



Tarrantaustapaperin silikonointi ja silikonin ankkuroitumisen mittaaminen laboratoriossa

Juho Tallinen

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2021

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

TALLINEN, JUHO:

Tarrantaustapaperin silikonointi ja silikonin ankkuroitumisen mittaaminen laboratoriossa

Opinnäytetyö 72 sivua, joista liitteitä 14 sivua
Toukokuu 2021

Opinnäytetyön toimeksiantajana oli UPM Specialty Papers Oy:n Tervasaaren paperitehdas. Työn taustana oli toimeksiantajan laboratoriossa suoritettava silikonointitesti, jonka tavoitteena on estää paperin silikonoitavuuden kannalta haitallisten kemikaalien pääsy paperinvalmistusprosessiin. Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää eri tekijöiden vaikutuksia silikonien mahdollisten ankkuroitumisongelmien ilmenemiseen ja arvioida saatujen tulosten pohjalta näiden tekijöiden hyödynnettävyyttä osana nykyistä silikonointitestiä. Tavoitteena oli myös arvioida siveilylaitteen, näytehertimen sekä XRF-analysaattorin käytettävyyttä. Tarkoituksena oli toteuttaa erilaisia koejärjestelyitä, joilla pyrittiin selvittämään esimerkiksi erilaisten silikonien, prosessikemikaalien pitoisuuden ja laimennostavan sekä näytteiden vanhentamisolosuhteiden vaikutusta ankkuroitumisongelmien ilmenemiseen.

Opinnäytetyön kokeellisessa osassa verrattiin prosessikemikaalien eri tavoin tehtyjen laimennosten ja eri pitoisuuksien vaikutusta irronneen silikonin määrään. Työssä selvitettiin myös erilaisten vanhentamisolosuhteiden, tarralaminaattien sekä reaktiivisempien silikonien vaikutusta ongelmien nopeampaan ja selkeämpään ilmenemiseen. Näytteiden valmistamiseen käytettiin jo aikaisemmin tehtaan laboratoriossa testattuja prosessikemikaaleja, jotka paperin pintaliimaan sekoitettuna siveltiin näytearkkien päälle. Seoksen levittämisen jälkeen arkit silikonoitiin. Näytearkeina käytettiin tehtaalla tuotettua tarrantaustapaperia. Silikonin ankkuroitumista ja irronneen silikonin määrää määritettiin näytearkeista näytehertimen ja XRF-analysaattorin avulla.

Saatujen tulosten pohjalta voidaan todeta, että ankkuroitumisongelmien ilmenemistä on mahdollista selkeyttää esimerkiksi reaktiivisempien silikonien, tarralaminaatin ja oikeiden vanhentamisolosuhteiden avulla. Tuloksista voidaan myös todeta, että silikonointitestin nykyinen toteutustapa sellaisenaan on käyttötarkoitukseensa soveltuva. Testin jatkokehittämisen kannalta oleellista olisi pyrkiä ratkaisemaan näyteherttimeen ja XRF-analysaattoriin liittyvät ongelmat.

Luottamukselliset tiedot on ilmaistu julkisessa raportissa soveltuvin tavoin.

Asiasanat: tarrantaustapaperi, silikonit, ankkuroitumisongelmat, röntgenfluoresenssi

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

TALLINEN, JUHO:

Siliconization of Release Paper and Measurement of Silicone Anchorage in the Laboratory

Bachelor's thesis 72 pages, appendices 14 pages
May 2021

This thesis was carried out in the laboratory of UPM Specialty Papers Oy's Tervasaari paper mill. New process chemicals are tested in the laboratory before they can be used in the paper manufacturing process. The purpose of this testing is to find out potentially harmful chemicals for the siliconization so their use can be prevented.

The objective of this thesis was to find out the effects of different factors on the occurrence of possible silicone anchorage issues and evaluate the usability of these factors as a part of the siliconization test. The objective was also to evaluate the usability of a coating instrument, a silicone rub-off tester and an X-ray fluorescence spectrometer. The purpose was to carry out different experimental arrangements to determine the effect of different factors on the occurrence of possible anchorage issues.

Samples were prepared by applying a mixture of process chemical and paper surface sizing agent and silicone onto the release paper sheets. Detached silicone was determined from the samples by using the rub-off tester and the X-ray fluorescence spectrometer.

Based on the results obtained it can be stated that the occurrence of silicone anchorage issues can be clarified and accelerated by changing the implementation of the siliconization test. It can be also stated that the current implementation of the test is suitable for its application and major changes can have a negative effect for the test. For the further develop of the test it would be necessary to try to solve problems associated with the rub-off tester and the X-ray fluorescence spectrometer to get more reliable results and make little changes to the test.

Confidential information was omitted from the public version of this thesis.

Key words: release paper, silicones, anchorage issues, x-ray fluorescence

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	TEORIA	9
2.1	Tarrantaustapaperi	9
2.1.1	Käyttökohteet	9
2.1.2	Ominaisuudet ja laatuvaatimukset.....	10
2.2	Silikonit.....	11
2.2.1	Rakenne ja kemialliset ominaisuudet	11
2.2.2	Additioreaktioon perustuvien silikonien pääkomponentit	12
2.2.3	Silikonien additioreaktio	14
2.2.4	Aktivoitumis- ja ankkuroitumishäiriöt.....	15
2.3	Röntgenfluoresenssi ja röntgefluoresenssispektrometria	18
2.3.1	Röntgenfluoresenssispektrometria	19
2.3.2	Röntgensäteilyn lähteet	20
2.3.3	Röntgenfluoresenssispektrometriassa käytettävät ilmaisimet	20
3	MITTAUS- JA MÄÄRITYSMENETELMÄT	22
3.1	Näytearckien valmistaminen sivelylaitteella	22
3.2	Näytearkeista irronneen silikonin määrittäminen.....	23
3.2.1	Näytteiden käsittely	23
3.2.2	Silikonipäällysteen määrittäminen XRF:llä.....	23
4	TYÖN SUORITUS	25
4.1	Silikonointitestin kuvaus	25
4.2	Prosessikemikaalien pitoisuuden ja laimennostavan vaikutus silikonin ankkuroitumiseen	26
4.2.1	Prosessikemikaalien laimennos kuiva-ainepitoisuuksien perusteella	26
4.2.2	Prosessikemikaalien laimennos massaprosenttiosuuksilla	29
4.3	Kokeet erilaisilla silikoneilla.....	30
4.4	Ankkuroitumisongelmien ilmeneminen erilaisissa vanhentamisolosuhteissa.....	32
4.5	Silikonin rub-offin kehittyminen eri olosuhteissa ja eri silikoneilla	33
5	TULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET	34
5.1	Näytteistä irronneen silikonin määrän laskeminen	34
5.2	Prosessikemikaalien laimennostavan ja pitoisuuden vaikutus paperista irronneen silikonin määrään	34
5.3	Ankkuroitumisongelmien ilmeneminen erilaisilla silikoneilla	41

5.4 Tarralaminaatin ja vanhentamisolosuhteiden vaikutus ankkuroitumisongelmiin.....	44
5.5 Ankkuroitumisongelmien kehittyminen viikon tarkkailujakson aikana	46
6 POHDINTA	49
LÄHTEET	56
LIITTEET	59
Liite 1. Käytettyjen silikonien valmistus- ja käsittelyohjeet	59
Liite 2. Mittaustulokset prosessikemikaalien pitoisuuden ja laimennostavan vaikutuksesta ankkuroitumisongelmiin	60
Liite 3. Silikonien vertailumittauksia koskevat tulokset	63
Liite 4. Erilaisten vanhentamisolosuhteiden ja tarralaminaatin vaikutus ankkuroitumisongelmiin.....	66
Liite 5. XRF-analysaattorin standardikuvaaja.....	70
Liite 6. Tulosten toistettavuuden ja luotettavuuden arviontiin liittyvät mittaustulokset	71

LYHENTEET JA TERMIT

CCK	Pigmenttipäällystetty voimapaperi (Clay Coated Kraft Paper)
CMC	Karboksimetyyliselluloosa (Carboxymethyl cellulose)
EDXRF	Energiadisersiivinen röntgefluoresenssispektrometria (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence)
Homopolymeeri	Yhdennlaisista monomeereistä muodostuva polymeeri
Kalanterointi	Paperin jälkikäsitteilyvaihe, jossa paperin ominaisuuksia muokataan käyttötarkoitukseen sopiviksi
Kopolymeeri	Useammasta erilaisesta monomeeristä muodostuva polymeeri
m-%	Massaprosenttiosuus
PDMS	Polydimetyylisiloksaani
PSA	Itseliimautuva tarra (Pressure-sensitive Adhesive)
PVA	Polyvinyylialkoholi
RSD	Suhteellinen keskihajonta (Relative Standard Deviation)
Rub-off	Termi, joka kuvaa silikonin ankkuroitumisastetta substraattiinsa
SCK	Superkalanteroitu voimapaperi (Super Calendered Kraft Paper)
SiH:Vi	Silikonin ristosilloittajan ja polymeeriosan välinen seossuhde
WDXRF	Aallonpituusdispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometria (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence)
XRF	Röntgenfluoresenssi (X-Ray Fluorescence)

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön toimeksiantaja on UPM Specialty Papers Oy:n Tervasaaren paperitehdas Valkeakoskella. Tehtaan historia ulottuu aina 1870-luvulle asti, jolloin paperinvalmistus Valkeakoskella on alkanut. Nykyisin tehtaan toiminta on keskittynyt tarrantaustapaperin valmistukseen, jota tuotetaan kahdella paperikoneella noin 300 000 tonnia vuodessa.

Tarrantaustapaperilla on tärkeä rooli erilaisten tarratuotteiden jalostuksen ja käytön kannalta. Paperin tehtävänä on suojata tarratuotteiden liimapintaa kuljetuksen ja varastoinnin aikana sekä tukea tuotetta esimerkiksi tekstien painatuksessa ja tarrojen muotoon leikkauksessa. (Olrych 2004, 22.) Tarrantaustapaperin loppukäyttökohteita voivat olla esimerkiksi hygienia- ja lääketuotteet, etiketit ja teipit (Tučekova ym. 2020, 1). Tarrantaustapaperilla on kuitenkin kysyntää muihinkin teollisuuden tarpeisiin, kuten esimerkiksi tiivisteaineiden, laattojen ja muovikalvojen valmistukseen (Jones & Schmidt 2009, 24–25).

Tarrantaustapaperi päällystetään yleensä silikonilla, joka toimii irrokepäällysteenä mahdollistaen tarratuotteen irrottamisen paperista (Taipale & Pietari 2008, 203). Silikonin on kuivuttava ja ankkuroiduttava oikein paperin pintaan, koska heikosti ja epätasaisesti ankkuroitunut ja kuivunut silikoni voi heikentää lopputuotteen käytettävyyttä oleellisesti (Olrych 2004, 22).

Tarrantaustapaperin silikonoitavuuden ja silikonin hyvän ankkuroitumisen ollessa paperin keskeisimpiä vaatimuksia, Tervasaaren paperitehtaan laboratoriossa testataan säännöllisesti uusien prosessikemikaalien mahdollisia vaikutuksia näihin ominaisuuksiin. Testauksen tarkoituksena on estää silikonoinnin kannalta mahdollisesti haitallisten aineiden pääsy paperin valmistusprosessiin, jotta paperin jatkojalostus ja lopputuotteiden käyttö onnistuisi mahdollisimman hyvin.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää eri tekijöiden vaikutuksia silikonien mahdollisten ankkuroitumisongelmien ilmenemiseen ja arvioida saatujen tulosten pohjalta näiden tekijöiden hyödynnettävyyttä osana nykyistä silikonointitestiä. Li-

säksi tavoitteena oli arvioida sivelylaitteen käytettävyyttä näytearkkien valmistamiseen ja näytehiertimen sekä XRF-analysaattorin käytettävyyttä näytteistä mahdollisesti irtoavan silikonin määrittämiseen.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli erilaisten koejärjestelyiden avulla vertailla erilaisilla silikoneilla, näytteiden vanhentamisolosuhteilla ja prosessikemikaalien laimennostavoilla ja pitoisuuksilla mahdollisesti saavutettavia hyötyjä silikonointitestin nykyiseen toteuttamistapaan verrattuna. Näytteiden valmistukseen oli tarkoitus käyttää toimeksiantajalle hankittua sivelylaitetta ja näytteistä mahdollisesti irronneen silikonin määrittäminen oli tarkoitus toteuttaa näytehierrintä ja XRF-analysaattoria käyttäen. Koejärjestelyiden laadinta suoritettiin opinnäytetyön toimeksiantajan laboratoriossa suoritettavan silikonointitestin pohjalta.

Opinnäytetyön julkisessa raportissa ei esitetä luottamuksellisia tietoja. Luottamuksellisiksi tiedoiksi on määritelty toimeksiantajan tuotteet ja niitä koskevat yksityiskohtaiset tuotetiedot, käytettyjen kemikaalien kaupanimet ja niiden valmistajien tiedot sekä käytettyjä silikoneja koskevat tuotenimet. Myös toimeksiantajan sisäiseen käyttöön tarkoitetut menetelmät ja niissä käytettävät välineet on kuvattu julkisessa raportissa soveltuvilta osin.

2 TEORIA

2.1 Tarrantaustapaperi

2.1.1 Käyttökohteet

Tarrantaustapaperi on erikoispaperilaatu, joka päällystetään irrokepäällysteellä joko vain toiselta tai molemmilta puolilta. Tarrantaustapaperi on muovikalvojen ohella yksi merkittävimmistä irroketaustojen valmistusmateriaaleista. (Belosinchi, Chabot & Brouillette 2012, 902.) Paperin asema globaaleilla markkinoilla on kuitenkin huomattavasti vahvempi kuin muovin (Belosinschi ym. 2012, 902, viitattu lähteeseen Spaulding ym. 2010). Tarrantaustapaperilla on runsaasti erilaisia käyttökohteita, joista merkittävin yksittäinen käyttökohde on itsekiinnittyvät tarratuotteet eli niin kutsutut PSA-tuotteet, joiden perusrakenne on esitetty kuviossa 1. Käyttökohteen mukaan tarrantaustapaperina käytetään tyypillisesti superkalanteroitua voimapaperia (SCK), glassiinipaperia tai pigmenttipäällystettyä voimapaperia (CCK) (Jones & Schmidt 2009, 26). Näiden papereiden neliömassa tarrantaustapaperina käytettynä vaihtelee käyttökohteen mukaan keskimäärin välillä 50–150 g/m² (Meinander 2000, 118).



KUVIO 1. Tarratuotteen rakenne (Belosinchi ym. 2012, 903, muokattu)

Tarrantaustapaperia käytetään runsaasti erilaisten etikettien, teippien, tarrojen, hygienia- ja lääketuotteiden yhteydessä. Sen rooli näissä käyttökohteissa on merkittävä, sillä sen tehtävänä on tukea ja suojata tarratuotetta kuljetuksen ja säilytyksen aikana sekä estää tuotteen liimautuminen ennen varsinaista käyttöä.

Lisäksi tarrantaustapaperi mahdollistaa tarratuotteiden jatkojalostuksen auttaen esimerkiksi tuotteiden muotoon leikkauksessa sekä etikettitekstien painatuksessa. (Kinning & Schneider 2002, 535; Olrych 2004, 22.)

Tarrantaustapaperin käyttö on kuitenkin laajentunut myös perinteisistä tarratuotteista useisiin teollisempiin käyttökohteisiin, joissa sitä käytetään tukimateriaalina esimerkiksi tahmeiden ja öljyisten massojen, tiivisteiden, tiivisteaineiden, tiilien, laattojen ja muovikalvojen valmistuksessa. Lisäksi kysyntää on myös elintarvikealalla, jossa tarrantaustapaperia käytetään erilaisissa pakkauksissa ja kääreissä. Tarrantaustapaperin käyttökohteiden määrä on lähes rajaton ja ne jatkavat tasaista kasvuaan erilaisten uusien innovaatioiden ja ratkaisujen myötä. (Jones & Schmidt 2009, 25.)

2.1.2 Ominaisuudet ja laatuvaatimukset

Tarrantaustapaperin käytön ja käytettävyyden kannalta sen tärkeimmät laatuvaatimukset liittyvät paperin pinnan eheyteen ja tiiviyteen sekä paperin mekaanisiin ominaisuuksiin. Loppukäyttöä varten tarrantaustapaperi päällystetään irrokepäällysteellä, joka tyypillisimmin on silikonia. Silikonin käyttö irrokepäällysteenä korostaa etenkin paperin pinnalta vaadittuja laatuvaatimuksia ja ominaisuuksia, koska päällysteenä käytettävän silikonin määrä pyritään pitämään mahdollisimman alhaisena. Tyypillisesti tarrantaustapaperin pinnalle levitettävän silikonipäällysteen paksuus on noin 1 µm. Paperin pinnan sileys ja tiiveys auttavat vähentämään paperin rakenteeseen imeytyneen silikonin määrää, jolloin päällystemäärän tarve laskee. Paperin pinnan ominaisuuksien on lisäksi oltava sellaisia, etteivät ne vaikuta silikonin ankkuroitumiseen estäen tai heikentäen sitä. (Knott 2019.)

Paperin pinnan kemiallinen ja fysikaalinen soveltuvuus silikonointia varten saavutetaan pintaliimojen avulla, jotka vähentävät paperin pinnan huokoisuutta ja tasoittavat pinnan rakennetta täyttäen epätasaisuuksia. Pintaliimojen tehtävänä on myös ehkäistä silikonin imeytymistä paperiin ja näin ollen vähentää päällystykseen tarvittavan silikonin määrää. Pintaliimojen ainesosina voidaan käyttää tarkkelystä, PVA:ta eli polyvinyylialkoholia sekä CMC:tä eli karboksimeetyyliselluloo-

saa sekä muita yhdisteitä ja niiden seoksia. Pintaliimalla ja sen sisältämällä yhdisteillä on myös tärkeä tehtävä paperin silikonoitavuuden kannalta. Esimerkiksi PVA:n ja CMC:n käytön myötä paperin pintaan muodostuu vapaita funktionaalisia ryhmiä, kuten hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmiä, jotka edesauttavat silikonin kemiallista ankkuroitumista paperiin. (Orlych 2004, 24)

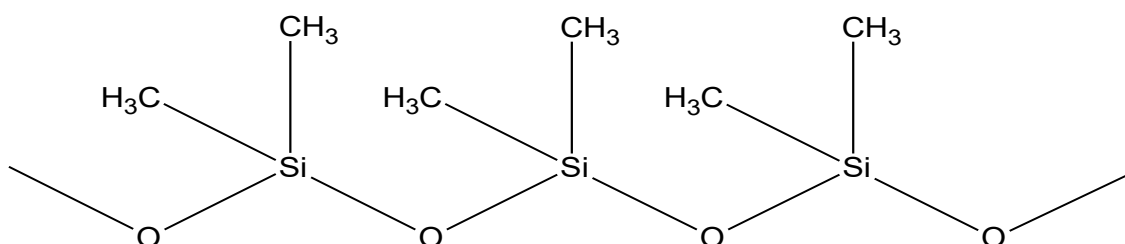
Silikonin applikoinnin eli sen paperin pinnalle levittämisen ohella tarrantaustapaperin jatkojalostusprosessi sisältää erilaisia työvaiheita, joissa paperi altistuu korkeille lämpötiloille, suurille kosteusvaihteluille ja mekaaniselle rasitukselle. Silikonoinnin jälkeen paperin päälle levitetään liimakerros, jonka jälkeen liiman mahdollisesti sisältämät liuottimet haihdutetaan korkeassa lämpötilassa pois. Liiman kuivatuksen jälkeen paperin kosteus nostetaan takaisin normaalille tasolle kostuttimilla. Tämän jälkeen tarrantaustapaperi ja tarran pintamateriaali laminoidaan yhteen. Laminoinnin jälkeen valmiista tarralaminaatista voidaan leikata halutun kokoisia tarroja, jonka jälkeen niin kutsuttu roskarata voidaan poistaa muotoonsa leikattujen tarrojen ympäriltä. Jatkojalostusvaiheiden vuoksi tarrantaustapaperilta vaaditaan tasaista paksuutta, sopivaa kosteutta, muotonsa pitävyyttä, hyviä lujuusominaisuuksia, kiiltoa, läpinäkyvyyttä ja puhtautta. Näiden ominaisuuksien avulla saavutetaan mahdollisimman helppo käytettävyys niin jatkojalostuksessa kuin loppukäyttökohteissakin. (Knowpap n.d. Tarrapaperi.)

2.2 Silikonit

2.2.1 Rakenne ja kemialliset ominaisuudet

Silikonit eli polysiloksaanit ovat epäorgaanisia polymeeriyhdisteitä, joiden olomuoto voi vaihdella merkittävästi. Olomuodoltaan ne voivat olla nesteitä, geelejä, elastomeerejä tai kiinteitä hartsimaisia yhdisteitä. Silikonien perusrakenteen muodostaa siloksaani pääketju, jonka muodostavat toisiinsa sitoutuneet pii- ja happiatomit. Pääketjun lisäksi polymeerin rakenteen kannalta tärkeitä ovat erilaiset orgaaniset sivuryhmät, jotka ovat liittyneet usein jokaiseen pääketjun piiatomiin. Yleisimpiä ketjurakenteeseen liittyneitä orgaanisia sivuryhmiä ovat metyyli-, fenyyli-, alkyyli-, hydroksyyli- ja vinyyliryhmät, joista yleisin pääketjuun

liittynyt sivuryhmä on metyyliiryhmä. Metyyliiryhmiä sisältäviä polysiloksaaneja kutsutaan polydimetyylisiloksaaneiksi (PDMS) (Knott 2019). Polydimetyylisiloksaanin perusrakenne on kuvattu kuviossa 2. Pääketjuun liittyneet sivuryhmät vaikuttavat myös osaltaan polymeerin olomuotoon. (Lin, Durfee, Knott & Schalaus II 2009, 1; Belosinchi ym. 2012, 903; Antonsik, Bednarczyk & Czech 2017, 1142, viitattu lähteisiin Benedek 2006 & Anderson ym. 2010.)



KUVIO 2. Polydimetyylisiloksaanin rakenne (Belosinchi ym. 2012, 903, muokattu)

Silikoneilla on monia hyödyllisiä ominaisuuksia, joiden vuoksi niitä käytetään laajalti esimerkiksi tarratuotteiden yhteydessä. Silikonin perusrakenteen muodostavien pii- ja happiatomien sidosenergia on huomattavasti korkeampi kuin esimerkiksi kahden hiiliatomin tai hiiliatomin ja happiatomin välinen sidosenergia. Piin ja hapen väliset sidokset tekevät pääketjusta myös joustavan ja elastisen, jonka ansiosta silikonit soveltuvat irrokepäällysteiksi hyvin. Hyvien irrokeominaisuuksien taustalla ovat polydimetyylisiloksaaniketjun sisältämät metyyliiryhmät, jotka alentavat silikonien pintaenergiaa. Lisäksi silikonit ovat lähes reagoimattomia monien yhdisteiden kanssa ja ne kestävät erittäin hyvin korkeita sekä matalia lämpötiloja, kemikaaleja, UV-säteilyä, valoa, hapekkaita ympäristöjä ja kosteutta. (Lin ym 2009, 1–4.)

2.2.2 Additioreaktioon perustuvien silikonien pääkomponentit

Polymeeriosa on monikomponenttisen silikonisysteemin perusosa, joka koostuu polydimetyylisiloksaaniketjun muodostamasta rungosta ja siihen liittyneistä funktionaalisista vinyyliryhmistä. Polymeerin molekyylimassa riippuu silikonisysteemin tyypistä. Tyypillisesti liuotinpohjaisissa silikoneissa polymeerit ovat molekyylimassaltaan suuria, kun taas liuottimia sisältämättömissä silikoneissa molekyyli-

massa on pienempi. Polymeeriosalla on suurin vaikutus lopullisen irrokepäällysten irrokeominaisuuksiin ja -profiliin. Polydimetyylisiloksaaniketjuun liittyneiden vinyyliryhmien sijoittelulla voidaan muokata silikonin kuivumisaikaa, irrokeprofiilia ja kemiallista reagoimattomuutta. Vinyyliryhmät voidaan sijoittaa ketjun päihin, sen alle tai ne voidaan sijoittaa tasaisesti eri kohtiin ketjua. Lisäksi ne voidaan sijoittaa myös ketjun päihin sekä sen alle (kuvio 3). (Jones & Schmidt 2009, 7–10.)



KUVIO 3 .Vinyyliryhmien vaihtoehdot sijoittelupaikat liuotteettomien additioreaktioon perustuvien silikonin peruspolymeerissä (Jones & Schmidt 2009, 10, muokattu)

Vinyyliryhmien tehtävänä on edesauttaa silikonien kovettumista, kun taas metyyliryhmien tehtävänä on luoda hyvät irrokeominaisuudet vähentämällä silikonin pintaenergiaa. Suurempi vinyyliryhmien määrä siis parantaa silikonin kovettumista, mutta heikentää sen irrokeominaisuuksia. (Jones & Schmidt 2009, 3.)

Ristisilloittaja on toinen merkittävä silikonisysteemin komponentti, joka yhdessä polymeerin kanssa muodostaa ristisilloittuneen silikoniverkon liittymis- eli additioreaktion seurauksena. Rakenteeltaan ristisilloittajat ovat homopolymeerejä eli yhden monomeerin muodostamia polymeerejä tai kopolymeerejä, jotka muodostuvat useammasta erilaisesta monomeeristä. Yhteistä molemmille ristisilloittajatyypeille on se, että polymeeriosasta poiketen niiden funktionaalisina sivuryhminä on vetyatomeita. Muutoin niiden rakenteessa ei ole merkittävää eroa silikonien peruspolymeereihin verrattuna. Ristisilloittajat vaikuttavat silikonin ankkuroitumiseen ja kovettumiseen. Tyypillisesti ristisilloittajat sekoitetaan silikonin polymeeriosaan tarkasti mooliosuuksien perusteella, jotta silikonisysteemin oikeanlainen toiminta ja halutut ominaisuudet saavutettaisiin. Tämä suhde (SiH:Vi) on yleensä välillä 1,1:1–2,5:1. Korkeampi suhde mahdollistaa tietyissä tapauksissa paremman ankkuroitumisen paperiin ja matalampi suhde parantaa silikonin reagoimattomuutta. Ristisilloittumisreaktiosta ylijäänyt ristisilloittaja vaikuttaa merkittävästi

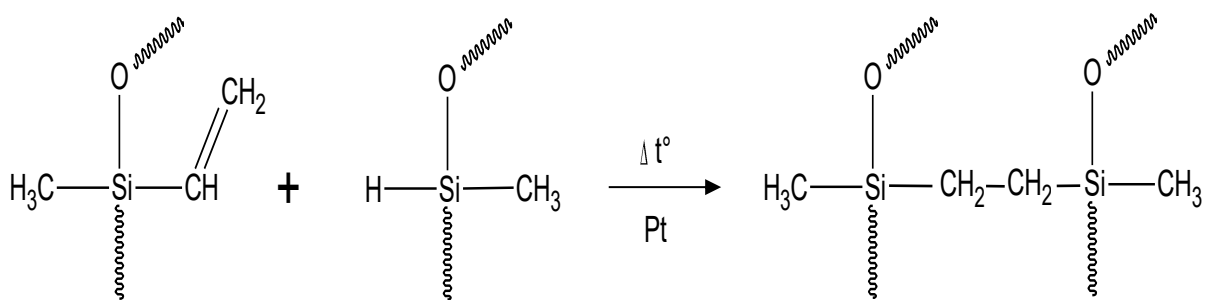
silikonin ankkuroitumisessa paperiin. Varsinaisen pääreaktion jälkeen tapahtuu pienempiä sivureaktioita ristisilloittajan ja paperin pinnan vapaiden funktionaalisten ryhmien välillä. Nämä sivureaktiot mahdollistavat silikonin hyvän ja pitkäaikaisen kiinnittymisen substraattiinsa. (Orlych 2004, 24–25; Jones & Schmidt 2009, 8, 12.)

Katalyyttien tehtävänä on nopeuttaa silikonien ristisilloittumisreaktiota. Additioreaktioon perustuvien silikonien yhteydessä katalyytteinä käytetään yleensä siirtymämetalleja, joista yleisimmät ovat platina ja rodium. Näistä enemmän katalyyttinä käytetään kuitenkin platinaa, jota hyödynnetään erilaisina kompleksiyhdisteinä. Tyypillisesti katalyytin pitoisuus on 50–150 ppm, mutta tietyissä tilanteissa voidaan käyttää alhaisempiakin pitoisuuksia. (Jones & Schmidt 2009, 7, 10; Lukin ym. 2020, 1.)

Katalyytin lisäksi silikonisysteemissä on oltava myös inhibiittoreita, joiden avulla voidaan säädellä ristisilloittumisreaktion käynnistymistä. Inhibiittoreiden tehtävänä on pitää platinakatalyytti erillään polymeeriosan vinyyliryhmistä. Inhibiittorit voivat reagoida joko platinakatalyytin tai ristisilloittajan kanssa. Ne mahdollistavat sekä silikonin käsittelyn että sen levittämisen paperin pinnalle nestemäisenä. Inhibiittoreiden on kuitenkin oltava sellaisia, että halutuissa olosuhteissa ne haihtuvat tai hajoavat ja mahdollistavat silikonin kuivumisreaktion käynnistymisen. Additioreaktioon perustuvissa silikoneissa inhibiittorit hajoavat tai haihtuvat lämmön vaikutuksesta. Yleisesti käytettyjä inhibiittoreita ovat hiiliatomien välisiä sidoksia sisältävät yhdisteet. Inhibiittoreina voidaan käyttää esimerkiksi asetyloituja alkoholeja tai maleaatteja. (Jones & Schmidt 2009, 11.)

2.2.3 Silikonien additioreaktio

Hydrosilylaatio on eräänlainen additioreaktio, jota käytetään runsaasti silikonien valmistuksen ja teollisten sovellutuksien yhteydessä. Reaktiossa kaksois- tai kolmoissidoksia sisältävien alkeeni- ja alkyynien tyydyttymättömiin sidoksiin liittyy silaani (Si–H) (kuvio 4). (Lewis ym. 1997, 66; Marciniac 2009, 19.)



KUVIO 4. Polymeerin ja ristosilloittajan välinen additioreaktio (Belosinchi ym. 2012, 904, muokattu)

Silikonien tapauksessa reaktiossa lähtöaineina ovat vinyyliryhmiä sisältävät polydimetyylisiloksaanit, joista peruspolymeeri koostuu ja vetyatomeja sisältävät polydimetyylisiloksaanit, jotka ovat peräisin ristosilloittajasta (Deriabin, Lobanovskaia, Novikov & Islamova 2019, 5545). Additioreaktioon perustuvat silikonit ovat yleisin irrokepaperin valmistuksessa käytettävistä silikonityypeistä. Reaktiossa silikonin olomuoto muuttuu nestemäisestä kiinteään ja samalla muodostuu ristosilloittunut kolmiulotteinen verkkorakenne. (Jones & Schmidt 2009, 3–4.)

Inhibiittoreiden käytön vuoksi katalyytin aktiivisuutta voidaan rajoittaa, jolloin silikonia voidaan käsitellä ja levittää paperin pintaan hallitusti ilman, että se kuivuisi. Halutuissa olosuhteissa inhibiittori kuitenkin hajoaa, haihtuu tai reagoi ristosilloittajan kanssa muuttuen osaksi ristosilloittunutta matriisia. Inhibiittorin poistuessa platinakatalyytti pääsee reagoimaan peruspolymeerin vinyyliryhmien kanssa, jolloin reaktio tapahtuu nopeasti. (Jones & Schmidt 2009, 4–5.) Additioreaktio käynnistyy yleensä katalyytin ja korkean lämpötilan ansiosta (Lukin ym. 2020, 1). Tyypillisesti lämpötila on noin 100–150 °C, jolloin silikoni kovettuu noin 5–20 sekunnissa. (Faglioni ym. 2001, 1714).

2.2.4 Aktivoitumis- ja ankkuroitumishäiriöt

Silikonin ankkuroitumista tarrantaustapaperiin voidaan kuvata rub-off termin avulla, joka kuvaa silikonin ankkuroitumisastetta. Ankkuroitumisastetta voidaan kuvata numeerisella asteikolla, jonka arvot voivat olla esimerkiksi välillä 1–6. Yksinkertaisimmillaan rub-off voidaan määrittää paperin pinnasta sormella hiertäen.

Heikosti ankkuroitunut silikoni voidaan havaita paperia hiertäessä kitkan vähene-
misenä. Vakavien ankkuroitumisongelmien osalta silikoni saattaa irrota paperin
pinnasta niin merkittävästi, että se ilmenee vaaleana jauheena paperin pinnassa.
(Loparex n.d. Anchorage; Loparex n.d. Rub off/rub off test.)

Tarrantaustapaperin monien käyttötarkoitusten lisäksi yksi sen merkittävimmistä
vaatimuksista on se, ettei se saa heikentää varsinaisen tuotteen liimapinnan omi-
naisuuksia. Lisäksi tarrantaustapaperin ja tarralaminaatin muodostamia tuotteita
varastoidaan pitkiäkin aikoja ennen kuin ne päätyvät varsinaiseen loppukäyt-
tönsä. Tästä syystä silikonipäälysteen tulee kestää erilaisia ja vaihtelevia olo-
suhteita ilman, että sen ankkuroituminen paperiin pettää. Tarrantaustapaperina
käytetään yleensä voimakkaasti kalanteroituja paperilaatuja silikonin kulutuksen
vähentämiseksi. Kalanteroinnilla paperin ominaisuuksia, kuten sen paksuutta, si-
leyttä ja kiiltoa voidaan muokata käyttötarkoitukseen sopivaksi, sillä monesti pa-
perikoneelta valmistunut paperi ei sellaisenaan täytä sille asetettuja laatuvaati-
muksia (Knowpap n.d. Kalanterointi-yleistä). Kalanteroinnilla saavutettavan tiiviin
rakenteen ja sileän pinnan vuoksi silikonin imeytyminen paperin rakenteeseen on
hyvin vähäistä, jonka vuoksi mekaanisten sidosten merkitys silikonin ankkuroitu-
miseen on vähäistä. Silikonin kiinnittyminen paperin pintaan onkin pääosin kiinni
kemiallisista sidoksista ristisilloittuneen silikonin ja paperin pinnan vapaiden funk-
tionaalisten ryhmien välillä. On myös tavanomaista, että hyvin ankkuroituneesta
ja kuivuneesta silikonipäälysteestä voi siirtyä pieni määrä silikonia tarralaminaa-
tin liimaan. (Orlych 2004, 23–27.) Tarramateriaalin liimapintaan siirtynyt silikoni
on yksi merkittävimmistä ongelmista, joka hankaloittaa tai jopa estää tarratuot-
teen käytön. (Tučekova ym. 2020, 1–2).

Silikonien ankkuroituminen voi heikentyä monen eri tekijän osavaikutuksesta. Pa-
perin pinnan rakenteella ja kemiallisella koostumuksella on kuitenkin merkittävä
vaikutus silikonipäälysteen ankkuroitumiseen. Etenkin platinalla katalysoidut ad-
ditioreaktioon perustuvat silikonit ovat erittäin herkkiä tietyille yhdisteille. Nämä
yhdisteet voivat olla peräisin substraattina käytetystä paperista tai valmistus- ja
jatkojalostusprosessin eri vaiheista. Esimerkiksi alkoholit pystyvät tietyissä olo-
suhteissa rikkomaan sekundäärireaktioissa syntyneitä silyyliesterisidoksia, jolloin
silikoni saattaa irrota paperista. (Orlych 2004, 27; Jones & Schmidt 2009, 5.)

Silikonien koostumus ja komponenttien keskinäiset suhteet silikonissa vaikuttavat myös osaltaan merkittävästi niiden ankkuroitumiseen. Tyypillisesti nopeasti kuivuvat ja korkeamman ristisilloittumisasteen omaavat silikonit kärsivät mahdollisista ankkuroitumisongelmista enemmän kuin hitaasti kuivuvat ja matalamman ristisilloittumisasteen omaavat silikonit. Nopeamman kuivumisen ja sen aiheuttamiin ankkuroitumisongelmiin vaikuttavat etenkin peruspolymeerin vinyyliryhmien sijoittelu ja käytetyn katalyytin määrä. Peruspolymeerin ja katalyytin ohella myös ristisilloittajan ja peruspolymeerin keskinäinen seossuhde vaikuttaa ankkuroitumiseen. Suuremmalla ristisilloittajan määrällä saavutetaan yleensä parempi ankkuroituminen, kun taas sen vähäisemmällä määrällä voidaan ehkäistä silikonipäällysteen reagoimista esimerkiksi tarraliimojen kanssa. (Jones & Schmidt 2009, 12.) Ristisilloittajan ylimäärä silikonisysteemissä lisää silikonin ja paperin pinnan vapaiden funktionaalisten ryhmien välisiä sivureaktioita (Orlych 2004, 24).

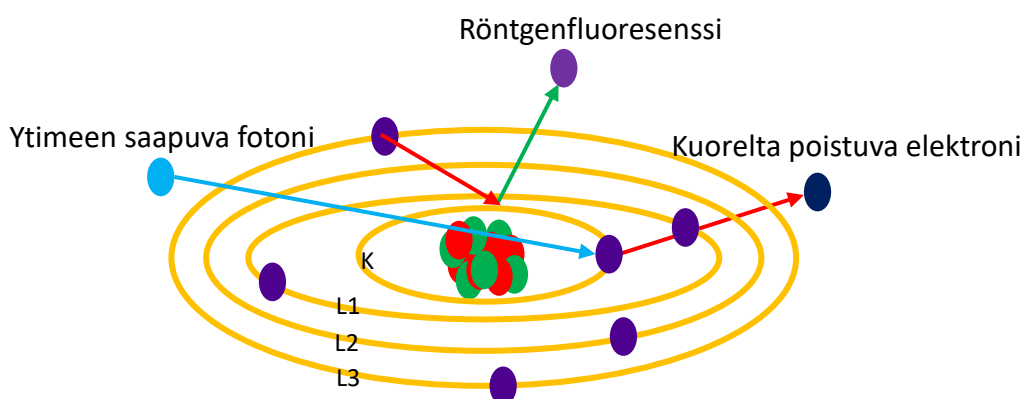
Usein tarraliimat sisältävät myös aineita ja yhdisteitä, jotka voivat reagoida silikonipäällysteen kanssa. Tarraliiman ja silikonin reagoidessa keskenään seurauksena on yleensä tarran irtoamattomuus paperista, sen epätasainen irtoaminen tai silikonin irtoaminen tarran mukana. Yleensä reaktio tapahtuu liuotinpohjaisten tarraliimojen käytön yhteydessä, jolloin akryyliiimojen sisältämä akryylihapo reagoi silikonien kuivumisreaktiossa ylijääneen ristisilloittajan ja platinakatalyytin kanssa. Vesipohjaisilla akryyliiimoilla ilmiö on harvinaisempaa. Niillä yleisin silikonin ankkuroitumiseen vaikuttava ongelma on tarraliimojen pinta-aktiivisten aineiden siirtyminen, eli migraatio silikonipäällysteen läpi, paperin ja silikonin rajapintaan. Migraation seurauksena nämä aineet saattavat heikentää silikonin ankkuroitumista. (Jones & Schmidt 2009, 27.)

Additioreaktioon perustuvat silikonisysteemit ja etenkin niissä käytettävät platinakatalyytit ovat herkkiä monenlaisille yhdisteille. Nämä aineet voivat estää kokonaan tai heikentää merkittävästi platinakatalyytin toimintaa. Tällaiset inhibiittoreiden kaltaiset vieraat yhdisteet luokitellaan yleisesti katalyyttimyrkyiksi. Tarran taustapaperin silikonoinnin kannalta merkittävimpiä katalyyttimyrkkyjä ovat typpi-yhdisteet, rikkiyhdisteet, fosforyhdisteet, klooratut hiilivedyt ja erilaiset pinnoite- ja täyteaineet. Typpi-yhdisteistä merkittävimpiä ovat amiinit, amidit ja kelaatit, rik-

kiyhdisteistä sulfidit ja fosforiyhdisteistä fosfiitit ja fosfaatit. Erilaiset pinnoiteaineet, jotka sisältävät luonnonkumeja, kalsiumkarbonaattia, polyvinyyliasetaattia ja akryyliä ovat myös mahdollisia katalyyttimyrkkyjä. (Dow Corning 2003.)

2.3 Röntgenfluoresenssi ja röntgefluoresenssispektrometria

Röntgenfluoresenssia eli sekundääristä tai karakterista röntgensäteilyä ilmenee, kun kappaleeseen kohdistetun röntgensäteilyn fotonit irrottavat elektroneja atomien elektronikuorilta. Elektronin poistuminen elektronikuorelta aiheuttaa atomiin tyhjän energiatilan, eli vakanssin. Ulomman elektronikuoren pienemmän sidosenergian omaavat elektronit siirtyvät täyttämään tyhjiä energiatiloja alemmilla kuorilla. Ulomman elektronikuoren elektronin siirtyminen alemmalle kuorelle synnyttää energiatilojen sidosenergioiden erotusta vastaavan määrän karakterista röntgensäteilyä (kuvio 5). (Sandberg & Paltemaa 2002, 15; Hall 2016, 3–4.)



KUVIO 5. Röntgenfluoresenssin syntyminen atomin ytimessä (Brouver 2010, 11, muokattu)

Elektronin poistuessa alimmalta K-kuorelta siirtyy elektroni L-kuorelta sen tilalle ja M-kuorelta siirtyy elektroni L-kuorelle. L-kuoren elektronien siirtyessä alemmalle K-kuorelle energia laskee ja se voidaan havaita K_{α} ja K_{β} röntgensäteinä. Vastaavasti M-kuoren elektronin täyttäessä vajaa L-kuori syntyy L_{α} ja L_{β} röntgensäteitä. Atomin järjestysluvun kasvaessa K_{α} , K_{β} , L_{α} ja L_{β} sekundääriröntgensäteilyn määrä ja intensiteetti kasvavat. (Hall 2016, 3–4.) Jokainen alkuaine emittoi itselleen ominaista sekundääriröntgensäteilyä tietyllä aallonpituudella. Monet alkuaineet emittoivat säteilyä useammalla energialla, koska niiden rakenteeseen

muodostuu erilaisia tyhjiä energiatiloja röntgensäteilyn seurauksena. Emittoituneiden energiaviivojen avulla alkuaine voidaan tunnistaa. (Strandberg & Paltemaa 2002, 15; Brouver 2010, 12.)

Röntgenfluoresenssin syntymiseksi kohdeatomiin kohdistetun röntgensäteilyn energian tulee ylittää sen elektronien sidosenergia. Elektronin poistuessa elektronikuoreltaan röntgensäteily absorboituu ja absorbanssin kasvaessa röntgenfluoresenssin määrä kasvaa. Röntgensäteilyn energian ollessa liian suuri elektronien sidosenergiaan nähden, sen fotonit eivät absorboitu atomiin. Syntyneen röntgenfluoresenssin määrä on suurimmillaan silloin, kun röntgensäteilyn energia ylittää juuri kohdeatomin elektronien sidosenergian. (Brouver 2010, 12.) Tämä tunnetaan absorptiokynnyksenä (Hall 2016, 4). Eri alkuaineiden elektronien sidosenergioiden aiheuttavat haasteita myös röntgenfluoresenssispektrometriassa ja erilaisten sidosenergioiden vuoksi eri alkuaineita sisältävät näytteet voidaan usein joutua mittaamaan eri jännitteillä, jotta röntgenputken emittoima röntgensäteily vastaisi parhaiten kohdealkuaineen elektronien sidosenergioita (Hall 2016, 4).

2.3.1 Röntgenfluoresenssispektrometria

Röntgenfluoresenssispektrometria eli XRF on yleisesti käytetty analyysimenetelmä, jota käytetään esimerkiksi teollisuudessa, ympäristöanalytiikassa, farmasiassa ja lukuisissa muissa tutkimuskohteissa. Tekniikkaa voidaan hyödyntää sekä kvalitatiivisiin että kvantitatiivisiin tutkimuksiin. Röntgenfluoresenssispektrometria voidaan jaotella röntgenfluoresenssin ilmaisemisen perusteella kahteen yleisimmin käytettyyn tekniikkaan, jotka ovat energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometria (EDXRF) ja aallonpituusdispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometria (WDXRF). (Chen, Gibson & Huang 2008, 1.) WDXRF-tekniikassa röntgenfluoresenssin havaitseminen perustuu spesifiin aallonpituuteen. Tietyn aallonpituuden ilmaiseminen saavutetaan diffraktiokiteellä, jonka avulla eri aallonpituudet voidaan erotella toisistaan. Energiadiispersiivisessä röntgenfluoresenssispektrometriassa ilmaiseminen taas perustuu monen eri energian omaavien röntgenfluoresenssisäteiden energian ja intensiteetin samanaikaiseen mittaamiseen. (Chen ym. 2008, 1; Brouver 2010, 25.)

WDXRF-tekniikalla voidaan yleisesti mitata alkuaineita berylliumista uraaniin, kun taas EDXRF:llä voidaan mitata alkuaineita natriumista uraaniin. Mitattavien alkuaineiden määrään ja niiden määrittämisrajoihin vaikuttavat kuitenkin paljon laitetekniset asiat. (Brouver 2010 8, 21; Hall 2016, 8, 11.)

2.3.2 Röntgensäteilyn lähteet

Röntgenfluoresenssispektrometreissä röntgensäteilyn lähteenä voidaan käyttää joko radionuklideja tai röntgenputkia, joista yleisimmin käytettyjä ovat röntgenputket. Röntgenputken perusosia ovat positiivinen elektrodi eli anodi ja negatiivinen elektrodi eli katodi. Röntgenputken anodi ja katodi on yleensä sijoitettu tyhjiöön katodin suojelemiseksi. Katodi on eräänlainen hehkulanka, jota kuumennettaessa siitä emittoituu elektroneja. (Strandberg & Paltemaa 2002, 15.) Anodeina röntgenputkissa käytetään yleensä korkean sulamispisteen omaavia metalleja, kuten molybdeenä, rodiumia, palladiumia ja volframia (Hall 2016, 8).

Katodia kuumennettaessa se alkaa emittoimaan elektroneja, joiden nopeus kasvaa anodin ja katodin välisen sähkökentän seurauksena. Suurella nopeudella liikkuvat elektronit törmäävät lopulta anodiin ja irrottavat anodimateriaalin atomeista elektroneja. Elektronien vajoitus elektronikuorilla aiheuttaa vakanssin, jonka ulompien elektronikuorien elektronit täyttävät. Elektronien siirtyessä alemmille kuorille syntyy röntgensäteilyä elektronien sidosenergioiden erotuksen verran. (Strandberg & Paltemaa 2002, 15.)

2.3.3 Röntgenfluoresenssispektrometriassa käytettävät ilmaisimet

Röntgenfluoresenssispektrometriassa käytettäviä ilmaisimia ovat puolijohdeilmaisimet, kaasutäytteiset ilmaisimet ja tuikeilmaisimet. EDXRF-tekniikassa hyödynnetään yleensä puolijohdeilmaisimia, kun taas WDXRF-tekniikassa hyödynnetään kaasutäytteisiä ilmaisimia ja tuikeilmaisimia. (Brouver 2010, 31.)

Puolijohdeilmaisimissa näytteestä saapuvat röntgensäteilyn fotonit läpäisevät ilmaisimen beryllium ikkunan ja rungon puolijohdemateriaalin. Fotonien törmäys

runkoon synnyttää elektroniaukkoja. Elektroniaukkojen myötä irronneiden elektronien määrään vaikuttaa fotonien energia. Ilmaisimen takaosassa sijaitsevaan keräyslevyyn elektronit ohjataan sähkökentän avulla. Elektronien törmäys levyyn aiheuttaa potentiaalın muutoksen ja negatiivisen pulssin. Pulssien määrä voidaan vahvistamisen jälkeen laskea monikanava-analysaattorilla. (Brouver 2010, 32–33.)

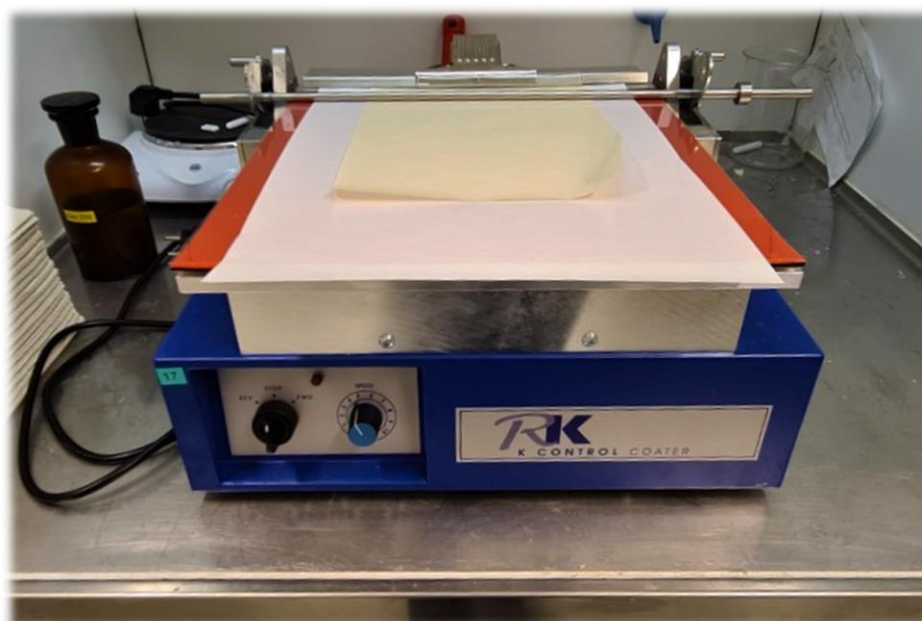
Kaasutäytteiset ilmaisimet ovat rakenteeltaan sylinterimäisiä. Ne koostuvat rungosta, beryllium ikkunasta, anodista ja täytekaasusta. Täytekaasuna ilmaisimissa käytetään yleensä jalokaasuja. Röntgensäteilyn fotonin läpäistessä beryllium ikkunaa syntyy elektronipilvi. Positiivisen varauksensa vuoksi ilmaisimen sisällä oleva anodi vetää elektroneja puoleensa. Elektronien osuminen anodiin havaitaan jännitteen laskuna ja negatiivisena pulssina vahvistimella. Elektronien määrä on suora verrannollinen ilmaisimeen saapuneen röntgensäteilyn energiin ja syntyneen pulssin intensiteettiin. Syntyneiden pulssien määrä voidaan laskea monikanava-analysaattorin avulla. (Brouver 2010, 33–34.)

Tuikemailmisimet koostuvat beryllium ikkunasta, tuikekristallista, valomonistimesta ja fotokatodista. Beryllium ikkunaa läpäistyään röntgensäteilyn fotonit osuvat tuikekristalliin, joka aiheuttaa valosähköisen ilmiön. Kevyemmät fotonit kulkeutuvat valomonistimelle ja synnyttävät elektroneja. Syntyneet elektronit kiihdytetään dynodi joukon läpi anodille, johon osuessaan ne aiheuttavat jännitteen laskun. Jännitteen lasku aiheuttaa vahvistimella havaittavan negatiivisen pulssin, joiden määrä voidaan laskea monikanava-analysaattorilla. (Brouver 2010, 34.)

3 MITTAUS- JA MÄÄRITYSMENETELMÄT

3.1 Näytearkkien valmistaminen sivelylaitteella

Näytearkkien valmistamiseen käytettiin RK Printcoat instrumentsin valmistamaa K Control Coater K201 sivelylaitetta (kuva 1). Laitetta käytettiin sekä prosessikemikaalien ja pintaliiman seosten että silikonien sivelyyn näytearkkien pintaan. Laite säädettiin valmistajan ohjeiden mukaan kalibroitaisauvaa käyttäen aina jokaisen näyte-erän välissä, jotta sivelytulos pysyisi mahdollisimman tasaisena.



KUVA 1. Näytearkkien valmistamiseen käytetty sivelylaite, jossa paikoillaan suojapaperi, näytearkki ja kalibroitaisauva.

Silikonien ja prosessikemikaalien sekä paperin pintaliiman seosten sivelyyn käytettiin pienintä sivelysauvaa mahdollisimman ohuiden kalvonpaksuuksien saavuttamiseksi. Käytetyllä sauvalla saavutetaan teoreettisesti 4 μm paksu filmi näytearkin pintaan (RK Printcoat Instruments, 2019). Näytteiden sivelyyn käytettiin nopeutta 4–5, joka kokeilujen myötä havaittiin optimaalisimmaksi nopeudeksi pintaliimojen ja silikonien sivelyyn.

3.2 Näytearkeista irronneen silikonin määrittäminen

3.2.1 Näytteiden käsittely

Näytearkeista irronneen silikonin määrittämiseksi niistä leikattiin näyteleikkurilla XRF-analysaattorin näytepidikkeeseen sopivia ympyränmuotoisia näytteitä, joiden halkaisija oli 35 millimetriä. Rinnakkaisnäytteet pyrittiin leikkaamaan näytearkeista siten, että ne kattaisivat koko arkin monipuolisesti ja tasaisesti. Leikatuista näytteistä silikonipäälystemäärä mitattiin XRF-analysaattorilla. Näytteiden mitaamisen ja alkuperäisen päälystemäärän selvittämisen jälkeen ne käsiteltiin näytehiertimellä mahdollisesti heikosti ankkuroituneen silikonin irrottamiseksi. Käytetty näytehierrin on mekaaninen laite, joka on kehitetty toimeksiantajayrityksen muissa tuotantolaitoksissa silikonin ankkuroitumisen määrittämiseen. Hierrin mahdollistaa XRF-analysaattorin näytepidikkeeseen sopivien näytteiden hiertämisen vakioidusti, koska näytteiden käsittely voidaan toteuttaa aina samalla tavalla. Näytteiden hiertämisen jälkeen ne mitattiin alkuperäisessä järjestyksessä uudestaan, jotta mahdollisesti irronneen silikonin määrä voitiin laskea.

3.2.2 Silikonipäälysteen määrittäminen XRF:llä

Silikonipäälystemäärä mitattiin näytteistä ennen hiertämistä ja hiertämisen jälkeen Oxford Instruments Lab-X 3500 EDXRF:llä (kuva 2). Laitteen säteilylähteenä on röntgenputki, jonka enimmäistoimintajännite on 8 kV ja anodimateriaalina palladium. Laitteen ilmaisin on kaasunäytteenä ja sen täytekaasuna on neon. Laite on konfiguroitu ainoastaan piin määrittämistä varten. Päälystemäärän (g/m^2) laite määrittää piin vasteen ja standardisuoran avulla. Määritykset tehtiin käyttäen metodologiaa, jonka standardien pohjapaperi vastaa näytearkeina käytettyä tarrantaustapaperia. Nollanäytteenä määrityksissä käytettiin silikonoimatonta tarrantaustapaperia. Näytearkeina ja nollanäytteenä käytettävä paperi sisältää tiettyjen pintaliiman komponenttien vuoksi itsessään vähäisen määrän alumiinia ja piitä, jotka häiritsevät varsinaista päälystemäärän mittausta. Tämän vuoksi me-

todissa oli käytössä nollanäytteen intensiteetin vähennys näytteen intensiteetistä. Osittain piin piikin päälle asettuvan alumiinin piikin laite huomioi mittaamalla näytteen alumiinipitoisuuden erikseen suodatinta käyttäen.

Metodiin määritetty mittausaika oli 100 sekuntia/näyte. Mittaukset tehtiin heliumia käyttäen, jonka virtausnopeus oli 2 l/min. Heliumin avulla voidaan ehkäistä tiettyjen matalatasoista energiaa emittoivien alkuaineiden, kuten silikonien sisältämän piin säteilyn absorboituminen ilmaan. Lisäksi heliumin käyttö ehkäisee ilman sisältämän argonin aiheuttamaa taustakohinaa. (Oxford Instruments n.d.; Brouwer 2010, 39).



KUVA 2. Oxford Instruments Lab-X 3500 EDXRF-analysaattori

4 TYÖN SUORITUS

4.1 Silikonointitestin kuvaus

Toimeksiantajalla säännöllisesti suoritettavien silikonointitestien tarkoituksena on arvioida erilaisten prosessikemikaalien vaikutusta tarrantaustapaperin silikonointavuuteen ja mahdollisten aktivoitumis- ja ankkuroitumisongelmien ilmenemiseen. Testin tulosten avulla päätetään tapauskohtaisesti prosessikemikaalin käyttöönotosta paperin valmistusprosessissa.

Testattavaksi saapuneet prosessikemikaalit testataan silikonin ankkuroitumis- ja aktivoitumishäiriöiden varalta kahdella eri tavalla. Prosessikemikaalit sivellään näytearkkeihin sekä laimentamattomina että paperin pintaliimaan sekoitettuna 10 % seoksena. Tämä 10 % seos valmistetaan siten, että valmiin seoksen kuiva-ainepitoisuudesta 90 % on peräisin pintaliimasta ja 10 % tutkittavasta prosessikemikaalista. Sekä laimentamaton kemikaali että valmistettu seos levitetään näytearkkeihin käsin sivelemällä. Sivelyn jälkeen näytearkkeja kuivataan lämpökaapissa 105 °C lämpötilassa kahden minuutin ajan, jotta niille levitetty pintaliiman ja prosessikemikaalin seos kuivuisi ennen silikonin siveilyä. Kuivatuksen jälkeen arkit silikonoidaan ja silikonin kuivatetaan lämpökaapissa valmistajan ohjeiden mukaisesti.

Näytteiden valmistamisen jälkeen silikonin kuivuminen ja ankkuroituminen arvioidaan visuaalisesti. Aktivoitumisen osalta tarkastetaan, että näytearkille sivelty silikonin on kuivunut läpikotaisin. Silikonin ankkuroituminen määritetään näytearkeista sormin hiertäen. Ankkuroituminen arvioidaan asteikolla 1–3, joista arvo 1 kuvaa tilannetta, jossa silikonin ei irtoa paperin pinnasta ja 3 kuvaa tilannetta, kun silikonin irtoaa jo kevyesti hangaten kokonaan näytearkin pinnalta.

Näytteiden valmistamisen jälkeen näytearkit siirretään tarkkailtaviksi kostutuskaappiin ja paperilaboratorioon. Kostutuskaapin lämpötila on 45 °C ja ilmankosteus 70 %. Paperilaboratoriossa lämpötila on 23 °C ja ilmankosteus 50 %. Tarkkailun aikana silikonin ankkuroituminen arvioidaan uudelleen vuorokauden, viikon ja kuukauden kuluttua.

4.2 Prosessikemikaalien pitoisuuden ja laimennostavan vaikutus silikonin ankkuroitumiseen

Prosessikemikaalien laimennostapojen vertailussa tarkoituksena oli selvittää, voisiko prosessikemikaalit sekoittaa pintaliimaan yksinkertaisemmin massaprosenttiosuuksiin perustuen ilman, että tulostaso muuttuisi oleellisesti. Eri pitoisuuksilla tehtyjen laimennosten osalta tarkoituksena oli selvittää pystyisikö prosessikemikaalien osuutta pintaliimassa vähentämään ja kuinka näytteistä irronneen silikonin määrä muuttuu prosessikemikaalin pitoisuuden kasvaessa. Prosessikemikaalien pitoisuuden ja laimennostavan vaikutusta silikonin ankkuroitumiseen tutkittiin kolmella aiemmin testatulla prosessikemikaalilla. Kemikaalit valittiin tutkimukseen aiempien tulosten pohjalta siten, että niiden välisissä tuloksissa olisi selkeitä eroja. Kemikaalien aiemmat tulokset ja niiden valmistajien osoittamat käyttökohteet on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Tutkimukseen valittujen prosessikemikaalien keskimääräisiä tuloksia kuukauden seurantajaksolta (Rub-off 1= hyvä, Rub-off 2= välttävä ja Rub-off 3= huono)

Prosessikemikaali	Käyttökohde	Rub-off 100%	Rub-off 10%
1	Vaahdonesto	3	1–2
2	Vaahdonesto	3	2–3
3	Massan pesuaine	3	3

Laimennossarjojen pitoisuusalueeksi valittiin molemmissa laimennostavoissa 5–60 %, koska aikaisemmin testissä silikonin ankkuroitumista on arvioitu vain laimentamattomalla prosessikemikaalilla ja 10 % seoksella sivellyistä näytteistä. Yli 60 % seoksia ei tehty, jotta pintaliiman osuus seoksessa pysyisi riittävän suurena. Lisäksi oletettiin, ettei tuloksissa olisi tätä suuremmilla pitoisuuksilla enää merkittävää eroa.

4.2.1 Prosessikemikaalien laimennos kuiva-ainepitoisuuksien perusteella

Kuiva-ainepitoisuuksiin perustuvien laimennosten valmistamiseksi pintaliiman ja prosessikemikaalien kuiva-ainepitoisuudet määritettiin Mettler Toledo HE-53 halogeenikuivaimen avulla. Kuiva-ainepitoisuudet määritettiin pintaliimojen ja niiden

komponenttien kuiva-ainepitoisuuksien määrittämiseen tarkoitettulla metodilla. Pintaliimalle ja prosessikemikaaleille määritetyt kuiva-ainepitoisuudet on esitetty taulukossa 2.

TAULUKKO 2. Pintaliiman ja prosessikemikaalien kuiva-ainepitoisuudet

Komponentti	Kuiva-ainepitoisuus %
Pintaliima	22,3
Prosessikemikaali 1	30,1
Prosessikemikaali 2	27,2
Prosessikemikaali 3	15,9

Prosessikemikaalien kuiva-ainepitoisuuden perusteella tehtävää laimennosta varten laskettiin prosessikemikaalien haluttujen prosentuaalisten osuuksien ja niiden kuiva-ainepitoisuuksien suhde kaavaa 1 käyttäen. Laskuesimerkissä on käytetty taulukossa 2 esitettyjä lukuarvoja pintaliiman ja prosessikemikaalin 1 osalta.

$$\frac{\text{Haluttu osuus seoksessa (\%)}}{\text{Kemikaalin kuiva – aine}} \cdot 100 = a \quad (1)$$

$$\frac{10 \%}{30,1 \%} \cdot 100 = 33,17$$

Pintaliiman prosentuaalisen osuuden ja sen kuiva-ainepitoisuuden suhde laskettiin vastaavalla tavalla kaavaa 2 käyttäen.

$$\frac{\text{Haluttu osuus seoksessa (\%)}}{\text{Pintaliiman kuiva – aine}} \cdot 100 = b \quad (2)$$

$$\frac{90 \%}{22,3 \%} \cdot 100 = 404,13$$

Edellä laskettujen kuiva-ainepitoisuuksien ja haluttujen prosentuaalisten osuuksien suhdelukujen summa laskettiin kaavaa 3 käyttäen.

$$a + b = c \quad (3)$$

$$33,17 + 404,13 = 437,30$$

Lopullisen seoksen valmistamiseen tarvittavan prosessikemikaalin määrä laskettiin kaavaa 4 käyttäen.

$$\text{Prosessikemikaalin osuus} = \frac{a}{c} \cdot 100 \text{ g} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{33,17}{437,30} \cdot 100 \text{ g} \\ &= 7,58 \text{ g} \end{aligned}$$

Pintaliiman osuus lopullisessa seoksessa laskettiin kaavaa 5 käyttäen.

$$\text{Pintaliiman osuus} = \frac{b}{c} \cdot 100 \text{ g} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{404,13}{437,30} \cdot 100 \text{ g} \\ &= 92,41 \text{ g} \end{aligned}$$

Prosessikemikaalin 1 osalta pintaliiman ja prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuuksiin perustuvan laimennossarjan valmistus on kuvattu taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Prosessikemikaalin 1 laimennossarjan valmistaminen kuiva-ainepitoisuuksien perusteella

Pitoisuus %	Liiman osuus g	Prosessikemikaalin osuus g	Yhteensä g
60	6,0	6,5	12,5
40	8,4	4,1	12,5
20	10,6	1,9	12,5
10	11,6	0,9	12,5
5	12,0	0,5	12,5

Prosessikemikaalin 2 osalta pintaliiman ja prosessikemikaalin kuiva-ainepitoisuuksien pohjalta tehdyt laimennokset on esitetty taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Prosessikemikaalin 2 laimennossarjan valmistaminen kuiva-ainepitoisuuksien perusteella

Pitoisuus %	Liiman osuus g	Prosessikemikaalin osuus g	Yhteensä g
60	5,6	6,9	12,5
40	8,1	4,4	12,5
20	10,3	2,2	12,5
10	11,5	1,0	12,5
5	12,0	0,5	12,5

Taulukossa 5 on esitetty kuiva-ainepitoisuuden perusteella tehdyt laimennokset pintaliimaan prosessikemikaalin 3 osalta.

TAULUKKO 5. Prosessikemikaalin 3 laimennossarjan valmistaminen kuiva-ainepitoisuuden mukaan

Pitoisuus %	Liiman osuus g	Prosessikemikaalin osuus g	Yhteensä g
60	4,0	8,5	12,5
40	6,4	6,1	12,5
20	9,2	3,3	12,5
10	10,8	1,7	12,5
5	11,6	0,9	12,5

Laskuesimerkistä poiketen taulukoissa 3, 4 ja 5 esitetyt prosessikemikaalien ja pintaliiman seokset valmistettiin pienemmissä 12,5 gramman erissä. 12,5 gramman erä vastaa kahdeksasosaa edellä käsitellyn laskuesimerkin tapauksesta. Seosten valmistamiseen käytettiin analyysivaakaa.

4.2.2 Prosessikemikaalien laimennos massaprosenttiosuuksilla

Kuiva-ainepitoisuuteen perustuvien laimennosten lisäksi taulukossa 2 esitetyt prosessikemikaalit testattiin myös toisella laimennostavalla, jossa prosessikemikaalit sekoitettiin pintaliimaan massaprosenttiosuuksiin perustuen. Massapro-

senttiosuuksiin perustuvissa laimennoksissa seokseen tarvittavan prosessikemikaalin määrä laskettiin kaavaa 6 käyttäen. Laskuesimerkissä on kuvattu prosessikemikaalien 60 % laimennoksen valmistaminen paperin pintaliimaan.

$$m - \% = \frac{\text{Tutkittavan yhdisteen massa}}{\text{Koko seoksen massa}} \cdot 100 \% \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Tutkittavan yhdisteen massa} &= \frac{m - \%}{100 \%} \cdot \text{Koko seoksen massa} \\ &= \frac{60 \%}{100 \%} \cdot 12,5 \text{ g} \\ &= 7,5 \text{ g} \end{aligned}$$

Taulukossa 6 on esitetty prosessikemikaalien lopulliset laimennokset massaprosenttiosuuksien perusteella. Prosessikemikaalien ja pintaliiman seosten kokonaismassa oli myös massaprosenttiosuuksiin perustuvissa laimennoksissa 12,5 grammaa.

TAULUKKO 6. Prosessikemikaalien laimennossarjojen valmistus massaprosenttiosuuksilla

Pitoisuus %	Liiman osuus g	Prosessikemikaalin osuus g	Yhteensä g
60	5	7,5	12,5
40	7,5	5	12,5
20	10	2,5	12,5
10	11,3	1,2	12,5
5	11,9	0,6	12,5

4.3 Kokeet erilaisilla silikoneilla

Aikaisemmin prosessikemikaalien vaikutusta tarrantaustapaperin silikonoitavuuteen oli arvioitu ainoastaan yhden silikonin avulla. Käytössä olevan silikonin rinnalle hankittiin kahdelta silikonivalmistajalta kaksi erilaista silikonisysteemiä. Tarkoituksena oli vertailla erilaisten silikonien vaikutuksia ankkuroitumisongelmien ilmenemisen osalta.

Molempien valmistajien silikonien lopullinen koostumus perustui kolmeen komponenttiin, jotka olivat peruspolymeeri, ristosilloittaja ja platinakatalyytti. Kaikki käytetyt silikonit perustuivat additioreaktioon. Molempien valmistajien silikoneissa kahden silikonisysteemin välinen ero oli niiden ristosilloittajassa. Erilaiset ristosilloittajat vaikuttivat myös hieman komponenttien välisiin seossuhteisiin. Työssä käytettyjen silikonien valmistusohjeet ja valmistajien suosittelemat kuivatusohjeet on esitetty taulukossa 11 (liite 1). Silikonit on merkitty niitä käsittelevissä liitteissä sekä tuloksissa valmistajien mukaan. Esimerkiksi merkintä V1S1 tarkoittaa valmistajan 1 silikonina 1.

Silikoneista V2S2 ja V3S1 olivat sellaisia, että niiden ristosilloittajat olivat reaktiivisempia ja sen takia nämä silikonit olivat nopeammin kuivuvia. Silikoneissa V2S1 ja V3S2 olivat taas kuivuvia. Valmistajan 2 silikoneissa käytetty SiH:Vi suhde oli 2:1 ja katalyytin pitoisuus 25 ppm, kun taas valmistajan 3 silikoneissa SiH:Vi suhde oli 1,3:1 ja katalyytin pitoisuus 50 ppm.

Yhteensä neljän erilaisen silikonin ominaisuuksia verrattiin kolmen eri prosessikemikaalin avulla. Prosessikemikaaleina käytettiin samoja kemikaaleja kuin luvussa 4.2 käsitellyssä koejärjestelyssä. Silikonien välistä eroa tutkittiin kahdessa erilaisessa tilanteessa. Ensimmäinen testaus tehtiin siten, että prosessikemikaalit siveltiin näytearkille sivelylaitteella laimentamattomina. Toisessa tilanteessa prosessikemikaalit laimennettiin paperikoneelta saatuun valmiiseen pintaliimaan. Laimennokset tehtiin massaprosenttiosuuksien perusteella siten, että prosessikemikaalin massa koko seoksen massasta oli 10 % (taulukko 6). Sivelyden jälkeen näytearkkeja kuivattiin lämpökaapissa 105 °C kahden minuutin ajan. Kuivaamisen jälkeen näytearkit silikonoiitiin. Silikonit kuivattiin välittömästi sivelyn jälkeen lämpökaapissa valmistajien suositusten ja ohjeiden mukaisesti (taulukko 11 liite 1).

Näytearkit valmistettiin siten, että niiden mittaus voitiin toteuttaa kahden vuorokauden kuluttua valmistuksesta. Mittaukset suoritettiin siten, että laimentamattomalla prosessikemikaalilla ja silikonilla sivelyistä näytteistä tehtiin kolme rinnakkaismittausta yhdestä näytearkista, kun taas 10 % seoksella ja silikonilla sivelyistä näytteistä tehtiin kolme rinnakkaismittausta kahdesta rinnakkaisesta näytearkista.

4.4 Ankkuroitumisongelmien ilmeneminen erilaisissa vanhentamisolosuhteissa

Silikonien ankkuroitumisongelmien nopeamman ja selkeämmän ilmenemisen vuoksi selvitettiin tarralaminaatin ja erilaisten näytteiden vanhentamisolosuhteiden vaikutuksia. Vertailua varten valmistettiin kolmella prosessikemikaalilla (taulukko 1) kolme näyte-erää. Prosessikemikaaleista tehtiin massaprosenttiosuuksiin perustuvat laimennokset, jotka olivat 5 % ja 10 %. Jokaisen prosessikemikaalin kohdalla valmistettiin kummallakin laimennoksella yhteensä 6 näytearkkia. Prosessikemikaalien sivelyn jälkeen näytearkkeja kuivattiin lämpökaapissa 105 °C kahden minuutin ajan. Tämän jälkeen arkit silikonoitiin V1S1 silikonilla (liite 1 taulukko 11). Lisäksi valmistettiin jokaista vanhentamisolosuhteesta varten kontrollinäytteet, joihin siveltiin ainoastaan silikoni.

Näytearkkien valmistamisen jälkeen niihin liimattiin tarrat siten, että ne peittivät noin puolet arkkien silikonoidusta pinta-alasta. Tarroina käytettiin tuotetta, jonka liima oli vesipohjainen akryyliliima. Puolet näytteistä jätettiin tarroittamatta. Näytteiden valmistamisen jälkeen ne siirrettiin eri vanhentamisolosuhteisiin. Jako tehtiin siten, että jokaisella kemikaalilla ja laimennoksella tehdyistä näytteistä kuhunkin vanhentamisolosuhteeseen laitettiin sekä tarroitettu että tarroittamaton näyte. Näytteitä vanhennettiin paperilaboratoriossa, kostutuskaapissa ja lämpökaapissa. Näytteiden vanhentamiseen käytetyt olosuhteet on esitetty taulukossa 7. Vanhentamisolosuhteista paperilaboratoriota ja kostutuskaappia on käytetty jo aikaisemmin vanhentamisolosuhteena silikonointitestissä. 70 °C lämpökaappi valittiin testattavaksi olosuhteeksi Orlychin (2004) tekemän tutkimuksen pohjalta, jossa kyseisessä lämpötilassa viikon säilytyksessä näytteissä irronneen silikonin määrä oli merkittävästi suurempi kuin huoneenlämmössä säilytyksessä näytteissä.

TAULUKKO 7. Näytteiden vanhentamiseen käytetyt olosuhteet

Olosuhde	Lämpötila °C	Ilman kosteus %
Kostutuskaappi	45	70
Paperilaboratorio	23	50
Lämpökaappi	70	ei tiedossa

Irronneen silikonin määrä määritettiin näytteistä 13–14 vuorokauden vanhentamisen jälkeen. Määritykseen käytettiin näytehierrintä ja XRF-analysaattoria. Jokaisesta näytteestä irronnut silikoni määritettiin kolmen rinnakkaismittauksen avulla. Poikkeuksellisesti kontrollinäytteistä silikonin rub-off arvioitiin ainoastaan sormin hiertäen. Osassa näytteistä ei havaittu rub-offia, jota olisi voinut visuaalisesti tai mitaten todentaa, joten niitä ei katsottu tarpeellisiksi mitata XRF:llä.

4.5 Silikonin rub-offin kehittyminen eri olosuhteissa ja eri silikoneilla

Aikaisempien koejärjestelyiden tulosten perusteella tehtiin lisämäärityksiä sellaisilla tekijöillä, jotka koettiin aikaisempien kokeiden perusteella toimiviksi. Koejärjestelyyn valittiin uusi prosessikemikaali ja työssä käytetyistä silikoneista kolme. Silikonit olivat V1S1, V2S1 ja V3S2, koska niiden herkkyys oli todettu riittäväksi, mutta vähäisemmäksi kuin silikoneilla V2S2 ja V3S1, jolloin tuloksiin tulisi mahdollisesti eroja.

Valitusta prosessikemikaalista tehtiin 5 % ja 10 % laimennokset sen kuiva-ainepitoisuuden pohjalta. Poiketen muista koejärjestelyistä prosessikemikaali sekoitettiin pintaliiman sijasta puhtaaseen polyvinyylialkoholiin, joka on yksi paperin pintaliiman komponenteista. Jokaisella laimennoksella valmistettiin neljä näytearkkia jokaista silikonia varten. Näytteiden valmistamisen jälkeen näyte-erä jaettiin kahteen tarkkailuolosuhteeseen, joista toinen oli paperilaboratorio ja toinen kostutuskaappi. Tarkkailuolosuhteet on kuvattu taulukossa 7. Näytearkeista mahdollisesti irronnut silikoni määritettiin näytteistä yhden ja seitsemän vuorokauden kulluttua niiden valmistamisesta, jotta ongelmien kehittymistä voitiin seurata.

5 TULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET

5.1 Näytteistä irronneen silikonin määrän laskeminen

Näytteistä irronneen silikonin määrää (rub-off) käsittelevissä tuloksissa, irronneen silikonin määrä on laskettu alla olevan esimerkin mukaisesti kaavaa 7 käyttäen.

$$\text{Rub-off (\%)} = 100\% - \left(\frac{B}{A} \cdot 100\% \right) \quad (7)$$

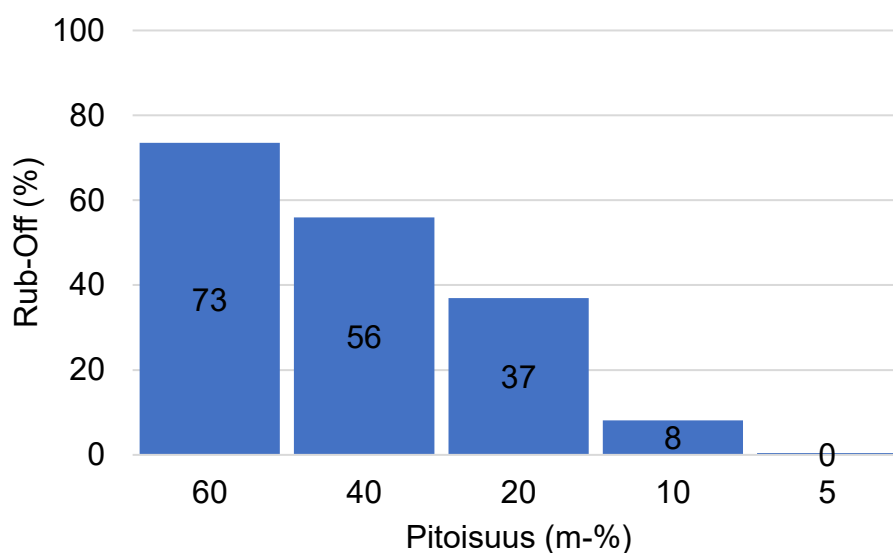
$$\text{Rub-off (\%)} = 100\% - \left(\frac{2,27 \text{ g/m}^2}{3,63 \text{ g/m}^2} \cdot 100\% \right)$$

$$\text{Rub-off (\%)} = 37,46 \dots \%$$

$$\text{Rub-off (\%)} \approx 37 \%$$

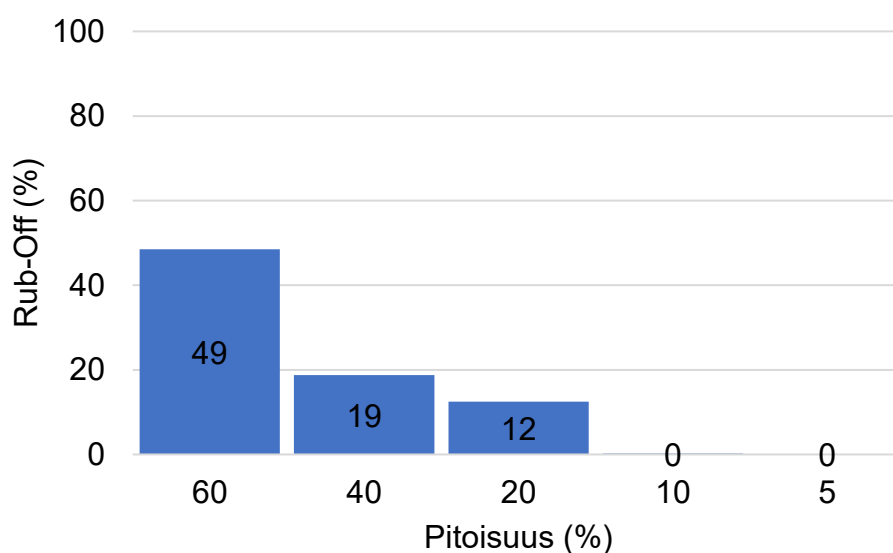
5.2 Prosessikemikaalien laimennostavan ja pitoisuuden vaikutus paperista irronneen silikonin määrään

Kuviossa 6 on esitetty prosessikemikaalin 1 osalta näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä eri pitoisuuksilla massaprosenttiosuuksiin perustuvilla laimennoksilla. Tarkemmat yksittäiset mittaus- ja lopputulokset on esitetty taulukossa 12 (liite 2).



KUVIO 6. Prosessikemikaali 1, näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä (%) eri pitoisuuksilla massaprosenttiosuuksien pohjalta tehdyillä laimennoksilla

Kuviossa 7 esitetyt tulokset kuvaavat näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä prosessikemikaalin 1 osalta, kun laimennos on tehty kuiva-ainepitoisuuden perusteella. Tarkemmat mittaus- ja lopputulokset on esitetty taulukossa 13 (liite 2).

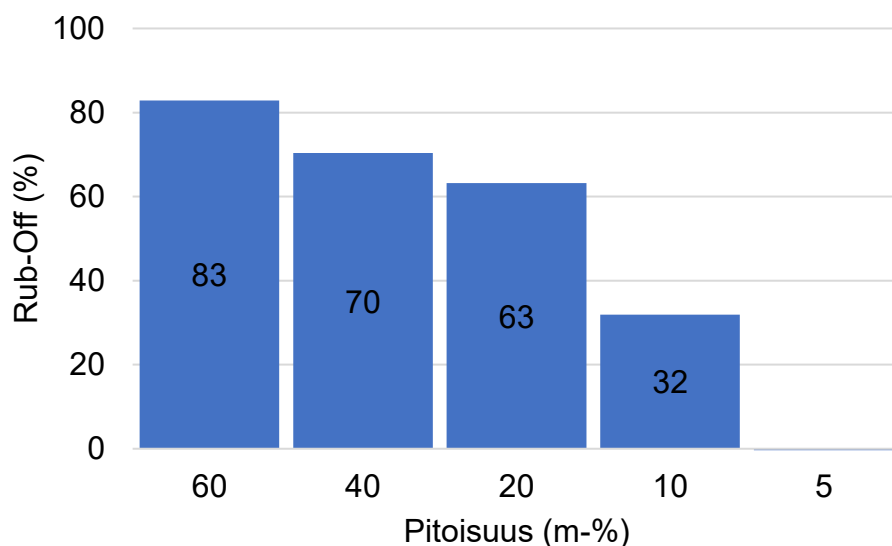


KUVIO 7. Prosessikemikaali 1, näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä (%) eri pitoisuuksilla kuiva-ainepitoisuuden pohjalta tehdyillä laimennoksilla

Kuvioissa 6 ja 7 esitetyjä tuloksia vertailtaessa käy ilmi, että prosessikemikaalin 1 osalta laimennostavoilla on lopputuloksen kannalta oleellinen vaikutus. Massaprosenttiosuuksilla laimennettuna näytteistä hiertyneen silikonin määrä on etenkin suuremmilla pitoisuuksilla huomattavasti korkeampi kuin kuiva-ainepitoisuuden perustuvilla laimennoksilla valmistetuissa näytteissä. Ero tuloksissa selittyy kuitenkin mitä luultavimmin prosessikemikaalin suuremmasta määrästä seoksessa massaprosenttiosuuksiin perustuvissa laimennoksissa. Eron voi havaita vertaamalla kappaleessa 4.2.1 esitettyä taulukkoa 3 kappaleessa 4.2.2 esitettyyn taulukkoon 6. Taulukoita vertaamalla voidaan havaita, että prosessikemikaalin määrä pintaliimassa on massaprosenttisessa laimennossarjassa verrattain korkeampi läpi koko pitoisuusalueen kuin kuiva-ainepitoisuuden pohjalta tehdyssä laimennossarjassa.

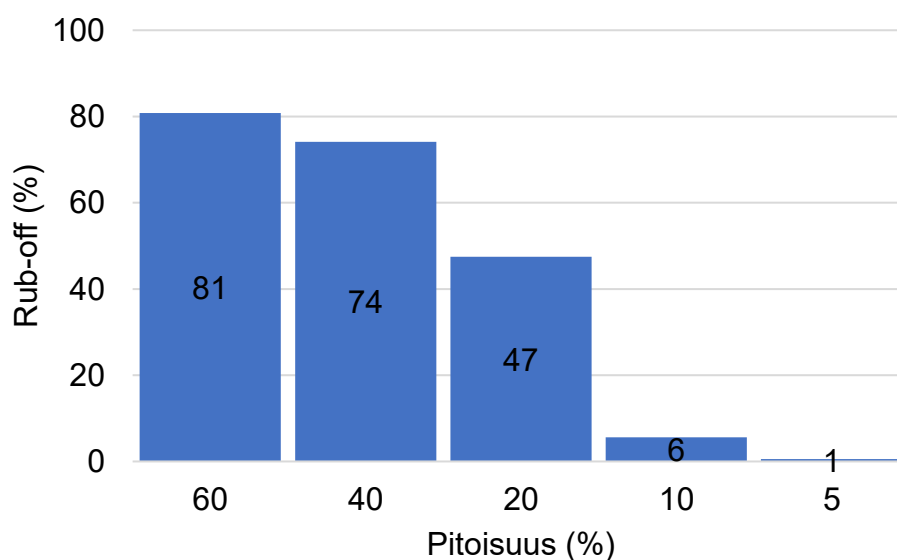
Tulosten suuresta poikkeamasta huolimatta kuvioissa 6 ja 7 esitetyissä tuloksissa on myös havaittavissa yhtäläisyyksiä. Molemmissa tapauksissa näytteistä irronneen silikonin määrä laskee merkittävimmin pitoisuusvälillä 20–10 %. Liitteessä 2 esitetystä taulukosta 12 nähdään, että massaprosenttisessa 10 % laimennoksessa irronneen silikonin määrä pysyy vielä jokseenkin määritettävänä, kun taas taulukosta 13 (liite 2) havaitaan, että kuiva-ainepitoisuuteen pohjautuvassa laimennoksessa näytteistä irronneen silikonin määrä ei ole enää tällä pitoisuudella mitattavissa. Molemmilla tavoilla laimennettuna 5 % laimennoksilla sivellyistä näytteistä ei irronnut silikonia.

Prosessikemikaalilla 2 valmistettua massaprosenttista laimennossarjaa koskevat yksittäiset mittaus- ja lopputulokset on esitetty taulukossa 14 (liite 2). Kuviossa 8 on esitetty näiden tulosten pohjalta laskettu näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä eri pitoisuuksilla.



KUVIO 8. Prosessikemikaali 2, näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä (%) eri pitoisuuksilla massaprosenttiosuuksien pohjalta tehdyillä laimennoksilla

Kuviossa 9 esitetyt tulokset kuvaavat näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä prosessikemikaalin 2 osalta, kun laimennos on tehty kuiva-ainepitoisuuden perusteella. Tarkemmat mittaus- ja lopputulokset on esitetty taulukossa 15 (liite 2).



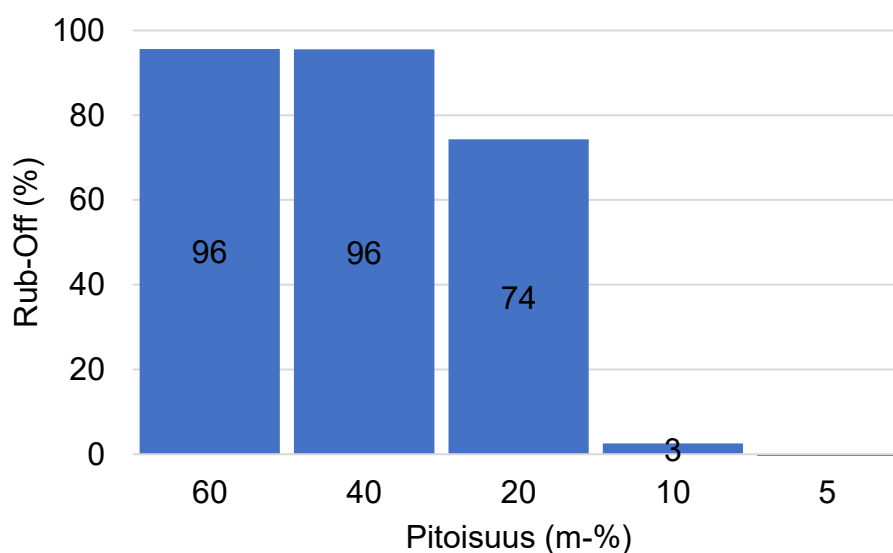
KUVIO 9. Prosessikemikaali 2, näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä (%) eri pitoisuuksilla kuiva-ainepitoisuuden pohjalta tehdyillä laimennoksilla

Kuviossa 8 ja 9 esitettyjä tuloksia vertailtaessa prosessikemikaalin 1 osalta saattuihin tuloksiin (kuvio 6 ja kuvio 7) huomataan, että prosessikemikaalin 2 osalta

tulostaso on molemmilla tavoilla laimennettuna melko yhdenmukainen ja näytteestä irronneen silikonin määrä vähenee selkeästi pitoisuuden laskiessa. Suurilla pitoisuuksilla kahden laimennostavan välisissä tuloksissa ei ole merkittäviä eroja. Pienempiin pitoisuuksiin siirryttäessä laimennostapojen välinen ero kuitenkin korostuu. Prosessikemikaalien 10 % laimennosten tuloksia vertailtaessa havaitaan, että kuviossa 8 massaprosenttisella laimennoksella näytteistä irronneen silikonin määrä laskee 20 % laimennokseen verraten lähes puoleen, mutta pysyy silti merkittävänä ja selkeästi mitattavana. Kuvioista 9 nähdään, että myös kuiva-ainepitoisuuden pohjalta tehdyillä laimennoksilla irronneen silikonin määrä laskee merkittävästi, mutta on selkeästi vähäisempää 10 % laimennoksen osalta. Liitteessä 2 esitetystä taulukosta 15 voidaan nähdä, että kuiva-ainepitoisuuteen pohjautuvassa laimennossarjassa 10 % laimennoksen rub-off on kuitenkin vielä sellainen, että se on vielä mitaten havaittavissa. Kummankaan laimennostavan osalta 5 % laimennoksilla näytteistä ei irronnut silikonia.

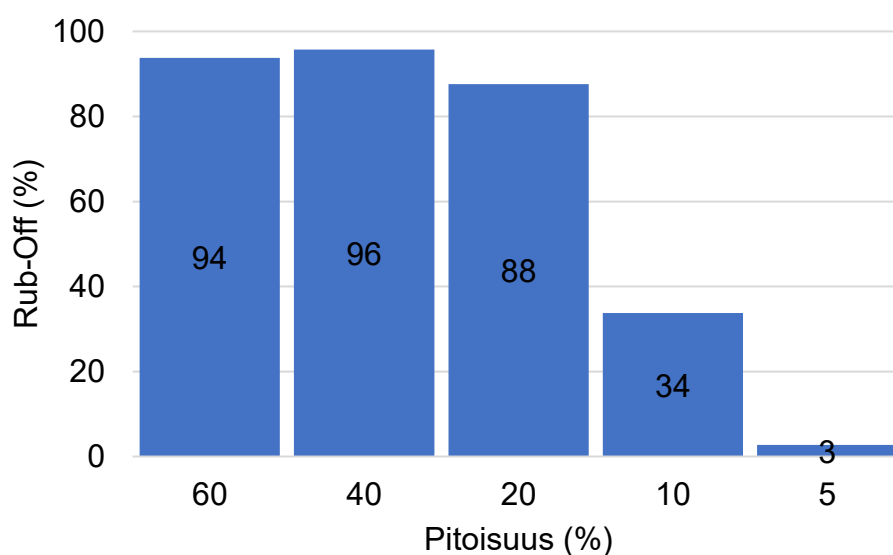
Taulukossa 4 on esitetty prosessikemikaalin 2 laimennossarjan valmistaminen kuiva-ainepitoisuuden pohjalta. Taulukkoon 6 verrattuna 10 % ja 20 % laimennoksissa prosessikemikaalien määrät ovat molemmin tavoin laimennettuna yhdenmukaiset, mutta tulostaso etenkin 10 % laimennosten osalta eroaa merkittävästi toisistaan. Syynä merkittävälle erolle tuloksissa voi olla seoksen heterogeenisyys tai epätasainen levittyminen näytearkille.

Prosessikemikaalin 3 massaprosenttiosuuksiin perustuvia laimennoksia koskevat keskimääräiset tulokset on esitetty kuviossa 10. Yksittäiset mittaustulokset on esitetty taulukossa 16 (liite 2).



KUVIO 10. Prosessikemikaali 3, näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä (%) eri pitoisuuksilla massaprosenttiosuuksien pohjalta tehdyillä laimennoksilla

Kuiva-ainepitoisuuden pohjalta tehtyä laimennossarjaa koskevat mittaustulokset on esitetty prosessikemikaalin 3 osalta liitteessä taulukossa 17 (liite 2). Kuviossa 11 on esitetty näytearkeista keskimäärin irronneen silikonin määrä eri pitoisuuksilla.



KUVIO 11. Prosessikemikaali 3, näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä (%) eri pitoisuuksilla kuiva-ainepitoisuuden pohjalta tehdyillä laimennoksilla

Kuvioissa 10 ja 11 esitetyt tulokset eivät poikkea merkittävästi prosessikemikaaleilla 1 ja 2 saaduista tuloksista (kuviot 6–9). Näytteistä irronneen silikonin määrä

suuremmilla pitoisuuksilla on prosessikemikaalin 3 osalta tasainen kummallakin laimennostavalla. Merkittävimpänä erona prosessikemikaaleihin 1 ja 2 on se, että kuiva-ainepitoisuuden pohjalta tehdyn 10 % laimennoksen näytteistä irronneen silikonin määrä on prosessikemikaalin 3 osalta keskimäärin suurempi (kuvio 10) kuin massaprosenttisessa laimennoksessa (kuvio 11). Kappaleessa 4.2.1 esitetyistä taulukosta 2 nähdään kuitenkin, että prosessikemikaalin 3 kuiva-ainepitoisuus on muihin prosessikemikaaleihin verrattuna pienempi. Prosessikemikaalin matalampi kuiva-ainepitoisuus vaikuttaa sen pohjalta tehtävässä laimennoksessa merkittävästi prosessikemikaalin osuuteen seoksessa, joka osaltaan saattaa selittää poikkeavuuden prosessikemikaalien 1 (kuviot 6 ja 7) ja 2 (kuviot 8 ja 9) tuloksiin verrattuna.

Laimennostapojen vertailua koskevia tuloksia laajempaan kokonaisuutena tarkasteltaessa voidaan havaita, että jokaisen prosessikemikaalin kohdalla näytteenä irronneen silikonin määrässä tapahtuu merkittävin muutos pitoisuuksien 10 % ja 20 % välillä. Liitteessä 2 esitetyistä taulukoista 12–17 voidaan havaita, että tietyissä mittauksissa rinnakkaismääritysten tulokset kuitenkin eroavat toisistaan jossain määrin. Tämä saattaa aiheuttaa keskimääräiseen tulostasoon hieman hajontaa, joka voi vaikuttaa tulosten keskinäisiin suhteisiin. Prosessikemikaalin 2 osalta massaprosenttiosuuksiin perustuvilla laimennoksilla valmistetuista näytteistä määritettiin irronneen silikonin määrä kullakin laimennoksella poikkeuksellisesti kuuden rinnakkaismittauksen avulla (liite 2 taulukko 14). Mittaukset oli kuitenkin tarkoitus toteuttaa jokaiselle näytteelle siten, että niiden valmistuksesta mittausajankohtaan olisi kulunut sama aika. Tämän takia rinnakkaismittausten määrä oli laskettava kolmeen, jotta tulokset olisivat mahdollisimman vertailukelpoisia.

Laimennostapojen välisten erojen pohjalta on kuitenkin vaikea sanoa se, kumpi niistä soveltuisi käyttötarkoitukseen paremmin. Kuiva-ainepitoisuuden pohjalta tehtyihin laimennoksiin liittyy kuitenkin enemmän muuttujia, jotka vaikuttavat etenkin prosessikemikaalin ja pintaliiman väliseen seossuhteeseen. Paperikoneilta saatava pintaliima ei ole aina täysin homogeenistä ja sen kuiva-ainepitoisuus ja koostumus voivat vaihdella merkittävästi ajettavien paperilaatujen ja paperikoneiden välillä. Tämä taas aiheuttaa sen, että saman prosessikemikaalin

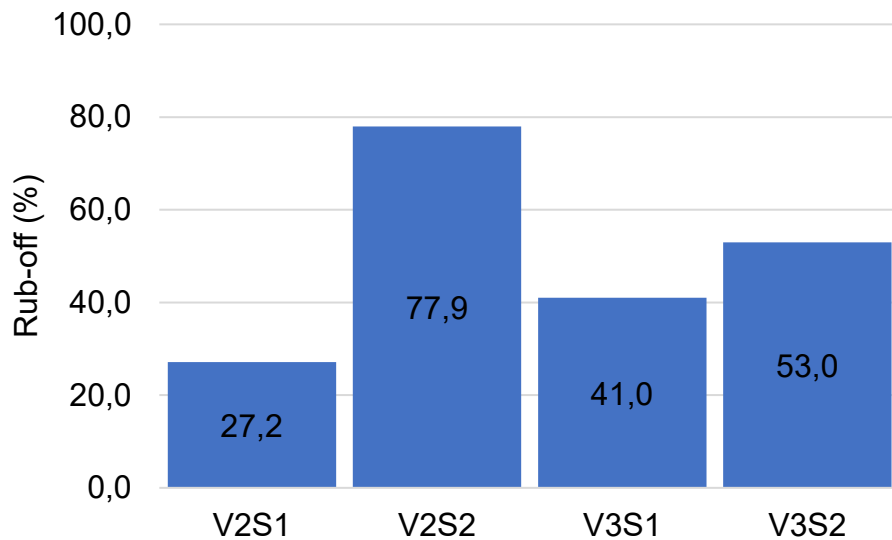
testaus kahdella erilaisella pintaliimalla vaikuttaisi mitä luultavimmin lopputulokseen. Myös tutkittaviksi saapuvien prosessikemikaalien kuiva-aineissa on merkittäviä eroja. Etenkin pienen kuiva-ainepitoisuuden omaavien prosessikemikaalien osuus seoksessa kasvaa tietyissä tilanteissa niin suureksi, että pintaliiman osuus jää vastaavasti hyvin pieneksi. Kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä hankaloittavat myös usein öljymäiset yhdisteet, joiden kuiva-ainepitoisuuksien määrittäminen käytössä olevilla laitteilla on hankalaa, jonka vuoksi kuiva-ainepitoisuus jää korkeaksi. Korkean kuiva-ainepitoisuuden vuoksi näiden kemikaalien osuus seoksessa jää erittäin pieneksi, jonka vuoksi homogeenisen seoksen valmistaminen voi olla hankalaa. Kuiva-ainepitoisuutta tai haihtumatonta jäännöstä ei voida kuitenkaan pitää absoluuttisena arvona, vaan se on ainoastaan tietyssä lämpötilassa ja ajassa saavutettu tulos (SFS EN-ISO 3251 2019, 6).

Massaprosenttisen laimennoksen valmistamisen etuina ovat sen nopeus ja työvaiheiden väheneminen. Massaprosenttisen laimennoksen heikkoutena on kuitenkin se, ettei se huomioi kemikaalien pitoisuutta tai aktiivisten aineiden määrää millään tavalla. Massaprosenttinen laimennos saattaisi lisäksi nostaa tulostasoa, etenkin 10 % laimennoksessa, jonka tuloksilla on nykyisin merkittävin rooli prosessikemikaalien käyttöönoton arvioinnin kannalta.

5.3 Ankkuroitumisongelmien ilmeneminen erilaisilla silikoneilla

Laimentamattomilla prosessikemikaaleilla siveltyjä näytteitä koskevat mittaustulokset eri silikoneilla on prosessikemikaalin 1 osalta esitetty taulukoissa 18–21 (liite 3), prosessikemikaalin 2 osalta taulukoissa 22–25 (liite 3) ja prosessikemikaalin 3 osalta taulukoissa 26–29 (liite 3). Taulukoissa 20–31 (liite 3) esitetyistä tuloksista voidaan todeta, että hitaammat ristisilloittajat omaavat silikonit V2S1 ja V3S2 ankkuroituivat paperiin kahta nopeamman ristisilloittajan omaavaa silikonia paremmin prosessikemikaalien 1 ja 2 osalta. Silikonin V3S2 rub-off oli kuitenkin prosessikemikaalien 1 ja 2 osalta merkittävästi muita silikoneja vähäisempää (taulukot 21 ja 25 liite 3).

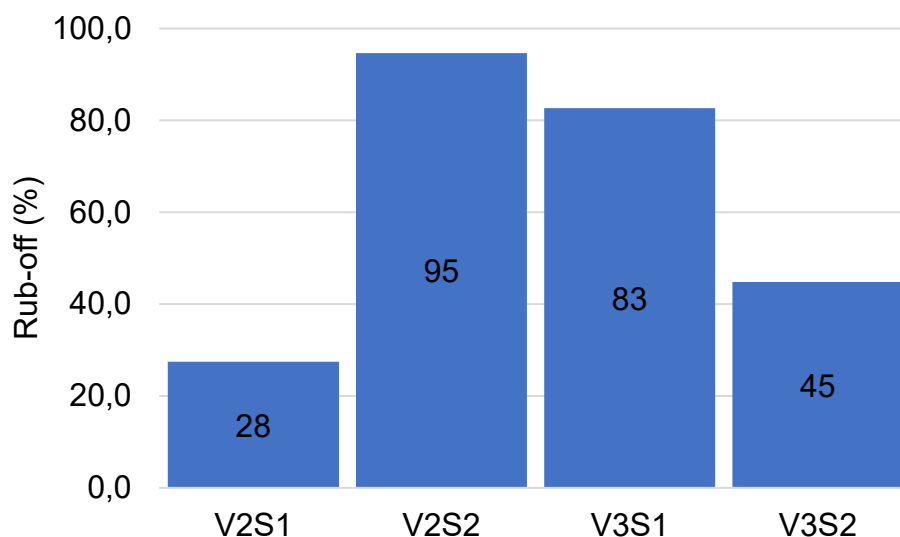
Prosessikemikaalia 1 koskevat yksittäiset tulokset 10 % laimennoksen osalta on esitetty taulukossa 30 (liite 3). Kuviossa 12 on esitetty näiden tulosten pohjalta näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä eri silikoneilla.



KUVIO 12. Prosessikemikaali 1, 10 % laimennoksella sivellyistä näytteistä irronneen silikonin määrä (%) eri silikoneilla

Kuvion 12 tarkastelun perusteella voidaan todeta, että nopean ristisilloittajan omaavan silikonin V2S2 kohdalla näytteestä irronneen silikonin määrä on selvästi muita silikoneja suurempi kuuden mittauksen keskiarvon tarkastelun perusteella. Kuvion 12 perusteella voidaan myös todeta, että silikonin V3S2 tulos poikkeaa oleellisesti oletetusta tuloksesta, sillä se perustui silikonin V2S1 ohella hitaampaan ristisilloittajaan. Tyypillisesti nopeasti kuivuvista polymeereistä koostuvat ja korkean ristisilloittumisasteen omaavat silikonit kärsivät enemmän ankkuroitumisongelmista (Jones & Schmidt 2009, 10). Silikonin V3S2 tulos poikkeaa myös huomattavasti aikaisemmasta mittauksesta, jossa irronneen silikonin määrää mitattiin näytteestä johon, prosessikemikaali oli sivelty laimentamattomana. Tällöin silikonin rub-off oli keskimäärin ainoastaan 12,7 % (liite 3 taulukko 21). Nykyisin käytössä olevan silikonin V1S1 keskimääräinen rub-off oli vertailun vuoksi noin 8 % aikaisempien mittausten perusteella vastaavalla prosessikemikaalilla tehdyissä mittauksissa (liite 2 taulukko 12).

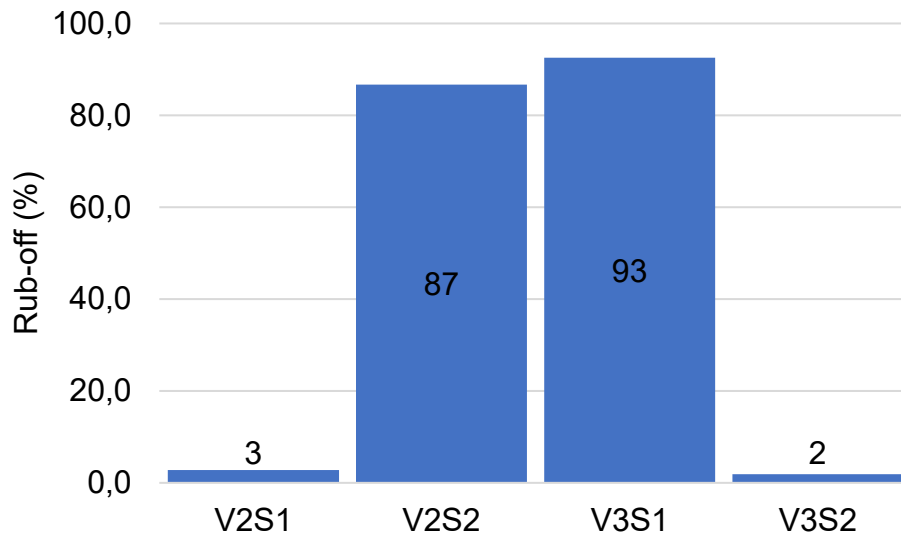
Kuviossa 13 on esitetty prosessikemikaalin 2 osalta näytteistä keskimäärin irronneen silikonin määrä eri silikoneilla 10 % laimennoksella sivellyistä näytteistä. Yksittäiset mittaustulokset on esitetty taulukossa 31 (liite 3).



KUVIO 13. Prosessikemikaali 2, 10 % laimennoksella sivellyistä näytearkeista irronneen silikonin määrä (%) eri silikoneilla

Kuviossa 13 esitetyt tulokset tarkasteltaessa käy ilmi, että tulokset jakautuvat selkeästi nopeammin ja hitaammin kuivuvien silikonien kesken. Silikonien V2S2 ja V3S1 kohdalla näytearkeista silikoni irtoaa lähes kokonaan, kun taas silikoneilla V2S1 ja V3S2 silikonin irtoaminen on huomattavasti vähäisempää, mutta edelleen merkittävää. Tulosten pohjalta voidaan todeta, että silikonit V2S2 ja V3S1 ovat herkkiä jo suhteellisen pienillekin määrille ankkuroitumista haittaaville kemikaaleille, eivätkä niiden tulokset poikkea juurikaan laimentamattomalla prosessikemikaalilla sivellyiden näytteiden tuloksista (Liite 3 taulukot 19 ja 20).

Kuviossa 14 on esitetty prosessikemikaalin 3 osalta saatujen lopputulosten keskiarvot eri silikoneilla 10 % laimennoksen osalta. Yksittäiset mittaus- ja lopputulokset kuuden rinnakkaismäärityksen osalta on esitetty taulukossa 32 (liite 3).



KUVIO 14. Prosessikemikaali 3, 10 % laimennoksella sivellyistä näyttearkeista irronneen silikonin määrä (%) eri silikoneilla

Kuvion 14 tarkastelun pohjalta erilaisten silikonien ankkuroitumisominaisuudet ja niiden erot käyvät ilmi erittäin selkeästi. Ainoastaan silikonien V2S2 ja V3S1 kohdalla näytteistä irtoaa merkittävästi silikonia. Silikonien V2S1 ja V3S2 kohdalla taas ei voida luotettavasti todeta mahdollisesti irronnutta silikonia. Taulukkoa 32 (liite 3) tarkasteltaessa huomataan niiden kohdalla mahdollisesti pieni vaste mittaustulosten pohjalta, mutta arvot ovat kuitenkin niin pieniä, että näiden silikonien kohdalla voidaan todeta silikonin ankkuroituneen paperiin lähes täysin.

5.4 Tarralaminaatin ja vanhentamisolosuhteiden vaikutus ankkuroitumisongelmiin

Tarralaminaatin ja erilaisten vanhentamisolosuhteiden testaamisessa tarkoituksena oli kartoittaa silikonin mahdollisten ankkuroitumisongelmien ilmenemisen kannalta otollisimmat seuranta- ja vanhentamisolosuhteet silikonoiduille näyttearkeille.

Taulukossa 8 on esitetty vertailumittauksen keskimääräiset tulokset prosessikemikaalin 1 osalta. Yksittäiset mittaustulokset on esitetty taulukoissa 33–38 (liite 4).

TAULUKKO 8. Keskimääräiset tulokset prosessikemikaalin 1 osalta eri olosuhteissa säilytetyillä näytteillä

Olosuhde ja näyte	Rub-off (10 %) %	Rub-off (5 %) %
Laboratorio	2	-
Laboratorio tarralla	3	-
Kostutuskaappi	0	1
Kostutuskaappi tarralla	37	51
Lämpökaappi	-	-
Lämpökaappi tarralla	-	-

Taulukossa 9 on esitetty tulokset prosessikemikaalin 2 osalta sekä 5 % että 10 % laimennoksen osalta. Yksittäiset tulokset on esitetty taulukoissa 39–44 (liite 4).

TAULUKKO 9. Keskimääräiset tulokset prosessikemikaalin 2 osalta

Olosuhde ja näyte	Rub-off (10 %) %	Rub-off (5 %) %
Laboratorio	0	-
Laboratorio tarralla	7	-
Kostutuskaappi	42	2
Kostutuskaappi tarralla	70	28
Lämpökaappi	-	-
Lämpökaappi tarralla	-	-

Taulukossa 10 on esitetty taulukoissa 45–50 (liite 4) esitettyjen tulosten pohjalta laskettu keskimääräinen irronneen silikonin määrä prosessikemikaalin 3 osalta eri olosuhteissa säilytetyillä näytteillä.

TAULUKKO 10. Keskimääräiset tulokset prosessikemikaalin 3 osalta

Olosuhde ja näyte	Rub-off (10 %) %	Rub-off (5 %) %
Laboratorio	3	-
Laboratorio tarralla	14	-
Kostutuskaappi	37	3
Kostutuskaappi tarralla	88	12
Lämpökaappi	-	-
Lämpökaappi tarralla	-	-

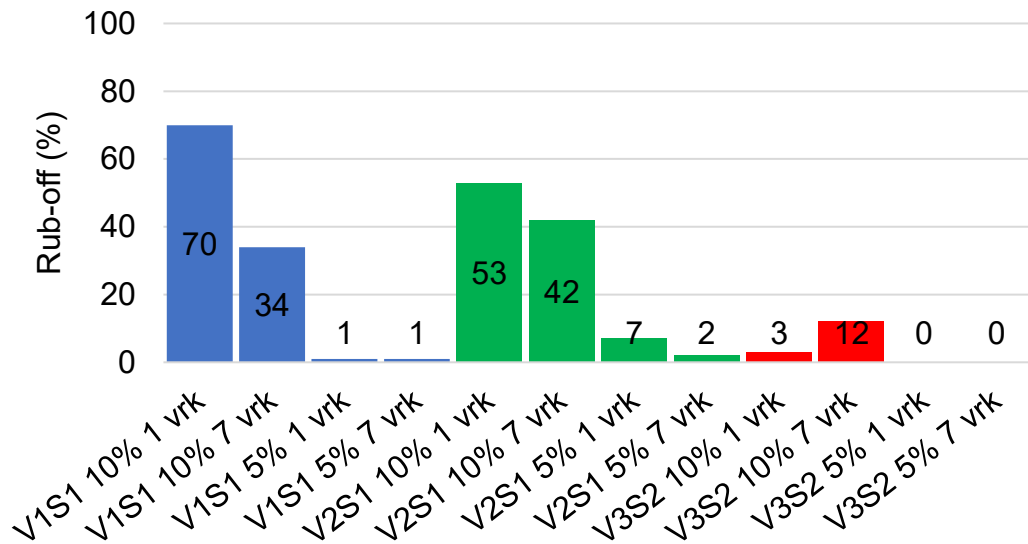
Taulukoissa 8, 9 ja 10 esitettyjen tulosten pohjalta voidaan todeta, että näytteiden vanhentamisolosuhteista kostutuskaappi vaikuttaa olevan olosuhteista tehokkain

tuomaan esiin mahdolliset ankkuroitumisongelmat. Minkään prosessikemikaalin osalta 70 °C lämpökaapissa säilytetyissä näytteissä ei havaittu ankkuroitumisongelmia, edes tarran kanssakaan. Tämän saattaa selittää se, että 70 °C lämpötilassa tarran liimapinta kuivuu estäen liiman komponenttien reagoimisen silikonin kanssa, eikä tarra näin ollen kykene kiihdyttämään ankkuroitumisongelmien ilmenemistä. Laboratoriossa säilytetyissä näytteissä tarralaminaatin vaikutus irronneen silikonin määrään on jokseenkin havaittavissa taulukkoa 10 tarkasteltaessa.

Kostutuskaapin ja tarran yhteisvaikusta voidaan pitää taulukoissa 8, 9 ja 10 esitettyjen tulosten nojalla erittäin merkittävänä. Jo pelkästään kostutuskaapilla on merkittävä vaikutus ankkuroitumisongelmien ilmenemisen kannalta. Kostutuskaapissa säilytetyissä tarroitetuissa näytteissä havaittiin rub-offia jopa prosessikemikaalien 5 % laimennoksissa. Muissa olosuhteissa 5 % laimennoksissa rub-offia ei havaittu. Kostutuskaapissa säilytetyissä näytteissä havaittiin myös tarraa poistettaessa, että silikonipäälylystettä irtosi paperista tarran mukana. Tarran ja kostutuskaapin yhteisvaikutuksen taustalla voi olla monia eri tekijöitä. Luultavasti kostutuskaapin korkea lämpötila ja ilmakosteus edesauttavat tarraliiman komponenttien tunkeutumista jo ennestään heikosti ankkuroituneen silikonin ja paperin rajapintaan. On havaittu, että vesipohjaisten akryyliliimojen tietyt ainesosat, kuten pinta-aktiiviset aineet saattavat tietyissä tapauksissa siirtyä silikonipäälylysteen alle ja heikentää sen eheyttä ja aiheuttaa sitä kautta ankkuroitumisongelmia (Jones & Schmidt 2009, 27). Lisäksi tietyissä olosuhteissa silikonoiduissa paperissa itsessään voi tapahtua kemiallisia reaktioita tai muutoksia, jotka aiheuttavat ankkuroitumisongelmia (Loparex n.d. Rub off / Rub off test).

5.5 Ankkuroitumisongelmien kehittyminen viikon tarkkailujakson aikana

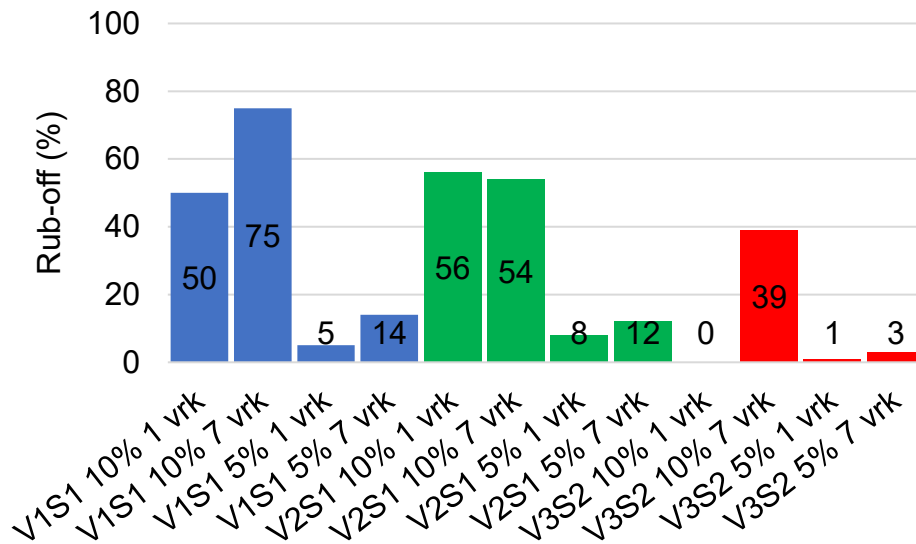
Kuviossa 15 on esitetty näytearkeista keskimäärin irronneen silikonin määrän kehittyminen kahden mittausajankohdan välissä paperilaboratoriossa säilytettyjen näytearkeiden osalta. Kuviossa 15 on esitetty tulokset sekä prosessikemikaalin 5 % että 10 % laimennoksen osalta yhden ja seitsemän vuorokauden säilyttämisen jälkeen kolmella eri silikonilla. Tarkemmat tulokset on esitetty taulukossa 51 (liite 4).



KUVIO 15. Silikonin rub-offin kehittyminen viikon seurantajakson aikana paperilaboratoriossa säilytetyillä näytteillä

Kuviossa 15 esitettyjen tulosten pohjalta voidaan todeta, että jokaisen näytteen kohdalla näytteiden säilyttäminen seitsemän vuorokauden ajan paperilaboratorion olosuhteissa (lämpötila 23 °C ilmankosteus 50 %) ei ole lisännyt silikonin irtoamista paperista. Silikoneilla V1S1 ja V2S1 päällystetyissä näytteissä, prosessikemikaalin 10 % laimennoksissa irronneen silikonin määrä keskimäärin laski alkutilanteeseen verrattuna. Prosessikemikaalin 5 % laimennosten osalta voidaan kuvion 15 pohjalta todeta, ettei niistä irronnut merkittävästi silikonia yhden vuorokauden tai seitsemän vuorokauden kohdalla. Näytteistä irronneen silikonin määrän väheneminen tarkasteluajankohtien välillä viittaa siihen, että silikonit ovat saavuttaneet lopullisen kuivumisasteensa mittaajajankohdian välissä. Silikonien jälkikuivuminen erilaisten sivureaktioiden vaikutuksesta kestää tyypillisesti 4–48 tuntia (Loparex n.d Aging of silicones). Jälkikuivumisella ja sivureaktioilla on oleellinen vaikutus silikonin ominaisuuksiin, kuten sen reagoimattomuuteen ja ankkuroitumiseen (Orlych 2004, 24–25; Jones & Schmidt, 13).

Kuviossa 16 on esitetty silikonin rub-offin keskimääräinen kehittyminen kahden mittaajajankohdan välillä, kun näytteitä on säilytetty kostutuskaapissa. Kuvion 16 tuloksissa ankkuroitumisongelmien kehittyminen on esitetty kolmen silikonin ja kahden laimennoksen osalta. Kuviossa on esitetty rinnakkain aina yhtä näytettä koskevat tulokset sekä yhden vuorokauden että seitsemän vuorokauden mittausajankohdista. Yksittäiset mittaustulokset on esitetty taulukossa 52 (liite 4).



KUVIO 16. Silikonin rub-offin kehittyminen viikon seurantajaksolla kostutuskaapissa säilytetyillä näytteillä

Kuviota 16 tarkasteltaessa havaitaan, että kostutuskaapissa vanhennetuissa näytteissä irronneen silikonin määrä keskimääräisesti lisääntynyt seitsemän vuorokauden aikana tai pysynyt muuttumattomana. Silikoneilla V1S1 ja V3S2 10 % laimennosten kohdalla eroa voidaan pitää merkittävänä. Silikonien V1S1 ja V3S2 kohdalla havaitaan myös 5 % laimennoksilla pieni, mahdollisesti mitattava vaste irronneen silikonin osalta. Yhden vuorokauden kuluttua tehdyissä mittauksissa ei ole mainittavaa eroa kuviossa 15 esitettyihin vastaaviin tuloksiin. Mahdolliset erot voivat kuitenkin selittyä mittaustulosten hajonnalla.

6 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää erilaisten tekijöiden vaikutuksia silikonien mahdollisten ankkuroitumisongelmien ilmenemiseen ja arvioida saatujen tulosten pohjalta näiden tekijöiden hyödynnettävyyttä osana nykyistä silikonointitestiä. Lisäksi tavoitteena oli arvioida sivelylaitteen käytettävyyttä näytearkkien valmistamiseen ja näytehiertimen sekä XRF-analysaattorin käytettävyyttä näytteistä mahdollisesti irtoavan silikonin määrittämiseen. Opinnäytetyön tavoite täyttyi tarran- taustapaperin silikonoitavuuteen ja silikonin ankkuroitumishäiriöiden ilmenemiseen vaikuttavien tekijöiden arvioinnin osalta hyvin. Tavoite täyttyi myös sivelylaitteen, näytehiertimen ja XRF-analysaattorin käytettävyyden arvioinnin osalta. Näytehiertimen ja XRF-analysaattorin käytettävyydessä ilmeni kuitenkin ongelmia, jotka osaltaan vaikuttavat saatujen tulosten luotettavuuteen.

Erilaisten koejärjestelyiden avulla monien eri tekijöiden vaikutuksia mahdollisten ankkuroitumisongelmien ilmenemiseen saatiin kartoitettua laajasti. Lisäksi koejärjestelyistä saadut tulokset pystyttiin esittämään numeerisesti, koska määrittäykset tehtiin näytehiertimen ja XRF:n avulla. Tämän taas teki erilaisten tekijöiden vaikutuksien vertailun mahdolliseksi. Tulosten pohjalta saatiin hyvä käsitys siitä, mitkä tekijät ja työtavat mahdollisesti soveltuisivat silikonointitestin kehittämiseen. Monet tekijät, kuten esimerkiksi reaktiivisemmat silikonit, osoittautuivat kuitenkin soveltumattomaksi silikonointitestin kaltaiseen käyttötarkoitukseen, koska ankkuroitumisongelmat ilmenivät toimeksiantajan näkemyksen mukaan niiden vaikutuksesta jopa liiaksi. Herkemmin ongelmia esiin tuovien tekijöiden vaikutuksesta prosessikemikaalien testauksen perimmäinen tarkoitus saattaisi kärsiä, sillä silikonointitestin tarkoituksena ei ole saada ankkuroitumisongelmia ilmenemään pakotetusti.

Kaikilta osin työn suoritus ei kuitenkaan edennyt suunnitellusti, vaan alkuperäisistä suunnitelmista jouduttiin poikkeamaan useasti. Alkuperäisenä suunnitelmana oli järjestää ensin esikokeita, joista saatujen tulosten perusteella oli tarkoitus valita laajempiin kokeisiin sellaisia tekijöitä, jotka toimeksiantajan näkökulmasta tuottivat halutunlaisia tuloksia. Näihin suunnitelmiin ei kuitenkaan täysin päästy, sillä etenkin näytteiden mittaaminen XRF:llä havaittiin hitaaksi. Lisäksi

jokainen näyte piti niistä irronneen silikonin määrittämiseksi mitata kahdesti. Tämän takia varsinaisia esikokeita ei ollut järkevää toteuttaa, eikä toteutuneiden mittaustenkaan osalta pystytty tekemään haluttua määrää rinnakkaismääryksiä.

XRF-analysointilaitteen osalta merkittävä ongelma oli laitteen kalibrointisuora (kuvio 17 liite 5), jonka suurimman pisteen päällystemäärä oli ainoastaan $2,25 \text{ g/m}^2$. Tämän takia valmistettujen näytearkkien päällystemäärä ylitti kalibrointisuoran ja mittausmenetelmän työskentelyalueen. Mittausmenetelmän työskentelyalueeksi voidaan määrittellä pitoisuusväli, jossa saatujen tulosten epävarmuus on hyväksyttävä (Magnusson & Örnemark 2014, 27). Näytteiden suuren päällystemäärän vuoksi tähän tilanteeseen ei kuitenkaan päästy. Kalibrointisuoraan liittyviä ongelmia ei myöskään pystytty ratkaisemaan, koska standardien valmistaminen laboratoriossa ei ole mahdollista. Niiden valmistamiseen pitäisi käyttää ulkopuolista toimijaa, jolla olisi vaadittava laitteisto tarkkojen päällystemäärien saavuttamiseksi. Saatujen tulosten luotettavuutta voidaan kuitenkin arvioida siveilylaitteen ja käytettyjen silikonien ominaisuuksien avulla. Siveilylaitteella ja siinä käytetyllä siveleysauvalla pitäisi saada teoreettisesti noin $4 \mu\text{m}$ paksuinen filmi arkien pintaan. Lisäksi työssä käytetyt silikonit eivät sisältäneet liuottimia, jonka takia niiden muodostama päällyste on lähes 100 % silikonista. Tällöin silikonipäällysteen määrän näytteissä tulisi olla laskennallisesti noin 4 g/m^2 , jonka vuoksi mitaustuloksia voidaan pitää järkevinä. Lisäksi hierrettyjen näytteiden osalta saadut mittaustulokset tukivat visuaalisia havaintoja, ja näytteistä irronneen silikonin määrä vaikutti havaintoihin verrattuna järkevästi.

Näytehierrin aiheutti myös osaltaan epävarmuutta tuloksiin ja etenkin tulosten hajonta kasvoi verrattain suureksi. Hiertimen osalta ongelmaksi muodostui silikonin epätasainen irtoaminen näytteistä (kuva 3), joka tietyissä näytteissä ilmeni säännöllisenä kohoumana näytteen keskellä tai muuten epätasaisena jälkenä.



KUVA 3. Erilaisia silikonoituja näytteitä hiertämisen jälkeen, joissa jäljelle jäänyt silikoni näkyy vaaleina alueina

Ongelmaa pyrittiin ratkaisemaan teettämällä hiertimeen uusia osia, mutta niiden vaikutusta ilmenneisiin ongelmiin ei päästy tämän opinnäytetyön puitteissa kokeilemaan. Tulosten hajontaa kartoitettiin kolmen erilaisen jo aikaisemmin valmistetun näytearkin avulla tekemällä niistä jokaisesta 12 rinnakkaismittausta (taulukko 53 liite 6). Näiden tulosten pohjalta arvioitiin tulosten toistettavuutta suhteellisen keskihajonnan (RSD) avulla. Tulosten (taulukko 54 liite 6) pohjalta voidaan todeta, että suhteellinen keskihajonta laskee, kun irronneen silikonin määrä näytteissä kasvaa. Tietyillä näytteillä suhteellinen keskihajonta kasvoi kuitenkin merkittävän suureksi, jonka takia olisi suositeltavaa tehdä yhdestä näytearkista useita rinnakkaismääryksiä tarkemman kokonaiskuvan saavuttamiseksi.

Sivelylaite havaittiin kuitenkin työn suorituksen aikana toimivaksi näytearkkien siveelyyn ja se saatiin toimimaan moitteettomasti. Sen käyttö mahdollisti käsin siveelyyn verrattuna tasalaatuisempien näytteiden valmistamisen. Tasalaatuisten näytearkkien merkitys korostuu etenkin rinnakkaisarkkien kohdalla, jotka voivat käsin siveletessä poiketa toisistaan merkittävästi. Etenkin prosessikemikaalien ja pintaliimojen seosten tasaisella levittymisellä arkkien pintaan ja silikonin alle saattaa olla merkittävä vaikutus lopputulokseen, koska näytteestä irronneen silikonin määrä on mahdollisesti suurempi, jos silikonin alle jää tietyissä kohdissa näytearkkia enemmän pintaliiman ja tutkittavan prosessikemikaalin seosta.

Sivelylaitteella valmistettujen arkkien silikonipäällysteen määrän toistettavuutta määritettiin kahden erilaisen näytesarjan avulla. Ensimmäinen näytesarja valmistettiin siten, että silikoni siveltiin suoraa näytearkkien pintaan ja toisessa näytesarjassa arkkien pintaan siveltiin ensin polyvinyylialkoholia, jonka kuivattamisen jälkeen arkkien pintaan siveltiin silikoni. Pelkällä silikonilla päällystettyjen näytteiden osalta päällystemäärän suhteelliseksi keskihajonnaksi (RSD) saatiin 20 mittaus tuloksen perusteella noin 2,5 % (taulukot 55 ja 56 liite 6) ja ensin polyvinyylialkoholilla siveltyjen näytteiden osalta 4,5 % (taulukot 55 ja 56 liite 6). Näiden tulosten pohjalta sivelylaitteella valmistettujen näytteiden laatua voidaan pitää hyvänä silikonipäällysteen määrän osalta. Näiden tulosten luotettavuuden osalta on kuitenkin huomioitava, että mittauksiin käytetyn metodin työskentelyalue ylittyi, jonka vuoksi tulokset eivät ole täysin valideja.

Prosessikemikaalien eri pitoisuuksien ja laimennostapojen osalta kuiva-ainepitoisuuden perusteella tehtävät laimennokset huomioivat testissä tutkittavien prosessikemikaalien aktiivisten aineiden pitoisuudet paremmin kuin massaprosenttiosuuksiin perustuvat laimennokset, jonka vuoksi on suositeltavaa tehdä laimennos jatkossakin näin. Prosessikemikaalien 10 % laimennos vaikuttaa myös saatujen tulosten pohjalta riittäväksi, eivätkä tätä suuremmat pitoisuudet tuo lisäarvoa tuloksille. Alle 10 % laimennosten kohdalla ankkuroitumisongelmat taas eivät välttämättä ilmenisi riittävän selvinä. Kemikaalien 10 % laimennoksen avulla testausolosuhteet vastaavat lisäksi hieman paremmin todellisia kemikaalien annosmääriä paperinvalmistusprosessissa, vaikka monen prosessikemikaalin osalta todellinen annostelu on vain murto-osa silikonointitestin kaltaisesta tilanteesta. Lisäksi prosessikemikaalit eivät välttämättä ole paperin pintarakenteessa, kuten ne testissä pintaliimaan sekoitettuna ovat. Todenmukaisten tilanteiden jäljentäminen laboratoriossa käytettävien resurssien osalta on kuitenkin hankalaa ja silikonointitestin tulisi säilyä helposti toteutettavana jatkossakin. Tämän takia 10 % seoksen valmistaminen on järkevää, koska seos on helppo valmistaa ja siitä saa varmemmin tasalaatuisemman kuin esimerkiksi pienemmän pitoisuuden omaavasta seoksesta.

Prosessikemikaalin sively sellaisenaan näytearkkiin on kuitenkin edelleen perusteltua sen vuoksi, että näiden näytteiden avulla voidaan havaita testattavien prosessikemikaalien joukosta mahdolliset katalyyttimyrkyt paremmin, koska prosessikemikaali on suoraan kontaktissa silikoniin. Etenkin substraattien pinnalla olevien haitallisten yhdisteiden vaikutus silikonin kuivumisreaktion käynnistymiseen ja silikonin täydelliseen kuivumiseen on ilmeinen (Techsil n.d.). Laimentamattomalla prosessikemikaaleilla sivellyistä näytteistä irronneen silikonin määrittäminen on kuitenkin turhaa, koska silikonointitestin aikaisempien tulosten perusteella silikoni irtoaa lähes aina tällaisista näytteistä kokonaan. Lisäksi prosessikemikaalien pääsy sellaisenaan valmiiseen paperiin ja sen pintarakenteeseen on äärimmäisen epätodennäköistä. Prosessikemikaalien laimennosten osalta merkittävin yksittäinen muutos työskentelytapoihin voisi olla testissä käytettävän pintaliiman kuiva-ainepitoisuuden vakioiminen tai sen korvaaminen PVA:lla. PVA:n ei pitäisi vaikuttaa silikonin ankkuroitumiseen, koska se muodostaa silikonin ankkuroitumisen kannalta tärkeitä vapaita funktionaalisiryhmiä paperin pintaan

(Orlych 2004, 24). Polyvinyylialkoholin käytettävyydessä ei kappaleessa 4.5 kuvatus koejärjestelyn osalta havaittu merkittäviä ongelmia. Sitä käytettäessä on kuitenkin huomioitava se, että jäähtyessään sen viskositeetti kasvaa paljon, jolloin sen käsiteltävyys heikkenee.

Erityyppisten silikonien testauksen osalta voidaan esimerkiksi kuvion 14 perusteella todeta, etteivät reaktiivisemmat silikonit V2S2 ja V3S1 välttämättä ole souvia silikonointitestin kaltaiseen käyttötarkoitukseen. Nopeammin kuivuvat silikonit ovat jo muutenkin herkempiä ankkuroitumisongelmille (Jones & Schmidt 2009, 10), jonka vuoksi silikonointitestissä paperin pintaan levitetty prosessikemikaalin ja pintaliiman seos korostavat ongelmia, sillä silikonin ankkuroitumisen kannalta tärkeä paperin pinnan kemiallinen rakenne muuttuu. Tästä syystä silikonien V2S2 ja V3S1 käytölle ei tämän opinnäytetyön tulosten pohjalta ole perusteita. Liian herkkien silikonien käyttö todennäköisesti aiheuttaisi testin erottelukyvyn häviämisen, koska tulosten mukaan nämä silikonit irtosivat paperista lähes täysin.

Saatujen tulosten pohjalta silikonit V1S1, V2S1 ja V3S2 taas soveltuisivat silikonointitestin mukaiseen käyttötarkoitukseen, koska eivät ole yhtä herkkiä ankkuroitumisongelmille kuin silikonit V2S2 ja V3S1 (kuvio 13). Nämä silikonit eivät luultavasti omaa kuivuessaan yhtä korkeaa ristosilloittumisastetta kuin silikonit V3S1 ja V2S2 tai niiden pääreaktiosta jää yli enemmän ristosilloittajaa, jolloin silikonin ankkuroituminen paranee (Orlych 2004, 24; Jones & Schmidt 2009, 10). Silikonien V1S1, V2S1 ja V3S2 väliset erot tuloksissa ovat kuitenkin varsin pieniä, joka käy ilmi kuviossa 16 esitettyjä tuloksia verrattaessa. Vaikka kuvion 16 tuloksissa silikonien välillä on pieniä eroja, niin silikonien V2S1 ja V3S2 käytöllä saatettava lisäarvo silikoniin V1S1 verrattuna on varsin pieni. Silikonin V1S1 käytön jatkamista puoltaa myös se, että sitä on käytetty silikonointitestissä usean vuoden ajan ja sen käsiteltävyys etenkin kuivatusajan perusteella on parempi kuin muiden silikonien (liite 1 taulukko 11).

Näytteiden vanhentamisen ja seurannan osalta voidaan todeta, että jo nykyisin käytetyn kostutuskaapin olosuhteet toimivat tarkoituksessaan hyvin ja sen vaikutusta ankkuroitumisongelmien nopeampaan ja selkeämpään ilmenemiseen voidaan pitää ilmeisenä. Paperilaboratoriota voidaan pitää myös hyvänä vertailuolo-

suhteena kostutuskaapille, koska sen ei havaittu varsinaisesti lisäävän ankkuroitumisongelmien ilmenemistä. Saatujen tulosten perusteella voidaan myös todeta, ettei korkealla lämpötilalla yksinään näyttäisi olevan vaikutusta ongelmien ilmenemiseen, vaan se saattaa peittää mahdollisesti muutoin ilmeneviä ongelmia. Myös tarralaminaatin käytöllä voitaisiin nopeuttaa ja selkeyttää ongelmien ilmenemistä ja sen avulla voidaan myös saada muutoin ilmenemättömät ongelmat esiin. Tarralaminaattia on kuitenkin hankala käsitellä ja sen liimaaminen silikonoituja näytearkkien päälle tasaisesti on hankalaa.

Saatujen tulosten pohjalta voidaan todeta, että työn toteuttamisen kannalta oleelliset tekijät ovat jo käytössä silikonointitestin nykyisessä toteutuksessa melko hyvin. Testin toteuttamiseen ei näin ollen tarvitse välttämättä tehdä muutoksia. Mahdollisen kehittämisen kannalta tulisi kuitenkin kiinnittää huomiota pieniin epäkohtiin, jotka ilmenivät työn aikana. Silikonointitestin suoraviivaisemman toteuttamisen osalta näytearkkien seuranta on mahdollista yksinkertaistaa nykyisestä toimintatavasta. Nykyisellään näytearkkeja tarkkaillaan kuukauden ajan, vaikka ankkuroitumisongelmat ilmenisivät merkittävästi jo heti arkkien valmistamisen yhteydessä. Tämän vuoksi olisi mahdollista hylätä nämä näytteet tarkkailujakson aikana, mikäli ankkuroitumisongelmat ilmenevät heti tai ennen kuukauden ajanjakson täyttymistä. Silikonien pää- ja sivureaktioiden tapahduttua niiden ankkuroituminen ei yleensä parane (Orlych 2004, 24–25).

Suurin ja merkittävin muutos silikonointitestissä olisi siirtyminen silikonin ankkuroitumisen arvioimisesta käsin näytehiertimen ja XRF-analysaattorin käyttöön. Tähän menetelmään liittyy kuitenkin merkittävä epävarmuus, mutta se myös toimii käyttötarkoituksessaan. Menetelmä siis soveltuisi silikonin ankkuroitumisen määrittämiseen, mikäli epävarmuus ja tulosten hajonta ovat toimeksiantajan sallimia. Hiertimen ja XRF-analysaattorin käytön myötä irronneen silikonin määrästä on mahdollista saada numeerinen arvo nykyisen 1–3 asteikon sijasta, mikä helpottaisi prosessikemikaalien käyttöönoton arvioimista. Nykyisen 1–3 asteikon heikkoudeksi on koettu se, että tilanteet, joissa tulos on 1 tai 3 ovat selkeitä, mutta niiden väliin jäävä tulos 2 on usein hankala tulkita. Tulosten ilmoittamistapaa ja ilmoitustarkkuutta olisi kuitenkin syytä miettiä tulosten suuren hajonnan ja XRF-analysaattorin puutteellisen kalibroinnin takia. Lisäksi olisi järkevää testata nykyisin käytössä olevia prosessikemikaaleja ja luoda niistä saatujen tulosten pohjalta

uusi asteikko ja määritellä siihen raja-arvot irronneen silikonin määrän osalta. XRF:n ja näytehiertimen käyttöön siirtyminen olisi myös järkevää tehdä rauhallisesti ja arvioida silikonin ankkuroituminen niiden rinnalla myös käsin. XRF-analysaattorin osalta kalibroitaisuoran ongelmien ratkaiseminen on mahdollista ja käytetyn laitteiston avulla pitäisi olla mahdollista määrittää päällystemäärä välillä 0–4 g/m² (FINAT FTM 7 2014). Ilmennyttä ongelmaa voisi pyrkiä ratkaisemaan myös sivelylaitteen toimittajan avulla ja selvittää heiltä mahdollisia keinoja, joilla voitaisiin vähentää päällystemäärää.

Vaikka saatujen tulosten perusteella monet asiat osoittautuivatkin silikonointitestiin sellaisenaan soveltumattomaksi, on saaduilla tuloksilla suuri merkitys toimeksiantajalle. Työn avulla saatiin kerättyä arvokasta tietoa esimerkiksi erilaisten silikonien, näytteiden vanhentamisolosuhteiden ja laitteiden toimivuuden osalta. Tulosten voidaankin katsoa auttavan toimeksiantajan toimintaa niin laadunvalvonnan ja tuotekehityksen kuin laboratorion toiminnan kannalta. Lisäksi tulosten pohjalta monen eri tekijän vaikutukset ovat työn myötä selvillä, jolloin ne on helppo ottaa käyttöön, mikäli silikonointitestiä olisi syytä kehittää enemmän.

LÄHTEET

Antonsik, A., Bednarczyk, P. & Czech, Z. 2017. Aging of silicone pressure-sensitive adhesives. *Polymer Bulletin* 75, 1141–1147. ([PDF](#)) [Aging of silicone pressure-sensitive adhesives \(researchgate.net\)](#)

Belosinschi, D., Chabot, B. & Brouillette F. 2012. Release Paper: Can Phosphate Esters be an Alternative to Silicone? *BioResources* 7, 902–912. [PEER-REVIEW ARTICLE \(ncsu.edu\)](#)

Brouwer, P. 2010. Theory of XRF. 3. painos. Almelo: PANalytical B.V. Luettu 12.3.2021. [PANalytical XRF theory.pdf \(iotcco.com\)](#)

Chen, Z., Gibson, W. & Huang, H. 2008. High Definition X-ray Fluorescence: Principles and Techniques. *X-ray optics and instrumentation* 8.

Deriabin, K., Lobanovskaia, E., Novikov, A. & Islamova, R. 2019. Platinum-catalyzed reactions between Si–H groups as a new method for cross-linking of silicone. *Organic & Biomolecular Chemistry* 17, 5545–5549.

Dow Corning. 2003. Guarding against potential inhibitors/poisons of platinum-catalyzed addition-cure release coatings. Opinnäytetyön tekijän hallussa.

Faglioni, F., Blanco, M., Goddard III, W. & Saunders, D. 2001. Heterogenous Inhibition of Homogenous Reactions: Karstedt Catalyzed Hydrosilylation. *Journal of Physical Chemistry* 106, 1714–1721.

Finat. 2014. Finat technical handbook. FTM7 Silicone Coat Weight by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. Vaatii käyttöoikeuden. <https://www.finat.com/knowledge/finat-test-methods>

Hall, M. 2016. X-Ray Fluorescence-Energy Dispersive (ED-XRF) and Wavelength Dispersive (WD-XRF) Spectrometry. Teoksessa Hunt, A. (toim.) *The Oxford handbook of archaeological ceramic analysis*. Oxford university press.

Jones, L. & Schmidt, R. 2009. Silicone release coating technology. Teoksessa Benedek, I. (toim.) & Feldstein, M. (toim.) *Handbook of Pressure-sensitive adhesives and products*. CRC Press Taylor & Francis group.

Kinning, D. & Schneider, H. 2002. Chapter 12 Release Coatings for pressure sensitive adhesives. *Adhesion Science and Engineering* 2, 535–571.

Knott, A. 2019. Release liners. *Labelexpo Europe 2019* 24.-27.9.2019. Brysseli. Luettu 19.3.2021. [PowerPoint Presentation \(labelexpo-europe.com\)](#)

Knowpap. n.d. Kalanterointi-yleistä. Taitotalo & Prowledge Oy. Luettu 13.5.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <http://www.knowpap.com>

Knowpap. n.d. Tarrapaperi. Taitotalo & Prowledge Oy. Luettu 8.3.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <http://www.knowpap.com>

Lewis, L., Stein, J., Gao, Y., Colborn, R. & Hutchins G. 1997. Platinum Catalysts Used in the Silicone Industry. *Platinum Metals Review* 41, 66–75.

Lin, S., Durfee, L., Knott, A. & Schalau II, G. 2009. Silicone Pressure-Sensitive Adhesives. Teoksessa Benedek, I. (toim.) & Feldstein, M. (toim.) *Handbook of Pressure-sensitive Adhesives and Products*. CRC Press Taylor & Francis Group.

Lukin, R., Kuchkaev, A., Sukhov, A., Bekmukhamedov, G. & Yakhvarov, D. 2020. Platinum-Catalyzed Hydrosilylation in Polymer Chemistry. *Polymers* 12.

Loparex. n.d. Aging of silicones. Luettu 18.3.2021. https://loparex.com/resources/glossary/?name_directory_startswith=A

Loparex n.d. Anchorage. Luettu 7.5.2021. https://loparex.com/resources/glossary/?name_directory_startswith=A

Loparex. n.d.b Rub off / Rub off test. Luettu 18.3.2021. https://loparex.com/resources/glossary/?name_directory_startswith=R

B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org

Marciniec, B. 2009. *Hydrosilylation A Comprehensive Review on Recent Advances*. Springer Science+Business Media B.V

Meinander, P. 2000. *Specialty Papers*. Teoksessa Paulapuro, H. (toim.) *Papermaking Science and Technology*. Book 18. Paper and Board Grades. Helsinki: Fapet Oy.

Orlych, M. 2004. Silicone-adhesive Interactions in Release Liner Applications. *Adhesive & Sealants industry* 11, 22–27. [SILICONE-ADHESIVE INTERACTIONS IN RELEASE LINER APPLICATIONS.: EBSCOhost \(tuni.fi\)](https://www.ebscohost.com/EBSCOhost/tuni.fi)

Oxford Instruments. n.d. LX3500 Service manual. Luettu 24.3.2021. Saatavilla toimeksiantajalla

RK Printcoat Instruments. 2019. K Control Coater K Paint Applicator. Luettu 4.3.2021. <https://www.rkprint.com/wp-content/uploads/2019/08/K-CONTROL-COATER-.pdf>

Sandberg, J., Paltemaa, R. & Ikäheimonen, T (toim.) 2002. *Säteily- ja ydinturvallisuus 1. Säteily ja sen havaitseminen*. Helsinki: Säteilyturvakeskus

SFS-EN ISO 3251. 2019. *Paints, varnishes and plastics. Determination of non-volatile-matter content*. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 16.3.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online-sfs-fi.libproxy.tuni.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/3/782499.html.stx>

Taipale, J. & Pietari, I. 2008. Pressure sensitive adhesive label laminates. Teoksessa Kuusipalo, J. (toim.) Papermaking Science and Technology. Book 12. Paper and Paperboard Converting. Helsinki: Paperi ja Puu Oy.

Techsil. n.d. A Technical Guide to Cure Inhibition. Luettu 27.4.2021. [Techsil | A Technical Guide to Cure Inhibition](#)

Tučekova, Z., Galmiz, O., Kelar, J. Kováčik, D., Stupavská, M., Šrámková, P., Zemánek, M., Vallade, J. & Černák, M. 2020. Adhesive Properties of Silicone-Coated Release liner paper enhanced by atmospheric pressure plasma pre- and post-treatment. Coatings 10.

LIITTEET

Liite 1. Käytettyjen silikonien valmistus- ja käsittelyohjeet

TAULUKKO 11. Käytettyjen silikonien valmistusohjeet ja kuivatusohjeet

	Komponentti	Määrä g	Kuivauslämpötila °C	Kuivausaika s	Silikonin kuivuminen
V1S1	Polymeeri	25	140	10	hidas
	Ristisilloittaja	1,9			
	Katalyytti	0,21			
V2S1	Polymeeri	22,74	105	60	hidas
	Ristisilloittaja	1,71			
	Katalyytti	0,54			
V2S2	Polymeeri	21,86	105	60	nopea
	Ristisilloittaja	2,60			
	Katalyytti	0,54			
V3S1	Polymeeri	23,75	130	30	nopea
	Ristisilloittaja	0,725			
	Katalyytti	1,25			
V3S2	Polymeeri	23,75	130	30	hidas
	Ristisilloittaja	0,475			
	Katalyytti	1,25			

Liite 2. Mittaustulokset prosessikemikaalien pitoisuuden ja laimennostavan vaikutuksesta ankkuroitumisongelmiin

TAULUKKO 12. Prosessikemikaali 1, laimennos massaprosenttiosuudella

Seos	Rub-Off	Ennen	Jälkeen
%	%	g/m ²	g/m ²
60	80,5	3,53	0,69
60	66,9	3,62	1,2
60	73,2	3,73	1
40	52,3	3,5	1,67
40	63,2	3,59	1,32
40	52,3	3,73	1,78
20	32,8	3,41	2,29
20	30,2	3,58	2,5
20	47,7	3,77	1,97
10	4,3	3,69	3,53
10	3,2	3,7	3,58
10	16,7	3,71	3,09
5	-0,3	3,49	3,5
5	0,3	3,63	3,62
5	1,4	3,7	3,65

TAULUKKO 13. Prosessikemikaali 1, laimennos kuiva-aineen perusteella

Seos	Rub-Off	Ennen	Jälkeen
%	%	g/m ²	g/m ²
60	21,4	3,41	2,68
60	48,8	3,65	1,87
60	75,4	3,33	0,82
40	13,4	3,58	3,1
40	6,4	3,73	3,49
40	36,5	3,59	2,28
20	12,8	3,52	3,07
20	5,0	3,61	3,43
20	19,7	3,66	2,94
10	-0,9	3,47	3,5
10	0,5	3,66	3,64
10	1,1	3,75	3,71
5	0	-	-
5	0	-	-
5	0	-	-

TAULUKKO 14. Prosessikemikaali 2, laimennos massaprosenttiosuudella

Seos %	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
60	81,8	3,4	0,62
60	79,0	3,62	0,76
60	82,5	3,54	0,62
60	83,3	3,59	0,6
60	84,7	3,59	0,55
60	85,9	3,61	0,51
40	78,8	3,53	0,75
40	80,2	3,58	0,71
40	79,4	3,5	0,72
40	71,8	3,47	0,98
40	56,6	3,55	1,54
40	55,3	3,38	1,51
20	58,4	3,73	1,55
20	63,9	3,49	1,26
20	68,2	3,58	1,14
20	53,2	3,46	1,62
20	65,6	3,43	1,18
20	69,9	3,52	1,06
10	16,8	3,64	3,03
10	41,3	3,58	2,1
10	17,3	3,99	3,3
10	51,7	3,48	1,68
10	26,1	3,53	2,61
10	38,1	3,54	2,19
5	-3,7	3,56	3,69
5	2,3	3,43	3,35
5	0,3	3,86	3,85

TAULUKKO 15. Prosessikemikaali 2, laimennos kuiva-aineen perusteella

Seos %	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
60	84,4	3,53	0,55
60	75,3	3,77	0,93
60	82,6	3,62	0,63
40	69,0	3,45	1,07
40	72,7	3,55	0,97
40	80,8	3,49	0,67
20	45,7	3,48	1,89
20	43,9	3,46	1,94
20	52,7	3,28	1,55
10	8,3	3,5	3,21
10	4,9	3,5	3,33
10	3,6	3,62	3,49
5	-0,3	3,57	3,58
5	0,3	3,52	3,51
5	1,6	3,72	3,66

TAULUKKO 16. Prosessikemikaali 3, laimennos massaprosenttiosuudella

Seos %	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
60	96,0	3,51	0,14
60	95,3	3,43	0,16
60	95,5	3,59	0,16
40	95,4	3,72	0,17
40	95,8	3,61	0,15
40	95,3	3,58	0,17
20	88,6	3,5	0,4
20	78,9	3,55	0,75
20	55,4	3,77	1,68
10	0,3	3,72	3,71
10	3,2	3,76	3,64
10	4,2	3,61	3,46
5	-4,4	3,44	3,59
5	-0,6	3,61	3,63
5	1,3	3,81	3,76

TAULUKKO 17. Prosessikemikaali 3, laimennos kuiva-aineen perusteella

Seos %	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
60	94,9	3,35	0,17
60	93,4	3,49	0,23
60	92,9	3,53	0,25
40	95,6	3,61	0,16
40	96,1	3,88	0,15
40	95,6	3,66	0,16
20	84,1	3,46	0,55
20	90,6	3,62	0,34
20	88,0	3,59	0,43
10	18,9	3,76	3,05
10	56,4	3,67	1,6
10	26,0	3,84	2,84
5	2,7	3,7	3,6
5	3,3	3,62	3,5
5	2,1	3,73	3,65

Liite 3. Silikonien vertailumittauksia koskevat tulokset

TAULUKKO 18. Prosessikemikaali 1
(laimentamaton) Silikoni V2S1

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
33,3	3,30	2,20
67,4	3,16	1,03
62,4	3,43	1,29

TAULUKKO 19. Prosessikemikaali 1
(laimentamaton) Silikoni V2S2

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
89,9	3,16	0,32
94,6	3,17	0,17
90,2	3,37	0,33

TAULUKKO 20. Prosessikemikaali 1
(laimentamaton) Silikoni V3S1

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
88,9	3,43	0,38
90,1	3,22	0,32
88,0	3,33	0,40

TAULUKKO 21. Prosessikemikaali 1
(laimentamaton) Silikoni V3S2

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
16,2	3,28	2,75
9,4	3,19	2,89
12,5	3,05	2,67

TAULUKKO 22. Prosessikemikaali 2
(laimentamaton) Silikoni V2S1

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
86,8	3,49	0,46
85,1	3,43	0,51
89,9	3,37	0,34

TAULUKKO 23. Prosessikemikaali 2
(laimentamaton) Silikoni V2S2

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
95,4	3,48	0,16
94,1	3,37	0,20
93,5	3,25	0,21

TAULUKKO 24. Prosessikemikaali 2
(laimentamaton) Silikoni V3S1

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
95,1	3,45	0,17
95,1	3,44	0,17
94,3	3,31	0,19

TAULUKKO 25. Prosessikemikaali 2
(laimentamaton) Silikoni V3S2

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
30,8	3,28	2,27
33,9	3,45	2,28
44,7	3,29	1,82

TAULUKKO 26. Prosessikemikaali 3
(laimentamaton) Silikoni V2S1

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
93,0	3,27	0,23
92,6	3,26	0,24
92,0	3,12	0,25

TAULUKKO 27. Prosessikemikaali 3
(laimentamaton) Silikoni V2S2

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
94,8	3,28	0,17
94,8	3,05	0,16
91,8	2,93	0,24

TAULUKKO 28. Prosessikemikaali 3
(laimentamaton) Silikoni V3S1

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
94,8	3,10	0,16
94,5	3,27	0,18
94,4	3,24	0,18

TAULUKKO 29. Prosessikemikaali 3
(laimentamaton) Silikoni V3S2

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
89,3	3,07	0,33
94,5	3,29	0,18
94,1	3,41	0,20

TAULUKKO 30. Prosessikemikaali 1, 10 % seoksena pintaliimassa m-% mukaisesti laimennettuna

V2S1			V2S2			V3S1			V3S2		
Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
26,8	3,55	2,6	38,1	3,62	2,24	29,4	3,23	2,28	61,7	3,37	1,29
8,8	3,31	3,02	82,1	3,36	0,6	49,2	3,56	1,81	66,5	3,34	1,12
33,2	3,49	2,33	77,1	3,53	0,81	7,4	3,4	3,15	58,2	3,16	1,32
31,5	3,36	2,3	89,3	3,35	0,36	49,2	3,62	1,84	53,8	3,14	1,45
25,2	3,17	2,37	96,1	3,33	0,13	56,6	3,5	1,52	42,6	3,26	1,87
37,4	3,53	2,21	84,9	3,45	0,52	54,3	3,39	1,55	34,8	3,3	2,15

TAULUKKO 31. Prosessikemikaali 2, 10 % seoksena pintaliimassa m-% mukaisesti laimennettuna

V2S1			V2S2			V3S1			V3S2		
Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
27,4	3,18	2,31	95,7	3,51	0,15	78,3	3,22	0,7	54,5	3,1	1,41
20,5	3,22	2,56	96,1	3,57	0,14	84,4	3,39	0,53	41,9	3,44	2
24,2	3,39	2,57	95,1	3,46	0,17	88,0	3,01	0,36	42,2	3,34	1,93
38,3	3,39	2,09	93,8	3,4	0,21	89,7	3,1	0,32	50,2	3,09	1,54
25,3	3,52	2,63	91,6	3,44	0,29	76,3	3,33	0,79	42,7	3,21	1,84
28,9	3,5	2,49	95,5	3,33	0,15	79,4	3,35	0,69	37,2	3,17	1,99

TAULUKKO 32. Prosessikemikaali 3. 10 % seoksena pintaliimassa m-% mukaisesti laimennettuna

V2S1			V2S2			V3S1			V3S2		
Rub- Off %	En- nen g/m ²	Jäl- keen g/m ²	Rub- Off %	En- nen g/m ²	Jäl- keen g/m ²	Rub- Off %	En- nen g/m ²	Jäl- keen g/m ²	Rub- Off %	En- nen g/m ²	Jäl- keen g/m ²
4,7	3,16	3,01	92,2	3,34	0,26	94,8	3,28	0,17	3,7	3,21	3,09
4,4	3,21	3,07	85,3	3,41	0,5	87,6	3,4	0,42	2,1	3,35	3,28
2,7	3,38	3,29	82,5	3,25	0,57	92,5	3,22	0,24	1,7	3,54	3,48
3,3	3,34	3,23	86,7	3,38	0,45	92,5	3,19	0,24	0,0	3,33	3,33
1,5	3,33	3,28	80,4	3,42	0,67	94,7	3,58	0,19	1,6	3,66	3,6
0,0	3,22	3,32	93,1	3,32	0,23	93,0	3,41	0,24	2,2	3,58	3,5

Liite 4. Erialaisten vanhentamisolosuhteiden ja tarralaminaatin vaikutus ankkuroitumisongelmiin

Prosessikemikaali 1, 10 % laimennos:

TAULUKKO 33. Laboratorio ilman tarraa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
-3,7	3,51	3,64
1,1	3,66	3,62
7,1	3,54	3,29

TAULUKKO 34. Laboratorio tarran kanssa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
1,1	3,54	3,5
6,0	3,66	3,44
1,4	3,69	3,64

TAULUKKO 35. Kaappi ilman tarraa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
3,0	3,72	3,61
2,8	3,59	3,49
-5,9	3,55	3,76

TAULUKKO 36. Kaappi tarra

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
45,0	3,62	1,99
35,7	3,7	2,38
28,9	3,6	2,56

Prosessikemikaali 1, 5 % laimennos:

TAULUKKO 37. Kaappi ilman tarraa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
0,6	3,45	3,43
0,8	3,67	3,64
0,5	3,73	3,71

TAULUKKO 38. Kaappi tarra

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
41,0	3	1,77
48,6	3,33	1,71
61,5	3,69	1,42

Prosessikemikaali 2, 10 % laimennos:

TAULUKKO 39. Laboratorio ilman tarraa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
-2,4	3,68	3,77
0,0	3,61	3,61
1,1	3,8	3,76

TAULUKKO 40. Laboratorio tarra

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
9,1	3,4	3,09
5,2	3,46	3,28
5,7	3,52	3,32

TAULUKKO 41. Kaappi ilman tarraa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
56,2	3,54	1,55
30,7	3,68	2,55
38,5	3,71	2,28

TAULUKKO 42. Kaappi tarra

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
68,0	3,41	1,09
72,5	3,49	0,96
67,0	3,27	1,08

Prosessikemikaali 2, 5 % laimennos:

TAULUKKO 43. Kaappi ilman tarraa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
1,6	3,82	3,76
1,0	3,89	3,85
2,3	3,85	3,76

TAULUKKO 44. Kaappi tarra

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
35,6	3,54	2,28
30,4	3,62	2,52
17,5	3,48	2,87

Prosessikemikaali 3, 10 % laimennos:

TAULUKKO 45. Laboratorio ilman tarraa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
6,1	3,75	3,52
2,6	3,52	3,43
1,0	3,83	3,79

TAULUKKO 46. Laboratorio tarra

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
18,7	3,64	2,96
10,7	3,83	3,42
11,9	3,7	3,26

TAULUKKO 47. Kaappi ilman tarraa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
41,7	3,79	2,21
28,0	4,15	2,99
42,4	3,68	2,12

TAULUKKO 48. Kaappi tarra

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
91,0	3,34	0,3
84,0	3,51	0,56
88,8	3,57	0,4

Prosessikemikaali 3, 5% laimennos:

TAULUKKO 49. Kaappi ilman tarraa

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
0,3	3,63	3,62
5,4	3,88	3,67
3,9	3,83	3,68

TAULUKKO 50. Kaappi tarra

Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
19,8	3,58	2,87
9,4	3,6	3,26
5,2	3,68	3,49

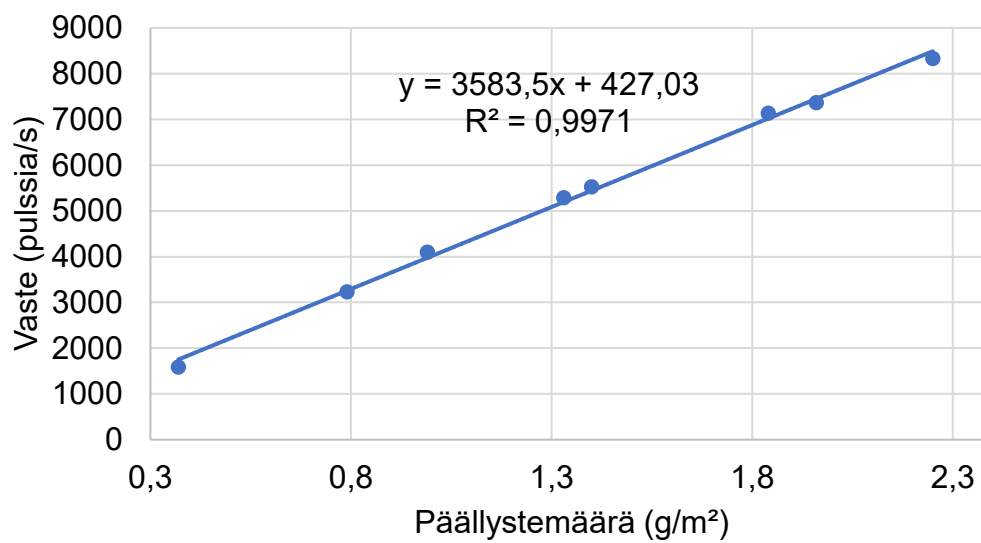
TAULUKKO 51. Paperilaboratoriossa tarkkailussa olleiden näytteiden mittaustulokset. Vasemmanpuoleisissa sarakkeissa 10 % laimennokset ja oikeanpuoleisissa sarakkeissa 5 % laimennokset

10 % laimennos			10 % laimennos			5 % laimennos			5 % laimennos		
V1S1 1 vrk			V1S1 7 vrk			V1S1 1 vrk			V1S1 7 vrk		
Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
60,7	3,77	1,48	35,0	3,46	2,25	-1,4	3,7	3,75	2,9	3,8	3,69
65,9	3,96	1,35	51,3	3,82	1,86	0,3	3,94	3,93	0,8	3,9	3,87
82,2	3,59	0,64	17,6	3,57	2,94	0,8	4	3,97	1,8	3,95	3,88
71,7	3,5	0,99	31,0	3,61	2,49	2,9	4,19	4,07	0,0	3,8	3,8
V2S1 1 vrk			V2S1 7 vrk			V2S1 1 vrk			V2S1 7 vrk		
Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
43,8	3,65	2,05	40,9	3,47	2,05	24,7	3,44	2,59	4,9	3,65	3,47
68,5	3,4	1,07	44,6	3,52	1,95	0,6	3,54	3,52	5,0	3,58	3,4
39,9	3,23	1,94	35,7	3,53	2,27	1,5	4,04	3,98	-1,3	3,75	3,8
61,2	3,66	1,42	45,8	3,56	1,93	3,1	3,92	3,8	-1,1	3,73	3,77
V3S2 1 vrk			V3S2 7 vrk			V3S2 1 vrk			V3S2 7 vrk		
Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
0,0	3,48	3,48	4,4	3,62	3,46	-0,8	3,98	4,01	0,2	4,08	4,07
0,8	3,67	3,64	7,5	3,61	3,34	0,5	4,07	4,05	-1,2	4,32	4,37
2,8	3,97	3,86	11,5	3,64	3,22	0,0	3,94	3,94	-0,7	4,38	4,41
6,9	3,94	3,67	25,8	3,61	2,68	-1,6	3,8	3,86	-1,5	3,99	4,05

TAULUKKO 52. Kostutuskaapissa tarkkailussa olleiden näytteiden mittaustulokset. Vasemmanpuoleisissa sarakkeissa 10 % laimennokset ja oikeanpuoleisissa sarakkeissa 5 % laimennokset

10 % laimennos			10 % laimennos			5 % laimennos			5 % laimennos		
V1S1 1 vrk			V1S1 7 vrk			V1S1 1 vrk			V1S1 7 vrk		
Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
48,8	3,87	1,98	81,2	3,3	0,62	1,3	3,88	3,83	20,9	4,07	3,22
62,4	3,83	1,44	74,2	3,49	0,9	6,7	4,15	3,87	15,4	3,84	3,25
41,6	3,92	2,29	68,7	3,39	1,06	5,1	4,08	3,87	7,3	3,97	3,68
47,4	3,84	2,02	75,1	3,49	0,87	7,7	4,15	3,83	13,1	3,81	3,31
V2S1 1 vrk			V2S1 7 vrk			V2S1 1 vrk			V2S1 7 vrk		
Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
63,3	3,71	1,36	52,3	3,84	1,83	1,6	3,76	3,7	1,0	3,81	3,77
47,6	3,7	1,94	50,5	3,98	1,97	14,7	3,54	3,02	25,7	3,97	2,95
70,9	3,81	1,11	56,1	3,83	1,68	8,3	3,72	3,41	14,0	3,78	3,25
42,8	3,76	2,15	58,6	3,79	1,57	6,0	3,36	3,16	7,1	3,78	3,51
V3S2 1 vrk			V3S2 7 vrk			V3S2 1 vrk			V3S2 7 vrk		
Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-Off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
0,0	3,93	3,93	37,5	3,68	2,3	1,5	3,94	3,88	0,3	3,97	3,96
1,0	3,97	3,93	56,9	3,69	1,59	2,5	4,06	3,96	2,7	4,08	3,97
0,0	3,96	3,96	34,6	3,79	2,48	1,7	4,12	4,05	3,9	3,89	3,74
-1,0	3,97	4,01	25,1	3,74	2,8	-0,8	3,95	3,98	4,1	3,86	3,7

Liite 5. XRF-analysaattorin standardikuvaaja



KUVIO 17. XRF-analysaattorin standardikuvaaja silikonipäällysteen määrittämiseen

Liite 6. Tulosten toistettavuuden ja luotettavuuden arviontiin liittyvät mittaustulokset

TAULUKKO 53. Lopputulosten toistettavuuden määrittämiseen käytetyt lopputulokset ja mittaukset vasemmalta oikealla: näyte 1, näyte 2 ja näyte 3.

Rub-off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²	Rub-off %	Ennen g/m ²	Jälkeen g/m ²
4,4	3,63	3,47	21,8	3,63	2,84	97,0	3,34	0,1
3,7	3,74	3,6	31,0	3,45	2,38	83,6	3,71	0,61
4,2	3,83	3,67	25,0	3,56	2,67	83,1	3,85	0,65
3,4	3,82	3,69	33,9	3,84	2,54	83,9	3,84	0,62
3,0	3,69	3,58	48,7	3,86	1,98	70,9	4,16	1,21
3,1	3,54	3,43	55,5	3,71	1,65	79,8	3,71	0,75
1,6	3,81	3,75	52,8	3,52	1,66	75,9	3,7	0,89
3,6	3,61	3,48	51,9	3,51	1,69	75,5	3,84	0,94
7,1	3,51	3,26	31,8	3,49	2,38	86,5	3,48	0,47
0,3	3,97	3,96	15,5	3,42	2,89	84,0	3,57	0,57
-1,7	3,58	3,64	62,0	3,68	1,4	84,3	3,64	0,57
-1,1	3,74	3,78	37,0	3,76	2,37	78,7	3,62	0,77

TAULUKKO 54. Lopputulosten toistettavuus kolmen eri näytteen osalta

Näyte	Pienin tulos %	Suurin tulos %	\bar{x} %	s %	RSD %
1	-1,7	7,1	2,60	2,48	94,25
2	15,5	62,0	38,9	14,90	38,31
3	70,9	97,0	81,9	6,60	8,06

TAULUKKO 55. Mitattu silikonipäällysteen määrä kahdella eri näytesarjalla

Pelkkä silikon g/m ²	Silikon PVA:n päällä g/m ²
3,36	3,62
3,3	3,68
3,36	3,74
3,32	3,82
3,36	3,81
3,34	3,83
3,24	3,99
3,3	3,97
3,45	3,85
3,46	4,03
3,3	3,84
3,4	3,68
3,45	3,67
3,44	3,79
3,47	4,14
3,45	3,55
3,45	3,48
3,21	3,7
3,27	3,9
3,46	3,6

TAULUKKO 56. Sivelylaitteella saavutetun silikonipäällystemäärän toistettavuus

Näyte	Pienin tulos g/m ²	Suurin tulos g/m ²	\bar{x} g/m ²	s g/m ²	RSD %
Pelkkä silikon	3,21	3,47	3,37	0,08	2,44
PVA ja silikon	3,48	4,14	3,78	0,17	4,46