidoksia. CL tarkoittaa keskimääräistä ketjunpituutta. /16/

A-ketjujen pituus on 12–16, B₁-ketjujen 20–24, B₂-ketjujen 42–48, B₃-ketjujen 69–75 ja B₄-ketjujen 104–140 glukoosiyksikköä. Tärkkelyksen C-ketjut ovat hyvin samankaltaisia eri kasvilajeilla, ja niiden pituudet vaihtelevat 10–130 glukoosiyksikön välillä. Useimmilla lajeilla C-ketjut ovat noin 40 glukoosiyksikön pituisia. A- ja B₁-ketjut sijaitsevat aina yhden klusterin sisällä. B₂-, B₃- ja B₄-ketjut saattavat ulottautua yli neljän klusterin alueelle. Amylopektiiniketjuista 80–90 % muodostaa yksittäisiä klustereita. Vain 10–20 % ketjuista muodostaa klustereiden välisiä sidoksia. Tärkkelysrakeiden kidealueet koostuvat sekä A-ketjuista että B-ketjujen ulkoisista osista. /16/

2.4 Kiraalinen nestekidepolymeeri -malli

Uusin tärkkelyksen rakennemalli on kiraalinen nestekidepolymeeri -malli. Malli edellyttää joustavan rungon (a flexible backbone), jäykät rakenneyksiköt (rigid units) tai mesogeenit (mesogens) ja joustavat erotinosat (flexible spacers). Tärkkelyksellä nämä kolme komponenttia ovat amylopektiinin runko, amylopektiinin kaksoiskiarteet ja amylopektiinin sivuketjut jotka, erottavat kaksoiskiarteet amylopektiinin rungosta. /16/

Nestekidemesofaaseja on kahdenlaisia nemaattisia (the glassy nematic) ja smektisia (plasticised smectic). Alle 5 % vettä sisältävät tärkkelykset ovat nemaattisessa tilassa. Tärkkelyksen mesofaaseja on havainnollistettu kuvassa 10. Mesofaasi on kiinteän olomuodon ja nesteen välitila. Sillä on nesteen ominaisuuksia, mutta se on järjestäytynyt avaruudellisesti. Nemaattisessa tilassa olevien tärkkelysten kaksoiskiarteiden pituusakselit ovat linjassa, mutta ne eivät muodosta lamelleja. Tärkkelyksen rakenne muuttuu smektiseksi, kun sen joukkoon lisätään huoneenlämpöistä vettä. Veden lisäys johtaa amylopektiinin sivu- ja pääketjujen plastisoitumiseen (plasticized) eli pehmenemiseen. Plastisoituminen kasvattaa sivu- ja pääketjujen liikkuvuutta, joka aiheuttaa lamellien kokoontumisen. Hydratun tärkkelyksen lamellien sisältämät kaksoiskiarteet ovat kidesmektisessä heksagonaalisessa faasissa. Amorfinen runko ja joustavat välittäjäosat ovat korkeasti plastisoituneessa nestefaasissa. /16; 17; 18/



Kuva 10 Nestekidepolymeerimalli. A) Kuivan tärkkelyksen nemaattinen tila, kaksoiskiarteet eivät muodosta lamelleja. B) Hydratun tärkkelyksen smektinen tila, kaksoiskiarteet muodostavat lamelleja. /16/

Tärkkelyksen hydraaminen aiheuttaa amylopektiinin kierteiden kokoontumisen. Hydratuilla tärkkelyksillä näkyy 9 nm:n välein toistuvat amorfiset lamellit ja kidelamellit. B-tyypin tärkkelyksillä näkyy tämän lisäksi 1,6 nm:n välit kaksoiskierteiden välillä. Molemmat häviävät tärkkelyksen kuivuessa. Kasvanut järjestyneisyys johtuu kasvaneesta plastisoitumisesta sekä välittäjäosien kasvaneesta joustamisesta. /16; 18/

Vesimolekyylien aiheuttama plastisaatio johtaa sivuketjujen ja rungon entropian kasvuun. Tämän uuden konfiguraation vähentyneen vapaan energian (free energy) johdosta kierteistä muodostuu lamellirakenteita. /18/

A-tyypin tärkkelyksillä on lyhyemmät kaksoiskierteet, mutta pidemmät joustavat välittäjäosat kuin B-tyypin tärkkelyksillä. Molemmilla tärkkelystyypeillä lamellien toistumisetäisyys on 9 nm. /16; 18/

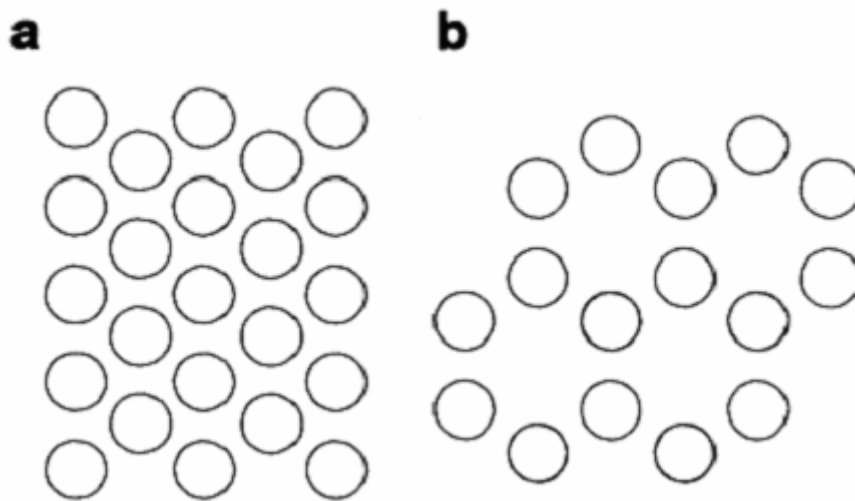
Amylopektiinirungon ja sen sivuketjujen entropian lisäys johtaa lamellirakenteen itsestään kokoontumiseen. Rungon entropia aiheuttaa sen, että kaksoiskierteet hylkivät sitä. Hylkiminen aiheuttaa edelleen kaksoiskierteiden suuntautumisen. Kaksoiskierteet järjestyvät pituusakselinsa suuntaiseen linjaan kohti runkoa. Tämä on ratkaiseva tekijä määritettäessä tärkkelyksen faasikäyttäytymistä, joka on teoreettisesti tunnistettu nestekidepolymeeriksi. Toinen tapa lähestyä tätä ilmiötä on kuvitella seuraava: systeemi pyrkii tilaan, jossa sillä on vähiten vapaata energiaa maksimoimalla plastisoituneiden välittäjäosien ja rungon entropian kaksoiskierteiden entropian kustannuksella. /16; 18/

2.5 Tärkkelyksen A- ja B-muodot

Tärkkelykset kiteytyvät kolmeen erilaiseen hilamuotoon, jotka ovat A-, B- ja C-muodot. Näiden suurin ero on pakkaantumistiheydessä. /16/

A-tyypin tärkkelyksiä ovat muun muassa viljat. Näillä tärkkelyksillä on monokliininen hila, joten ne ovat pakkaantuneet tiheästi. Mukulakasveilla ja paljon

amyloosia sisältävillä kasveilla on kuusikulmainen hila ja ne kiteytyvät B-kidemuotoon. B-kidemuoto sisältää huomattavasti enemmän vettä kuin A-kidemuotoiset tärkkelykset. Muut trooppiset mukulat, siemenet sekä useimmat palkokasvit sisältävät C-kidemuodon, joka koostuu sekä A- että B-muodoista. Kuvassa 11 on havainnollistettu amylopektiinin kaksoiskierteiden järjestäytymistä A- ja B-tyypin tärkkelyksillä. /5; 16; 20/



Kuva 11 Kaksoiskierteiden järjestäytyminen. a) A-tyypin tärkkelysten kaksoiskierteiden järjestäytyminen ja b) B-tyypin tärkkelysten kaksoiskierteiden järjestäytyminen. Ympyrät ovat glukoosiyksiköitä. Kuvat eivät ole samassa mittakaavassa. /20/

A-tyypin rakenteet ovat tiiviisti pakkaantuneet ja niiden alkeiskoppi sisältää vain 4 vesimolekyyliä. B-kidemuodon rakenteet ovat avoimempia ja sisältävät 36–42 vesimolekyyliä alkeiskoppia kohti. Molempien tyyppien kaksoiskierrerakenne on samanlainen. Ne koostuvat kahdesta rinnakkaisesta, vasemmalle kiertyneestä glukoosiketjusta. Kierteet toistuvat kuuden glukoosiyksikön välein, joka vastaa 2,1 nm pituutta. /16/

Tärkkelyksen kiteytymisen määräävä tekijä on ketjunpituus. Pitkien amylopektiiniketjujen osuus on suurempi B-tyypin tärkkelyksillä. B-tyypin tärkkelyksillä on pidemmät ulkoiset amylopektiiniketjut ja täten paksummat kiteet. /16/

Ketjunpituuserojen lisäksi eri tärkkelyslajien haarautumiskuviot vaihtelevat. A- ja B-tyypin tärkkelyksillä on erilaiset haaroittumiskuviot. A-tyypeiksi kiteytyvät amylopektiiniklusterit, joissa on paljon lyhyitä amylopektiiniketjuja ja lyhyet sisäketjut. Vastaavasti B-tyypeiksi kiteytyvät ryhmät, joissa on vähemmän mutta pidempiä amylopektiiniketjuja, sekä pidemmät sisäketjut. Amylopektiiniklustereiden kiteytyminen A- tai B-tyypin kiteiksi riippuu haaroittumistiheydestä. /16/

Kaksoiskierteiden väliset vaakasuorat etäisyydet vaihtelevat A- ja B-kidemuotojen välillä. Tietokonesimulaatiot kaksoiskierreparien toisiinsa kytkeytymisestä sisäisellä α -1,6-sidoksella ovat paljastaneet, että sisäiset ketjunpituudet määrittävät kaksoiskierteiden vaakasuorat etäisyydet vakaisissa konformaatioissa. /16/

3 PROSESSOINTI

Prosessoimatonta tärkkelystä ei voida käyttää päällystyksen raaka-aineena. Tärkkelys on keitettävä, jotta sen adheesio-ominaisuudet saadaan esiin. On olemassa esi-gelatinisoituja tärkkelyksiä, mutta niiden lujuudet eivät riitä sideainekäyttöön. Tärkkelysrakeet ovat veteen liukenemattomia ja siksi veteen sekoitettu tärkkelys laskeutuu nopeasti astian pohjalle. Veteen lisäämisen jälkeen seosta on sekoitettava. Jos tärkkelyksen annetaan vajota pohjalle, muodostuu tiivis kerros. Keittämättömät tärkkelysseokset ovat alttiita pilaantumaa, jos niitä säilytetään pitkään. Keittämättömien seosten joukkoon täytyy lisätä säilöntäaineita, jos niitä on tarkoitus säilöä useita tunteja. Tärkkelykselle saadaan sitomiskykyä, kun sen vesiseosta keitetään gelatinisointilämpöä korkeammassa lämpötilassa. Taulukosta 2 nähdään eri kasvilajien tärkkelysten gelatinisointilämpötilavälit. Osittain keitetyt tärkkelykset häiritsevät käyttöä ja heikentävät adheesio-ominaisuuksia. /10; 16; 19/

Taulukko 2 Tärkkelysten gelatinisoitumislämpötilavälit /13/

Tärkkelyslaji	Lämpötilaväli °C
Maissi	62-72
Peruna	56-66
Riisi	61-78
Tapioka	52-64
Vaha-maissi	63-72
Vehnä	58-64

3.1 Gelatinisaatio

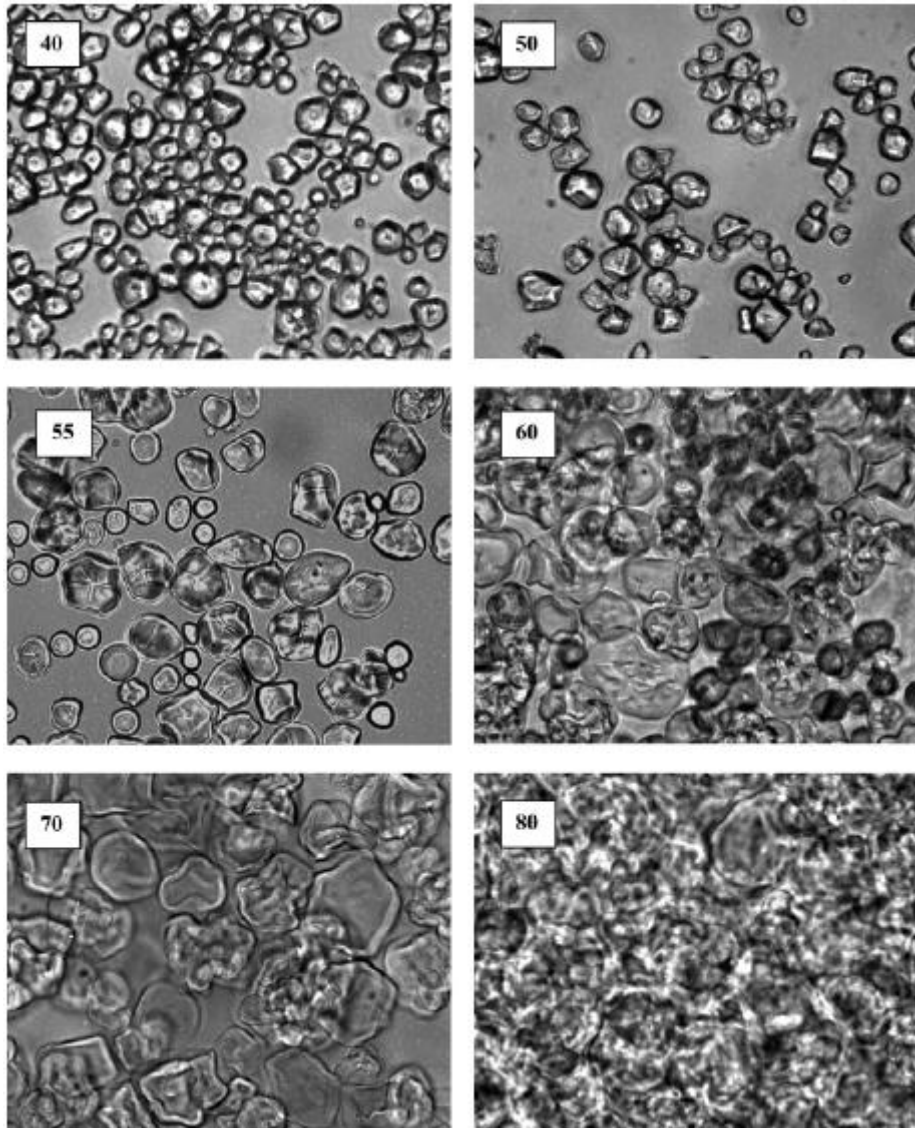
Tärkkelyksen tärkeimmät ominaisuudet saadaan esille sen vesiseosta lämmitettäessä. Tärkkelyksen ja veden väliseen reaktioon vaikuttaa veden määrä. Tärkkelys voi sulaa (melting) tai gelatinisoitua (gelatinization). Reaktiota kutsutaan sulamiseksi, kun vettä on alle 30 painoprosenttia, ja gelatinisaatioksi, kun vettä on ylimäärin eli vähintään 70 painoprosenttia. Gelatinisaatiossa tärkkelysrakeiden rakenne hajoaa, mikä johtaa tärkkelysmolekyylien erottumiseen. Tärkkelyksen rakennemuutokset riippuvat keittoajasta ja -lämpötilasta. /14; 20; 21/

Tärkkelyksen keiton alussa tapahtuvassa veden absorptiossa vesimolekyylit imeytyvät rakeen halkeamista, syvennyksistä ja muista huokosista, mikä aiheuttaa rakeiden vähäistä turpoamista. Alle 60 °C lämpötilassa tapahtunut rakeiden turpoaminen on pääosin palautuvaa. Lämpötilan noustessa yli 60 °C veden sisältämä energia riittää aloittamaan palautumattomat muutokset rakeiden sisällä. Gelatinisaatiolämpötilassa amorfisiin alueisiin imeytynyt vesi tekee kiderakenteesta epävakaa ja kaksoisvalontaitto-kyky häviää. /13; 14; 21/

Jatkettaessa vesiseoksen lämmittämistä tärkkelysrakeen rakenne hajoaa. Rakenteen hajoaminen on endoterminen eli lämpöä sitova prosessi. Gelatinisaatio on monimutkaisempi tapahtuma kuin pelkkä muutos järjestäytyneestä epäjärjestäytyneeseen tilaan. Gelatinisaatiolämpötilassa rakeisiin absorboitunut energia avaa amylopektiinin kaksoiskierteitä. Ennen gelatinisoitumislämpötilaa tärkkelysrakeisiin absorboitunut energia edistää uusien molekyylien välisten sidosten muodostumista. Ennen gelatinisoitumislämpötilaa tapahtuvassa rakenteen uudelleen

järjestäytymisessä syntyy amylopektiinikiteitä, joilla on erilaiset sidosominaisuudet. /14; 20/

Kun kylmään veteen sekoitettua tärkkelystä aletaan lämmittää, rakeet imevät vettä ja turpoavat. Kuvassa 12 on havainnollistettu tärkkelysrakeiden turpoamista keiton aikana. Tärkkelysrakeiden turpoaminen johtuu pääasiassa amylopektiinistä, koska vahatärkkelykset turpoavat huomattavasti muita tärkkelyksiä enemmän. Rakeiden turpoaminen nostaa seoksen viskositeettiä. Seoksen viskositeetti on suurimmillaan gelatinisaatiolämpötilassa. Kun seosta lämmitetään yli gelatinisoitumislämpötilan, rakeet hajoavat, suuret molekyylit hajoavat pienemmiksi ja viskositeetti alenee. Lämpötilan edelleen noustessa molekyylin sisäiset sidokset hajoavat ja viskositeetti alenee edelleen. Lämpötilan nouseminen nopeuttaa reaktiota. Viskositeetti alenee, kunnes kaikki rakeet ovat dispergoituneet vesifaasiin. /14; 15; 19; 21/



Kuva 12 Maissitärkkelysrakeiden turpoaminen keiton aikana. Lämpötilat ovat celsiusasteina. /14/

3.2 Retrogradaatio

Termiä retrogradaatio käytetään kuvaamaan muutoksia, joita tapahtuu gelatinisoidun tärkkelyksen jäähtymisen sekä varastoinnin aikana. Tärkkelyksen retrogradaatio on havaittavissa monin eri tavoin kuten geelin kiinteytymisenä sekä gelatinisoituneen tärkkelyksen uudelleen kiteytymisenä. /2; 4; 6/

Retrogradaatiossa gelatinisoitunut tärkkelys palaa dispergoidusta tilasta liukenemattomaan, kasautuneeseen tai kidemäiseen tilaan. Tämä ilmiö on ymmärretty epätasapainoiseksi, lämpötilapalautuvaksi uudelleen kiteytymisilmiöksi. Se tapahtuu kolmessa peräkkäisessä vaiheessa: kidealkioiden muodostuminen (nucleation), leviäminen (propagation) ja kypsyminen (maturation). /1; 11/

Retrogradaatiossa tärkkelysgeelissä tapahtuu rakenteellisia muutoksia, kuten ketjujen yhdistymisiä ja uudelleen kiteytymisiä, joissa gelatinisoitunut geeli muuttuu järjestäytyneempään tai kiteiseen muotoon. Molekyylien uudelleen järjestäytyminen ei palauta tärkkelyksen alkuperäistä rakennetta. Molekyylien väliset muutokset näkyvät molekyylitasolla muuttuneina tärkkelys- ja vesimolekyylien liikkuvuusominaisuuksina sekä paljain silmin havaittavina rakenteellisina muutoksina, kuten geelin paksuuntumisena sekä vesihäviöinä. /11; 13/

Retrogradaatiota tapahtuu, kun gelatinisoitua tärkkelystä varastoidaan alijäähtyneenä eli alle sen sulamislämpötilan. Tällöin se ei ole termodynaamisessa tasapainossa, ja varastoinnin aikana molekyylit pakkaantuvat ja uudelleenkiteytymistä tapahtuu. Keitetyn tärkkelyksen jäähtymisen aikana vetysidoksia muodostuu amyloosimolekyylin ja amylopektiinin sivuhaarojen välille. Amyloosimolekyylit yhdistyvät helposti toistensa kanssa. Amyloosimolekyylien välissä oleva vesikalvo pitää geelin molekyylit erillään. /12; 13/

Eri kasvilajeista peräisin olevat tärkkelykset retrogradoituvat eri tavoin, vaikka niiden amyloosin ja amylopektiinin suhde olisi samankaltainen. Tämä johtuu siitä, että eri kasvilajien amylopektiinimolekyylien rakenteet vaihtelevat. Retrogradaatioon vaikuttavat amyloosin ja amylopektiinin suhde, amyloosin molekyylipaino ja amylopektiiniketjujen pituus. Lyhyet amyloosimolekyylit ja amylopektiinin pitkät sivuketjut retrogradoituvat nopeasti. /1; 6; 8/

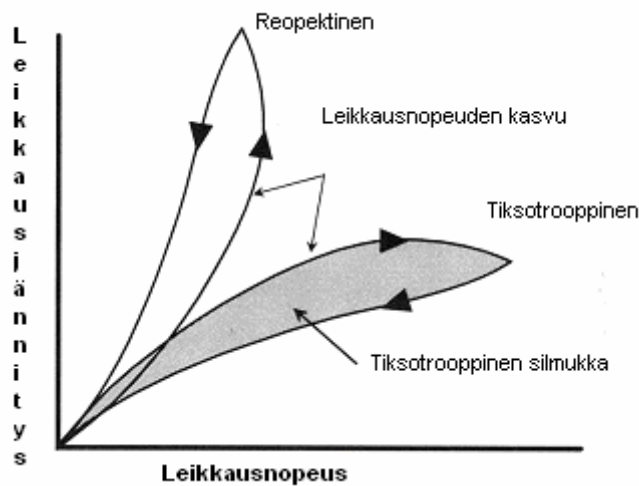
Tärkkelysgeelin retrogradaatioon vaikuttavat huomattavasti varastointilämpötila ja geelin vesipitoisuus. Lipidien ja pinta-aktiivisten aineiden lisääminen liuokseen voi joko hidastaa tai häiritä retrogradaatiota. Myös amylopektiinin lyhyillä sivuhaaroilla, 6–9 glukoosiyksikköä, on retrogradaatiota ehkäisevä vaikutus.

Amylopektiinin ketjunpituusjakauma liittyy niin retrogradaatioon kuin adheesio-ominaisuuksiin. Niiden tärkkelyslajien amylopektiinit, joiden keskimääräiset ketjunpituudet ovat lyhyitä, retrogradoituvat hitaammin kuin pidemmän keskimääräisen ketjunpituuden tärkkelyslajit. /2; 4; 6; 8/

Tärkkelysgeelin lyhyen aikavälin muutokset liitetään amyloosijakeen hyytymiseen ja kiteytymiseen. Siksi amyloosilla on suuri rooli retrogradaation alussa. Sen vaikutukset alkavat geelin jäähtyessä ja jatkuvat edelleen varastoinnin aikana. Amylopektiinijakeen muutokset alkavat vasta pidempiaikaisessa varastoinnissa. Amylopektiinin muutoksiin vaikuttavat tärkkelyslaji, -pitoisuus ja varastointiolosuhteet. Amylopektiinijakeessa tapahtuneet muutokset aiheuttavat tärkkelysgeelin reologiset ja rakenteelliset muutokset. /4; 6; 12/

4 PÄÄLLYSTYSPASTA

Pseudoplastisten nesteiden viskositeetti alenee, kun leikkausnopeus kasvaa. Tiksotrooppisten nesteiden viskositeetti alenee rasitusajan funktiona. Nesteitä, joiden viskositeetti kasvaa rasitusajan funktiona, kutsutaan reopektisiksi. Tiksotropia ja reopeksia ovat aikariippuvaa viskositeetin käyttäytymisistä, jossa viskositeettiin vaikuttaa aiempi leikkaushistoria. Tyypillisin tapa määrittää tiksotropiaa tai reopeksiaa on aluksi kasvattaa leikkausnopeutta ja sen jälkeen laskea se takaisin lähtöarvoon. Tämä luo tiksotrooppisen silmukan, jota on havainnollistettu kuvassa 13. Kasvatettaessa leikkausnopeutta viskositeettikäyrä on ylempänä kuin leikkausnopeuden laskiessa. Käyrien väliin jäävä alue kuvaa tiksotropian suuruutta. /7; 10/



Kuva 13 Tiksotrooppinen silmukka. /10/

Tiksotropia vaikuttaa juoksevuuteen sekä leikkausohenevuuteen, mikä vuorostaan liittyy nesteen sisäisen rakenteen muutoksiin. Leikkausvoimien poistamisen jälkeen nesteen sisäinen rakenne voi palautua entiselleen. Neste on tiksotrooppinen, jos rakenteen palautumisnopeus on hidasta. /10/

Suurin osa pastojen ja tärkkelyslietteiden ei-newtoniaalisesta käyttäytymisestä aiheutuu niiden sisältämistä partikkeleista. Partikkelit nostavat viskositeettia, koska niiden liikuttamiseen tarvitaan enemmän energiaa kuin pelkän nesteen. /10/

Päällystepastan applikoinnin jälkeen sen käyttäytymisen määrittävät partikkeleihin vaikuttavat hydrodynaamiset ja kolloidit voimat. Vedenpoiston ja kuivatuksen aikana pigmenttipartikkelit ovat kosketuksissa toisiinsa ja systeemi muuttuu huokoiseksi verkostoksi. Muutokset pastan mikrorakenteessa aiheutuvat partikkeleiden ja nesteen, partikkeleiden välisten ja partikkeleiden ja rajapintojen välisistä vuorovaikutuksista. Muutokset johtavat partikkeleiden uudelleen ryhmitteilyyn suspensoituvassa nesteessä. Nestefaasin ominaisuuksien lisäksi hydrodynaamisten ja ei-hydrodynaamisten voimien balanssi vaikuttaa partikkeleiden liikkeeseen. Ei-hydrodynaamisia voimia ovat muun muassa elektrostaattiset, steriset, mekaniset ja van der Waalsin voimat. /10/

Lopulta pasta tiivistyy huokoiseksi rakenteeksi, joka määrittää lopputuotteen fyysikaaliset ja toiminnalliset ominaisuudet. Päällistyksen tavoitteena on saada tasainen pinta. Päällisteen huokoskokojakauma määrittää sen soveltuvuuden käytettävään painomenetelmään. Huokosen keskikoko määrittää kirkkauden ja päällistetyn paperin absorptio-ominaisuudet. Partikkeleiden sijoittuminen ja orientaatio määräytyy pääasiassa päällisteen tiivistymisestä. Päällistyksen rakenteeseen voidaan vaikuttaa muokkaamalla prosessiolosuhteita tai pastan rakennetta.

/10/

4.1 Tärkkelysgeelit

Tärkkelysgeelit ovat luonteeltaan sekä pseudoplastisia että tiksotrooppisia. Tärkkelysgeelin viskositeetti alenee, kun siihen kohdistuu leikkausvoimia. Tärkkelysgeelit ovat leikkausohenevia koko leikkausnopeusalueella. Tärkkelys antaa pastalle vedenpitävyyttä ja toimii sen paksuntajana. Tärkkelys nostaa pastan viskositeettia, koska tärkkelys toimii enemmänkin sideaineena kuin tehokkaana paksuntajana. Tärkkelystä käytetään pastoissa paljon, 3–8 osaa, joten päällistepasta sisältää paljon tärkkelyspolymeerejä. Kationiset tärkkelykset nostavat pastan viskositeettia ja alentavat staattista vesiretenttiota. /10/

4.2 Lateksit

Lateksit ovat tyypillisesti matala- tai keskiviskoottisia nesteitä, jotka ovat luonteeltaan joko lievästi leikkausohenevia tai newtoniaalisia. Lateksin ja pastan muiden ainesosien yhteisvaikutuksesta määräytyy, miten lateksin lisäys vaikuttaa pastan viskositeettiin. Alhaisen leikkausnopeusalueen (low-shear) viskositeettiin vaikuttavat eniten paksuntaja ja sideaine. Lateksin ja pigmentin valinnalla on vähemmän vaikutusta alhaisen leikkausnopeusalueen viskositeettiin. Lateksin lisäys pastaan saattaa alentaa sen viskoelastisuutta. Lateksin lisäys alentaa korkean leikkausnopeusalueen (high-shear) viskositeettia. Se selittyy sillä, että lateksipartikkelit ovat pigmenttejä huomattavasti pienempiä, joten ne mahtuvat

pigmenttien väleihin. Lateksipartikkelit toimivat kuulalaakerien tavoin voidellen suurten pigmenttipartikkeleiden virtaa. Lateksin lisäys saa pastan käyttäytymään newtoniaalisemmin. /10/

Pastan viskositeettiin vaikuttavat kiintoaineen määrä ja maksimi tiivistymistilavuus (packing volume). Korkeilla leikkausnopeuksilla partikkelit pakkaantuvat lähelle toisiaan. Partikkeleiden muoto vaikuttaa maksimi tiivistymistilavuuteen. Levymäisillä partikkeleilla on pienempi maksimi tiivistymistilavuus kuin pallomaisilla partikkeleilla. Tämän vuoksi kaoliinilietteillä on korkeampi viskositeetti kuin kalsiumkarbonaattilietteillä. /10/

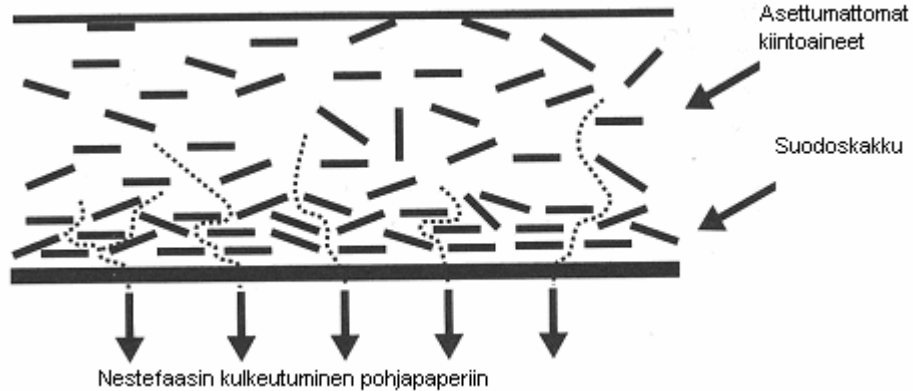
Pastan korkean leikkausnopeusalueen viskositeettiin vaikuttaa eniten partikkeleiden kyky pakkaantua. Muita vaikuttavia tekijöitä ovat paksuntajan valinta ja pastan ainesosien keskinäiset vuorovaikutukset. Lateksipartikkelin kokoa pienentämällä tai sen partikkelikokojakaumaa laajentamalla saadaan pienennettyä korkean leikkausnopeusalueen viskositeettiä, mikä johtaa parempaan ajettavuuteen korkeilla nopeuksilla. Lateksin partikkelikoon pienentäminen nostaa korkean leikkausnopeusalueen viskositeettia, koska partikkelien kasvanut määrä ja pinta-ala mahdollistavat laajemmat vuorovaikutukset päällystyskomponenttien välillä. Tämän ilmiön laajuuteen vaikuttavat pastan muut komponentit, joten lateksin partikkelikoolla ei ole yhtä suurta vaikutusta alhaisen leikkausnopeusalueen viskositeettiin kuin korkean leikkausnopeusalueen viskositeettiin. /10/

4.3 Vesiretentio

Päällystysprosessin vedenpoistoon vaikuttavat pohjapaperin rakenne ja pintakemia sekä ulkoiset olosuhteet kuten kosketusaika, paine ja lämpötila sekä pastan vedenpidätysominaisuus, jota kutsutaan vesiretentioksi. /10/

Pastan sisältämä vesi penetroituu pohjapaperiin heti applikoinnin jälkeen, joka aiheuttaa suodoskakun muodostumisen pohjapaperin pinnalle. Tätä ilmiötä on

havainnollistettu kuvassa 14. Suoduskakun paksuuden kasvaessa paine alenee suoduskakun yläpuolisessa kerroksessa. /10/



Kuva 14 Suoduskakun muodostuminen. Kuvan yläosassa on asettumattomat kiintoaineet. Alempana ovat asettuneet kiintoaineet eli suoduskakku. Katkoviivat kuvaavat nestefaasin kulkeutumista pohjapaperiin. /10/

Vedenpoiston nopeus määritetään ulkoisen paineen ja paperin absorptiopotentiaalinn summasta sekä suoduskakun yläpuolisen osan paineen alenemisestä. Jälkimmäinen on riippuvainen nestefaasin viskositeetista sekä suoduskakun permeabiliteetista eli läpäisevyydestä. Vedenpoistoa on mallinnettu seuraavalla Kozeny-Carman yhtälöllä. /10/

$$m = \sqrt{f \cdot A \cdot C \cdot dP \cdot t} \quad (1)$$

jossa m on poistuneen veden tilavuus [m^3], f on poikkipinta-ala [m^2], C on rakennekerroin, A on pastakerroin, dP on paine [Pa] ja t on aika [s]

Vesiretention parantamista tärkkelyksen määrää lisäämällä rajoittaa pastan viskositeetti. Tärkkelyksen vaikutus vesiretentioniin voidaan optimoida valitsemalla pastaresepti, joka antaa alhaisen suhteellisen viskositeetin. Tavanomaisin tapa kuvata suhteellista viskositeettia on Mooneyn yhtälö. /10/

$$\eta_r = \exp \left[\frac{2,5 \cdot \Phi}{\left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)} \right] \quad (2)$$

jossa η_r on suhteellinen viskositeetti, Φ on kiintoaineiden tilavuus ja Φ_m on maksimi pakkaantumisjake.

Suoduskakun läpäisevyyteen vaikuttavat käytetty pigmentti sekä partikkeleiden pakkaantumisaste suoduskakun syntyessä. Kaoliini muodostaa kalsiumkarbonaattia tiheämmän kerroksen, mikä johtaa tämän vuoksi korkeampaan vesirententioon. Pastan tiivistymisen aikana partikkeleiden väliset kolloidit vuorovaikutukset vaikuttavat niiden pakkaantumisasteeseen. Alhaista vesirententtiota voivat aiheuttaa riittämätön pigmenttien hajaannus, korkea-aktiiviset paksuntajat ja elektrostaattiset stabilointiaineet. Jotkut näistä kolloideista vuorovaikutuksista ovat kuitenkin herkkiä leikkausvoimille eivätkä vaikuta vedenpoistoon dynaamisissa tehdasolosuhteissa. /10/

Päällystepastan vesirententioarvo ei yksinään kuvaa sen asettumisnopeutta. Siihen vaikuttavat myös pastan asettumattomat ja asettuneet kiintoaineet. Vedenpoisto määrittää vain pastan asettumisnopeuden, muttei ota huomioon näiden kahden kiintoainelajin suhdetta. Alun suuri vedenpoistuminen ei välttämättä johda nopeaan pastan asettumiseen, jos asettuneiden kiintoaineiden määrä on korkea tai kokonaiskiintoaineen määrä on pieni. Myös dynaamiset olosuhteet on otettava huomioon, kun laboratoriotuloksia analysoidaan teollisuuskäyttöä varten. /10/

5 KOKEELLINEN OSUUS

Seuraavaksi esitetään tärkkelysten prosessointi, pastojen valmistus sekä käydään läpi, mitä mittauksia tehtiin ja miten ne suoritettiin.

5.1 Tärkkelyksen keitto

Tärkkelyksen prosessointi aloitetaan määrittämällä jokaisen tärkkelyslajin kuiva-ainepitoisuudet. Mittaukset suoritetaan Mettler Toledo HG53 Halogen Moisture Analyzer -laitteella, joka on kuvassa 15. Näytettä kuivataan 120 minuutin ajan 150 °C:n lämpötilassa. Kuiva-ainepitoisuudet ovat esitettynä taulukossa 3.

Taulukko 3 Tärkkelysten kuiva-ainepitoisuudet

Tärkkelyslaji	KAP
Raisamyl 01151	91,2
Raisamyl 01451	88,6
Raisamyl 21431	88,0



Kuva 15 Kuiva-aineanalysaattori

Kun kuiva-ainepitoisuudet ovat selvillä, laaditaan tärkkelysten keittoreseptit. Liitteessä 1 on esitettyä Raisamyl 01151 -keittoresepti. Valmistetaan 20 % tärkkelysgeelejä, koska tärkkelysgeelin kuiva-ainepitoisuus nousee huomattavasti keiton aikana.

Tärkkelyksen keitto aloitetaan mittaamalla reseptin osoittama määrä kylmää vettä teräksiseen keittoastiaan. Keittoastia siirretään kattilaan, joka toimii vesihauhteena. Tämän jälkeen keittoastiaan asennetaan sekoittaja. Sekoittaja käynnistetään ja tärkkelys annostellaan keittoastiaan hitaasti. Kun kaikki tärkkelys on annosteltu, käynnistetään keittolevy. Tärkkelyksen keittolaitteisto on esitetty kuvassa 16. Tärkkelyksen keitto-ohje on liitteessä 2.



Kuva 16 Tärkkelyksen keittolaitteisto

Tärkkelyslietteen lämpötilaa seurataan koko keiton ajan. Tärkkelyksen viskositeetti nousee silminnähden ja on huipussaan gelatinisaatiolämmön kohdalla. Kokeiden perusteella tärkkelys saavuttaa maksimilämpötilan 25–30 minuutissa. Keittoa jatketaan tämän jälkeen vielä 20 minuuttia. Keiton valmistuttua tärkkelys tulee säilyttää termospullossa joko yli 91 °C:n tai jäädyttää 60–66 °C:n lämpötilaan. Amyloosi kiteytyy lämpötilavälillä 67–89 °C. Amyloosin kiteytyminen on voimakkainta 77 °C:n lämpötilassa. /13/

Keitetystä tärkkelyksestä määritetään kuiva-ainepitoisuus, jotta se saadaan laimennettua 10 %:iin. Tärkkelys laimennetaan kiehuvalle vedelle, jotta vältetään lämpötilan laskulta. Keitetystä ja 10 %:iin laimennetusta tärkkelysgeelistä määritetään 60 °C:ssa viskositeetti ja pH. Viskositeetti mitataan Brookfield-viskometrillä (kuva 17) laboratorio-ohjeen mukaisesti. Valitaan sopiva spindeli ja asennetaan se viskometriin. Laitteen pyörimisnopeus säädetään 100 kierrokseen minuutissa. Viskometri käynnistetään ja sen annetaan käydä 30 sekuntia, jonka jälkeen viskositeetin arvo luetaan näytöltä.

Geelin pH mitataan pH-mittarilla. Mittarille tehdään kaksipistekalibrointi ennen varsinaisten mittausten aloittamista.



Kuva 17 Brookfield-viskometri.

Tärkkelys täytyy prosessoida aina samalla tavalla, jotta näytteet ovat vertailukelpoisia. Seuraavat muuttujat täytyy valita huolellisesti: keiton kuiva-ainepitoisuus, veden laatu, keiton nopeus, leikkausvoimat, varastointiaika ja -lämpötila. /9/

5.2 Pastojen valmistus

Tärkkelystä käytetään yleisesti offset-pastoissa, joten pastareseptiksi valitaan tyypillinen offset-pasta. Pastan pigmenteiksi valitaan kaoliini ja kalsiumkarbonaatti. Kaoliinia käytetään 70 osaa ja kalsiumkarbonaattia 30 osaa. Pastojen valmistus aloitetaan kaoliinin lietolla. Minimoimalla kaoliinin aiheuttamat erot tuloksiin, sitä lietetään yhdellä kertaa yhden tärkkelyksen jokaisen pastan tarpeisiin. Kaoliinin lietto suoritetaan laboratorio-ohjeiden mukaisesti. Raisamyl 01151:tä sisältävän pastan liettoresepti on liitteessä 3.

Kaoliinin lietto aloitetaan määrittämällä kaoliinin, NaOH:n ja dispergointiaineen kuiva-ainepitoisuudet, jonka jälkeen edellisten ainesosien reseptin osoittamat määrät punnitaan. Natriumhydroksidikiteet liuotetaan veteen, minkä jälkeen veteen lisätään dispergointiaine. Liettoastia siirretään sekoittajaan, joka käynnistetään. Kaoliini lisätään astiaan hitaasti. Kun kaikki kaoliini on lisätty, lietettä sekoitetaan vielä 30 minuuttia.

Pastojen muuttujina käytetään tärkkelyksen ja SB-lateksin määrää kokonaissideaineosuuden ollessa 12 osaa. Tärkkelystä käytetään 2, 4, 6 ja 8 osaa ja SB-lateksia vastaavasti 10, 8, 6, 4 osaa. Näiden lisäksi valmistetaan myös yksi pasta, jossa on pelkästään 12 osaa SB-lateksia. Pastat valmistetaan laboratorio-ohjeiden mukaisesti ja Raisamyl 01151 -tärkkelystä 6 osaa sisältävä resepti on liitteessä 4.

Pastojen valmistus aloitetaan mittaamalla tarvittava määrä lisäettä pastan valmistusastiaan. Veden joukkoon lisätään natriumhydroksidi ja dispergointiaine. Sekoittaja käynnistetään ja astiaan lisätään kalsiumkarbonaatti ja kaoliini. Pig-

menttilisäyksen jälkeen lisätään lateksi ja tärkkelys. Kun kaikki tarvittavat aineet ovat lisätty, sekoitusta jatketaan 30 minuuttia.

Pastoista määritetään 25 °C lämpötilassa viskositeetti, pH, kuiva-ainepitoisuus ja vesiretentio. Viskositeetti, pH ja kuiva-ainepitoisuus määritetään yksittäisellä mittauksella, kun vesiretentio määritetään 10 mittauksen sarjana. Näiden mittausten lisäksi pastojen käytettävyyttä testataan telapäällistyksellä. Ainoastaan 8 osaa Raisamyl 21431 -tärkkelystä sisältävä pasta on käyttökelpoton päällistykseen, koska päällisteestä tuli raitainen. Staattinen vesiretentio määritetään Åbo Akademi GWR -mittalaitteella, joka on esitettyä kuvassa 18.

Vesiretentiomittaus aloitetaan punnitsemalla imukartonki. Punnittu imukartonki asetetaan kumialustan päälle. Imukartongin päälle asetetaan huokoskooltaan tunnettu suodatin. Näiden päälle asetetaan alumiinista valmistettu ontto sylinteri ja koko nippu laitetaan laitteeseen. 10 ml:n pastanäyte lisätään sylinteriin ja tulppa kiinnitetään. Laitteeseen johdetaan 90 sekunnin ajan 0,5 bar:n paine. Mittausajan kuluttua systeemi puretaan ja imukartonki punnitaan, jotta suodattimen läpi kulkeutunut vesifaasi saadaan määritettyä. Tulokseksi saatu massojen erotus kerrotaan 1500:lla, jotta siirtynyt vesimäärä saadaan neliometriä kohti.



Kuva 18 Åbo Akademi GWR -vesiretentiolaite

6 TULOKSET

Taulukkoon 4 on koottu tärkkelysgeeleistä mitatut pH:n ja viskositeetin arvot. Mittaukset suoritettiin 10 % geeleistä 60 °C:n lämpötilassa. Valmistajan ilmoittamat viskositeetin arvot tärkkelyksille näissä olosuhteissa ovat 20–30 mPa*s. Opinnäytetyössä onnistuttiin toistamaan nämä tulokset hyvin. Ainoastaan tärkkelyksen laimennuksessa tuli jokin systemaattinen virhe, koska kaikkien tärkkelysten kuiva-ainepitoisuudet laimenivat noin 0,4 prosenttiyksikköä liian alhaisiksi.

Taulukko 4 Keitettyjen tärkkelysgeelien mittaustulokset

	KAP %	pH	Viskositeetti mPa*s
Raisamyl 01151	9,6	5,1	28,7
Raisamyl 01451	9,6	5,1	23,0
Raisamyl 21431	9,6	5,3	30,5

Taulukkoon 5 on kerätty Raisamyl 01151, taulukkoon 6 Raisamyl 01451 ja taulukkoon 7 Raisamyl 21431 tärkkelyksistä valmistettujen pastojen mitatut suureet. T/SB tarkoittaa tärkkelyksen ja lateksin käytettyjä sideaineosuuksia.

Taulukko 5 Raisamyl 01151 -tärkkelystä sisältävän pastan mitatut arvot

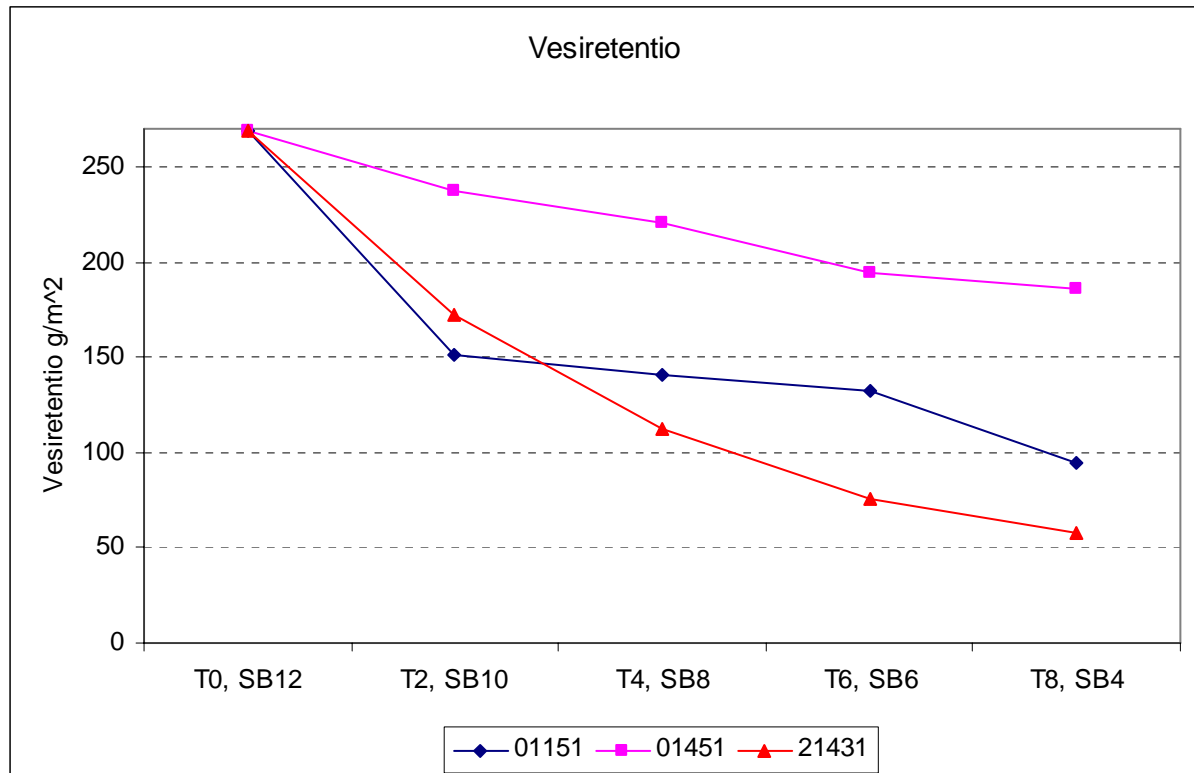
T/SB	pH	KAP %	Viskositeetti mPa*s	Vesiretentio g/m ²
0/12	8,1	56,7	53	269
2/10	8,5	56,9	325	151
4/8	8,5	56,5	115	140
6/6	8,4	56,7	296	132
8/4	8,4	56,7	476	94

Taulukko 6 Raisamyl 01451 -tärkkelystä sisältävän pastan mitatut arvot

T/SB	pH	KAP %	Viskositeetti mPa*s	Vesiretentio g/m ²
0/12	8,1	56,7	53	269
2/10	8,0	56,0	84	237
4/8	8,1	56,5	118	221
6/6	8,3	56,9	190	194
8/4	8,3	55,8	194	186

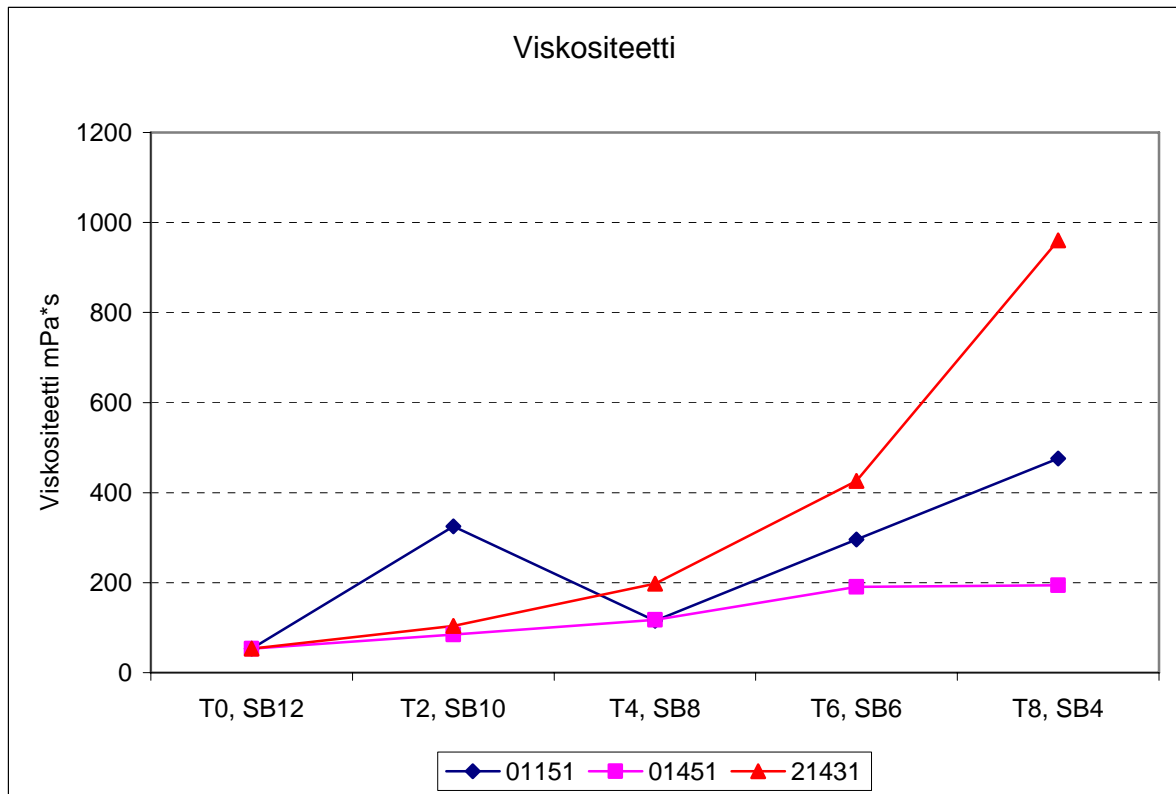
Taulukko 7 Raisamyl 21431 -tärkkelystä sisältävän pastan mitatut arvot

T/SB	pH	KAP %	Viskositeetti mPa*s	Vesiretentio g/m ²
0/12	8,1	56,7	53	269
2/10	7,9	56,5	104	173
4/8	8,0	55,0	198	112
6/6	8,0	56,4	426	75
8/4	8,1	56,6	960	57



Kuva 19 Pastan vesirentention muutos tärkkelyksen määrän lisääntyessä

Kuten kuvasta 19 havaitaan, tärkkelyksen määrän lisääntyessä sen staattinen vesiretentio pienenee, koska tärkkelys antaa pastalle vedenpitävyyttä. Amylopektiinin haaroittunut rakenne tekee tärkkelyksestä hyvän vedenpitäjän. Raisamyl 21431 -tärkkelystä sisältävän pastan vesiretentioarvon pieneneminen on huomattavasti suurempaa, koska se on kationisoitu. Päällystyspastan vesirentention arvo ei kuvaa suoranaisesti sen asettumisen nopeutta.

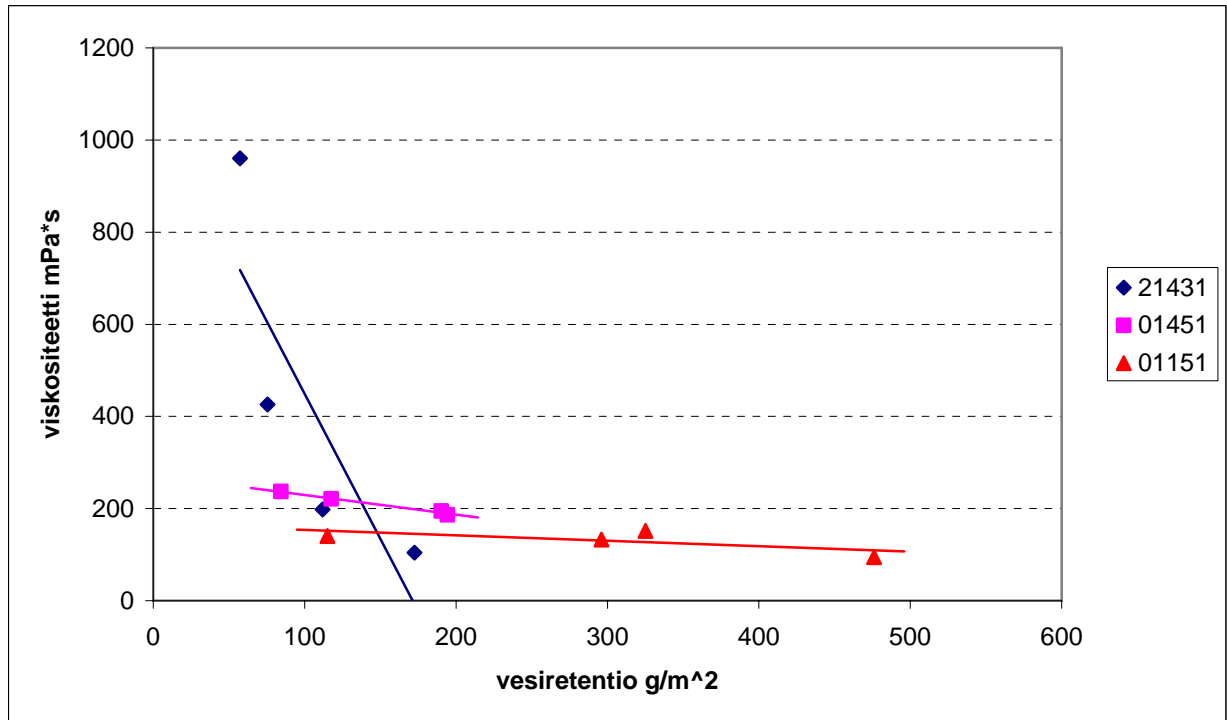


Kuva 20 Pastan viskositeetin muutos tärkkelyksen funktiona

Kaksi osaa Raisamyl 01151 -tärkkelystä sisältävän pastan viskositeetti poikkeaa huomattavasti muista arvoista. Mittauksessa on todennäköisesti tapahtunut jokin virhe. Näyte ei ole ollut riittävän hyvin sekoittunut tai mittaus on suoritettu väärin. Piste oli ensimmäinen tehdyistä viskositeettimittauksista. Pastasta mitattu vesiretention arvo on oikeaa suuruusluokkaa, joka viittaa viskositeettiä arvon virheelliseen kirjaukseen.

Koska tärkkelys toimii pastan sideaineena ja paksuntajana, tärkkelyksen määrän kasvaessa pastan viskositeetti nousee. Tätä on havainnollistettu kuvassa 20. Pastan viskositeetti nousee, koska tärkkelys tuo pastaan paljon polymeerejä. Kationisoituilla tärkkelyksillä viskositeetin nousu on huomattavasti suurempaa kuin kationisoimattomilla tärkkelyksillä. Pastan alhaisten leikkausvoimien viskositeettiin vaikuttaa eniten käytetty sideaine ja paksuntaja. Lateksin ja pigmentin valinnalla ei ole suurta vaikutusta alhaisten leikkausvoimien viskositeettiin. Lateksin vaikutus pastan viskositeettiin rajoittuu korkeille leikkausnopeuksille, joita tässä työssä ei tutkittu. Päälystyspastan viskositeettiin vaikuttavat kiintoai-

neen määrä sekä maksimi tiivistymistilavuus. Tässä työssä tutkittiin päällystyspastoja, joiden kuiva-ainepitoisuus vakioitiin 56 %:iin. Pastan perusrakenne pysyi samana, joten tiivistymistilavuudessa ei ole huomattavaa eroa pastojen välillä. Voidaan todeta, että tärkkelys on ainoa merkittävästi viskositeettiin vaikuttava tekijä.



Kuva 21 Pastan viskositeetti vesirentention funktiona.

Pastan vesirententiota voidaan parantaa lisäämällä tärkkelyksen määrää. Rajan vesirentention parantamiselle antaa pastan viskositeetti. Kuten kuvasta 21 havaitaan, pastan vedenpidätyskyvyn paraneminen eli vesirentention pieneneminen nostaa pastan viskositeettia.

7 PÄÄTELMÄT

Työssä syntyneen tärkkelyksen keitto-ohjeen ansiosta tärkkelyksen käyttö laboratoriossa helpottuu. Uuden ohjeen ansiosta voidaan laatia edullisempia päällystyspastoja.

Tärkkelyksen käyttö pienentää pastan vesiretention arvoa. Kationiset tärkkelykset pienentävät vesiretention arvoa kationisoimattomia tärkkelyksiä huomattavasti enemmän.

Pastan viskositeetti kasvaa tärkkelyksen määrän lisääntyessä. Kationisoiduilla tärkkelyksillä viskositeetin kasvu on kationisoimattomia tärkkelyksiä huomattavasti suurempaa.

Kationisoituja tärkkelyksiä ei tarvitse käyttää yhtä paljon kuin kationisoimattomia, koska ne aiheuttavat korkeampaa viskositeettiä ja alhaisempaa vesiretention arvoa.

Jatkossa tärkkelyksestä voidaan tutkia korkeiden leikkausnopeusalueiden viskositeettiä. Tärkkelyksen prosessoinnin edelleen helpottamiseksi kiinnostava tutkimuskohde on mikroaaltouunissa tapahtuva tärkkelyksen keitto.

LÄHTEET

- /1/ Bello-Pérez, L.A. – Ottenhof, M.-A. – Agama-Acevedo, E. – Farhat, I.A., Effect of Storage Time on the Retrogradation of Banana Starch Extrudate. *Journal of Agricultural and food chemistry* 4/2005, s. 1081-1086.
- /2/ Chang, Yung-Ho – Lin, Jheng-Hua, Effects of molecular size and structure of amylopectin on the retrogradation thermal properties of waxy rice and waxy cornstarches. *Food Hydrocolloids* 1/2007, s. 645–653.
- /3/ Chaplin, Martin, Starch. [www-sivu]. London South Bank University. 27.11.2006 [viitattu 16.01.2007] Saatavissa: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html>
- /4// Fredriksson, H. – Silverio J. – Andersson, R – Eliasson, A.-C. – Åman P., The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers* 3/1998, s. 119- 134.
- /5/ Gallant, Daniel J. – Bouchet, Brigitte – Baldwin, Paul M., Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers* 3/1997, s. 177-191.
- /6/ Gudmundsson, M., Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermochimica Acta* 2/1994, s. 329-341.
- /7/ Häggblom-Ahnger, Ulla – Komulainen Pekka, *Kemiallinen metsäteollisuus II, Paperin ja kartongin valmistus*. Opetushallitus. Helsinki 2000. 276 s.
- /8/ Ishiguro, Koji – Noda, Takahiro – Kitahara, Kanefumi – Yamakawa, Osamu, Retrogradation of Sweetpotato Starch. *Starch/Stärke* 1/2000, s. 13–17.
- /9/ Kearney, Robert L., – Maurer, Hans, *Starch and Starch Products in Paper Coating*. TAPPI. Atlanta 1990. 246 s.

/10/ Lehtinen, Esa (Editor), Papermaking science and technology, Osa 11, Pigment and surface sizing of paper. Fapet Oy. Jyväskylä 2000. 810 s.

/11/ Lewen, Kenneth S. – Paeschke, Teri – Reid, Joshua – Molitor, Paul – Schmidt Shelly J., Analysis of the Retrogradation of Low Starch Concentration Gels Using Differential Scanning Calorimetry, Rheology, and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Journal of Agricultural and food chemistry 8/2003, s. 2348-2358.

/12/ Lionetto, Francesca – Maffezzoli, Alfonso – Ottenhof, Marie-Astrid – Farhat, Imad A. – Mitchell, John R., The Retrogradation of Concentrated Wheat Starch. Starch/Stärke 1/2005, s. 16-24.

/13/ Maurer, Hans, Starch and starch products in surface sizing and paper coating. Tappi Press. Atlanta 2001. 170 s.

/14/ Ratnayake, Wajira, S. – Jackson, David, S., Gelatinization and Solubility of Corn Starch during Heating in Excess Water: New Insights. Journal of Agricultural and food chemistry 10/2006, s. 3712 -3716.

/15/ Tester, Richard F. – Morrison, William R., Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. Cereal Chemistry 6/1990, s. 551-557.

/16/ Vendeputte, G.E. – Delecour, J.A., From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. Carbohydrate polymers 3/2004, s. 245-266.

/17/ Vikman, Katri. Paperinäytöt. [www-sivu].[viitattu 10.4.2007] Saatavissa:
<http://www.media.hut.fi/~webmaster/Paperinaytot.pdf>

/18/ Waigh, Thomas A. – Kato, K. Lisa – Donald, Athene M. – Gidley, Michael J. – Clarke, Chris J. – Riekkel, Christian, Side-Chain Liquid-Crystalline Model for Starch. Starch/Stärke 12/2000, s. 450–460.

/19/ Walter, Jan, The coating processes, 2. painos. Tappi Press. Atlanta 1994. 260 s.

/20/ Wang, Trevor L. – Bogracheva, Tanya Y. – Hedley, Cliff L., Starch: as simple as A, B, C? *Journal of Experimental Botany* 320/1998, s. 481–502.

/21/ Whistler, Roy – Smart, Charles, *Polysaccharide Chemistry*. Academic Press INC. New York 1953. 493 s.

LIITTEET

Liite 1 Tärkkelyksen keittoresepti

Liite 2 Tärkkelyksen keitto-ohje

Liite 3 Kaoliinin liettoresepti

Liite 4 Pastaresepti

Lietteen laskeminen**Nimi:****Tuotteen nimi:****Raisamyl 01151**

Lähtötiedot	Resepti	Kuivana, g	Vettä, ml
Määrä / g	1000		800
Liuoksen KAP /%	20	200	

Pigmentti (100 osaa)	Osaa	KAP %	Koko määrä, g
Raisamyl 01151	100,0	87,78	227,8

Muu aine(0 - 5)	Osaa	KAP %	Koko määrä, g
	0,00	0	0,0

Apuaineet (0-3osaa)	Osaa	KAP %	Koko määrä, g
		0	0,0
		0	0,0000
	100,0		227,8

Yhteensä

27,8

Aineiden mukana vettä

Lisävesi**772,2**

Tärkkelyksen keitto-ohje:

1. Määritä tärkkelyksen kuiva-ainepitoisuus
2. Laadi tärkkelyksen keittoresepti paperilaboratorion lieteen laskuohjelmalla
3. Mittaa reseptin osoittama määrä kylmää lisävetä keittoastiaan
4. Aseta keittoastia keittolevyn päällä olevaan vesihauteeseen
5. Aseta sekoittaja keittoastiaan
6. Käynnistä sekoittaja
7. Lisää tärkkelys hitaasti keittoastiaan
8. Käynnistä keittolevy
9. Seuraa keiton lämpötilaa koko keiton ajan
10. Kun maksimilämpötila on saavutettu, jatka keittoa vielä 20 minuuttia
11. Siirrä valmis tärkkelysgeeli termospulloon
12. Määritä geelin kuiva-ainepitoisuus

Tärkkelys täytyy prosessoida aina samalla tavalla, jotta näytteet ovat vertailukelpoisia. Seuraavat muuttujat täytyy valita huolellisesti: keiton kuiva-ainepitoisuus, veden laatu, keiton nopeus, leikkausvoimat, varastointiaika ja -lämpötila. /9/

Lietteen laskeminen**Nimi:****Tuotteen nimi:****SG95-kaoliini**

Lähtötiedot	Resepti	Kuivana, g	Vettä, ml
Määrä / g	1500		495
Liuoksen KAP /%	67	1005	

Pigmentti (100 osaa)	Osa	KAP %	Koko määrä, g
SG95-kaoliini	100,0	91,20	1098,7

Muu aine(0 - 5)	Osa	KAP %	Koko määrä, g
	0,00	0	0,0

Apuaineet (0-3osaa)	Osa	KAP %	Koko määrä, g
Dispergointiaine FD 41	0,30	39	7,7
		0	0,0000
	100,3		1106,4

Yhteensä

101,4

Aineiden mukana vettä

Lisävesi**393,6**

**Pastareseptin laskemi-
nen****Yhteensä**

Lähtötiedot		resepti	kuivana, g	vettä, g
Määrä / g		1000		440
Pastan KAP /%		56	560	

Pigmentit (yht 100 osaa)	Tuotenimi	Osaa	KAP %	koko määrä, g
Kaoliini	SG95	70,0	67,3	515,46
Kalsiumkarbonaatti	HC60	30,0	72,8	204,22
		0,0	0,0	0,00

Sideaineet (5-12osaa)		Osaa	KAP %	koko määrä, g
Tärkkelys	Raisamyl 01151	6,0	30,0	99,12
Styreeni-butadieeni	LTX 302	6,0	50,7	58,65
		0,0	0,0	0,00
			0,0	0,00

Apuaineet (0-3osaa)		Osaa	KAP %	koko määrä, g
Dispergointiaine	Fennodispo A 41	1,000	50,0	9,91
		0,000	0,0	0,00
		0,000	0,0	0,00
		0,000	0,0	0,00

Yhteensä**113,00****887,35**

Aineiden mukana vettä, g

327,35**Lisävesi, g****112,65**