

Framställning av högbarriärpapper med reversgravyr

Robert Björklind 38687

Diplomarbete inom kemi- och processteknik

Handledare: Martti Toivakka och Mats Kälström

Fakulteten för naturvetenskaper och teknik

Laboratoriet för naturmaterialteknik

Walki Oy - Åbo Akademi

2021

Abstrakt

Målet med arbetet var att tillverka ett pappersbaserat barriärmaterial genom dispersionsbetrykning. Som substrat användes två papperssorter och betrykningen bestod av barriärdispersjoner med olika funktioner. Dispersionerna påfördes i flera steg och de färdiga materialen bestod av en liknande grundstruktur med varierande dispersionskombinationer. Förhoppningen var att fastställa vilka faktorer som påverkar barriäregenskaperna.

Den experimentella delen av arbetet utfördes på en pilotbetrykare. Dispersionerna testades till en början enskilt, för att sedan undersöka om de var kompatibla med varandra. Slutligen påfördes de ovanpå varandra för att tillverka färdiga flerskiktmaterial.

Under laboratorieanalyserna undersöktes främst materialens barriäregenskaper. Där den viktigaste var barriär mot syre. Barriär mot fett och vattenånga var även av intresse och huruvida materialen tålde vikning evaluerades också.

Resultaten var goda men man kunde inte urskilja märkbara skillnader mellan de olika strukturerna. Det totala betrykningsskiktet var såpass tjockt att det inte gick att urskilja skillnader i mätningen av syrgasgenomträngningen.

För att få en bättre förståelse om vilka faktorer som påverkar barriäregenskaperna borde betrykningen vara tunnare. När materialet blev utsatt för vikning påverkades inte genomträngningen av vattenånga negativt, vilket tyder på att materialet kan passera en förpackningslinje och formas utan att barriäregenskaperna försämras.

Förord

Detta diplomarbete utfördes i samarbete mellan Walki Oy i Jakobstad och laboratoriet för naturmaterialteknik vid Åbo akademi. Arbetet finansierades av Walki Group och utfördes huvudsakligen på Walkis produktutvecklingsavdelning.

Inledningsvis vill jag tacka mina handledare Mats Källdström och Annika Sundell för möjligheten att utföra ett intressant diplomarbete. Jag är tacksam för en god vägledning och givande diskussioner under arbetets gång.

Jag vill också rikta min tacksamhet till professor Martti Toivakka, för viktig hjälp och expertis i flera skeden av arbetet.

Tack också till Risto och Henrik på Walkis avdelning för produktutveckling, som hjälpte mig med praktiska delar i arbetet och höll mig sällskap. Tack även till personalen vid laboratoriet på Walki, för handledning av analysmetoderna och laboratorieutrustningen.

Slutligen vill jag tacka min familj som alltid har ställt upp för mig och stöttat mig under min studietid.

Nomenklatur

CNF	Cellulosa nanofibrer
mPas	Millipascalsekund (viskositet)
MFC	Mikrofibrillerad cellulosa
CNC	Cellulosa nanokristaller
EVOH	Etylvinyl alkohol
LDPE	Lågdensitetspolyeten
HDPE	Högdensitetspolymer
PET	Polyetenterftalat
PP	Polypropen
ppm	Partiklar per miljon
PS	Polystyren
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PVOH	Polyvinylalkohol
PVDC	Polyvinylendiklorid
PLA	Polylaktid
Primer	Förbestrykning
T _g	Glasomvandlingstemperatur
WVTR	Vattenångspermeabilitet

P

Primer

WV

Fuktbarriär

O

Syrebarriär

Innehållsförteckning

Abstrakt.....	1
Förord.....	2
Nomenklatur.....	3
Innehållsförteckning.....	5
1. Inledning	8
2. Målsättning.....	9
3. Teori.....	11
3.1. Terminologi	11
3.1.1. Biopolymerer.....	11
3.1.2. Biobaserade polymerer.....	12
3.1.3. Nedbrytbarhet.....	12
3.1.4. Komposterbarhet	12
3.2. Barriär	13
3.2.1. Syrebarriär.....	14
3.2.2. Vattenångbarriär.....	15
3.2.3. Fettbarriär.....	16
3.2.4. Vattenbarriär.....	17
3.3. Förpackningar.....	17
3.3.1. Funktion	18
3.3.2. Värmeförsegling.....	18

3.3.3.	Vikning.....	19
3.4.	Extrudering	20
3.5.	Dispersionsbetrykning.....	22
3.6.	Filmbildning	24
3.7.	Barriärpolymerer.....	25
3.7.1.	PHA.....	26
3.7.2.	PVOH och EVOH	27
3.7.3.	Nanocellulosa.....	29
3.7.4.	Hemicellulosa.....	30
3.7.5.	Stärkelse	32
3.7.6.	Additiver.....	33
3.8.	Reologi	34
Experimentell del		36
4.	Material och metoder	36
4.1.	Pilotmaskinen	36
4.2.	Dispersioner.....	39
4.2.1.	Viskositet.....	40
4.3.	Papper	41
4.4.	Laboratorieapparat.....	42
4.4.1.	Kopp-värmeförsegling.....	42
4.4.2.	WVTR (Vattenångspermeabilitet).....	44

4.4.3.	Fettbeständighet	45
4.4.4.	Vattenabsorption (Cobb)	47
4.4.5.	Ytmätning.....	47
4.4.6.	Syrebarriär.....	48
5.	Pilottester	49
5.1	Primerbeläggning	50
5.2	Fuktbarriär.....	52
5.3.	Syrebarriär.....	52
5.4.	Färdiga material.....	56
6.	Resultat.....	57
6.1.	Primerbeläggning	58
6.2.	Fuktskydd.....	60
6.2.	Slutliga material	66
7.	Slutsats	70
	Referenser	71
	Appendix.....	80

1. Inledning

Utvecklingen och användningen av förpackningsmaterial med liten miljöbelastning och bättre återvinning har väckt ett allt större intresse [1]. Människor i industriländerna blir mer och mer medvetna om sin miljöpåverkan och diskussionen om hållbarhet är ett globalt fenomen [2, 3]. Europeiska unionen beslöt i oktober år 2018 att minska konsumtionen av plast genom förbud av engångsplaster och beskattningen på plastprodukter [4].

Konsumtionen av papper och kartong visar en växande trend och förväntas öka ända till år 2030 [5]. Tillväxten är störst bland förpackningspapper. Dessa faktorer öppnar upp en möjlighet för pappersbaserade och återanvändbara förpackningsalternativ att etablera sig på marknaden. [5]

Syntetiska polymerer såsom polyetenterftalat (PET), lågdensitetspolyeten (LDPE), högdensitetspolyeten (HDPE) och polystyren (PS) dominerar förpackningsindustrin tack vare sina låga priser, flexibilitet och goda barriäregenskaper [6]. Dessa material härstammar vanligtvis från petroleumindustrin och utgör i många fall ett miljöproblem efter slutanvändning [6, 7]. Plast kan antingen utgöra hela förpackningen, bestrykas på papper genom extrudering eller sammanfogas till laminat för att få önskad barriäregenskap.

Idag ligger fokus på att upptäcka nya material som kan ersätta dagens plastmaterial. Bionedbrytbara polymerer såsom polylaktid (PLA) och polyhydroalkanoat (PHA) är redan etablerade på marknaden [8]. Cellulosa, stärkelse, kitosan och vissa proteiner används också i viss utsträckning som bestrykningsmaterial på papper och kartong [9]. Material som är framställda genom dispersionsbestrykning spelar även en allt större roll på förpackningsmarknaden. Vattenbaserade dispersioner visar stor potential att ersätta plastprodukter framställda genom extrudering [10]. Fördelen med papper bestrukna med dispersioner istället för plast, är att fibrerna i pappret kan enklare återanvändas och materialets bionedbrytbarhet förbättras [10, 11].

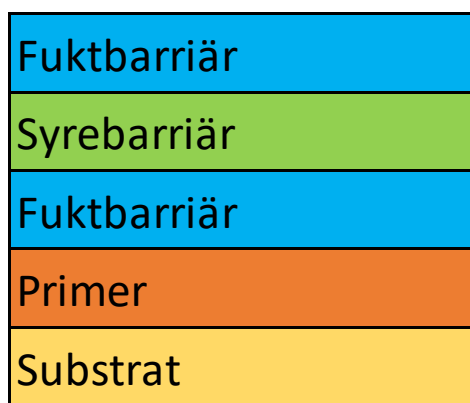
Dispersionsbestrukna papper kräver dock ännu förbättringar för att få samma funktionalitet som traditionella förpackningar. En utmaning är att barriäregenskaperna på dispersionsbestrukna material kan förstöras om de utsätts för mekanisk belastning, som till exempel vikning. En annan nackdel med dispersionsbetrykta material gentemot plastbetrykta är priset. Polymerer såsom polyeten eller polypropen produceras mycket billigt i stora bulkmängder. Dispersjoner innehåller även 10–70 % lösningsmedel, vanligtvis i form av vatten. Lösningemedlet måste avlägsnas innan materialet rullas ihop och det medför en kostnad i form av värmeenergi. En kombination av lågt pris och goda mekaniska egenskaper, gör att det är svårt att hitta konkurrenskraftiga alternativ till plaster. [12]

2. Målsättning

Målet med detta arbete var att tillverka pappersbaserade material som ger god barriär mot syrgas. Materialet ska kunna återvinnas med existerande fiberåtervinningsprocesser och huruvida materialet tål att vikas var även av intresse. En potentiell slutprodukt är förpackningsmaterial och således ansågs värmeförseglingsegenskap vara en fördel. För att möjliggöra förpackning av livsmedel med det framställda materialet låg dessutom dugligheten för livsmedelskontakt i fokus. I arbetet användes dispersionsbetrykning för att bestryka substraten.

På marknaden idag finns det papperskvaliteter som erbjuder barriär mot både syre och vattenånga. Papperstillverkare kan redan i framställningsskedet påföra komponenter som ger barriäregenskaper åt pappret, det vill säga on-line-betrykning. En frågeställning var ifall det går att producera dispersionsbestrukna barriärmaterial som kan konkurrera med dessa produkter. Med andra ord bestryka materialet off-line. Därför fanns det intresse för att undersöka och uppskatta både funktionaliteten och priset på de framställda materialen.

Substraten som beströks var papper som redan har en viss barriärförmåga. Den ena sidan av pappret innehöll en bestrykning som delvis skyddar mot vatten och vattenånga. Dispersioner som applicerades på pappren var nanocellulosa-, xylan-, PVOH- och stärkelsedispersioner samt styren-akrylatbaserade dispersioner. Egenskaper som krävdes av dispersionspolymererna är syre-och ångbarriär och god återvinnbarhet. En ytterligare fördel var att materialen var biobaserade. I figur 1 presenteras en plan för hur strukturerna byggdes upp.



Figur 1. Planerad uppbyggnad av strukturerna.

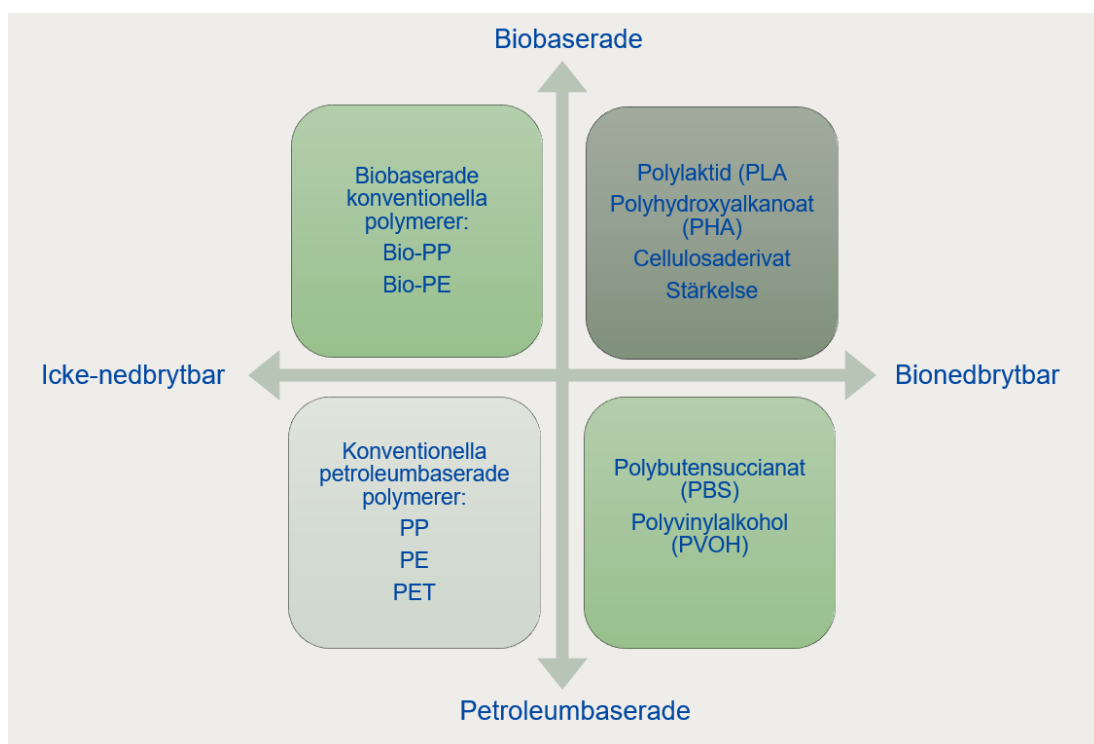
Den experimentella delen av arbetet utfördes på en pilotbestrykare vid Walkis produktutvecklingsavdelning i Jakobstad. Analyser och labbarbeten utfördes främst vid Walki. Dessutom testades materialens syrgasbarriär vid Tammerfors universitet.

Av färdiga material analyserades även värmeförseglingsegenskaper, som gjordes genom att försegla två bestrukna sidor mot varandra. Detta gav en indikation om hurdan fog som uppstod var tillräckligt stark för att materialet ska kunna användas som förpackningsmaterial. Materialen som framställdes jämfördes sedan med existerande förpackningsmaterial. Förhoppningen var att kunna framställa ett biobaserat och återvinnbart alternativ med motsvarande barriäregenskap.

3. Teori

3.1. Terminologi

I detta arbete har begrepp bestående av *bio* använts i stor utsträckning. För att klargöra har därför några centrala begrepp inledningsvis definierats. I figur 2 som presenteras nedan kategoriseras polymererna enligt dessa faktorer.



Figur 2. Polymerer ordnade enligt bionedbrytbarhet och framställning [7].

3.1.1. Biopolymerer

Ordet biopolymer spelar en viktig roll inom livsmedelsförpackningstillverkning. Tack vare det breda urvalet, flexibla användningsområden och generella intresset för biopolymerer fortsätter utvecklingen och produktionen av nya biomaterial att öka. Det är dock viktigt att notera att definitionen för biopolymerer kan komma antingen från dess nedbrytbarhet eller monomerens ursprung. Med andra ord alla biopolymerer är inte nedbrytbara och alla är inte biobaserade. [7]

3.1.2. Biobaserade polymerer

Biobaserade polymerer kan framställas helt eller delvis från förnybara källor av biomassa. Hit hör träd, växter och mikroorganismer. Den vanligaste biobaserade polymeren är cellulosa, som kan användas som sådan eller modifieras vidare till cellulosaderivat. Ordet biobaserad innefattar också polymerer såsom PLA, som framställs från laktid, vars monomer vanligtvis härstammar från majsstärkelse eller rörsocker. Modifierade biopolymerer och polymerer producerade av bakterier hör även till samma klassificering. I figur 2 representerar de två övre kvadraterna biobaserade polymerer. De innehåller alltså både nedbrytbara och icke-nedbrytbara varianter. [7]

För att ett material ska kunna klassificeras som biobaserat måste större delen av totala vikten härstamma från biobaserat material. Olika länder sätter olika krav på klassificeringen men mängden ligger från 72% och uppåt [7]. Dessa krav uppdateras allt eftersom lagstiftningen ändras.

3.1.3. Nedbrytbarhet

Ordet nedbrytbarhet är inget exakt begrepp, och det finns flera standarder för att mäta nedbrytbarhet. Den europeiska kommittén kategoriserar bionedbrytbarhet som ett material som bryts ner till biomassa, koldioxid och vatten med mikrobiell aktivitet. Vidare kan definitionen för bionedbrytbarhet ytterligare förändras beroende på slutanvändningen av en produkt eller ett material. [7]

3.1.4. Komposterbarhet

Att ett material går att kompostera innebär per definition att materialet bryts ner till biomassa, vatten, koldioxid och mineralföreningar i närvaro av syre. Komposterbarhet förväxlas lätt med bionedbrytbarhet men den innehåller striktare riktlinjer. Exempelvis är alla komposterbara polymerer bionedbrytbara, medan alla bionedbrytbara polymerer inte är komposterbara. Definitionen för komposterbarhet innehåller dessutom faktorer såsom förekomst av biprodukter, innehåll av tungmetall och tidsram

för nedbrytningsprocessen. Likt termen bionedbrytbarhet har länder olika standarder för test av komposterbarhet där temperatur och luftfuktighet spelar en viktig roll. [7]

3.2. Barriär

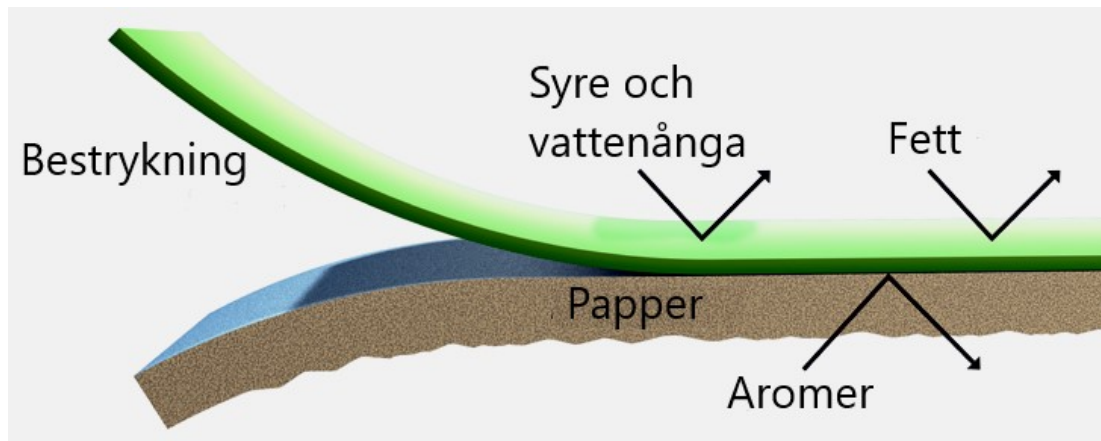
Plaster och dispersioner kan bestrykas på papper, kartong eller plastfilmer för att förbättra barriäregenskaperna [13]. Barriärer som är önskvärda inom livsmedelsförpackningsindustrin är fett-, vattenång- och syrebarriär samt skydd mot ljus eller mekanisk belastning [13]. En polymer har sällan flera barriäregenskaper och således kan en kombination av flera skikt ge ett utmärkt skydd [13]. Vid framställning av barriärmaterial är en vanlig utmaning att barriärpolymeren är känslig för vissa yttre förhållanden. Exempelvis är polära material med god syrgasbarriär ytterst känsliga för fukt. Detta problem kan kringgås genom att tillsätta vattenbeständiga skikt på båda sidorna om barriärmaterialen. På så sätt skyddas det mittersta skiktet och barriäregenskaperna bibehålls.

En utmaning vid framställning av flerskiktmaterial är att adhesionen mellan skikten inte alltid är tillräcklig för produktens slutändamål [13]. Flera skikt ökar också materialets procentuella polymermängd vilket kan göra det mindre attraktivt ur ett miljöperspektiv. Flerskiktbestruka material kan orsaka problem vid återvinningshantering och framställningsprocessen blir dyrare [13].

Barriärskikt ska bidra till att produkten i en förpackning hålls intakt. Vattenbarriär eller fettbarriär hindrar vätskor från att absorberas i förpackningsmaterialen [14]. En gasbarriär ska skydda innehållet mot gaser såsom vattenånga, syre och koldioxid. Ett förpackningsmaterial fungerar även som skydd mot torkning, temperaturförändring och aromflykt [14]. Samtidigt måste biokemiska och mikrobiella förändringar minimeras för att försäkra att hållbarhetstiden för livsmedlet är tillräcklig. [14]

Förpackningens uppgift är att skydda innehållet mot yttre faktorer. Om materialet är i direkt kontakt med livsmedel är det också viktigt att bestrykningen inte avger arom eller smak till innehållet [13, 14]. Förpackningen får heller inte förstöra produktens

utseende och den bör vara tillräckligt lockande för att kunderna ska vilja köpa produkten [12, 13]. I figur 3 illustreras barriärskiktets funktion när det appliceras på ett substrat.



Figur 3. Barriärskikt på ett papper och dess funktion [15].

3.2.1. Syrebarriär

En faktor som förkortar livsmedlens livslängd är oxidering, det vill säga maten eller drycken kommer i kontakt med syre [16]. För hög syrehalt gör att proteiner och lipider i livsmedlet bryts ner [16]. Nedbrytningen kan förorsaka att smaken eller aromen för livsmedlet förändras eller att livsmedlet förstörs helt [16]. De flesta livsmedel påverkas negativt i någon grad av syre i atmosfären men speciellt känsliga är ketchup, kaffe, öl och vissa typer av färdig mat [17].

Metall, glas och keramik har traditionellt sett varit de optimala materialen för att skydda livsmedel mot syret i luften. Följaktligen har dessa material haft störst användning inom förpackning av produkter känsliga mot syre eller mikrobiell aktivitet. Utvecklingen av förpackningsplaster med syrebarriär har lett till material som kan uppnå liknande egenskaper till ett lägre pris. Några polymertyper som används i syrebarriärförpackningar är Polyvinylalkohol (PVOH), etylvinylalkohol (EVOH), nylon, polyvinylidenklorid (PVDC) och polyetenterftalat (PET). [18]

Syrebarriär i förpackningsmaterial kan uppnås genom att bstryka substratet eller genom att tillverka ett laminat. Aluminium som lamineras med EVOH är en lösning som ger både syrebarriär och skydd mot aromer [16]. Syrebarriär är eftersträvansvärd i de flesta livsmedelsförpackningar, men det finns ingen polymer som ger ett fullständigt skydd [16]. En för hög syrehalt inne i en förpackning främjar mikroorganismers aktivitet vilket ytterligare kan försämra livslängden för ett livsmedel [16]. Ett material kan klassificeras som syreogenomtränglig om den kan garantera en syrehalt på 1–5 ppm [17].

3.2.2. Vattenångbarriär

Fukt kan orsaka flera reaktioner som försämrar kvaliteten på ett livsmedel. Nedbrytning av vitaminer, enzymatiska reaktioner och mikrobiell aktivitet är faktorer som accelereras i närvaro av fukt [16]. Även konsistensen hos vissa livsmedel försämras och blir mindre attraktiv för konsumenterna ifall produkten kommer i kontakt med fukt, vilket gör vattenångbarriär till en önskvärd egenskap hos förpackningar [16].

Vattenånga är en gas men beter sig annorlunda än exempelvis syrgas och vätgas. Permeabilitet av vattenånga sker inte enbart genom diffusion genom materialet utan det absorberas även i porer på ytan. Ytstrukturen och densiteten spelar därför en viktig roll för materialens ångbarriär [16]. Permeabiliteten av vattenånga (WVTR) kan beräknas med Ficks diffusionslag och flödet kan anges som massflöde, energiflöde eller partikelflöde [14]. Enligt Ficks lag är flödet motsatsen av gradienten av koncentrationen och matematiskt beskrivs ekvationen enligt följande [14].

$$F \vec{v} = -D \nabla N$$

Enheten D anger diffusiviteten och beskriver molekylernas rörelsehastighet inne i mediet [17]. Koncentrationsgradienten av de genomträngande partiklarna anges med ∇N . Permeabilitetsfaktorn F är produkten av de två tidigare enheterna och anger flödet genom materialet. [10, 17]

Permeabilitet av vattenånga genom papper och andra material mäts över en 24 timmars period. Temperaturen och luftfuktigheten kan styras till specifikt valda standardvärden och resultaten ges vanligtvis i $\text{g/m}^2/24\text{h}$. Temperaturen spelar en viktig roll eftersom en förhöjning av temperaturen främjar permeabiliteten för vattenånga [19]. En högre luftfuktighet ökar också genomträngningen av vattenånga i materialet, vilket också konstateras utifrån Ficks lag om diffusion.

Tjockleken på substratet som fukten ska transporteras genom spelar också en viktig roll [19]. Ett tjockare lager hindrar molekylerna från att transporteras genom materialet och flödet bromsas. Även arean spelar en avgörande roll och därför bör resultat från WVTR-mätningar omfatta en arealenhet. [19]. Eftersom vattenångan tränger igenom ytan innebär en förändring i ytstorleken en korresponderande förändring i fuktpermeabiliteten.

En sista faktor som är relevant för ångbarriären är tiden. Förpackningar med livsmedel känsliga för vattenånga förväntas skydda innehållet i flera veckor eller till och med månader. Därför görs tester under en 24 timmars period för att ge ett riktigivande svar till materialets ångbarriär [19].

3.2.3. Fettbarriär

Fettmotståndighet för ett papper bestäms av ytstrukturen och storleken på porer som finns i pappret [16]. Fettbarriär i ett papper kan uppnås genom en mekanisk bearbetning av fibrerna för att få en jämn distribution av små porer [16].

Ett annat sätt att åstadkomma en barriär mot fett är att bestryka materialet med en polymer som har fettbarriäregenskaper. Analys för ett materials resistens mot fett kan göras med noggranna tidskrävande metoder eller snabbare men osäkrare provmetoder. Vanligen mäts fettbarriären med ett så kallat KIT-test och det är också metoden som kommer att användas i detta arbete. [16]

3.2.4. Vattenbarriär

Vattenabsorption i ett poröst material kan uttryckas med Lucas-Washburn-ekvationen presenterad nedan [20].

$$L^2 = \frac{\gamma \cos(\theta) r}{2\mu} t$$

L är sträckan som vattnet passerar under tiden t och r är radien på porerna som antas vara kapillärformade. Den absorberade vätskans viskositet betecknas med μ , ytspänningen med γ , kontaktvinkeln mellan vätskan och substratet för θ och tiden med t [20].

Trots att ekvationen ger en korrekt modell för en monodistribuerad porstruktur i mikrometerskala, så fungerar den sämre när papper används som substrat [20]. Absorption av vatten inuti papper är mera komplex på grund av en bred fördelning av porstorlek och uppsvällning av fibrer [16, 20]. För att noggrannare beskriva vattenabsorption i papper måste vätsketransporten genom fibrerna beaktas. Dessutom uppstår även diffusion av ånga inne i porstrukturen och på ytan i porerna som måste tas hänsyn till [16].

Vattenabsorption mäts med Cobb-metoden, som grundar sig på att applicera en 10 millimeter hög vattenpelare på en viss area. Tid för mätningen är ofta 60, 900 eller 1800 sekunder beroende på materialets slutanvändning och absorptionen anges i g/m^2 [16].

3.3. Förpackningar

Största delen av dagens förpackningar används inom livsmedelsindustrin. Världens befolkning förväntas fortsätta öka under de kommande decennierna, vilket medför ett ökande behov av förpackningar. Den ekonomiska utvecklingen förväntas också bli bättre. Detta gör att miljoner människor får en bättre levnadsstandard och börjar använda förpackningar i en större utsträckning. Internethandeln och globaliseringen

ställer krav på förpackningar som bör skydda innehållet under varierande omständigheter. Lagförslag driver på utvecklingen hos förpackningstillverkare att övergå till biobaserade och återvinnbara alternativ. Men också konsumenter och köpvanor påverkar valet av förpackningsmaterial. Den globala trenden är hållbarhet och förpackningstillverkare kan gynnas av att erbjuda miljövänliga alternativ.

3.3.1. Funktion

Ett förpackningsmaterial ska även ha andra funktioner än att skydda materialet. Tillverkare av förpackningsmaterial vill i många fall ha ett material som enkelt kan förseglas [21]. Förseglingen ska inneha samma barriäregenskaper som resten av förpackningen och kunden som köper förpackningen bör enkelt kunna öppna den. Försegling kan göras genom kallförsegling och värmeförsegling. Därav den senare är vanligare och av större intresse i detta projekt. Förpackningsmaterial får inte ge smak eller lukt till livsmedlet [13]. Det är viktigt att en tillverkare av förpackningsmaterial kan garantera säkerheten och livsmedelsduglighet för materialet. En förpackning ska förutom att skydda innehållet och sälja produkten. Därför måste tryckbarheten vara optimal på utsidan så att livsmedelstillverkaren kan producera en visuellt attraktiv produkt.

3.3.2. Värmeförsegling

Värmeförseglingsförmågan och styrkan på förseglingen är viktig för tillverkning av påsar, säckar och fickor i förpackningar [21]. Polymerer med förmågan att bilda en stark värmeförsegling kan användas i både vätske- och torrmatsförpackningar och bör hindra innehållet från att läcka under hela förvaringstiden [21]. Värmeförsegling av förpackningsmaterial sker antingen genom att foga två polymerbetrykta sidor mot varandra eller en bestruken sida mot en obestruken. En fog uppstår när materialet sätts mellan två uppvärmda plattor som pressas ihop [21]. Sammanfogningen påverkas huvudsakligen av tre faktorer. Temperaturprofilen på plattorna, uppehållstiden när materialet pressas ihop och förseglingstrycket. [22]

Värme måste tillföras för att delvis eller helt smälta polymerfilmen på båda sidorna som utgör fogen [22]. Diffusion av smält polymer sker mellan skikten. Vidare när materialet kyls ner, bildar polymerkedjorna nätverk både mellan lagren och i gränssnittet. Denna sammanbindning gör att en fog uppstår där styrkan mäts som kraften det krävs för att separera ytorna dividerat med förseglingsarean [23].

Det finns ingen specifik temperatur där en polymer kan värmeförseglas. Ett temperaturområde där polymeren kan fogas genom att delvis eller helt smältas kan utnyttjas beroende på förpackningslinjen. Vid värmeförseglingssteget är det energimässigt fördelaktigt att använda en så låg temperatur som möjligt. Samtidigt som man garanterar en hållbar fog [22]. Uppehållstiden är också betydelsefull för kvaliteten på förseglingen och förpackningstillverkare gynnas av att använda ett material som bildar en bra fog med kort uppehållstid. På så sätt minimeras tiden för värmeförseglingssteget och tillverkningen av förpackningsmaterialet effektiveras [22].

3.3.3. Vikning

Förpackningsmaterial modifieras vanligen vidare enligt önskemål från tillverkaren av innehållet. Det kan innebära att tillverka en visuellt attraktiv förpackning eller att minimera förpackningsvolymen vid transport och förvaring. Materialet måste då utsättas för mekanisk bearbetning, därav den vanligaste är vikning. En utmaning vid vikning av barriärbestrykta papper är att det uppstår sprickor i bestrykningsskiktet. Detta försämrar barriäregenskaperna, speciellt syre- och vattenångbarriärer där redan en liten defekt kan förstöra hela förpackningen.

Polyolefinbaserade plaster, påförda på papper som en smälta, är mera resistent mot vikning. Dessa har traditionellt använts som förpackningsmaterial och deras flexibilitet har tillåtit flera mekaniska modifieringar av materialet. Men allt eftersom vattenbaserade barriärpolymerer har blivit vanligare är det viktigt att förstå hur de påverkas av liknande modifieringar.

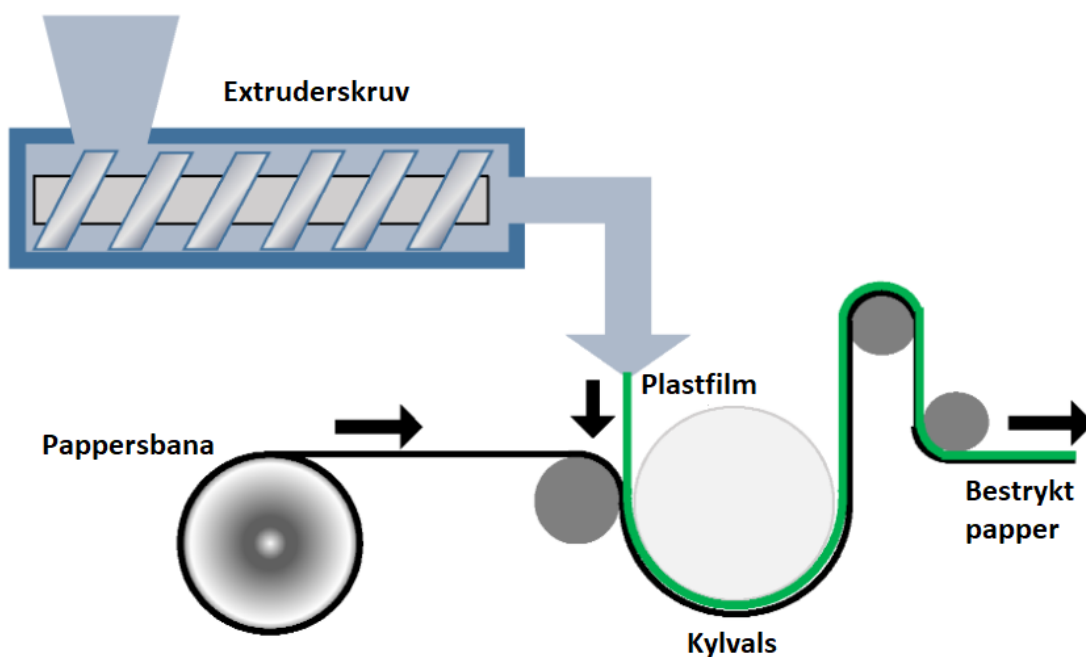
Vattenbaserade dispersioner innehåller vanligtvis pigment. Dessa tillförs för att både minska tillverkningskostnaderna och för att förbättra barriäregenskaperna [10]. Trots vissa positiva faktorer har pigmenten även en negativ inverkan på materialet. Pigmentpartiklarna gör bstrykningsskiktet skörare och materialets barriär förstörs lättare vid bigning eller vikning. Pigment i dispersioner påverkar barriäregenskaperna på flera sätt. Mängden av pigment inverkar på hur materialet tål vikning, men även storlek och formen på pigmentpartiklarna har en viktig betydelse [10]. Platta pigmentpartiklar ger bland annat en god barriär mot vattenånga. Gasmolekylerna måste transporteras en lång väg runt de platta partiklarna och materialet får således en högre gasbeständighet. Vid vikning är platta pigment å andra sidan känsliga och bildar lättare sprickor och defekter i strukturen.

3.4. Extrudering

Papper, kartong och andra filmmaterial kan konverteras på flera sätt för att erhålla nya egenskaper. Extrudering är en bstrykningsmetod som ger det bestrukna substratet goda barriär- och mekaniska egenskaper, den är också den mest använda processen för bstrykning av livsmedelsförpackningar. En ytterligare fördel med extrudering är att den är en kontinuerlig process som ger ett homogent bstrykningslager utan sprickor eller håligheter. Polymeren som bstryks innehåller inget lösningsmedel och således krävs ingen torkning vid framställningen. [9]

I extruderbstrykning beläggs pappret, eller något annat substrat, med en högmolekylär polymersmälta [12]. Smältan kan bestå av polyolefiner som härstammar från petroleumindustrin, återcirkulerade polymerkedjor eller biobaserade polymerer. De vanligaste polymererna som används inom pappersbstrykning är PP och PE [24]. Polymerkedjorna är långa och består av en repeterande enhet, till exempel eten och propen. De är också termoplastiska, vilket innebär att de kan framställas vid hög temperatur för att sedan kylas ner till önskad form [24].

Plast i form av små granuler matas in i en extruderskruv som värmer och transporterar plasten framåt. Friktionen inne i skruven får plasten att värmas upp ytterligare och kan beroende på plasttyp nå en temperatur på 300°C i slutet av skruven [12]. Slutligen pressas smältan genom ett munstycke och ut kommer en tunn film som beläggs på pappersbanan [1, 12]. En förenklad form av extruderingsprocessen presenteras i figur 4.



Figur 4. Extrudering av papper [9].

En nackdel med extrudering är att bredden och hastigheten på pappersbanan begränsar processbarheten. Detta beror på att denna metod använder en skild bestrykningsenhet, eller "off-line" bestrykning [1]. Bestrykning av papper genom extrudering gör att pappret blir svårare att återvinna [12]. Plasten går inte att avlägsna från pappret på ett effektivt sätt så att fibrerna kan användas på nytt och plast har dessutom en lång nedbrytningstid [10]. Detta har medfört att plasttillverkare försöker utveckla vattenbaserade polymerdispersioner, med minskad miljöbelastning och bättre återvinnbarhet, samtidigt som konkurrenskraftiga barriäregenskaper bibehålls.

3.5. Dispersionsbetrykning

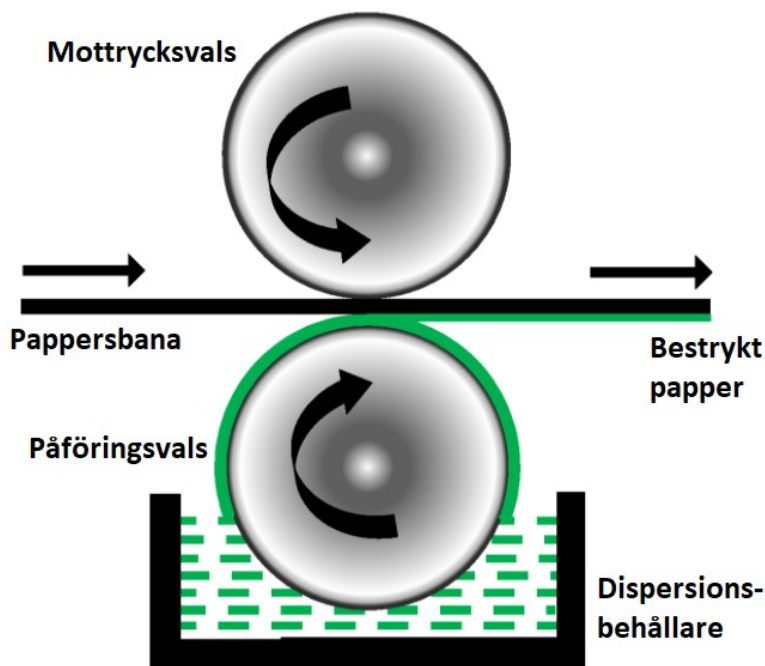
Behovet av dispersionsbetrykta material har ökat, samtidigt som prisskillnaden mellan barriärdispersioner och petroleumbaserade polymerer inom extrudering har minskat [1]. Jämfört med extrudering är dispersionsbetrykning ännu en relativt ny metod vid tillverkning av barriärmaterial. Därför måste utmaningar inom processbarheten ännu lösas innan dispersionsbetrykning kan bli ett konkurrenskraftigt alternativ.

Som begrepp är dispersionsbetrykning bredare än extrusionsbetrykning och det finns ett antal metoder som kan utnyttjas. Gemensamt för dispersionsbetrykningsmetoder är ett påföringssteg, ett torkningssteg och slutligen nedkylning [1]. Påföringsmängden ligger vanligtvis mellan 4 och 15 g/m². Massan av fasta ämnen ligger mellan 25 och 70% och kan justeras med fyllnadsmedel [1]. Det förekommer ett tiotal olika metoder som mer eller mindre skiljer sig från varandra. Nedanför kommer grundprinciper för de vanligaste metoderna kort att presenteras.

Ridåbetrykning är en relativt ny metod och används nästan inte alls inom pappersindustrin [25]. Metoden grundar sig på dispersionen passerar ett munstycke varifrån en tunn film fritt faller ner på substratet. En fördel med ridåbetrykning är att en jämn beläggning fås, vilket ger goda optiska egenskaper [26]. Ridåbetrykning tillåter även körhastigheter på upp till 2000 m/min vilket motsvarar körparameter för storskaliga pappersmaskiner [25]. Betrykning med ridåmetoden begränsas dock av luftformation i dispersionen och viskositet [25, 26].

Betrykning kan påföras med hjälp av en påföringsvals, även kallad aniloxvals, som har en graverad yta. Valsen roterar delvis nersänkt i en dispersionsbehållare där vätskan fyller kaviteterna på ytan av valsens. Överloppsmängden skrapas bort och återcirkuleras till behållaren samtidigt som dispersionen i graveringsfåran överförs till substratet [27]. En mottrycksvals av gummi pressar pappersbanan och dispersionen som finns i graveringen på ytan töms [27]. Detta är grundprincipen för valsbetrykning

och det finns ett antal olika varianter som fungerar på liknande vis. I figur 5 presenteras funktionsmekanismen för valsbestrykning. Här roterar påföringsvalsen i samma riktning som pappersbanan och kallas för gravvymetod. I reversgravvymetoden, som kommer att användas i detta arbete, är funktionsmekanismen samma som i figur 5. Den enda skillnaden är att påföringsvalsen roterar i motsatt riktning [27].



Figur 5. Valsbestrykning [9]

En annan valspåföringsmetod som kommer att utnyttjas i den experimentella delen är flexotryck. I denna metod påförs dispersionen från aniloxvalsen till en gummivals, därifrån dispersionen vidare överförs till substratet. Valsbestrykning begränsas av viskositeten på påföringsmedlet och en alltför hög hastighet hindrar en jämn filmbildning. Påföringsmängden är främst beroende på graveringsvolymen och mönstret i aniloxvalsen. En justering i bestrykningsmängden innebär att aniloxvalsen måste bytas ut eller ändra hastighet [27].

I stavbetrykningsmetoden påförs dispersion på ett substrat genom att en graverad stav glider över substratet och efterlämnar ett jämt betrykningslager. Dispersionen appliceras i överflöd framför staven i dess riktning, och beroende på graveringen i staven kan ett varierande påföringsmängd appliceras [28]. En djupare gravering innebär att en större mängd dispersion glider under staven och jämnas ut på pappret [28].

Stavbetrykning begränsas inte av viskositetsskillnader i påföringsmaterialen på samma sätt som andra metoder och dessutom är den en repeterbar metod. Dessa faktorer gör att stavbetrykning också kommer att testas i detta arbete. Alla tillgängliga dispersioner kommer nödvändigtvis inte att fungera på Walkis dispersionsmaskin. I sådana fall är det tacksamt att kunna använda en annan metod för att tillverka eller komplettera vissa material.

3.6. Filmbildning

Med filmbildning menas sammanbindning av polymererna i en dispersion när vatten avlägsnas [12]. För att ett betrykningsskikt ska ha goda barriäregenskaper behöver polymerkedjorna bilda en jämn filmstruktur utan håligheter. Teorin hur en film uppstår när vatten avdunstar från dispersionen är allmänt accepterad, men indelning i antalet mellansteg kan variera mellan olika källor. Enligt Kuusipalo uppdelas filmbildningsfenomenet i sex delar, parallellt presenterar andra källor teorin med färre steg. [12]

I första steget avlägsnas vatten vilket innebär att torrhalten ökar och partiklarna närmar sig varandra. I följande steg uppstår flockning där partiklarna förlorar sin rörlighet. I tredje steget efter att vattnet avdunstar ytterligare packas partiklarna tätare och börjar förändra sin form enligt närliggande partiklar. I steg fyra har större delen av vattenavdunstningen skett och partiklarna har omformats och bildar en porfri struktur. I den nästsista fasen sammanbinds polymerkedjorna mellan partiklarna. Detta hjälper partiklarna att ytterligare fasthållas vid varandra och den mekaniska hållbarheten för

filmen ökar. Slutligen uppstår en homogen film med mekanisk styrka och barriäregenskap. De enskilda partiklarna förlorar helt sin identitet och har förenats till samma enhetliga struktur. [12]

Förmågan för partiklar i en polymerdispersion att bilda en filmstruktur påverkas av kemiska egenskaper för polymeren och sammansättningen för dispersionen. En ökning av partikelstorleken och en varierande storleksdistribution påverkar filmbildningsförmågan negativt. En högre elasticitetsmodul och glasomvandlingstemperatur hindrar filmbildningen ytterligare medan en temperaturökning på dispersionen har motsatt effekt. Tillsättning av lösningsmedel och mjukgörare har en positiv effekt på filmbildningen medan tvärbinding bland polymerkedjorna inverkar negativt. Tillsättning av tensider eller skumdämpare kan både förbättra och försämma filmbildningen beroende på ett antal yttre faktorer. [12]

Ett idealt bstrykningsskikt bildar en jämn filmtjocklek över hela pappersytan. Barriäregenskaperna påverkas av ojämnheter i bstrykningsskiktet och en varierande tjocklek kan ge olika resultat för permeabilitetsmätningar. Dispersionen ska därför inte absorberas i pappret utan bör stanna kvar på ytan. Detta kan underlättas genom att använda ett papper med en slät yta eller påföra ett primerskikt som fyller porerna på ytan. [29]

Absorption av barriärbstrykningar i pappret har flera negativa effekter. Barriäregenskaperna uppnås inte om polymererna penetrerar pappret istället för att bilda en film. Om dispersionen sugas in i pappret kommer även torkningen att kräva mer energi för att avlägsna vatten inuti substratet. Dessutom riskerar papper med låg ytvikt att förlora viktiga mekaniska egenskaper ifall för mycket dispersion tränger in. [29]

3.7. Barriärpolymerer

För att ett förpackningsmaterial ska ha ett fungerande barriärskikt måste materialet innehålla polymerer som har barriäregenskaperna. Det gäller att veta för vilka ändamål

en produkt kommer att användas för att välja rätt polymertyp. Det finns ingen kommersiell polymer som har alla de tidigare nämnda barriäregenskaperna [13]. En polymer kan visa ypperliga syre-och gasbarriärer men samtidigt vara känslig för fukt. Om vatten kommer i kontakt med barriärskiktet kan skiktet lösas upp och vidare förstöra materialets egenskaper helt. För att upprätthålla och skydda barriären kan ett fuktbeständigt ytskikt bestrykas på barriärskiktet. Ytskiktet skyddar barriären mot vatten och kan även främja övriga egenskaper.

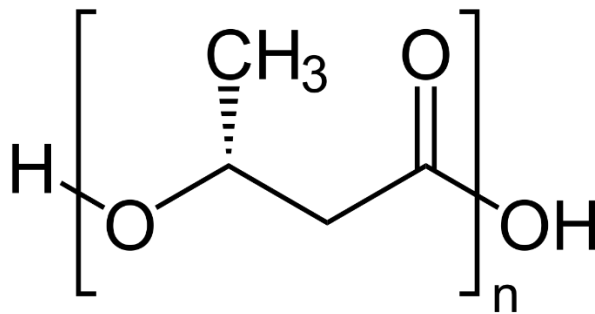
Ett fungerande barriärskikt ska dessutom vara fritt från håligheter och en homogen film bör eftersträvas [13]. Om pappret är grovt och innehåller uppstickande fibrer händer det lätt att den tillförda bestrykningen inte täcker materialet fullständigt. Dispersionen absorberas delvis in i pappret och fibrer genomtränger filmer och bildar så kallade mikrohål, som försvagar ett barriärskikt avsevärt. Uppkomsten av mikrohål kan undvikas genom att bestryka dispersionen på ett så slätt papper som möjligt. Det minskar absorptionen till pappret och minimerar risken för att filmformationen förhindras av fibrer. Ett annat sätt att garantera bättre filmbildning är att förbestryka pappret med en primer. Dess uppgift är att fylla eventuella porer i pappret och bilda en slät yta för barriärskiktet att fästas på.

3.7.1. PHA

Polyhydroalkanoat, PHA, är en kommersiell biopolymer som framställs av bakterier. Den är en polyester med semikristallin struktur som uppvisar god mekanisk styrka och goda barriäregenskaperna [30]. PHA är framställd med biobaserade utgångsmaterial och är biokompatibel, samt kan återvinnas och bryts ner i naturen [30]. Socker och glukos som förekommer i avfall och avfallsvatten används som råmaterial inom industriell produktion av PHA [7].

PHA är egentligen en bredare benämning på en grupp biopolymerer med liknande struktur och framställning [30]. PHA indelas enligt kedjelängd som kan variera från 3 till 14 kolatomer [31]. Antalet kolatomer i sidogruppen kan även variera mellan PHA-

typerna varav poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) är den äldsta och mest undersökta varianten [30, 31], se figur 6.

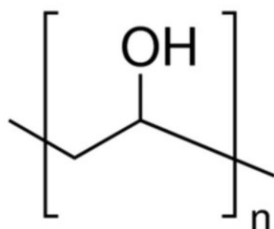


Figur 6. Molekylstrukturen poly(3-hydroxybutyrat).

Tack vare sin biokompatibilitet och bionedbrytbarhet har PHA många användningsområden inom den medicinska sektorn och inom nanoteknologin [31]. Egenskaperna hos PHA kan variera beroende på kedjestrukturen och om det är fråga om en homopolymer eller sampolymer [31]. Den har låg gaspermeabilitet, speciellt för syre, och skyddar bättre mot UV-ljus jämfört med PLA [7, 31]. PHA har dessutom god filmbildningsförmåga och bestyrkbarhet men är ett skört material med dålig mekanisk hållbarhet [7, 32]. Tillsats av fyllnadsmedel och tillverkning av kompositer som består av PHA har dock visat sig att förbättra både barriäregenskaperna och dess mekaniska styrka [7, 31, 32].

3.7.2. PVOH och EVOH

Ett etablerat material på marknaden för barriär mot syre och andra gaser är polyvinylalkohol (PVOH). En god filmformation och en utmärkt syrebarriär gör den till en av de mest studerade barriärpolymererna [29]. PVOH kan även kombineras med pigmentpartiklar för att förbättra barriäregenskaperna där bland annat partikelformen och orienteringen på pigmenten påverkar barriären [33]. PVOH byggs upp av monomeren vinylalkohol som presenteras i figur 7.



Figur 7. Molekylstrukturen för PVOH.

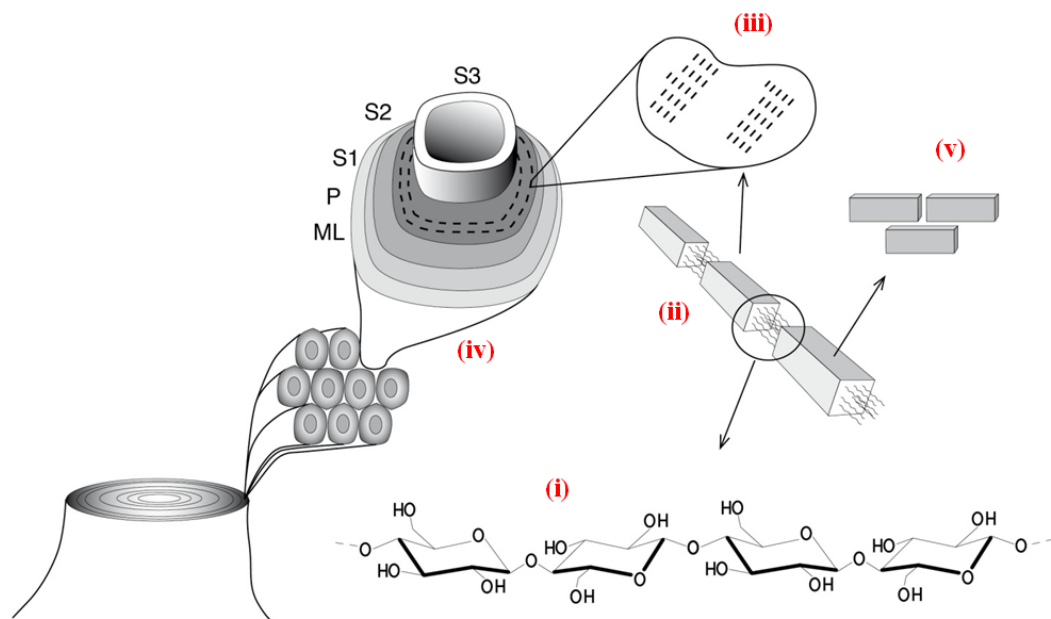
PVOH är en vattenlöslig polymer och är likt PHA, mycket fukt känslig [29]. Den är inte en biobaserad polymer utan framställs genom polymerisation av vinylacetat, vars ursprung härstammar från oljeindustrin [33]. Trots detta är det en bionedbrytbar polymer som även går att återvinna och kan tack vare sin icke toxiska natur användas som tillsatsämne inom livsmedel [33]. Efter polymeriseringssteget genomgår polymeren ett hydrolyssteg där polyvinylacetat omvandlas till PVOH. Graden av hydrolysis på polymererna bestämmer de fysiska egenskaperna för materialet och påverkar således också barriären.

Etylvinyllalkohol (EVOH), är en sampolymer som framställs av eten och vinylalkohol. Liket för PVOH, bildas först etenvinylacetat i polymerisationssteget. Det ska vidare hydrolyseras till etylvinyllalkohol för att få sina barriäregenskaper. EVOH är en semikristallin polymerblandning och får sin goda syrebarriär av sina starka intermolekylära bindningar [34]. Mellan alkoholgrupper i olika polymerer bildas det starka vätebindningar som både ökar kristalliniteten och minskar den fria volymen mellan kedjorna [35]. Detta försvårar transporten av gasmolekyler avsevärt och bidrar till dess goda barriär mot syre. EVOH används i stor utsträckning som förpackningsmaterial och rörmaterial men är känslig för vatten [35]. Redan en liten förhöjning i luftfuktigheten kan förstöra filmens gasbarriär. Därför skyddas EVOH i många kommersiella produkter genom att tillverka laminat [34]. Ett skikt beläggs mellan substratet och EVOH och ett skyddslager bstryks ovanför. På så sätt skyddas EVOH-filmen från absorbering av fukt och gasbarriären bibehålls [34].

3.7.3. Nanocellulosa

Nanocellulosa är en benämning på cellulosabaserade partiklar som åtminstone har en dimension i nanoskala [5]. Nanocellulosa kan produceras genom en top-down metod, där biomassa konverteras till nanomaterial eller "bottom-up", där materialet produceras av bakterier [5, 36]. Mikrofibrillär cellulosa (MFC) och cellulosa nanofibrer (CNF) är avlånga fiberstrukturer med endast några nanometers tjocklek [8]. De framställs genom att mekaniskt mala ner trämaterial och innehåller både amorfa och kristallina delar [37].

En annan typ av nanocellulosa som produceras via top-down metod är cellulosa nanokristaller (CNC) [38]. Kristallerna har en längd på 100–500 nanometer och framställs via kemisk nedbrytning av biomassa [1, 39]. Genom hydrolysis med stark syra bryts de amorfa delarna av cellulosa ner och de kristallina segmenten extraheras [39]. Kategoriseringen av biomassas uppbyggnad presenteras i figur 8.



Figur 8. Uppbyggnaden av biomassa. [40]

- i. Molekylstrukturen hos cellulosa.
- ii. Mikrofibriller bestående av kristallina och amorfa delar.
- iii. Flera mikrofibriller bildar en makrofibrill
- iv. Cellväggens olika skikt
- v. Cellulosa nanokristaller

Tack vare sin kristallina natur har nanocellulosa uppvisat utmärkta barriäregenskaper. Dessutom har den god beständighet mot olja och gas. Kombinerat med egenskaper såsom bionedbrytbarhet, icke-toxicitet, hållbarhet och återvinnbarhet är nanocellulosa ett material som är av stort intresse inom förpackningstillverkningen. [41]

Trots att nanocellulosa har flera fördelar så finns det faktorer som gör det svårt att utnyttja den som barriärmaterial. Nanocellulosa är ytterst känslig för fukt och bör skyddas av en fuktbarriär [1]. MFC och CNF kan produceras förmånligt i fabriker som framställer pappersmassa. Torrhalten för suspensioner som innehåller MFC och CNF är 6 % eller mindre [36]. Resten av lösningen består av vatten som måste avlägsnas i bstrykningsskedet, vilket medför krav på höga torkeffekter och låga produktionshastigheter [5]. Dessutom aggregeras fibrerna lätt i bstrykningsutrustningen vilket försämrar körbarheten hos traditionella metoder [5]. CNC är dyrare att framställa men har potential att fungera bättre i nuvarande produktionsanläggningar [5]. Strukturen hos CNC-kristallerna är kortare och mera kompakta än MFC och CNF och riskerar således inte att aggregeras i apparaturen.

3.7.4. Hemicellulosa

Hemicellulosa är den näst vanligaste biopolymeren på jorden [42, 43]. Det ökande intresset för biobaserade material gör att hemicellulosa och andra polysackarider används allt mer. Hemicellulosa kan utvinnas från skogsprodukter, jordbruksavfall och pappersmassaindustrin [43]. Biomassa består, beroende på träslag, av ungefär 20–30% hemicellulosa [7]. En årlig tillväxt på uppemot 200 miljarder ton av biomassa gör att

det teoretiskt sett finns stor potential att utnyttja hemicellulosa inom flera områden [42].

Hemicellulosa är en polysackarid, vilket innebär att den är uppbyggd av flera monosackarider. Den vanligaste hemicellulosatypen är xylan, som är den dominerande hemicellulosan i lövved [43]. Växter, spannmål och örter består även av en liknande uppbyggnad. Biomassa innehåller också en annan hemicellulosa, glukomannaner, som istället är den vanligaste hemicellulosan i barrved. Hemicellulosa har en lägre polymerisationsgrad och mera förgrenad är cellulosa. Den innehåller förutom glukosenheter även xylos, mannos, galaktos och arabinos, vilket gör att den klassificeras som en heteropolysackarid. [42]

Hemicellulosa har en icke-kristallin struktur som kan upplösas under alkaliska förhållanden. Xylan kan utvinnas från ved eller jordbruksavfall genom extrahering [42]. Vid framställning av dissolvingmassa från sulfitprocessen fås xylan som en biprodukt [43]. På senare år har användningen av dissolvingmassa ökat, som i sin tur har ökat tillgängligheten av xylan [43]. Ett ökande intresse för nanocellulosa kan teoretiskt sett ytterligare öka produktionsmöjligheterna för xylan och annan hemicellulosa. Den teoretiskt utvinningsbara volymen av hemicellulosa är större än den globala produktionen av plast, 265 miljoner ton år 2010 [42]. Men trots det finns det ännu begränsningar i framställningsprocessen eftersom maximalt 67% av hemicellulosan kan utvinnas ur biomassa, där i många fall halten är ännu mindre [43].

Xylan har en hög intern kohesion, med andra ord, polysackariderna har starka mellanmolekylära bindningar. Detta gör att xylan bildar svaga och sköra filmer, något som inte är idealt för att skapa en barriär [8]. För att komma runt detta problem kan xylan mjukgöras med hydroxipropylgrupper som omvandlar xylanet till ett vattenlösligt derivat, hydroxipropylerad xylan (HPX) [7, 8]. Vanligtvis används glycerol som mjukgöringsmedel men xylitol och sorbitol har också bevisats fungera [44]. Denna modifiering gör hemicellulosan mera flexibel och därmed bättre anpassad för filmformation.

HPX har tack vare sin vattenlöslighet en utmärkt resistens mot olja och fett [7]. Bionedbrytbarheten för HPX-filmer och dess framställning av endast biobaserade basmaterial, gör den till en konkurrenskraftig kandidat att användas i livsmedelsförpackningar [8]. Förutom barriär mot fett har hemicellulosa-baserade filmer visat potential att fungera som syrgasbarriär [44].

Nackdelen för xylan och annan hemicellulosa är likt PVOH och nanocellulosa fuktkänslighet. Som tidigare nämndes är xylan vattenlösligt, vilket ger den dålig barriär mot vatten och filmstrukturen försämras redan i närvaro av en liten mängd fukt. För att garantera ett bestående barriärskikt bör ytan beläggas med ett fuktbarriärskikt, vars uppgift är att skydda hemicellulosafilmen. Enligt referenser och tidigare undersökningar har hemicellulosa visat sig vara applicerbar med ett antal påföringsmetoder. Luftkniv, stav, och ridåbetrykning har visat sig fungera, men huruvida hemicellulosa lämpar sig för reversgravyr har ej presenterats i litteraturen. [7]

3.7.5. Stärkelse

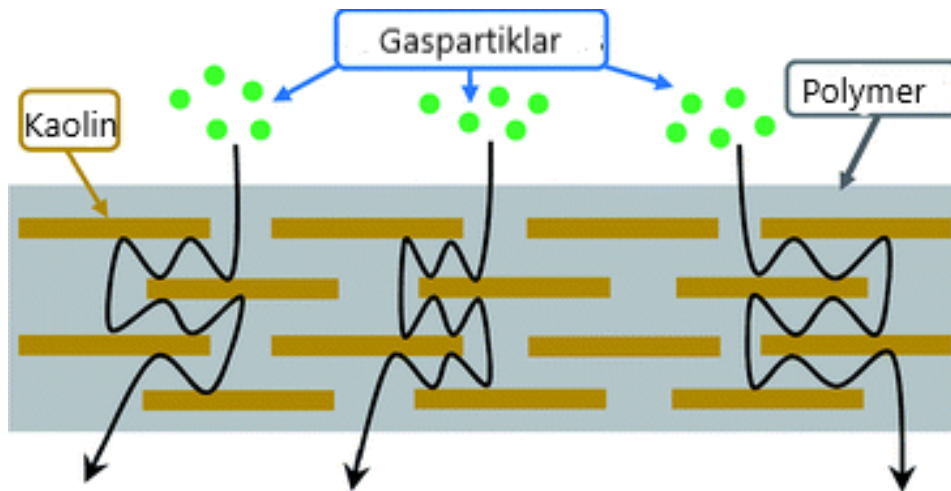
Huvudinnehållet i jordbruksprodukter såsom potatis, majs och korn är stärkelse. Till sin kemiska uppbyggnad påminner stärkelse om cellulosa och fungerar som energikälla för växter [2]. Till skillnad från cellulosa, binds stärkelse ihop med en 1,4 α -glukosbindning vilket gör att den inte bildar samma linjära struktur [2, 45]. Kedjelängden för stärkelse är kortare än för cellulosa och innehåller flera hydroxylgrupper, något som ökar dess hydrofila natur. Ren stärkelse är likt hemicellulosa, ett material med svag mekanisk flexibilitet och därmed illa anpassad som barriärmaterial. Stärkelse kan också modifieras med mjukgörare såsom glycerol, sorbitol och xylitol, för att öka flexibiliteten. Modifierad stärkelse och stärkelse med olika mjukgörare har visat potential för god syre-och gasbarriär, något som dock är direkt beroende på fukthalten vid mätningen [8]. Wang och Catchmark presenterar molekylviktens och substitutionsgradens inverkan på barriäregenskaperna för stärkelsebaserade polyelektriska komplex [2]. Där resultaten visade bättre

filmformation, mekaniska egenskaper och barriäregenskaper vid ökning av båda parametrarna. Tack vare sin stora förekomst i naturen och låga kostnad, kan stärkelse anses vara en stark kandidat att används som ett förnybart barriärmaterial [46].

3.7.6. Additiver

Additiver i barriärdispersioner kan uppfylla flera funktioner. De kan fungera som mjukgörare, stabiliseringsmedel, förtjockningsmedel eller fyllnadsmedel. Additiver kan även spela en viktig roll vid tillverkning av flerskiktsbetrykningar, där adhesionen mellan skikten måste fungera. Tillsättning av additiver kan också ha en positiv inverkan på barriäregenskaperna för det slutliga materialet.

Bousfield och Gramlich presenterar en undersökning om olika pigmenttyper för att förbättra barriären mot vattenånga [10]. Permeabiliteten påverkas av mängden pigment som tillsätts eftersom de försvårar transporten av molekyler genom materialet. Även formen på partiklarna inverkar på barriäregenskaperna. Figur 9 visar hur platta pigmentpartiklar av kaolin gör att gas och vätskor tvingas ta en längre väg innan de genomtränger materialet [10]. Vid tillsättning av pigmentpartiklar och andra additiver är det viktigt att undersöka hur det påverkar andra egenskaper hos materialet. Mineralpigmentpartiklar är sköra och en alltför hög halt försvårar processbarheten och ger sämre flexibilitet åt materialet [10].



Figur 9. Exempel på hur additiver kan förbättra barriäregenskaper [47].

3.8. Reologi

För att kunna bstryka en dispersion och framställa en jämn film på substratet krävs förståelse om dispersionens reologi. Reologi beskriver deformation och flöde av material. Reologi indelas i två underkategorier, viskositet för vätskor och Hooks lag för fasta ämnen. I detta arbete ligger intresset på dispersioner och således beskrivs viskositeten för vätskor mera utförligt. Vid dispersionsbstrykning av papper är kunskapen om viskositeten viktig i bstrykningskedet och i torkningsfasen. Mätning av viskositet utförs mellan två parallella plattor med bestämd area A . Den ena plattan hålls stationär och till den andra plattan tillförs en kraft F , genom skjuvning. När ena plattan rör sig sätts den närliggande vätskan i rörelse, medan vätskan nära den stationära plattan är stillastående. Vätskan undergår på så sätt en skjuvning och anger hur mycket kraft per area som har tillförts, se ekvationen nedan. [12]

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Skjuvning av en vätska beror på hastigheten i riktningen på deformationen och sträckan mellan plattorna. Viskositet är en vätskas förmåga att motstå förändring

genom skjuvning och resistensen kan beskrivas som skjuvspänningen dividerat med hastigheten på skjuvningen, se ekvationen nedan. Närmare bestämt brukar den kallas dynamisk viskositet och har enheten Pas (Pascal sekund). [12]

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

För ideala vätskor, eller Newtonska vätskor, gäller det att förhållandet mellan kraften och hastigheten på skjuvningen hålls konstant. Om ett flöde inte uppvisar denna egenskap är det fråga om ett skjuvförtjockande eller skjuvförtunnande flöde. I en skjuvförtjockande, dilatant vätska kommer viskositeten att öka om skjuvningen stiger och motsatt fenomen för skjuvförtunnande flöden. Detta fenomen är speciellt viktigt att beakta i bstrykningsskedet där dispersionen utsätts för mekaniska påfrestningar.

För att kunna bstryka en dispersion på ett substrat måste den ha ett skjuvförtunnande flöde [12]. I påföringsskedet utsätts dispersionen för mekanisk kraft antingen från valsar i valsbstrykning, munstycket i spraybstrykning, trycket i luftknivsbstrykning, och skjuvningen i bladbstrykning [12, 48]. En normal viskositet för barriärdispersjoner ligger mellan 500–1000 mPas [12]. Viskositeten kan justeras med tillsats av förtjockningsmedel och i valsbstrykning tillsätts vanligen vatten för att bättre anpassa viskositeten [12]. För dispersjoner innehållande polymerer är det viktigt att förstå betydelsen av polymerernas molekylvikt och koncentrationen av dispergerat material [12]. I en lösning som består av hydrofila polymerer är viskositeten direkt beroende av molekylvikten hos polymererna. Å andra sidan, i en polymerdispersion inverkar inte polymerens kedjelängd på viskositeten [12]. Här beror viskositeten endast på polymerpartikelkoncentrationen och viskositeten ökar exponentiellt när koncentrationen överskrider 50 % [12].

Tillverkning av polymerdispersioner kräver en viss kunskap om kolloidkemi och hur en stabil lösning upprätthålls. En dispersion innehåller kolloidala partiklar och mellan partiklarna finns det intermolekylära krafter. Dessa krafter uppdelas i attraktiva krafter

och repulsiva krafter [12]. Förhållandet mellan alla attraktiva krafter och repulsiva krafter bestämmer stabiliteten för dispersionen. Summering av alla krafter och den totala energin kan grafiskt illustreras i förhållandet till distansen mellan två kolloidala partiklar. Sträckan mellan två kolloidala partiklar innehåller minimilägen, där partiklarna befinner sig på ett energimässigt fördelaktigt avstånd från varandra.

Attraktiva krafter inkluderar gravitationskraft, van der Waals attraktion, termodynamiska krafter, kapillära krafter, ytspänningskraft och potentiell energi. De repulsiva krafterna i systemet är elektrostatiske eller steriska repulsioner och partiklarnas resistens till deformation. Upprätthållning av en stabil dispersion kräver att repulsiva krafter överskrider summan av attraktionskrafterna. När vatten avdunstar i filmformationssteget ska de attraktiva krafterna istället dominera för att uppnå en homogen film. [29]

Experimentell del

4. Material och metoder

I detta kapitel presenteras all apparatur som har använts i arbetet. Till utrustningen hörde pilotbstrykaren och all labbapparatur på Walki i Jakobstad samt syrebarriärmätutrustningen vid Tammerfors universitet. Mätning av syrebarriär görs som en tjänst från Tammerfors universitet. Vid Walki i Jakobstad utfördes analyserna av labbpersonal som hör till produktutvecklingsavdelningen.

4.1. Pilotmaskinen

Den experimentella delen utfördes i huvudsak på pilotbstrykaren på produktutvecklingsavdelningen vid Walki. Tekniskt sett är det fråga om en tryckpilotmaskin, med vilken man även kan applicera dispersioner. Bstrykningsmetoder som kan användas är flexotryck och reversgravyr. Maskinen

består av två tryckenheter. Efter vardera enhet följer en kombinerad infraröd- och varmluftstork och en kylvals som kylar ner banan. Fler infoparametrar finns i bilaga 1 och pilotmaskinen illustreras i figur 10.



Figur 10. Pilotmaskinen

Parametrar såsom banhastighet, banspänning, IR-torkeffekt, rotationshastighet för påföringsvalsen och rullningsvariabler, kan justeras med en manöverskärm, se bilaga 2 och 3. Justeringar kan göras kontinuerligt när maskinen är i gång vilket gör det lätt att få flera provpunkter under samma testkörning. Påföringsmängden kan ökas eller minskas med byte av aniloxvals. Valsarna på Walkis pilotmaskin är kategoriserade enligt den teoretiska volymen på graveringen i valsen. Teoretiska värden för tillgängliga valsar är mellan $3,01 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ och $22,7 \text{ cm}^3/\text{m}^2$, där det empiriska värdet varierar. Mängden dispersion som överförs från valsen till substratet har genom empiriska försök uppmätts till en tredjedel av graveringsvolymen.

Dispensionsmängden som påförs kan även justeras genom att ändra på rotationshastigheten på aniloxvalsen. Den roterar i motsatt riktning till banan och kan variera från 50 % till 300 % av hastigheten på banan. När påföringsvalsen roterar

långsammare kommer mindre dispersion att påföras till substratet. Ökning av hastigheten gör att mer bstrykningsmedel överförs till aniloxvalsen och vidare till substratet. För de flesta dispersioner som har testats på pilotmaskinen maximeras påföringen mellan 125 och 200 %.

En för hög hastighet har i tidigare försök konstaterats resultera i en mindre påföringsmängd. Påföringsvalsen snurrar så snabbt gentemot banan så att graveringskaviteterna inte hinner tömmas ordentligt. Dispersionen stannar således kvar på valsen utan att fullständigt överförs till substratet. Detta kan illustreras grafiskt med gramvikt versus hastigheten på påföringsvalsen, där det finns ett optimum i mitten [27].

Reversgravyr och flexotryck är bättre anpassade för tryckning av papper och är således inte optimala för dispersionsbstrykning. Påföringsmängden från en körning genom ett tryckverk kan bli så lite som ett gram, vilket inte är tillräckligt för att uppnå en barriär. Substratets grovhet påverkar kvaliteten på bstrykningsskiktet när ett tunt lager appliceras. Därför kommer valet av substrat att begränsas till papper med en slät ytstruktur.

Ytterligare en metod för att öka mängden dispersion på materialet som ska tillverkas är att köra materialet genom pilotmaskinen flera gånger. Det innebär att ett material kan bstrykas på nytt tills önskad dispersionsmängd har uppnåtts. När materialet körs på nytt kan påföringsmängden variera jämfört med första bestyrkningen på baspappret. Detta kan bero på polariteten, ytråheten och hur klabbig ytan med dispersionen på är. Bstrykning av flera skikt kan vara fördelaktigt eftersom det kan ge bättre barriäregenskaper än ett monoskikt av samma tjocklek.

I arbetet kommer huvudsakligen reversgravyrmetoden att tillämpas. Detta beror på att metoden är inte lika begränsad av viskositeten i dispersionerna jämfört med flexometoden. Resultat och erfarenhet från tidigare pilotprojekt har även visat att reversgravyrmetoden lämpar sig bättre vid bstrykningar av barriärskikt. Bäst

jämförbarhet fås ifall alla material har tillverkats på samma sätt och bstryks med samma metod. Det skulle även vara intressant att testa körbarheten för dispersionerna med flexotryck men det skulle bli för tidskrävande att göra i samma arbete.

4.2. Dispersioner

Som tidigare nämnt är målet med detta arbete att framställa dispersionsbestrukna högbarriärmaterial. Av dispersionerna som används är en del kommersiella medan andra är i ett utvecklingsskede. Materialen varierar även på så sätt att några är helt biobaserade och andra är delvis biobaserade. Valet av polymererna i arbetet har gjorts utgående från barriäregenskaper, bionedbrytbarhet och återvinnbarhet.

Några polymerer har främst valts på grund av sin värmeförseglingsförmåga. Andra dispersioner tas med för att skydda barriärskiktet eller fungera som primer. En primer fyller porer som finns i baspappret och bildar en jämnare yta för barriärdispersionen. Detta minimerar tillkomsten av mikrohål i barriärskiktet och kvaliteten på materialet förbättras.

Av dispersionerna har några testats tidigare, vilket innebär att de är kompatibla på Walkis pilotmaskin. Några är däremot nya och kommer därför kräva vissa försiktighetsåtgärder för att garantera säkra provkörningar. Eftersom bstrykningen på pilotmaskinen är begränsad vid hög viskositet måste vissa dispersioner utspädas med vatten. Viktigt är dock att notera att inga barriäregenskaper får försämrats eller alterneras vid tillsats av vatten.

Namnet på dispersionerna och deras leverantörer kommer inte att nämnas. Istället kommer dispersionerna anges numeriskt beroende på uppgiften som de uppfyller. Dispersioner som fungerar som syrebarriär anges med beteckningen *O*. Fukt-och vattenbestående dispersioner presenteras med *WV*. Dispersioner som används som primer betecknas med *P*. Identifieringen av de olika uppgifterna för dispersionerna gör det lättare att bygga upp fungerande multistrukturer. En sammanfattning av förkortningarna presenteras i tabell 1.

Tabell 1. Info om dispersionerna.

Förkortning	Funktion	Torrhalt	pH
P1	Primer	20	4,0–6,0
P2	Primer	40	7,0–8,0
P3	Primer	24	5,7
P4	Primer	23	6,2
WV1	Fuktbarriär	49–51	5,0–6,5
WV2	Fuktbarriär	50	-
O1	Syrebarriär	32	5,5–6,5
O2	Syrebarriär	4	-
O2	Syrebarriär	6	-
O3	Syrebarriär	12,5	-

4.2.1. Viskositet

För samtliga dispersioner som testades på pilotmaskinen mättes viskositeten med två metoder, se bilaga 4. Brookfield-viskosimetern anger resultatet i mPas och DIN 4 kopp-mätaren anger viskositeten i sekunder. Från råmaterialtillverkarna erhöles en siffra i mPas som stämde överens med de egna mätningarna. Eftersom Walki vanligen mäter dispersioner som produceras i industriell skala med DIN 4, var det även logiskt att mäta dispersionerna med denna metod. Resultaten från viskositetsmätningarna presenteras i bilaga 5.

Brookfieldmätaren använder en roterande spindel som sänks ner i mediet man vill undersöka. Beroende på viskositetsintervallet som dispersionen ligger i ska en motsvarande spindel väljas, kategoriserat från 1 till 7. Varvtalet ställs in och på basen av vad mätaren visar, kan resultatet i mPas utläsas från en tabell.

En DIN 4-kopp användes också i viskositetsmätningarna. Detta för att få ett resultat som bättre kan jämföras med materialen som produceras industriellt. Koppens volym är 100 ml och hålets diameter är 4 mm. Koppen sänks ner i dispersionen och i samma ögonblick den lyfts upp startas ett stoppur. Tiden det tar för koppen att tömmas anger resultatet. Dispersionen får inte virvla runt under testet. Det mest exakta svaret fås när en jämn stråle rinner ur koppen och inga luftbubblor kommer med.

Ur bilaga 1 framgår att den maximala viskositeten som fungerar på pilotmaskinen är 400 mPas. Detta är främst en rekommendation och ingen absolut övre gräns. Trots att vissa dispersioner överskred gränsen, testades alla ändå. I fall de visade sig fungera, erhöles ny information om vad som är möjligt att köra på pilotmaskinen. Om det konstateras att viskositeten är för hög, finns även möjlighet att värma upp dispersionerna under körningen för att på så sätt sänka viskositeten.

4.3. Papper

Ett potentiellt användningsområde för materialen som tillverkas är livsmedelsförpackningar. Därför är det viktigt att materialet tål en viss mekanisk belastning utan att barriäregenskaperna försämras avsevärt. På marknaden finns redan baspapper som har barriäregenskap. Pappret innehåller en barriärbestrykning och tillverkaren marknadsför materialet ofta som ett bionedbrytbart alternativ till förpackningsmaterial.

Ett problem med kommersiella alternativ är att barriärskiktet är sprött, vilket kan resultera i att barriäregenskaperna försvagas när materialet körs genom en förpackningsmaskin. En metod för att förhindra detta är att bestryka materialet med ett flexibelt ytskikt som skyddar materialet från bristning. Det är också av intresse att undersöka om barriäregenskaperna kan förbättras ytterligare samtidigt som materialet blir mekaniskt mera hållbart.

Två papperssorter har använts i detta arbete. Båda är av typen ”one side coated”, det vill säga ena sidan har en betrykning, och vikten är 70 g/m². Namnet på pappren och tillverkaren presenteras inte i arbetet och istället namnges pappren *A* och *B*.

Pappernas bestrukna sida är slätare och av jämnare kvalitet. Den sidan ger således bättre tryckbarhet och optiska egenskaper. Tillverkare av förpackningsmaterial har oftast text, figurer och bilder tryckta på utsidan av förpackningen. Därför bör barriärdispersionerna påföras på den obestrukna sidan, så att sidan med bättre tryckbarhet riktas utåt i förpackningen.

4.4. Laboratorieapparat

Utrustningen som användes i laboratorieanalyserna fanns till stor del i Walkis egna laboratorium. Bruksanvisningar och information om apparaturen erhöles från laboratoriet och Walkis intranät. Ytterligare assistans och råd gavs även av labbpersonalen som har erfarenhet och kunskap om hur analyserna utförs.

4.4.1. Kopp-värmeförsegling

Analys av värmeförseglingen gjordes med Kopp-metoden. Koppvärmeförseglingsmätning sker i två steg med olika apparater. I det första steget värmeförseglas materialet och en annan apparat drar isär fogen och styrkan mäts. Värmeförseglingen gjordes med en KOPP Laboratory Sealer SGPE 3000, se bilaga 6. Funktionsparametrar justerades med en kontrollpanel före eller under mätningens gång. Provet behövde inte skäras till en specifik storlek utan veks bara på mitten så att betrykningssidorna riktades mot varandra. Apparaten har två förseglingbalkar med en area på 10 cm². När balkarna hade nått rätt temperatur sattes provet på plats och med en pedal pressades balkarna ihop.

Tryck och förseglingstid ställdes in beroende på papperstjockleken och temperaturen höjdes gradvis för varje prov. Den första delen av testet var klar då det fanns en samling värmeförseglade prov över ett brett temperaturintervall.

I det andra steget av Kopp-värmeförseglingstestet drogs fogarna isär och dragkraften mättes. På Walkis laboratorium användes en Alwetron TCT5 drag- och kompressionsapparat. Innan det andra steget av testet inleddes klipptes proverna till mindre bitar med bredden 25 mm. Proverna klipptes vinkelrätt mot förseglingen så att det fanns tre parallellprov av varje fog.

Dragutrustningen var integrerad med en dator, varifrån testet huvudsakligen sköttes. Efter uppstart gjordes en kalibrering för att alltid ha identiska testparametrar. Maskinen innehöll två klämmare som höll provet på plats. Testet startades och apparaten drog isär sidorna tills fogen öppnades. Samtidigt ritades en kurva där dragkraften illustrerades på y-axeln och tiden på x-axeln. Den högsta punkten på kurvan angav brytkraften för fogen och ett medeltal räknades utgående från resultaten på parallellproven. Prov för alla temperaturer testades systematiskt och efter mätningen plottades ett diagram för dragkraften på förseglingarna på varje temperatur.

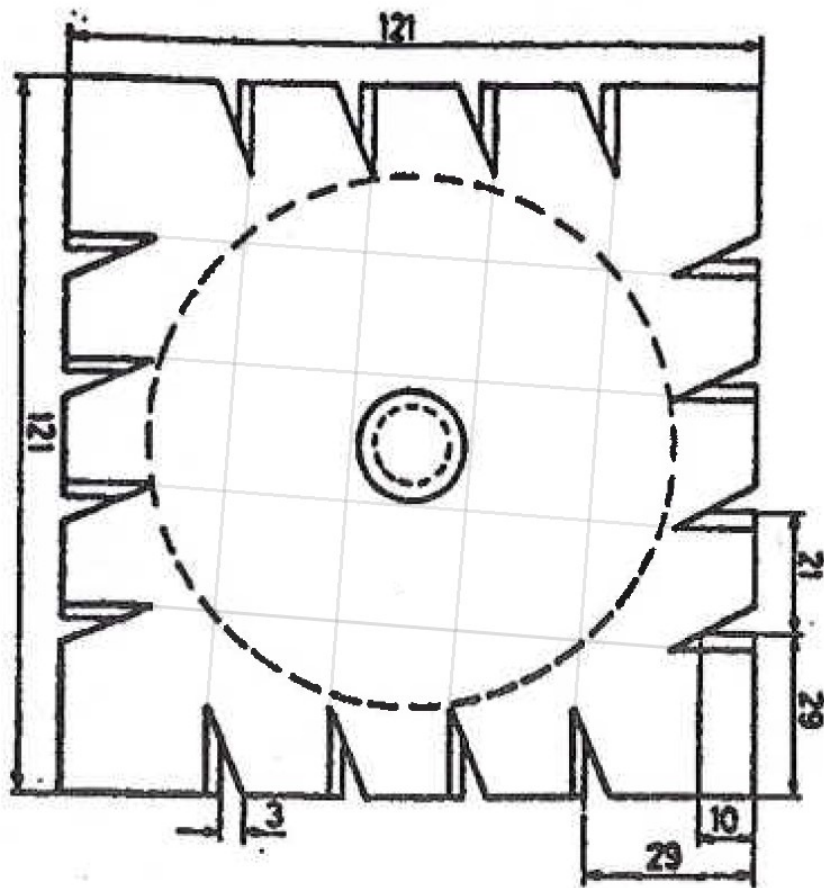
I Kopp-diagrammet steg kurvan när temperaturen ökade, vilket indikerade att fogen blev starkare som funktion av temperaturen. Bstrykningsskiktet hann smälta mer fullständigt och bildade därför en bättre nätverksstruktur vid högre förseglingstemperaturer. Eftersom proven fick svalna ordentligt efter förseglingsskedet påverkades inte resultaten av fördröjningstiden. Resultatet angavs i formen $N/25\text{mm}/^\circ\text{C}$, där N representerade brytkraften och enheten 25 mm är en standardbredd för proven som mättes. Temperaturen för varje enskilt resultat presenterades också i resultaten och speciellt intressant var temperaturen vid den första godkända förseglingen. Med godkänd försegling avses att bstrykningsskikten har sammanfogats till en enhetlig struktur. När provet dras isär, kan de olika skikten inte längre identifieras. Istället brister fogen så att delar av pappret rivs sönder medan polymernätverket hålls intakt.

4.4.2. WVTR (Vattenångspermeabilitet)

Genomträngningen av vattenånga påverkas av temperaturen och luftfuktigheten i omgivningen. Därför är det viktigt att kunna kontrollera dessa parametrar för att mätnoggrannheten hålls så jämn som möjligt. I laboratoriet fanns möjligheten att mäta permeabiliteten för vattenånga i flera yttre förhållanden. Temperaturen kunde väljas mellan 23 och 38°C och den relativa luftfuktigheten kunde ställas till 50, 85 eller 90%.

Provarken skars till runda bitar med arean 0,005m² för att passa en mätkopp avsedd för analysen. Mätkoppen fylldes med kalciumklorid (CaCl₂), som absorberade fukt från luften. Provbiten placerades på koppen med kalciumklorid och provet förseglades genom att lägga smält vax över kanterna. Mätkoppen med provet sattes in i ett klimatskåp med inställda parametrar för omgivningen och testet utfördes under en 24 timmars period. Då testet var över vägdes mätkoppen där skillnaden i vikten, före och efter angav mängden vattenånga som har trängt igenom provet. Eftersom provet utfördes under en 24 timmars period på en specifik area anges svaret i formen g/m²/24h.

Att undersöka huruvida vikning påverkar permeabiliteten av vattenånga är också viktigt. Vikningen simulerades genom att sätta provet mellan två träbitar som hade sågats till en 90 graders vinkel. En 5 kilos tyngd sattes ovanpå provet och fungerade som press i 15 sekunder. Detta upprepades så att ett vikningsmönster enligt figur 11 nedan uppstod.



Figur 11. Vikning vid mätning av vattenångspermeabilitet.

4.4.3. Fettbeständighet

Fettbarriären hos materialen mättes med KIT-metoden som presenterar resultaten på en numerisk skala från 1 till 12. Vid KIT-metoden analyseras hur materialet påverkas när det utsätts för ricinolja, toluen och heptan. Dessa blandades enligt tabell 2 nedan och genom att tillsätta blandningarna på materialet erhöles en uppfattning om fettbeständigheten.

Tabell 2. Blandningarna i KIT-metoden.

KIT	Ricinolja, g	Toluen, ml	n-Heptan, ml
1	121,1	0	0
2	109,0	6,3	6,3
3	96,9	12,5	12,5
4	84,8	18,8	18,8
5	72,7	25,0	25,0
6	60,6	31,3	31,3
7	48,5	37,5	37,5
8	36,3	43,8	43,8
9	24,2	50,0	50,0
10	12,1	56,3	56,3
11	0	62,5	62,5
12	0	56,3	68,8

Till en början skars några identiska provbitar av materialet. Det var viktigt att proven inte innehöll smuts, veck eller fingeravtryck som kunde kontaminera provet och förvränga testresultaten.

Testet startades med den mittersta av de tolv blandningarna, KIT nummer 6. Provet placerades i ett dragskåp och en droppe av blandningen droppades från en höjd på ungefär 10 mm. Pipetten fick inte röra ytan på provet. Droppen låg på provet i 15 sekunder varefter den torkades bort. Direkt efteråt granskades ytan för att upptäcka eventuella defekter. Om ytan innehöll någon skada fortsattes testet med en blandning med lägre KIT-nummer. Ett högre KIT-nummer valdes om ytan var intakt. När ett prov inte längre innehöll skador eller när blandning nummer 12 användes avslutades testet.

KIT-test på samtliga tillverkade material utfördes av samma person. Trots att testet har tydliga instruktioner kan det finnas små olikheter i hur de utförs. För att minimera skillnader i provmetoden och få en identisk analys av alla material som testades, är det säkrast om samma person utför alla tester. Fettets inverkan på ytan av materialet avläses visuellt och resultatet kan variera från person till person.

4.4.4. Vattenabsorption (Cobb)

Materialets vattenabsorption mättes med en Cobb-apparat, se bilaga 7. Cobb-metoden anger hur mycket vatten per enhet area som absorberas från en cylinder som innehåller vatten under ett bestämt tidsintervall. Vattennivån i cylindern hölls på en centimeters höjd vilket åstadkoms genom att tillsätta 100 ml vatten. Tiden som provet utsattes för vattnet kunde väljas mellan 3 standardtider 60 s, 900 s och 1800 s.

Tre provbitar skars till storleken 0,01 m² för att få identiska parallellprov. Bitarna vägdes med 0,1 mg precision och placerades sedan i Cobb-apparaten. 100 ml vatten tillsattes till cylindern samtidigt som ett stoppur startades. För Cobb-60 resultat hälldes vattnet bort efter 45 sekunder och provbiten avlägsnades från cylindern. Provbitens torra del fick inte komma i kontakt med vattnet eftersom det gör resultaten felaktiga. Provbiten placerades sedan med fuktiga ytan uppåt på ett läskpapper, och när 60 sekunder hade passerat från testets start täcktes provet med ett annat läskpapper. Provet pressades med en metallkavel för att avlägsna överflödigt vatten och slutligen vägdes den fuktiga biten.

Cobb-värdet anges i g/m² och kalkylerades enligt formeln nedan.

$$A = (m_2 - m_1) \cdot F$$

A anger Cobb-värdet, m_2 är provbitensvikt efter vattenabsorption, m_1 anger vikten för provet i början och F står för 10 000 per area för provet. I detta test är arean 100 cm² vilket medför att F kommer att vara 100.

4.4.5. Ytmätning

Ytvikten mättes genom att skära fem provark till storleken 0,01 m² och räkna ut medelvikten. Eftersom målet är att uppnå barriärer och samtidigt minimera bstrykningskiktet blir analysen av vikten på ytan betydelsefull. På pilotmaskinen

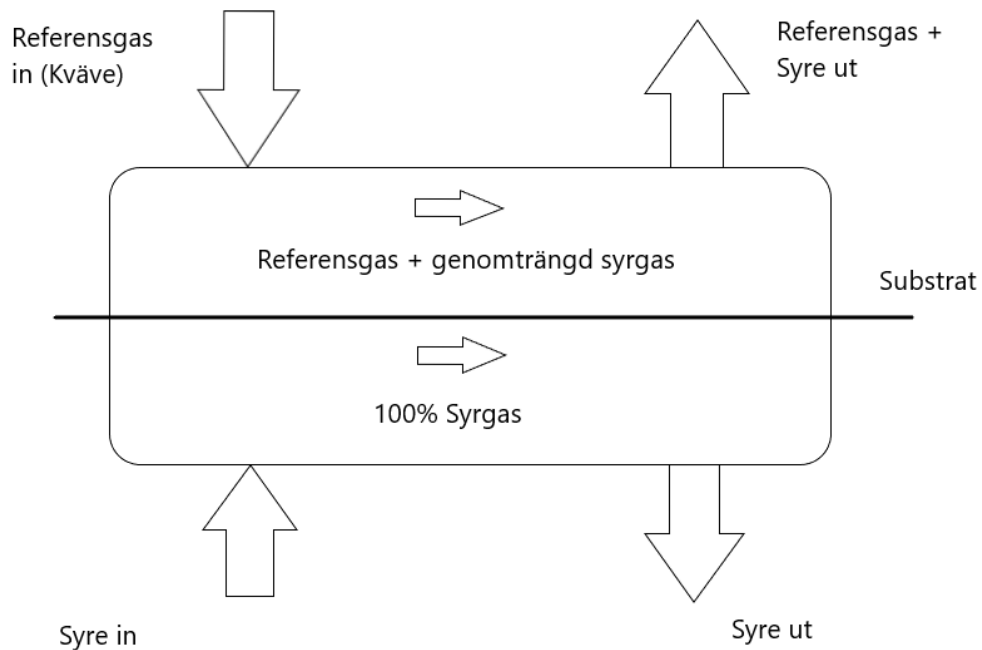
finns det inte möjlighet att exakt ställa in påläggsmängden som påförs och mängden kan variera mellan olika dispersioner. Därför är det viktigt att väga materialet efter varje körning för att hitta en optimal tjocklek.

Papprens ytstruktur påverkar betrykningsmängden. För baspappren analyserades ytråheten, det vill säga hur grov ytan på pappret är. Mätningen utfördes med en Bendtsen SE 164 ytråhetsmätare som blåser en luftström mellan pappersytan och ett metallplan. Apparaten mäter hur mycket luft som läckte ut mellan sidorna under en bestämd tidsenhet. Fem ark per material testades och minst två parallellmätningar krävdes för varje ark. Resultaten angavs i ml/min och en mindre luftmängd som läckte ut innebar en slätare ytstruktur.

4.4.6. Syrebarriär

Syrebarriärmätningen utfördes vid Tammerfors universitet. Utrustningen som användes var en Mocon Ox-Tran 2/21 MH + SS syrgasgenomträngningsmätare. Analyserna utfördes på provark som skars till mindre bitar för att passa i utrustningen. Testtemperaturen var 23 grader Celsius och den relativa luftfuktigheten valdes till 50 %. Detta för att hålla samma standardtemperaturer som för alla andra analyser. Apparaten har en adapter för att kunna beakta läckage av gas vid kanterna av provet. Resultaten erhålls enligt ASTM E96 standarden och anges i $\text{cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}$.

Mätinstrumentet baserar sig på två luftströmmar som blåser in i mätcellen, passerar provet och transporteras slutligen bort från cellen. Gasen på ena sidan av provet är 100% syrgas. På andra sidan av provet cirkulerar en gas som fungerar som bärare, eller referensgas. Syrgasen som passerar provfilmen kommer att tas upp av referensgasen och transporteras ut i samma ström. Mängden syre som kommer ut med referensgasen anger syregenomträngningen för materialet. Figur 12 illustrerar analysmetoden.



Figur 12. Gasflöden vid mätning av syrgaspermeabilitet [49].

5. Pilottester

En stor del av arbetet gick ut på att lära sig och behärska pilotmaskinen på ett effektivt och säkert sätt. Det är en tryckpilotmaskin som har blivit modifierad för att vara bättre anpassad för dispersioner. Varje ny dispersion betedde sig annorlunda på pilotmaskinen och innan materialen framställdes skulle maskinparametrarna vara korrekt inställda. Substratet inverkar också på körbarheten, och beroende på grovheten av dess ytstruktur justerades maskininställningarna. Samtidigt kan det konstateras att ingen provkörning ser likadan ut. Att köra samma material med identiska körparametrar betyder nödvändigtvis inte att man får lika resultat. Något som blir en utmaning om ett identiskt material ska framställas på nytt.

Strukturerna som framställts är uppbyggda enligt vissa grundmönster: substrat, fuktbarriär, syrebarriär, fuktbarriär. De kan även innehålla ett lager av primer, vars

uppgift är att hindra att barriärdispersionen penetrera in i pappret. Trots att körbarheten bestämmer vilka dispersioner som främst användes, försökte körplanen följas så noga som möjligt.

5.1 Primerbeläggning

En primer kan ha olika uppgifter beroende på sammanhanget. I detta arbete används den för att stänga pappersytan och optimera barriärdispersionens funktion. Primern kommer att absorberas i porer på pappersytan. Målet är att bilda en slät yta, fri från mikrohål så att barriärdispersionen som påförs efteråt bildar ett jämnt skikt. Primern får inte vara avstötande mot vare sig pappret eller dispersionen som appliceras på primern.

Eftersom materialen som framställdes i detta arbete till största delen var biobaserade, är det också viktigt att identifiera en kompatibel primer. Under arbetets lopp testades totalt fyra olika stärkelsebaserade dispersioner, vars uppgift var att fungera som primer. Egenskaper såsom torrhalt, viskositet och ytaktiva ämnen varierade mellan de olika kvaliteterna, vilket både påverkade körbarheten och barriäregenskaperna.

En högre torrhalt i en dispersion innebär att den innehåller mera polymerer, bindemedel och andra additiver relativt till mängden lösningsmedel. I dispersionsbetrykning ska lösningsmedlet avlägsnas och partiklarna i lösningen stannar kvar på ytan av substratet. Då torrhalten är högre krävs det mindre energi att avlägsna lösningsmedlet efter påföringssteget. I detta arbete användes endast vattenbaserade dispersioner där en lägre vattenhalt förenklar torkningssteget. I större skala är detta också fördelaktigt. Där körs materialet genom maskinerna i flera hundra meter i minuten och i många fall blir torksteget den begränsande faktorn.

Torrhalten påverkar också överföringsmängden till substratet. Volymen av material som överförs vid dispersionsbetrykning är konstant för samma körparametrar. När torrhalten är lägre överförs istället mera vatten i samma påföringssteg. Vattnet avlägsnas under torkningen och färre polymerer lämnar kvar på det färdiga materialet.

Viskositeten för stärkelsedispersionerna var höga jämfört med andra dispersioner som vanligtvis körs på Walkis pilotmaskin. Det högsta värdet var 1400 mPas och även om dispersionerna fungerar på pilotmaskinen kan det innebära att de måste modifieras innan de kan produceras industriellt. Viskositeten kan enkelt sänkas genom att tillsätta vatten. Men då kommer som bekant torkningsprocessen att påverkas negativt. Dessutom kan en tillsättning av vatten förändra pH-värdet och slutegenskaperna för dispersionen på ett obekant vis.

Ett annat sätt att sänka viskositeten är att värma upp dispersionen. Stärkelselösningen som hade 1400 mPas viskositet i rumstemperatur var avsevärt mer lättflytande vid 60 °C. Tanken var också att köra dispersionen med en högre temperatur för att jämföra körbarheten, och samla info inför potentiella körningar i industriell skala. Men det bortlämnades eftersom körningarna var mycket tidskrävande.

Trots att stärkelsedispersionernas innehåll var likartade, varierade körbarheten betydligt mer. Samtliga kvaliteter fungerade på pilotmaskinen men överfördes i varierande mängd till substratet. Skillnader uppstod främst när det bestrukna materialet passerade maskinen. Efter påföringsstationen åker pappret runt flera valsar innan det rullas ihop. Stärkelselagret klibbade fast runt valsarna och gjorde att banan började svaja från sida till sida. Detta innebar i sin tur att rullen blev av dålig kvalitet och försvårade fortsatta körningar.

För att redan i detta skede undvika alltför många testpunkter lades fokus på dispersionerna som gav minst problem vid provkörningarna. Två dispersioner fungerade betydligt bättre och eftersom materialet skulle bestrykas med ytterligare lager var dessa logiska alternativ. Dispersionerna som valdes bort blockade också kraftigt i de färdiga rullarna, vilket ytterligare försvårar fortsatta körningar.

För att testa om ytan på primerbestrykningarna var jämn gjordes mikrohåltest. Till en början användes en vattenbaserad lösning men den visade sig lösa upp bestrykningslagret och gav således ett missvisande resultat. Istället tillreddes en

blandning med terpentin och några droppar färg för att bättre identifiera mikrohålen. Ytan testades direkt efter körningen och om det fanns håligheter i ytan kördes materialet på nytt. Mikrohål i baspappren testades också, se bilaga 8.

5.2 Fuktbarriär

Efter att en jämn yta hade uppnåtts med primerna, påfördes nästa skikt i materialet. Detta lager hade som uppgift att göra materialet fukttåligt och att skydda syrgasbarriärskiktet som är vattenkänsligt. Det fanns två tillgängliga alternativ för detta skikt. Båda var av samma basdispersion, men den ena innehöll extra kaolinpigment. Tanken var att undersöka hur pigmenten påverkade beständigheten mot fukt, men också huruvida syrgasbarriären påverkas av pigmenttillsatsen.

I början gick en stor del av tiden till att undersöka hur dessa dispersioner fungerade på pilotmaskinen och hur de passade ihop med substraten. Efter att de rätta körparametrarna hade fastställts, kördes dispersionerna några gånger genom maskinen på baspappren. Påföringsmängderna varierade mindre än för stärkelsedispersionerna. Efter första passeringen genom pilotmaskinen påfördes ungefär 4 g/m² för båda kvaliteterna. Andra och tredje påföringen gav också liknande resultat och totalt hade de olika testpunkterna mellan 10 och 12 g/m² efter tre påföringar. Laboratorieanalyser från dessa testpunkter finns i bilaga 9 till 11.

5.3 Syrebarriär

I detta arbete användes biobaserade eller bionedbrytbara polymerer som syrgasbarriär. En utmaning med materialen är att de är känsliga mot fukt och deras barriäregenskaper försämras om de utsätts för vatten.

Arbetet fokuserade på två material med potential att fungera som syrebarriär. Som referenspunkter användes tidigare resultat från Walkis interna mätningar. En etablerad dispersion med syrgasbarriär utnyttjades också för att kunna jämföra resultaten.

Dispersion *O1* var en uppdaterad version som tidigare testats för syrebarriär på piloten. Den nya dispersionen hade en högre torrhalt vilket teoretiskt sett betyder en större påföringsmängd med samma körparametrar. En förändring i torrhalten kan dock innebära olikheter i viskositeten och körbarheten. Det här betyder att dispersionen först appliceras på baspappret för att optimera alla körparametrar. Det andra materialet för syrebarriärskiktet, *O2* var i pulverform. Det blandades med destillerat vatten enligt anvisningar från tillverkaren.

O1 fungerade problemfritt under pilotkörningarna. Påföringsmängden var också konstant för samtliga material, något som är önskvärt vid jämförelse av olika testpunkter. Den enda negativa iakttagelsen var att dispersionen överfördes sämre ju längre körningen pågick. Materialet cirkulerade i flera timmar i pilotmaskinen och överföringen var mindre i slutet på testkörningarna. Möjligtvis varierar vattenmängden i dispersionen när den cirkulerar i ett öppet system. Det kan också hända att kaviteterna på aniloxvalsen inte töms lika effektivt som i början på körningen.

En utmaning som tidigt framkom var att torrhalten för *O2* var mycket lägre än i de andra dispersionerna. Enligt anvisningarna fanns det möjlighet att tillverka en 10% dispersion utan att höja viskositeten alltför radikalt. Vid framställningsskedet noterades viskositetsförändringar redan vid en torrhalt på 6%. Där slutade dispersionen att bete sig som en vätska och började bli mer geléaktig. Dispersionen kan trots det ännu fungera på pilotmaskinen men appliceringen blir svårare. Vid 8% torrhalt var dispersionen såpass trögflytande att det konstaterades att den inte kommer att fungera i en pilotkörning.

För att garantera fungerande provkörningar blandades två dispersioner, en med 4% torrhalt och en med 6%. Först testades körbarheten med reversgravyr, där den största aniloxvalsen användes. Resultaten från tidigare test visade att bara en tredjedel av volymen för aniloxvalsen överförs till substratet. En teoretisk överföringsmängd på 22,3 g/m² och torrhalten mellan 4 och 6% innebär knappt ett halvt gram per kvadratmeter när allt vatten har avlägsnats.

Dispersionerna visade sig fungera bra med reversgravyr. Håligheterna i rastervalsen fylldes och tömdes korrekt och inga problem med körbarheten noterades. Materialet passerade pilotmaskinen fyra gånger för att få uppnå en mera mätbar tjocklek på bestrykningen. Fyra påföringar på grova sidan av papper *A* gav knappt ett gram tjockt lager per kvadratmeter, vilket inte är tillräckligt för en önskad barriär. Mikrohål testades för materialet och ytan visade sig vara täckt med hål.

För att minska antalet körningar, bestod nästa steg av att använda pilotmaskinens båda tryckenheter. Den andra tryckenheten är begränsad till att endast användas med flexotryck. När båda tryckenheterna används parallellt kan påföringsmängden teoretiskt fördubblas. Samtidigt erhålls information om hur dispersionen fungerar vid påföring med flexotryck.

Vid användning av båda tryckenheterna noterades att gummiholken i flexoenheten inte fylldes med ett jämnt lager. Dispersionen överfördes från rastervalsen till gummiholken, men i en varierande mängd. Det såg ut som om det bildades klimpar på holken vilket kan tyda på att dispersionen hade för hög viskositet. Den var geléaktig och kohesionen mellan polymerkedjorna var stark. Dispersionen ska vid flexotryck överföras via ytterligare en vals jämfört med reversgravyr och viskositeten spelar därför en viktigare roll. Dispersionen överfördes till pappret men ytan var inte av jämn kvalitet trots justering av flera körparametrar. Slutsatsen var att det inte är optimalt att köra denna dispersion med metoderna tillgängliga på piloten.

Enligt teorin som har använts för detta arbete har *O2* god potential att fungera som syrebarriär. De kristallina kedjorna bildar strukturer som är täta men också spröda. Därför framställdes ett material med så tjockt lager med *O2* som möjligt. Dessutom borde ett flexibelt skikt påföras ovanpå *O2*-skiktet för att skydda ytan.

Om materialet visar sig fungera som syrebarriär, kan flera prover framställas och vidare tester göras. För framställning av ett tjockt lager med *O2* användes stavbestrykning. Överföringsmängden på stavarna varierade från 4 mikroner till 120

mikroner. En nackdel var att materialen måste bestrykas för hand. Varje prov blir därför lite olika och det är svårt att framställa identiska parallellprov. Idealt borde en stavbestrykare användas, eftersom där framställs alla prov på samma sätt.

Till en början undersöktes hur bra en 6 procentig dispersion överfördes med staven som gav störst överföringsmängd. Storleken 120 mikroner innebär en teoretisk påföringsmängd på $7,2 \text{ g/m}^2$ för dispersionen i fråga och formeln för denna uträkning finns nedan.

$$\text{Påföringsmängd} = \text{Stavstorlek} \cdot \text{Torrhalt}$$

Överföringsmängden på papper *A* var mellan $4\text{--}5 \text{ g/m}^2$ medan för papper *B* var nästan 10 g/m^2 , vilket tyder på att *B*-papprets yta var mera avstötande. Vattenmängden i dispersionen gjorde att pappret skrynkledes trots att den torkades i ugn direkt efter påföringen. Därefter testades att sätta flera skikt på varandra för att på så sätt ge materialet bättre barriäregenskaper. Men eftersom materialet var såpass skrynkligt efter första bestrykningen fungerade följande påföring inte som planerat. Fårorna som hade bildats samlade i sig största delen av dispersionen samtidigt som förhöjningarna blev nästan helt utan material. Det andra skiktet blev därför ojämnt och pappret skrynkledes ytterligare. Efter detta konstaterades att bästa filmkvaliteten uppnås vid en påföring med staven med största volymen.

Som referensmaterial till syrebarriärmaterialen användes en polyvinylalkoholdispersion. Det är ett etablerat syrebarriärmaterial som jämfördes med *O1* och *O2*. Materialet har testats förut på Walkis pilotmaskin och medförde därmed inga problem vid körningen. Eftersom torrhalten var endast 11 % kördes materialet flera gånger genom maskinen för att få en påläggsmängd på mellan 5 och 6 g/m^2 på materialet. Målet var att ha samma ytvikt på alla material för att göra en noggrann jämförelse.

5.4. Färdiga material

På syrebarriärskiktet påfördes ännu ett par lager med fuktskydd för att det vattenkänsliga skiktet ska vara skyddat från båda sidorna. Totala påföringsmängden på de färdiga proven varierar mellan 25–35 g/m², där vissa av materialen har passerat pilotmaskinen upp till 10 gånger. Varje påföringssteg påverkar profilen på materialet och det blev hela tiden svårare att kontrollera banan ju mer material som påfördes. Efter den sista bestrykningen noterades också att de färdiga materialen började blocka betydligt mer, något som försvårar vidare bestrykningar och riskerar att förstöra ytstrukturen. Blockningen undveks delvis genom att hålla en låg banspänning och genom att materialet kördes på en rulle med högre diameter.

Materialen framställdes utgående från körplanen i figur 1 och var i detta skede färdiga för syrebarriäranalysen. Under framställningen gjordes hela tiden små justeringar i planen men basstrukturen hölls konstant. Den främsta orsaken till förändringar i planen var materialens körbarhet. Materialen som var besvärliga att använda med pilotmaskinen användes inte i slutprodukterna. En sämre körbarhet hos materialen visade sig vid flera tillfällen innebära bättre resultat i laboratorietesterna, men eftersom körbarheten var dålig användes dessa inte i fortsättningen. Körbarhet var en av avgörande faktorerna eftersom det finns potential för materialen att produceras industriellt. En lösning vore att modifiera materialen genom att tillsätta vatten och additiver eller att justera temperatur och pH. På så sätt kunde dispersionerna göras mera lätthanterliga under provkörningarna.

6. Resultat

Alla provkörningar gjordes enligt en preliminär plan som fastställdes innan arbetet började. Planen baserade sig delvis på tidigare resultat och teori om barriärskikts egenskaper. Målet var att framställa strukturer enligt specifikt definierade skikt: substrat, primer, fuktskydd, syrebarriär och överst ett fuktskydd.

Först testades baspappren för att undersöka ifall det fanns skillnader som kan påverka slutresultaten. I tabell 3 sammanfattas alla mätningar som gjordes innan provkörningarna påbörjades. Pappren var till utseendet lika. Bådas ytvikter var 70 g/m² där ena sidan innehöll en betrykning. Vid laboratorieanalyserna noterades dock en tydlig skillnad mellan papperskvaliteterna. Papper B hade en bättre vattenbeständighet och bättre barriäregenskaper mot vattenånga. Ytan som skulle betrykas var dessutom slätare vilket är fördelaktigt för dispersionsbetrykning. Det enda testet där pappren uppvisade samma resultat var fettbeständighet. Här hade båda resultatet KIT 1.

Tabell 3. Analysresultat av baspappren.

Papper	WVTR (23°C, 50% RH)	WVTR (23°C, 50 % RH, vikning)	WVTR (23°C, 85 %RH)	KIT	Cobb (60 s)
A	314,6	339,8	938,6	1	31,3
B	216,9	225,6	785,3	1	18,5

Efter att ha testat samtliga dispersioner gallrades de alternativ som hade sämst processbarhet bort från fortsatta provkörningar. På så sätt minskades antalet provpunkter samtidigt som fortsatta betrykningssteg framflyter smidigare.

6.1. Primerbeläggning

Inledningsvis gjordes tester med primerdispersionerna för att undersöka vilka egenskaper som hade förbättrats. Primerns uppgift var att bilda en slät yta som hindrar barriärdispersionerna att absorberas i pappret och således kunna effektivera dess funktion.

P1 hade en betydligt lägre torrhalt än *P2* och måste därför påföras två gånger mer för att uppnå samma jämna ytstruktur på papper *A*. När *P2* beströks på papper *B* ökade istället ytråheten för varje körning. Baspappret hade i sig självt en slät yta och primerbetrykningen gjorde ytan bara grövre. I tabell 4 presenteras mätningar av ytråheten för *P1* och *P2*.

Tabell 4. Stärkelsedispersionernas laboratorieresultat.

Prov ID	Papper	Dispersion	Ytvikt (g/m ²)	Betrykning	Ytråhet (ml/min)	KI T
20-348P	A	3 x P1	74,4	4,2	34,0	4
20-349P	A	4 x P1	75,8	5,6	28,0	6
20-350P	A	5 x P1	76,8	6,6	18,0	7
20-365P	B	1 x P2	71,7	2,1	36,0	1
20-366P	B	2 x P2	72,3	2,7	64,0	1
20-367P	A	1 x P2	73,9	3,7	31,0	5
20-368P	A	2 x P2	77,8	7,6	26,0	11
20-369P	A	3 x P2	81,4	11,2	16,3	12

För stärkelsedispersionerna fanns det även ett intresse av att undersöka barriäregenskaperna. Från teoridelen visar stärkelsen potential att förbättra materialets gasbarriär. Eftersom de är fuktkänsliga gjordes endast fettbeständighetstest med KIT.

Båda kvaliteterna hade liknande KIT-värden för samma bestrykningstjocklek. Vid jämförelse av antal påföringar var *P2* avsevärt bättre efter tre passeringar, KIT 12 gentemot KIT 4.

Orsaken till att KIT-värdet var så dåligt på *B*-pappret beror på att det uppstod blockning i rullen. När den sedan rullades upp hade ytan klibbat fast i baksidan på materialet och ytan revs sönder. Därför fanns det hål i bestrykningen och det verkliga KIT-värdet förvrängdes.

Under testandet av mikrohål noterades också skillnader mellan de två papperssorterna. Antalet lager som krävdes för att uppnå en yta helt utan mikrohål varierade mellan pappren. Papper *A* kördes 5–6 gånger för att få en perfekt yta, se bilaga 12. Endast 2–3 gånger räckte för papper *B*. Överföringsmängden mättes direkt efter varje körning och för stärkelsedispersionerna låg den mellan 0,8 g/m² och 4 g/m² per bestrykning.

Överföringsmängden på papperskvalitet *B* varierade mer än på papper *A*. Vid första bestrykningen överfördes dispersionen dåligt och endast 1 g/m² uppmättes. På de senare lagren var påföringsmängden liknande körningarna på papper *A*, det vill säga att *B*-pappret troligen innehöll någon slags bestrykning som var avstötande mot stärkelsen. I tabell 5 sammanfattas resultaten från provkörningarna för samtliga stärkelsedispersioner.

Tabell 5. Bestrykning av primerdispersionerna.

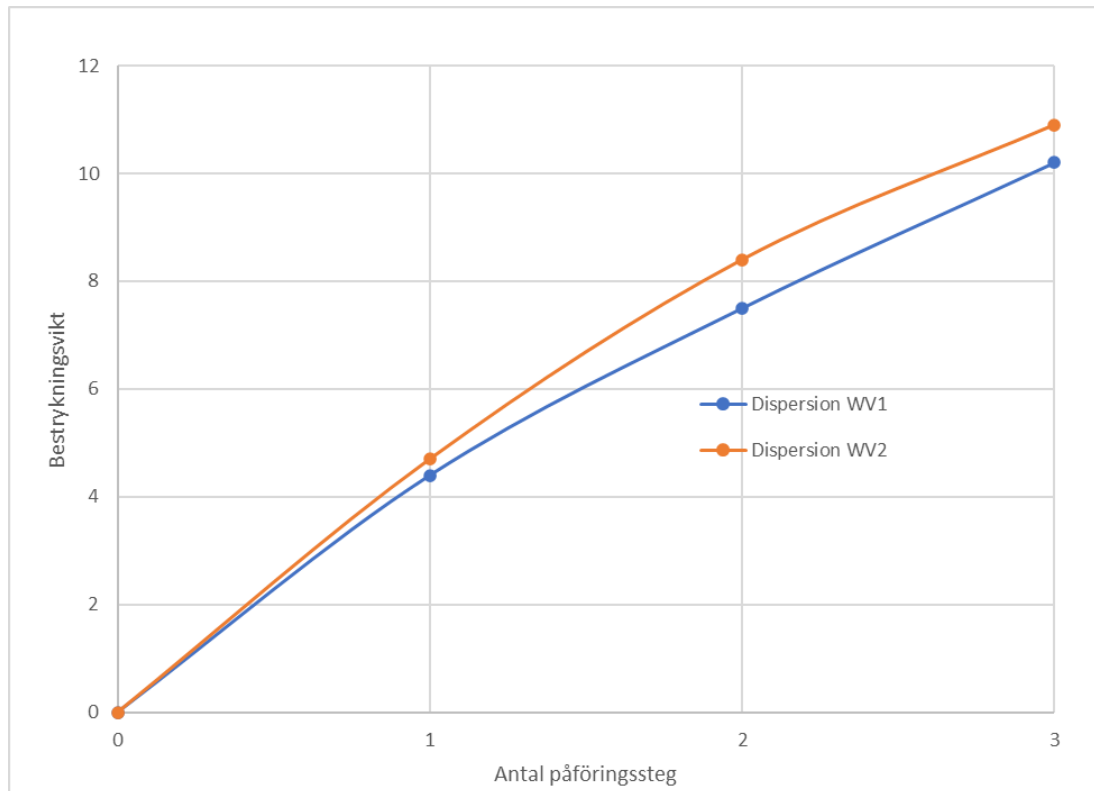
Papper	Dispersion	Bestrykningssteg	Påföringsmängd (g/m ²)	Körbarhet
A	P1	5	6	Bra
B	P1	2	3	Bra
A	P2	3	11	Dålig
B	P2	2	4	Dålig
A	P3	4	9	Dålig
B	P3	2	3	Dålig
A	P4	3	4	Bra
B	P4	2	3	Bra

P3 och *P4* hade lägre viskositet och var därför bättre lämpade för pilotbestrykaren. *P3* fungerade utan problem i pilotmaskinen där 2 och 3 lager räckte för att få en perfekt yta på båda pappren. Tack vare den enkla processbarheten valdes denna dispersion att användas i de slutliga strukturerna. *P4* gav en mycket klibbig yta som gjorde den svår att hantera på pilotmaskinen. För att minska klibbigheten testades att en höjning av torkeffekten. Ytan blev bättre men mikrohåltestet visade att ytan ännu hade mikrohål i mitten på banan, se bilaga 13. Eventuellt är torkens effekt högre i mitten på banan som gör stärkelsekedjorna bryts ner.

6.2. Fuktskydd

Dispersioner som har testas i detta kapitel fungerade som fuktbarriär i strukturerna. Fuktskyddet bestod av en och samma basdispersion som i vissa fall innehöll extra kaolinpigment. I figur 13 presenteras bestrykningsmängden för varje påföring av fuktskyddsdispersionerna. Vid bestrykning på baspappren noterades en liten skillnad

på överföringsmängden mellan dispersionerna. Det kan förklaras av att ena dispersionen hade en högre densitet på grund av de tillsatta pigmentpartiklarna. På papper *B* överfördes första lagret sämre än på papper *A* men på senare bestrykningar var överföringen konstant. Mer info om dessa bestrykningssteg finns i bilaga 14.



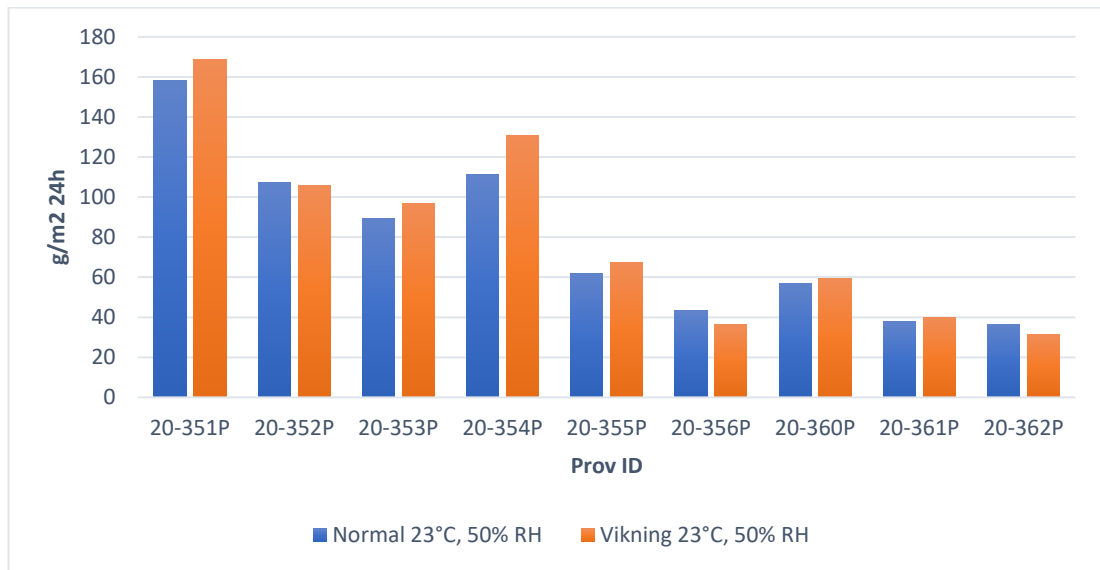
Figur 13. Bestrykningsmängden för fuktbarriärdispersionerna på papper *A*.

I tabell 6 presenteras KIT-resultaten för alla fuktskyddsdispersioner. Efter ett bestrykningsskikt hade fettålligheten mest förbättrats på *B*-pappret. Detta beror på att ytan slätare och således minimeras bestrykningsmängden som absorberades in i papprets struktur. Dispersionen utan pigment ger redan efter två lager KIT 8 jämfört med KIT 5 för motsvarande prov med pigment. Detta tyder att pigmenten försämrar fettbarriären vid låga påföringsmängder. Eftersom skillnaderna för större bestrykningsmängder var små och KIT-analysen är aningen subjektiv är det svårt att dra några andra slutsatser i detta skede.

Tabell 6. KIT-resultat för fuktbarriärdispersionerna.

Prov ID	Papper	Dispersion	KIT
20-351P	A	1 x WV1	2
20-352P	A	2 x WV1	8
20-353P	A	3 x WV1	9
20-354P	A	1 x WV2	3
20-355P	A	2 x WV2	5
20-356P	A	3 x WV2	9
20-360P	B	1 x WV2	4
20-361P	B	2 x WV2	5
20-362P	B	3 x WV2	9

I testet för vattenångspermeabiliteten noterades de tydligaste skillnaderna mellan dispersionerna. De tre proven i blått längst till vänster i figur 14 är papper A bestruket med 1–3 lager *WV1*, dispersionen utan pigment (20-351P, 20-352P och 20-353P). Permeabiliteten sjunker avsevärt efter första och andra körningen. Dispersionen fyller först upp alla tomrum i pappret och hindrar vattenången att penetrera pappret. Efter den tredje påföringen är förbättringen inte lika uppenbar. Något som tyder på att det redan efter två lager bildas en jämn film på ytan. När det tredje lagret appliceras är det bara en ökning av filmtjockleken som gör att permeabiliteten sjunker. Mätningarna utfördes även i förhållanden där den relativa fukthalten var högre. I bilaga 15 finns WVTR-mätningarna presenterade i samma figur.



Figur 14. Resultat från WVTR.

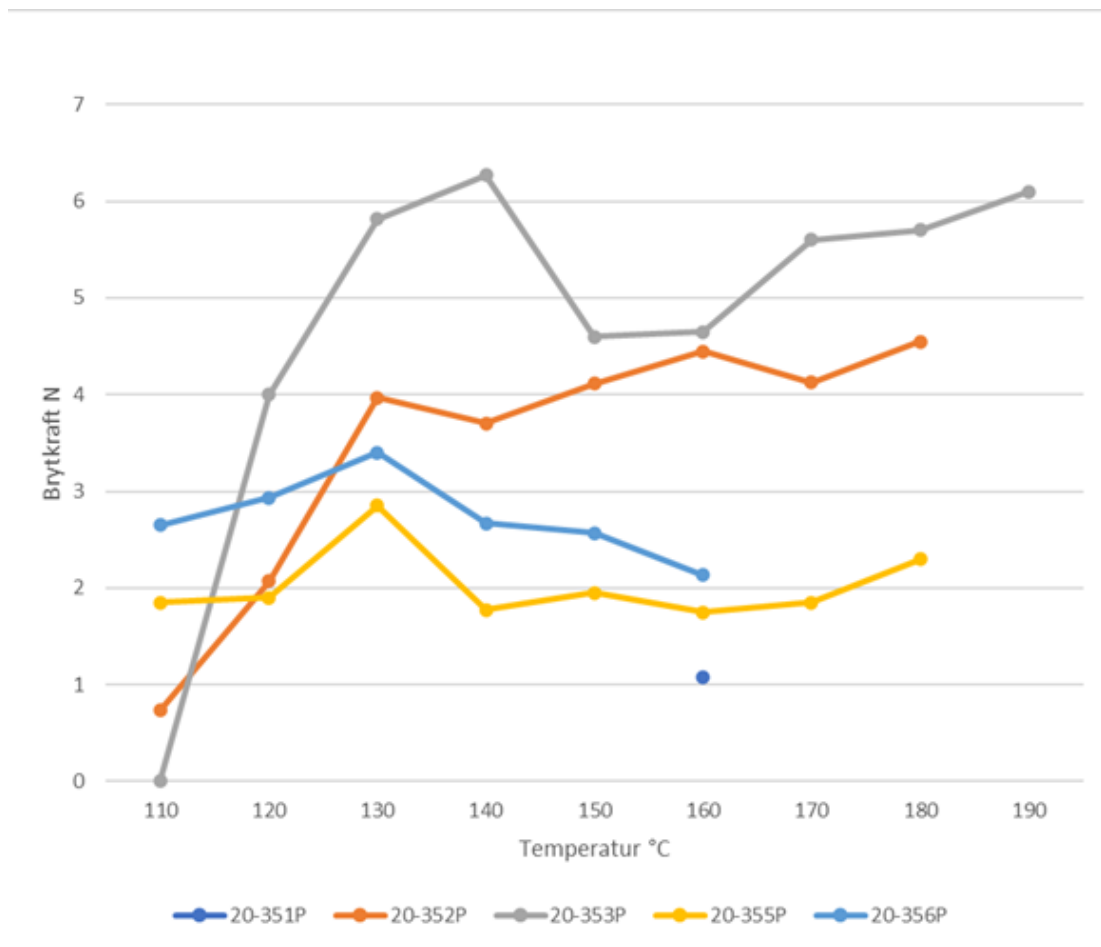
I figur 14 bekräftades också antagandet att tillsats av pigment förbättrar barriären mot vattenånga. De tre punkterna i mitten (20-354P, 20-355P och 20-356P) representerar samma pappersslag men nu bestruket med *WV2* innehållande pigment. En likande trend med sjunkande permeabilitet efter ett och två påföringar uppvisas också för denna dispersion. I de tre sista staplarna påfördes pigmentdispersionen på papper *B*, som redan från tidigare uppvisade bättre barriär mot vattenånga (20-360P, 20-361P och 20-362P). Samma resultat upprepade sig även här.

Figur 14 innehåller också parallella prov i orange, som hade blivit utsatta för vikning innan mätningen. Vikningen gjordes enligt det mönster som presenterades i kapitel 4.4.2. Hypotesen inför mätningarna var att vikningen skulle påverka barriäregenskaperna. Vikningens negativa inverkan syntes tydligast för proven med tunna bestrykningsskikt. Filmen är tunnare och kvaliteten påverkas lättare av mekanisk belastning. För tjockare skikt blir effekten av vikningen mindre betydande och det går inte att urskilja några skillnader från de icke vikta proven. Pigmentpartiklarna spelar ingen större roll i sprödheten för materialen. Förväntningarna var att material

innehållande extra pigment skulle påverkas mer av vikningen, men någon betydande förändring kan inte konstateras utgående från dessa mätningar.

Vattenbarriärdispersionerna skulle även påföras på syrgasbarriärskiktet. Därför fanns det intresse att även undersöka deras värmeförseglingsegenskaper. Resultaten i KOPP värmeförseglingstestet visar att dispersionen inte förseglas med små bestrykningsmängder. Skiktet måste vara tillräckligt jämnt och innehålla mer än 8 g/m² torr dispersion för att bilda en fog. Trots att materialet bildar en fog genom värmeförsegling visade testet att fogen ställvis var ojämn.

Det fanns även skillnader mellan fuktbarriärdispersionerna. I figur 15 illustreras styrkan för fogarna som värmeförseglades. Resultaten tyder också på att pigmentpartiklar i dispersionen försämrar värmeförseglingen. Det finns en tydlig försämring av fogens styrka när dispersionen innehåller pigment (20-355P och 20-356P). Polymeren i fuktbarriären har förmågan att värmeförseglas medan pigmentpartiklarna inte gör det. Därför noteras en försämring i fogstyrkan när prov med pigment förseglas under identiska förhållanden.



Figur 15. Fogarnas styrkor som funktion av värmeförseglings temperatur.

Ur figur 16 kan skillnader i kvaliteten på fogarna utläsas. Gröna prov innebär en jämn fog där polymeren hade smält över hela området. Röda punkter representerar prov där fogen endast satt fast vid vissa delar av området. En förbättring av fogens kvalitet uppnåddes genom att öka tjockleken på bestrykningen. Material med tre bestrykningslager hade flera parallellprov med en bra fog jämfört med material med två lager. När flera skikt påförs kommer ytan att bli jämnare vilket är fördelaktigt vid framställningen av en jämn fog.

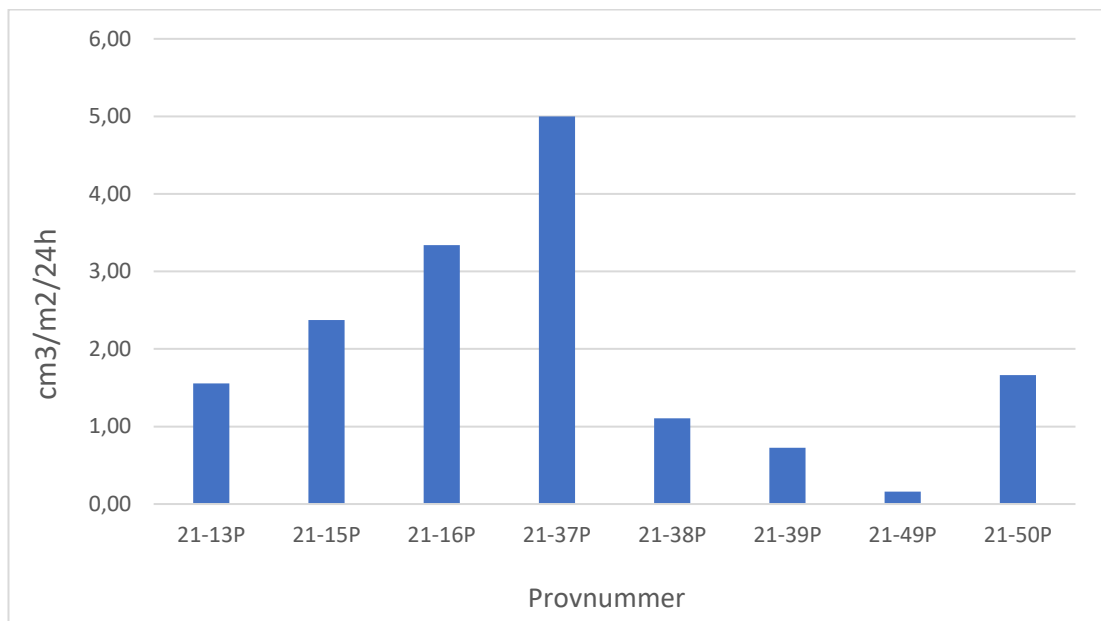
°C	20-351P				20-352P				20-353P				20-355P				20-356P			
	1	2	3	Avg	1	2	3	Avg	1	2	3	Avg	1	2	3	Avg	1	2	3	Avg
90																				
100									1,51	3,32	0	1,61								
110					2,2	0	0	0,73	0	0	0	0	2	1,7		1,85	2,2	3,1		2,65
120					2,9	1,7	1,62	2,07	4			4	2,3	1,5		1,9	2,1	3,7	3	2,93
130					5,4	1,8	4,7	3,97	7,44	5,3	4,7	5,81	2,9	2,8		2,85	5,2	2,8	2,2	3,4
140					3,7	4,8	2,6	3,7	5,7	5,5	7,6	6,27	1,75	1,8		1,78	3,6	2,2	2,2	2,67
150					4,46	5,68	2,2	4,11	5,2	5,3	3,3	4,6	0,9	3		1,95	4,6	1,4	1,7	2,57
160	2,197	1,043	0	1,08	5	4,79	3,55	4,45	4	5,3		4,65	2,3	1,2		1,75	3,1	1	2,3	2,13
170					2,6	4,27	5,5	4,12	6,1	5,1		5,6	1,9	1,8		1,85				
180					5,3	3,8		4,55	6,7	4,7		5,7	1,6	3		2,3				
190									6,5	5,7		6,1								
200																				

Figur 16. Resultat från fogarnas styrka i N/25mm vid olika förseglings temperaturer i KOPP-testet.

6.2. Slutliga material

Innan materialen skickades till syrgasmätningen testades ytan noggrant med ett mikrohålstest. Terpentin blandat med röd färg ströks på varje material för att undersöka om ytan var intakt. Vid testet framkom det också att mikrohål lätt kan uppstå om materialet hanteras ovarsamt. Därför paketerades materialen noga och försiktigt för att undvika eventuella defekter som kan försämra resultatet.

Totalt testades syrgasbarriären för nio olika strukturer. Testförhållandena var 23 °C med 50 % relativ fukthalt och två parallellprov analyserades för varje struktur. I figur 17 presenteras resultaten för mätningarna och en fullständig tabell för samtliga parallellprov finns i bilaga 16.



Figur 17. Resultat från syrgasmätningen.

Resultaten i figur 17 visar att medeltalet av parallellproven ligger under 5 cm³/m² per dygn, där det bättre värdet i flera fall är betydligt lägre. Det bästa resultatet erhöles för en struktur med 5 g/m² tjockt skikt med O3 (21-49P). Tjockleken för OI-skikten har varierande värden mellan de olika strukturerna. Detta beror på att överföringen av denna dispersion blev sämre ju längre provkörningen pågick. Bstrykningstjocklekarna presenteras i tabell 7 med det är svårt att avgöra om de påverkar resultaten. Tjockleken varierar från 4 g/m² till 6 g/m² och för att urskilja skillnader borde skiktet hållas konstant. Om de övriga skikten varit tunnare hade också de faktorer som påverkar barriäregenskaperna lättare identifierats.

Tabell 7. De färdiga materialens strukturer.

Prov ID	Papper	Primer	WVTR-skikt	Syrebarriär	WVTR-skikt
21-13P	B	3 g/m ² P3	6–8 g/m ² WV2	4 g/m ² O1	6–8 g/m ² WV2
21-14P	A	6 g/m ² P3	6–8 g/m ² WV2	5,5 g/m ² O1	6–8 g/m ² WV2
21-15P	A	-	6–8 g/m ² WV2	5,9 g/m ² O1	6–8 g/m ² WV2
21-16P	B	-	6–8 g/m ² WV2	4,2 g/m ² O1	6–8 g/m ² WV2
21-37P	B	-	6–8 g/m ² WV1	5 g/m ² O1	6–8 g/m ² WV1
21-38P	A	6 g/m ² P3	6–8 g/m ² WV1	5 g/m ² O1	6–8 g/m ² WV1
21-39P	A	-	6–8 g/m ² WV1	5 g/m ² O1	6–8 g/m ² WV1
21-49P	B	-	6–8 g/m ² WV2	5 g/m ² O3	6–8 g/m ² WV2
21-50P	A	-	6–8 g/m ² WV2	5 g/m ² O3	6–8 g/m ² WV2

Ett annat antagande inför syrgasmätningen var att strukturerna med pigmentpartiklar i fuktbarriären skulle ge en lägre syrgasgenomträngning. Inga tydliga skillnader kan utläsas ur dessa resultat. Syrgasmolekylerna verkar inte hindras av pigmentpartiklar i bstrykningsskiktet enligt figur 9. De extra pigmentpartiklarna kan till och med försvaga barriären eftersom ytan blir sprödare. Något som i sin tur gör att materialet är känsligare för mekanisk belastning.

Om man jämför resultaten baserat på vilket papper som har använts i strukturerna finns det inget tydligt mönster. För vissa prov verkar papper *A* ge ett bättre resultat medan för andra prov uppvisar papper *B* bättre resultat. Dessa skillnader kan bero på andra faktorer. Det som kan konstateras är att materialen ger likande resultat trots att bstrykningstjockleken på strukturer med papper *A* är 2–6 g/m² högre än för papper *B*.

En tunnare bestrykning är ekonomiskt fördelaktigt och eftersom barriäregenskaperna inte påverkas negativt kan papper *B* anses vara det bättre alternativet.

För några av de färdiga proven testades WVTR och resultaten presenteras i tabell 8. WVTR analyserades i 23° C och 50 % relativ luftfuktighet, ett som blivit utsatt för vikning och ett utan vikning. Det fanns endast små skillnader mellan de normala och vikta proven, vilket tyder på att bestrykningen är flexibel och materialet skadas inte av mekanisk belastning.

Tabell 8. Laboratorieresultat av de färdiga strukturerna.

Prov ID	Totalvikt (g/m ²)	WVTR 23°C, 50 % RH	WVTR 23 °C, 50% RH (vikning)	KIT
21-13P	96	14,8	16,1	9
21-14P	102	13,4	12,8	11
21-15P	97	13,6	12,4	10
21-16P	93	13,3	12,4	10
21-37P	87,5	20,5	20,4	2
21-38P	96,2	22,2	21,7	4
21-39P	89,6	21,6	21,7	3

I figuren presenteras även KIT-resultat för samma slutliga strukturer. Här varierar resultatet mycket trots att proven har likande uppbyggnad. De tre sista proven (21-37P, 21-38P och 21-39P) innehåller fuktbarriären med extra pigment, som redan tidigare visade lite sämre KIT-resultat. I dessa test är skillnaden större vilket kan förklaras av att KIT testet inte lämpar sig för alla typer av material. Dessutom är metoden något subjektiv och således kan resultaten ytterligare förvrängas.

7. Slutsats

Målsättningen inför arbetet var att tillverka pappersbaserade barriärmaterial med reversgravyr som hade värmeförseglande egenskaper och som tålde vikning.

Det visade sig vara möjligt att framställa barriärmaterialen med reversgravyr i pilotskala. Innan en övergång till industriell skala måste vissa faktorer tas i beaktan. I detta arbete påfördes flera tunna skikt på varandra istället för ett tjockt lager. Detta betyder att materialet torkas flera gånger och får en lägre fukthalt. Vilket i sin tur kan försämra materialets körbarhet i en förpackningslinje.

I arbetet undersöktes också vilka faktorer som påverkar barriäregenskaperna. En god barriär mot syre kunde uppnås genom att använda dispersionsbetrykning och biobaserade råmaterial. Resultaten från syrgasanalysen visar inga tydliga skillnader mellan de olika strukturerna. Det totala betrykningsskiktet var såpass tjockt att de undersökta faktorerna inte påverkade resultatet. För att få en bättre uppfattning hur valet av papper, primerskikt eller tillsats av pigmentpartiklar påverkar barriäregenskaperna, borde skikten vara tunnare.

Effekten av vikningen analyserades endast under mätningen av vattenånggenomträngningen. Resultaten påverkades inte negativt vilket kan förklaras av att den totala betrykningsmängden var stor och att materialet är flexibelt. Huruvida syrgasbarriären påverkades av vikning undersöktes inte. Detta är något som kunde undersökas noggrannare i ett annat arbete samtidigt som betrykningsskiktet optimeras. Vikningen borde simulera mekaniska krafter som materialet utsätts för i en förpackningslinje. Därför kunde en mildare vikning testas än den som användes i detta arbete.

Referenser

[1]	R. Koppolu, J. Lahti, T. Abitbol, A. Swerin, J. Kuusipalo och M. Toivakka, "Continuous Processing of Nanocellulose and Polylactic Acid into Multilayer Barrier Coatings," <i>ACS Applied Materials & Interfaces</i> , vol. 11, 2019.
[2]	K. Chi, H. Wang och J. M. Catchmark, "Sustainable starch-based barrier coatings for packaging applications," <i>Food Hydrocolloids</i> , vol. 103, 2020.
[3]	S. Cohen, "The Growing Level of Environmental Awareness," Huffington Post, 29 December 2014. [Online]. Available: https://www.huffpost.com/entry/the-growing-level-of-envi_b_6390054?guce_referrer=aHR0cHM6Ly93d3cuZ29vZ2xlLmNvbS8&guce_referrer_sig=AQAAACebTvIhX8NrCVgwx64LaUK8_6eHkHvSgSrfV_yBxMX4DkwFs-11z-uAgWstl2QNcepjVVQI6PluSgnO3Xt7zC2hrjKySBvM-V64mutqE7wEtmEQtK9qRLIZ . [Använd 05 Oktober 2020].
[4]	European Commission, "European Parliament votes for single-use plastics ban," European Commission, 18 January 2019. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/environment/efe/news/european-parliament-votes-single-use-plastics-ban-2019-01-18_en . [Använd 05 10 2020].
[5]	V. Kumar, <i>Roll-to-roll Processing of nanocellulose into Coatings</i> , Turku: Åbo akademi, 2017.
[6]	R. V. Gadhave, A. Das, P. A. Mahanwar och P. T. Gadekar, "Starch Based Bio-Plastics: The Future of Sustainable Packaging," <i>Open Journal of Polymer Chemistry</i> , vol. 8, nr 2, 2018.

[7]	K. E. Helanto, L. Matikainen, R. Talja och O. J. Rojas, "Bio-based Polymers for Sustainable Packaging and Biobarriers: A Critical Review," <i>BioResources</i> , vol. 14, nr 2, 2019.
[8]	J. Vartiainen, M. Vähä-Nissi och A. Harlin, "Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications—A Review of Recent Developments," <i>Materials Sciences and Applications</i> , vol. 5, nr 10, 2014.
[9]	V. K. Rastogi och P. Samyn, "Bio-Based Coatings for Paper Applications," <i>Coatings</i> , vol. 5, pp. 887-930, 2015.
[10]	Y. Zhu, D. Bousfield och W. M. Gramlich, "The influence of pigment type and loading on water vapor barrier properties of paper coatings before and after folding," <i>Progress in Organic Coatings</i> , vol. 132, pp. 201-210, 2019.
[11]	R. Bollström, R. Nyqvist, J. Preston, P. Salminen och M. Toivakka, "Barrier properties created by dispersion coating," <i>Tappi Journal</i> , vol. 12, nr 4, pp. 45-51, 2013.
[12]	J. Kuusipalo, Paper and Paperboard Converting, Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, 2008.
[13]	M. Ek, "Uppslagning av barriärbestrykta papper," Åbo Akademi, Åbo, 2008.
[14]	L. Matikainen, <i>Nanocellulose as barrier coating deposited using a laboratory coater</i> , Espoo: Aalto University School of Chemical Engineering, 2017.
[15]	J. Petterson, "Bioplastbaserad barriär som skyddar förpackade livsmedel," Nordisk Bioplastförening, 2018. [Online]. Available: https://www.nordiskbioplastforening.se/bioplastbaserad-barriar-som-skyddar-forpackade-

	livsmedel/. [Använd 25 Maj 2021].
[16]	H. Kjellgren, <i>Barrier properties of greaseproof paper</i> , Karlstad: Karlstad University studies, 2005.
[17]	J. Avellan, <i>Dispersiopäällystetyn kartongin happi- ja aromitiiveys</i> , Tampere: Tampereen teknillinen yliopisto, 2005.
[18]	G. Strupinsky och A. L. Brody, "A twenty-year retrospective on plastics: Oxygen barrier packaging materials," Tappi, 1998. [Online]. Available: https://www.tappi.org/content/pdf/member_groups/packaging/plc98119.pdf . [Använd 05 10 2020].
[19]	S. Ozol, "What is Water Vapor Transmission Rate?," Transshield, 05 June 2019. [Online]. Available: https://blog.transshield-usa.com/water-vapor-transmission-rate . [Använd 05 Oktober 2020].
[20]	B. M. Cummins, R. Chinthapatla, F. S. Ligler och G. M. Walker, "Time-Dependent Model for Fluid Flow in Porous Materials with Multiple Pore Sizes," <i>Analytical chemistry</i> , vol. 89, nr 8, p. 4377–4381, 2017.
[21]	E. M. Ciannamea, L. A. Castillo, S. E. Barbosa och M. Grazia De Angelis, "Barrier properties and mechanical strength of bio-renewable, heat-sealable films based on gelatin, glycerol and soybean oil for sustainable food packaging," <i>Reactive and Functional Polymers</i> , vol. 125, pp. 29-36, 2018.
[22]	C. S. Yuan, A. Hassan, M. I. Hj Ghazali och A. F. Ismail, "Heat sealability of laminated films with LLDPE and LDPE as the sealant materials in bar sealing application," <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , vol. 104, nr 6, pp. 3736-3745, 2007.

[23]	M. Das och T. Chowdhury, "Heat sealing property of starch based self-supporting edible films," <i>Food Packaging and Shelf Life</i> , vol. 9, pp. 64-68, 2016.
[24]	LyondellBasell Industries, "A guide to polyolefin extrusion coating," LyondellBasell Industries, [Online]. Available: https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/polymers-technical-literature/a_guide_to_polyolefin_extrusion_coating.pdf . [Använd 05 10 2020].
[25]	H. Döll, "Curtain Coating - When the Curtain Falls," <i>Wochenblatt für Papierfabrikation</i> , vol. 138, nr 6, pp. 483-488, 2010.
[26]	Valmet, "OptiCoat Layer - coater with multilayer curtain application," Valmet, [Online]. Available: https://www.valmet.com/board-and-paper/board-and-paper-machines/coating/layering-curtain-coating/ . [Använd 05 Oktober 2020].
[27]	L. A. Ostness, "Tappi.org Substrate role in coating of microfibrillated cellulose," Tappi, 2006. [Online]. Available: https://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2006/06PLA50.pdf . [Använd 05 Oktober 2020].
[28]	Kerone, "Metering rod (Mayer rod) coating," Kerone, [Online]. Available: https://www.kerone.net/metering-rod-coating-achine.html . [Använd 5 Oktober 2020].
[29]	Å. Nyflött, C. Mericer, M. Minelli, E. Moons, L. Järnström, M. Lestelius och M. G. Baschetti, "The influence of moisture content on the polymer structure of polyvinyl alcohol in dispersion barrier coatings and its effect on the mass transport of oxygen," <i>Journal of Coatings Technology and Research</i> , vol. 14, pp. 1345-1355, 2017.

[30]	N. Follain, C. Chappey, E. Dargent, F. Chivrac, R. Crétois och S. Marais, "Structure and Barrier Properties of Biodegradable Polyhydroxyalkanoate Films," <i>The Journal of Physical Chemistry</i> , vol. 118, nr 12, p. 6165–6177, 2014.
[31]	Z. A. Raza, S. Abid och I. M. Banat, "Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications," <i>International Biodeterioration & Biodegradation</i> , vol. 126, pp. 45-56, 2018.
[32]	S. Kirboga och M. Öner, "Oxygen Barrier and Thermomechanical Properties of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Biocomposites Reinforced with Calcium Carbonate Particles," <i>Acta Chimica Slovenica</i> , vol. 67, nr 1, pp. 137-150, 2020.
[33]	Å. Nyflött, E. Moons, C. Bonnerup, G. Carlsson, L. Järnström och M. Lestelius, "The influence of clay orientation and crystallinity on oxygen permeation in dispersion barrier coatings," <i>Applied Clay Science</i> , vol. 126, pp. 17-24, 2016.
[34]	L. Cabedo, E. Giménez, J. M. Lagaron, R. Gavara och J. J. Saura, "Development of EVOH-kaolinite nanocomposites," <i>Polymer</i> , vol. 45, nr 15, pp. 5233-5238, 2004.
[35]	J. Feng, Z. Li, A. Olah och E. Baer, "High oxygen barrier multilayer EVOH/LDPE film/foam," <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , vol. 135, nr 26, 2018.
[36]	A. Dufresne, "Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial," <i>Materials Today</i> , vol. 16, nr 6, pp. 220-227, 2013.
[37]	F. Brodin Wernersson, Ö. W. Gregersen och K. Syverud, "Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review," <i>Nordic Pulp & Paper Research Journal</i> , vol. 29, nr 1, 2014.

[38]	R. Rampazzo, D. Alkan, S. Gazzotti, M. A. Ortenzi, G. Piva och L. Piergiovanni, "Cellulose Nanocrystals from Lignocellulosic Raw Materials, for Oxygen Barrier Coatings on Food Packaging Films," <i>Packaging Technology and Science</i> , vol. 30, nr 10, pp. 645-661, 2017.
[39]	S. Shafiei-Sabet, W. Y. Hamad och S. G. Hatzikiriakos, "Rheology of Nanocrystalline Cellulose Aqueous Suspensions," <i>Langmuir</i> , vol. 28, nr 49, p. 17124–17133, 2012.
[40]	M. Börjesson och G. Westman, "Crystalline Nanocellulose – Preparation, Modification, and Properties," i <i>Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends</i> , Intech open, 2014, pp. 159-191.
[41]	V. Kumar, V. R. Koppolu, D. Bousfield och M. Toivakka, "Substrate role in coating of microfibrillated cellulose suspensions," <i>Cellulose</i> , vol. 24, p. 1247–1260, 2017.
[42]	C. Laine, A. Harlin, J. Hartman, S. Hyvärinen, K. Kammiovirta, B. Krogerus, H. Pajari, H. Rautkoski, H. Setälä, J. Sievänen, J. Uotila och M. Vähä-Nissi, "Hydroxyalkylated xylans – Their synthesis and application in coatings for packaging and paper," <i>Industrial Crops and Products</i> , vol. 44, pp. 692-704, 2013.
[43]	A. Ramos, S. Sousa, D. V. Evtugin och J. A. Gamelas, "Functionalized xylans in the production of xylan-coated paper laminates," <i>Reactive and Functional Polymers</i> , vol. 117, pp. 89-96, 2017.
[44]	M. Gröndahl, L. Eriksson och P. Gatenholm, "Material Properties of Plasticized Hardwood Xylans for Potential Application as Oxygen Barrier Films," <i>Biomacromolecules</i> , vol. 5, nr 4, p. 1528–1535, 2004.
[45]	C. Menzel och K. Koch, "Impact of the Coating Process on the Molecular Structure of

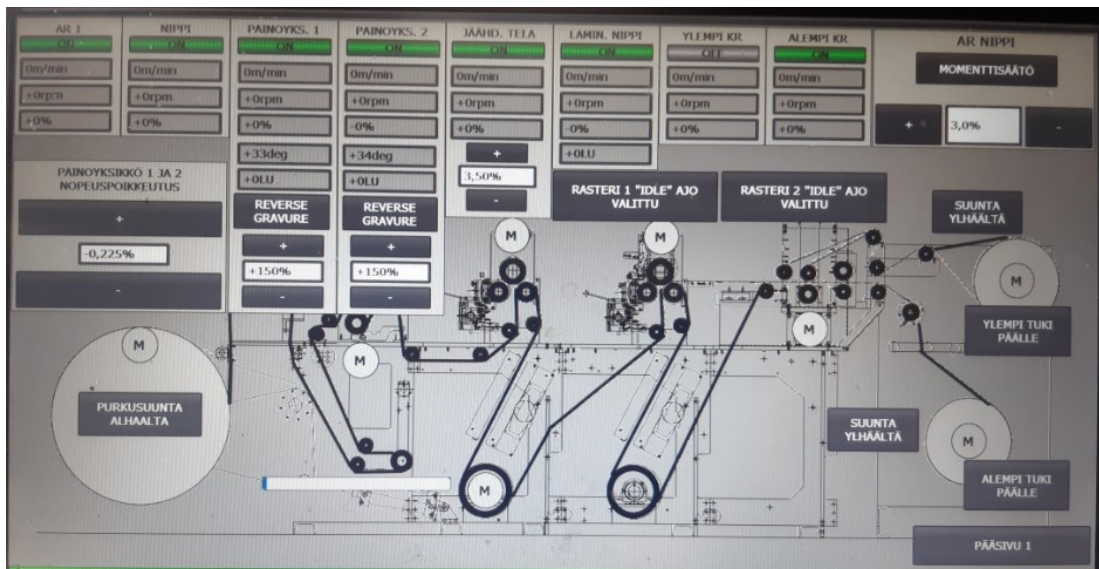
	Starch-Based Barrier Coatings,” <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , vol. 131, nr 23, 2014.
[46]	H. Christophliemk, C. Johansson, H. Ullsten och L. Järnström, ”Oxygen and water vapor transmission rates of starch-poly(vinyl alcohol) barrier coatings for flexible packaging paper,” <i>Progress in Organic Coatings</i> , vol. 113, pp. 218-224, 2017.
[47]	S. Kumar, Y. Cui, B. R. Kona och D. Van Houcke, ”Gas Barrier Properties of Polymer/Clay Nanocomposites,” <i>RSC Advances</i> , 2015.
[48]	M. J. Seppälä, <i>Paperin ja kartongin jalostus</i> , Jyväskylä: Gummerus, 2000.
[49]	Polyprint, ”Oxygen Transmission Rate,” Polyprint, [Online]. Available: https://www.polyprint.com/understanding-film-properties/flexographic-otr/ . [Använd 25 Maj 2021].
[50]	N. Willenbacher och K. Georgieva, ”Rheology of Disperse Systems,” i <i>Product Design and Engineering: Formulation of Gels and Pastes</i> , Wiley Online Library, 2013.
[51]	J. W. Goodwin, <i>Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction</i> , Wiley, 2004.
[52]	G. L. Robertson, <i>Food Packaging - Principles and Practice</i> , Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2012.
[53]	M. J. Kirwan, <i>Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology</i> , London: Wiley-Blackwell, 2013.

[54]	K. Hamad, M. Kaseem och F. Deri, "Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works," <i>Polymer Degradation and Stability</i> , vol. 98, nr 12, pp. 2801-2812, 2013.
[55]	K. L. Spence, R. A. Venditti, O. J. Rojas, J. J. Pawlak och M. A. Hubbe, "Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films," <i>Bioresources</i> , vol. 6, nr 4, pp. 4370-4388, 2011.
[56]	E.-L. Hult, M. Iotti och M. Lenes, "Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac," <i>Cellulose</i> , vol. 17, p. 575-586, 2010.
[57]	V. Kumar, A. Elfving, H. Koivula, D. Bousfield och M. Toivakka, "Roll-to-Roll Processed Cellulose Nanofiber Coatings," <i>Industrial & Engineering Chemistry</i> , vol. 55, nr 12, p. 3603-3613, 2016.
[58]	F. Richmond, "Cellulose nanofibers use in coated paper," University of Maine, Maine, 2014.
[59]	L. Imke, "Drying, Film Formation and Open Time of Aqueous Polymer Dispersions," <i>The European Physical Journal Special Topics</i> , vol. 166, pp. 39-43, 2009.
[60]	G. Keskin, G. Kizil, M. M. Bechelany, C. Pochat-Bohatier och M. Öner, "Potential of polyhydroxyalkanoate (PHA) polymers family as substitutes of petroleum based polymers for packaging applications and solutions brought by their composites to form barrier materials," <i>Pure and Applied Chemistry</i> , vol. 89, nr 12, 2017.

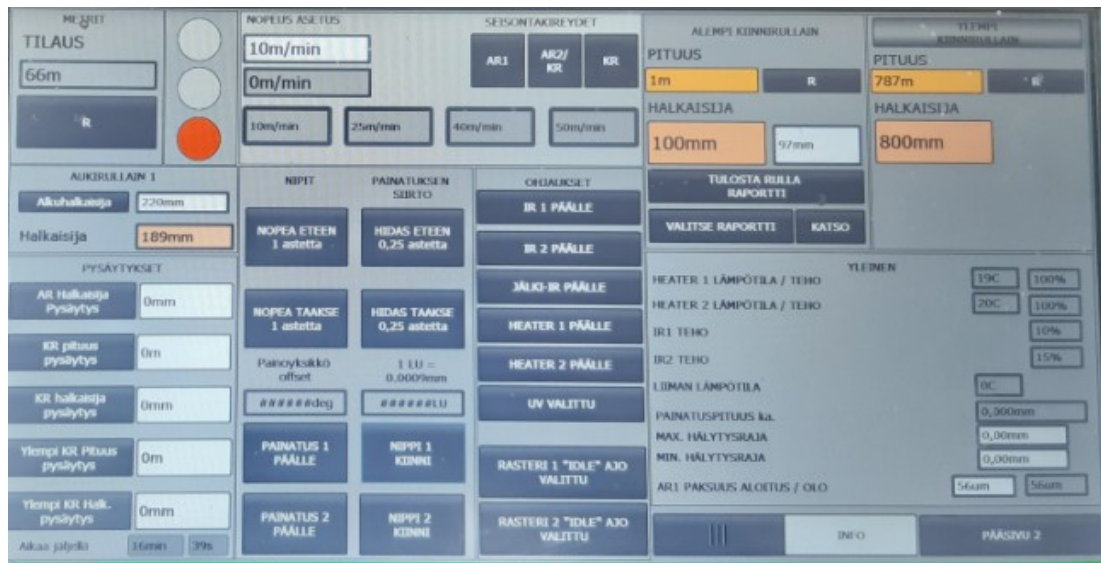
Appendix

Trycklängd	360–550 mm
Tryckbredd	300 mm
Hastighet	200 m/min
Tryckfärg	Vatten eller UV-baserad
Upprullningsdiameter	<800 mm
Återrullningsdiameter	<500 mm
Ytvikt	20–200 g/m ²
Viskositet	<400 mPas

Bilaga 1. Parametrar för pilotmaskinen



Bilaga 2. Manöverskärmen för pilotmaskinen.



Bilaga 3. Manöverskärm



Bilaga 4. Viskosimeter: Brookfield t.v. och DIN kopp t.h.

Dispersion	DIN 4 (s)	Brookfield (mPas)	Spindelnummer	Faktor
WV1	15,9	180	2	20
WV2	15,2	150	2	20
P1	>100	1200	4	100
P2	>100	1400	4	100
P3	61,4	290	2	20
P4	50,4	232,5	2	20
O1	66,9	345	2	20
O2 4 %	>100	9800	5	200
O2 6 %	>100	3900	3	50

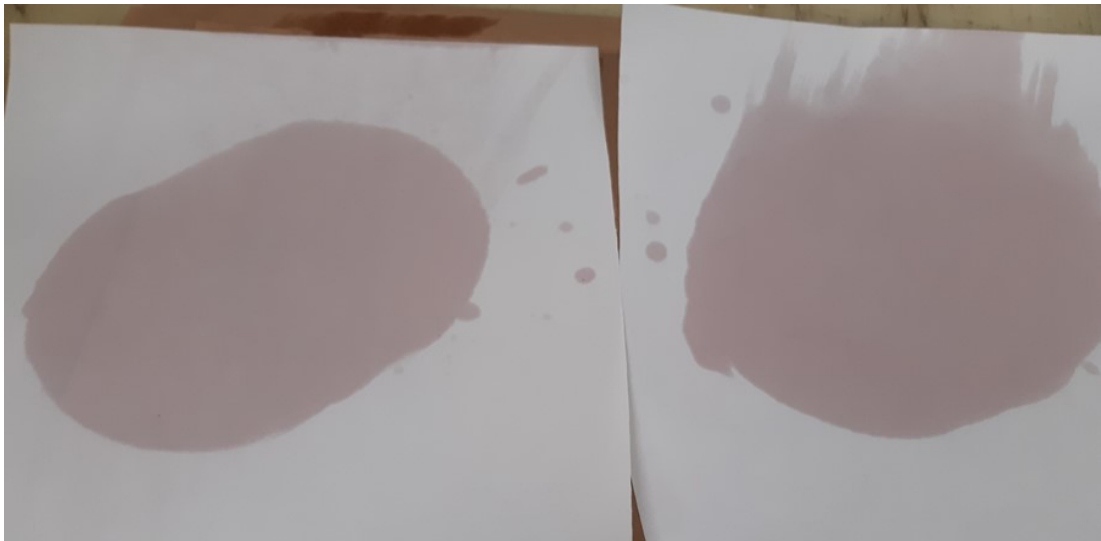
Bilaga 5. Resultaten från viskositetsmätningarna.



Bilaga 6. KOPP mätinstrument.



Bilaga 7. Cobb mätinstrument.



Bilaga 8. Mikrohålltest för baspappren.

Prov ID	Papper	Bestrykning	Prov 1 (fukt g/m²)	Prov 2	Prov 3	WVTR (g/m²/24h)
20-351P	A	1 x WV1	0,72	0,81	0,84	158,36
20-352P	A	2 x WV1	0,48	0,57	0,57	107,50
20-353P	A	3 x WV1	0,44	0,43	0,47	89,15
20-354P	A	1 x WV2	0,57	0,55	0,55	111,29
20-355P	A	2 x WV2	0,32	0,30	0,31	61,99
20-356P	A	3 x WV2	0,24	0,18	0,23	43,38
20-360P	B	1 x WV2	0,30	0,29	0,27	57,01
20-361P	B	2 x WV2	0,19	0,18	0,19	37,84
20-362P	B	3 x WV2	0,23	0,15	0,16	36,62

Bilaga 9 WVTR-resultat 23°C och 50% RH.

Prov ID	Papper	Bestrykning	Prov 1 (fukt g/m²)	Prov 2	Prov 3	WVTR (g/m²/24h)
20-351P	A	1 x WV1	0,87	0,84	0,81	168,84
20-352P	A	2 x WV1	0,52	0,51	0,56	105,91
20-353P	A	3 x WV1	0,52	0,47	0,47	97,00
20-354P	A	1 x WV2	0,61	0,68	0,68	130,98
20-355P	A	2 x WV2	0,34	0,36	0,31	67,47
20-356P	A	3 x WV2	0,22	0,16	0,17	36,19
20-360P	B	1 x WV2	0,31	0,31	0,27	59,51
20-361P	B	2 x WV2	0,20	0,20	0,20	39,92
20-362P	B	3 x WV2	0,18	0,15	0,14	31,60

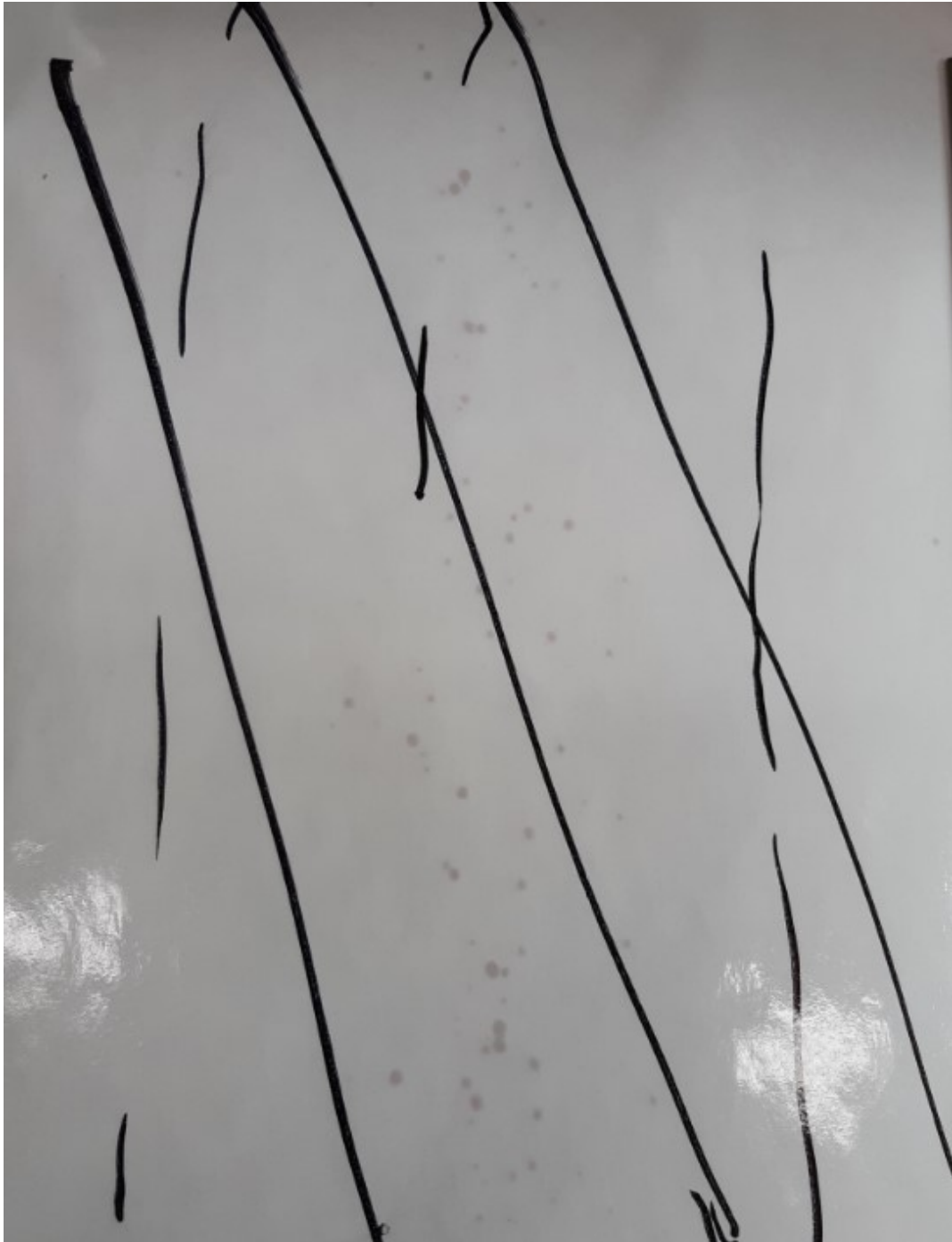
Bilaga 10. WVTR-resultat för vikta prov i 23°C och 50% RH.

Prov ID	Papper	Bestrykning	Prov 1 (fukt g/m²)	Prov 2	Prov 3	WVTR (g/m²/24h)
20-351P	A	1 x WV1	3,72	3,83	3,64	745,68
20-352P	A	2 x WV1	3,49	3,31	2,99	652,53
20-353P	A	3 x WV1	2,87	3,09	3,06	601,69
20-354P	A	1 x WV2	3,00	3,17	3,32	632,63
20-355P	A	2 x WV2	1,96	2,28	1,86	406,74
20-356P	A	3 x WV2	1,58	1,60	1,64	321,35
20-360P	B	1 x WV2	1,95	1,99	1,92	389,97
20-361P	B	2 x WV2	1,48	1,39	1,33	279,69
20-362P	B	3 x WV2	1,43	1,56	1,33	288,50

Bilaga 11. WVTR-resultat för vikta prov i 23°C och 85% RH.



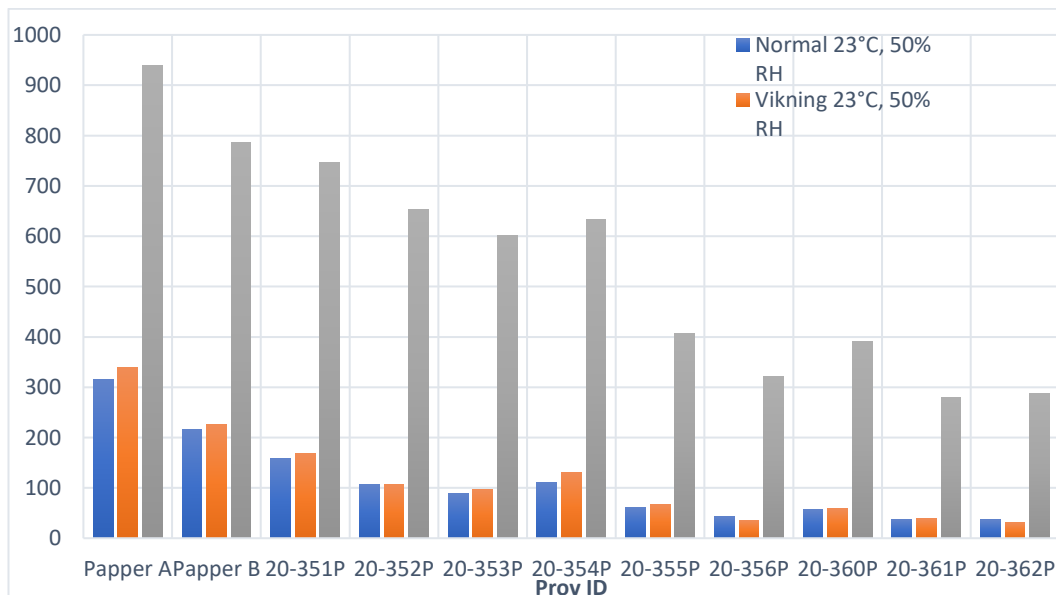
Bilaga 12. Mikrohålstest för papper med primerbestrykning.



Bilaga 13. IR-torkens effekt på dispersion P4.

Prov ID	Papper	Dispersion	Påföring	Tjocklek	Totalvikt
20-351P	A	1 x WV1	1	4,4	74,6
20-352P	A	2 x WV1	2	7,5	77,7
20-353P	A	3 x WV1	3	10,2	80,4
20-354P	A	1 x WV2	1	4,7	74,9
20-355P	A	2 x WV2	2	8,4	78,6
20-356P	A	3 x WV2	3	10,9	81,1
20-360P	B	1 x WV2	1	3,1	72,7
20-361P	B	1 x WV2	2	7,5	77,1
20-362P	B	1 x WV2	3	11,5	81,1

Bilaga 14. Bestrykningsstegen för fuktsbarriärerna.



Bilaga 15. Graf över vattenångspermeabilitet som anges i g/m²/24h.

23°C / 50% RH	O₂TR [cm³/(m²·d)]			Area: 50 cm²
	A	B	Avg.	
21-13P	1,58	1,54	1,56	
21-14P	123,59	7,72	65,65	Stor skillnad mellan parallellproven
21-14P, nytt prov	40,20		40,20	
21-15P	1,97	2,78	2,38	
21-16P	1,23	5,45	3,34	
21-37P	1,58	8,42	5,00	
21-38P	1,12	1,10	1,11	
21-39P	0,71	0,74	0,73	
21-49P	0,16	0,16	0,16	
21-50P	2,58	0,75	1,66	

Bilaga 16. Alla mätningar från syrgasanalysen