

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Paperitekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

Jorma Viitanen

**POLYMEERIEN VAIKUTUKSET PAPERIN Z-SUUNTAISEEN LUJUUTEEN**

Työn ohjaaja  
Työn ohjaaja  
Työn teettäjä  
Tampere 2008

TkL Päivi Viitaharju  
DI Eerik Huikuri  
BIM Finland Oy

# TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

## Paperitekniikan koulutusohjelma

Viitanen, Jorma	Polymeerien vaikutukset paperin z-suuntaiseen lujuteen
Opinnäytetyö	93 sivua + 7 liitesivua
Työn ohjaajat	TkL Päivi Viitaharju
Työn teettäjä	BIM Finland Oy, DI Eerik Huikuri
Kesäkuu 2008	
Hakusanat	paperi, polymeeri, z-lujuus

## TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyön aiheena oli tutkia polymeerien vaikutuksia paperin z-suuntaiseen lujuteen. Työssä asetettiin päätavoitteeksi selvittää BIM Finland Oy:n tuotevalikoimasta valittujen polymeerien vaikutukset viiden eri paperilajin z-lujuteen. Lisätavoitteina työssä oli tutkia täyteainepitoisuuden noston ja kalanteroinnin vaikutuksia paperin z-lujuteen.

Tutkimuskohteina työssä olivat polymeerit, lisätäyteaine sekä viisi eri massalajia ja niistä valmistetut arkit. Massalajeista valmistettiin arkkimuotilla referenssiarkkeja sekä polymeerilisäyksellä koearkkeja. Arkkien z-lujuudet mitattiin z-suuntaisella lujuusmittarilla. Raaka-aineiden varaustiheys- ja zetapotentialimittauksien avulla pyrittiin selvittämään syitä polymeerilisäyksien aikaansaamiin z-lujuuden muutoksiin. Lisäksi työssä suoritettiin mikroskooppitutkimuksia, joiden avulla tutkittiin polymeerien vaikutuksia.

Työ sisältää luottamuksellisen osan.

TAMPERE POLYTECHNIC UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Paper technology

Viitanen, Jorma

Engineering thesis

Thesis supervisors

Commissioning company

June 2008

Keywords

The Influences of Polymers on the Z-directional Strength of Paper

93 pages, 2 appendices

Päivi Viitaharju (Lic. Tech.)

BIM Finland Ltd, Eerik Huikuri (M. Sc.)

paper, polymer, z-strength

## ABSTRACT

The aim of this thesis was to study the influences of polymers on the z-directional strength of paper. The main purpose was to explore the effects of BIM Finland Ltd's products on z-strengths of five different paper grades. In addition, the aim was to examine how filler content and calendering affect the z-strength of the paper.

The research subjects in this thesis were polymers, additional filler, five different pulps and sheets made of the pulps. Pulps used were WFU-, WFC-, Improved News-, LWC- and SC-pulp. Reference sheets and sheets with polymer addition were made with a sheet former of each pulp. All the manufactured sheets were tested with the z-directional tensile tester. The reasons for polymer addition effects were predicted by measuring the charge densities and the zeta-potentials of the used raw materials. The effects of the polymers on other raw materials were also examined with a microscope.

This final thesis contains a confidential part.

## ALKUSANAT

Tämän opinnäytetyön teettäjä BIM Finland Oy on tunnettu paperiteollisuuden kemikaalien valmistaja. Työn kokeellinen osuus suoritettiin Tampereen Ammattikorkeakoulun paperilaboratoriossa.

Haluan kiittää BIM Finland Oy:n Eerik Huikuria ja Timo Aroa yhteistyöstä ja ammattitaitoisesta ohjeistuksesta. Haluan kiittää myös ohjaajaani Päivi Viitaharjua ja Tampereen Ammattikorkeakoulun paperilaboratorion henkilökuntaa yhteistyöstä, tuesta ja ohjauksesta.

Kiitokset kuuluvat myös vanhemmilleni ja läheisilleni, heidän antamastaan tuesta koko opiskelujeni aikana. Suurimmat kiitokset haluan osoittaa kihlatulleni Anetelle, joka on tukenut ja kannustanut minua korvaamattomasti tämän opinnäytetyön suorituksen aikana.

Kangasalla 1.6.2008

Jorma Viitanen

## SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	
ABSTRACT	
ALKUSANAT	
SISÄLLYSLUETTELO	5
1 JOHDANTO	6
2 Z-SUUNTAINEN LUJUUS	7
2.1 Paperin z-suuntaisen lujuuteen vaikuttaminen	8
2.1.1 Puukuidut	8
2.1.2 Massan jauhatus	10
2.1.3 Massan koostumus	10
2.1.4 Rainanmuodostusosa	11
2.1.5 Märkäpuristus	12
2.1.6 Kuivatusosa	13
2.1.7 Kalanterointi	13
2.1.8 Tärkkelys	13
2.1.9 Pintaliimaus	14
2.2 Z-suuntaisen lujuuden ja pintalujuuden korrelaatiot offset-painatuksessa	14
2.3 Z-suuntaisen lujuuden mittaaminen	15
2.3.1 Z-lujuuden mittaaminen Scott-Bond-mittalaitteella	16
2.3.2 Z-lujuuden mittaaminen Lorentzen & Wettren z-suuntaisella lujuusmittarilla	18
2.3.3 Scott-Bond-mittarin ja z-suuntaisen lujuusmittarin vertailua	20
3 PAPERIMASSAN SÄHKÖKINEETTISET OMINAISUUDET	21
3.1 Varaustila	21
3.2 Zetapotentialiaali	22
3.3 Sähkökineettisten ominaisuuksien mittaaminen	22
3.3.1 Varaustilamittaus	23
3.3.2 Zetapotentialimittaus	25
4 POLYMEERIT	26
4.1 Polymeerien valmistus	26
4.1.1 Polymerointireaktiot	27
4.1.2 Polymerointitekniikat	27
4.2 Polyelektrolyytit	28
4.3 Polymeerien ominaisuudet	29
5 POLYMEERIEN KÄYTTÖ PAPERITEOLLISUUDESSA	31
5.1 Prosessikemikaalit	31
5.2 Toiminnalliset kemikaalit	32
5.3 Polymeerien käyttö sisäisen lujuuden parantamisessa	33
5.4 Polymeerien toiminta z-suuntaisen lujuuden parantamisessa	34
5.4.1 Polymeerien adsorptio	34
5.4.2 Polymeerien vaikutusmekanismit paperin sitoutumisessa	36
LÄHTEET	38

## 1 JOHDANTO

Offset-painokoneiden kehittyminen on nostanut painopapereilta vaadittavia z-suuntaisia lujuuksia. Offset-painokoneiden ajonopeudet ovat kasvaneet ja samalla on alettu käyttää yhä tahmeampia painovärejä. Kasvanut ajonopeus ja värien tahmeus aiheuttavat painopapereihin entistä enemmän paperin pintaan kohtisuorasti kohdistuvia rasisitusvoimia. Painopaperien z-lujuuksien on oltava suurempia kuin offset-painokoneen aiheuttamien rasisitusvoimien, jotta painopaperin painettavuus on riittävän hyvä. Jos painopaperin z-lujuus ei ole riittävällä tasolla, paperin sisäinen rakenne murtuu painatustapahtumassa, mikä ilmenee useimmiten paperin palstautumisena. Paperin z-suuntaista lujuuutta hallitaan normaalisti vaikuttamalla kuitujen väliseen sitoutumiseen. Massankäsittelyllä sekä -valinnalla, paperikoneen osaprosesseilla ja kemikaalikäyttöillä on kaikilla oma vaikutuksensa valmistettavan paperin z-lujuuteen.

Tässä työssä tutkittiin BIM Finland Oy:n valmistamien polymeerien vaikutuksia eri paperilajien z-suuntaiseen lujuuteen. Polymeerit on tarkoitettu mm. paperin ljuuksien ja painettavuuden parantamiseen. Kirjallisuusosan avulla luotiin pohja kokeellisen osuuden tutkimuksille ja johtopäätöksille.

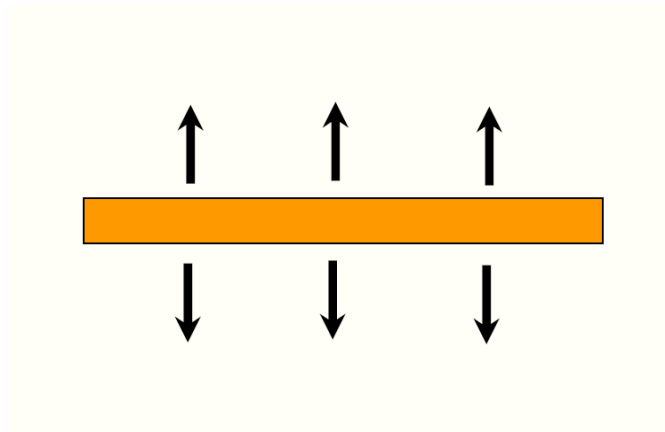
Kirjallisuusosassa perehdyttiin z-lujuuden syntymiseen paperin valmistusprosessissa, massan sähkökineettisiin ominaisuuksiin, polymeereihin ja niiden käyttöön paperiteollisuudessa sekä polymeerien vaikutusmekanismeihin kuitujen sitoutumisessa.

Kokeellisessa osassa valmistettiin referenssiarkkeja ja koearkkeja polymeerilisäyksiin viidestä eri massalajista. Päätaivoitteena oli tutkia valmistetuista arkeista polymeerien ja niiden annostelun vaikutuksia arkkien z-suuntaisiin ljuuksiin. Lisäksi tutkittiin täyteainepitoisuuden noston, polymeerin annostelupaikan ja kalanteroinnin vaikutuksia arkkien z-ljuuksiin. Kokeellisessa osassa pyrittiin myös löytämään syyt polymeerilisäyksiin aiheuttamille

vaikutuksille, joiden selvittämiseksi mitattiin raaka-aineiden sähkökineettisiä ominaisuuksia sekä tehtiin mikroskooppitutkimuksia.

## 2 Z-SUUNTAINEN LUJUUS

Z-suuntaisella lujuudella tarkoitetaan paperin kykyä vastustaa sen pintaan kohdistuvaa z-suuntaista eli kohtisuoraa kuormitusta (Kuva 1). Z-suuntaista lujuutta käsitellään usein myös paperin paksuuden suuntaisena lujuutena.



**Kuva 1** Z-suuntainen kuormitus /2/

Kun paperin pintaan kohdistuva kohtisuora kuormitus ylittää paperin z-suuntainen lujuuden, paperin sisäinen rakenne murtuu. Murtuma ilmenee paperin sisäisessä rakenteessa, mutta paperin pinnat säilyvät ehjinä. Paperi murtuu sisäisen rakenteen heikoimmasta kohdasta, joten sen z-suuntainen lujuus määritetään aina sen heikoimman kohdan mukaisesti. /1/

Papereihin kohdistuu useita z-suuntaisia kuormituksia niiden loppukäytöissä sekä jatkojalostuksissa. Useimmiten paperi joutuu z-suuntaisen kuormituksen kohteeksi offset-painatuksessa, joka on maailman yleisin painatusmenetelmä. Offset-painatuksessa käytetään tahmeita painovärejä, minkä vuoksi paperi joutuu z-suuntaiseen kuormitukseen, painoväriä haljetessa painosylinterin pinnasta paperin pintaan. Jos paperin z-suuntainen lujuus on pienempi kuin voima, joka irrottaa tahmeat painovärit painosylinterin pinnasta, seuraa paperin halkeaminen. Riittämätön z-suuntainen lujuus aiheuttaa offset-painokoneella merkittäviä

ajettavuusongelmia ja katkoja. Z-suuntaista lujuutta vaaditaan myös paperia muovilla päällystettäessä. Esimerkiksi ekstruusiopäällystyksessä paperilta vaaditaan riittävää z-suuntaista lujuutta, sillä muovipäällysteen jäähtyöksessä käytettävät telat rasittavat paperia myös z-suunnassa. /1; 3/

## 2.1 Paperin z-suuntaisen lujuuteen vaikuttaminen /1; 2/

Paperin z-suuntainen lujuus syntyy useiden eri tekijöiden vaikutuksesta. Yksikerrosrakenteisen paperin z-suuntaiseen lujuuteen vaikuttavat mm. seuraavat muuttujat:

- puukuidun pituus ja ominaisuudet
- massan jauhatusaste
- massan koostumus
- hienoaineksen määrä
- täyteaineen määrä
- kuituorientaatio
- vedenpoisto
- märkäpuristus
- kuivatus
- kalanterointi
- tärkkelyksen määrä
- pintaliimaus.

Seuraavissa luvuissa käsitellään z-suuntaisen lujuuden syntymistä ja siihen vaikuttamista paperin valmistuksen osaprosesseissa.

### 2.1.1 Puukuidut /4; 5/

Paperin valmistuksen tärkein raaka-aine on puukuitu. Paperin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa merkittävästi kuituvalinnalla sekä kuitujen prosessoinnilla ennen paperinvalmistusta. Kuitulajin ja kuidutusmenetelmän valinnalla on myös suuri vaikutus valmistettavan paperin z-suuntaiseen lujuuteen. Puukuidut



muodostavat paperin verkkomaisen ja kerrostuneen rakenteen, ja niiden väliset sidokset määrittelevät pääosin paperin lujuusominaisuudet. Lujuusominaisuudet muodostuvat yksittäisten kuitujen lujuuksien ja kuitujen välisten sidosten lukumäärän sekä lujuuden yhteisvaikutuksesta.

Puukuidut voidaan jakaa havu- ja lehtipuukuituihin. Suurin ero havu- ja lehtipuukuitujen välillä on niiden kuitupituuksissa. Keksimääräinen kuitupituus on havupuilla noin 3 mm ja lehtipuilla noin 1 mm. Kuitupituuden ansiosta, havupuukuiduista voidaan valmistaa huomattavasti lujempaa paperia kuin lehtipuukuiduista. Havupuukuidun valinnalla voidaan parantaa mm. paperin z-suuntaista lujuutta. Kuituvalinnassa joudutaan tekemään kompromisseja paperilta haluttavien ominaisuuksien mukaan, sillä heikomman lujuuden antavalla lehtipuukuiduilla saavutetaan havupuukuituja parempi formaatio ja opasiteetti.

Puukuitujen kuidutukseen käytetään sekä kemiallista että mekaanista menetelmää. Kemiallisessa menetelmässä kuidut erotellaan toisistaan liuottamalla kuituja sitova ligniini lämmön ja kemikaalien avulla. Mekaanisessa menetelmässä puu kuidutetaan mekaanisen rasituksen ja lämmön avulla. Paperin z-suuntaisen lujuuden lisäämiseksi on kannattavaa käyttää kemiallisesti kuidutettua massaa paperin valmistuksessa. Kemiallisesti erotellut kuidut ovat pitkiä ja taipuisia ja niiden sitoutumiskyky on korkea, sillä kuituja sitovat ligniini liukenee pois kuidutuksen yhteydessä. Mekaanisesti erotellut kuidut sisältävät paljon ligniiniä ja ovat siten jäykkiä ja niiden sitoutumiskyky on huono. Molemmissa kuidutusmenetelmissä syntyy kemialliselta koostumukseltaan lähes kuituja vastaavaa hienoainetta. Kemiallisesti kuidutetun massan hienoaine omaa suuren ominaispinta-alan ja on erittäin sitoutumiskykyistä, mikä parantaa myös paperin lujuusominaisuuksia. Mekaanisesti kuidutetussa massassa on huomattavasti enemmän hienoainetta kuin kemiallisesti kuidutetussa. Mekaanisesti kuidutetulla hienoaineella on myös suuri ominaispinta-ala ja sen sitoutumiskyky on hyvä, mutta mekaaninen hienoaine ei kuitenkaan vaikuta merkittävästi lujuusominaisuuksiin.

### 2.1.2 Massan jauhatus /5/

Massan jauhatus on erittäin tärkeä prosessivaihe massankäsittelyssä, sillä jauhatuksella vaikutetaan massan puukuitujen ominaisuuksiin. Massan jauhatusaste on valittava valmistettavan paperin ominaisuuksien mukaan. Jauhatuksella voidaan vaikuttaa mm. puukuitujen pituuteen, paksuuteen, lukumäärään ja fibrillaatioon. Massan jauhatusta tehdään sekä kemiallisesti että mekaanisesti valmistetulle massalle.

Kemiallisesti valmistetun sellun jauhatuksen seurauksena massan puukuitujen sitoutumiskyky saadaan aktivoitua. Jauhatuksessa sellun kuitujen taipuisuus sekä fibrillaatio lisääntyvät ja syntyy paljon ominaispinta-alaltaan suurta hienoainesta. Muita jauhatuksen vaikutuksia ovat mm. kuitujen katkeileminen ja turpoaminen sekä kuituseinämien rikkoutuminen. Valmiin paperin z-suuntainen lujuus kasvaa sellun jauhatuksen seurauksena, sillä jauhatus parantaa kuitujen sitoutumiskykyä ja samalla sitoutuvan pinnan määrä kasvaa huomattavasti. Mekaanisesti valmistettua massaa jauhettaessa sen kuitupituus pienenee ja syntyy paljon hienoainesta. Jauhetusta mekaanisesta massasta valmistettu paperi on tiheää, joten sen z-suuntainen lujuus on parempi.

### 2.1.3 Massan koostumus

Massan koostumuksella voidaan vaikuttaa valmistettavan paperin lujuusominaisuuksiin. Yleisesti paremmat lujuusominaisuudet saavutetaan käyttämällä kemiallisesti valmistettua pitkäkuituista massaa. Paperin valmistukseen käytetään paljon kemiallisen ja mekaanisen massan sekoituksia, jossa kullakin massalla on oma osuutensa kokonaismassasta. Massojen sekoituksia käytettäessä pitkäkuituisen kuituraaka-aineen lujuusominaisuuksia parantava vaikutus ei ole itsestäänselvyys. Kemiallisesti ja mekaanisesti valmistettujen massojen sitoutuminen toisiinsa ei välttämättä ole riittävä lujuusominaisuuksien paranemiseen. Massan koostumus ei ole paperin z-suuntaisen lujuuden kannalta yhtä suuri vaikuttaja kuin yksittäisten puukuitujen ominaisuudet tai massan jauhatus. Vaikutukset z-lujuuteen näkyvät vasta kun

pitkäkuitusellun osuus massassa on yli 30 %. Pitkäkuitusellu on kallis raaka-aine, joten sen osuus pyritään aina pitämään mahdollisimman pienenä.

Massan koostumuksessa suurin paperin z-suuntaiseen lujuuteen vaikuttava tekijä on massan sisältämä täyteainemäärä. Täyteaineet ovat kuituja huomattavasti pienempiä mineraalipohjaisia hiukkasia, joilla ei ole sitoutumiskykyä. Yleisimmät paperiteollisuudessa käytettävät täyte-aineet ovat kalsiumkarbonaatti ja kaoliini. Täyteainelisäys heikentää poikkeuksetta kaikkia paperin lujuusominaisuuksia. Täyteaineella korvataan kuituja, joten paperin kuitusidosten lukumäärä ja sitoutumisaste pienenevät. Täyteaine myös asettuu kuitujen välisiin tiloihin ja heikentää kuitujen välisiä sidoksia. Täyteaine heikentää voimakkaammin paperin z-suuntaista lujuutta kuin tason suuntaisia lujuusominaisuuksia, sillä täyteaine partikkelit aiheuttavat paperin z-suunnassa jännityshuippuja, joista voi seurata paperin murtuminen. /4/

#### **2.1.4 Rainanmuodostusosa /1; 4; 5/**

Rainanmuodostusosa koostuu perälaatikosta ja sen syöttöputkistosta sekä viiraosasta. Rainanmuodostusosan aikana määräytyvät monet paperin tärkeät ominaisuudet, kuten paperin rakenne, kuituorientaatio ja formaatio. Valmistettavan paperin z-suuntainen lujuus määräytyy myös pääosin rainamuodostusosalla. Rainanmuodostusosalla paperin z-suuntaiseen lujuuteen vaikuttavat:

- massan sakeus
- kuituorientaatio
- viiraosan vedenpoisto.

Kuitujen flokkaantuminen lisääntyy, kun perälaatikon sakeus kasvaa. Flokkaantumisen seurauksena massa sisältää enemmän z-suuntaisesti orientoituneita ja sitoutuneita kuituja, mikä luo paperille huopautuneen rakenteen. Huopautuneella rakenteella saavutetaan parempi z-suuntainen lujuus kuin kerrostuneella rakenteella. Perälaatikon ja viiraosan välinen suihku-viiraosuhte vaikuttaa voimakkaasti paperin kuituorientaatioon. Kuidut orientoituvat kone- ja

poikkisuuntaan sekä paperin paksuussuuntaan eli z-suuntaan. Z-suuntaisen lujuuden kannalta paras kuituorientaatio saavutetaan, jos suihkun ja viiran väillä ei ole nopeuseroa. Nopeuseron kasvaminen lisää leikkausvoimia, jotka rikkovat perälaatikossa syntyneitä flokkeja. Yleisesti paperin valmistusprosessissa pyritään kuitenkin välttämään flokkien syntymistä, sillä niillä on negatiivinen vaikutus paperin formaatioon.

Viiraosan vedenpoisto vaikuttaa paperin suotautumisen yhteydessä paperin z-suuntaiseen materiaalijakaumaan. Z-jakauman syntyyn vaikuttaa eniten se, että poistetaanko vettä yhteen vai kahteen suuntaan. Paras z-suuntainen lujuus saavutetaan, kun vettä poistetaan paperista vain yhteen suuntaan tasoviiralla, koska veden poistuessa vain alaspäin, paperin paksuussuuntaan ei aiheudu heikkoja kohtia. Kun vettä poistetaan sekä ylä- että alapinnan kautta, syntyy paperin paksuussuuntaan heikko kohta, josta vettä on poistettu eri suuntiin. Paperin z-suuntaista lujuutta saattaa myös heikentää listakenkien käyttö viiraosalla, sillä niiden aiheuttamat painepulssit rikkovat kuituflokkeja.

### **2.1.5 Märkäpuristus**

Märkäpuristuksessa paperista poistetaan vettä puristamalla rainaa telojen väliin muodostuvissa nipeissä. Märkäpuristuksessa paperin rakenne tiivistyy ja kuitujen välille syntyy uusia sidoksia, sillä puristus siirtää kuituja lähemmäksi toisiaan. Uusien kuitusidosten myötä paperin lujuusominaisuudet, mukaan lukien z-suuntainen lujuus, paranevat puristiosalla. Lujuusominaisuuksien paraneminen johtuu pääasiassa sitoutuneen pinta-alan kasvusta. Märkäpuristuksen ansiosta paperi myös muodostaa helpommin sidoksia kuivatusosalla. Siirrettäessä rainaa puristinosalta kuivatusosalle on optimoitava osien välinen nopeusero, sillä liian suuri nopeusero venyttää paperia liikaa. Paperin venyminen saattaa aukaista kuitusidoksia ja aiheuttaa mm. z-suuntaisen lujuuden heikkenemistä. Nopeuseron on kuitenkin oltava riittävän suuri paperikoneen ajettavuuden kannalta. /4/

### 2.1.6 Kuivatusosa

Kuivatusosalla paperi kuivataan loppukosteuteen höyryllä lämmitettävien sylinterien avulla. Kuivatusosalla paperin kuidut kutistuvat paljon paksuussuunnassa ja hieman myös pituussuunnassa. Paperin z-suuntaiseen lujuuteen kuivatusosalla vaikuttaa paperin konesuunnan kuivumiskutistuman hallinta. Paperin konesuunnan kuivumiskutistuma on aina osittain tai täysin estetty kuivatusosalla. Jos kuivumiskutistuma on täysin estetty, paperin kuidut eivät voi muodostaa uusia kontakteja kuivatusosalla. Estämällä kuivumiskutistuma vain osittain on mahdollista, että paperi muodostaa vielä uusia kontakteja, minkä seurauksena uudet sidokset kasvattavat myös paperin z-suuntaista lujuutta. /5/

### 2.1.7 Kalanterointi

Kalanteroinnissa kuivattua paperia puristetaan tiiviimmäksi telojen välisissä nipeissä. Kalanteroinnin seurauksena paperin sileys paranee huomattavasti ja pinnalla paksuussuuntaisesti olevat kuidut ja partikkelit suuntautuvat pinnan suuntaisiksi. Suuntautumisen takiajohdosta paperin rakenne muuttuu entistä kerroksellisemmaksi, mikä heikentää sen z-suuntaista lujuutta. Kuivan paperin kalanterointi myös murtaa paperin kuitujen välisiä sidoksia, ja kuivuneet kuidut eivät pysty enää sitoutumaan uudelleen. Kuitusidosten murtuminen heikentää luonnollisesti paperin z-suuntaista lujuutta ja muita lujuusominaisuuksia. /3; 5/

### 2.1.8 Tärkkelys

Tärkkelys on paperiteollisuuden käytetyin kemikaali, ja sen käytön tarkoituksena on paperin lujuuksien parantaminen. Massaan liuoksena lisättävä tärkkelys parantaa paperin lujuusominaisuuksia vaikuttamatta muihin paperin ominaisuuksiin. Tärkkelyslisäyksen seurauksena kuitujen sitoutuminen lisääntyy ja yksittäiset sidokset vahvistuvat. Tärkkelyksen avulla saadaan muodostumaan lujia sidoksia rainan sisälle. Tärkkelys vaikuttaa z-suuntaisen lujuuden paranemiseen yleensä voimakkaammin kuin tason suuntaisiin lujuuksiin. /4/

### 2.1.9 Pintaliimaus

Pintaliimauksen tavoitteena on parantaa paperin lujuusominaisuuksia, kuten pintalujuutta tai sisäistä lujuutta. Pintaliimauksessa kuivatun paperin pintaan levitetään liimaseosta, joka voi olla esimerkiksi tärkkelystä. Pintaliimauksessa pyritään lisäämään kuitujen välisiä sidoksia. Paperin z-suuntainen lujuus kasvaa paperin pintaliimauksen yhteydessä, sillä vaikka puhutaankin pintaliimauksesta, vaikuttaa liima myös paperin sisäisiin kuituihin. Pintaliimauksen vaikutus z-suuntaiseen lujuuteen on kuitenkin pienempi kuin massaliimauksessa tärkkelyksellä. /1; 5/

### 2.2 Z-suuntaisen lujuuden ja pintalujuuden korrelaatiot offset-painatuksessa /1; 6/

Z-suuntainen lujuus ja pintalujuus ovat paperin tärkeimmät lujuusominaisuudet offset-painatuksen kannalta. Liian heikko z-suuntainen lujuus aiheuttaa paperin palstautumista sisäisestä rakenteesta, ja liian heikko pintalujuus aiheuttaa paperin pinnan rikkoutumista. Paperin heikosta pintalujuudesta aiheutuu mm. pickingiä ja pölyämistä.

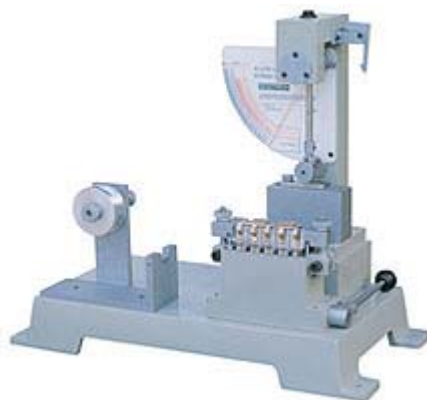
Offset-painatuksen kannalta olisi tärkeää, että paperin z-suuntainen lujuus ja pintalujuus olisivat suurempia kuin painonipin halkaisuvastus. Jos paperin pintalujuus on suurempi kuin sen z-suuntainen lujuus, voi seurata paperin palstautuminen sen sisäisestä rakenteesta. Sisäisen rakenteen palstautuminen aiheuttaa todennäköisesti katkon painokoneella, joten siitä aiheutuu vaikeampia ongelmia kuin paperin pintarakenteen rikkoutumisesta. Paperin pintarakenteen rikkoutumisesta aiheutuvat ongelmat todennäköisesti huonontavat valmistettavan paperin laatua ja painojälkeä, mutta ongelmat eivät ole yhtä välittömiä kuin z-suuntaisen lujuuden pettäminen. Esimerkiksi pölyäminen ja picking aiheuttavat raaka-aineiden kertymistä painokumeille, minkä seurauksena painokone joudutaan tietyin välein pysäyttämään pesun vuoksi. Paperin pintalujuutta mitataan usein offset-painatusta simuloivalla IGT-menetelmällä, jossa tutkitaan pintarakenteen nukkautumiseen ja rikkoutumiseen vaadittavia voimia. Jos paperin z-suuntainen

lujuus on pintalujuutta heikompi IGT-mittauksessa, mittaa menetelmä itse asiassa paperin z-suuntaista lujuutta.

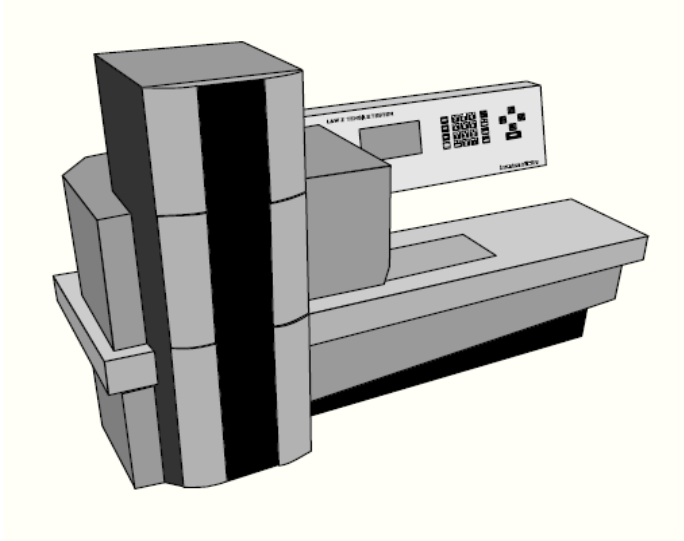
Paperin z-suuntaista lujuutta parannetaan usein kemikaalilisäyksillä, jotka lisäävät valmistettavan paperin sitoutumisastetta. Kemikaalit lisätään massan sekaan, joten sitoutumisaste kasvaa sekä paperin sisällä että pinnoissa. Tästä syystä z-suuntaisen lujuuden paranemisen lisäksi myös paperin pintalujuus paranee. Pintaliimausta käytetään paperin pintalujuuden kasvattamiseen, mutta useimmiten myös z-suuntainen lujuus kasvaa pintaliimauksessa. Erityisesti z-suuntainen lujuus kasvaa silloin, kun pintaliimaus suoritetaan syvälle tunkeutuvalla liimauksella.

### 2.3 Z-suuntaisen lujuuden mittaaminen /2; 4/

Paperin z-suuntaisen lujuuden mittaukseen on kehitetty menetelmiä, jotta voidaan ennalta ehkäistä z-suuntaisesta lujuudesta aiheutuvat ongelmat esimerkiksi offset-painatuksessa. Z-suuntaista lujuutta mitataan kohdistamalla paperiin rasitusvoimia joko kohtisuorasti paperin pintaa vastaan tai synnyttämällä paperin pintojen väliselle alueelle leikkausvoimia. Useimmiten paperin z-suuntaista lujuutta on mitattu Scott-Bond-mittalaitteella (kuva 2), mutta nykyään käytetään paljon myös Lorentzen & Wettren z-suuntaista lujuusmittaria (kuva 3).



**Kuva 2** Scott-Bond -mittalaite /7/



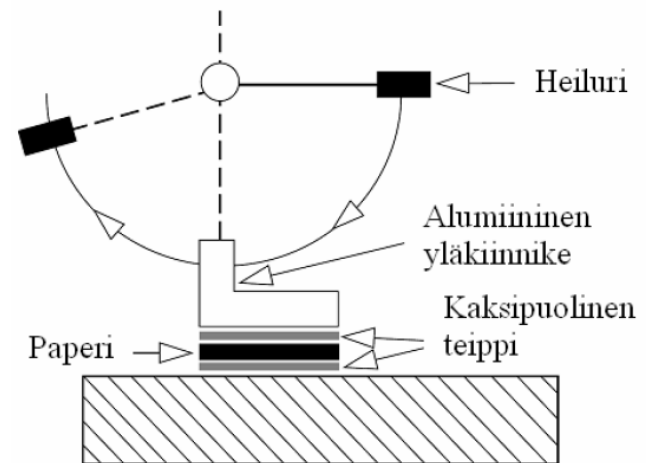
**Kuva 3** Lorentzen & Wettren z-suuntainen lujuusmittari /2/

### 2.3.1 Z-lujuuden mittaaminen Scott-Bond-mittalaitteella

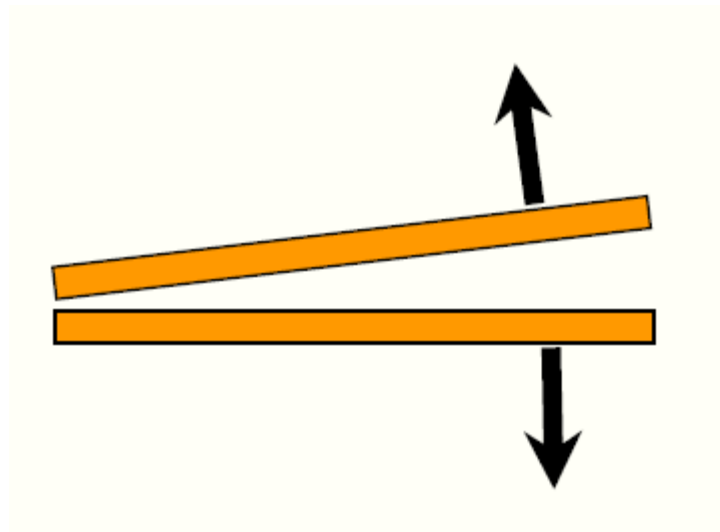
Scott-Bond-mittalaitteen toiminta perustuu heiluriperiaatteeseen eli mittaustulos ilmoittaa näytekappaleen palstautumiseen tarvittavan työn (kuva 4).

Mittalaitteessa palstautuminen alkaa näytekappaleen toisesta reunasta ja näytekappaleeseen kohdistuu sekä näytteen pinnan suuntaan että näytteen pintaan kohtisuoraan vaikuttava voima (kuva 5). Tästä syystä mittauksista saatavat tulokset eivät ole riippuvaisia vain paperin z-suuntaisesta lujuudesta. Mittalaitteen yksikkö on  $J/m^2$ , joka ilmoittaa palstautumiseen kuluneen energian näytteen pinta-alayksikköä kohden. Laitteessa on kaksi mitta-asteikkoa, joista toista käytetään ilman lisäpunnuksia ja toista lisäpunnuksien kanssa. Heiluriin kiinnitettäviä lisäpunnuksia joudutaan käyttämään silloin, kun pelkän heiluri energia ei riitä näytekappaleen palstautumiseen. /1/





**Kuva 4** Scott-Bond-mittalaitteen toimintaperiaate /3/



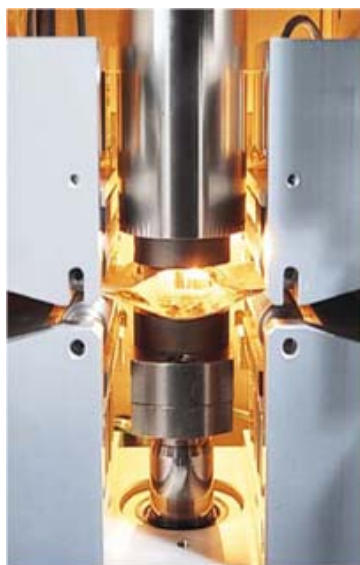
**Kuva 5** Näytekkappaleeseen vaikuttavat voimat Scott-Bond-mittalaitteessa /2/

Näytekkappaleiden valmistelussa kaksipuolinen teippi vedetään laitteen alakiinnikkeiden päälle, minkä jälkeen mitattava näytekkappale asetetaan teipin päälle. Tämän jälkeen myös näytekkappaleen päälle vedetään kaksipuolinen teippi. Seuraavaksi päällimmäisen teipin päälle asetetaan mittalaitteen alumiinista valmistetut yläkiinnikkeet, minkä jälkeen ylä- ja alakiinnikkeet, teipit sekä näytekkappale kiristetään yhteen siipimuttereiden avulla. Riittävän tarttumisen takaamiseksi käytetään vielä laitteen puristusvipua. Puristuksen jälkeen siipimutterit avataan ja näytekkappaleet erotellaan toisistaan terävän puukon avulla.

Mittauksen alussa laitteen heiluri asetetaan alkupisteeseen ja laitteen viisari asetetaan mitta-asteikon nollapisteeseen. Seuraavaksi näytekappale kiinnitetään ruuvilla mittausjalustaan. Kun näytekappale on kiinnitetty, heiluri vapautetaan painikkeesta, jolloin se heilahtaa ja näytekappale palstautuu. Tämän jälkeen näytteen halkaisemiseen vaadittu työ voidaan lukea laitteen mitta-asteikolta.

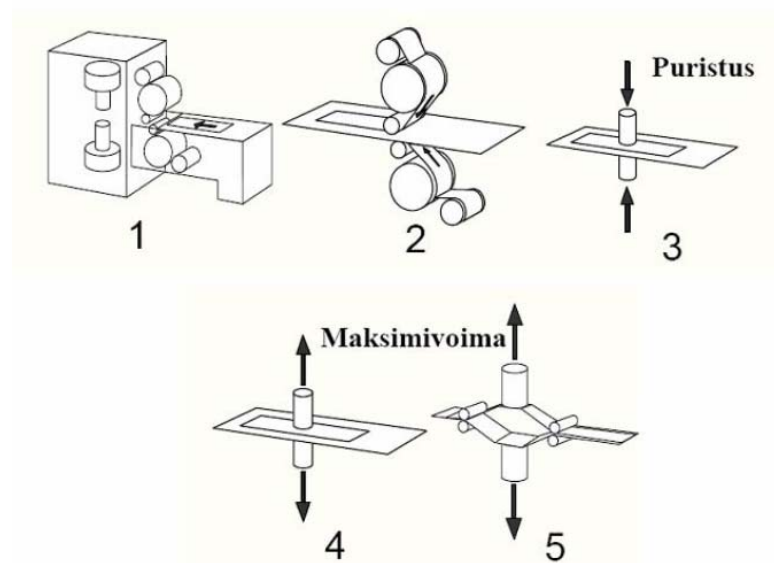
### 2.3.2 Z-lujuuden mittaaminen Lorentzen & Wettren z-suuntaisella lujuusmittarilla

LW:n z-suuntainen lujuusmittari on nopea ja luotettava laite paperin z-suuntaisen lujuuden mittaamiseen. Laite on toiminnaltaan lähes automaattinen, joten tuloksiin ei vaikuta mittajaan toiminta. Mittaustilanteessa näytekappaleen pintoihin vaikuttaa kaksipuolisen teipin välityksellä kohtisuorasti kohdistuvat vetävät voimat, jotka aiheuttavat näytteen palstautumisen (kuva 6). Laitteen käyttämä yksikkö on kPa, ja ilmoitettu tulos on näytepisteen heikoimman kohdan z-suuntaisen lujuuden arvo. Mittalaitteessa voidaan määrittää käytettävä kuormitusnopeus ja puristusaika näytekappaleelle oletetun lujuuden mukaisesti. Laite ilmoittaa automaattisesti, jos käytetään virheellistä kuormitusnopeutta tai puristusaikaa. Laitteen mittausalue on todella laaja ja käytettävän teipin lujuus määrittelee mittalaitteen ylärajan. Teippi saattaa vahvistaa neliömassaltaan alle 60 g/m<sup>2</sup> olevia näytteitä, mistä voi aiheutua virheellisiä mittaustuloksia.



**Kuva 6** Näytteen palstautuminen Lorentzen & Wettren z-suuntaisessa lujuusmittarissa /2/

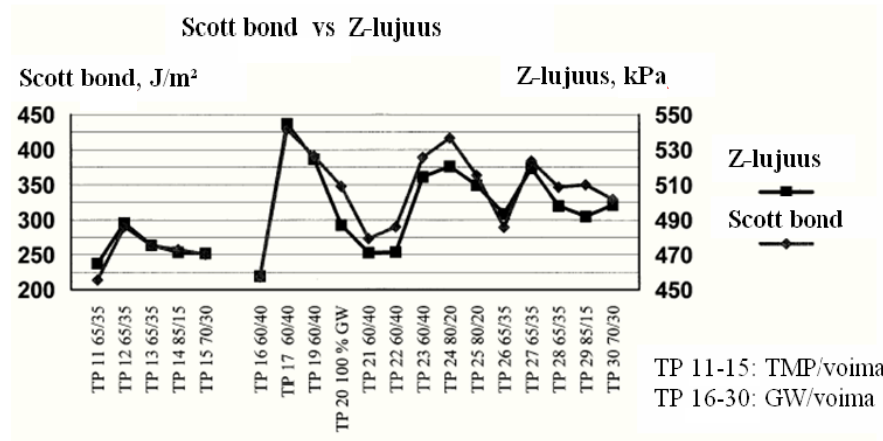
Ennen z-suuntainen lujuusmittarin käytön aloittamista on asetettava mittalaitteen ohjelman muuttujiin näytekappaleen mukaiset asetusravot. Yksittäisen mittauksen kulku on esitelty kuvassa 7. Ensimmäisenä vaiheena on paperin asettaminen laitteen alateipin päälle. Toisessa vaiheessa mittaus käynnistetään, minkä seurauksena laite päällystää näytekappaleen molemmat puolet teipillä ja kuljettaa näytekappaleen mittauskammioon. Kolmantena vaiheena laite puristaa näytteen ja teipit yhteen automaattisesti, jolloin saavutetaan teipin riittävä tarttuminen sekä näytekappaleeseen että mittalaitteen ylä- ja alapintaan. Neljännessä vaiheessa laite kohdistaa näytekappaleen pintoihin z-suuntaisia vetovoimia. Viidennessä vaiheessa saavutetaan maksimivoima, jonka seurauksena kuormitusvoimat ylittävät näytekappaleen z-suuntaisen lujuuden ja tapahtuu palstautuminen. Palstautumisen jälkeen laite ilmoittaa näytekappaleen z-suuntaisen lujuuden arvon laitteen näytöllä. /2/



**Kuva 7** Mittaustapahtuman kulku Lorentzen & Wettren z-suuntaisessa lujuusmittarissa /2/

### 2.3.3 Scott-Bond-mittarin ja z-suuntaisen lujuusmittarin vertailua /4/

Vertailtaessa Scott-Bond-mittarin ja z-suuntaisen lujuusmittarin tuloksia voidaan huomata, että laitteiden välillä on korrelaatiota. Mittareiden korrelaatio laboratorioarkkien mittauksessa esitetään kuvassa 8.



**Kuva 8** Scott-Bond-mittarin ja z-suuntaisen lujuusmittarin korrelaatio laboratorioarkeilla /2/

Mittalaitteiden luotettavuutta z-lujuuden mittaamiseen voidaan tulkita paperin neliömassaan vaikuttamalla. Scott-Bond-mittarin arvot kasvavat, kun paperin neliömassaa korotetaan paperin muihin ominaisuuksiin vaikuttamatta. Sen sijaan z-suuntaisen lujuusmittarin arvot pienenevät. Neliömassan vaikutuksen perusteella voidaan olettaa, että z-suuntainen lujuusmittari antaa luotettavamman tuloksen, sillä paperin sisäisen lujuuden kasvaminen on epätodennäköistä vain neliömassaan vaikuttamalla. Z-suuntainen lujuusmittari vaikuttaa paperiin vain z-suunnassa, joten sen antamaan tulokseen vaikuttaa ainoastaan paperin z-suuntainen lujuus. Scott-Bond-mittari vaikuttaa paperiin z- ja pinnansuunnassa, joten tulokseen vaikuttaa z-suuntaisen lujuuden lisäksi muita voimia.

Z-suuntaisen lujuusmittarin käytössä on myös seuraavia etuja Scott-Bond-mittariin verrattaessa:

- mittaus on huomattavasti nopeampi
- mittaustulosten hajonta on selvästi pienempää
- mittaustapahtuma on toistettavampi

- laitteen automaattisen toiminnan vuoksi mittaajasta aiheutuvat virheet epätodennäköisiä.

### 3 PAPERIMASSAN SÄHKÖKINEETTISET OMINAISUUDET

Paperimassassa on paljon kiinteitä partikkeleita, kuten kuituja, hienoainetta ja täyteaineita. Lähes jokaisella näistä partikkeleista on negatiivinen eli anioninen sähkövaraus vesiliuoksessa. Paperimassa sisältää kiinteiden partikkeleiden lisäksi liuenneita ja kolloidifaasissa olevia aineita, jotka ovat haitallisia paperin valmistuksen kannalta ja omaavat voimakkaasti anionisen varauksen. Kiinteiden partikkeleiden sekä liuenneiden ja kolloidifaasissa olevien aineiden varauksien seurauksena myös paperimassan varaus on anioninen. Liian voimakas anioninen varaus vaikeuttaa paperin valmistusta, minkä vuoksi varausta pyritään neutraloimaan mm. kemikaaleilla, joilla on voimakkaasti positiivinen eli kationinen varaus.

Paperimassan sähkökineettiset ominaisuudet määrittelevät paperinmassan käyttäytymisen sähköisten voimien välisissä vuorovaikutuksissa. Massan sähkökineettisiä ominaisuuksia muuttamalla, voidaan vaikuttaa mm. kuitujen sitoutumiseen ja valmistettavan paperin lujuusominaisuuksiin. Paperimassan tärkeimmät sähkökineettiset ominaisuudet ovat varaustila ja zetapotentiali. /5/

#### 3.1 Varaustila

Varaustilalla tarkoitetaan paperimassan sähköisen varauksen merkkiä ja suuruutta. Varaustila vaikuttaa massan partikkeleiden aktiivisuuteen sähköisten vuorovaikutusten läsnä ollessa, sillä ne vetävät erimerkkisesti varautuneita partikkeleita itseensä ja hylkivät samanmerkkisesti varautuneita. Varaustilaan vaikuttavat massassa olevien yksittäisten partikkeleiden varaustilat, joiden varauksista muodostuu massan kokonaisvaraus. Yksittäisen partikkelin varaustila määrittyy partikkelin koon ja sen sisältämien sähkövarauksisten funktionaalisten ryhmien mukaan.

Paperimassan varaustilan häiriöt voivat aiheuttaa prosessiongelmia. Liian voimakas anioninen varaus voi vaikeuttaa esimerkiksi retention hallintaa viiraosalla. Kun taas kationisten kemikaalien yliannostelusta voi seurata liian suuri positiivinen varaustila, josta voi aiheutua saostumien, täplien ja reikien syntyä. /5; 8/

### **3.2 Zetapotentiaali**

Paperimassan zetapotentiaalilla tarkoitetaan massan sisältämien kiinteiden partikkeleiden pintojen varaustiloja. Zetapotentiaali on vain partikkelin pinnan ominaisuus, joten siihen ei partikkelin koko vaikuta. Paperimassan zetapotentiaali on aina negatiivinen. Paperimassan zetapotentiaaliin voidaan vaikuttaa lisäämällä massaan kationista tai anionista polyelektrolyyttiä. Normaalisti kationinen polyelektrolyytti pienentää zetapotentiaalın negatiivisuutta, kun taas anioninen polyelektrolyytti kasvattaa negatiivisuutta.

Zetapotentiaali ei määritä paperimassan sisältämien kolloidisten ja liuenneiden aineiden vaikutuksia, joten se ei sovellu kemikaaliannostelun ohjaukseen. Zetapotentiaalın vaikutuksia paperin valmistusprosessiin ei vielä tunneta erityisen hyvin. /5; 8/

### **3.3 Sähkökineettisten ominaisuuksien mittaaminen**

Sähkökineettisten ominaisuuksien hallinta on erittäin tärkeää paperikoneen mässä päässä. Sähkökineettisten ominaisuuksien mittauksilla voidaan havaita varaustilan häiriöistä aiheutuvat prosessiongelmät ja määrittää oikeat kemikaaliannostelut. Paperikoneella sähkökineettisiä ominaisuuksia mitataan viiraveden varaustilan online-mittauksella.

Sähkökineettisten ominaisuuksien mittaamiseen on myös kehitetty laboratoriokäyttöön suunniteltuja mittalaitteita. Yksi varaustilan mittaukseen soveltuvista laitteista on Mutekin Particle Charge Detector -mittalaite.

Zetapotentiaalia voidaan tutkia Mutekin System Zeta Potential -mittalaitteella. /5;  
9/

### 3.3.1 Varaustilamittaus /9/

Varaustilan mittaukseen voidaan käyttää Particle Charge Detector-mittalaitetta (kuva 9), jolla voidaan määrittää paperimassan ja kemikaalien varaustiloja sekä tutkia kemikaalilisäyksen vaikutuksia massan varaustilaan. Mittalaite ilmoittaa varaustilan varaustiheytenä, jonka yksikkö on normaalisti  $\mu\text{eq/g}$ . Yksikkö tarkoittaa näytteen sisältämien mikroekvivalenttien määrää grammaa kohti. Mittauksessa käytetään mittalaitteen lisäksi automaattista titraattoria.



**Kuva 9** Particle Charge Detector-mittalaite /9/

Mittaustapahtuma aloitetaan näytteen valmistelulla. Paperimassanäyte suodatetaan, sillä mittalaitteen mittaussylinteriin ei saa laittaa lainkaan kiinteitä partikkeleita. Paperimassan varaustila mitataan siis sen suodoksesta. Kemikaalinäytteet eivät sisällä suuria partikkeleita, mutta niiden näytteet vaativat yleensä laimentamisen, sillä niiden geolimäinen rakenne estää mittauksen suoraan laimentamattomasta näytteestä.

Näytettä annostellaan 10 ml mittalaitteen mittaussylinteriin, minkä jälkeen mäntä lasketaan sylinteriin (kuva 10). Seuraavaksi mittaussylinteri ja siihen liitetty mäntä kiinnitetään mittalaitteeseen. Tämän jälkeen mittalaite käynnistetään, ja

mäntä alkaa liikkua sylinterissä. Seuraavaksi mittalaitteen näytöltä voidaan lukea, onko kyseessä kationinen vai anioninen näyte, minkä perusteella valitaan titraukseen käytettävä liuos. Anionisen näytteen titraukseen käytetään kationista poly-DADMAC-liuosta, ja kationisen näytteen titraukseen käytetään anionista PesNa-liuosta.

Kun oikea liuos on kytketty titraattoriin, liitetään titraattorin suutin mittalaitteeseen niin, että suutin syöttää titrausliuosta mittaussylinterin ja siinä liikkuvan männän väliin. Tämän jälkeen titraus käynnistetään ja titraattorin suutin syöttää titrausliuosta sylinteriin männän liikuessa, kunnes näytteen varaus on muuttunut neutraaliksi. Kun varaustila on muuttunut neutraaliksi, automaattisen titraattorin näytöllä lukee näytteen neutraloimiseen vaaditun titrausliuoksen kulutus. Titrausliuoksen kulutuksen avulla voidaan laskea näytteen varaustiheys:

$$q = \frac{V \cdot c}{wt} \quad (1)$$

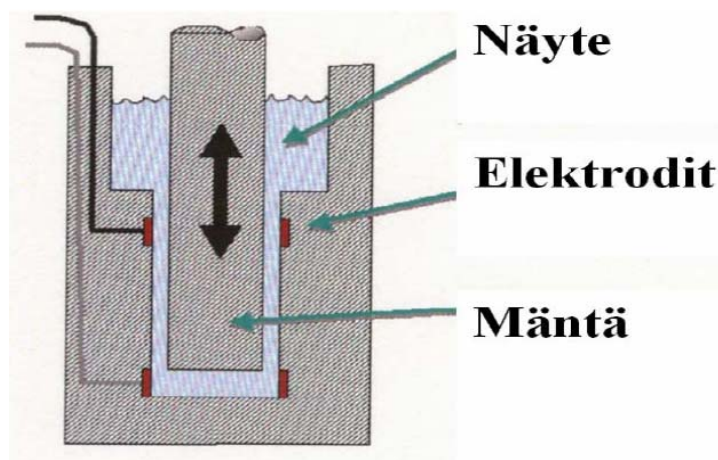
Jossa

$q$  = varaustiheys, eq/g

$V$  = titrausliuoksen kulutus, l

$c$  = titrausliuoksen konsentraatio, eq/l

$wt$  = näytteen kuiva-aine tai aktiivinen aine, g



**Kuva 10** Particle Charge Detector -mittalaitteen mittaussylinteri /10/



### 3.3.2 Zetapotentialimittaus /9/

Paperimassan zetapotentialia voidaan tutkia System Zeta Potential -mittalaitteella (kuva 11). Mittalaite ilmoittaa massan sisältämien kiintoainepartikkeleiden pintojen varauksen. Yksikkönä laitteessa käytetään millivolteja (mV). Mittalaitteella voidaan tutkia mm. massan zetapotentialin muutosta, kun massaan lisätään apu- tai lisäaineita. Mittalaitteen avulla voidaan myös tutkia kemikaalien adsorboitumista massan partikkeleihin, sillä adsorboituminen vaikuttaa partikkelien pintojen varaustiloihin. Mittalaite laskee zetapotentialin näytteestä mittaamiensa sähköisen virtauskyvyn, johtokyvyn ja paine-eron avulla.



**Kuva 11** System Zeta Potential -mittalaite /9/

Zetapotentialin mittaaminen on yksinkertaista System Zeta Potential-mittalaitteella, sillä massanäyte ei vaadi valmistelua. Mittalaitteeseen tulee kuitenkin asettaa näytteelle haluttu asettumisaika. Mittauksen alussa massanäyte asetetaan laitteessa olevan imuputken alle. Näytettä on kuitenkin annosteltava ylimäärin, sillä imuputkeen ei saa päästä ilmaa mittauksen aikana. Imuputken pään tulee olla koko ajan näytteen pinnan alapuolella.

Seuraavaksi käynnistetään laitteen pumppu, jonka seurauksena imuputki täytyy massasta. Tämän jälkeen imua tehostetaan vivusta vääntämällä, minkä seurauksena massa kulkeutuu mittauskartioon. Mittauskartion täyttymisen jälkeen mittaus käynnistetään ja laite alkaa imeä mittauskartiosta nestettä imupulssien

avulla. Neste poistuu kartoista sihdin läpi, mikä estää kiinteiden aineiden poistumisen mittauskartiosta.

Näytteelle valittu asettumisaika määrittelee, kuinka kauan näytteeseen kohdistetaan imupulsseja. Kun asettumisaika täyttyy, laite mittaa zetapotentialin mittauskartion näytteestä. Mittaushetkellä näyte sisältää huomattavasti vähemmän nestettä, kuin mittauksen alussa. Mittalaite tulostaa zetapotentialimittauksen tuloksen automaattisesti.

## 4 POLYMEERIT

Orgaaniset makromolekyylit eli polymeerit ovat suurimolekyylisiä aineita, jotka rakentuvat monomeereista kemiallisten reaktioiden seurauksena. Polymeerejä voidaan valmistaa kemiallisesti, mutta myös luonnossa esiintyy polymeerejä, joita kutsutaan luonnonpolymeereiksi. Tunnetuimpia luonnonpolymeerejä ovat selluloosa ja tärkkelys.

Polymeerien valmistusta kutsutaan polymeroinniksi, jolla tarkoitetaan monomeerien liittämistä ketjuiksi tai verkoiksi. Polymerointi vaikuttaa paljon valmistettavan polymeerin ominaisuuksiin, joten on tärkeää tuntea polymeerien reaktiot ja valmistusmenetelmät. Polymeerit saavat nimensä niissä toistuvien monomeeriyksikköjen mukaan. Polymeeri tunnetaan homopolymeerinä, jos kaikkien monomeeriyksiköt ovat identtisiä. Jos polymeeri valmistetaan useista keskenään erilaisista monomeereista, kutsutaan polymeeriä kopolymeeriksi. Erilaisia polymeerejä on todella paljon, ja niillä on useita käyttötarkoituksia eri teollisuuksissa. /11; 12/

### 4.1 Polymeerien valmistus /11/

Polymeerejä valmistettaessa on tärkeää tuntea eri polymerointireaktiot ja -tekniikat. Polymerointireaktioiden tuntemuksella ja oikean polymerointitekniikan valinnalla voidaan vaikuttaa merkittävästi valmistettavan polymeerin ominaisuuksiin.

#### 4.1.1 Polymerointireaktiot

Polymerointireaktiot ovat polyadditio eli ketjupolymerointi ja polykondensaatio eli askelpolymerointi. Ketjupolymeroinnissa polymeeri valmistetaan kasvattamalla polymeeriketjua lisäämällä siihen bi-funktionaalisia tai polyfunktionaalisia monomeereja. Ketjupolymeroinnissa ei poisteta yhtään monomeeriyksikön osaa.

Reaktion kulku ketjupolymeroinnissa voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen:

1. Initaatio, jossa monomeerit aktivoidaan vapailla radikaaleilla tai ionisysteemillä.
2. Ketjun kasvaminen, jossa aktivoituneet monomeerit liittyvät toisiinsa.
3. Terminaatio, jossa ketjun kasvaminen pysäytetään ketjunpäättäjällä tai siirtimellä.

Polykondensaatiossa eli askelpolymeroinnissa vähintään kaksi bi-funktionaalista tai polyfunktionaalista monomeeria reagoi keskenään, minkä seurauksena muodostuu pitkiä polymeeriketjuja. Askelpolymeroinnissa poistetaan, monomeerien sitoutuessa, pienimolekyylisiä aineita.

#### 4.1.2 Polymerointitekniikat

Polymerointitekniikat voidaan jakaa homo- ja heterogeenisiin prosesseihin. Homogeenisessä prosessissa kaikki aineet ovat samassa olomuodossa ja heterogeenisessä prosessissa on vähintään kaksi eri olomuotoa. Yleisimmin käytetään seuraavia polymerointitekniikoita:

- massapolymerointi
- liuospolymerointi
- suspensiopolymerointi
- emulsiopolymerointi
- kaasufaasimenetelmä.

Massa- ja liuospolymerointia voidaan suorittaa sekä homo- että heterogeenisenä prosessina, mutta muita polymerointitekniikoita voidaan käyttää vain heterogeenisissä prosesseissa. Massapolymeroinnissa polymeeri muodostuu kiinteässä olomuodossa olevien monomeerien sitoutuessa toisiinsa lämmön vaikutuksesta. Liuospolymeroinnissa monomeeri, katalyytti ja liuos sekoitetaan keskenään ja seoksen lämpötilan muutoksilla saadaan aikaan reaktioita, joiden tuloksena polymeeri syntyy. Suspensiopolymeroinnissa monomeerien väliset reaktiot saadaan käynnistymään veden hyvän lämmönjohtavuuden ja suspensioaineen avulla. Normaalissa emulsiopolymeroinnissa hydrofobista monomeeria käsitellään vesiliuoksessa, sähkövarauksia omaavan emulgaatin ja vesiliukaisen initiaattorin avulla. Kaasufaasimenetelmässä polymerointireaktiot saadaan aikaiseksi kaasun ja höyryn avulla.

## 4.2 Polyelektrolyytit

Polyelektrolyytit ovat polymeerejä, joiden ketjuissa on sähkövarauksen omaavia funktionaalisia ryhmiä. Lisättäessä polyelektrolyyttiä liuokseen sen sähköisesti varautuneet ionit voivat muodostaa ioni-sidoksia liuoksen muiden partikkelien kanssa. Ionit voivat olla joko negatiivisesti tai positiivisesti varautuneita. Ionit vetävät puoleensa erimerkkisesti varautuneita ioneita ja hylkivät samanmerkkisesti varautuneita ioneita.

Polyelektrolyytin liukenemisen ja sen varautuneiden ionien vaikutuksen seurauksena, liuos saa sähköisen varauksen. Liuoksen sähköisen varauksen merkki ja voimakkuus riippuu polymeerin varaustiheydestä ja liuoksen sisältämien ionien varauksista ja konsentraatioista. Polyelektrolyytit voidaan jakaa varauksiltaan anionisiin ja kationisiin polymeereihin. Anionisilla polymeereillä on negatiivisen sähkövaraus ja kationisilla polymeereilla positiivinen varaus. Anionisen polymeerin varaus aiheutuu sen sisältämistä negatiivisesti varautuneista ioneista eli anioneista ja kationisen polymeeriin varaus aiheutuu sen sisältämistä positiivisesti varautuneista ioneista eli kationeista. /13/

### 4.3 Polymeerien ominaisuudet

Vesiliukoisten polymeerien ja polyelektrolyyttien tärkeimmät ominaisuudet polymeerin käytön kannalta ovat:

- molekyylipaino ja ketjun pituus
- hydrodynaaminen tilavuus
- varaustiheys
- rakenne.

#### **Polymeerin molekyylipaino ja ketjun pituus**

Polymeerin molekyylipaino on riippuvainen polymeerin ketjun pituudesta. Polymeerin molekyylipaino voidaan laskea summaamalla ketjuun liittyneiden monomeerien molekyylipainot. Vielä tarkemmin voidaan sanoa polymeerin molekyyli­massan muodostuvan sen monomeerien sisältämien alkuaineatomien massojen summasta. Molekyyli­painon yksikkönä käytetään g/mol. Polymeerin molekyyli­paino vaikuttaa mm. polymeerin viskositeettiin ja muokattavuuteen. Pitkä ketju ja suuri molekyyli­paino antavat polymeerille hyviä ominaisuuksia, mutta liian pitkät ketjut tekevät polymeereistä vaikeasti työstettäviä. Ketjun pituudella ei voida myöskään parantaa polymeerin tiheyttä ja kovuutta. /12; 14/

#### **Polymeerin hydrodynaaminen tilavuus /14/**

Vesiliukoiset polymeerit ja polyelektrolyytit turpoavat liu­teessaan laimeisiin vesiliuoksiin. Turpoaminen johtuu niiden hydrodynaamisen tilavuuden kasvamisesta. Polymeerien hydrodynaaminen tilavuus kasvaa niiden molekyyli­massaan nähden todella suureksi. Hydrodynaamisen tilavuuden kasvu aiheutuu siitä, että niiden rungon sähköisten varausten määrä on selvästi suurempi kuin liuottimen paikalliset varaukset. Osmoottisten voimien vaikutuksesta liuotin­molekyylit siirtyvät polymeerin läheisyyteen, josta seuraa polymeerin rakenteen laajentuminen. Samaan aikaan polymeerin vastaionit siirtyvät kauemmaksi polymeerin rungosta, minkä seurauksen polymeerin rungon paikallinen varaus kasvaa suureksi.

Polymeerimolekyyliä laajentaa lisää sen varautuneiden funktionaalisten ryhmien väliset repulsiot. Polymeerin hydrodynaaminen tilavuus kasvaa huomattavasti voimakkaimmin polyelektrolyyteillä verrattaessa vesiliukoisiin polymeereihin. Polymeerin ominaisuuksien lisäksi hydrodynaamisen tilavuuden kasvuun vaikuttaa liuottimen ominaisuudet.

### **Polymeerin varaustiheys**

Polymeerin varaustiheys määritetään polymeerin keskimääräisen molekyyli­massan ja kokonaisvarauksen perusteella. Varaustiheyden yksikkö on  $\mu\text{eq/g}$ , joka tarkoittaa gramman sisältämää mikroekvivalenttien määrää. Varaustiheyden merkki määräytyy sen mukaan, onko polymeeri kationisesti vai anionisesti varautunut. Varaustiheyden arvo kertoo myös varautuneiden ryhmien suhteen kaikkiin polymeerin sisältämiin ryhmiin verrattuna. Varaustiheyden vaikutuksesta polymeeri kykenee sähköiseen vuorovaikutukseen muiden varautuneiden aineiden kanssa. Varaustiheyden suuruus myös määrittelee, kuinka voimakkaita ionisidoksia polymeeri voi tehdä. Varaustiheys vaikuttaa voimakkaasti polymeerin kykyyn adsorboitua muihin aineisiin. /13/

### **Polymeerin rakenne /15; 16/**

Polymeerien rakenne vaikuttaa useisiin polymeerien ominaisuuksiin, kuten taipuisuuteen ja mekaaniseen kestävyYTEEN. Ensisijaisesti polymeerin rakenne muodostuu polymeerin ketjuun liittyneiden monomeerien lukumäärästä ja rakenteista. Polymeerin rakenteeseen vaikuttaa myös voimakkaasti polymeerin sisäisten sidosten pituus ja valenssiduskulmat.

Monomeerien muodostama ketju voi olla lineaarinen, haarautunut tai verkkorakenteinen. Ketjun rakenne määrittelee, millaisia voimia ja sidoksia polymeeriketjujen välissä vaikuttaa. Ketjun rakenne myös määrää, miten lähelle polymeerit voivat pakkautua toisiinsa nähden. Voimakkaasti haarautunut tai verkkoutunut polymeeri on rakenteensa puolesta alttiimpi kontakteihin muihin aineisiin, sillä polymeerin rakenne vaikuttaa suuremmalla alueella.

## 5 POLYMEERIEN KÄYTTÖ PAPERITEOLLISUUDESSA

Paperin valmistusprosessista on tullut entistä haastavampi, paperikoneiden tuotantoasteiden korottamisen johdosta. Samalla kun tuotantoastetta on korotettu, ovat myös valmistettavalta paperilta vaadittavat laatuominaisuudet nousseet. Nykyään tiettyjen paperilajien valmistuksessa pyritään myös korvaamaan osa kuituraaka-aineesta täyteaineilla, minkä seurauksena on paperin laatuominaisuuksien hallinnan vaikeutuminen.

Paperia valmistetaan nykyään todella alhaisiin neliömassoihin, mikä asettaa ongelmia riittävän lujustason saavuttamiseen paperin valmistuksessa. Myös painatustekniikan kehittyminen on kasvattanut painopaperilta vaadittavia ominaisuuksia. Kasvaneet ympäristövaatimukset antavat oman haasteensa tämän päivän paperin valmistusprosessille

Paperin valmistusprosessissa syntyneisiin haasteisiin ja ongelmiin on löydetty useita ratkaisuita kemiallisten lisä- ja apuaineiden käytön avulla. Vaikka useimmiten puhutaan kemikaalien käytöstä, voidaan myös sanoa lisä- ja apuaineina käytettävän polymeerejä, sillä kemikaalit rakentuvat polymeereistä ja saavat niiden mukaiset ominaisuudet. Paperiteollisuudessa käytettävät kemikaalit voidaan jakaa kahteen ryhmään: prosessikemikaaleihin ja toiminnallisiin kemikaaleihin. /5; 17/

### 5.1 Prosessikemikaalit /5; 17/

Prosessikemikaaleilla tarkoitetaan polymeerejä tai polymeeriyhdisteitä, joita käytetään paperin valmistusprosessin optimointiin. Prosessikemikaalit eivät vaikuta suoraan valmistettavan paperin ominaisuuksiin, vaan ne vaikuttavat valmistusprosessin tuottavuuteen ja olosuhteisiin. Prosessikemikaaleilla saattaa kuitenkin olla sivuvaikutuksia, jotka vaikuttavat myös valmistettavan paperin ominaisuuksiin ja useimmiten vaikutus on negatiivinen. Eri prosessikemikaalit saattavat myös kumota toistensa ja toiminnallisten kemikaalien vaikutuksia, minkä takia on tärkeää, että käytetään vain välttämättömiä prosessikemikaaleja.

Prosessikemikaalien käytöllä voidaan vaikuttaa mm. paperikoneen nopeuteen ja ajettavuuteen sekä höyryn kulutukseen ja saostumien syntymiseen. Yleisimmin käytettyjä prosessikemikaaleja ovat:

- kiinnitys-, retentio-, ja vedenpoistoaineet
- saostumanestoaineet
- dispergointi- ja pihkantorjunta-aineet
- pH:n säätöaineet
- limantorjunta-aineet eli biosidit
- vaahdonestoaineet
- pesuaineet ja likaantumisenestoaineet
- rainan tarttumista säätelevät aineet.

## 5.2 Toiminnalliset kemikaalit /5; 17/

Toiminnalliset kemikaalit ovat polymeerejä tai polymeeriyhdisteitä, jotka vaikuttavat valmistettavan paperin laatuominaisuuksiin. Toiminnallisilla kemikaaleilla voidaan vaikuttaa mm. paperin lujuuksiin, painettavuuteen ja absorptioon. Toiminnallisten kemikaalien valinnassa joudutaan tekemään kompromisseja, sillä jonkun ominaisuuden parantaminen yleensä heikentää muita ominaisuuksia. Yleisimmin käytettyjä toiminnallisia kemikaaleja ovat:

- kuivalujuus kemikaalit
- märkälujuus kemikaalit
- hydrofobisuus kemikaalit
- väriaineet
- optiset kirkasteet
- rasvan hylkivyyteen vaikuttavat aineet
- imukykyyn vaikuttavat aineet.



### 5.3 Polymeerien käyttö sisäisen lujuuden parantamisessa /5; 18; 19/

Paperin sisäistä lujuutta voidaan parantaa vaikuttamalla kuitujen sitoutumiseen paperin sisäisessä rakenteessa. Polymeerien käytöllä voidaan vaikuttaa kuitujen sitoutumiseen useilla eri tavoilla. Vaikutusmekanismi, jolla polymeerilisäys vaikuttaa sisäiseen lujuuteen, riippuu sekä polymeerin että massan ominaisuuksista. Samalla polymeerillä voi olla täysin erilaiset vaikutukset eri massoihin. Tämän vuoksi paperin lujuusominaisuuksien parantamiseen on kehitetty useita polymeerejä. Yleisimmät paperin sisäisen lujuuden parantamiseen käytetyt polymeerit ovat:

- tärkkelys
- kationiset polyelektrolyytit
- anioniset polyelektrolyytit
- karboksimeetyyliselluloosa eli CMC
- polyvinyylialkoholi eli PVA
- proteiinit
- kasviliimat.

Polymeerin ja massojen ominaisuuksien lisäksi polymeerin toimintaan vaikuttaa sen annostelupiste. Polymeeri voidaan annostella joko massan sekaan tai paperikoneen kuivatusosan pintaliimausyksiköllä. Sisäisen lujuuden kannalta saavutetaan huomattavasti parempia tuloksia, kun polymeeri lisätään massan sekaan. Massaan lisättynä polymeerin vaikutukset ovat huomattavasti todennäköisempiä, sillä massan partikkelit pääsevät liikkumaan vapaasti ennen rainanmuodostusosaa. Paperia kuivatetaan ennen sen pintaliimausta, minkä seurauksena paperin sisäiset kuidut eivät sitoudu enää niin helposti. Pintaliimauksella pyritäänkin usein parantamaan lähinnä paperin pintalujuutta, mutta syväälle tunkeutuvalla liimauksella voidaan vaikuttaa myös paperin sisäiseen rakenteeseen.

## 5.4 Polymeerien toiminta z-suuntaisen lujuuden parantamisessa

Polymeerien vaikutus z-suuntaiseen lujuuteen perustuu siihen, että polymeerit vaikuttavat valmistettavan paperin sitoutumiseen. Polymeerin vaikutukselle on edellytyksenä, että polymeeri pystyy liukenemaan paperimassan sekaan ja pääsemään kontaktiin kuitujen kanssa. Polymeerin adsorptio kuituihin on välttämätöntä polymeerin vaikutuksen kannalta.

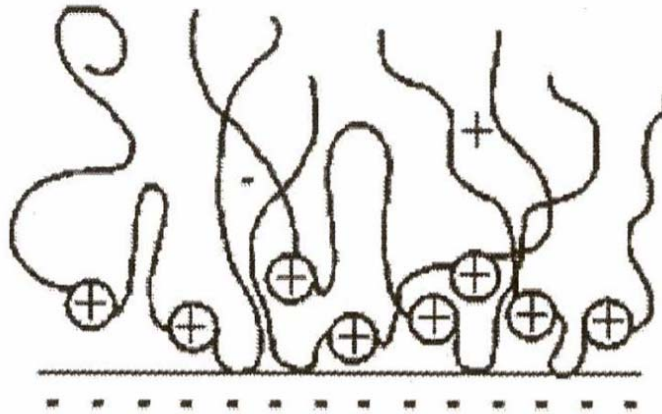
### 5.4.1 Polymeerien adsorptio /13/

Konsentraation kasvamista liuenneen aineen rajapinnan alueella kutsutaan yleisesti adsorptioksi. Kun adsorptio sisältää kemiallisia sidoksia, kutsutaan sitä kemisorptioksi. Adsorptiota kutsutaan fysisorptioksi, jos siinä on osallisena fysikaalisia vuorovaikutuksia. Liuenneen aineen rajapinnan konsentraation heikkenemistä kutsutaan negatiiviseksi adsorptioksi. Rajapinnan konsentraation kasvamisen tai heikkenemisen määrittelee liuenneiden aineiden sisältämien vapaan energian määrä. Termodynamiikan mukaan polymeerien adsorptiolle kuituihin on seuraavia syitä:

- Polymeerien ja kuidun väliset vuorovaikutukset, kuten erimerkkiset varaukset.
- Entropia, joka syntyy kun liuenneen polymeerin molekyylit vapautuvat massasulpun. Entropiavoimat suosivat adsorptiota.
- Massasulpun ominaisuudet liuottimena, sillä jos polymeeri liukenee huonosti liuottimeen, on epätodennäköistä että se saa kontaktin kuitujen pintoihin.

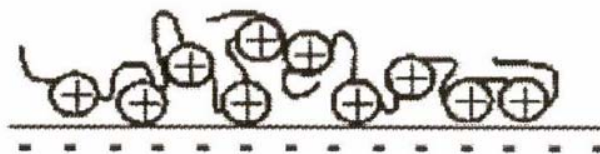
Polymeerien ja kuitujen väliset vuorovaikutukset voidaan jakaa sähköisten voimien aiheuttamiin vuorovaikutuksiin ja vuorovaikutuksiin, joissa sähköiset voimat eivät ole läsnä. Sähköisten vuorovaikutuksen seurauksena tapahtuva polymeerin adsorboituminen johtuu kuitujen ja polyelektrolyytin varaustiheyksistä. Erimerkkiset varaustiheydet vetävät toisiaan puoleensa ja myös polyelektrolyytin varaustiheyden suuruudella on suuri merkitys. Polymeerin alhainen varaustiheys heikentää polymeerin tarttumista varautuneeseen pintaan.

Alhaisen varaustiheyden omaavan kationisen polyelektrolyytin adsorptio esitellään kuvassa 12. Kuvasta voidaan huomata, että polyelektrolyytin adsorboituva määrä on suuri, mutta polymeeri ei adsorboidu tiivistä pinnan läheisyyteen.



**Kuva 12** Alhaisen varaustiheyden omaavan kationisen polyelektrolyytin adsorptio  
/13/

Polymeerin korkea varaustiheys saa aikaan voimakkaat sähköiset vuorovaikutukset polymeerin ja varautuneen pinnan välille. Korkean varaustiheyden omaavan kationisen polyelektrolyytin adsorptio esitellään kuvassa 13. Kuvasta huomataan, että polymeeri adsorpoituu varautuneeseen pintaan todella voimakkaasti ja muodostaa pinnalle tiheän rakenteen.



**Kuva 13** Korkean varaustiheyden omaavan kationisen polyelektrolyytin adsorptio  
/13/

#### 5.4.2 Polymeerien vaikutusmekanismit paperin sitoutumisessa

Polymeereillä on useita eri vaikutusmekanismeja, joilla ne voivat parantaa paperin sitoutumista. Sitoutumisen kasvaessa paperin sisäisessä rakenteessa, paranee paperin z-suuntaisen lujuus. Polymeerin aikaan saama vaikutus riippuu sekä polymeerin että massan ominaisuuksista.

Polymeerit voivat nostaa paperin rakenteessa esiintyvien vetysidosten määrää, joista paperin lujuusominaisuudet pääosin määräytyvät. Useat lujuusominaisuuksien parantamiseen käytetyistä polymeereistä sisältävät OH-ryhmiä, joiden avulla ne muodostavat vetysidoksia. Polymeerin vaikutus perustuu siihen, että se pystyy silloittumaan kuitujen väleille ja kiinnittymään kuitujen karkeille pinnoille. Polymeerin silloittumisominaisuuden ansiosta myös sitoutuneen pinta-alan määrä kasvaa paperissa. Osa polymeereistä saattaa muodostaa kovalenttisia sidoksia kuitujen kanssa korvaamalla tai täydentämällä kuitujen välisiä heikompia vetysidoksia. /5; 19/

Polymeereillä voidaan myös vaikuttaa yksittäisten sidosten lujuuteen paperissa. Monet polymeerit ovat pitkäketjuisia ja pystyvät vastustamaan muokkaavia voimia, jonka seurauksena sidosten peittäminen on epätodennäköisempää. Polymeerilisäyksellä valmistettu paperi kestää myös paperin valmistuksessa syntyviä jännityksiä paremmin. Esimerkiksi kuivatuksessa syntyvät jännitykset vaikuttavat vähemmän paperin sitoutumiseen, jos polymeeri on mukana sidoksissa. /18; 19/

Paperimassan ja polymeerien sähköisillä varauksilla on oma vaikutuksensa paperin sitoutumiseen. Jos paperimassalla ja polymeerillä on erimerkkinen varaustila, on mahdollista, että ne muodostavat keskenään ionisidoksia. Anionisten ja kationisten polymeerien yhteiskäytöllä voidaan vaikuttaa paperin sitoutumiseen. Sitoutumiseen vaikuttaa polymeerien yhteiskäytössä sekä niiden kyky muodostaa vetysidoksia kuituihin että niiden keskinäiset sähköiset vetovoimat. /20/

Polymeereillä voidaan vaikuttaa paperin sitoutumiseen myös pyrkimällä kasvattamaan kuidun pinnan varaustilaa eli zetapotentiaalia. Kun voimakkaan

anionisen sähkövarauksen omaava polymeeri adsorboituu anionisen kuidun pintaan, seuraa kuidun pinnan varaustilan kasvu. Kuidun pinnan korkea varaus aikaan saa kuidun fibrillirakenteen löyhtymisen, joka on avaintekijä sitoutumisessa. /21/

## LÄHTEET

- 1 VTT Tuotteet ja tuotanto. KnowPap [online]. Versio 9.0. VTT tuotteet ja tuotanto. 2007 [viitattu 23.3.2008]. Saatavissa: [file:///book/knowpap/suomi/knowpap\\_system](file:///book/knowpap/suomi/knowpap_system)
- 2 Z-lujuus. [powerpoint-esitys] Lorentzen & Wettre Oy. 2006
- 3 Kajanto, Isko, Structural mechanics of paper and board. Paper Physics. Toim. Kaarlo Niskanen. Julk. Fapet Oy. Jyväskylä 1998. s. 193-221
- 4 Korhonen, Matti, Päälystetyn hienopaperin z-suuntaiseen lujuuteen vaikuttavat tekijät. Diplomityö. Teknillinen Korkeakoulu. Puunjalostustekniikan osasto. Espoo 2004. 92 s.
- 5 Häggblom-Ahnger, Ulla – Komulainen Pekka, Kemiallinen metsäteollisuus 2, Paperin ja kartongin valmistus. 3.painos. Opetushallitus. Jyväskylä 2003. 290 s.
- 6 Suontausta, Olli, End-use properties of printing papers. Pulp and Paper Testing. Toim. Jan-Erik Levlin ja Liva Söderhjelm. Julk. Fapet Oy. Jyväskylä 1998. s. 183-215
- 7 World of test. [www-sivu]. [viitattu 13.4.2008] Saatavissa: <http://www.worldoftest.com/>
- 8 Sezaki, Takao, Colloidal Behavior of Amphoteric Dry Strenght Agents. Master of Science degree. North Carolina State University. Pulp and Paper Science. Raleigh 2006. 93 s.
- 9 BTG. [www-sivu]. [viitattu 7.4.2008] Saatavissa: <http://www.btg.com>

- 10 Yun, Wang, Colloidal Behavior of Polyampholytes. Master of Science degree. North Carolina State University. Wood and Paper Science. Raleigh 2003. 98 s.
- 11 Holma, Tiina, Polymerointiprosessit. Tutkintotyö. Tampereen Ammattikorkeakoulu, Kemiantekniikka. Tampere 2006. 36 s.
- 12 Antila, Anna-Maija – Karppinen, Maarit – Leskelä, Markku – Mölsä Heini – Pohjakallio, Maisa, Tekniikan kemia. 7.-8.painos. Edita Prima Oy. Helsinki 2005. 303 s.
- 13 Tammelin, Tekla, Surface Interactions in TMP Process Waters. Doctor of Science degree. Helsingin Teknillinen Korkeakoulu. Puunjalostustekniikan osasto. Espoo 2006. 82 s.
- 14 Taskinen, Tuukka, Polysakkaridien moolimassan määrittäminen. Pro Gradu-tutkielma. Helsingin Yliopisto. Kemian laitos. Helsinki 2000. 121 s.
- 15 John Wiley & Sons, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Third Edition. Hoboken 2007. 1488 s.
- 16 Napari, Pirjo, Orgaaninen kemia. 2.-6.painos. Edita Prima Oy. Helsinki 2004. 330 s.
- 17 Przemyslaw Pruszyński, Recent Developments in Papermaking Chemicals. Artikkelit. 2003. 10 s.
- 18 Vainio, Anna, Interfiber bonding and fibre segment activation in paper- observations on the phenomena and their influence on paper strength properties. Doctoral Thesis. Helsingin Teknillinen Korkeakoulu. Puunjalostustekniikan osasto. Espoo 2007. 143 s.

- 19 Stratton, Robert A, Dependence of Sheet Properties on the Location of Adsorbed Polymer. IPC Technical Paper Series Number 305. The Institute of Paper Chemistry. Wisconsin 1988. 20 s.
- 20 Merta, Juha, Interactions between cationic starch and anionic surfactants. Doctoral dissertation. Helsingin Teknillinen Korkeakoulu. Puunjalostustekniikan osasto. Espoo 2001, 107 s.
- 21 Per Stenius, Tapani Vuorinen, Kuidun muokkaus. FINE-projekti. Helsingin Teknillinen Korkeakoulu. Puunjalostuksen kemian laboratorio. Helsinki 2000.