

**LUONNONINDIGOLLA JA PUUÖLJYLLÄ PINNOITETTUIEN
PUUKAPPALEIDEN VÄRINKESTO KIIHDYTETYSSÄ
ILMASTORASITUSTESTISSÄ**



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Hämeenlinna, Bio- ja elintarviketekniikka

Kevät, 2020

Roosa Helander

Bio- ja elintarviketekniikka
Hämeenlinna

Tekijä	Roosa Helander	Vuosi 2020
Työn nimi	Luonnonindigolla ja puuöljyllä pinnoitettujen puukappaleiden värinkesto kiihdytetyssä ilmastorasitustestissä	
Työn ohjaajat	Juha Jordan, Päivi Laaksonen ja Ulla Moilanen	

TIIVISTELMÄ

Työn tarkoituksena oli tutkia UV-valon, lämpötilan ja kosteuden vaikutusta luonnonindigolla värjättyllä pellavaöljyllä pinnoitettuihin puunäytteisiin. Samalla selvitettiin myös luonnonindigon soveltuvuutta puuöljyn värikomponenttina vertailemalla sen käyttäytymistä sekä synteettiseen indigoon että kaupalliseen siniseen pigmenttiin kiihdytetyn ilmastorasitustestin avulla. Työn taustalla on tavoite löytää vähemmän luontoa kuormittavia, biopohjaisia vaihtoehtoja synteettisille väriaineille.

Kiihdytetyssä ilmastorasitustestissä näytteenä toimiville pellavaöljyllä pinnoitetuille mäntylaudoille luotiin muutamassa viikossa olosuhteet, jotka luonnossa vaatisivat kuukausia tai jopa vuosia. Tarkoituksena oli osoittaa materiaalin soveltuvuus ulko-olosuhteisiin. Kiihdytetyn ilmastorasituksen vaikutuksia seurattiin 12 viikon testijakson ajan värin ja kiillon muutosten avulla.

Tuloksista voidaan todeta pinnoitteen alta läpikuultavan puun tummumisen vaikuttaneen tutkimuksesta saatuun dataan merkittävästi. Puun rakenne muuttui rasituksessa, jota pinnoittaminen hidasti. Parhaiten käytetyistä pigmenteistä puuta näytti suojaavan synteettinen indigo, seuraavaksi parhaiten luonnonindigo ja huonoiten kaupallinen pigmentti. Saatuja tuloksia käytetään pohjana jatkotutkimukselle saman aihepiirin parissa.

Avainsanat Luonnonindigo, värinmuutos, puupinnoite, kiihdytetty ilmastorasitus

Sivut 36 sivua, joista liitteitä 2 sivua

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Hämeenlinna University Centre

Author	Roosa Helander	Year 2020
Subject	Color Fastness of Wood Samples Coated with Natural Indigo and Wood Oil under Accelerated Weathering	
Supervisors	Juha Jordan, Päivi Laaksonen & Ulla Moilanen	

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to investigate the effect of UV light, the temperature and humidity on wood samples coated with natural indigo dyed linen oil. In addition, the suitability of natural indigo as a color component of wood oil was tested by comparing its behavior with both synthetic indigo and commercial blue pigment using accelerated weathering. The aim of the work was to find less environmentally polluting, biobased alternatives to synthetic dyes.

The accelerated weathering tester can reproduce in just a few weeks the damage that would require a period of months or years outdoors. The purpose was therefore to demonstrate the durability and suitability of the material for long-term outdoor conditions. The effects of the accelerated weathering test were monitored over a 12-week test period by changes in color and gloss.

Based on the results, the darkening of the wood under the coating had a significant effect on the data obtained from the study. Moreover, the structure of the wood changed under stress, which decelerated by coating. Among the used pigments, synthetic indigo seemed to have the best protective properties against accelerated weathering, followed by natural indigo whereas the commercial pigment proved out to have the weakest fastness against accelerated weather conditions. Finally, the obtained results of this thesis can be used as a basis for further research of the same topic.

Keywords Natural indigo, color change, wood coating, accelerated weathering

Pages 36 pages including appendices 2 pages

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	LUONNONVÄRIT	2
3	INDIGO.....	2
3.1	Historia	4
3.2	Käyttökohteet.....	5
3.3	Synteettinen indigo verrattuna luonnonindigoon	5
3.4	Morsinko (<i>Isatis tinctoria</i>)	7
3.5	Uuttoprosessi	8
4	PUUPINNOITTEET	11
4.1	Öljyt	11
4.2	Väriaineet	12
4.3	Mitattavat ominaisuudet	12
5	MATERIAALIT JA MENETELMÄT	13
5.1	Indigon uutto Lepaan väritattaresta	13
5.2	Näytteiden valmistelu	14
5.3	Kiihdytetty ilmastorasitus	16
5.4	Värimittaus.....	18
5.5	Kiillon mittaus.....	20
6	TULOKSET	20
6.1	Värinmuutos.....	21
6.1.1	L-arvot.....	21
6.1.2	A-arvot.....	23
6.1.3	B-arvot	24
6.1.4	Kokonaisvärinmuutos ΔE	25
6.2	Kiilto.....	27
7	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	29
	LÄHTEET.....	31

Liitteet

Liite 1 Kuvat näytteistä ennen ja jälkeen testijakson

1 JOHDANTO

Työn tarkoituksena oli tutkia UV-valon, lämpötilan ja kosteuden vaikutusta luonnonindigolla värjättyllä puuöljyllä pinnoitettuihin puunäytteisiin. Samalla selvitettiin luonnonindigon soveltuvuutta puuöljyn värikomponentiksi vertaamalla sen käyttäytymistä sekä synteettisen indigon että kaupallisen väripigmentin käyttäytymiseen UV- ja kosteusrasitukselle altistettaessa. Vertailua suoritettiin käyttämällä hyväksi väri- ja kiiltomittauksia. Työ on toteutettu yhteistyössä HAMK Tech-tutkimusyksikön kanssa osana Biovärit – Väripaletti biopohjaisille väriaineille ja pigmenteille -tutkimushanketta.

Nykypäivän kestävyys- ja kiertotalousajattelu perustuvat tarpeelle luoda ja hyödyntää tuotteita ja valmistustapoja, jotka eivät aiheuta vahinkoa ympäristölle. Erilaisten luonnollisten valmistustapojen tutkiminen ja kehittäminen on lisääntynyt ja vaihtoehtoja synteettiselle teollisuudelle etsitään jatkuvasti. Väriaineteollisuus ja väriaineiden käyttö ovat kasvava alue luonnollisten vaihtoehtojen kehittäjänä. Tässäkin työssä taustalla on tavoite löytää vähemmän luontoa kuormittavia, biopohjaisia vaihtoehtoja synteettisille väriaineille.

Tässä työssä keskitytään luonnonväreihin, tarkemmin indigoon ja sen käyttöön sekä valmistukseen. Kasveista, hyönteisistä, eläimistä ja erilaisista maa-aineksista saatavia luonnonvärejä on hyödynnetty lähes aina ihmisen historiassa. Synteettiset väriaineet syrjäyttivät luonnonvärit 1900-luvulla ja hallitsivat tälläkin hetkellä väriaineteollisuutta huolimatta niiden haittavaikutuksista luonnolle, eläimille ja ihmisille. Luonnonindigo on syvän sinistä väriainetta, jota saadaan muun muassa morsinkokasvin lehdistä uuttamalla. Indigo on yksi vanhimmista tunnetuista väriaineista, jonka käyttö ulottuu jopa esihistorialliselle ajalle saakka. Perinteisesti indigolla on värjätty lankoja ja kankaita.

Työn kokeellisessa osuudessa luonnonindigolla, synteettisellä indigolla, sekä kaupallisella pigmentillä värjättyllä puuöljyllä pinnoitetuille puunäytteille suoritettiin kiihdytetty ilmatorasitustesti. Tällä kokeella simuloidaan ulkoilman luomia vaikutuksia puuhun ja sen pinnoitteeseen hyödyntäen UV-valoa ja kondensaatiokosteutta. Näin näytteille saadaan jo lyhyessä ajanjaksossa luotua olosuhteet, jotka vastaavat kuukausien tai jopa vuosien ulkoilma-altistusta. Kokeen edetessä suoritettiin värin ja kiillon muutosten seuranta, joiden avulla saatiin tietoa pinnoitteen suojaustehosta.

2 LUONNONVÄRIT

Luonnonvärejä on käytetty värjäämisessä jo vuosituhansien ajan. Synteettiset väriaineet kehitettiin vasta 1800-luvun lopussa, joten ennen sitä kaikki värjääminen on tapahtunut luonnonvärejä hyödyntäen. (Coloria, 2008)

Luonnonvärit tarjoavat vähemmän ympäristöä kuormittavan vaihtoehdon synteettisille väriaineille. Luonnonvärit mahdollistavat ympäristöllisiä etuja verrattuna synteettisiin, kuten pienemmän hiilijalanjäljen. Luonnonvärien laajemman teollisuuskäytön ongelmana on kuitenkin niiden keho tarttuvuus kuituihin ja suuri materiaalin tarve, jonka vuoksi ne nykyisellään soveltuvatkin pien- ja erikoistuotantoon. (Nygård, 2010)

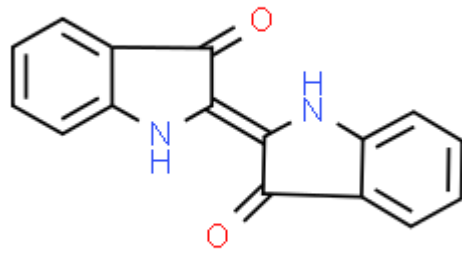
Luonnonvärien yleisin käyttökohde on tekstiilivärjäys ja luonnonvärit tarttuvatkin parhaiten luonnonmateriaaleihin. Tekstiilien lisäksi luonnonväreillä voi värjätä myös esimerkiksi puuta, paperia tai nahkaa. (Suomen niittysiemen, n.d.)

Luonnonvärit ovat luonnosta peräisin olevia värjääviä aineita, joita saadaan esimerkiksi kasvien lehdistä, kuorista tai kukista, puun kaarnasta, sammalista ja jäkälistä. Väriaineita saadaan myös sienistä ja joistakin hyönteisistä. Luontoperäiset väriaineet sisältävät melko vähän väriainetta verrattuna synteettisiin väriaineisiin, ja niiden käyttö on epävarmempaa, sillä saadun värin laatu saattaa vaihdella. (Coloria, 2019a)

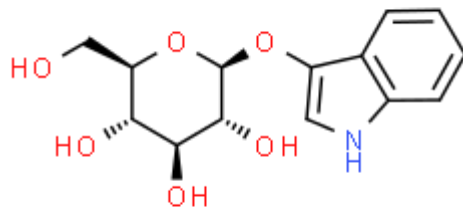
Kasveista saatavien värien laatuun, kuten voimakkuuteen tai sävyyn vaikuttavat kasvuolosuhteet. Esimerkiksi valon määrä, maalaji, kosteus tai paikkakunta voivat vaikuttaa väriin. Myös saman kasvin eri osista, kuten juurista ja lehdistä voidaan saada keskenään erilaisia värejä. (Suomen niittysiemen, n.d.)

3 INDIGO

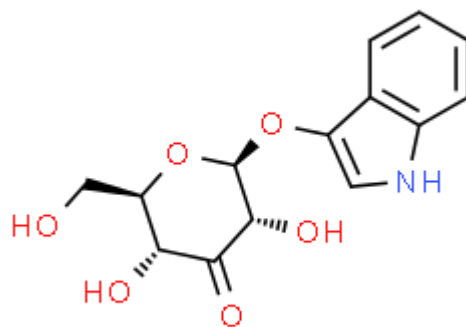
Indigo $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Kuva 1, s. 3) on syvän sinistä väriainetta, jota esiintyy kasveissa värittöminä esiasteina, indikaanina $C_{14}H_{17}NO_6$ (Kuva 2, s. 3) ja isataani B -yhdisteinä $C_{14}H_{15}NO_6$ (Kuva 3, s. 3). Esiasteita sisältäviä kasveja on useita kymmeniä, joista suurin osa kasvaa Intiassa, trooppisessa Afrikassa ja kaakkoisessa Aasiassa. Euroopassa kasvavia indigoa sisältäviä kasveja ovat morsinko (*Isatis tinctoria*) ja väritatar (*Persicaria tinctoria*). Tärkein indigoa sisältävä kasvisuku on *Indigofera*. Nimi Indigo on kreikkalaista alkuperää ja tulee sanasta "indikon", joka tarkoittaa Intiasta peräisin olevaa ainesosaa. (Riihivilla, n.d.a; Tumer, Schmidt, & Isman, 2017)



Kuva 1. Indigon $C_{16}H_{10}N_2O_2$ rakennekaava. (Chemspider, n.d.a)



Kuva 2. Indikaanin $C_{14}H_{17}NO_6$ rakennekaava. (Chemspider, n.d.b)



Kuva 3. Isataani B:n $C_{14}H_{15}NO_6$ rakennekaava. (Chemspider, n.d.c)

Indigo voi olla joko luonnosta peräisin, tai se voidaan valmistaa synteettisesti öljy- ja kivihiilitervateollisuuden sivuvirroista. Synteettisen ja luonnonindigon kemiallinen rakenne on täysin sama. (Stoker, Cooke & Hill, 1998) Jauhemuodossa (Kuva 4) olevan luonnonindigon liukoisuus on lähes olematonta. Se liukenee vain nitrobenseeniin, kloroformiin, fenoliin ja laimentamattomaan etikkahappoon. Se siis ei liukene esimerkiksi veteen, etanoliin, asetoniin tai etyyliasetaattiin. (Cameo, 2020). Luonnonindigo sisältää raakana myös esimerkiksi indigopunaa. Luonnonindigon ja synteettisen indigon sävyt vaihtelevat keskenään luonnonindigon sisältämien muiden väriaineiden ja epäpuhtauksien vuoksi. (Coloria, 2019b)



Kuva 4. Luonnonindigoa jauheena. (Botanical colors n.d.)

Luonnonindigo on niin sanottu kyppiväri, eli se ei esiinny alkuperäisenä yhdisteenä kasveissa, vaan se on sekundääriaineenvaihdunnan tuote. Tämä tarkoittaa sitä, että ennen värjäämistä se on muutettava vesiliukoiseen leuko-muotoon. Useimmiten indigo esiintyy kasveissa sen esiasteina, indikaani- ja isataani B-yhdisteinä. Luonnossa indigoa muodostuu lehtien vahingoittuessa ja altistuessa hapelle, jolloin esiasteet hydrolysoituvat indoksyyliksi ja indoksyyli hapettuu indigoksi. Koska indigo ei itsessään ole vesiliukoinen, mutta esiasteet ovat, täytyy esiasteet erottaa lehtimassasta uuttamalla ja vasta sitten muuttaa indigoksi. Esiasteiden muuttuessa hapen vaikutuksesta indigoksi on uutto tehtävä anaerobisissa olosuhteissa. Esiasteiden uuttamisen jälkeen indigo saadaan muodostumaan liukseen hapettamalla. Tämän jälkeen indigo saostuu liuksen pohjalle. (Stoker, Cooke & Hill, 1998)

3.1 Historia

Luonnonindigo on ehkä jopa kaikista vanhin tunnettu orgaaninen väriaine, sen käytön on todistettu ulottuvan esihistorialliselle ajalle saakka, jopa 3000 vuotta ennen ajanlaskun alkua. Samalla se on ollut myös aikansa ainoa sinistä väriä tuottava värjäämisaine. Indigokasvina yleisimmin tunnettu väri-indigo (*Indigofera tinctoria*) on trooppista alkuperää oleva palkokasvi, jonka tarkka kotoperäinen elinympäristö on epävarma. Euroopassa sininen väri saatiin kylmempiin ilmastoihin sopeutuneesta

värimorsingosta (*Isatis tinctoria*) ja se toimikin rahakkaana elinkeinona varsinkin Saksassa, Ranskassa ja Englannissa. Myöhemmin meriteiden auetta ulkomaan indigon käyttö yleistyi sen halvan hinnan, voimakkaamman värin ja helppokäyttöisyyden vuoksi. Synteettinen indigo kehitettiin 1800-luvun loppupuolella ja patentoitiin 1907. Tämän johdosta luonnonindigon käyttö väheni lähes olemattomiin, kunnes vasta näillä vuosikymmenillä kasvivärit ovat jälleen tekemässä paluuta niiden ympäristöystävällisyytensä vuoksi. (Coloria, 2019b; Tumer, Schmidt, & Isman, 2017)

3.2 Käyttökohteet

Luonnonindigon pääkäyttö on aina suuntautunut ja suuntautuu edelleen lankojen ja tekstiilien värjäykseen (Kuva 5). Sen lisäksi sitä on kuitenkin käytetty jo vuosisatoja myös kosmetiikassa, ihomaalauksissa ja seinämaalauksissa. (Tetri design, n.d.) Saveen sekoittamalla väristä saatiin hieman vaaleampi ja sitä hyödynnettiin keramiikan koristelussa. Joissakin lähteissä mainitaan myös, että indigoa olisi mahdollisesti käytetty hiustenvärjäyksessä sekä lääkkeenä. Luonnonindigoa on myös käytetty maalauspigmenttinä. (Coloria, 2019b) Myös indigon valmistuksen sivutuotteena syntyvä kasvimassa voidaan käyttää hyödyksi, esimerkiksi rehuna, maanparannusaineena takaisin pellolle levitettynä, tai biokaasutuotannon raaka-aineena (Siitonen, 2010).



Kuva 5. Luonnonindigolla värjättyjä lankoja. (Natural Indigo n.d.)

3.3 Synteettinen indigo verrattuna luonnonindigoon

Synteettisten väriaineiden kehittyminen 1800-luvun loppupuolella johti väriaineiden edulliseen valmistukseen. Väriaineista saatiin myös erittäin kirkkaita ja kestäviä, joka mahdollisti niiden laajan teollisuuskäytön. Näiden seikkojen johdosta synteettiset väriaineet syrjäyttivät luonnonvärien käytön hyvin nopeasti. (Vyyryläinen, 2018)

Osa synteettisistä väreistä on luokiteltu myrkyllisiksi, mutta siitä huolimatta niitä käytetään edelleen, koska niiden käytön valvonta ja siten myös rajoittaminen on hankalasti toteutettavaa. Esimerkiksi synteettisen indigon kemiallinen koostumus vastaa luonnollista, mutta sen valmistamiseen käytetään myrkyllisiä ainesosia kuten formaldehydiä, syaanivetyä ja aniliinia. Synteettistä indigoa käytetään esimerkiksi farkkuteollisuudessa. (Vasko, 2014) Synteettinen indigo valmistetaan petrokemikaaleista ja sen valmistuksessa syntyy vaarallisia jätteitä. Suosimalla luonnonindigoa ympäristö säästyy synteettisen indigon tuotannon aiheuttamilta haitoilta ja petrokemikaalien käyttö vähenee. (Wild colours, 2019)

Synteettistä indigoa valmistetaan maailmanlaajuisesti arviolta 80 miljoonaa kiloa vuosittain (Ghaly, Ananthashankar, Alhattab & Ramakrishnan, 2014). Jos luonnonindigon olisi mahdollista vallata tästä määrästä pienikin osa, se mahdollistaisi tuhansien hehtaarien morsinkoviljelyt. Luonnonindigolla on myös tuottajan kannalta houkutteleva, korkea 100–300 euron kilohinta. Synteettinen indigo on öljypohjainen, joten sen valmistus ja käyttö eivät senkään vuoksi sovi nykypäivän ympäristöajattelun ja öljyvarojen vähentymisen kanssa yhteen. (Keskitalo, 2005, s. 10)

Väriainekasvien, esimerkiksi indigokasvien, viljely edistää luonnostaan maatalousmaan säilymistä sekä luo ja säilyttää työpaikkoja, joilla on alueellista arvoa. Tämä vaatii kuitenkin sellaisten väriainekasvien viljelyä, jotka ovat kotoperäisiä tai muuten sopeutuneita paikallisiin olosuhteisiin maaperän ja ilmaston osalta. (Bechtold & Mussak, 2009, s. 354)

Synteettisen ja luonnonindigon ominaisuuksia väriaineina on tutkittu eniten tekstiilien värjäyksessä. Tutkimuksissa todettiin luonnonindigolla värjättyjen vaatteiden värin olevan sinisempi ja kirkkaampi kuin synteettisellä indigolla värjättyjen. Tämän kerrotaan johtuvan luonnonindigon paremmasta kyvystä konsentroitua tekstiilikuidun pinnalle. (Kawahito, Urakawa, Ueda & Kaijiwara, 2002)

Luonnonindigon erottaa muista luonnonväreistä se, että sen käytön yhteydessä ei tarvita erillisiä peittoaineita (eng. mordant) värin kiinnittymiseksi tai kulumisen hidastamiseksi. Peittoaineet ovat yleensä raskasmetalleja, jotka voivat olla ympäristölle vaarallisia ja ihmiselle myrkyllisiä. (Kimani, 2016) Luonnonindigossa on sen joukossa aina joitakin epäpuhtauksia, kuten indirubiineja, jotka antavat sillä värjättyille tuotteille vaihtelevuutta värisävyihin, toisin kuin aina saman värinen synteettinen indigo. (Wild colours, 2019)

Luonnonindigon valmistusprosessissa ei synny ympäristölle harmia, vaan päin vastoin syntyvä jätevesi voidaan hyödyntää lannoitteena takaisin ekosysteemiin. Jätevesi toimii lannoitteena, sillä se sisältää maan paljon

tarvitsemia mikro-organismeja. Synteettisen indigon valmistuksesta syntyvä jätevesi puolestaan on luonnolle haitallista, koska käsiteltynäkin osa kemikaalijäämistä on edelleen veden joukossa. (Kimani, 2016) Myös pigmentin uuttamisen jälkeen sivuvirtana syntyvä kasvimateriaali voidaan esimerkiksi kompostoida ja käyttää sen jälkeen lannoitetarkoitukseen. Luonnonindigo pystytään usein myös jäljittämään sen tuottaneeseen viljelijään asti, jolloin ostamalla luonnonindigoa tietyltä tuottajalta voidaan tukea paikallista maataloutta. (Wild colours, 2019)

Lunnonindigolla on pienempi ekologinen jalanjälki verrattuna synteettiseen, mutta se on huomattavasti kalliimpaa ja sen kasvatusta vaatii suuria määriä viljelymaata. Ollakseen järkevää myös tuottajalle, on ehdotettu esimerkiksi synteettisen indigon osittaista korvaamista luonnonindigolla valmistettavissa tuotteissa. (Kimani, 2016)

3.4 Morsinko (*Isatis tinctoria*)

Euroopassa sinistä indigoa tuotetaan pääasiassa morsingon (eng. Woad) lehdistä uuttamalla. Morsinko on kaksivuotinen keltakukkainen kasvi, joka tuottaa ensimmäisenä vuonna vain lehtiosan ja vasta seuraavana vuonna se kukkii ja siementää. Indigon esiasteita löytyy eniten ensimmäisen vuoden lehdistä (Kuva 6). Suomessa villiä morsinkoa esiintyy lähinnä rannikon leudossa ilmastossa. Morsinkoa myös viljellään ja onkin todettu, että morsinko kasvaa parhaiten runsasravinteisessa ja kuohkeassa maassa. Morsingon viljely tulisi toteuttaa 3–4 vuoden kiertoviljelynä. Se kylvetään keväällä, yleensä toukokuussa suoraan maahan, jolloin ensimmäistä satoa päästään korjaamaan elokuussa. Morsingosta kerätään aina uloimmat lehdet, jättäen uudet pienemmät lehdet vielä kasvamaan. Indigon esiasteet muodostuvat parhaiten lämpimässä säässä, jolloin myös lehtien kasvu on voimakkaimmillaan. Lämpötilan laskiessa alle 8 °C:een morsingon lehtien tuotto pysähtyy kasvin mennessä lepotilaan. (Riihivilla, n.d.b)



Kuva 6. Ensimmäisen vuoden morsinkokasvi. (Riihivilla n.d.)

Toisena vuonna morsinko alkaa taas kasvaa lämpötilan noustessa yli 10 °C:een. Toisena vuonna lehtiä ja siten myös värisatoa tulee vähemmän, sillä kasvin energia menee kuvassa 7 nähtävän kukkavarren kasvattamiseen, jossa ei ole indigon esiasteita. Täysikokoinen kukka voi olla jopa metrin korkuinen. Kukinnan jälkeen syksyllä morsingosta voidaan kerätä siemeniä myöhempää kasvatusta varten. (Riihivilla, n.d.b)



Kuva 7. Toisen vuoden morsinkokasvi. (Riihivilla n.d.)

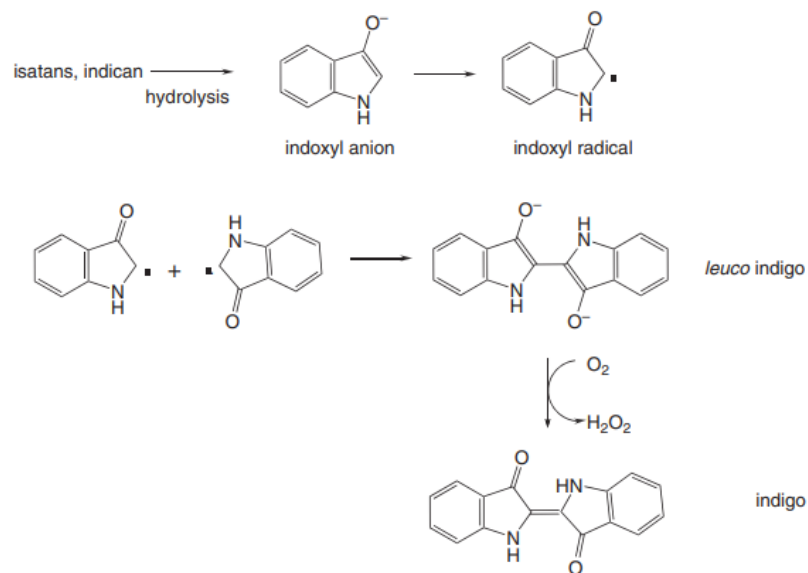
Saatavan indigon määrään vaikuttaa lehtisadon ja sen kuiva-aineen määrä, niiden sisältämä indigopitoisuus sekä eristysmenetelmä. Myös maaperällä, kasvukauden lämpötilalla ja sillä, miten hyvin satoa on hoidettu, on merkitystä. Indigopitoisuus voi vaihdella hyvinkin paljon lehtien kesken, nuoremmissa lehdissä pitoisuus voi olla moninkertainen verrattuna vanhempiin. Keskimääräinen indigosato vaihtelee välillä 1–4 grammaa lehtikiloa kohden. Määrien konkretisoinniksi yhdellä grammalla väriä voidaan värjätä noin 20 grammaa kuitua. (Keskitalo, 2005, 10; Woad extraction, n.d.)

Tutkimukset ovat osoittaneet, että morsinkoa voidaan viljellä ja indigoa valmistaa suomalaisilla maatiloilla. Myös markkinointitutkimusta kiinnostuksesta kotimaiseen indigoon on tehty positiivisin tuloksien. Värjäämiseen etsitään jatkuvasti kemikaalivapaita menetelmiä, jollaisen luonnonindigo tarjoaa. (Keskitalo, 2005, 10)

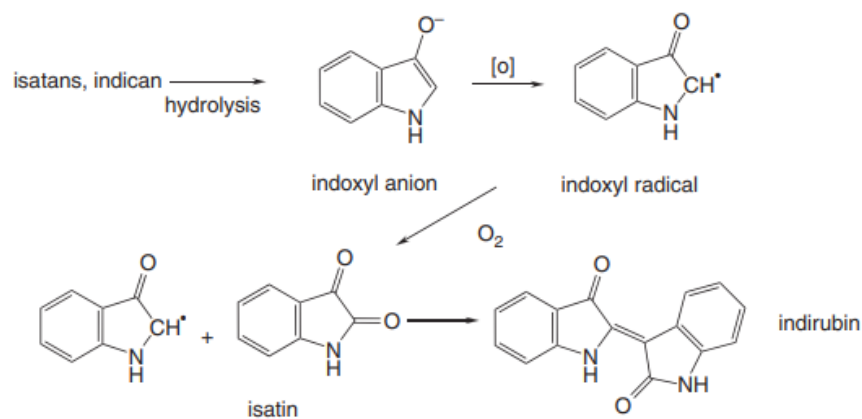
3.5 Uuttoprosessi

Uuttoprosessissa kiinteästä ja liukenemattomasta faasista erotetaan liukeneva aine nestefaasiin. Koska morsingossa ei itsessään ole sinistä pigmenttiä, vaan indigo on siinä esiasteina, ne pitää muuttaa indigoksi uuttamalla. Uuton pitää tapahtua mahdollisimman pian lehtien keräämisen jälkeen (ideaalitapauksessa tunnin sisällä), sillä indigopigmentin saanto pienenee ajan kuluessa lehtien keräämishetkestä alkaen. (Woad extraction, n.d.a)

Indigouuton kemiassa lämmin vesi vapauttaa käytettävän kasvin lehdistä entsyymejä, jotka puolestaan vapauttavat indigon esiasteista isatani B:stä ja indikaanista indoksyyliradikaaleja. Indoksyyliradikaalit muodostavat kellanvihreää leukoindigoa. Kellanvihreä leukoindigo muuttuu siniseksi indigoksi hapettuessaan (Kuva 8). Hapettumisprosessia vauhditetaan ilmastamalla indigolientä, jolloin happea sekoittuu liuokseen ja indigoa pääsee muodostumaan. Koko uuttoprosessia vauhdittavat myös emäksiset olosuhteet, jotka voidaan luoda sekoittamalla liemeen esimerkiksi ruokasoodaa. Indoksyyliradikaalit voivat hapettua myös isatiiniksi, jos lehdet saavat uuton aikana happea (Kuva 9). Tämä voi tapahtua esimerkiksi silloin, jos lehdet eivät ole kokonaan veden alla uuton aikana. Tällöin esiintyy epäpuhtauksia (punaista indirubiinia) aiheuttava sivureaktio. (Bechtold & Mussak, 2009, ss. 108–114)

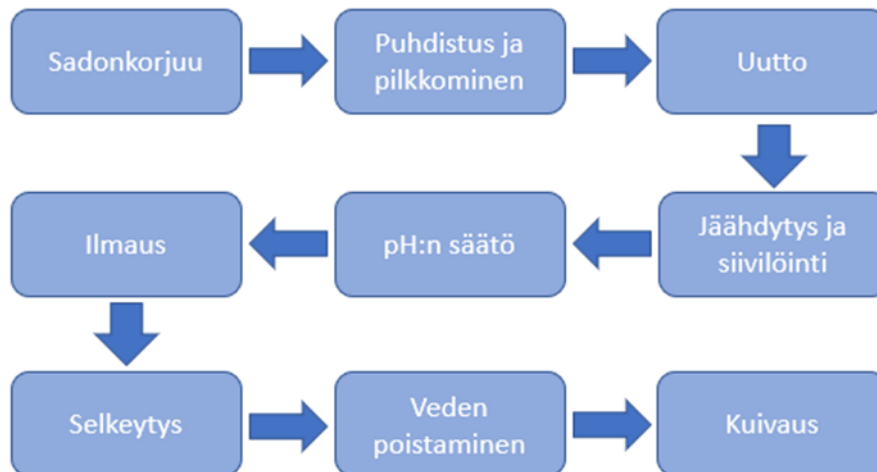


Kuva 8. Indigon esiasteiden hydrolysoituminen indoksyyliradikaaleiksi ja leukoindikon kautta indigoksi. (Bechtold & Mussak, 2009, s. 112)



Kuva 9. Esiasteiden hydrolysoituminen isatiiniksi ja indirubiiniksi. (Bechtold & Mussak, 2009, s. 113)

Indigon uuttoon on olemassa toisistaan hieman eroavia tapoja, joista tässä työssä esitellään kaksi erilaista tapaa. Vaikka tapoja on erilaisia, kaikki kuitenkin perustuvat samaan kaavaan, joka on esitetty kuvassa 10 lohkokaaaviona.



Kuva 10. Indigon valmistusprosessin lohkokaaavio.

Ensimmäisessä tavassa uuttoa aloitetaan pesemällä kerätty lehtisato mahdollisten ulkoisten epäpuhauksien poistamiseksi. Pesun kerrotaan lisäävän lopullisen indigon puhtautta. Lehdet voidaan myös pilkkoa. Tämän jälkeen lehdet upotetaan kiehuvaan veteen esiasteiden vapauttamiseksi. Lehtien lisäyksen vaikutuksesta veden tulisi jäähtyä noin 80 °C:ksi. Muutamien minuuttien kuumennuksen jälkeen seos jäähdytetään nopeasti esiasteiden säilymiseksi. Seuraavaksi lehdet siivilöidään pois veden joukosta ja lisätään joukkoon ruoka- tai kidesoodaa pH:n nostamiseksi noin yhdeksään. Liuoksen pH nostetaan, jotta esiasteisiin sitoutuneet sokerit vapautuisivat. Nesteen väri on keltavihreää/rusehtavaa tässä vaiheessa. Seuraavaksi seosta ilmastetaan joko sekoittaen voimakkaasti, tai kaatamalla astiasta toiseen. Hapen sekoittuessa liuokseen esiasteet yhdistyvät indigoksi ja seos muuttuu siniseksi. Tämä vaihe kestää noin kymmenen minuuttia. Liuos jätetään selkeytymään muutaman tunnin ajaksi, jonka aikana sininen väri saostuu (sedimentoituu) vedestä ja laskeutuu astian pohjalle. Pinnalle jäänyt vesi voidaan poistaa saaden konsentroidumpi indigoliuos. Väri voidaan käyttää pian valmistuksen jälkeen liuoksena tai se voidaan kuivattaa jauheeksi, jolloin se säilyy hyvin pitkiä aikoja. (Woad extraction, n.d.b; n.d.c; Keskitalo, 2005, 10)

Toinen tapa indigon uuttoon on käyttää vesihaudetta. Tässä tekniikassa käytettävä astia täytetään lehdillä ja päälle lisätään 50–60-asteista vettä niin, että lehdet peittyvät kokonaan. Lehtien tulisi pysyä veden pinnan alapuolella koko uuttoa ajan, joten painon käyttö lehtien päällä on suositeltavaa. Tämän jälkeen astia, jossa lehdet ovat, laitetaan

vesihauteeseen, jonka lämpötilaa pidetään koko uuton ajan (4–5 tuntia) 50–60 asteessa. Uuton aikana lehtien entsyymit vapautuvat nesteeseen lehden vahingoittuessa. Vapautuneet entsyymit puolestaan saavat aikaan indigon esiasteen indoksyilin vapautumisen lehdistä. Uuton jälkeen liemi siivilöidään astiaan ja sekaan lisätään emäksistä ruokasoodaa (NaHCO_3) pH:n nostamiseksi. Ohjeellista määrää emäksen lisäykselle ei ole, vaan ruokasoodaa lisätään sen verran, että pH saadaan emäksiseksi, jolloin on silmin havaittavissa liemen värinmuutos sinertäväksi. Emäksen lisääminen lisää ja nopeuttaa indigotiinin syntymistä. Liemessä tulisi heti olla havaittavissa värinmuutos, kun indoksyylimolekyylit yhdistyvät hapen ansiosta muodostaen indigotiinia. Seuraavaksi lientä sekoitetaan voimakkaasti hapen vaikutuksen maksimoinniksi, kunnes liemen väri ei enää muutu. Valmiin liemen voi säilöä tai hyödyntää heti. Tätä ohjetta mukailtiin myös tässä työssä suoritettussa uuttoprosessissa. (Riihivilla, 2010; Bechtold, Turcanu, Geissler & Ganglberger, 2001)

4 PUUPINNOITTEET

Pintakäsittelymateriaaleja on tänä päivänä lukematon määrä erilaisiin spesifeihin käyttötarkoituksiin. Pinnoitteet voidaan luokitella esimerkiksi sideaineen, ohenteen tai kuivumistavan mukaan. Puupinnoitteina käytetään yleisesti maaleja, lakkoja, kittejä, petsejä ja puunsuojia. Ne koostuvat pigmenteistä, sideaineista, täyteaineista sekä liuotteista ja erilaisista apuaineista. Näiden ainesosien suhteita muuttamalla vaikutetaan pinnoitteen olomuotoon sekä säilyvyyteen levitettäessä ja valmiina pintana. (Lipponen, 2013)

Puuta pinnoitetaan, koska sen orgaaninen rakenne voi aiheuttaa materiaalin tummumista, kieroutumista tai halkeamista. Ilman käsittelyä puu on myös altis lialle, kulumiselle sekä etenkin kosteissa olosuhteissa erilaisten mikrobien vaikutuksille. Puuta voidaan pinnoittaa myös esteettisistä syistä, esimerkiksi kiillon, värin tai kuvioiden aikaansaamiseksi. Pinnoittaminen lisää myös puun kulutuskestävyyttä, iskunkestävyyttä, ja sääolosuhteidenkestävyyttä. (Lipponen, 2013; Puutuoteprosessit, n.d.)

4.1 Öljyt

Öljyt voidaan jakaa kuivuviin ja ei-kuivuviin. Kuivuvia öljyjä ovat muun muassa pellavaöljy, unikoöljy sekä ruokaöljyt. Kuivumattomia öljyjä taas ovat esimerkiksi risiiniöljy ja parafiiniöljy. Öljyt ovat luonnollisia aineita, joilla puuta voidaan käsitellä, kun tarkoituksena on parantaa puun kosteuden ja lian hylkivyyttä. Lisäksi muun muassa pellavaöljyn on todettu suojaavan puuta mikrobeilta happaman pH:n vuoksi. Tässä työssä hyödynnetään pinnoitevalmistaja Uulan pellavapuuöljyä. (PuuProffa, n.d.)

4.2 Väriaineet

Väriaineet ovat pinnoitteisiin lisättäviä aineita, jotka muokkaavat pinnoitteen optisia ominaisuuksia, kuten läpikuultavuutta ja valon absorptiota ja hajontaa. Väriaineet voivat olla joko läpikuultavia tai läpikuultamattomia. Läpikuultavat värit voivat olla pinnoitteeseen liukenevia, jolloin niitä kutsutaan väriaineiksi (eng. dye) tai liukenemattomia, jolloin niitä kutsutaan pigmenteiksi (eng. pigment). (Bulian & Graystone, 2009, s. 125)

Väriaineet voidaan jakaa orgaanisiin ja epäorgaanisiin. Epäorgaaniset ovat sakeampia ja läpikuultamattomampia kuin orgaaniset, mutta orgaaniset tarjoavat laajemman kirjon kylläisiä värejä. Orgaanisten värien synteesi on monivaiheinen prosessi, mikä tekee niistä epäorgaanisia värejä kalliimpia. (Bulian & Graystone, 2009, s. 126)

4.3 Mitattavat ominaisuudet

Pinnoitteen laatu riippuu monista tekijöistä, etenkin pinnoitettavasta materiaalista sekä pinnoitusmenetelmästä. Ulko-olosuhteisiin tarkoitettun puupinnoitteen tärkein ominaisuus on säänkestävyys, mutta sen mittaaminen luonnollisin keinoin on hyvin aikaa vievää. Tämän vuoksi on kehitetty kiihdytettyjä ilmastorasitustestejä, joiden avulla pinnoitteen ominaisuuksia voidaan määrittää pienemmällä aikavälillä. Sääolosuhteita testatessa seurattavia parametreja ovat muun muassa halkeilu, hilseily, tarttuvuuden alentuminen, kiillon väheneminen, värinmuutokset ja homeen kasvu. (Bulian & Graystone, 2009, s. 156, 183)

Muita mahdollisia mitattavia ominaisuuksia puupinnoitteille ovat: rakenne, kiinto- ja orgaanisen aineen määrä, pigmenttipitoisuus, tiheys, viskositeetti, käyttöikä, minimilämpötila tasaisen pinnan muodostumiselle, kuivumisaika, valon läpäisevyys (läpikuultavuus), väri, valon heijastavuus (kiilto), pinnoitteen paksuus, adheesio (tarttuvuus), pinnan kovuus, pinottavuus, vedenläpäisevyys, kestävyys biologista pilaantumista vastaan sekä mekaanisen (naarmuuntuminen, hankaus, iskut) ja fyysisen (kosteus ja kuiva kuumuus) rasituksen kestävyys. (Bulian & Graystone, 2009, s. 159–190)

5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Työssä vertailtavana oli kolme eri pigmenttiä, joista jokaista sekoitettiin pinnoitevalmistaja Uulan pellavapuuöljyyn saaden aikaan värillinen puupinnoite. Vertailtavat pigmentit olivat Natural Indigo Finland -yrityksen tuottama luonnonindigo, synteettinen kaupallinen indigo, sekä Uulan kaupallinen sininen pigmentti. Näyttemateriaalina työssä käytettiin höylättyä ja hiottua mäntylautaa. Työssä tutkittiin UV-valon, lämpötilan ja kosteuden vaikutusta värjättyllä pellavaöljyllä pinnoitettuihin näytteisiin kiihdytetyn ilmastorasitustestin avulla. Tämän testin vaikutuksia näytteisiin seurattiin sekä väri- että kiiltomittauksilla. Testijakson kokonaispituus oli 12 viikkoa, jonka aikana mittauksia suoritettiin viikoittain.

5.1 Indigon uutto Lepaan väritattaresta

Osana opinnäytetyön etenemistä toteutettiin kokeilumuotoinen indigon uuttoprosessi, jotta nähtiin prosessin konkreettiset vaiheet ja eteneminen. Toisin kuin varsinaisessa tutkimuksessa käytetty, morsingosta peräisin oleva Indigo, tämä uutto tehtiin Lepaan kasvihuoneissa kasvatetusta väritattaresta. Uuton ideana oli myös saada tutkimusmateriaalia myöhempiä tutkimuksia varten.

Lepaalla kasvaneet väritattaret olivat saaneet kasvaa noin kolmen kuukauden ajan ja olivat uuttohetskellä hyvin runsaslehtisiä, keskimäärin 50 senttimetriä korkeita. Kuvassa 11 sivulla 14 on väritatar ennen uuttoa aloittamista. Kuvassa kasvin väri vääristyy johtuen kasvihuoneen valaistuksesta, todellisuudessa kasvin väri on tummemman vihreä. Prosessi aloitettiin leikkaamalla kasvien varret irti kasvatusruukuista.



Kuva 11. Väritatar kasvihuoneessa Lepaalla ennen uuttoa.

Leikatut varret siirrettiin kokonaisina uuttopaikalle, jossa lehdet irrotettiin varsista uuttoa varten. Kasvista käytettiin pelkät lehdet, koska kasvilla olevat Indigon esiasteet ovat juuri niissä. Kaksi kattilaa ja yksi 5 litran kanisteri täytettiin lehdillä, ja päälle laskettiin 57-asteista hanavettä. Käytössä olevien kattiloiden kokoeron vuoksi ensimmäiseen lisättiin lehtiä 700 grammaa ja vettä 4,2 litraa. Toiseen uuttokattilaan lehtiä lisättiin 1 100 grammaa ja vettä 6,5 litraa. Kanisteri täytettiin vedellä mahdollisimman täyteen ilmatilan minimoimiseksi ja suljettiin korkilla. Kanisteri jätettiin tämän jälkeen uutumaan seitsemäksi vuorokaudeksi niin sanottuna kylmäuuttona. Tämän jälkeen kattilat laitettiin vesihautteeseen lämpötilan tasaisuuden ylläpitämiseksi. Uutto tapahtui pitämällä lehti-vesiseos 55–60 °C:ssa yhteensä neljän tunnin ajan.

Neljän tunnin uuttamisen jälkeen lehdet siivilöitiin nesteestä. Tuloksena saatiin ruskeahkoa uuttolientä, jossa lehdistä vapautuneet indigon esiasteet olivat. Toisen kattilan uuttolieimi varastoitiin saadussa esiastemuodossa 5 litran kanisteriin, kun taas ensimmäisen kattilan uuttolieimi saatettiin indigo-muotoon ruokasoodan ja sekoittamisen avulla. Heti ruokasoodan lisäämisen jälkeen oli havaittavissa selkeä värinvaihdos, kun ruskeasta liemestä muuttui tummaa, sinimustaa indigolientä. Tämäkin varastoitiin 5 litran kanisteriin myöhempää käyttöä varten.

5.2 Näytteiden valmistelu

Tutkimuksessa haluttiin tutkia nimenomaan puupinnoitteita, joten näyttemateriaaliksi valittiin Starkin höylättyä, 15 x 70 x 320 mm kokoista

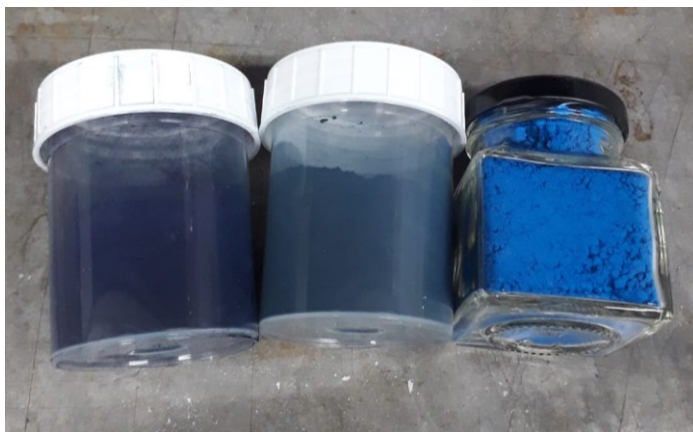
mäntylautaa (Kuva 12). Näytelautojen koko määräytyi puhtaasti nopeutetussa olosuhdetestaamisessa käytettävän laitteiston kapasiteetin mukaan. Näytteiden valmistelu suoritettiin SFS-EN 927-6:2018 -standardin ohjeistusta mukaillen.

Näytteiden valmistelu aloitettiin hiomalla höylätty pinta käsin karkeusluokitusta 150 vastaavalla hiomapaperilla. Pinnan hiominen rikkoo puun höyläyksen jäljiltä olevan hyvin tasaisen pinnan, jolloin pinnoite tarttuu näytteeseen paremmin.

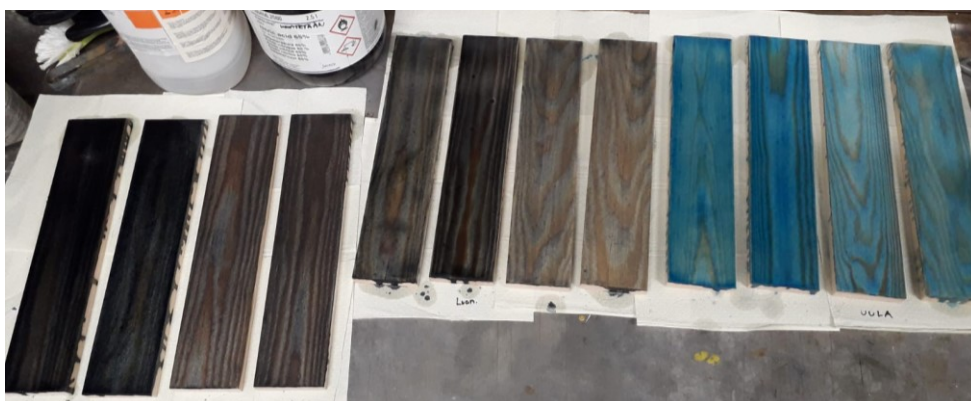


Kuva 12. Mäntylauta hiottuna ennen pinnoitusta.

Hionnan jälkeen näytteet maalattiin. Työssä vertailtavana oli kolmea erilaista pigmenttijauhetta; luonnonindigo, synteettinen indigo, sekä pinnoitevalmistaja Uulan sininen pigmentti (Kuva 13, s. 16). Pinnoitteena käytettiin Uulan ulkopuupinnoille tarkoitettua, suomalaisesta keitetystä pellavaöljystä valmistettua puuöljyä. Jokaisesta värijauheesta sekoitettiin puuöljyn kanssa seos, joihin kuhunkin lisättiin värijauhetta viisi prosenttia. Kullakin pigmentillä värjättyllä öljyllä pinnoitettiin kaksi näytelautaa kahdella öljykerroksella, ja kaksi lautaa neljällä öljykerroksella. Yhteensä siis kullakin värillä pinnoitettiin neljä näytelautaa (Kuva 14, s. 16). Näiden lisäksi pinnoitettiin pelkällä öljyllä kaksi näytelautaa kahdella kerroksella, ja kaksi näytelautaa neljällä kerroksella. Jokaisen pinnoitekerrosten lisäämisen välissä edellisen kerroksen annettiin kuivua 30 minuuttia. Vertailukohdaksi tutkimukseen otettiin mukaan myös kaksi pinnoittamatonta näytelautaa. Jokaista näytelautaa tehtiin kaksi kappaletta, joista toinen näyte jäi verrokiksi ja toiselle suoritettiin nopeutettu ilmastorasitustesti.



Kuva 13. Värijauheet vasemmalta oikealle: synteettinen indigo, luonnonindigo, Uulan sininen.



Kuva 14. Näytelaudat pinnoitettuna vasemmalta oikealle: synteettinen indigo, luonnonindigo, Uulan sininen.

Pinnoittamisen jälkeen näytteitä varastoitii kahden viikon ajan huoneenlämmössä, jonka jälkeen näytteistä määritettiin väri ja kiilto ennen nopeutetun olosuhdetestaamisen aloittamista. Standardissa SFS-EN 927-6/2018 suositellaan mittaamaan näytteistä myös pinnoitteen paksuus ja adheesio, mutta koska tarkoituksena on testata ainoastaan pigmenttien eroja, pinnoitteen paksuuden ja adheesion ei oleteta vaihtelevan kovin merkittävästi näytteiden kesken.

5.3 Kiihdytetty ilmastorasitus

Puunäytteitä vanhennettiin QUV kiihdytetyn ilmastorasituksen testilaitteella (Kuva 15, s. 17) SFS-EN 927-6/2018 -standardia mukailien. QUV-testauskaapilla on mahdollista luoda luonnossa kuukausien tai vuosien aikana saavutettavat muutokset näytteeseen muutamista päivistä muutamiiin viikkoihin kestävässä ajanjaksossa. Tarkoituksena on osoittaa materiaalin kestävyys ja soveltuvuus ulko-olosuhteisiin. Laitteen toiminta perustuu vuorotteleville UV-säteily- ja kondensaatio- ja kondensaatio- ja kondensaatio- ja kondensaatio-

simuloi luonnollista auringonvaloa, sekä sadetta ja kastetta. (YTM-Industrial, n.d.)

Tässä työssä käytetty testisykli koostui jatkuvatoimisesta, neljän tunnin jaksoissa tapahtuvasta altistamisesta vuoroin UV-säteilylle 60 °C:n lämpötilassa ja kondensaatiokosteudelle 40 °C:n lämpötilassa. Varsinaista vesisuihkutusvaihetta ei testissä käytetty. Käytetty sykli eroaa täysin standardin syklistä, koska vielä ei ollut käytettävissä UV-kaappia, jossa olisi vesisuihkutustoiminto. Standardista poikkeaminen ei kuitenkaan tässä tapauksessa haittaa, sillä tavoitteena on näytteiden keskinäinen vertailu.

Näytteet otettiin pois testikaapista ainoastaan kerran viikossa tapahtuvien väri- ja kiiltomittauksen ajaksi. Mittaukset suoritettiin aina UV-vaiheen aikana, jotta näytteet olisivat kuivia mittauksia tehtäessä. Sykli pysäytettiin mittauksen ajaksi, jotta näytteet saivat täyden neljän tunnin altistuksen jokaisessa syklin vaiheessa. Näytteet myös käännettiin jokaisen mittauksen yhteydessä tasaisimman mahdollisen lopputuloksen varmistamiseksi (kuva 16, s. 18). Yhteensä altistamista jatkettiin 12 viikon ajan.



Kuva 15. UV-testikaappi (QUV).



Kuva 16. Näytteet UV-testikaapissa.

5.4 Värimittaus

Värimittaukset suoritettiin Datacolor 600 TM -spektrofotometrillä (Kuva 17, s. 19). Väri mitattiin jokaisesta näytteestä, yhteensä kolmesta eri mittauspisteestä (Kuva 18, s. 19), vertailtavuuden ja tulosten luotettavuuden varmistamiseksi.

Värin määrittäminen perustuu CIELAB-systeemiin. Mittaamisen tuloksena saatiin L-, a- ja b-arvot, joista L-arvo kertoo värin valoisuudesta välillä 0-100, jossa 0 tarkoittaa täysin mustaa ja 100 täysin valkoista. A- ja b-arvot puolestaan kertovat väristä itsestään. L-, a- ja b-arvot muodostavat yhdessä väriavaruuden, jossa positiiviset a-arvot määrittävät värin punaisuutta ja negatiiviset värin vihreyttä. Puolestaan positiiviset b-arvot määrittävät värin keltaisuutta ja negatiiviset sinisyyttä. (Lai So, He & Xin, 2014) Värimittarilla saatujen tulosten avulla pystyttiin laskemaan näytteiden kokonaisvärinmuutokset kaavalla 1:

$$\Delta E = [(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

jossa:

(L-L₀), (a-a₀) ja (b-b₀) ovat muutoksia alkuarvon ja lopullisen arvon välillä ja ΔE on kahden värin laskettu etäisyys kolmiulotteisessa L, a ja b väriavaruudessa. Mitä korkeampi ΔE-arvo on, sitä suurempi on värinmuutos.



Kuva 17. Datacolor 600 TM.



Kuva 18. Esimerkki näytteiden mittauspisteiden merkitsemisestä.

5.5 Kiillon mittaus

Kiillon mittaaminen toteutettiin kannettavalla micro-TRI-gloss-kiilto mittarilla, joka soveltuu käytettäväksi lähes kaikille materiaaleille. Kiilto mittarin mitta-geometriat ovat 20, 60 ja 85 astetta. (S.O.Strömberg, n.d.)

Tässä työssä käytettiin 60 asteen mittauskulmaa, jolla mitattaessa kiiltoryhmät jakautuvat taulukon 1 mukaisesti. Kiilto mitattiin jokaisesta näytteestä, kolmesta eri mittauspisteestä, vertailtavuuden ja tulosten luotettavuuden varmistamiseksi. Useampaan mittauspisteeseen kussakin näytteessä päädyttiin, koska puun pinta on materiaalina epätasainen, jolloin myös kiiltävyys on eri kohdissa eri asteista. Mittauspisteet näkyvät kuvassa 18 sivulla 19 näytelaudan oikeaan reunaan merkittyinä viivoina. Kiilto mittaukset suoritettiin viikoittain, yhteensä 12 viikon ajan.

Taulukko 1. Kiiltoryhmät 60 asteen mittauskulmassa (Tikkurila n.d.)

Kiiltoryhmät 60°:en kulmassa	yksikköä
Täyskiiltävä	>80
Kiiltävä	61–80
Puolikiiltävä	36–60
Puolihimmeä	11–35
Himmeä	6–10
Täyshimmeä	0–5

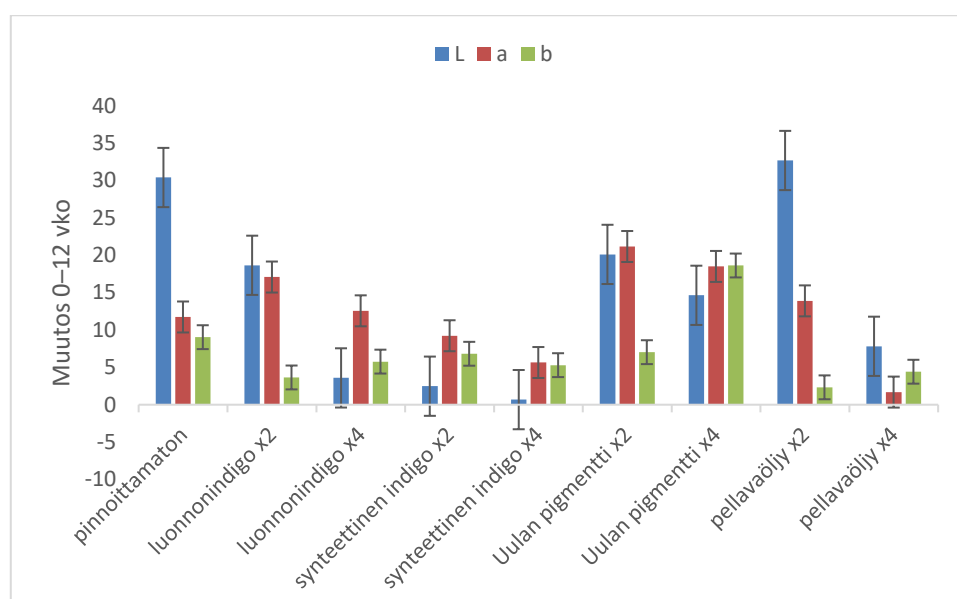
6 TULOKSET

Kiihdytetyllä ilmastorasitustestillä voidaan saada tulokset jopa 5–20 kertaa nopeammassa ajassa verrattuna luonnonolosuhteisiin, riippuen valituista altistusolosuhteista. Testi antaa arvokasta dataa, koska sen avulla kokeita voidaan kontrolloida ja tarvittaessa toistaa. Luonnolliset säätetit antavat luotettavamman tuloksen kuin laboratorioissa suoritettavat testit, mutta niiden kesto on huomattavan paljon pidempi. Ulkotestaustakin kyllä tehdään, mutta enemmän valmiimmille tuotteille, jotka ovat jo muissa testeissä todettu varteenotettaviksi vaihtoehtoisiksi tuotantoon. Uusille kokeiluille, kuten tässä tapauksessa, kiihdytetyt testit ovat suositeltavia, jotta ei hukata liikaa aikaa ulkokäyttöön täysin soveltumattomien näytteiden tutkimiseen ulkotestikentillä. Kiihdytetyllä testillä saadaan nopeasti karkea arvio näytteen säänkestävyydestä. Koska keinotekoisesti ei täysin pystytä simuloimaan luonnollista puun hajoamista ulko-olosuhteissa, keskitytään testeissä yleensä seuraamaan UV-valon, kosteuden ja lämpötilan aiheuttamia muutoksia. Samat tekijät, jotka siis muodostavat sään, itseasiassa aiheuttavat puun biologisen hajoamisen ja vaikuttavat heikentävästi puun suojäkäsittelyyn, kuten pinnoitteisiin. Sääaltistuksen aiheuttamia muutoksia ei tule sekoittaa hajottajaeliöiden,

kuten sienten aiheuttamiin vaurioihin. (Teacă, Roşu, Bodîrlău, & Roşu, 2013, ss. 1479–1481) Tässä osiossa on esiteltyä kiihdytetyn ilmatorasituksen vaikutukset tutkimuksessa käytetyille pellavapuuöljypinnoitetuille näytteille analysoituna värin- ja kiillonmuutosten avulla. Kuvat näytteistä ennen ja jälkeen testijakson on esitetty liitteessä 1.

6.1 Värinmuutos

Värimittaukset suoritettiin Datacolor 600 TM -spektrofotometrillä jokaisesta näytteestä ja kolmesta eri mittauspisteestä. Värin määrittäminen perustuu CIELAB-systeemiin. Mittaamisen tuloksena saatiin L-, a- ja b-arvot. Arvot muodostavat yhdessä väriavaruuden, jonka kautta näytteiden värinmuutosta voidaan analysoida. Muutoksia näytteiden värissä seurattiin yhteensä 12 viikon ajan. Kuvassa 19 on esitetty näytteiden L-, a- ja b-arvojen muutokset testijakson aikana absoluuttisena muutoksena pylväsdiagrammin muodossa. Muutokset on laskettu kolmen mittauspisteen keskiarvoista. Toisin sanottuna diagrammista nähdään näytteiden kokeman värinmuutoksen suuruus kaikkien kolmen arvon osalta verraten lopputilannetta alkutilanteeseen. Kuvaajaan on lisätty myös keskiarvojen keskivirheet. Tarkemmin L-, a- ja b-arvojen muutoksia käsitellään seuraavissa kappaleissa.



Kuva 19. Näytteiden L-, a- ja b-arvojen keskiarvojen absoluuttiset muutokset 12 viikon testijakson aikana ja niiden keskivirheet.

6.1.1 L-arvot

Värimittauksessa L-arvot kertovat värin niin kutsutusta valoisuudesta. Arvoasteikko kulkee nolasta sataan, nollan kuvastaessa täysin mustaa näytettä ja sadan täysin kirkasta valkoista. Värinmuutokset L-arvojen

osalta on esitetty sivulla 23 kuvassa 20 olevassa kuvaajassa kolmen mittauspisteen keskiarvona suhteessa kuluneeseen aikaan.

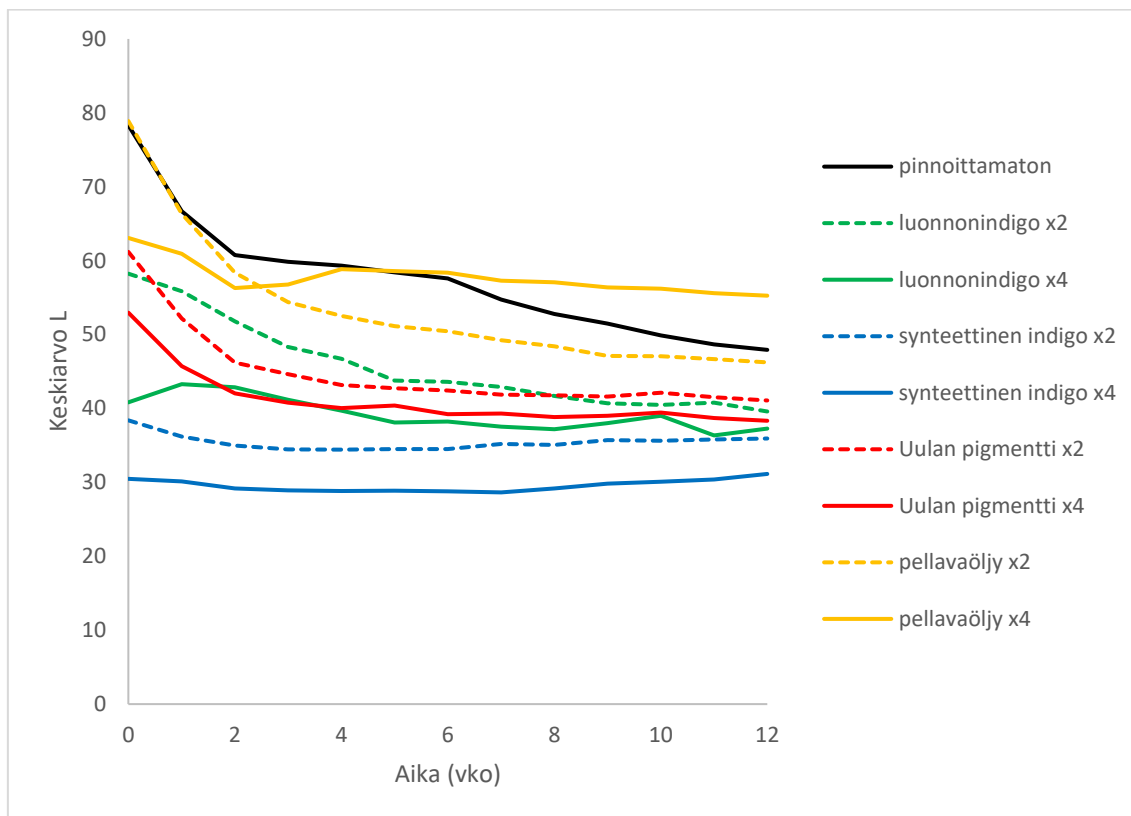
Tuloksista nähdään kaikkien näytteiden jonkinasteinen tummuminen testijakson edetessä. Eniten tummumista on havaittavissa niissä näytteissä, joiden pinnoittamisessa ei ole käytetty lainkaan pigmenttiä. Nämä näytteet olivat myös lähtökohtaisesti kaikkein vaaleimpia. Näytteiden tummuminen on fotokemiallisen vanhenemisen seurausta (Teacä ym. 2013, s. 1492).

Vähiten muutosta L-arvoissa on tapahtunut synteettisellä indigolla pinnoitetuissa näytteissä. Näissä tuloksissa on havaittavissa puun luonnollinen tummuminen UV-valon vaikutuksesta. Pigmenttömissä näytteissä, kuten sivulla 35 liitteen kuvassa 1 näkyy, puun tummuminen on voimakkainta. Pigmentti siis osaltaan peittää puun tummumisen havaitsemista pigmentin takaa. Mitä tummempi näyte lähtökohtaisesti on ollut, sitä vähemmän kiihdytetty ilmastorasitus siihen vaikuttaa. Luonnonindigo sijoittuu tuloksien keskivaiheille tummuessaan vähemmän kuin pigmenttömät näytteet ja Uulan pigmentillä pinnoitetut näytteet, mutta enemmän kuin synteettisellä indigolla pinnoitetut näytteet.

Öljyllä pinnoitetuissa näytteissä on havaittavissa viikkojen 2 ja 3 välissä, että kaksi kertaa pinnoitettu näyte muuttuu tummemmaksi, kuin neljä kertaa pinnoitettu. Toisin sanottuna kaksi kertaa pinnoitettu näyte siis tummuu enemmän, kuin neljä kertaa pinnoitettu, ollen testin lopussa tummempi, kuin neljä kertaa pinnoitettu näyte. Tämä kuvaa neljän pinnoituskerroksen parempaa suojaustehoa verrattuna kahteen pinnoituskertaan.

Vertailtaessa kaksi, ja neljä kertaa pinnoitettuja näytteitä ilmenee myös, että testin alussa ero näytteiden L-arvojen välillä on suurempi, kuin testin lopussa. Syynä tähän on mitä todennäköisimmin puun tummuminen värin alla, joka tulee esille enemmän silloin, kun pigmenttiä on vähemmän ja puun luonnollinen väri kuultaa pinnoitteen lävitse.

Kuvan 20 sivulla 23 kuvaajasta huomataan myös, että suurin muutos kaikissa näytteissä tapahtuu ensimmäisten neljän viikon aikana testin aloittamisesta, jonka jälkeen muutokset tasoittuvat.



Kuva 20. Väriin L-arvojen (valoisuus) muutos viikkoina 0–12 näytteissä.

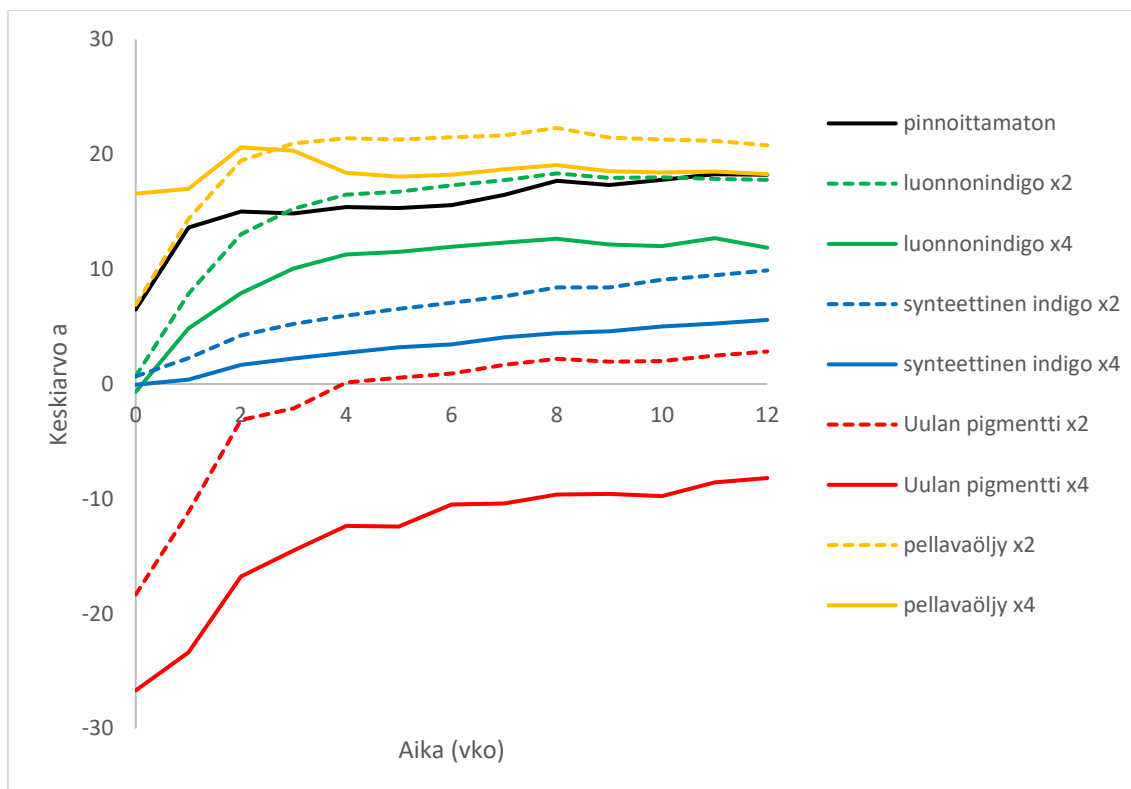
6.1.2 A-arvot

Väriinmittauksessa a-arvot kertovat väriin vihreydestä ja punaisuudesta. Nämä värit ovat toistensa vastavärit ja siten muodostavat asteikon vihreästä (-a) punaiseen (+a). Toisin sanottuna, mitä enemmän tulos on negatiivisen puolella, sitä vihreämpi näyte on ja mitä enemmän positiivisen puolella, sitä punaisempi. Väriinmuutokset a-arvojen osalta on esitetty kuvassa 21 sivulla 24 kolmen mittauspisteen keskiarvona suhteessa kuluneeseen aikaan.

Kaikki näytteet käyttäytyivät samankaltaisesti, jokainen näyte siis punertui mittausten edetessä. Eniten muutosta a-arvojen suhteen on havaittavissa Uulan sinisellä pigmentillä pinnoitetuissa näytteissä, kun taas vähiten muutosta on tapahtunut tältä osin neljä kertaa pelkällä öljyllä pinnoitetussa näytteessä. Tulos kertoo neljän öljykerroksen hyvällä suojauksella puuta kohtaan. Uulan pigmentin melko voimakas väriinmuutos kertoo pigmentin epästabiiliudesta UV-rasitusta vastaan.

Pinnoitekerrosten määrän vaikutuksen voi havaita selkeästi vertaamalla Uulan pigmentillä värjättyjä kaksi, ja neljä kertaa pinnoitettuja näytteitä toisiinsa. Käyrät ovat keskenään lähes identtiset, mutta neljä kertaa pinnoitetun väri on alusta alkaen intensiivisempi. Sama efekti näkyy muillakin pigmenteillä pinnoitetuissa näytteissä, mutta ei niin vahvasti.

Myös a-arvojen osalta luonnonindigo sijoittuu tuloksissaan keskivaiheille osoittaessaan suurempia muutoksia kuin synteettinen indigo, mutta pienempiä kuin Uulan pigmentti. Kuten L-arvojen osalta, myös a-arvojen merkittävimmät muutokset tapahtuvat ensimmäisten neljän viikon aikana testin aloittamisesta.



Kuva 21. Väriin a-arvojen (vihreästä punaiseen) muutos viikkoina 0–12 näytteissä.

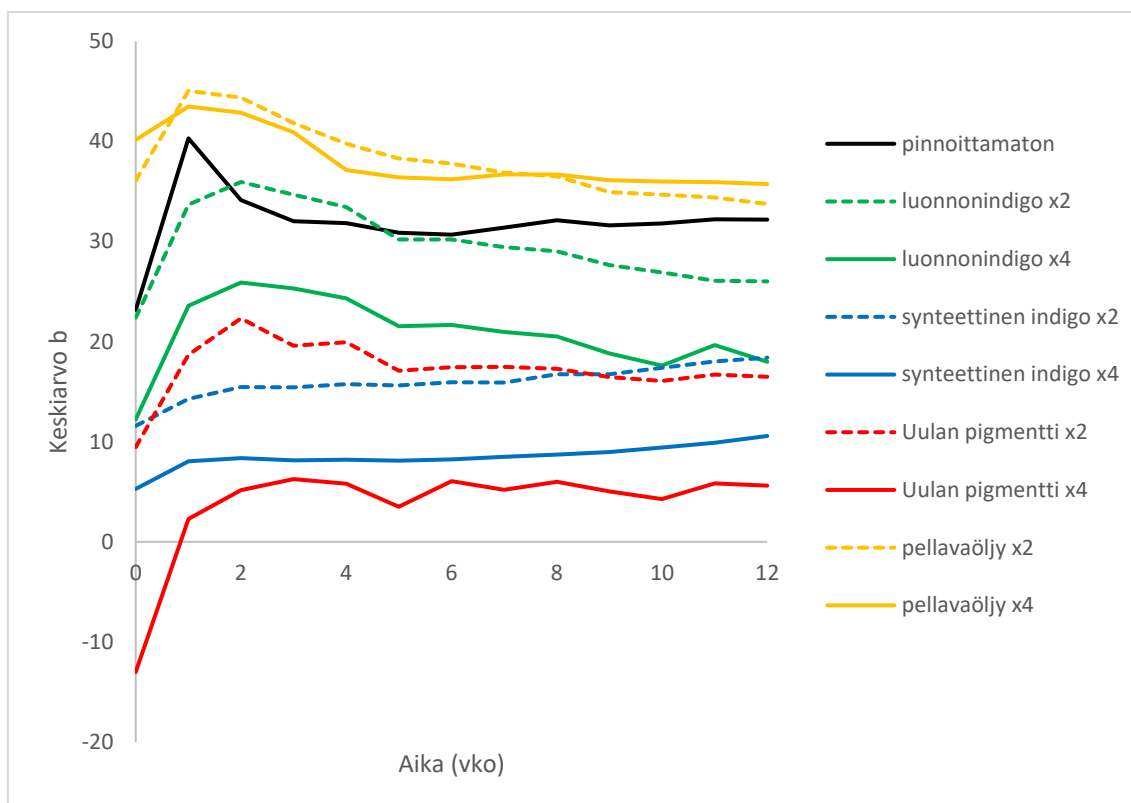
6.1.3 B-arvot

Väriinmittauksessa b-arvot kertovat väriin sinisyydestä ja keltaisuudesta. Nämä värit ovat toistensa vastavärit ja siten muodostavat asteikon sinisestä (-b) keltaiseen (+b). Toisin sanottuna, mitä enemmän tulos on negatiivisen puolella, sitä sinisempi näyte on ja mitä enemmän positiivisen puolella, sitä keltaisempi. Väriinmuutokset b-arvojen osalta on esitetty kuvassa 22 sivulla 25 kolmen mittauspisteen keskiarvona suhteessa kuluneeseen aikaan. Puun vanhentaminen kiihdytettyllä ilmastorasitustestillä näkyy kuvaajissa alun kellastumisena, mutta lähtee laskuun oletettavasti tummumisen vuoksi, joka näkyy lopulta keltaisuuden vähenemisenä.

Kellastumista selittää se, että luonnolliset biopolymeerit kokevat yleensä UV-valon vaikutuksesta syntyneen väriinmuutoksen lisääntyvänä keltaisuutena. Puu ja paperi, jotka ovat lignoselluloosapitoisia materiaaleja, ovat erityisen herkkiä valon aiheuttamalle kellastumiselle. (Teacă ym. 2013, s. 1483)

Jos vertaillaan pigmenttejä siltä kannalta, että tarkoituksena on tuottaa sinistä pigmenttiä sisältävä puupinnoite, on luonnonindigo alun perin kaikista vähiten sininen pigmentti kaikista kolmesta pigmenttiä sisältävästä näytteestä. Kuten liitteen kuvasta 2 nähdään, on puolestaan silminkin erotettavissa, että Uulan pigmentti on selkeästi kaikkein sinisin. Tätä näköhavaintoa vahvistaa myös kuvaajan tulokset neljä kertaa Uulan pigmentillä pinnoitetusta näytteestä. Puulle ominaisen kellertävyyden vuoksi on myös luonnollista, että kaikista keltaisimpina näyttäytyvät ne näytteet, joissa pigmenttiä ei käytetty. Muutosten voimakkuuden suhteen selkeästi vähiten b-arvojen muutosta on tapahtunut synteettisellä indigolla värjätuille näytteille, kun taas luonnonindigon ja Uulan pigmentin muutosten voimakkuudet ovat keskenään melko yhdenmukaiset.

Kuten edellisissäkin kohdissa, myös b-arvojen merkittävimmät muutokset ovat havaittavissa jo ensimmäisten neljän viikon kuluessa testin aloittamisesta.



Kuva 22. Väriin b-arvojen (sinisestä keltaiseen) muutos viikkoina 0–12 näytteissä.

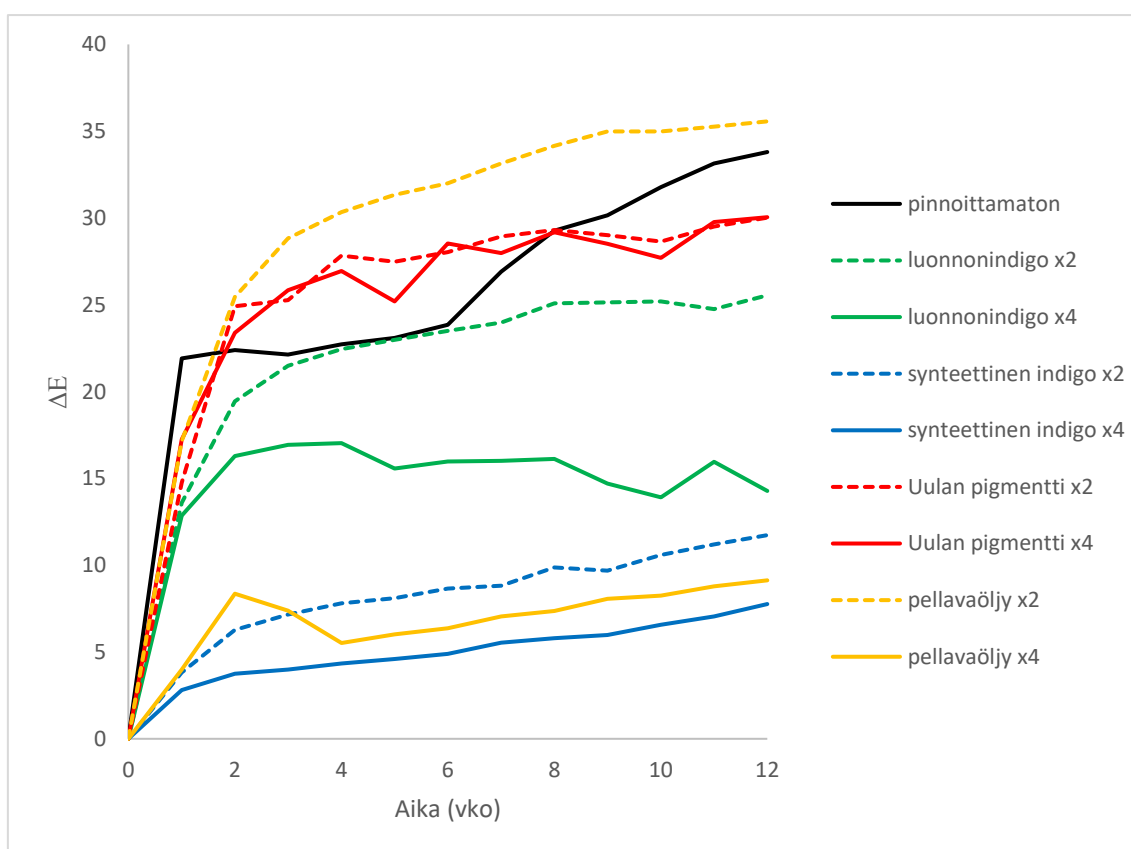
6.1.4 Kokonaisvärinmuutos ΔE

Värimittauksella saatujen L-, a- ja b-arvojen perusteella voidaan näytteille laskea kokonaisvärinmuutos kohdassa 5.4 esitetyllä kaavalla 1. Mitä suurempi ΔE -arvo saadaan, sitä suurempi kokonaisvärinmuutos. Tulokset

on esitetty kuvassa 23 kokonaisvärinmuutosten suhteena kuluneeseen aikaan.

Suurin ero kaksi ja neljä kertaa pinnoitetuissa näytteissä on pelkällä öljyllä pinnoitettujen näytteiden välillä. Tästä tuloksesta nähdään, kuinka paljon pinnoitekerrosten määrä vaikuttaa pinnoitteen suojaustehoon. Neljä pinnoitekerrosta luo huomattavasti paremman suojan kuin kaksi. Myös pinnoittamattoman näytteen kokonaisvärinmuutos on huomattavan suuri. Suuri kokonaisvärinmuutos UV-rasituksen seurauksena on pinnoittamattomalle puulle ominaista (Teacă ym. 2013, s. 1492).

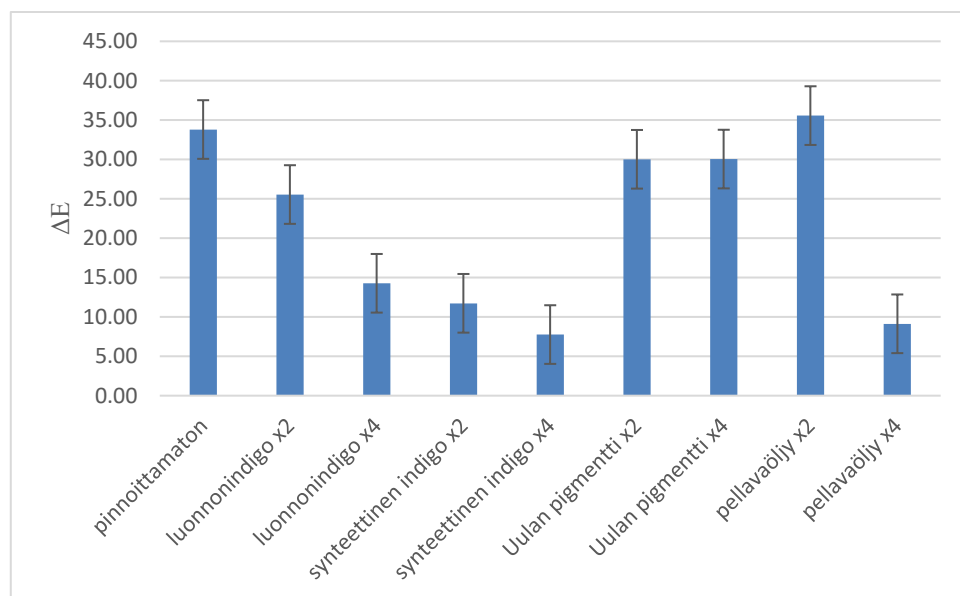
Pienimmät muutokset kokonaisvärinmuutokseen on synteettisellä indigolla pinnoitetuissa näytteissä. Näytteet olivat alun perinkin kaikkein tummimpia, joten on pääteltävissä, että voimakas pigmentti estää puun tummumista ja näin ollen hillitsee värissä tapahtuvia muutoksia. Positiivisena huomiona kokonaisvärinmuutoksissa heti synteettisen indigon jälkeen vähiten muutoksia on tapahtunut neljä kertaa luonnonindigolla pinnoitetussa näytteessä.



Kuva 23. Näytteiden kokonaisvärinmuutokset (ΔE) viikkoina 0–12.

Kuvassa 24 sivulla 27 on esitetty kokonaisvärinmuutos koko 12 viikon testijakson loputtua pylväsdiagrammin muodossa. Diagrammi havainnollistaa edellä mainittuja havaintoja tuloksista yksinkertaistetulla esitystavalla. Esimerkiksi öljykerrosten määrän vaikutus suojaavuuteen, sekä pinnoittamattoman näytteen suuri värinmuutos näkyy diagrammista

selvästi. Diagrammista havaitaan myös jo aikaisemmin mainittu pigmenttien paremmuusjärjestys, kun tarkastellaan värin pysyvyyttä. Mitä pienempi kokonaisvärinmuutos näytteellä on, sitä paremmin se on säilyttänyt värinsä testijakson aikana.



Kuva 24. Kokonaisvärinmuutos näytteissä testijakson loputtua ja tulosten keskivirhe.

6.2 Kiilto

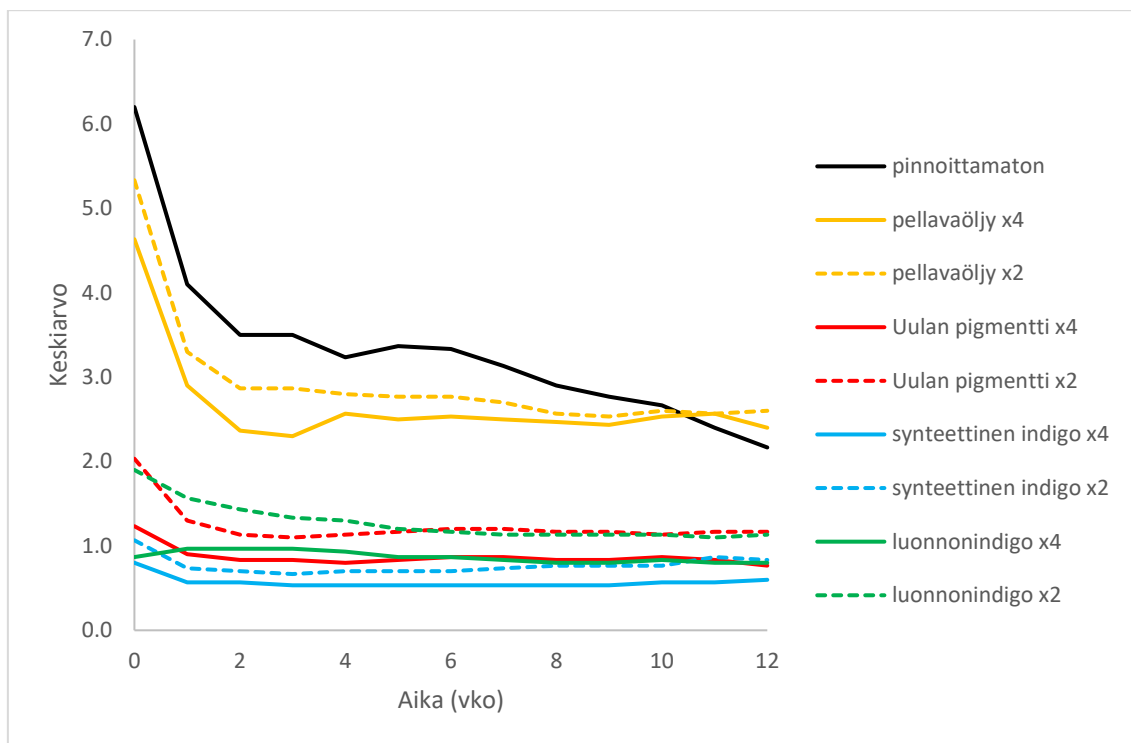
Kiillon mittaaminen toteutettiin kannettavalla micro-TRI-gloss-kiilto mittarilla. Työssä käytettiin 60 asteen mittauskulmaa, jolla mitattaessa kiiltoryhmät jakautuvat kohdassa 5.5 esitetyn taulukon 1 mukaisesti. Kiilto mitattiin jokaisesta näytteestä, kolmesta eri mittauspisteestä. Tulokset on esitetty sivulla 28 kuvassa 25 olevassa kuvaajassa mittauspisteiden keskiarvona suhteessa kuluneeseen aikaan.

Kuvaajasta huomataan, että tulokset jakautuvat selvästi kahteen osaan, pigmentittömät näytteet ja pigmentilliset. Pigmentittömät näytteet ovat selvästi kiiltävämpiä, kuin näytteet, joissa pigmenttiä on käytetty. Ihmissilmällekin tummimpana näyttäytyvät synteettisellä indigolla pinnoitetut näytteet sijoittuvat kiilto mittauksissa kaikkein matalimmiksi. Näistä tuloksista havaitaan, että mitä enemmän näytteessä puun pinta on näkyvissä, sitä kiiltävämpänä se näyttäytyy.

Kuvasta näkee, että kaikkien näytteiden kiilto pienenee testin ensimmäisinä viikkoina, jonka jälkeen muutos tasaantuu. Ajan kuluessa ulkoisille olosuhteille alttiilla puutuotteilla on taipumus menettää kiiltoansa haitallisen ultravioletti säteilyn vuoksi. UV-säteily hajottaa vähitellen pinnoitteen luoman kalvon vähentäen samalla pinnan kiiltoa. UV-valo aiheuttaa fotokemiallisen hajoamisen lähinnä soluseinämän ligniinipolymeerissä. Kun ligniini hajoaa, vesi huuhtoo hajoamistuotteita ja

irtaantuneita pintaselluloosakuituja aiheuttaen puulle karheen pinnan. (Ghosh, Gupta & Kumar, 2015)

Kaikki näytteet ovat erittäin mattapintaisia kiiltoarvojen vaihdellessa välillä 0,5–6,5. Nämä arvot kuvaavat kiiltoryhmiä täyshimmeä ja himmeä. Kaiken kaikkiaan pigmenttien väliset eroavuudet kiillon osalta ovat häviävän pieniä.



Kuva 25. Näytteiden kiiltomittausten keskiarvot viikkoina 0–12.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Värimuutos- ja kiiltomittauksista saatujen tulosten perusteella voidaan todeta puun tummumisen kuultavan pinnoiteöljyn ja siinä käytetyn pigmentin alta. Puun rakenne muuttuu UV-valon vaikutuksesta, jota pinnoiteöljy osaltaan vain hidastaa. Altistuessaan UV-valolle, kosteudelle ja lämmölle puu tummuu ja siinä käytetty pigmentti haalenee. Tämä aiheuttaa päällekkäisen efektin, jolloin itse pigmentin soveltuvuutta puuöljyn värikomponenttina on hankala arvioida. Tulosten analysointia vaikeuttaa myös se seikka, että kahdelle täysin eriväriselle kappaleelle lasketut ΔE -arvot eivät välttämättä korreloi ihmisisilmän havaitseman värimuutoksen suuruuden kanssa.

Kuten aikaisemmissakin tutkimustuloksissa (Teacă ym. 2013) on todettu, ilman pigmenttiä öljypinnoitetussakin puussa valoisuus (L) vähenee, kun taas a-, b- ja ΔE -arvot kasvavat vaikutusajan kasvaessa. Myös värimuutoksen nopeuden todetaan olevan suurimmillaan testin alkuvaiheessa. Tutkimuksessa todetaan myös kokonaisvärimuutoksen olevan yhteyksissä karbonyyliryhmien muodostumiseen, sekä ligniinin hajoamiseen puun pinnalla. Varsinkin puun pinnan kellastumisen todetaan ilmentävän ligniinin ja hemiselluloosan muutoksia. Kyseinen tutkimus tukee tässä työssä ilmenneitä oletuksia siitä, että näytteiden värimuutokset johtuvat suurimmalta osin alla olevan puun värimuutoksista pigmentin värimuutosten sijaan.

Kuten tuloksissa todettiin, parhaiten käytetyistä pigmenteistä puuta näyttäisi suojaavan tummuutensa ja peittävyytensä vuoksi synteettinen indigo. Seuraavaksi vähiten muutoksia oli havaittavissa luonnonindigolla pinnoitetuissa näytteissä. Huonoiten näistä kolmesta verratuista pigmenteistä testissä suoriutui kaupallinen pigmentti. Syy kaupallisen pigmentin kehnoon suojaustehoon voi olla siinä, että sitä ei välttämättä ole tarkoitettu käytettäväksi puuöljyyn sekoitettuna. Kaupallinen pigmentti oli myös kaikkein vaalein käytetyistä pigmenteistä, jolloin puu pinnoitteen alla altistui enemmän rasitukselle, kuin tummemmat indigopäällysteiset näytteet.

Synteettisen ja luonnonindigon ominaisuuksia väriaineina on tutkittu eniten tekstiilien värjäyksessä. Esimerkiksi Kawahito, Urakawa, Ueda ja Kaijiwara (2002) todistivat tutkimuksessaan luonnonindigolla värjättyjen vaatteiden värin olevan sinisempiä ja kirkkaampia, kuin synteettisellä indigolla värjättyjen. Tämän kerrotaan johtuvan luonnonindigon paremmasta kyvystä konsentroitua tekstiilikuidun pinnalle. Kuten tekstiileissä, myös puuta pinnoitettaessa luonnonindigolla värjättyt näytteet olivat kirkkaampia (L-arvot), kuin synteettisellä indigolla värjättyt. Toisin kuin tekstiilivärjäyksessä, pinnoitettaessa puuta indigolla värjättyllä puuöljyllä luonnonindigo ei ole tuloksiltaan sinisempi kuin synteettinen indigo. Tämä voi olla seurausta sekä puuöljyn punertavan ruskeasta että

puun itsensä kellertävästä sävystä, jotka sekoituessaan siniseen indigoon antavat hyvin tumman, jopa mustahkon lopputuloksen. Tämä selittyisi käytännössä päävärien (punainen, sininen ja keltainen) sekoittumisella, jotka saavat aikaan mustan värin.

Saatuja tuloksia käytetään pohjana jatkotutkimukselle saman aihepiirin parissa. Tulosten perusteella tultiin siihen johtopäätökseen, että tutkimusta jatketaan sekoittamalla pigmenttijauheet valkoiseen maaliin öljyn sijasta. Tällöin puun oman värin vaikutus ja sen tummuminen pinnoitteen alla saadaan vältettyä, eikä näin ollen häiritse tulosten tulkintaa. Kaupallinen pigmentti myös vaihdetaan vastaamaan paremmin indigopigmenttien väriä. Näin ollen saadaan luotettavampaa ja vertailukelpoisempaa dataa luonnonindigon soveltuvuudesta puupinnoitteen värikomponentiksi.

Tuloksista voitiin myös todeta, että lyhyemmälläkin testijaksolla saataisiin tarvittavat tulokset tutkimuksen toteuttamiseksi, koska kaikki merkittävimmät muutokset näytteissä oli havaittavissa jo ensimmäisten neljän testiviikon aikana. Suuri muutos alkuvaiheessa on mitä todennäköisimmin seurausta siitä, että suurin osa ligniinistä hajoaa ja eniten karbonyyliryhmiä muodostuu reaktion alkuvaiheessa, jolloin värinmuutos on nopeimmillaan. Loppuvaiheessa puun väri ei enää muutu yhtä paljon kuin alussa, koska suurin osa ligniinistä on jo hajonnut. (Teacă ym. 2013, s. 1491) Näin ollen tutkimusta on päätetty jatkaa lyhyemmällä, 6–8 viikon testijaksolla 12 viikon sijasta.

LÄHTEET

Bechtold, T. & Mussak, R. (2009). *Handbook of natural colorants*. Austria: A John Wiley and Sons, Ltd. Publication.

Bechtold, T., Turcanu, A., Geissler, S. & Ganglberger, E. (2001). Process balance and product quality in the production of natural indigo from *Polygonum tinctorium* Ait. Applying low-technology methods. *Bioresource Technology*, 81, ss. 171–177. Haettu 4.3.2020 osoitteesta [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00146-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00146-8)

Botanical colors. (n.d.). Organic indigo. Haettu 26.11.2019 osoitteesta <https://botanicalcolors.com/shop/natural-dye-extracts/organic-indigo/>

Bulian, F. & Graystone, J.A. (2009). *Industrial wood coatings – theory and practice*. Amsterdam Netherlands: Elsevier.

Cameo (2020). Indigo. Haettu 8.5.2020 osoitteesta <http://cameo.mfa.org/wiki/Indigo>

Chemspider (n.d.b). Indican. Haettu 8.4.2020 osoitteesta <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.390239.html?rid=9b2bc8fd-d95c-4a1c-a8cb-39796926a2f4>

Chemspider (n.d.a). Indigo dye. Haettu 8.4.2020 osoitteesta <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4477009.html?rid=551ff9c4-1340-43ce-b157-dedb85a62f83>

Chemspider (n.d.c). Isatan b. Haettu 8.4.2020 osoitteesta <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.57490358.html?rid=3958c054-10d1-48cd-a827-791aacf8ccd5>

Coloria. (2008). Värjäys ja kankaanpainanta. Haettu 15.11.2019 osoitteesta <https://www.coloria.net/historia/varjays.htm>

Coloria. (2019b). Indigo, indigosini, intiansininen, pyttysininen. Haettu 15.11.2019 osoitteesta <https://www.coloria.net/varit/indigo.htm>

Coloria. (2019a). Värjäys luonnonväreillä. Haettu 15.11.2019 osoitteesta <https://www.coloria.net/varjays/varjaysluonnonvareilla.htm>

Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M. & Ramakrishnan, V.V. (2014). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 5(1), ss. 1–18. Haettu 8.4.2020 osoitteesta <https://www.longdom.org/open-access/production-characterization-and-treatment-of-textile-effluents-a-critical-review-2157-7048.1000182.pdf>

Ghosh, M., Gupta, S. & Kumar, V.S.K. (2015). Studies on the loss of gloss of shellac and polyurethane finishes exposed to UV. *Maderas. Ciencia y Tecnologia*, 17(1), ss. 39–44. Haettu 15.4.2020 osoitteesta <https://doi:10.4067/S0718-221X2015005000004>

Kawahito, M., Urakawa, H., Ueda, M. & Kaijiwara, K. (2002). Color in cloth dyed with natural indigo and synthetic indigo. *FIBER*, 58(4), ss. 122–128. Haettu 15.4.2020 osoitteesta <https://doi:%2010.2115/fiber.58.122>

Keskitalo, M. (2005). Sininen on väri morsingon. *Koetoiminta ja käytäntö*, 62(3), s. 10. Haettu 25.11.2019 osoitteesta <http://www.mtt.fi/koetoiminta/pdf/mtt-kjak-v62n03s10.pdf>

Kimani, N. (2016) Dye off: Natural vs. Synthetic. *The designers studio*. Haettu 13.4.2020 osoitteesta <https://tdsblog.com/dye-off-natural-vs-synthetic/>

Lai So, V. L., He, L. & Xin, J. H. (2014). Bio-inspired colouration on various textile materials using a novel catechol colorant. *RSC Advances*, 4(77), ss. 41081–41086. Haettu 13.4.2020 osoitteesta <https://doi:10.1039/c4ra06004k>

Lipponen, J. (2013). *Pintakäsittelyaineiden säänkestotutkimus*. Opinnäytetyö. Puutekniikan koulutusohjelma. Seinäjoen ammattikorkeakoulu. Haettu 26.11.2019 osoitteesta https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/58821/Juha_Lipponen_Pintakaesittelyaineiden_saankestotutkimus.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Natural Indigo Finland. (n.d.). Haettu 26.11.2019 osoitteesta <https://www.naturalindigo.fi/>

Nygård, E. (2010). *Tekstiilien ympäristövaikutukset*. Opinnäytetyö. Tekstiili- ja vaatetustekniikan koulutusohjelma. Keski-Pohjanmaan Ammattikorkeakoulu. Haettu 15.11.2019 osoitteesta http://www.finnboat.fi/linked/fi/Tekstiilien_ymparistovaikutukset_nygard_emilia.pdf

PuuProffa. (n.d.). Vahat ja öljyt. Haettu 4.3.2020 osoitteesta <https://puuproffa.fi/puutieto/pintakasittelytavat/vahat-ja-oljyt/>

Puutuoteprosessit. (n.d.). Puun pinnoitus. Haettu 26.11.2019 osoitteesta http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/puutuoteteollisuus/alkutuotteiden_jalostus/pintakasittely/puun_pinnoitus.html

Riihivilla (n.d.a). Dyeing with natural dyes. Indigovärjäys. Haettu 19.11.2019 osoitteesta <http://riihivilla.blogspot.com/p/indigovarjays.html>

Riihivilla (n.d.b). Dyeing with natural dyes. Morsinko. Haettu 25.11.2019 osoitteesta <http://riihivilla.blogspot.com/p/morsinko.html>

Riihivilla (2010). Dyeing with natural dyes. My Japanese indigo väritatar. Haettu 3.4.2020 osoitteesta <http://riihivilla.blogspot.com/2010/09/my-japanese-indigo-varitatar.html>

SFS-EN 927-6 (2018). Paints and varnishes. Coating materials and coating systems for exterior wood. Part 6: Exposure of wood coatings to artificial weathering using fluorescent UV lamps and water. SFS Online.

Siitonen, J. (2010). *Uutto-olosuhteiden vaikutus kasviperäisen indigon saantoon*. Diplomityö. Kemianteeniikan koulutusohjelma. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Haettu 25.11.2019 osoitteesta <https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/64286/nbnfi-fe201011052665.pdf?sequence=3&isAllowed=y>

S.O.Strömberg. (n.d.). Mittauslaitteet ja mittarit. Kiilto mittaus ja värimittaus. Haettu 4.3.2020 osoitteesta <https://www.sostromberg.fi/mittauslaitteet/#kiiltovari>

Stoker, K.G., Cooke, D.T. & Hill, D.J. (1998). An improved method for the large-scale processing of woad (*Isatis tinctoria*) for possible commercial production of woad indigo. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 71(4), ss. 315–320. Haettu 8.4.2020 osoitteesta <https://doi.org/10.1006/jaer.1998.0329>

Suomen Niittysiemen. (n.d.). Luonnon väri kasveja. Kasvivärjäys. Haettu 15.11.2019 osoitteesta <http://niittysiemen.fi/harrastajille/luonnon-varikasveja/>

Teacă, C-A., Roşu, D., Bodîrlău, R. & Roşu, L. (2013). Structural Changes in Wood under Artificial UV Light Irradiation Determined by FTIR Spectroscopy and Color Measurements – A Brief Review. *BioResources*, 8(1), ss. 1478–1507. Haettu 12.4.2020 osoitteesta <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1478-1507>

Tetri design. (n.d.). Indigo – sininen luonnonväri. Haettu 15.11.2019 osoitteesta <https://tetridesign.com/indigo-sininen-luonnonvari/>

Tikkurila. (n.d.). Mitä ovat kiiltoasteet? Haettu 16.3.2020 osoitteesta https://www.tikkurila.fi/ammattilaiset/varit/lisatietoa_vareista/mita_ovat_kiiltoasteet

Tumer, T. B., Schmidt, B. M., & Isman, M. (2017). Europe. *Ethnobotany*, 277–307. Haettu 16.4.2020 osoitteesta <https://doi.org/10.1002/9781118961933.ch7>

Vasko, A. (2014). *Luonnonväreillä värjättävän kotimaisen villalankamalliston tuotesuunnittelu*. Opinnäytetyö. Muotoilun koulutusohjelma. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Haettu 15.11.2019 osoitteesta

<https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/84394/luonnonv.pdf?sequence=1>

Vyyryläinen, N. (2018). *Luonnonvärit ja ympäristövastuullinen käsityön opetus – Värikartta ilmiölähtöiseen värjäykseen ja käsityömuotoiluun*. Pro gradu -tutkielma. Käsityönopettajan koulutus. Helsingin yliopisto. Haettu 15.11.2019 osoitteesta

https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/277568/Vyyrylainen_Niina_Pro_gradu_2018.pdf?sequence=2&isAllowed=y

Wild colours (2019). Indigo – the blue dye. Haettu 13.4.2020 osoitteesta

<http://www.wildcolours.co.uk/html/indigo.html>

Woad extraction (n.d.a). 12 Steps to Extraction of Woad Dye - Introduction & Requirements. Haettu 25.11.2019 osoitteesta

http://www.woad.org.uk/html/woad_extraction.html

Woad extraction (n.d.b). How to Extract Woad Dye in 12 stages - part 1. Haettu 25.11.2019 osoitteesta

http://www.woad.org.uk/html/extraction_1.html

Woad extraction (n.d.c). How to Extract Woad Dye in 12 stages - part 2. Haettu 25.11.2019 osoitteesta

http://www.woad.org.uk/html/woad_pigment.html

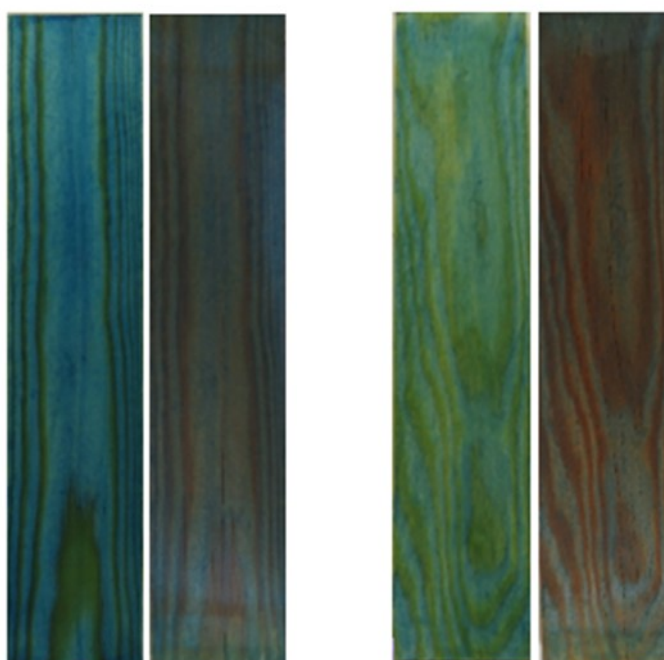
YTM-Industrial. (n.d.). UV-testikaappi (QUV). Haettu 4.3.2020 osoitteesta

<https://www.ytm.fi/tuotteet/mittaus-testaus-ja-tyoturvallisuus/mittaus-ja-testauslaitteet/olosuhdetestauskaapit-q-lab/kiihdytetyn-ilmastorasituksen-testilaitte-quv/>

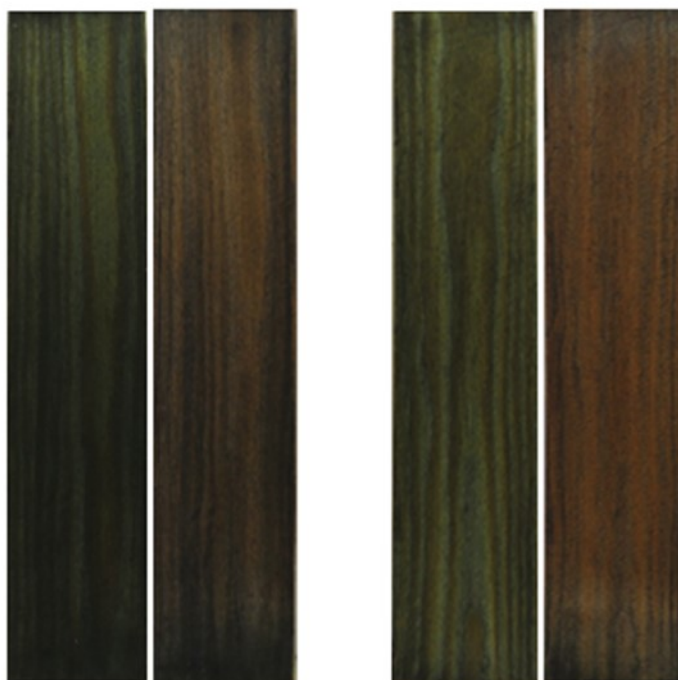
Kuvat näytteistä ennen ja jälkeen testijakson



Kuva 1. Näytteet järjestyksessä vasemmalta oikealle: Pinnoittamaton ennen ja jälkeen rasituksen, neljä kertaa öljyllä pinnoitettu ennen ja jälkeen rasituksen, kaksi kertaa öljyllä pinnoitettu ennen ja jälkeen rasituksen.



Kuva 2. Vasemmalla neljä kertaa Uulan sinisellä pigmentillä pinnoitettu näyte ennen ja jälkeen rasituksen. Oikealla kaksi kertaa Uulan sinisellä pigmentillä pinnoitettu näyte ennen ja jälkeen rasituksen.



Kuva 3. Vasemmalla neljä kertaa synteettisellä indigolla pinnoitettu näyte ennen ja jälkeen rasituksen. Oikealla kaksi kertaa synteettisellä indigolla pinnoitettu näyte ennen ja jälkeen rasituksen.



Kuva 4. Vasemmalla neljä kertaa luonnonindigolla pinnoitettu näyte ennen ja jälkeen rasituksen. Oikealla kaksi kertaa luonnonindigolla pinnoitettu näyte ennen ja jälkeen rasituksen.