

ÅBO AKADEMI

FAKULTETEN FÖR NATURVETENSKAPER OCH TEKNIK

**Hydrofobering av handark med ASA – Inverkan av stabiliseringsmedel
i olika mäldtyper**

Diplomarbete

av

Jessica Westerlund



06.06.2022

Utfört år 2021-2022 under ledning av
Akademilektorena Jan Gustafsson och
Mari Nurmi vid laboratoriet för
naturmaterialteknik, Åbo Akademi samt
Fredrik Odhe, Sellukem AB

Abstrakt

Westerlund, Jessica	Hydrofobering av handark med ASA – Inverkan av stabiliseringsmedel i olika mäldtyper
Diplomarbete	Laboratoriet för naturmaterialteknik, Fakulteten för naturvetenskaper och teknik, Åbo Akademi, 2022, 61 sidor, 23 figurer, 5 tabeller, 2 appendix
Handledare	Jan Gustafsson & Mari Nurmi, Åbo Akademi och Fredrik Odhe, Sellukem AB
Nyckelord	ASA, hydrofobering, katjonisk stärkelse, modifierad stärkelse, PVAm, Cobb, kantpenetration, askhalt, retentionsmedel, fyllmedel, massa, mäld, emulsion, emulsionstillverkning, handarkstillverkning

Genom hela papprets historia har modifiering av papprets egenskaper varit av intresse. Ett sätt att modifiera egenskaperna är genom användning av olika tillsatsämnen. Exempelvis genom att tillsätta hydrofoberingsmedel som alkenylbärnstenssyraanhydrid (ASA) i pappersmälden kan man åstadkomma vattenavstötande egenskaper såväl på pappersytan som inuti pappret. ASA kräver emulsifiering för att kunna tillsättas till en pappersmäld.

I detta arbete tillverkades ASA-emulsioner med olika stabiliseringsmedel: katjonisk stärkelse, en modifierad stärkelse och en polyvinylamin (PVAm). Förhållandet mellan ASA och stabiliseringsmedel varierades och ASA-emulsionerna tillsattes till olika

massatyper. Handark tillverkades av de olika massorna, varefter handarken testades för att bestämma hydrofoberingsgraden. Som huvudsaklig testmetod användes Cobb-test och mätning av kantpenetration.

Resultaten från Cobb-mätningarna visade att returfibermassan krävde en betydligt högre dos ASA än den kemiska sulfitmassan för att åstadkomma en god hydrofobering av handark. Detta förklaras troligen av den höga halten cellulosa som finns i kemisk sulfitmassa. Returfibermassan som har en betydligt lägre cellulosa halt och som dessutom innehåller olika kontaminanter kräver en betydligt högre dos ASA för hydrofobering.

Vid mätning av kantpenetrationen hos returfibermassa och kemisk sulfitmassa visade det sig att massatypen hade stor inverkan på kantpenetrationsindexet EWI (eng. edge wicking index). Massatypen bestämmer storleksordningen för EWI, medan ASA-doseringen inverkar på både Cobb- och EWI-värdena. Stabiliseringsmedlet i handarken hade en försumbar inverkan på EWI. Kemiska sulfitmassan med mest fyllmedel hade lägst EWI, medan returfibermassan hade störst. Dessa resultat tyder på att fyllmedlet har en betydlig inverkan på EWI och därmed hydrofobiciteten.

Det framkom snabbt att PVAm ökar retentionen av fyllmedel och finmaterial i systemet för alla massatyper. Det kunde inte konstateras med de andra stabiliseringsmedlen. I handarken med ASA:PVAm var retentionen inte kritisk för att åstadkomma en god hydrofobering. Å andra sidan var retentionen för ASA:modifierad stärkelse ytterst viktig för att åstadkomma hydrofobering.

För returfibermassa, mekanisk massa och CTMP erhöles den bästa hydrofoberingen med lägsta ASA-doserna med emulsioner av ASA:PVAm. ASA:modifierad stärkelse var inte lika effektiv i dessa massatyper och ASA:stärkelse gav i de flesta fallen värden mellan de två övriga stabiliseringsmedlen. I den kemiska sulfitmassan var alla emulsionssystem ungefär lika effektiva och inget var överlägset bättre än de andra.

I takt med att konkurrensen ökar blir det allt viktigare med tillverkningsprocesser som är optimerade både ur ekonomiskt och ekologiskt perspektiv. Det är viktigt att undersöka vilka ASA-system som fungerar bäst för ett specifikt pappersbruk och dess produkter. Varje papperstillverkningsanläggning är unik och kräver skräddarsydda ASA-system.

Förord

Detta diplomarbete förverkligades i ett samarbete mellan laboratoriet för naturmaterialteknik vid Åbo Akademi och företaget Sellukem AB.

Först och främst vill jag tacka Sellukem AB för att jag fick utföra arbetet hos dem. Speciellt stort tack vill jag rikta åt Fredrik Odhe och Kira Odhe eftersom detta inte skulle ha varit möjligt utan dem. Det har varit en väldigt intressant och lärorik resa som jag kommer att bära med mig resten av livet. Tack för allt stöd och alla upplevelser som jag fått vara med om, samt alla människor jag fått bekanta mig med.

Ett särskilt tack vill jag rikta åt Ingrid Haufe som lärde mig otroligt mycket om hydrofobering och handarkstillverkning med ASA. Ingrids långa erfarenhet och enorma kunskaper inom hydrofobering har spelat en avgörande roll i mitt diplomarbete. Danke Ingrid für deine unschätzbare Hilfe!

Jag vill också tacka mina handledare Jan Gustafsson och Mari Nurmi för allt stöd, all vägledning och alla tips som jag fått under arbetet. Ett extra stort tack vill jag rikta åt Jan för alla praktiska arrangemang som han ordnat, samt för att han alltid funnit tid för mig och mina bekymmer. Förutom mina handledare vill jag tacka personalen på laboratoriet för naturmaterialteknik, framför allt Ekaterina Korotkova och Rajesh Koppolu för assistans med användningen av utrustningen samt för deras idéer gällande analyser.

Jag vill ännu rikta ett enormt tack åt min kära man Kim Westerlund. Tack för allt tålamod och all förståelse samt all hjälp under hela processen. Till sist vill jag tacka min familj för deras underbara och definitiva stöd under hela min studietid.

Pargas, 06.06.2022

Jessica Westerlund

Nomenklatur

AKD	Alkylketendimer
ASA	Alkenylbärnstenssyraanhydrid
CMP	Kemimekanisk massa
CNC	Cellulosananokristaller
CTMP	Kemitermomekanisk massa
DP	Polymerisationsgrad
EWI	Index för kantpenetration (eng. edge wicking index)
GCC	Mald kalciumkarbonat
GW	Slipmassa
Mod.st.	Modifierad stärkelse
PCC	Utfälld kalciumkarbonat
PGW	Tryckslipmassa
PVAm	Polyvinylamin
RMP	Raffinörmassa
St.	Stärkelse
TMP	Termomekanisk massa

Innehåll

Abstrakt.....	i
Förord.....	ii
Nomenklatur.....	iii
1 Introduktion	1
2 Teori.....	3
2.1 Komponenter i ved	3
2.1.1 Cellulosa.....	6
2.1.2 Hemicellulosor	7
2.1.3 Lignin	7
2.1.4 Extraktivämnen	8
2.2 Produktion av massa.....	8
2.2.1 Kemisk massa	11
2.2.2 Mekanisk massa	12
2.2.3 Kemitermomekanisk massa	13
2.2.4 Returfiber massa.....	14
2.3 Mäldbredning.....	15
2.3.1 Fyllmedel och pigment.....	15
2.3.2 Retentionsmedel.....	16
2.4 Hydrofobering	16
2.4.1 Harts som hydrofoberingsmedel	17
2.4.2 Alkylketendimer (AKD)	18
2.4.3 Alkenylbärnstenssyraanhydrid (ASA)	20
2.4.4 Hydrofoberingsflykt.....	25
3 Experimentell del.....	26

3.1	Material	27
3.1.1	Kemikalier.....	27
3.1.2	Mälder	27
3.2	Metod.....	28
3.2.1	Handark för repeterbarhet	29
3.2.2	Handark för retention	31
3.2.3	Handark med olika stabiliseringsmedel	32
3.2.4	Handark med olika fyllmedel och stabiliseringsmedel	33
3.3	Bestämningar.....	36
3.3.1	Cobb-test	36
3.3.2	Kontaktvinkel och dess spridning.....	36
3.3.3	Klemm-test.....	37
3.3.4	Kantpenetration	37
3.3.5	Askhalt	38
4	Resultat och diskussion.....	39
4.1	Repeterbarhet.....	39
4.2	Effekt av retentionsmedel.....	41
4.3	Effekt av olika stabiliseringsmedel i ASA-emulsioner	44
4.4	Effekt av stabiliseringsmedel och fyllmedel på Cobb-värden.....	45
4.4.1	Mald kalciumkarbonat (GCC).....	46
4.4.2	Utfälld kalciumkarbonat (PCC)	47
4.5	Effekt av stabiliseringsmedel och fyllmedel på andra egenskaper.....	51
4.5.1	Kapillärförmåga (Klemm-test).....	51
4.5.2	Kantpenetration (EWI).....	51
4.5.3	Kontaktvinkel och dess spridning.....	52

4.5.4	Askhalt för de två kemiska massorna.....	54
5	Slutsatser.....	56
6	Vidare undersökningar.....	58
7	Referenser	59
	Appendix.....	A
	Appendix A Tillverkning av handark med ASA.....	A
	Appendix B Sammanfattning över Cobb och EWI resultaten.....	H

1 Introduktion

Det har alltid funnits ett intresse att modifiera egenskaperna hos papper och kartong för att få bättre slutprodukter. En av dessa modifikationer är hydrofobering, d.v.s. skapandet av papper med vattenavstötande egenskaper. De flesta pappers- och kartongtyperna har någon grad av hydrofoba egenskaper, undantaget är olika typer av mjukpapper, vilka ska vara hydrofila för att kunna suga upp vatten. För att få ytan på ett papper hydrofobt använder man sig ofta av ytlimning, men genom intern hydrofobering får man denna värdefulla egenskap också inuti arket. Detta är ytterst viktigt i exempelvis kaffemuggar där kartong limmas som en cylinder och kanten av arket utsätts för vätskan. Denna avhandling handlar om intern hydrofobering.

Det finns flera olika hydrofoberingsmedel, varav ett är alkenylbärnstenssyraanhydrid (ASA). För att kunna tillsätta ASA i pappersmälden måste den emulsifieras tillsammans med ett stabiliseringsmedel. Det finns flera olika stabiliseringsmedel för ändamålet, varav det mest använda är katjonisk stärkelse. Emulsioner gjorda på stärkelse har dock vissa nackdelar, exempelvis kort lagringstid för emulsionen, körbarhetsproblem hos pappersmaskinen eller inkompatibilitet med fabrikenes vattenkvalitet. Vid dessa fall är man tvungen att använda sig av andra stabiliseringsmedel.

Syntetiska katjoniska polymerer och olika modifierade stärkelsebaserade stabiliseringsmedel har utvecklats som alternativa lösningar för emulsionstillverkningen. Företaget Sellukem AB har olika ASA-emulsionssystem som används vid papperstillverkningen, dessa system är antingen polymerbaserade eller stärkelsebaserade. Det polymerbaserade systemet använder polyvinylamin som stabiliseringsmedel och det stärkelsebaserade systemet består av en modifierad stärkelse vars struktur är sekretessbelagt.

Varje papperstillverkningsanläggning använder en unik massa, sina egna tillsatsämnen och sin specifika vattenkvalitet. Dessa faktorer bildar ett unikt komplex som kräver ett skräddarsytt ASA-system för att åstadkomma en så effektiv hydrofobering som möjligt.

Målet med detta diplomarbete var att bestämma vilket ASA-system som lämpar sig bäst för en returfiber massa och för två olika kemiska sulfitmassor. Vattenkvaliteten har inte undersökts. I detta arbete användes olika ASA-system och olika mälder för att tillverka handark, vars hydrofoberingsförmåga sedan bestämdes.

Mekanisk massa användes för att bestämma repeterbarheten för ASA-hydrofobering vid handarkstillverkning. Handark tillverkades även med kemitermomekanisk massa för att ta bestämma hur viktig retentionen i ASA-systemen är för hydrofoberingen.

Det bör observeras att kemikalierna kan ha något olika egenskaper beroende på tillverkare. Man bör med andra ord komma ihåg att resultaten som här erhållits är specifika för dessa mälder och kemikalier. Exempelvis kan ASA-systemet som innehåller polyvinylamin eventuellt ge ett annat resultat med motsvarande produkter av en annan tillverkare.

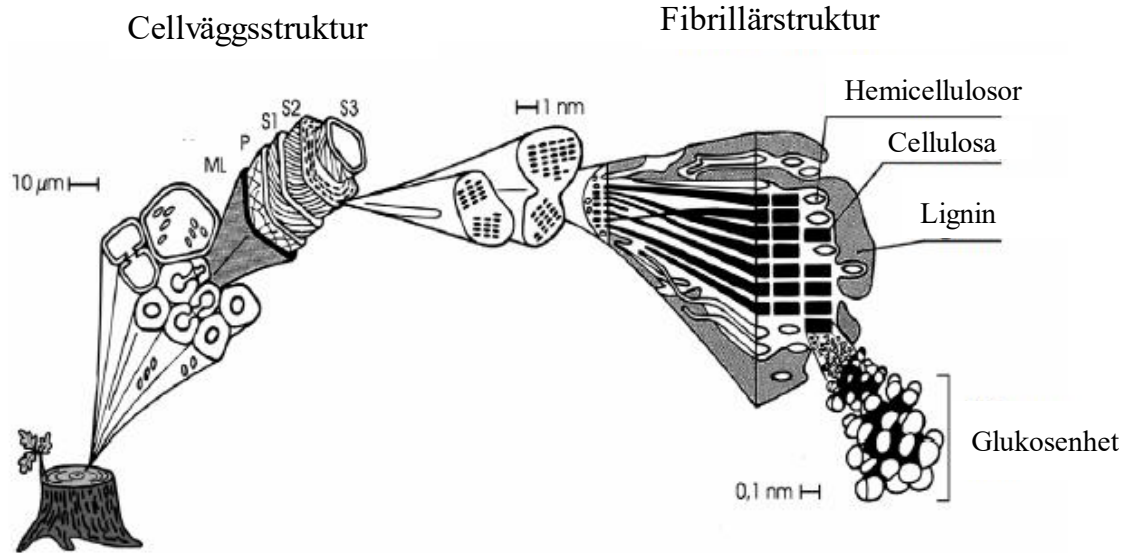
2 Teori

Cellulosa är en av de viktigaste komponenterna i naturen och förekommer rikligt i olika typer av biomassor (Bakri, Rahman & Chowdhury 2022). Förutom de typiska biomassorna så som gräs, andra växter och ved finns det även cellulosaproducerande bakterier och alger. Cellulosa fungerar som huvudbyggsten i fibrerna som används vid papperstillverkning. Den vanligaste råvaran för cellulosa-fibrer vid papperstillverkning är olika vedarter och återvunna fibrer. Vedfibrer kan utvinnas både från barrträd (nakenfröiga växter) och från lövträd (gömfröiga växter) (Dai & Fan 2014).

2.1 Komponenter i ved

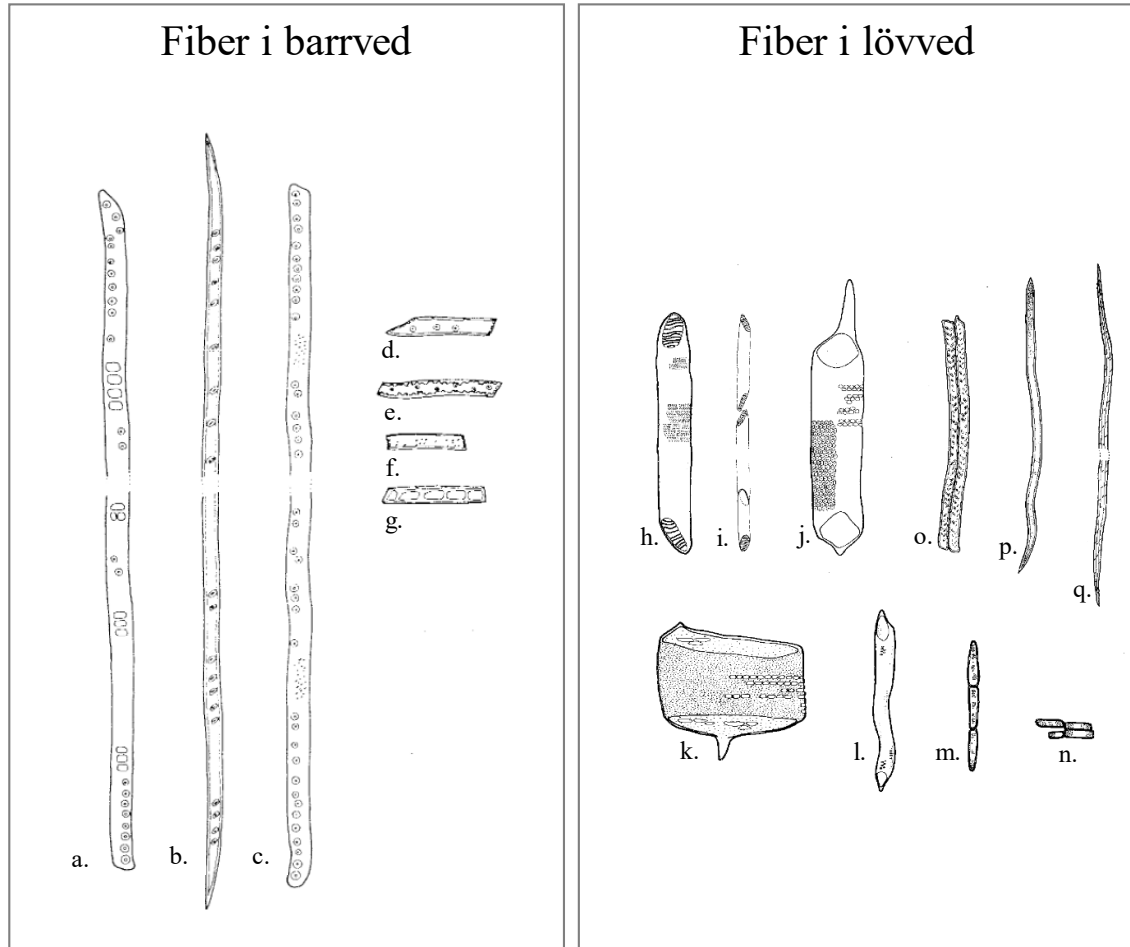
Ved består av fibrer som är uppbyggda av tre huvudkomponenter, cellulosa (40–50 %), hemicelluloser (21–35 %) och lignin (22–34 %), enligt figur 1 (Dai & Fan 2014). Träfibrer är olika till både struktur och egenskaper beroende på från vilken vedart de utvinns ifrån. I figur 2 finns exempel på hur trakeiderna och parenkymcellerna kan se ut i barr- och lövved.

Ungefär 90–95 % av barrträdet är uppbyggt av trakeider och den resterande delen består av parenkymceller (figur 2) (Bajpaj 2018). Trakeiderna är långa och smala fibrer, vilket gör dem starka och de står för styrkan i trädet. Dessutom har de till uppgift att transportera vatten. Parenkymcellerna, vilka är levande celler i splintveden, och mägstråltrakeiderna är i jämförelse till trakeiderna väldigt korta men har en viktig uppgift i trädet, nämligen att transportera näring i radiell riktning i mägstrålarna (Alén 2000).



Figur 1. Veden är uppbyggd av fibrer som består av cellulosa, hemicellulosor och lignin. Modifierad från (Koch 2006).

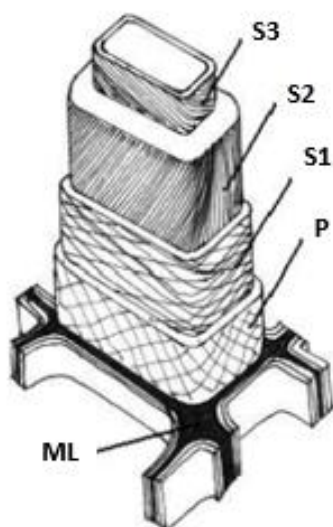
Lövträd har en betydligt mer komplex struktur än barrträd. Lövträden består till ca 36–70 % av trakeider och libriformfibrer som är långa fibrer och som ger styrka i trädet. Dessa fibrer är dock betydligt mycket kortare i lövträd (0,9–1,5 mm) jämfört med trakeiderna i barrträd (2,5–7 mm) (Bajpaj 2018). Vattentransporten sker genom kärldcellerna som är ihåliga rör kortare än de tidigare nämnda fibrerna (Alén 2000). Kärldceller finns det ca 20–55 % av i veden. Ytterligare finns det ännu korta mägstråleparenkymceller som transporterar näring i radiell riktning. Exempel på olika celltyper finns i figur 2.



Figur 2. Exempel på olika celltyper i barrved (till vänster) och i lövved (till höger). På bilden finns illustrerat följande celler i barrved: a) vårvedstrakeid (tall), b) sommarvedstrakeid (tall), c) vårvedstrakeid (gran), d) mägstråletrakeid (tall), e) mägstråletrakeid (gran), f) parenkymcell (gran) och g) parenkymcell (tall). Av lövvedsceller finns illustrerat: h) kärlcell (björk) i) flera kärlceller på rad (björk), j) kärlcell (asp) k) kärlcell i vårved (ek), l) kärlcell i sommarved (ek), m) longitudinell parenkymcell (ek), n) mägstråleparenkymcell (björk), o) trakeid (ek), p) trakeid (björk) och q) libriformfiber (björk). Modifierad från (Alén 2000).

Fibrerna är uppbyggda av flera vägglager (Koch 2006). Längst ut finns primärväggen (P) och innanför den finns det tre olika sekundärväggar (S1, S2 och S3), se figur 3. Mellan cellerna finns mittlamellen (ML) som består till största del av lignin och vars uppgift är att binda ihop cellerna med varandra. De olika cellväggarna innehåller olika mängder

cellulosa, hemicelluloser och lignin. Cellulosan finns i cellväggarna i form av mikrofibriller som är uppbyggda av både kristallina och amorfa delar. Orienteringen av mikrofibrillerna varierar i de olika väggarna, vilket ger styvhet och styrka åt fibern. Den till volym största cellväggen är S2 och nästan 90 % av cellulosan finns här. I S2 finns också rikligt med hemicelluloser och lignin eftersom den är så stor till volymen.

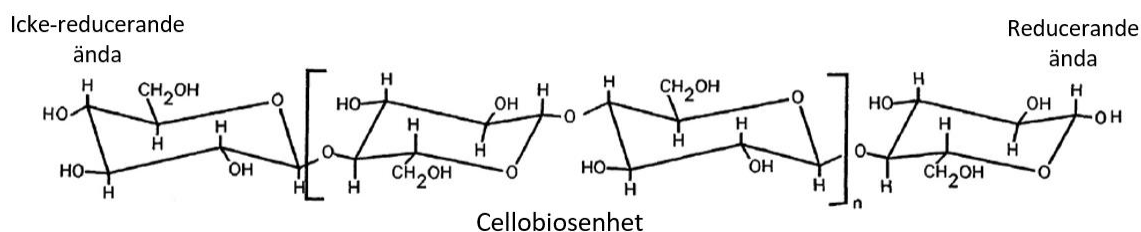


Figur 3. Strukturen på en cell i veden bestående av primärväggen (P), tre olika sekundärväggar (S1, S2 och S3) samt mittlamellen (ML) som binder ihop cellen med andra celler (Hill 2006).

2.1.1 Cellulosa

Cellulosa är en oförgrenad och linjär polysackarid bestående av enbart glukosmolekyler. Två glukosmolekyler bildar en cellobiosenhet, och ett flertal cellobiosenheter bildar cellulosakedjor, se figur 4. Cellulosakedjorna har en reducerande egenskap i den ändan av kedjan där C₁ är bunden till hydroxylgruppen, medan den andra ändan av kedjan där C₄ är bunden till OH-gruppen är ickereducerande (Alén 2000). Cellulosa har en hög polymerisationsgrad (DP) med runt 10 000 glukosenheter för nativ cellulosa. Olika processer orsakar minskning i DP och exempelvis efter kemisk massaframställning har cellulosa ett DP på 500–2000. Cellulosakedjorna kan skapa både intramolekylära vätebindningar inom cellulosakedjan och intermolekylära vätebindningar med andra cellulosakedjor. Cellulosakedjorna formar mikrofibriller, vilka fungerar som

byggmaterial i fibrerna (Dai & Fan 2014, Bajpaj 2018). Beroende på hur cellulosedjorna organiseras bildas det kristallina och amorfa delar i mikrofibrillerna (Alén 2000).



Figur 4. En del av en cellulosedja bestående av den upprepande cellobiosenheten. Till vänster den icke-reducerande och till höger den reducerande ändan av cellulosedjan. Modifierad från (Bajpaj 2018).

2.1.2 Hemicellulosor

Hemicellulosor är till skillnad från cellulosa förgrenade polysackarider som kan byggas upp av olika monosackarider (Koch 2006). Polymerkedjorna byggs upp av en variation av pentoser (t.ex. xylos och arabinos), hexoser (t.ex. glukos, mannos och galaktos), deoxyhexoser och hexuronsyror (Alén 2000). Polymerisationsgraden för hemicellulosor ligger mellan 50–200 enheter och är därmed betydligt lägre än hos cellulosa.

Barrved och lövved består av olika typer av hemicellulosor (Alén 2000). Barrved innehåller vanligtvis mest hemicellulosor som är uppbyggda av mannos- och galaktosenheter medan hemicellulosorna i lövved innehåller mera xylosenheter och acetylgrupper. Molekylstrukturen hos de olika hemicellulosorna kan se olika ut beroende på från vilken vedart de är extraherade, exempelvis är molekylstrukturen för xylan i lövved inte den samma som i barrved (Koch 2006). Hemicellulosor finns i fibrerna för att hålla ihop cellulosafibrillerna med vätebindningar (Bajpaj 2018). Hemicellulosor ökar bl.a. styrkan i papper, men används även i flera andra produkter.

2.1.3 Lignin

Lignin är en väldigt komplex, amorf polymer vars molekylstruktur fortfarande är oklar (Dai & Fan 2014). Det finns ändå flera olika förslag till hur ligninpolymeren kan se ut och hur stor den är (Koch 2006). Polymeren är uppbyggd av tre olika byggstenar, p-kumarylalkohol, koniferylalkohol och sinapylalkohol. Dessa molekyler är bundna till

varandra med flera olika slags bindningar och bildar ligninets tredimensionella struktur. Så som hemicellulosor är även ligninpolymererna olika beroende på råvaran. Fördelningen av de olika byggstenarna och därmed även polymerstrukturen varierar mellan olika råmaterial.

Lignin kan extraheras ur svartluten och är en stor källa för aromatiska grupper (Wang m.fl. 2019). Trots detta bränns största delen av ligninet än idag. Forskning kring användningen av lignin har ökat avsevärt under de senaste åren och lignin har potential att användas till olika högvärdesprodukter. Inom papperstillverkning kan lignin vara problematisk eftersom den försämrar pappersstyrkan och orsakar dessutom eftergulning av pappret (Koch 2006).

2.1.4 Extraktivämnena

Förutom de tre huvudkomponenterna finns det även ett varierande antal olika extraktivämnena i veden (0–10 %). Extraktivämnena finns i större halter i vissa delar av trädet bl.a. i rötterna, kviströtterna och kärnveden (Koch 2006). Deras uppgift är att vid behov fungera som reservnäring samt att skydda och läka trädet om det skadas. Vedharts hittas i barrträd i form av kåda och fetter och består av bl.a. hartssyror, fettsyror och triglycerider. Kådan går att vidareförädla till hydrofoberingsmedlet harts (Dai & Fan 2014).

2.2 Produktion av massa

Inom CEPI-länderna (Confederation of European Paper Industries) är ved och returfiber de huvudsakliga fiberkällorna för tillverkning av massa. CEPI är en organisation som består av de största pappersindustrierna inom Europa (European pulp & paper industry 2021). Sverige och Finland är de största producenterna av nyfibermassa i Europa, medan Tyskland står för den största produktionen av papper och kartong.

Målet med massaframställningen är att separera fibrerna i veden för att kunna vidareförädla dessa till olika pappers- och kartongprodukter eller till olika högvärdesprodukter. Massaframställning kan delas in i mekanisk massaframställning och kemisk massaframställning, eller i kombinationer av dem som kallas för kemimekanisk och halvkemisk massaframställning (Krotschek, Potthast & Sixta 2006). Begreppen

beskriver hurdana metoder man använt vid separeringen av fibrerna. Exempelvis i mekanisk massaframställning används processer som fysiskt separerar fibrerna från varandra, medan i kemisk massaframställning sker separationen av fibrerna med hjälp av kemikalier. Ju mera kemikalier som används, desto lägre är utbytet eftersom kemikalierna även bryter ner och löser upp cellulosa och hemicelluloser. Å andra sidan avlägsnas största delen av ligninet i den kemiska processen, vilket ger flexiblare fibrer och bl.a. starkare papper (Bajpaj 2018).

Före massaframställningen transporteras veden till massabruket i form av stockar varefter de sågas, barkas och eventuellt flisas, beroende på vilken typ av fibreringsprocess som används (Bajpaj 2018). Då kemikalier används för fibreringen eller i förbehandlingen är det viktigt att veden är flisad i tillräckligt små bitar så att kemikalierna lättare kan tränga in i veden. Vedflisen bör vara jämnstor för att kemikalierna ska hinna verka lika mycket i alla bitar. För att homogenisera storleken på vedflisen används olika sållningsutrustning.

Beroende på vilken massaframställningsmetod man använder sig av får man olika egenskaper som lämpar sig för olika produkter (Bajpaj 2018). I tabell 1 finns en sammanfattning på bl.a. egenskaper och exempel på slutprodukter för de olika massatyperna. De olika produktionsmetoderna presenteras kort senare. Förutom massaframställning av ved kommer även tillverkningen av returfibermassa att behandlas. Övriga framställningsmetoder tas inte i beaktande i denna avhandling.

Tabell 1. Sammanfattning av de olika massatyperna (*Bajpaj 2018, **Sixta 2006)

Process	Kemikalier	Vedtyp	Massa-egenskaper	Utbyte	Slutprodukter	
Mekanisk massa Ex. Slipmassa (GW), Raffinörmassa (RMP), Thermomekanisk massa (TMP)	Inga kemikalier (mekaniska processer)*	Ljus barrved ex. gran och lövved ex. poppel och asp */**	Hög opacitet, mjukhet och bulk. Låg styrka och ljushet *	85–95 % **	Tidningspapper, journaler, böcker, kartong *	
Kemimekanisk-massa Ex. Kemitermomekanisk massa (CTMP)	NaOH eller Na ₂ SO ₃ *	Barrved och lövved **	Måttlig -god styrka */**	CTMP: 88–96 % **	Bulkprodukter ex. kartong, böcker, tidningar *	
Kemisk massa	Sulfatmassa pH 13–14 *	NaOH + Na ₂ S (15–25 % för ved). Hög återanvändningsgrad av kemikalier *	Alla vedtyper *	Hög styrka, massan är brun (kan blekas) *	45–55 %, xylan stabiliserat vilket leder till högre utbyte med lövved **	Påsar, omslag, linerboard, blekta massor för vita papper *
	Sulfitmassa (sur eller bisulfit) pH 1,5–5 *	H ₂ SO ₃ + HSO ₃ ⁻ med Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ eller NH ₄ ⁺ som bas (Ca ²⁺ är traditionell men föråldrad eftersom den inte kan återanvändas)*	Lövved ex. björk, popplar och icke-hartsartad barrved, gran *	Massan är ljusbrun (kan blekas), svagare styrka än sulfatmassa men högre utbyte * Bra arkformation **	45–55 %, cellulosan bättre bevarad jämfört med sulfatmassa **	Finpapper, mjukpapper, styrka i tidningspapper
	Neutral sulfit semichemical pH 7–10 *	Na ₂ SO ₃ + Na ₂ CO ₃ . Ca 50 % av kemikalierna återvinns som Na ₂ SO ₄ *	Lövved är lämpligast ex. björk, asp, ek etc. Även en del barrved kan användas *	Bra styvhet och formbarhet *	45–55 %, cellulosan bättre bevarad jämfört med sulfatmassa **	Korrugerande medium *
Returfiber massa	Mekaniska tillverkningsprocesser** NaOH m.fl *	Returfibrer från olika vedtyper **	Tillverkningsprocessen försämrar fibrens egenskaper ex. styrke-, sväll- och optiska egenskaper **		Förpackningar, kartong, byggnadsmaterial *	

2.2.1 Kemisk massa

I kemisk massaframställning separerar man fibrerna med hjälp av kemikalier. Målet är att bryta ner och avlägsna ligninet och extraktivämnena ur veden så att massan består av cellulosa och hemicelluloser eller nästan enbart av cellulosa (Krotschek, Potthast & Sixta 2006). Genom att extrahera ligninet ur fibrerna ges cellulosan på fiberytorna möjlighet att bilda vätebindningar med andra cellulosamolekyler. Detta ger bl.a. starkare papper som inte gulnar med tiden. Delignifieringen sker med hjälp av kemiska reaktioner i relativt höga temperaturer (130–170 °C). Även om andelen lignin i veden är relativt låg är utbytet i kemisk massa är endast kring 50 %. Det beror på att delignifieringsprocessen inte är en selektiv process, utan kemikalierna bryter även ner en del av hemicellulosorna och cellulosan. Vanligtvis avbryts processen då det ännu finns lignin kvar för att inte förlora en allt för stor mängd polysackarider. Massan kan ytterligare delignifieras i ett senare skede, nämligen i blekningsprocessen (Bajpaj 2018). Typiskt är att kemisk massa innehåller 3–5 % lignin efter massaframställningsprocessen.

De vanligaste kemiska massaframställningsprocesserna är sulfatprocessen (eng. kraft pulping) och sulfitprocessen (eng. sulfite pulping). Sulfatprocessen är den mest använda processen idag och står för största delen av nyfibermassaproduktionen (Krotschek, Potthast & Sixta 2006). I sulfatkoket, som kan göras antingen satsvis eller kontinuerligt, tillsätts vedflis och vitlut till en trycksatt reaktor. Både barrved och lövved kan användas som råvara för vedflisen. Vitlut består av natriumhydroxid och natriumsulfid där OH^- och HS^- är de väsentliga anjonerna i processen. Sulfatkoket delas in i tre steg där temperaturen är lägst i det första steget och högst i det sista. I första steget, initialfasen, bryts mera hemicelluloser och cellulosa ner än lignin. Det andra steget, bulkfasen, är steget då största delen av ligninet bryts ner. I det sista steget, slutfasen, ökar igen nedbrytningen av hemicelluloser och cellulosa. Ur sulfatkoket får man en blandning av massa och svartlut. Svartlut är vitlut som innehåller olika nedbrutna komponenter från lignin, hemicelluloser och extraktivämnena samt lite cellulosa. Massan tvättas för att få bort allt svartlut, innan den eventuellt bleks.

Den andra, dock inte lika vanliga massaframställningsprocessen för ved är sulfitprocessen (Krotschek, Potthast & Sixta 2006). Det finns två metoder för sulfitmassaframställning,

den sura och den neutrala processen. I Finland används inte sulfitprocessen längre, men exempelvis i Tyskland tillverkas sulfitmassa för en del papperstyper (Schulze 2019, Statistikcentralen 2019). I sulfitprocessen kokar man vedflisen i vätska som innehåller joner av sulfit och bisulfit. Beroende på omständigheterna, där pH är den viktigaste, används olika aktiva reagens samt olika katjoner (Krotschek, Potthast & Sixta 2006). Tidigare var användningen av kalciumkatjonen den mest använda i den sura sulfitprocessen, men p.g.a. den negativa miljöpåverkan har den ersatts av andra katjoner. Idag är magnesium den vanligaste katjonen i den sura sulfitprocessen. I neutrala sulfitprocesser använder man exempelvis natriumjoner.

Massan som fås ur sulfitprocessen består till största delen av cellulosa, vilket är en klar fördel för metoden (Krotschek, Potthast & Sixta 2006). I processen blir ligninet till lignosulfonater som består av en hel del sulfonerade aromatiska polymerer. Till skillnad från ligninet från den alkaliska sulfatprocessen är lignosulfonater vattenlösliga, vilket gör dem lättare att vidareförädla.

Sulfat- och sulfitprocesserna ger massa med olika egenskaper. Sulfatprocessen ger starkare fibrer men massan är mörk och svårare att bleka än massan som fås ur sulfitprocessen (Gustafsson m.fl. 2011). Till sulfatmassakok kan man använda ett brett spektrum av olika vedarter, medan sulfitmassakok är betydligt mer selektiv. Sulfitprocessen ger svagare fibrer och ställer fler krav på råvaran men har istället andra fördelar, exempelvis renare cellulosa och nyttiga sidoprodukter. Dessutom orsakar sulfitprocessen mindre luktproblem.

2.2.2 Mekanisk massa

Mekanisk massa tillverkas genom att fysiskt separera fibrerna genom mekaniska processer. Separationen av fibrerna sker antingen genom slipning av vedstockar (eng. groundwood, GW), eller raffinering av vedflis (eng. refiner mechanical pulp, RMP) (Blechsmidt & Heinemann 2006). Metoderna utsätter veden för en hård fysisk påfrestning som separerar, deformerar och söndrar fibrerna. Detta leder till att mekanisk massa består av en stor andel korta välfibrillerade fibrer och mycket finmaterial. Genom att variera på parametrar som tryck och temperatur får man olika egenskaper i massan. Vanliga metoder är exempelvis tryckslipning (eng. pressure groundwood, PGW) där

slipningen sker under förhöjt tryck och temperatur, och termomekanisk massa (eng. thermomechanical pulp, TMP) som är en trycksatt raffinörmassa där vedflisen utsätts för het vattenånga. Förutom dessa finns det ett brett spektrum av olika processer. Vid mekanisk massaframställning används inga kemikalier, utan enbart vatten och eventuellt vattenånga (Bajpaj 2018). Mekanisk massa kan blekas efter massatillverkningen för att förbättra exempelvis de optiska egenskaperna, dock är ljushetsökningen relativt liten.

Vid tillverkning av slipmassa är granved ett ypperligt råmaterial, medan en del typer av både barrved och lövved kan användas för tillverkning av raffinörmassa (Blechsmidt & Heinemann 2006). Eftersom de olika komponenterna i veden inte bryts ner av kemikalier utan följer med till slutprodukten är utbytet i framställningen av mekanisk massa hög, 90–98 %, jämfört med kemisk massa var utbyte ligger runt 50 %. Det betyder även att massan innehåller lignin som bidrar till bl.a. sämre pappersstyrka och orsakar efterguling av pappret. Därför används mekanisk massa främst som tidningspapper, journalpapper och i kartong (Bajpaj 2018). Generellt sett är TMP starkare än GW och kan användas även till kopieringspapper och mjukpapper (Blechsmidt & Heinemann 2006).

2.2.3 Kemitermomekanisk massa

Kemitermomekanisk massa (eng. chemithermomechanical pulp, CTMP) är den mest använda processen i gruppen kemimekanisk massa (eng. chemimechanical pulp, CMP). CMP-processen består av en kemisk förbehandling med en efterföljande mekanisk fibrering (Bajpaj 2018). Den väsentliga skillnaden mellan CMP och CTMP är att vid CTMP används mindre kemikalier, en högre temperatur och ett högre tryck, vilket ger ett utbyte på över 90 % (Blechsmidt & Heinemann 2006). CMP kan däremot raffineras i atmosfärstryck och en betydligt kraftigare dos kemikalier används i processen. Utbytet hos CMP är vanligtvis mindre än 90 %.

I förbehandlingen av CTMP impregneras vedflisen av kemikalier som natriumsulfit eller natriumhydroxid (Bajpaj 2018). Även om mängden kemikalier är relativt låg, ca 2 % av den torra massan, är detta ett viktigt processteg i massaframställningen. Målet är att först få kemikalierna jämnt distribuerade i vedens mikrostruktur så att de kan reagera med olika komponenter i veden. Processen gör det lättare att sedan separera fibrerna från varandra. Olika metoder har skapats för att effektivisera kemikaliedistribueringen i vedflisen

(Blechsmidt & Heinemann 2006). Efter den kemiska förbehandlingen sker fibreringen mekaniskt genom raffinering under tryck.

En fördel med CTMP är att både lövträd och barrträd kan användas som råvara och utbytet är vanligtvis över 90 % (Blechsmidt & Heinemann 2006). Tack vare förbehandlingen separeras fibrerna lättare från varandra, vilket leder till ett större antal längre fibrer och mindre finmaterial jämfört med mekanisk massa. Egenskaperna hos CTMP ligger mellan egenskaperna hos kemisk massa och mekanisk massa. Slutprodukter tillverkade av CTMP är olika bulkprodukter, exempelvis kartong, tidningspapper och böcker (Bajpaj 2018).

2.2.4 Returfibermassa

Användningen av returfiber har kontinuerligt ökat med åren. År 2019 bestod nästan hälften av massaproduktionen i Europa av returfiber (Forestindustries 2019). Råmaterialet för returfibermassa är återvunnen kartong och papper som tidningar, kopieringspapper och förpackningar.

Returfiber är ett väldigt komplext material att använda eftersom returfibermassan består av en okänd blandning av både kemiskt och mekaniskt tillverkade fiber samt ett brett spektrum av olika tillsatsmedel. Först separeras fibrerna mekaniskt och stora kontaminanter som sand och metall silas bort (Bajpaj 2018). Sedan separeras bläcket ur fiberslurryn tillsammans med olika kemikalier som natriumhydroxidsalter, karbonat, silikat och fettsyratvålar, t.ex. med hjälp av flotation. Tunga kontaminanter separeras med hjälp av olika typer av centrifugaltvättar och övriga kontaminanter som lim, fyllmedel m.fl. separeras alternativt kontrolleras med hjälp av kemikalier. Till sist kan returfibermassan blekas för att åstadkomma exempelvis bättre optiska egenskaper.

Returfiber skiljer sig från nyfibrer till sin struktur, samt sina fysiska- och optiska egenskaper. Returfiber har t.ex. sämre egenskaper som styrke-, svällnings- och optiska egenskaper, men till största delen kan egenskaperna kompenseras med olika processer och tillsatsmedel (Putz 2006). Returfiber kan användas antingen enskilt eller tillsammans med nyfiber. Beroende på ändamålet kan mängden returfiber varieras från 5 % för finpapper till 100 % för testliner. Eftersom det utvecklats effektiva avfärgningsprocesser kan en del returfiber även användas till hygien- och specialpapper.

2.3 Mäldbberedning

För att få de egenskaper som önskas i slutprodukten blandas olika typer av fibermassor tillsammans med olika tillsatsämnen och kemikalier i en process som kallas för mäldbberedning (Lüdtke & Stetter 2013). Fibrerna och vätebindningarna mellan dem står för den huvudsakliga styrkan i pappret. Styrkan kan även förbättras genom användning av olika styrkemedel, exempelvis stärkelse. Det går dessutom att justera optiska och mekaniska egenskaper genom tillsättning av olika ämnen som retentionsmedel, pigment och hydrofoberingsmedel. Förutom kemikalier och tillsatsämnen som modifierar pappersegenskaperna används olika processkemikalier som förbättrar bl.a. körbarheten av pappersmaskinen.

2.3.1 Fyllmedel och pigment

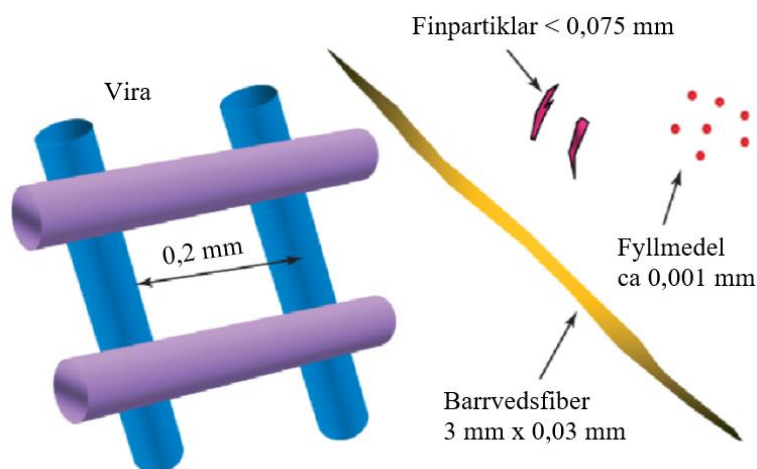
Fyllmedel tillsätts i pappersmassan för att förbättra bl.a. optiska egenskaper som ljusheten i pappret, minska ytråheten, öka bulken och förbättra bstryknings- och tryckeegenskaperna (Laufmann 2013). Dessutom tillsätts fyllmedel för att sänka papperstillverkningskostnaderna då fibrer generellt sett är dyrare än fyllmedel.

Fyllmedel är vanligtvis olika typer av mineraler. Det mest använda fyllmedlet som används inom pappers- och kartongindustrin är utfälld kalciumkarbonat (eng. precipitated calcium carbonate, PCC) som står för 43 % av fyllmedelsansvändningen. Mald kalciumkarbonat (eng. ground calcium carbonate, GCC) är det näst mest använda fyllmedlet på 33,5 % (Laufmann 2013). Andra fyllmedel som används är kaolin (12,5 %) och talk (10 %), samt olika specialpigment som utgör den resterande delen (1 %).

I returfiberproduktionen finns det en del pigment från det återvunna pappret som också fungerar som fyllmedel (Laufmann 2013). Sammansättningen är heterogen eftersom det finns olika typer av pigment som kan agglomerera, vilket kan leda till något ojämn kvalitet i pappret. På grund av den ojämna kvaliteten hos återvunna pigment används också nya fyllmedel i returfibermålder.

2.3.2 Retentionsmedel

Genom tillsättning av retentionsmedel förbättras retentionen i papperstillverkningssystemet. Med retention avses systemets möjlighet att hålla kvar fibrer och andra partiklar ovanpå viran, vilket bildar papper. Viran är uppbyggd som ett nät för att överloppsvattnet skall kunna avlägsnas och pappret formas (Hemmes 2013). Storleken på maskorna i viran varierar, men vanligtvis är de kring 0,2 mm. Fibren som är längre än maskorna i viran lägger sig på viran, medan finmaterial och exempelvis fyllmedel passerar viran vid avvattningen p.g.a. sin storlek. Riktgivande storleksdimensioner finns i figur 5.



Figur 5. Storleksdimensionerna för pappersviran, fiber, finpartiklar och fyllmedel. Modifierad från (Hemmes 2013).

Som retentionsmedel används vanligtvis katjoniska högmolekylära polymerer som attraherar de anjoniska fyllmedlen och finmaterialet (Hemmes 2013). Det innebär att retentionsmedel håller ihop partiklar och hindrar dem från att passera viran. Exempel på retentionsmedel är katjonisk stärkelse och syntetiska polymerer, ibland kombineras flera komponenter. Retentionen kan vara av ytterst stor vikt speciellt vid hydrofobering med ASA.

2.4 Hydrofobering

Hydrofobering innebär att pappret modifieras för att få vattenavstötande egenskaper. Det finns två olika typer av hydrofoberingsmetoder vid papperstillverkning. Den vanligaste

metoden är maldhydrofobering, där hydrofoberingsmedlet tillsätts i pappersmjölen i våtändan (Roberts 1997). Maldhydrofobering benäms även för intern hydrofobering (eng. internal sizing) eller limning. Den andra hydrofoberingsmetoden kallas ytlimning och sker efter att pappret har torkats. Ytlimning är en process där endast ytan av arket behandlas och blir vattenavstötande, medan i maldhydrofobering behandlas hela massan, vilket ger en vattenavstötande egenskap också inuti arket. Beroende på var hydrofoberingen sker använder man sig av olika tillsatssämnen och tekniker. I denna avhandling behandlas endast maldhydrofobering.

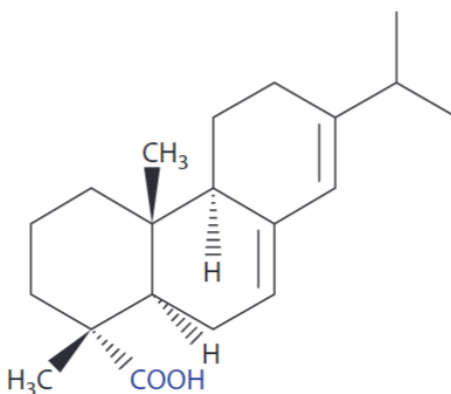
Maldhydrofobering är en kemisk behandling där ytegenskaperna på cellulosafibrerna modifieras (Sun m.fl. 2014). Maldhydrofobering innebär att ytan på cellulosafibrerna blir vattenavstötande och denna metod används för att förhindra spridning av vätska på ytan samt inne i papper eller kartong, och samtidigt även minskar risken för kantpenetration (Seppänen 2007). Kantpenetration innebär att vätskepenetrationen och -spridningen sker genom papprets kanter i xy-planet. Hydrofobering ger produkten bättre tryckeegenskaper eftersom spridningen av bläcket sker kontrollerat.

Det finns flera olika hydrofoberingsmedel. De vanligaste medlen är alkylketendimer (AKD), alkenylbarnstenssyraanhydrid (ASA) och harts. AKD och ASA är båda cellulosareaktiva hydrofoberingsmedel som bildar kovalenta bindningar i reaktionen med cellulosafibrerna (Eklund & Lindström 1991). Dessa kemiska bindningar är starka och binder hydrofoberingsmedlet stadigt till fibrerna. Det ger en bra hydrofobering även mot andra vätskor än vatten, exempelvis syror, baser, alkoholer och vätskor med högre temperatur. Harts däremot skapar jonbindningssystem med fibrerna, vanligtvis tillsammans med tillsatt aluminiumsulfat (Hagiopol & Johnston 2011). Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) kallas för alun i papperstillverkning och är den huvudsakliga aluminiumkällan i de flesta papperstillverkningssystemen. Jonbindningssystemen är fysiska bindningar som är svagare än de kovalenta bindningarna, vilket betyder att harts ger en lägre hydrofoberingsgrad än både AKD och ASA (Eklund & Lindström 1991).

2.4.1 Harts som hydrofoberingsmedel

Harts hör till den äldsta typen av hydrofoberingsmedel och finns i naturen exempelvis i barrträdens kåda. Det är möjligt att separera harts ur svartluten från sulfatprocessen

(Hagiopol & Johnston 2011). Harts består av hartssyror, exempelvis abietinsyra, se figur 6, som är en blandning hydrofoba föreningar med en karboxylgrupp och ett kolväteskelett. Karboxylgruppen är förankringspunkten till fibrerna medan den bulkiga kolvätemolekylen ger den hydrofoba egenskapen. Det är vanligt att modifiera harts genom att tillsätta flera karboxylgrupper i molekylen för att få bättre fäste till fibrerna.



Figur 6. Molekylstrukturen för abietinsyra, en hartssyra, som ett exempel på hur en förening i harts kan se ut. Karboxylsyregruppen i molekylen står för förankringsmekanismen till fibern (Hagiopol & Johnston 2011).

Karboxylsyregrupperna kan inte skapa bindningar direkt till cellulosan utan förankringen till fibrerna sker med en jonbindningsmekanism. Vanligtvis används alun för att skapa broar så att hartset kan förankras till fibrerna (Hoffmann 2013). Hartshydrofobering kräver generellt sett sura förhållanden för att aluminium-föreningarna ska vara katjoniska.

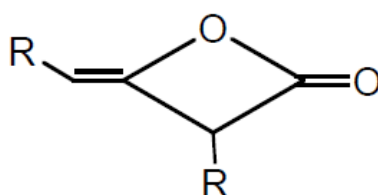
Beroende på slutprodukten kan doseringen av harts variera mellan 1 kg/t för en lätt hydrofobering, till 15 kg/t som ger en hög hydrofoberingsgrad (Hoffmann 2013). Papper hydrofoberat med harts förändras inte under lagring, vilket innebär att hydrofoberingen som skapats i pappersmaskinen inte sönderfaller med tiden. Harts är ett olämpligt hydrofoberingsmedel för produkter som utsätts för alkaliska vätskor, exempelvis alkaliska bstrykningsmedel.

2.4.2 Alkylketendimer (AKD)

Alkylketendimer (eng. alkyl ketene dimer, AKD) är det första kommersiella cellulosa-reaktiva hydrofoberingsmedlet och används då slutprodukten kräver permanent

hydrofobicitet (Eklund & Lindström 1991). AKD är ett vanligt förekommande hydrofoberingsmedel i pappersindustrin och ger bra resistans inte bara mot vatten utan också mot sura vätskor, exempelvis mjölksyra och fruktsaft.

AKD består av två långa kolväten som ger hydrofoba egenskaper och en laktoring som reagerar med cellulosa fibrer, se figur 7 (Seppänen 2007). Den hydrofoba delen i AKD framställs från fettsyror och består vanligtvis av en blandning av palmitinsyra (16 kolatomer) och stearinsyra (18 kolatomer), eller alternativt enbart av stearinsyra.



Figur 7. Molekylstrukturen för AKD. Kolvätekedjorna (R) kan vara lika eller olika långa (Seppänen 2007).

Hydrofobering med AKD sker i tre steg från tillsättningen i pappersmälden (Eklund & Lindström 1991). Först söker sig molekylerna till fibrerna och bildar några få kontaktpunkter till dem. I detta skede sker ännu inga märkbara reaktioner med fibrerna. Sedan sprids AKD längs fiberytan tills ett monomolekylärt lager eller ett lager på några molekylenheter uppnås. Det finns motstridande dokumentation angående tjockleken på molekyllagret. Seppänen (2007) hittade flera studier där monoskiktet inte kunde observeras. För att spridningen ska börja måste AKD-molekylens yta utsättas för luft, vilket kräver att pappret når en torrhalt på minst 80 % som fås i torkpartiet. I det sista steget av hydrofoberingen sker reaktionen mellan AKD och cellulosa fibrerna. Reaktionen kräver värme och sker efter spridningen av AKD i torkpartiet (Eklund & Lindström 1991).

För att AKD ska kunna användas bör maldens pH vara något alkalisk. Doseringen är låg i jämförelse med harts och kan varieras från mindre än 1 kg/t för en lätt hydrofoberingsgrad till upp till 5 kg/t för en hög hydrofoberingsgrad (Hoffmann 2013). Smältpunkten för AKD beror på molmassan (Hagiopol & Johnston 2011). Ju längre kolkedja, desto större molmassa och högre smältpunkt (Eklund & Lindström 1991).

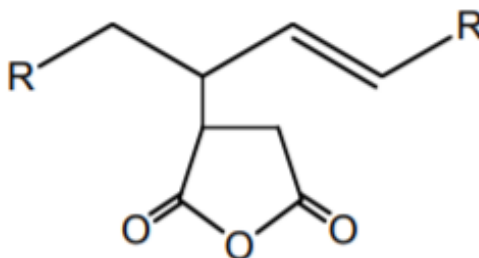
Smältpunkten påverkar både spridningen och reaktionen med cellulosan och ligger vanligtvis på 40–60 °C (Roberts 1997).

2.4.3 Alkenylbärnstenssyraanhydrid (ASA)

Alkenylbärnstenssyraanhydrid (eng. alkenyl succinic anhydride, ASA) är i likhet med AKD ett cellulosaaktivt hydrofoberingsmedel. Till skillnad från AKD är ASA mycket reaktivare och kräver ingen värmebehandling för att hydrofobering ska ske. Den höga reaktiviteten leder till att största delen av hydrofoberingen äger rum redan i början av torkpartiet (Seppänen 2007). Trots det kan det för några massatyper dröja några timmar eller upp till en dag innan hydrofoberingen är färdigt utvecklad (Hoffmann 2013). En nackdel med reaktiviteten är att ASA har tendensen att reagera med vatten, d.v.s. hydrolysera till alkenylbärnstenssyra (eng. alkenyl succinic acid) (Eklund & Lindström 1991). Alkenylbärnstenssyra är ineffektiv för hydrofobering, och hydrolys i våtändan kan leda till problem också för körbarheten. Risken för att hydrolys ska ske ökar med tiden, temperaturen och med maldens pH (Seppänen 2007, Hagiopol & Johnston 2011).

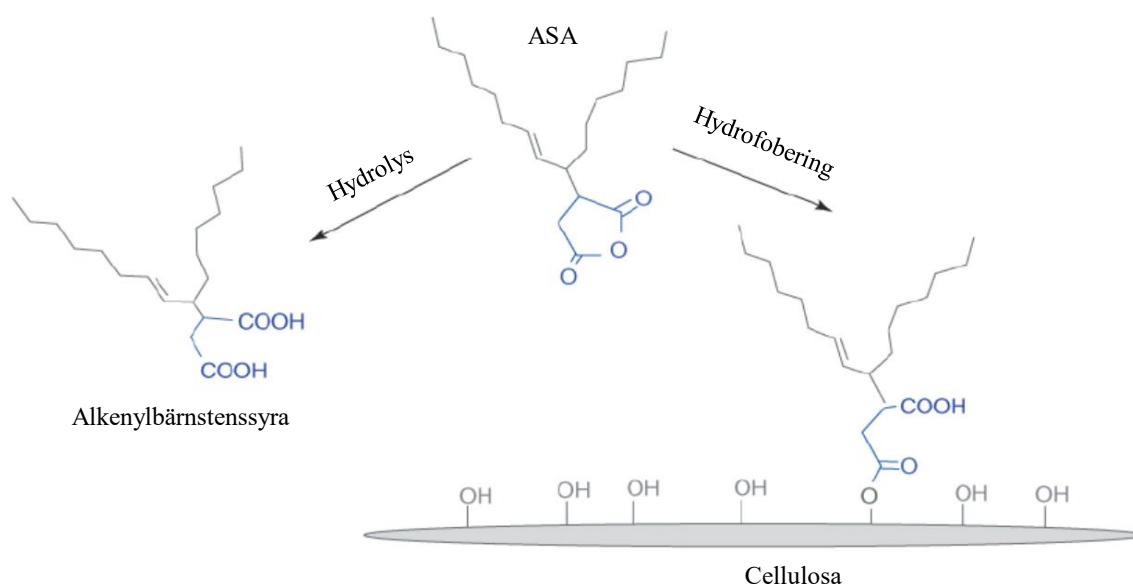
Struktur och utseende

I rumstemperatur är ASA en vattenolöslig vätska som påminner om gul eller gulbrun olja (Hoffmann 2013). Molekylstrukturen hos ASA är två långa kolväten och en anhydrid, se figur 8 (Seppänen 2007). ASA syntetiseras från alkener med raka kolkedjor som är 16–18 enheter långa. Kolkedjorna och maleinsyraanhydriderna bildar ASA-molekyler genom en Alder-en-reaktion (Gess & Rende 2005).



Figur 8. Molekylstrukturen för ASA bestående av två långa kolväten och en anhydrid. Kolvätekedjorna (R) kan vara antingen lika eller olika långa (Seppänen 2007).

De långa kolvätekedjorna skapar den hydrofoba ytan på fibrerna medan anhydriden fungerar som ankare för molekylerna (Seppänen 2007). Anhydriden fäster sig på fibrerna genom att bilda esterbindningar i reaktionen med hydroxylgrupperna, se figur 9. Anhydriden är mycket reaktivare än laktonringen i AKD, vilket gör ASA till ett ostabilare hydrofoberingsmedel då anhydriden också kan reagera med de närliggande vattenmolekylerna, vilket minskar ASA:s reaktivitet med fibrerna (Hoffmann 2013).



Figur 9. Anhydriden i ASA reagerar med en hydroxylgrupp på cellulosa-fibrerna och bildar esterbindningar. Anhydriden kan också hydrolysera till alkenylbärnstenssyra. Modifierad från (Hoffmann 2013).

För att få en så bra hydrofoberingsgrad som möjligt bör man få hydrofoberingsmedlet jämnt applicerat över hela fiberytan så att täckbarheten blir god (Seppänen 2007). Dessutom bör medlet hållas på ytan tills reaktionen sker och förankringarna sitter stadigt fast på fibrerna. Molekyler som inte reagerat med cellulosan kan vända sig om och samtidigt exponera en polär del för vätskan.

Vid hydrofoberingen tillsätts vanligtvis en mängd ASA som utgör ca 0,1–0,2 % av mängden torrtänkt mäl (Nishiyama, Isogai & Onabe 1996), men redan en mängd på 0,04 % ger produkten märkbara hydrofoba egenskaper (Isogai 2000). ASA har blivit ett

bra alternativ till harts i olika förpackningsmaterial som kartong och kraftpapper (Hoffmann 2013). Vid tillverkningen av gipsskivor har ASA helt och hållet ersatt användningen av harts. Jämfört med både AKD och harts kan ASA användas i ett bredare pH-område. Harts kräver nämligen något sura förhållanden och AKD behöver något alkaliska medan ASA fungerar i ett pH-spektrum på 4,5–8,0. Även om ASA kan vara problematisk med sin höga reaktivitet håller den sakta på att ersätta AKD vid hydrofobering av olika papper där AKD tidigare använts (Hagiopol & Johnston 2011).

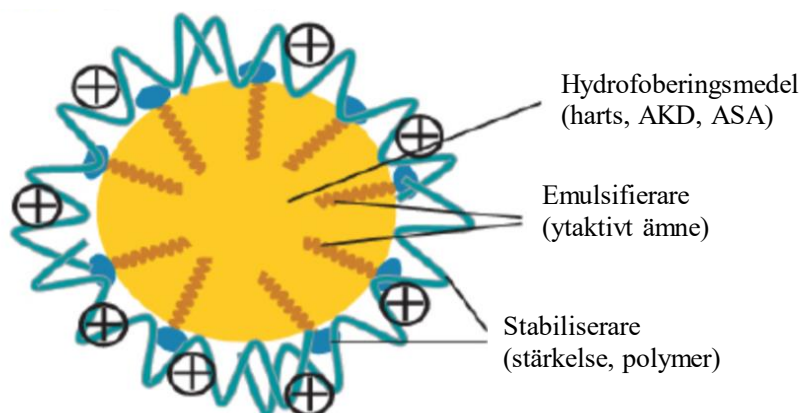
Emulgering av ASA

Eftersom ASA är en oljelig vätska måste den emulgeras innan den kan tillsättas i den vattenrika mälden. Emulgeringen bör äga rum på plats vid mäldbredningsanläggningen för att minimera kontakttiden med vatten och på så vis undvika hydrolys (Seppänen 2007). Kvaliteten på emulsionen är viktig för att få en lyckad hydrofobering. Emulsionens kvalitet kan avgöras genom att analysera bl.a. dess partikelstorlek, mekaniska stabilitet, laddningsdensitet och hydrolyseringsgraden av ASA. Enligt Kumar, Bhardwaj & Singh (2018) är partikelstorleken, partiklarnas storleksfördelning och hydrolyseringsstabiliteten i emulsionen faktorer som är av ytterst stor vikt gällande god hydrofobering. Emulsionen bör ha en partikelstorlek på 0,5–3 μm (Hagiopol & Johnston 2011). Enligt Lindström (1991) är en större partikelstorlek (1–5 μm) lämplig för en god hydrofobering. Partikelstorleken som skapas av kommersiell emulsionstillverkningsutrustning är ca 1 μm (Hoffmann 2013). Storleken på partiklarna påverkar både distributionen av ASA på fibrerna och dess reaktionstid. Med en liten partikelstorlek blir distributionen av ASA på fibrerna jämnare medan risken för hydrolysering ökar. Å andra sidan är större partiklar ineffektiva och kan orsaka agglomerering men hydrolyseras i sin tur långsammare (Hagiopol & Johnston 2011). Hydrolyserad ASA har en negativ inverkan på stabiliteten i systemet och ska därför undvikas.

ASA-partiklarna kan stabiliseras antingen steriskt eller elektrostatiskt. Vid emulgeringen tillsätts en stabiliserare, vanligtvis i form av en katjonisk stärkelsebaserad eller syntetisk polymer. Polymeren förhindrar agglomerering och koalecens av partiklarna i emulsionen (Hoffmann 2013). Exempel på polymerer som används eller som kunde användas är

polyamin och polyamid (Roberts 1997) samt polyvinylamin (Kumar, Bhardwaj & Singh 2018). I denna avhandling kommer katjonisk potatisstärkelse att jämföras med en modifierad stärkelse och med polyvinylamin.

Stabiliseringsmedlet placerar sig runt hydrofoberingsmedlet, vilket leder till att partiklarna får en positiv ytladdning, se figur 10 (Hoffmann 2013). Den positiva ytladdningen gör att partiklarna inte bara attraheras till fibrerna, utan också till de anjoniska fyllmedlen och finmaterialet. För att hydrofoberingsmedlet inte ska passera viran med finmaterialet i papperstillverkningens första skede, bör systemet ha en hög retention. Det innebär att förutom en god fiberretention ska även askretentionen vara hög.



Figur 10. En illustration på en dispergerad partikel i en emulsion. Stabiliseringsmedlet lägger sig runt hydrofoberingsmedlet och partikeln får en positiv laddning. Modifierad från (Hoffmann 2013).

Katjonisk stärkelse som stabiliseringsmedel

Katjonisk stärkelse har en mycket bra effekt på hydrofoberingen med ASA och används väldigt ofta för att både stabilisera och förbättra retentionen i systemet (Hoffmann 2013). Ett av de största problemen med katjonisk stärkelse i ASA-system är emulsionens korta förvaringstid (Gess & Rende 2005). Emulsionen bör användas så snabbt som möjligt efter tillverkningen, helst inom 30 minuter.

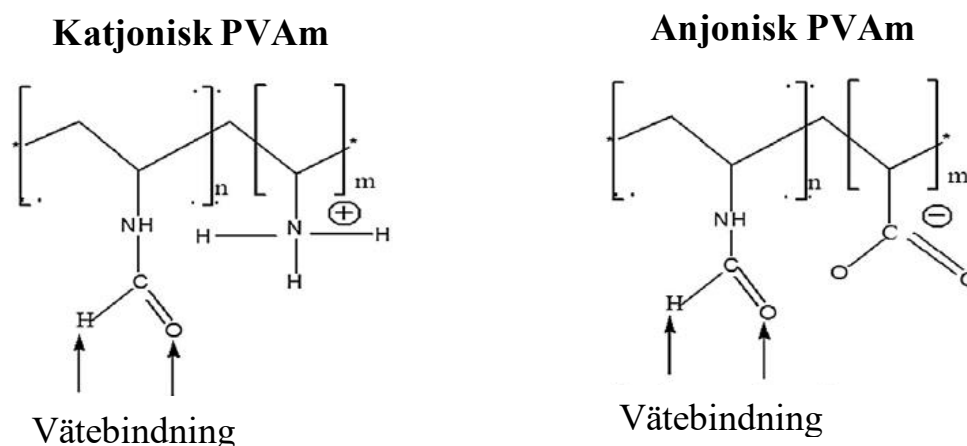
Vid hydrofobering med ASA är retentionen i systemet viktig. Eftersom katjonisk stärkelse ökar retentionen, gynnas hydrofoberingen av en stor mängd katjonisk stärkelse i

förhållande till ASA (Hagiopol & Johnston 2011). Hagiopol & Johnston (2011) visade i laboratorieförhållanden att en högre koncentration stärkelse jämfört med ASA medförde en mindre partikelstorlek i emulsionen. Detta i sin tur resulterade i en bättre hydrofobering. Förhållanden mellan ASA och stärkelse som de jämförde var 1:1–1:5. Vanligtvis tillsätts 1–2 % katjonisk stärkelse i emulsionen (Sun m.fl. 2014).

Stärkelse extraheras ur olika växter som majs, potatis, vete och ris och utnyttjas i stora mängder inom pappersindustrin (Schrijver 2013). Stärkelse från olika växter innehåller amylos och amylopektin i olika förhållanden, men de flesta stärkelser innehåller mera amylopektin. Amylos är en linjär polymer medan amylopektinmolekylen är större och förgrenad. Till utseendet är stärkelse ett vitt pulver som löser sig i vatten vid uppvärmning. Genom att modifiera stärkelsen så att den får en katjonisk laddning förbättras exempelvis retentionen av stärkelsen i pappret. Stärkelse används inom pappersindustrin som styrkemedel, retentionsmedel och som ett stabiliseringsmedel för hydrofoberingsmedel.

Polyvinylamin som stabiliseringsmedel

Syntetiska polymerer har utvecklats för att användas som stabiliseringsmedel vid tillverkningen av ASA-emulsioner. En av dessa polymerer är polyvinylamin (PVAm) med laddade molekyler. I figur 11 är molekylstrukturerna för katjonisk och anjonisk PVAm illustrerade.



Figur 11. Molekylstrukturen för katjonisk PVAm till vänster och anjonisk PVAm till höger. Modifierad från (Kumar, Bhardwaj & Singh 2018).

I en forskning gjord av Kumar, Bhardwaj & Singh (2018) jämfördes katjonisk tapiokastärkelse, anjonisk N-vinylformamid och katjonisk N-vinylformamid. Förutom emulsionernas kvalitet jämfördes även Cobb₆₀-resultat och kontaktvinkelmätningar på handark som de tillverkat. Det visade sig att båda PVAm-emulsionerna hade en mycket bra emulsionsstabilitet, även om mängden stabiliseringsmedel i förhållande till ASA var betydligt lägre än i stärkelse-emulsionen. Upp till fyra timmar efter emulsionstillverkningen var ännu båda PVAm-emulsionerna användbara, vilket är mycket längre än stabiliteten hos emulsioner med katjonisk stärkelse. Vidare konstaterade Kumar, Bhardwaj & Singh (2018) att PVAm kan användas i stället för katjonisk stärkelse vid ASA-hydrofobering, samt att katjonisk PVAm gav bättre hydrofoberingsgrad än anjonisk PVAm.

Det finns väldigt lite andra forskningsresultat i användningen av PVAm i ASA-system. På basis av forskningsresultatet av Kumar, Bhardwaj & Singh (2018) är det värt att ytterligare forska i användningen av PVAm i ASA-emulsioner. PVAm har goda förutsättningar att användas i stället för katjonisk stärkelse, eftersom motsvarande hydrofoberingsgrad kunde fås med betydligt mindre mängder PVAm. Dessutom har PVAm en klar fördel i längre lagringstid. I detta arbete kommer en PVAm-variant att användas som stabiliseringsmedel i emulsionstillverkningen.

2.4.4 Hydrofoberingsflykt

Ibland kan papper hydrofoberat med både ASA och AKD förlora sin hydrofobicitet med tiden. Detta fenomen kallas för hydrofoberingsflykt (Roberts 1997). Hydrofoberingsflykt har visat sig inträffa speciellt med en del PCC fyllmedel. Ju högre halt fyllmedel desto större minskning i hydrofoberingsgrad.

3 Experimentell del

Arbetet utfördes både inom industrin som en fabriksundersökning och i Åbo Akademis utrymmen som en laboratorieundersökning. I laboratorieundersökningen undersöktes repeterbarheten vid handarkstillverkningen med mekanisk massa och retentionsmedlets påverkan på stabiliseringsmedlens effektivitet med CTMP. I fabriksundersökningen undersöktes stabiliseringsmedlens funktion i returfibermassa och i kemisk massa som innehöll fyllmedel.

Handarken i laboratorieundersökningen tillverkades med en utrustning som bestod av ett arktorn (Fermeca Ab Oy Helsinki) med manuell omrörning, en hydraulpress (Lorentzen & Wettre, App. 40, Type 3-2, No.397) och en torkcylinder (Lorentzen & Wettre). Massan som användes vid arktillverkningen transporterades från två olika fabriker och var 1–3 veckor gammal vid tidpunkten för användning. Den mekaniska massan anlände som en färdig mald utan hydrofoberingsmedel medan CTMP inte innehöll några tillsatsmedel överhuvudtaget. Repeterbarheten undersöktes genom att bestämma standardavvikelsen i Cobb₆₀-värden vid handarkstillverkning. Även betydelsen av systemets retention undersöktes med Cobb₆₀-test.

I fabriksundersökningen gjordes handarken med handarkstillverkningsutrustning av märket Frank. Utrustningen bestod av ett handarkstorn där omrörningen utfördes med en luftvirvel och en vakuumtork där handarken torkades. Massan som användes vid handarkstillverkningen var färsk eller högst två dagar gammal. Kemikalier som retentionsmedel, tillsatsämnen och hydrofoberingsmedel tillsattes strax innan handarkstillverkningen och i samma ordning som de skulle ha tillsatts i produktionslinjen. Handarken tillverkade av returfibermassa och kemisk massa tillverkades på detta sätt och kommer att jämföras med varandra.

Handarkstillverkningsutrustningen i laboratorieundersökningen skiljde sig från utrustningen i fabriksundersökningen och tillsättningen av kemikalier i laboratoriet motsvarade inte den som användes inom industrin. Av dessa orsaker kan handarken tillverkade i Åbo inte direkt jämföras med handarken tillverkade i Tyskland.

3.1 Material

3.1.1 Kemikalier

Fabrikernas kemikalier samt doseringarna är sekretessbelagda och kan därför inte listas i denna avhandling. De olika tillsatsmedlen är i stället numrerade.

Som hydrofoberingsmedel användes ASA från Sellukem AB. Samma ASA användes i alla handark för att få jämförbara resultat. För att kunna tillsätta ASA i mälden måste den emulsifieras. Följande stabiliseringsmedel från Sellukem AB användes vid emulsionstillverkningen:

- kokt potatisstärkelse (st.),
- modifierad stärkelse (mod.st.) med en koncentration på ca 26 % ,
- katjonisk polyvinylamin (PVAm) med en koncentration på ca 45 %.

Stabiliseringsmedlen som användes var de samma i både laboratorieundersökningen och i fabriksundersökningen.

3.1.2 Mälder

I arbetet användes totalt fem olika pappersmälder, varav två massor användes i laboratorieundersökningen och tre i fabriksundersökningen. I tabell 2 finns presenterat massatyperna, retentionsmedel (ret.medel) som använts och egenskaper som bestämts i diplomarbetet.

Tabell 2. Översikt över massatyperna, retentionsmedlen (ret.medel) och genomförda undersökningar

Massatyp	Retentionsmedel	Undersökning
Mekanisk slipmäld	Färdigt i mälden	Repeterbarhet i handarkstillverkning
CTMP-massa	Ret.medel 2A och 2B	Retentionsmedlens betydelse för stabiliseringsmedlet
Returfiber massa	Ret.medel 3A och 3B	Stabiliseringsmedlens effekt i returfiber massa
Kemisk sulfitmassa 1	Ret.medel 4A, 4B och 4C	Stabiliseringsmedlens effekt med GCC
Kemisk sulfitmassa 2	Ret.medel 4A, 4B och 4C	Stabiliseringsmedlens effekt med PCC

I laboratorieundersökningen bestämdes repeterbarheten i handarken med en mekanisk slipmäld från Sappis pappersfabrik i Gerknäs. Tjockmälden och bakvattnet anlände till

Åbo Akademis laboratorium som en färdig mald. Det innebär att tjockmälden hade tagits från produktionen från en provtagningspunkt där alla tillsatsmedel redan var iblandade. För att undersöka retentionens betydelse i ASA-systemen användes en CTMP från Metsä Board, Husum, Sverige. Retentionsmedlen skickades separat och tillsattes först vid handarkstillverkningen.

I fabriksundersökningen användes grå returfiber massa i kartongfabriken i Herzberg och två olika kemiska sulfitmassor i pappersfabriken i Stockstadt. Till den första kemiska massan tillsattes mald kalciumkarbonat (GCC) som fyllmedel och till den andra kemiska massan tillsattes utfälld kalciumkarbonat (PCC) som fyllmedel. GCC tillsattes till en kemisk sulfitmassa med 85 % korta fibrer och 15 % långa fibrer medan PCC tillsattes till en kemisk sulfitmassa med 70 % korta fibrer och 30 % långa fibrer. Eftersom massaproven togs från produktionslinjen innehöll alla massatyper även rester av fyllmedel och andra ämnen.

3.2 Metod

De olika emulsionssystemen jämfördes genom att bestämma hydrofoberingsgraden i första hand med Cobb-test både inom 15 min efter handarkstillverkningen och efter sju veckors lagring. För att kunna jämföra analysresultaten för de olika massatyperna i handarkstillverkningen eftersträvades en ytvikt på 75 g/m^2 . Handarken packades lufttätt, skyddat från ljus och lades under lätt press. Handarken förvarades i det konditionerade rummet i Åbo Akademis utrymmen. Det konditionerade rummet uppfyller Tappi-standarden T 402.

I fabriksundersökningen tillverkades handark enligt metoden som utarbetats av diplomingenjör Ingrid Haufe och som har visat sig ge goda och jämförbara resultat för bl.a. Cobb₆₀-värden vid användning av hydrofoberingsmedel i arktillverkningen. En detaljerad beskrivning av metoden finns i appendix A. Beskrivningen innehåller förutom handarkstillverkningsprocessen även en beskrivning på emulsionstillverkningen. Handarken tillverkades på plats på pappers- eller kartongfabriken med den utrustningen som fanns till förfogande på fabrikena. Två fabriker besöktes och massatyperna som jämfördes var returfiber massa och två olika typer av kemisk sulfitmassa.

För att kunna producera handark med resultat som är jämförbara med produktionen behövs information från produktionslinjen. Till sådan information hör exempelvis fibermassans konsistens, doseringsmängderna och koncentrationerna av retentionsmedlen, vilken ASA som använts och information om andra eventuella tillsatssämnen. Dessutom är tillsättningsordningen av de olika ämnena viktig för att få ett bra resultat. Om möjligt bör man även ta kemikalierna och vattnet till utspädning av kemikalierna från produktionslinjen. Eftersom vattenkvaliteten varierar mellan olika fabriker späddes kemikalierna ut med destillerat vatten för att bättre kunna jämföra mälderna med varandra.

3.2.1 Handark för repeterbarhet

En del av diplomarbetet var att bestämma repeterbarheten hos handarkstillverkningen. Detta gjordes genom att bestämma standardavvikelsen för Cobb₆₀-värden för handark. Eftersom utrustningen i laboratorieundersökningen inte var den samma som i fabriksundersökningen kan man inte dra direkta slutsatser över noggrannheten i Tyskland, utan resultaten ger en indikation på hur konsekventa Cobb₆₀-resultat man kan få med handarkstillverkning. Vidare fås en indikation över hur relevant handarkstillverkning är för undersökning av ASA-system och hydrofoberingsgrad. ASA-emulsionen tillverkades på samma sätt både i laboratorieundersökningen och i fabriksundersökningen.

För undersökningen användes en mekanisk mäld. Tjockmälden hade en torrhalt på 3,12 % och späddes ut med bakvatten med en torrhalt på 0,22 % för att framställa en mäld med en torrhalt på 1 %. För handarkstillverkningen användes ett arktorn, en hydraulisk press och en torkcylinder. Eftersom utrustningen var annorlunda än utrustningen som användes i fabriksundersökningen utvecklades först en metod som gav hydrofoba handark med jämna Cobb-värden. Metoden baserade sig på Tappi T 205-standarden men med en del justeringar från metoden av I. Haufe. ASA-emulsionerna tillverkades enligt metoden av I. Haufe och finns beskriven i appendix A.III.

Utveckling av handarkstillverkningsmetod

Eftersom både tillverkningsmetoden och ASA-dosen för att få handarken hydrofoba var okända användes först en hög dos ASA. Doser upp till 10 kg/t prövades för att få

indikationer av hydrofobering. Som stabiliseringsmedel användes ASA:PVAm 1:0,5 och emulsionen tillverkades enligt appendix A.III. Då handarken visade indikationer av hydrofobering påbörjades tillverkningsmetodens optimering. Slutligen kunde ASA-dosen sänkas och handarksserier med olika emulsioner tillverkas.

Handarken tillverkades enligt Tappi T 205-standarden med modifikationer. Den använda modifierade metoden beskrivs utförligt i appendix A.V. Vid arktillverkningen användes en massa med högre fiberkoncentration (1 %) än i Tappi T 205 (0,3 %). Retentionsmedlen och ASA-emulsionen blandades i mälden genom att hålla massan av och an mellan två olika dekanterglas innan mälden tillsattes till arktornet. Dräneringstiden förlängdes till 15 s (jämför med 10 s för Tappi T 205) för att bli av med en så stor mängd vatten som möjligt redan i början. Minimerandet av kontakttiden med vatten var en viktig del i tillverkningen av hydrofoba handark enligt I. Haufe p.g.a ASA:s tendens till hydrolys. Även pressningstiden i hydraulpressen förkortades från Tappi-standarens tid (ca 7 min) till 2 min. Först testades enbart torkning i ugn med ugnen inställd på 105 °C. Handarken lades direkt från hydraulpressen i ugnen och torktiden var ca 25 min för att få torra handark. Handarken blev dock väldigt ojämna och Cobb-resultaten varierade med upp till 200 enheter mellan ark med samma ASA-dosering.

Till näst prövades om torkcylindern skulle ge bättre resultat. Torkcylinderns temperatur justerades till ca 105 °C och torktiden som användes var 20 min. Handarket hade fortfarande hög fukthalt och lades i ugn i 10 min. Handarket gav ett väldigt högt Cobb-värde, dock lägre än de som torkats enbart i ugn. I fortsättningen torkades alla handark först i torkcylinder och sedan i ugn. Tiden i torkcylindern ökades till 35 min och flera handark tillverkades med samma ASA-dosering (8 kg/t). De första Cobb-resultaten erhöles efter 15 min och låg på 24–30 g/m². Efter ca två timmar hade alla Cobb-värden sjunkit till 19–24 g/m². Även om en del fibermålder behöver mera tid innan hydrofoberingen är färdigt utvecklad var skillnaderna väldigt stora.

Eftersom Cobb-värdena var så låga vid användning av en ASA-dos på 8 kg/t användes ASA-doseringen 6 kg/t i fortsättningen. För att uppnå jämnare Cobb-resultat gjordes försök med varierande torktider i torkcylindern och ugnen. Tiden i torkcylindern varierades från 30–45 min och i ugnen från 10–35 min. Det gjordes 3–4 Cobb-test per ark,

varav det första gjordes ca 15 min efter tillverkningen. Det andra Cobb-testet utfördes ca tre timmar efter tillverkningen och det tredje 2–3 dagar efter tillverkningen. På några handark gjordes ännu ett Cobb-test en vecka efter tillverkningen. Detta för att se hur mycket Cobb-resultaten ändrade med tiden. Önskvärt var att Cobb-resultaten skulle variera så lite som möjligt och de bästa resultaten erhöles genom att placera högst två handark åt gången i hydraulpressen i 2 min, varefter handarken flyttades till torkecyllindern i 45 min och till sist torkades i ugnen i 20 min.

Undersökning av repeterbarhet

Efter att tillverkningsprocessen var utvecklad tillverkades handark för att undersöka repeterbarheten i handarkstillverkningen. Repeterbarheten undersöktes genom att bestämma standardavvikelsen i Cobb₆₀-värden. ASA-systemen som användes i undersökningen var:

- ASA:stärkelse i förhållande 1:1,
- ASA:modifierad stärkelse i förhållande 1:0,5,
- ASA:PVAm i förhållande 1:0,5.

ASA-doseringen för ASA:PVAm och ASA:modifierad stärkelse som användes var 4,5 kg/t, 5,0 kg/t, 5,5 kg/t och 6,0 kg/t och doseringen för ASA:stärkelse var 5,0 kg/t, 5,5 kg/t, 6,0 kg/t och 6,5 kg/t. Eftersom tillverkningsprocessen var lång p.g.a. den långa torktiden gjordes endast tre handark per doseringspunkt, d.v.s. totalt 12 handark per emulsion. Två Cobb-test gjordes per handark, varav det första testet utfördes efter 12–15 min efter att arken tagits ur ugnen. Det andra Cobb-testet utfördes 15–30 min efter det första testet. Arken vägdes för att se om det fanns stora variationer i arkvikten.

3.2.2 Handark för retention

Handark tillverkades för att undersöka retentionens betydelse för hydrofoberingsgraden hos de olika ASA-systemen. Massan som användes vid undersökningen var CTMP. Handarken tillverkades först utan retentionsmedel och vid behov med retentionsmedel. Här kallas retentionsmedlen för retentionsmedel 2A och retentionsmedel 2B.

Först mättes torrhalten hos tjockmassan och bakvattnet varefter en massa med en torrhalt på ca 1 % tillverkades. Tillverkningsmetoden som hade utvecklats med den mekaniska mällden användes också för CTMP. Eftersom massan inte innehöll några retentionsmedel var målet att först se om det är möjligt att få en hydrofobering i handarken utan retentionsmedel. Serier tillverkades med följande emulsioner:

- ASA:stärkelse i förhållande 1:1,
- ASA:modifierad stärkelse i förhållande 1:0,5 (senare 1:1 med retentionsmedel),
- ASA:PVAm i förhållande 1:0,5.

Emulsionerna ASA:stärkelse och ASA:PVAm gav en hydrofobicitet åt handarket medan handarken med ASA:modifierad stärkelse inte gav några indikationer på hydrofoba egenskaper. I ett försök att skapa hydrofoba handark med modifierad stärkelse tillverkades emulsionen ASA:modifierad stärkelse 1:1 och arktillverkningen utfördes med fördubblad mängd retentionsmedel 2A. Detta resulterade i hydrofoba handark.

3.2.3 Handark med olika stabiliseringsmedel

Handarken av returfiber tillverkades med olika ASA-system i SmurfitKappas kartongfabrik i Herzberg, Tyskland. Vid fabriken användes ett manuellt handarkstillverkningssystem av tillverkaren Frank. Systemet bestod av ett arktorn och en vakuumtork och runda handark med en diameter på 20 cm tillverkades. Från produktionslinjen hämtades både tjockmäld och bakvatten samt två olika retentionsmedel. I denna avhandling kallas dessa retentionsmedel för retentionsmedel 3A och retentionsmedel 3B. Handarkstillverkningen och emulsionstillverkningen utfördes enligt metoden av I. Haufe. En utförlig beskrivning av metoden finns i appendix A.

Först mättes konsistenserna för både tjockmassan och bakvattnet för att kunna tillverka en returfiber massa med en koncentration på ca 1 %, se appendix A.I. Sedan förbereddes de två retentionsmedlen genom utspädning med destillerat vatten enligt appendix A.II. Handarken tillverkades enligt beskrivningen i appendix A.IV. Retentionsmedlen tillsattes i ordningen retentionsmedel 3A och retentionsmedel 3B och mällden blandades, d.v.s. hölls av och an mellan två dekanterglas, 10 gånger per retentionsmedelstillsättning. ASA-emulsionerna tillverkades enligt appendix A.III. Som stabiliseringsmedel i ASA-

emulsionerna användes kokt stärkelse, modifierad stärkelse eller PVAm. ASA-emulsionen tillsattes efter retentionsmedel 3A och blandades sex gånger. Doseringen av ASA varierade mellan 3,5 kg/t och 6,0 kg/t beroende på emulsionen.

Innan emulsionstillverkningen tillverkades några handark med endast retentionsmedel för att hitta den exakta mängden massa som behövdes för att få en arkvikt på ca 2,3 g. Arken vägdes efter vakuumtorken då torrhalten redan var hög. En arkvikt på 2,3 g motsvarade en ytvikt på ungefär 75 g/m². Handarken gjordes enligt appendix A.IV. Eftersom arket inte innehöll hydrofoberingsmedel och inget Cobb-test skulle utföras på arket krävdes ingen ugnstorkning. Handarket vägdes och vid behov korrigerades mängden uppvägd massa för ett handark för att få den önskade ytvikten. Efter testarket tillverkades följande emulsioner:

- ASA:stärkelse i förhållande 1:0,5, 1:1 och 1:1,5,
- ASA:modifierad stärkelse i förhållande 1:0,5, 1:1 och 1:1,5,
- ASA:PVAm i förhållande 1:0,5, 1:1 och 1:1,5.

ASA-dosen i handarken varierades mellan 3,5 kg/t och 6,0 kg/t beroende av resultaten från Cobb₆₀-testen. Målet var att hitta mängden ASA som behövdes för att få ett Cobb-värde på 30–35 g/m². Cobb-testen gjordes efter att arken hade klimatiserats i rumstemperatur 5–15 min efter de tagits ur ugnen. Detta för att handarkens temperatur och fukthalt ska normaliseras. Det visade sig att vid användning av PVAm steg arkvikten, vilket indikerade att PVAm ökar retentionen av fyllmedel och finmaterial. För att få samma arkvikt som med de andra emulsionerna minskades mängden uppvägd massa vid handarkstillverkningen.

Några handark med ASA:PVAm 1:0,5 och ASA:modifierad stärkelse 1:0,5 tillverkades även med bara ett retentionsmedel för att kontrollera om retentionen är viktig för ASA-systemen. Retentionsmedlet som användes var retentionsmedel 3B.

3.2.4 Handark med olika fyllmedel och stabiliseringsmedel

Handarken innehållande kemisk sulfitmassa och fyllmedel tillverkades på Sappis pappersfabrik i Stockstadt, Tyskland. Handarkstillverkningsutrustningen i Stockstadt var nyare än i Herzberg, dock av samma tillverkare och modell. Även detta system gjort av

tillverkaren Frank bestod av ett arktorn och en vakuumtork, och runda handark med en diameter på 20 cm tillverkades. Utrustningen användes i manuellt läge även om den också hade en automat-funktion.

Fyllmedlen (GCC och PCC) togs från produktionslinjen och tillsattes till tjockmassan innan massan utspäddes. I den första kemiska massan (massa 1) tillsattes GCC och i den andra kemiska massan (massa 2) tillsattes PCC. Retentionsmedlen som användes i den kemiska massan kallas här för retentionsmedel 4A, retentionsmedel 4B och retentionsmedel 4C. Handarks- och emulsionstillverkningen utfördes enligt appendix A.

Tillverkning av handark med massa 1 och GCC

Koncentrationen för tjockmassa 1 mättes till 4,4 % varefter den behövliga mängden GCC beräknades och tillsattes för att motsvara mängden som användes i produktionen. Totalt 4,4 kg tjockmassa blandades tillsammans med GCC i en uppslagare av tillverkaren Frank. Mälden slogs upp i 10 minuter varefter mälden utspäddes med kranvatten till en koncentration på ca 1 %. Retentionsmedlen bereddes genom att späda ut dem till en lämplig koncentration med destillerat vatten och doseringarna justerades för att motsvara doseringarna i produktionen. Ett testhandark gjordes för att kontrollera att handarket fick en arkvikt på 2,3 g, vilket motsvarade en ytvikt på ca 75 g/m². Tillsättningsordningen för retentionsmedlen samt antalet blandningar var retentionsmedel 4A 10 blandningar, retentionsmedel 4B 10 blandningar och retentionsmedel 4C 10 blandningar.

ASA-emulsionerna tillverkades enligt appendix A.III. ASA-emulsionen tillsattes samtidigt som retentionsmedel 4B, vilket betyder att den blandades tillsammans med retentionsmedlet 10 gånger. Doseringen av ASA varierades från 1,0 kg/t till 2,5 kg/t.

Handark tillverkades med följande ASA-emulsioner:

- ASA:stärkelse i förhållande 1:0,5, 1:1 och 1:1,25,
- ASA:modifierad stärkelse i förhållande 1:0,5, 1:1 och 1:1,5,
- ASA:PVAm i förhållande 1:0,5, 1:1 och 1:1,5.

Vid användning av PVAm i emulsionen visade det sig att arkvikten ökade, vilket tyder på att PVAm ökar retentionen även med kemisk massa. Vid minskad mängd massa ökade

flockuleringen i handarken och i stället minskades mängden retentionsmedel 4B till hälften. Detta resulterade i mindre flockulering och jämnare handark för ASA:PVAm-emulsionerna med förhållandet 1:1 och 1:0,5. För ASA:PVAm 1:1,5 minskade inte flockuleringen som i de två andra emulsionerna och mängden retentionsmedel 4B minskades ytterligare från den redan sänkta mängden. Den minskade mängden retentionsmedel gav sämre Cobbresultat, även om flockuleringen minskade och arkets utseende blev bättre. Handarksserien med ASA:PVAm 1:1,5 gjordes därför på samma sätt som emulsionerna med ASA:PVAm 1:1 och ASA:PVAm 1:0,5 även om utseendet på ASA:PVAm 1:1,5-arken var nöjaktigt.

Emulsionen ASA:modifierad stärkelse 1:1,5 gjorde handarkstillverkningen svårare och mängden retentionsmedel 4B minskades till hälften också vid användning av modifierad stärkelse p.g.a. flockulering. Handarkens yta blev bättre men för att bättre kunna jämföras med ASA:modifierad stärkelse 1:0,5 och ASA:modifierad stärkelse 1:1 tillverkades handarken med samma mängd retentionsmedel i alla emulsioner.

Tillverkning av handark med massa 2 och PCC

För tjockmassa 2 mättes koncentrationen till 4,2 % och mängden PCC som skulle tillsättas beräknades för 4,2 kg tjockmassa. Eftersom retentionen är betydligt högre vid handarkstillverkning än vid produktionslinjen tillsattes 15 % mindre PCC. Blandningstiden i uppslagaren var 20 min för tjockmassa 2 vid användning av PCC som fyllmedel, då detta kräver mer omfattande blandning. Massan späddes ut till ca 1 % och ett testark tillverkades för att kontrollera arkvikten. Det visade sig att arkvikten var för hög och mängden massa vid handarksframställningen minskades från 230 g till 184 g. Detta innebär att tjockmassans koncentration var högre än vad som först bestämdes och att mängden PCC som tillsattes kan vara för liten för massatypen. Mängden retentionsmedel som användes vid handarkstillverkningen för massa 2 var den samma som för massa 1.

Handark gjordes med ASA-emulsioner med samma förhållande ASA och stabiliseringsmedel som vid handarkstillverkningen med massa 1. Jämfört med massa 1 började massa 2 flockulera betydligt mera redan vid tillsättningen av det första

retentionsmedlet. För att minska flockuleringen blandades massan med en sked innan tillsättning av retentionsmedel 4A, vilket gav något bättre utseende på handarken.

3.3 Bestämningar

Vid mätningen av hydrofoberingsgraden användes olika metoder för att mäta hydrofoberingen både i z-riktningen, d.v.s. vinkelrätt mot handarket, och i x-y-riktningen, alltså från kanterna av handarket. Förutom hydrofoberingsgraden bestämdes även askhalten för några prov för att senare kunna räkna ut retentionen av fyllmedel.

3.3.1 Cobb-test

Cobb-test mäter en vätskas penetreringsförmåga i z-riktningen. Cobb-testet gjordes enligt Tappi-standarden T 441 om-09. Tiden som användes i alla Cobb-test var 60 s och som vätska användes destillerat vatten. Det första Cobb-testet på alla handark gjordes inom 15 min efter att arken tagits ur ugnen och målet med det första Cobb-testet var att först hitta dosen ASA som behövdes för ett Cobb-värde på 30–35 g/m². För returfibermassan och den kemiska massan utfördes ytterligare ett Cobb-test sju veckor efter handarkstillverkningen för att bestämma eventuella förändringar i hydrofobiciteten hos handarken. Två olika mätinstrument användes för utförandet av testen. För returfibermassan och den kemiska massan användes ett mätinstrument med en area på 100 cm² vid den första mätningen. För mekanisk mald och för CTMP, samt för testen som utfördes sju veckor efter handarkstillverkningen användes ett mätinstrument med en area på 10 cm².

3.3.2 Kontaktvinkel och dess spridning

Kontaktvinkeln och dess spridning mättes enligt Tappi-standarden T 458 om-84. Testet utfördes med en CAM 200, KSV Instruments Ltd. där en 4 µl droppe destillerat vatten applicerades på handarken. Kontaktvinkeln mättes på handark med ett Cobb-värde på ca 28 g/m² som var gjorda med ASA-systemen innehållande stärkelse. Eftersom ytråheten var grov på handarken mättes kontaktvinkeln och spridningen först på okalandrerade handark och sedan på kalandrerade handark. Kalandreringen utfördes med en laboratoriekalander med en temperatur på 60 °C.

3.3.3 Klemm-test

För att mäta handarkens förmåga att suga upp vätska genom kapillärkrafter användes Klemm-test. Testet utfördes enligt ISO 8787:1996. Som vätska användes rumstempererat destillerat vatten. För ett godkänt test bör vätskan ha stigit längs pappersremsan åtminstone 5 mm på 10 min.

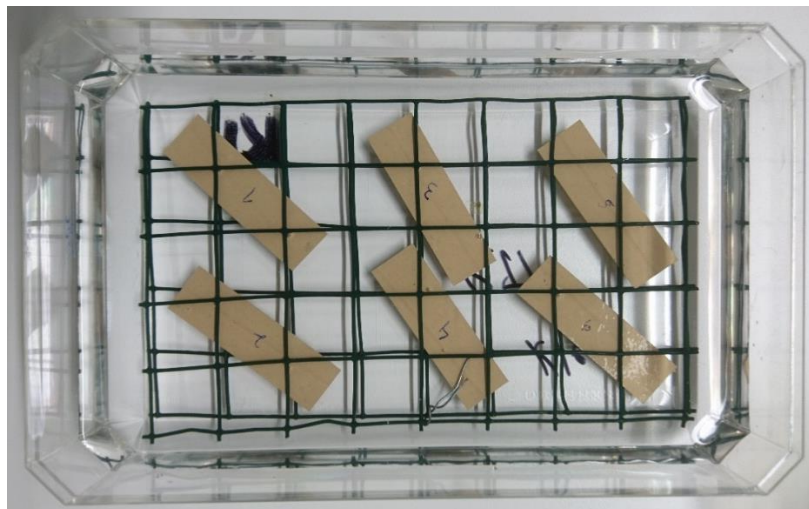
3.3.4 Kantpenetration

Ingen standardiserad metod för mätningen av kantpenetrationen kunde hittas, trots att det finns det metoder som används för ändamålet inom industrin. För mätning av kantpenetrationen utvecklades ett test inspirerat av ”kaffetestet”, som används av bl.a. StoraEnso vid test av kartong för kaffemuggar (Heiskanen, Peng, & Riikonen 2006). I detta test sänks laminerade eller tejpade provbitar ner i kaffe för en förutbestämd tid. Provbitarnas tjocklek mäts innan lamineringen och vägs både före och efter testet. Man kan sedan räkna ut ett index som anger mängden vätska som penetrerat provet via kanterna i kg/m². Indexet kallas för ”edge wicking index” (EWI) och beräknas med följande formel:

$$EWI = \frac{m_2 - m_1}{p * h},$$

Där m_1 är initialmassan, m_2 är massan efter testet, p är omkretsen på arket och h är tjockleken på arket.

Testet anpassades för att lämpa sig för proven i denna avhandling. Som vätska användes rumstempererat destillerat vatten och tiden som provbitarna hölls i vatten var 10 min. Till testet byggdes en korg av svetsat och plastbeklätt stål nät vars uppgift var att hålla provbitarna på plats. Korgen klämde inte på provbitarna utan höll dem endast på plats i provkärlet. Tjockleken på provbitarna mättes med en mikrometer L&W Micrometer SE 250 gjord av Lorentzen & Wettre. Då tjockleken var uppmätt tejpades båda sidorna av provbitarna med kommersiell brun packningstejp. Sedan skars rektangulära provbitar med måtten 15 mm x 50 mm med en arkskärare. Proven nummerades och placerades i korgen varefter den sänktes ner i vatten enligt figur 12. Efter 10 min lyftes korgen ur vattnet, provbitarna torkades med papper och vägdes utan dröjsmål. Till sist beräknades EWI för handarken.



Figur 12. Utförande av EWI. Laminerade provbitar placerades i en korg som sedan sänktes ner i destillerat vatten. Korgen hindrade provbitarna från att flyta upp till ytan.

Kantpenetrationen mättes på handarken gjorda av returfiber, kemisk massa med GCC och kemisk massa med PCC.

3.3.5 Askhalt

Askhalten hos de kemiska massorna mättes för att kunna räkna ut retentionen av fyllmedel i systemet. Askhaltsbestämningen gjordes enligt Tappi-standarden T 211 om-02 på följande prov:

- GCC – stärkelse,
- GCC – modifierad stärkelse,
- GCC – PVAm,
- PCC – stärkelse,
- PCC – modifierad stärkelse,
- PCC – PVAm.

Två bestämningar av askhalt per prov utfördes, varefter ett medeltal beräknades. Ungefär 0,5 g ugnstorkad papper vägdes upp för bestämningen.

4 Resultat och diskussion

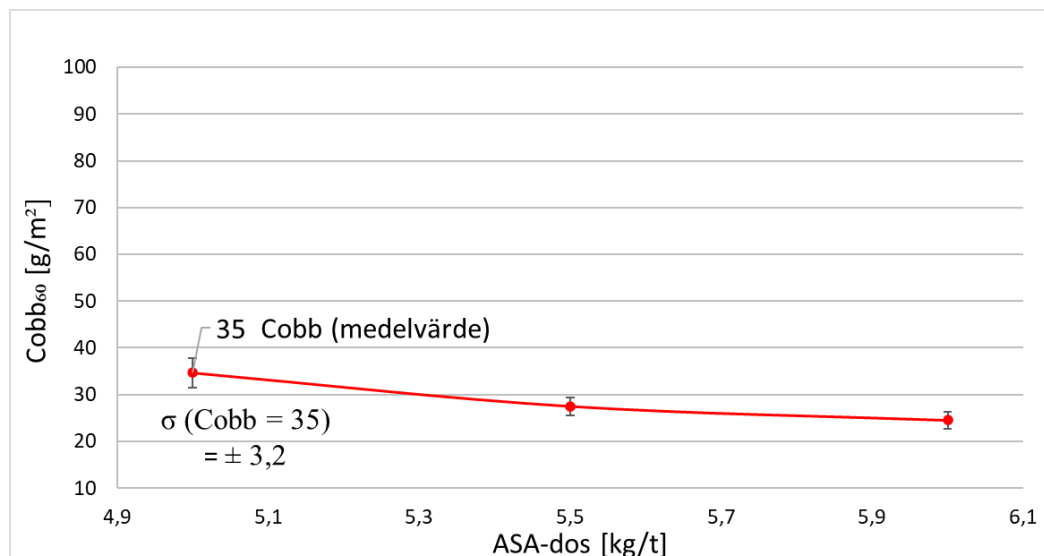
För att underlätta avläsningen av graferna är de olika stabiliseringsmedlen färgkodade. Om inte annat nämns representerar de röda kurvorna emulsioner av ASA:stärkelse, de gröna kurvorna emulsioner av ASA:modifierad stärkelse och de blå emulsioner av ASA:PVAm. Ytvikten som eftersträvades i handarkstillverkningen var ca 75 g/m² för alla massatyper. Handarkens hydrofobicitet bestämdes i första hand med Cobb₆₀-test. Hydrofoberingen förväntas öka, d.v.s. Cobb-värden förväntas sjunka med ökad dosering av ASA.

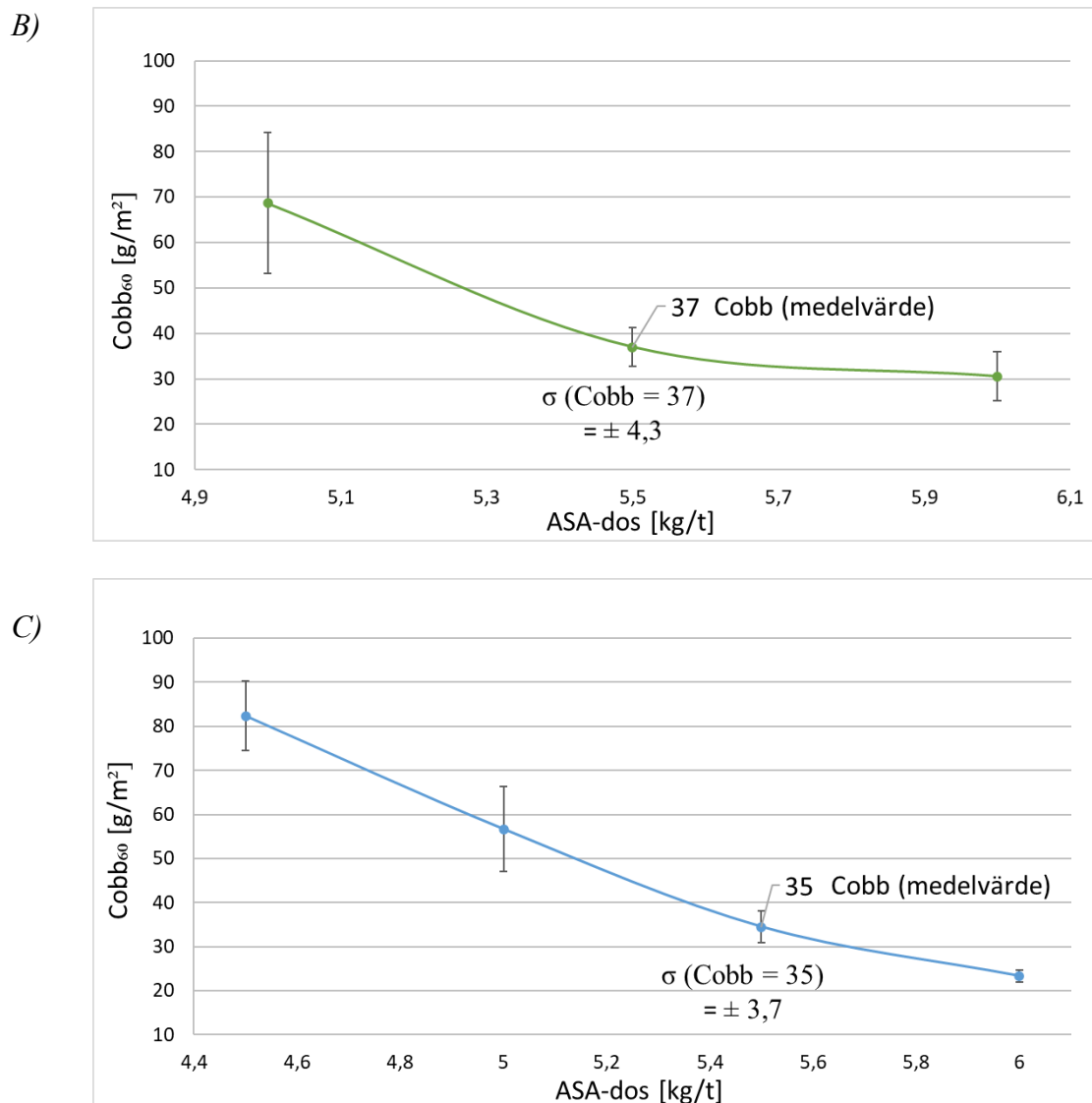
4.1 Repeterbarhet

Repetierbarheten undersöktes genom att bestämma Cobb₆₀-värden för handark av mekanisk massa med olika ASA-system samt beräkna standardavvikelsen för dessa. Standardavvikelsen (σ) beräknades för en emulsion per stabiliseringsmedel. Emulsionerna som användes i handarkstillverkningen var ASA:stärkelse 1:1, ASA:modifierad stärkelse 1:0,5 och ASA:PVAm 1:0,5. I figurerna 13 A-C ses Cobb₆₀-värden samt standardavvikelserna för de olika stabiliseringsmedlen.

Generellt sett var standardavvikelsen större då Cobb-värdet var högre, d.v.s. handarket hade lägre hydrofobicitet (se t.ex. figur 13 B och C). Vid Cobb-värden på ca 35 g/m² var standardavvikelsen likartad för de tre emulsionerna: $\sigma_{st.} = 3,2$; $\sigma_{mod.st.} = 4,3$ och $\sigma_{PVAm} = 3,7$. I detta arbete var Cobb-värden kring 30–35 g/m² i fokus.

A)





Figur 13. Cobb-värden samt standardavvikelsen (σ) i handark av mekanisk massa
A) ASA:stärkelse 1:1 B) ASA:modifierad stärkelse 1:0,5 C) ASA:PVA 1:0,5.

Variationer i Cobb-värden kan bero av exempelvis tillverkningsmetoden eller mäldtypen. Tillverkningsmetoden bör ytterligare optimeras för pålitligare resultat, förslagsvis genom att förkorta torkningstiden. I undersökningen tillverkades även två handark åt gången, vilket innebär att det första arket i varje par fick vänta på torkning. Som nämnt i kapitel 2.4.3 kan det för en del mälder krävas upp till en dag för en fullt utvecklad hydrofobering. Det betyder att den exakta tidpunkten för Cobb-testet kan ha en avgörande inverkan på resultatet. Variationerna i Cobb-resultaten var trots allt relativt små vid Cobb-värden

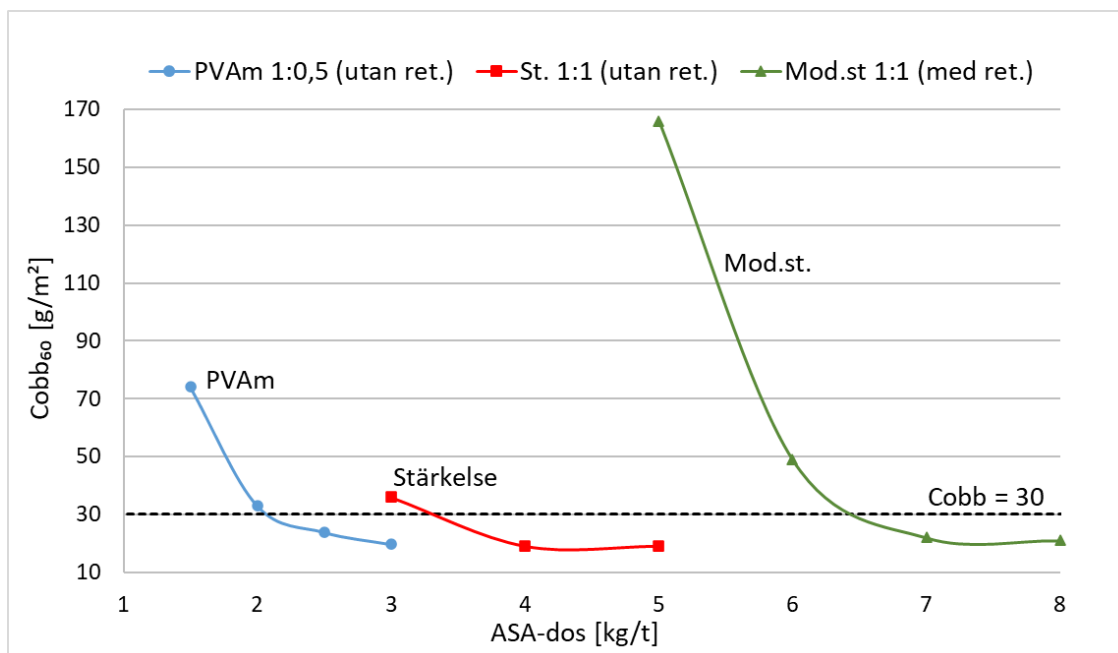
kring 30–35 g/m², vilket styrker att denna tillverkningsprocess av handark är lämplig för undersökning av hydrofoberingsgrad.

4.2 Effekt av retentionsmedel

Handark av CTMP tillverkades för att undersöka retentionens betydelse för hydrofoberingsgraden hos de olika ASA-systemen. Först tillverkades handark utan retentionsmedel för att se om det går att tillverka hydrofoba handark med enbart emulsionerna. Sedan tillsattes retentionsmedel och nya handark tillverkades. Cobb-resultaten är presenterade i figur 14.

Med ASA:PVAm och med ASA:stärkelse var handarken hydrofoba även om CTMP-mälden inte innehöll några retentionsmedel (figur 14), vilket tyder på att dessa emulsioner retenterades i arken. För ASA:stärkelse 1:1 krävdes en ASA-dos på över 3 kg/t och för ASA:PVAm 1:0,5 visade sig en ASA-dos på ca 2 kg/t vara tillräcklig för att åstadkomma ett Cobb-värde på 30–35 g/m². Däremot erhöles ingen hydrofobering i handarken utan retentionsmedel med ASA:modifierad stärkelse 1:0,5. Cobb-värden för ASA:modifierad stärkelse 1:0,5 kunde inte mätas då vattnet rann ut ur mätinstrumentet inom 15 s, därför visas inte resultaten. Det är möjligt att emulsionen med modifierad stärkelse binder sig till anjoniska finmaterial och passerar viran vid avvattningen av handarkstillverkningen.

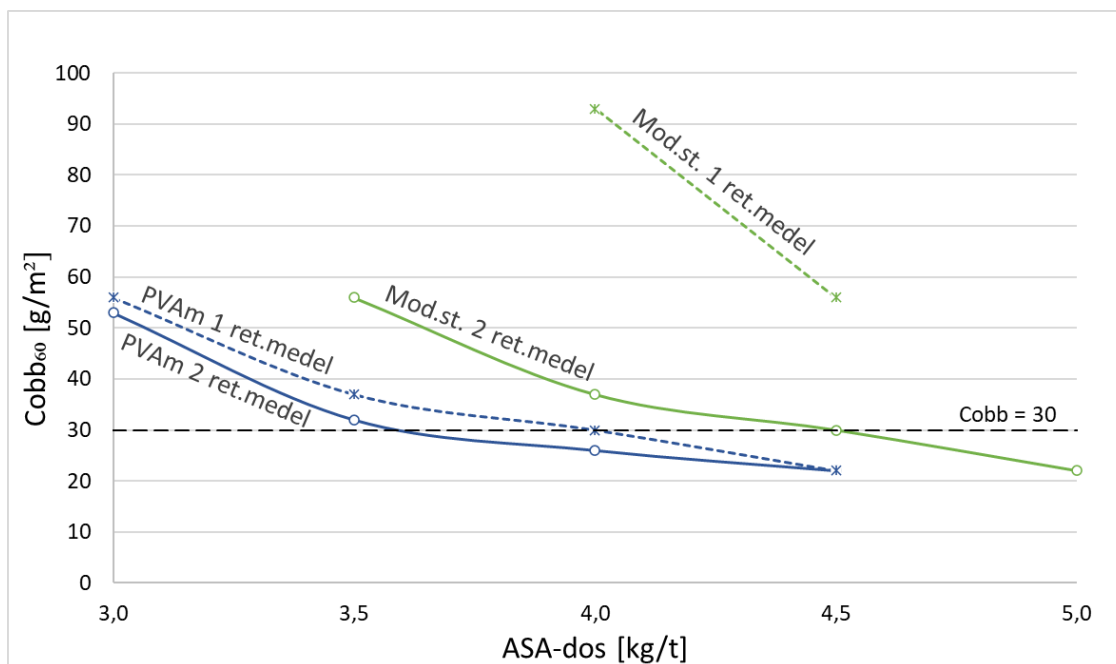
Eftersom ingen hydrofobering erhöles i handarken där modifierad stärkelse användes som stabiliseringsmedel tillverkades handark med retentionsmedel. Med fördubblad mängd retentionsmedel 2A och en emulsion av ASA:modifierad stärkelse 1:1 erhöles hydrofoba handark, se figur 14. En ASA-dos på över 6 kg/t krävdes för att få ett Cobb-värde på 30–35 g/m² i handarken med ASA:modifierad stärkelse 1:1 med tillsatt retentionsmedel. Detta är en betydligt högre ASA-dos än den som behövdes för handarken gjorda med de två andra ASA-emulsionerna utan retentionsmedel. Utifrån resultaten kan antas att retentionen är ytterst viktig för ASA-system med modifierad stärkelse för att åstadkomma hydrofobering i handark gjorda av CTMP.



Figur 14. Cobb-värden för handark av CTMP med emulsioner av ASA:PVAm 1:0,5 utan retentionsmedel (utan ret.), ASA:stärkelse 1:1 utan retentionsmedel och ASA:modifierad stärkelse 1:1 med retentionsmedel (med ret.).

Även handark gjorda av returfiber testades för att utreda effekten av retentionsmedel på hydrofoberingsgraden. Handark tillverkades med både två retentionsmedel och med endast ett av de två retentionsmedlen. Som ASA-emulsioner användes ASA:PVAm 1:0,5 och ASA:modifierad stärkelse 1:0,5. Cobb-resultaten presenteras i figur 15.

För handarken med ASA:PVAm var Cobb-värden endast några enheter högre vid användning av endast ett av de två retentionsmedlen jämfört med handarken där båda retentionsmedlen tillsattes. För handark med emulsionen ASA:modifierad stärkelse däremot var Cobb-resultaten kraftigt högre då det ena retentionsmedlet lämnades bort. Detta bekräftar resultaten från CTMP, d.v.s. att retentionen är betydligt viktigare för att åstadkomma hydrofobering i handarken med ASA:modifierad stärkelse än med ASA:PVAm.



Figur 15. Cobb-värden för handark av returfibermassa med emulsioner ASA:PVAm 1:0,5 och ASA:modifierad stärkelse 1:0,5. 2 ret.medel: båda retentionsmedlen (3A och 3B) som användes i fabriksstillverkningen tillsattes, 1 ret.medel: endast ett av retentionsmedlen tillsattes.

I handarken gjorda av kemisk sulfitmassa med PCC och ASA:PVAm 1:1 (ASA-dos 2,25 kg/t) varierades mängden retentionsmedel 4A för att se hur mycket detta påverkade hydrofoberingsgraden. Resultaten presenteras i tabell 3. Vid tillsats av samma mängd retentionsmedel som användes med både stärkelse och modifierad stärkelse (100 % retentionsmedel 4A) blev Cobb-resultatet 41 g/m². Då mängden retentionsmedel halverades (till 50 %) sjönk Cobb-värdet till 31 g/m². Då mängden retentionsmedel ytterligare minskades (till 44 %) steg Cobb-värden märkbart. Resultaten tyder på att en överdosering av retentionsmedel inte ökar utan tvärtom sänker hydrofoberingsgraden vid användning av ASA:PVAm. En optimal hydrofoberingsgrad verkar kräva en specifik mängd retentionsmedel. Även vid låga doser retentionsmedel sjunker hydrofoberingsgraden. Vidare forskning skulle krävas för att utreda mekanismen bakom detta fenomen.

Tabell 3. Cobb-värden för handark av kemisk sulfitmassa med PCC och ASA:PVAm 1:1 (ASA-dos 2,25 kg/t) med varierande dos retentionsmedel 4A

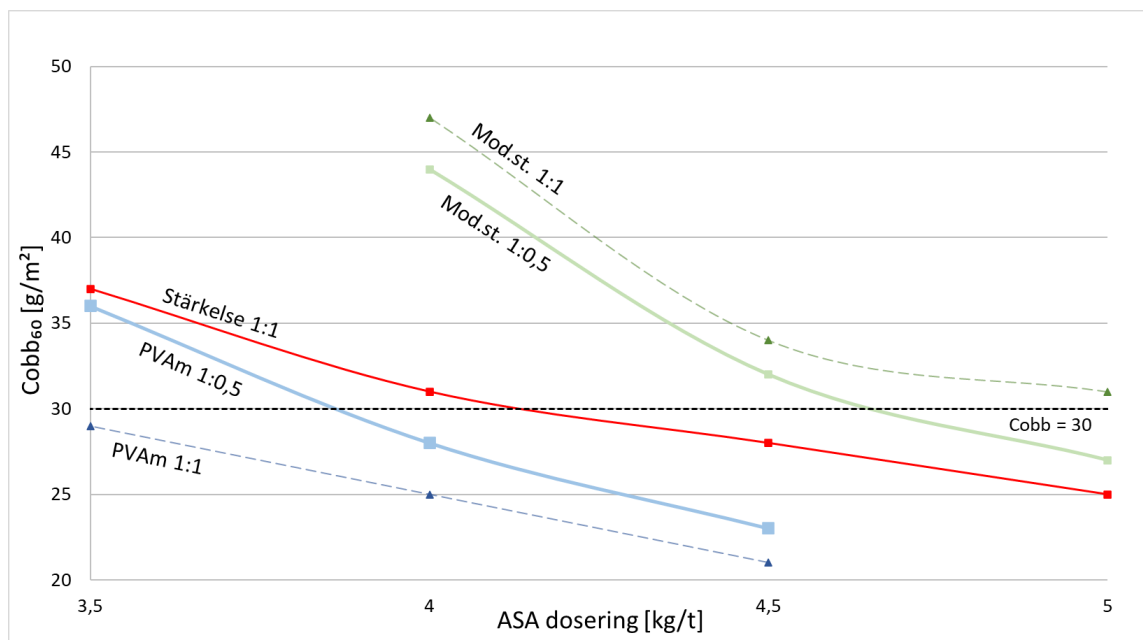
Retentionsmedel 2 A	100 %	50 %	44 %
Cobb [g/m ²]	41	31	52

4.3 Effekt av olika stabiliseringsmedel i ASA-emulsioner

Vid bestämning av effekten av de olika stabiliseringsmedlen i returfiber massa tillsattes både ASA-emulsion och retentionsmedel i malden vid handarkstillverkningen. Handarken gjorda av returfiber hade alla en bra formation. Vid tillverkningen av handark med ASA-emulsioner där PVAm fungerade som stabiliseringsmedel steg arkvikten hos handarken till över 2,40 g jämfört med målvikten som var 2,30 g (resultaten visas inte). Orsaken till den höga arkvikten beror antagligen på att PVAm ökade retentionen i systemet. För att få motsvarande arkvikt som i de övriga emulsionerna minskades mängden massa vid arktillverkningen.

I figur 16 finns en sammanställning över de för detta arbete mest relevanta Cobb-resultaten för handarken gjorda av returfiber massa, de övriga Cobb-resultaten finns i appendix B. För returfiber massan gav emulsioner med ASA:PVAm de lägsta Cobb-värdena, d.v.s. den högsta hydrofobiciteten, vid de lägsta ASA-doserna. För att få ett Cobb-värde på 30–35 g/m² för ASA:PVAm 1:0,5 krävdes en ASA-dos på över 3,5 kg/t, för ASA:stärkelse 1:1 krävdes en ASA-dos på 4,0 kg/t och för ASA:modifierad stärkelse 1:0,5 krävdes en ASA-dos på 4,5 kg/t. På basis av dessa resultat verkar PVAm vara det lämpligaste stabiliseringsmedlet för hydrofobering av returfiber mald.

Cobb-resultaten för handark av returfiber massa (figur 16) uppvisar en liknande trend som Cobb-resultaten för handarken av CTMP (figur 14). I båda fallen behövs en betydligt högre dos för ASA:modifierad stärkelse än för ASA:PVAm och ASA:stärkelse. Detta ger indikationer på att modifierad stärkelse inte är det optimala stabiliseringsmedlet för maldar som innehåller kontaminanter eller andra komponenter förutom cellulosa, vilket oftast är fallet för en returfiber massa.



Figur 16. Cobb-värden för handark av returfiber massa med olika ASA-emulsioner.

Efter sju veckor utfördes ett Cobb-test till på handarken och resultaten presenteras i appendix B. Mätutrustningen var inte den samma, men uppfyller Tappi-standarden. Variationerna i Cobb-resultaten var små, d.v.s. handarken hade hållit ungefär samma hydrofoberingsgrad som vid tillverkningen för alla emulsioner. Detta tyder också på att handarken lagrats korrekt och att ingen hydrolysering av ASA förekommit.

4.4 Effekt av stabiliseringsmedel och fyllmedel på Cobb-värden

Av kemisk massa tillverkades två olika typer av ark med fyllmedel. Den första massan (massa 1) innehöll GCC som fyllmedel och den andra massan (massa 2) innehöll PCC som fyllmedel. Generellt sett var det svårare att tillverka handark med PCC än ark med GCC, eftersom massa 2 hade tendens till ojämn fiberdistribution i handarken. En av orsakerna till detta kan vara att massa 2 hade något för hög koncentration (över 1 %), alternativt kan egenskaperna hos fyllmedlen som partikelstorlek och -form samt laddning påverka.

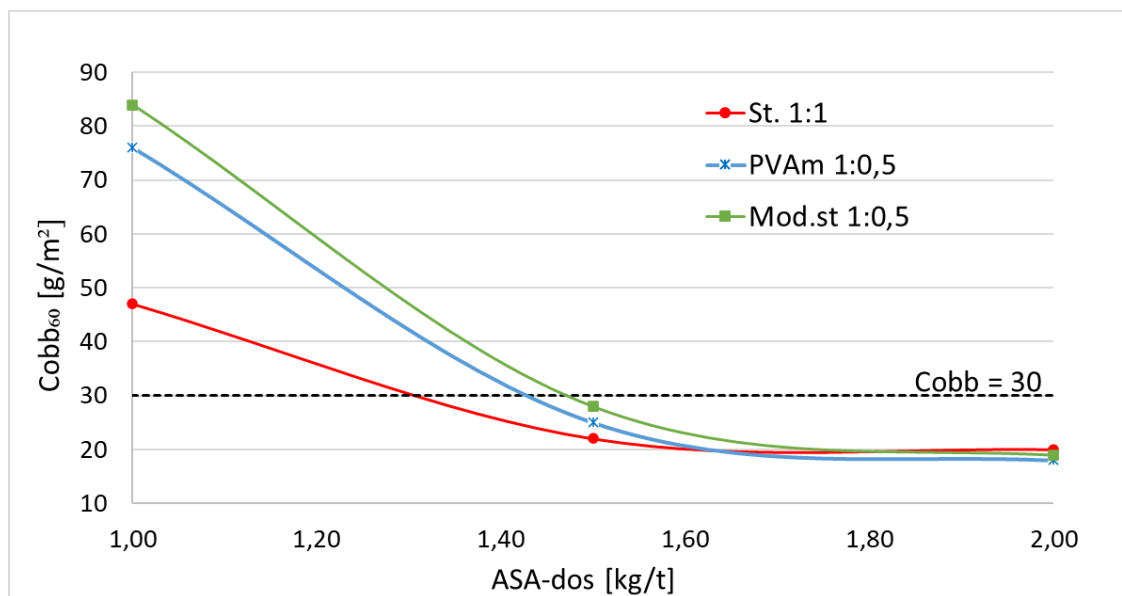
Hos både massa 1 och massa 2 kunde vid tillsättning av emulsioner med PVAm observeras att retentionen ökade märkbart då arkvikten hos handarken ökade med över 0,1 g (från

2,3 g till över 2,4 g) (resultaten visas inte). För att få motsvarande arkvikt som i de andra handarken minskades mängden retentionsmedel 4A till 50 %.

4.4.1 Mald kalciumkarbonat (GCC)

I figur 17 är Cobb-resultaten för ASA:stärkelse 1:1, ASA:modifierad stärkelse 1:0,5 och ASA:PVAm 1:0,5 representerade, de övriga Cobb-resultaten finns i appendix B. För att få ett Cobb-resultat på ca 30–35 g/m² i massa 1 krävdes en ASA-dos på ca 1,5 kg/t för ASA:modifierad stärkelse, medan för både ASA:stärkelse och ASA:PVAm var en dos mindre än 1,5 kg/t tillräcklig. Emulsioner med stärkelse ger en god hydrofoberingsgrad, vilket också har kunnat observeras i tidigare mäldtyper (figur 13A och 16).

Till skillnad från returfibermälden (figur 16) kräver dessa emulsionssystem väldigt låga och likartade ASA-doseringar för att åstadkomma ett Cobb-värde på 30–35 g/m² (figur 17). Med kemisk massa fungerade alla tre emulsionssystem lika bra, och inget av dessa emulsionssystem var överlägset i jämförelse med de andra. Detta kan bero på den höga renheten hos kemiska sulfitmassa. Kemisk sulfitmassa består av en hög halt cellulosa, vilket behövs för hydrofobering med ASA.

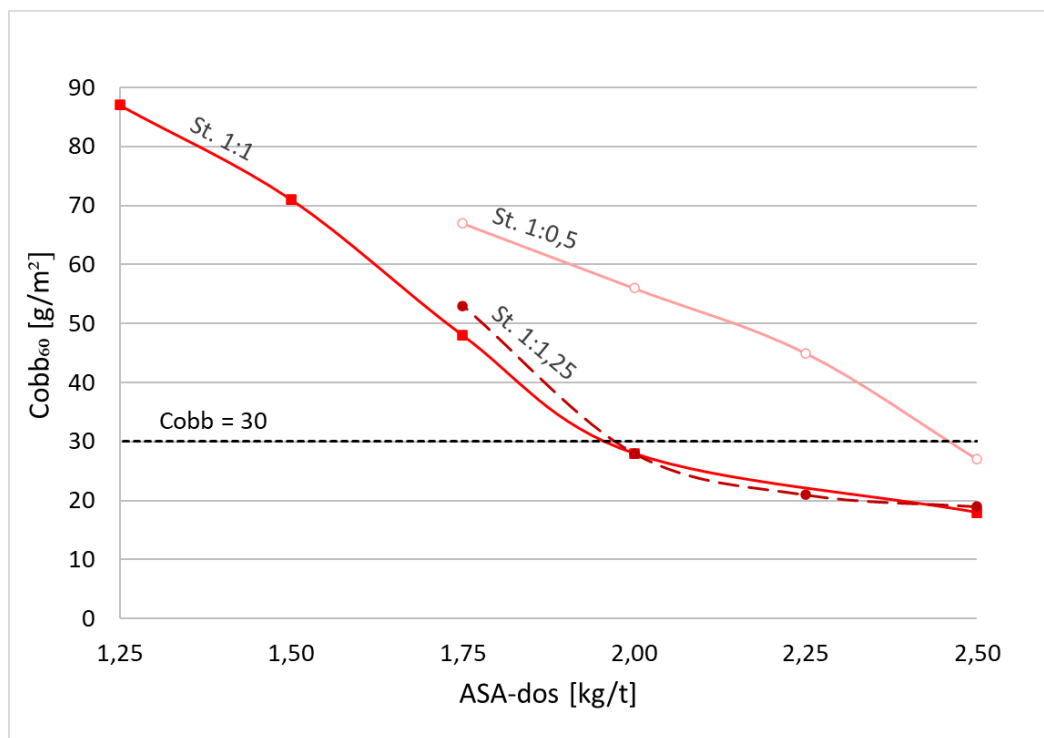


Figur 17. Cobb-värden för handark av kemisk sulfitmassa med GCC med emulsioner ASA:stärkelse 1:1, ASA:PVAm 1:0,5 och ASA:modifierad stärkelse 1:0,5.

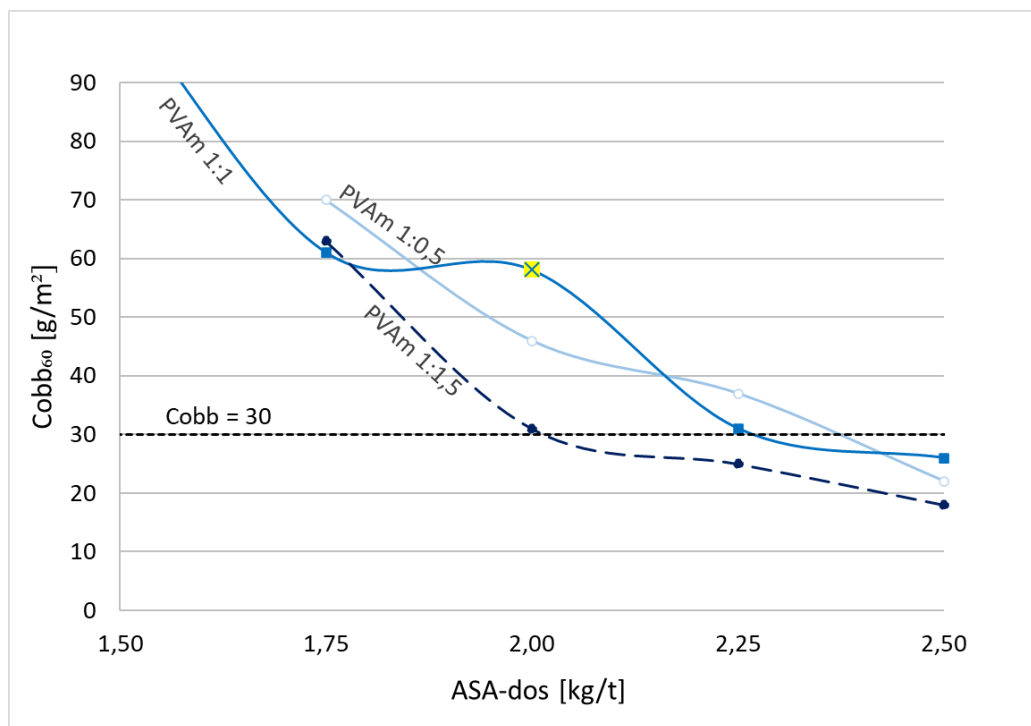
I likhet med undersökningen av hydrofoberingsgraden hos handarken av returfibermassa utfördes även för kemisk sulfitmassa ytterligare ett Cobb-test efter sju veckor. Resultaten finns presenterade i appendix B. Generellt sett var skillnaderna väldigt små mellan de två olika tidpunkterna. Handarken med ASA:modifierad stärkelse hade dock lägre Cobb-värden än vid första mätningen för Cobb-värden under ca 30 g/m². För ursprungliga Cobb-värden över 30 g/m² ökade däremot Cobb-värden med tiden hos modifierad stärkelse. För ASA-systemen med stärkelse eller PVAm fanns inga tydliga mönster i förändringen av hydrofobiciteten. De små observerade förändringarna i resultaten kan bero av användningen olika mätinstrument.

4.4.2 Utfälld kalciumkarbonat (PCC)

För att få ett Cobb-resultat på 30–35 g/m² krävde massa 2 (PCC) en högre ASA-dos än massa 1 (GCC). Cobb-resultaten för ASA:stärkelse presenteras i figur 18 och för ASA:PVAm i figur 19. Cobb-resultaten för massa 2 varierade mycket och för en del punkter tillverkades flera handark för att få repeterbara resultat. Handarken med ASA:stärkelse gav förväntade Cobb-resultat, då Cobb-värden sjönk med ökad ASA-dos (figur 18). Emulsionen ASA:PVAm 1:1 gav handark med ett högre Cobb-värde än förväntat med en ASA-dos på 2,0 kg/t (mätvärdet representeras av en gul punkt i figur 19). I övrigt gav ASA:PVAm förväntade resultat. För att få ett Cobb-värde på 30–35 g/m² krävdes för ASA:stärkelse 1:1 en ASA-dos på mindre än 2 kg/t (figur 18) och för PVAm 1:0,5 behövdes en ASA-dos på ca 2,25 kg/t (figur 19).

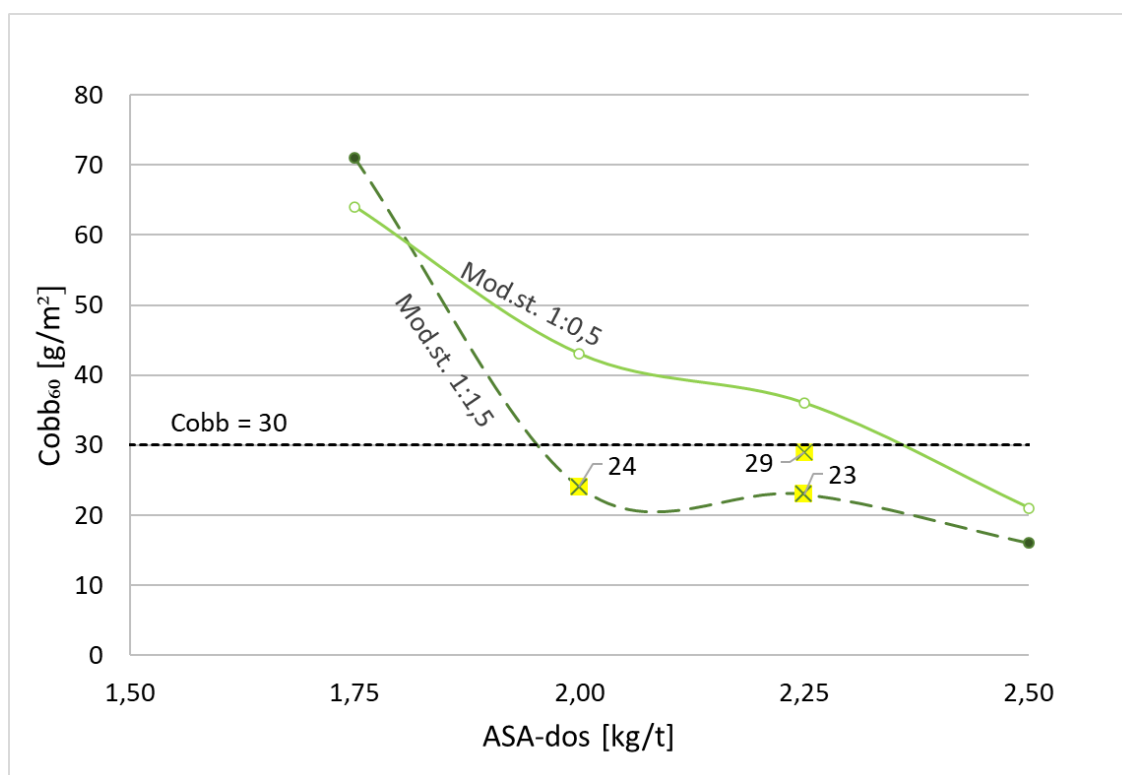


Figur 18. Cobb-värden för handark av kemisk sulfitmassa och PCC med emulsioner av ASA:stärkelse.



Figur 19. Cobb-värden för handark av kemisk sulfitmassa och PCC med emulsioner av ASA:PVAm

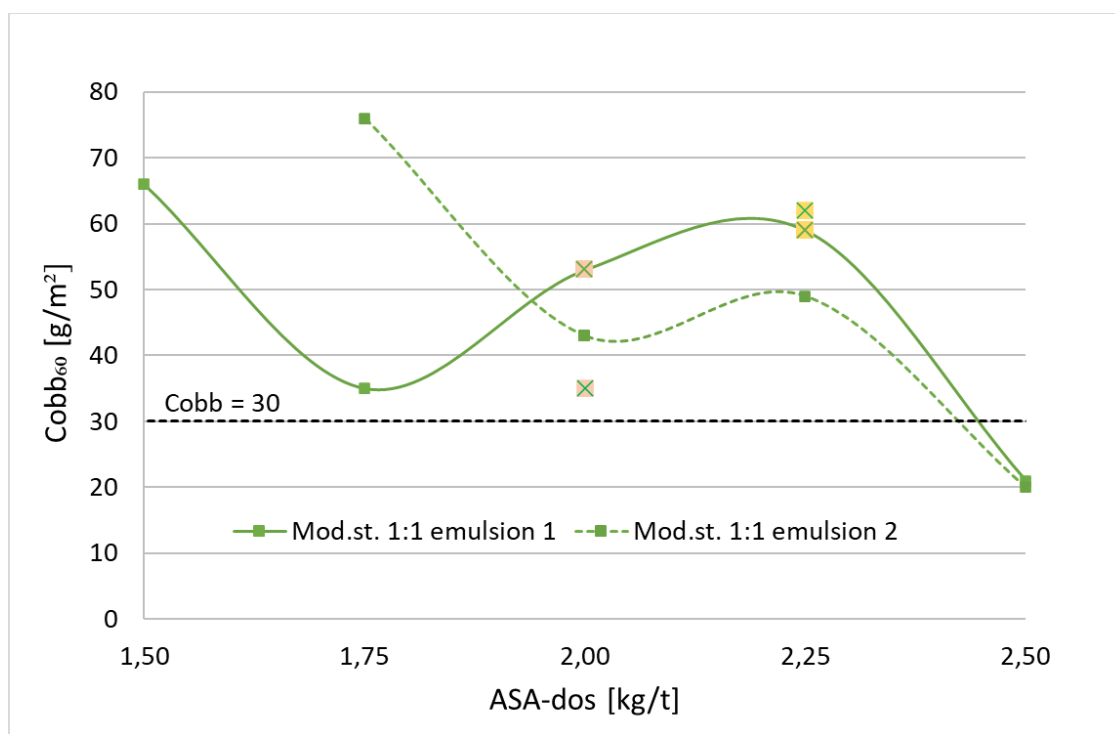
Cobb-resultaten för handarken gjorda med ASA:modifierad stärkelse uppvisade stora variationer, vilket innebär svårigheter i att få jämförbara resultat samt att kunna dra några slutsatser från resultaten. I figur 20 är Cobb-resultaten från handark med ASA:modifierad stärkelse 1:0,5 och ASA:modifierad stärkelse 1:1,5 presenterade. För att handarken med emulsionen ASA:modifierad stärkelse 1:0,5 skulle uppnå ett Cobb-värde på 30–35 g/m² krävdes en ASA-dos på ca 2,25 kg/t. För ASA:modifierad stärkelse 1:1,5 verkar inte de uppmätta Cobb-värdena rimliga på basis av formen av kurvan (de tre mätvärdena representeras av gula punkter i figur 20).



Figur 20. Cobb-värden för handark av kemisk sulfitmassa och PCC med emulsioner av ASA:modifierad stärkelse.

Cobb-resultaten hos handarken gjorda med ASA:modifierad stärkelse 1:1 varierade kraftigt och en emulsion till av ASA:modifierad stärkelse 1:1 tillverkades för att verifiera att variationen i resultaten inte orsakades av emulsionen. Resultaten från båda emulsionerna (emulsion 1 och emulsion 2) finns presenterade i figur 21. Av emulsion 1 tillverkades två nya handark vid två mätpunkter (representerade av gula och orangea punkter i figur 21) för att verifiera avvikelserna. För att vara säker på att problemet inte

härstammade från lösningarna blandades de ordentligt innan tillsättning av emulsion 2. Även pipetterna granskades för att kontrollera att en korrekt mängd lösning applicerades. Eftersom Cobb-testen för både ASA:stärkelse och ASA:PVAm gav rimliga resultat kan antas att varken pipetterna eller lösningarna hade någon större inverkan på resultaten. Resultaten från emulsionerna ASA:modifierad stärkelse 1:1 var väldigt varierande, vilket gör det omöjligt att utläsa behövliga ASA-doser för att få ett Cobb-värde på 30–35 g/m² på basis av denna mängd mätpunkter.



Figur 21. Cobb-värden för handark av kemisk sulfitmassa och PCC med två olika emulsioner av ASA:modifierad stärkelse 1:1. Av två doseringspunkter gjordes ytterligare ett handark, vilket syns i grafen som skilda punkter.

Efter sju veckor utfördes ett Cobb-test till även för kemisk sulfitmassa med PCC. Cobb-resultaten varierade lite från de tidigare resultaten och finns presenterade i appendix B. För några handark med ASA:stärkelse och ASA:modifierad stärkelse uppmättes ett betydligt högre Cobb-värde än tidigare. Ett första antagande var att det förekommit hydrofoberingsflykt. Detta motbevisades av att det i samma tester uppmättes lägre Cobb-

värden än tidigare för andra mätpunkter. För ASA:PVAm hade största delen av Cobb-värden sjunkit under lagringstiden.

4.5 Effekt av stabiliseringsmedel och fyllmedel på andra egenskaper

Förutom Cobb₆₀-test användes även andra metoder för att bestämma hydrofobiciteten hos handarken. Egenskaper som undersöktes var kapillärförmåga, kantpenetration, kontaktvinkel och dess spridning samt bestämning av askhalten.

4.5.1 Kapillärförmåga (Klemm-test)

Klemm-test utfördes för att undersöka kapillärförmågan i handarken. Returfiberhandark med olika ASA-system och som hade höga Cobb-värden användes för att avgöra om metoden lämpar sig för undersökningen. Det visade sig att t.o.m. handarken med lägst hydrofobicitet i Cobb-testen var för hydrofoba för att ha en tillräcklig kapillärförmåga för ett godkänt Klemm-test. Detta innebär att vätskenivån steg mindre än 5 mm på 10 min. Tiden för testet förlängdes, men även efter 30 min hade vattnet inte stigit 5 mm. Av denna orsak slopades användningen av Klemm-test.

4.5.2 Kantpenetration (EWI)

Varje massa har i sig en kapillärförmåga. Tillsatsämnen som modifierar massan har också en inverkan på kapillärförmågan. Inverkan på kapillärförmågan, d.v.s. kantpenetrationen, är individuell och behöver inte nödvändigtvis gå hand i hand med inverkan på hydrofobicitet (i detta arbete testat med Cobb).

Kantpenetrationen bestämdes genom ett s.k. "edge wicking index" (EWI) för handark tillverkade av returfiber massa och av de två kemiska sulfitmassorna. I tabell 4 är presenterat resultaten från EWI-testen för handark med Cobb-värden på $30 \pm 3 \text{ g/m}^2$. Resultaten från EWI tenderade att följa Cobb-resultaten, d.v.s. ju högre Cobb-värde desto högre EWI. Även om indexet följer Cobb-resultaten går det inte att förutsäga EWI endast på basis av Cobb-resultaten. Ur tabellen kan utläsas att massatypen bestämmer storleksordningen för EWI, medan ASA-doseringen inverkar på både Cobb- och EWI-värdena. Stabiliseringsmedlet hade en försumbar inverkan på EWI. För Returfibermassan

var medeltalet för EWI 0,39 kg/m² då Cobb-värdet var ungefär 30 g/m². För kemiska sulfitmassan med GCC var motsvarande EWI 0,27 kg/m² och för kemiska sulfitmassan med PCC var EWI 0,15 kg/m².

Kemisk sulfitmassa består av en hög halt cellulosa, vilket innebär flera potentiella bindningar mellan cellulosa fibrerna och ASA. Returfibermälder innehåller däremot en betydligt större variation av olika fibrer samt olika kontaminanter. Förutom massatypen är strukturen i pappret tätare i handark som innehåller fyllmedel. Ju mera fyllmedel, desto färre och mindre porer i pappret. Dessa faktorer kunde bidra till ett lägre EWI hos handarken med fyllmedel.

Tabell 4. Cobb- och EWI-värden för handark gjorda av returfibermassa, kemisk sulfitmassa med GCC och kemisk sulfitmassa med PCC

		Returfibermassa		Kemisk massa (GCC)		Kemisk massa (PCC)	
		Cobb (7v)	EWI (7v)	Cobb (7v)	EWI (7v)	Cobb (7v)	EWI (7v)
Stärkelse	1:0,5	-	-	28	0,29	-	-
Stärkelse	1:1	30	0,36	-	-	27	0,16
Stärkelse	1:1,25	-	-	28	0,23	-	-
Stärkelse	1:1,5	28	0,39	-	-	-	-
Stärkelse	1:1,5	30	0,42	-	-	-	-
Mod.st.	1:0,5	32	0,40	27	0,17	33	0,21
Mod.st.	1:1	32	0,46	31	0,19	-	-
Mod.st.	1:1,5	-	-	29	0,45	-	-
PVAm	1:0,5	28	0,41	-	-	28	0,17
PVAm	1:1	27	0,34	-	-	30	0,06
PVAm	1:1,5	32	0,35	-	-	-	-
Medeltal:		29,9	0,39	28,6	0,27	29,5	0,15

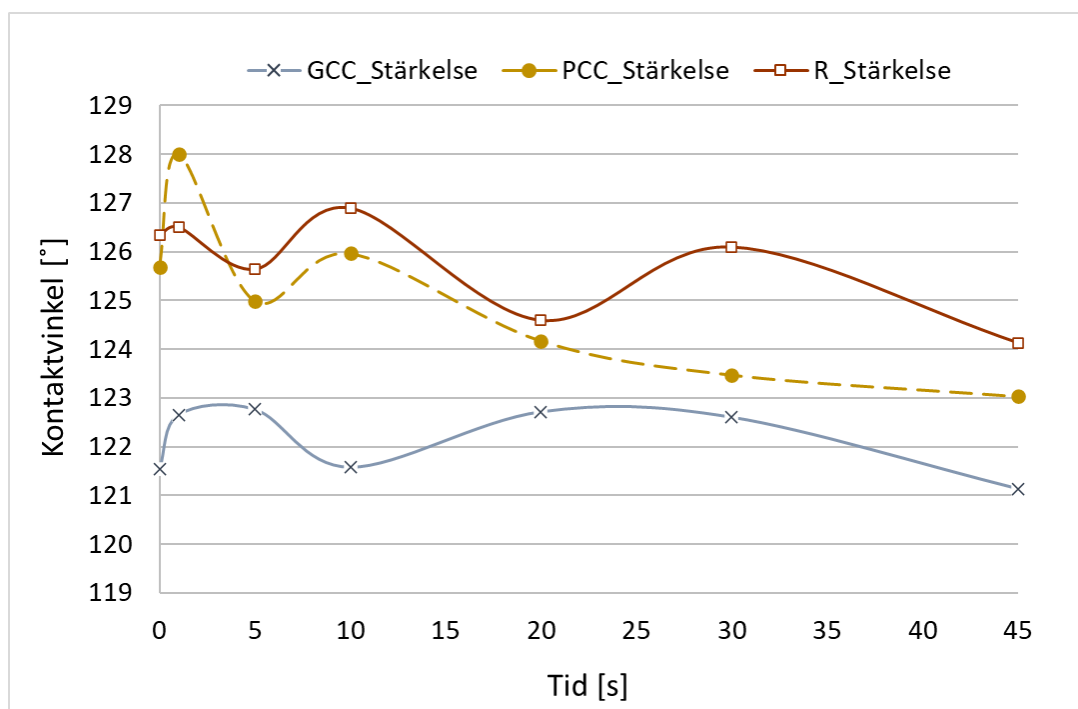
4.5.3 Kontaktvinkel och dess spridning

Handark av returfibermassa och av de två kemiska sulfitmassorna med ASA-emulsioner där stärkelse användes som stabiliseringsmedel användes för bestämning av kontaktvinkel och dess spridning. Kontaktvinkeln mättes vid 0 s, 1 s, 5 s, 10 s, 20 s, 30 s och 45 s för att

få initialvinkeln och spridningen av vattendroppen. Kontaktvinkeln och dess spridning mättes både före och efter kalandrering av handarken. En högre kontaktvinkel innebär en hydrofobare yta. Kontaktvinkelmätningarna gjordes på handark som hade ett Cobb-värde på ca 28 g/m². Följande handark analyserades:

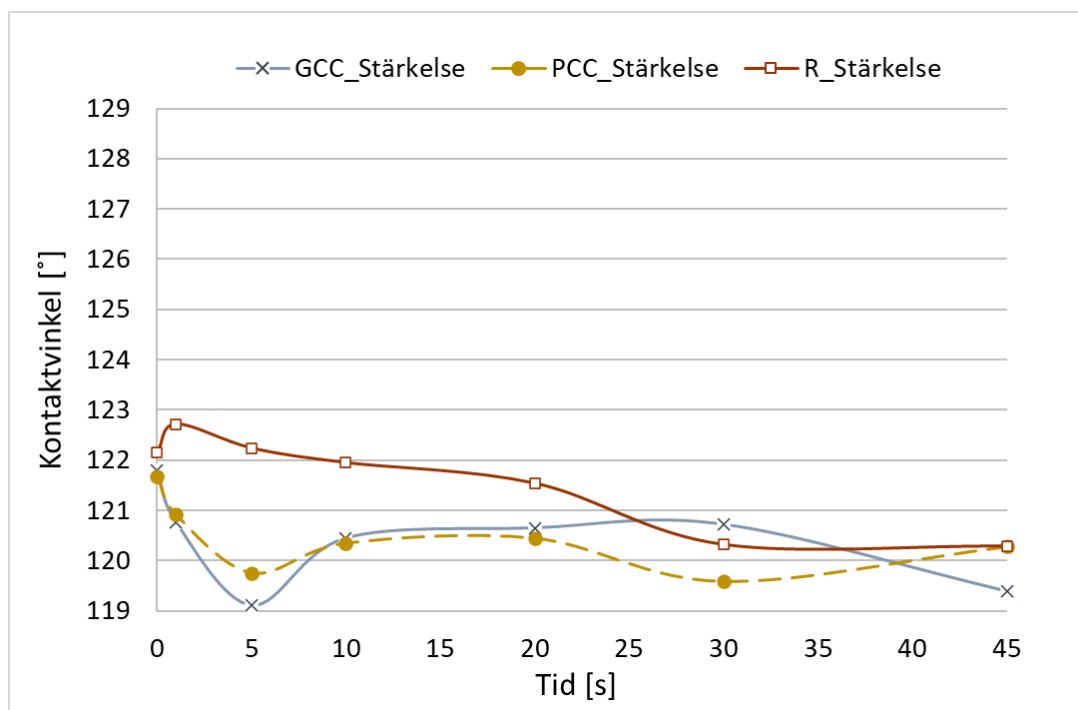
- returfibermassa med stärkelse 1:1,5 och en ASA-dos på 4 kg/t,
- kemisk massa (GCC) med stärkelse 1:1,25 och en ASA-dos på 1,25 kg/t,
- kemisk massa (PCC) med stärkelse 1:1,25 och en ASA-dos på 2 kg/t.

De okalandrerade handarken, figur 22, hade större variationer i kontaktvinkel eftersom papprets ytråhet påverkar vinkeln som bildas mellan droppen och arket. Ur grafen kan avläsas att handarken av kemisk sulfitmassa med GCC (GCC_Stärkelse) har lägre kontaktvinkel under hela mättiden. Detta tyder på en lägre hydrofobicitet hos kemisk sulfitmassa med GCC än hos de två andra massorna, även om alla hade ett Cobb-värde på ca 28 g/m².



Figur 22. Kontaktvinkelmätningar för okalandrerade handark av kemisk sulfitmassa med GCC (GCC_Stärkelse), kemisk sulfitmassa med PCC (PCC_Stärkelse) och returfibermassa (R_Stärkelse). Observera att alla ASA-emulsioner gjordes med stärkelse som stabiliseringsmedel även om graferna har olika färger.

I figur 23 har handarken kalandrerats innan kontaktvinkelmätningen. Efter kalandreringen kan man se lägre och jämnare kontaktvinklar. Dessutom uppvisar alla handark liknande hydrofoberingsgrad, till skillnad från de okalandrerade handarken (figur 22). Det förekommer dock fortfarande variationer både hos kontaktvinklar och spridning.



Figur 23. Kontaktvinkelmätningar för kalandrerade handark av kemisk sulfitmassa med GCC (GCC_Stärkelse), kemisk sulfitmassa med PCC (PCC_Stärkelse) och returfiber massa (R_Stärkelse). Observera att alla ASA-emulsioner gjordes med stärkelse som stabiliseringsmedel även om graferna har olika färger.

4.5.4 Askhalt för de två kemiska massorna

Vid uppmätning av askhalt förekommer alla oorganiska tillsatssämnen, exempelvis fyllmedel, i form av aska. Askhalten hos handarken tillverkade av kemisk massa mätes för att kunna räkna ut askretentionen i systemen. Enligt kapitel 2.4.3 bör askretentionen vara hög för en god hydrofobering i arken med ASA. PCC-massan innehöll mer än dubbelt så mycket aska jämfört med massan med GCC, vilket var förväntat med tanke på den ursprungliga doseringen fyllmedel presenterad i tabell 5. Vid mätningen uppmättes

likartade askhalter för de olika ASA-systemen. Endast de två olika mälderna uppvisade skillnader.

Tabell 5. Askhalten för handark av kemisk sulfitmassa 1 (massa 1 GCC) och kemisk sulfitmassa 2 (massa 2 PCC) med emulsioner av ASA och olika stabiliseringsmedel

	ASA-system	Aska [%]	Medeltal aska [%]
Massa 1 GCC	Stärkelse	12,0	11,9
	Mod.st.	12,1	
	PVAm	11,6	
Massa 2 PCC	Stärkelse	26,1	26,0
	Mod.st.	25,7	
	PVAm	26,0	

Till kemisk sulfitmassa 1 hade tillsatts 3,0 % GCC. Askhalten uppmättes till 11,9 %, vilket innebär att den erhållna tjockmassan redan innehöll minst 8,9 % oorganiska tillsatsämnen innan tillsättning av fyllmedlet.

Till kemisk sulfitmassa 2 hade tillsatts 14,5 % PCC. Askhalten uppmättes till 26 %, vilket innebär att den erhållna tjockmassan redan innehöll minst 11,5 % oorganiska tillsatsämnen innan fyllmedlet tillsattes till massan.

Den uppmätta askhalten är i båda fallen betydligt högre än den tillsatta mängden fyllmedel, vilket innebär att askretentionen inte går att beräkna. Den uppmätta askhalten är dock hög, vilket tyder på en god askretention i systemet. Detta är antagligen en orsak till den låga ASA-dosen som behövdes för att få hydrofobering i handarken med båda kemiska sulfitmassorna (figurerna 17–21 och tabell 5).

5 Slutsatser

Från resultaten från laboratorieundersökningen där repeterbarheten bestämdes kan man konstatera att ju lägre Cobb-resultat, desto mindre standardavvikelse i resultaten. Även om handarkstillverkningsmetoden inte var optimerad tyder resultaten på att handarkstillverkning kan användas för att få kunskap om samverkan mellan ASA-emulsioner med olika stabiliseringsmedel i olika pappers- eller kartongmälder med olika tillsatsämnen.

Det framkom tydligt vid handarkstillverkningen att emulsioner med ASA och PVAm ökar retentionen i handarken, då arkvikten ökade med alla använda massatyper tillverkade med olika handarksutrustning.

Retentionen har en betydelse för hydrofobering av handark. I ASA-emulsioner med PVAm kunde god hydrofobering uppnås med små ASA-doser utan retentionsmedel för CTMP-ark. Samma fenomen kunde observeras även i returfibermassan, då ett av retentionsmedlen lämnades bort vid handarkstillverkningen. I ASA-emulsioner med stärkelse erhöles hydrofoba ark av CTMP utan retentionsmedel. Däremot erhöles ingen hydrofobering med ASA:modifierad stärkelse utan retentionsmedel. Modifierad stärkelse kan påverkas av föroreningar som minskar retentionen av ASA vid handarkstillverkning. I kemisk sulfitmassa med PCC kunde däremot observeras en indikation på att retentionen har en inverkan på hydrofoberingen hos ASA-system med PVAm.

Vid jämförelse av returfibermassa och kemisk sulfitmassa krävde returfibermassan betydligt högre ASA-doser för att få ett Cobb-värde på ca 30 g/m². Massatypernas egenskaper såsom cellulosahalten och renheten påverkar mängden ASA som behövs för att åstadkomma hydrofobicitet i handarken. Ju högre halt cellulosa och renare massa, desto fler potentiella bindningar mellan ASA och fibren, vilket ger bättre hydrofobering. Detta bekräftas även av resultaten från den mekaniska mällden och CTMP, då mekaniska mällden krävde högre ASA-doser än CTMP.

Från askhaltsbestämningarna framgick det att den kemiska sulfitmassan med PCC hade mer än dubbelt så hög askhalt som den kemiska sulfitmassan med GCC. Vid bestämning av askhalt i handarken uppmättes en askhalt som var högre än mängden tillsatt fyllmedel.

Även om askretentionen inte kunde beräknas tyder resultatet på god askretention i systemet. Samma fenomen kunde ses hos båda kemiska sulfitmassorna.

Vid bestämning av kantpenetrationen visade det sig att EWI för handark med Cobb-värden på ca 30 g/m² var klart högst i returfibermassan, medan kemiska sulfitmassan med PCC hade ett väldigt lågt EWI. EWI för kemiska sulfitmassan med GCC var mellan de två andra massornas index. Till returfibermälden tillsattes inga fyllmedel och mälden kan antas innehålla endast en liten mängd fyllmedel och kontaminanter från råmaterialet. Massatypernas och fyllmedlens egenskaper påverkar papprets egenskaper såsom porositet, vilket kan vara en orsak till det synnerligen låga EWI hos kemiska sulfitmassan med PCC.

För returfibermassa, mekanisk massa och CTMP gav ASA-emulsionerna med PVAm som stabiliseringsmedel hydrofoba handark vid de lägsta doserna. Resultaten innebär att PVAm är ett konkurrenskraftigt polymerbaserat stabiliseringsmedel. För kemisk sulfitmassa var skillnaderna mellan de tre undersökta stabiliseringsmedlen liten. Det traditionella stabiliseringsmedlet, katjonisk stärkelse, gav en god hydrofoberingsgrad i handark av de flesta mäldtyperna, medan modifierad stärkelse fungerade bäst i kemiska massor.

6 Vidare undersökningar

Resultaten visar att fyllmedel i samverkan med ASA-system påverkar både hydrofoberingsgraden och reproducerbarheten i handark. Mekanismen bakom denna inverkan är okänd, då egenskaperna hos fyllmedlen som har använts är okända. Egenskaper som partikelstorlek, formen på partiklarna och partiklarnas laddning har en betydande inverkan på slutresultatet. För att få mera kunskap om samverkan mellan fyllmedel och stabiliseringsmedel skulle vidare undersökningar med ASA-system och fyllmedel med kända egenskaper krävas.

7 Referenser

Alén, R. (2000), Structure and chemical composition of wood. I: Stenius, P. (red.). *Forest Products Chemistry*. Helsingfors: Fapet, s. 11–57.

Bajpaj, P. (2018), *Biermann's handbook of pulp and paper: Raw material and pulp making. Third edition*. Amsterdam: Elsevier, s. 1–232.

Bakri, M.K.B., Rahman, M.R. & Chowdhury, F.I. (2022), Chapter 1 – Sources of cellulose. I: Rahman, R. (red.). *Fundamentals and Recent Advances in Nanocomposites Based on Polymers and Nanocellulose*. San Diego: Elsevier 2021, s. 1–18.

Blehschmidt, J. & Heinemann, S. (2006), Raw Materials for Mechanical Pulp och Mechanical Pulping Processes. I: Sixta, H. (red.). *Handbook of Pulp. Vol. 1*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., s. 1075–1112.

Dai, D. & Fan, M. (2014), Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: Structure, properties, processing and applications. I: Hodzic, A. & Shanks, R. (red.). *Natural fibre composites – Materials, processes and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, s. 3–65.

Eklund, D. & Lindström, T. (1991), *Paper Chemistry – An Introduction. 1:st English edition*. Hangö: Hangö tryckeri, s. 192–222.

European pulp & paper industry (2021), *Key statistics 2020*. Bryssel: Cefi, s. 1–32.

Gustafsson, J. m.fl. (2011), Pulping. I: Fardim, P. (red.). *Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology. Book 6 (Part 1). Second Edition*. Helsingors: Paperi ja Puu Oy, s. 187–381.

Forestindustries (2019), *Global Forest Industry 2019*, www.forestindustries.se. Hämtat 27 april 2022.

Gess, J.M. & Rende, D.S. (2005), Alkenyl Succinic anhydride (ASA). I: Gess, J.M. & Rodriguez, J.M. (red.). *The sizing of Paper. Third Edition*. Atlanta: Tappi press, s.179–193.

Hagiopol, C. & Johnston, J. (2011), *Chemistry of Modern Papermaking*. Boca Raton: CRC Press, s. 267–316.

Heiskanen, I., Peng, F. & Riikonen, M. (2006), *High quality paperboard and products made thereof*. WO 2006/084883.

Hemmes, J-L. (2013), Retention Aids and Drainage Accelerators. I: Holik, H. (red.). *Handbook of Paper and Board, Second, Revised and Enlarged Edition. Vol. 1*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., s. 423–429.

Hill, C.A.S. (2006), Modifying the Properties of Wood. I: Hill C.A.S. (red.) *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other processes*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., s. 19–44.

Hoffmann, J. (2013), I: Holik, H. (red.). *Handbook of Paper and Board, Second, Revised and Enlarged Edition. Vol. 1*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., s. 285–304.

Isogai, A. (2000), Retention behavior of alkenyl succinic anhydride size on handsheets. *Sen'i Gakkaishi*, 56(7), s. 328–333.

Koch, G. (2006), Raw Material for Pulp. I: Sixta, H. (red.). *Handbook of Pulp. Vol. 1*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., s. 21–68.

Krotschek, A.W., Potthast, A. & Sixta, H. (2006), Chemical Pulping Processes. I: Sixta, H. (red.). *Handbook of Pulp. Vol. 1*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., s. 109–509.

Kumar, A., Bhardwaj, N. & Singh, S. (2018), Sizing performance of alkenyl succinic anhydride (ASA) emulsion stabilized by polyvinylamine macromolecules. *Colloids and Surfaces A*, 539(2018), s. 132–139.

Laufmann, M. (2013), Mineral fillers in papermaking. I: Holik, H. (red.). *Handbook of Paper and Board, Second, Revised and Enlarged Edition. Vol. 1*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., s. 177–223.

Lüdtke, O. & Stetter, A. (2013), Systems for Fiber Stock Preparation. I: Holik, H. (red.). *Handbook of Paper and Board, Second, Revised and Enlarged Edition. Vol. 1.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., s. 665–686.

Nishiyama, M., Isogai, A. & Onabe, F. (1996), Structures of Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) Components in ASA-Sized Papersheet. Part 1. *Sen'i Gakkaishi*, 52(4), s. 180–188.

Putz, H-J. (2006), Recovered Paper and Recycled Fibers. I: Sixta, H. (red.). *Handbook of Pulp. Vol. 1.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., s. 1147–1202.

Roberts, J. (1997), A review of advances in internal sizing of paper. I: Baker, C.F. (red.). *The Fundamentals of Papermaking Materials. Trans. Of the XIth Fund. Res. Symp. Cambridge, 1997.* Manchester: FRC, s. 209–263.

Schrijver, J. (2013), Starches in Papermaking. I: Holik, H. (red.). *Handbook of Paper and Board, Second, Revised and Enlarged Edition. Vol. 1.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., s. 226–244.

Schulze, M. (2019), *Bioraffineriekonzepte und zugehörige Produkte.* Presentation på konferens: Fachforum Ressourcen 2019. Münster.

Seppänen, R. (2007), *On the internal sizing mechanisms of paper with AKD and ASA related to surface chemistry, wettability and friction.* Doktorsavhandling. Kungliga Tekniska Högskolan.

Sixta, H. (2006), *Handbook of Pulp. Vol. 1.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Statistikcentralen (2019), *Industiproduktionen efter produktbenämning*, <https://statfin.stat.fi/PXWeb/pxweb/sv/StatFin/>. Hämtat 15 april 2022.

Sun, B., Hou, Q., Liu, Z., He, Z. & Ni, Y. (2014), Stability and efficiency improvement of ASA in internal sizing of cellulosic paper by using cationically modified cellulose nanocrystals. *Cellulose*, 21, s. 2879–2887.

Wang, H., Pu, Y., Ragauskas, A. & Yang, B. (2019), From lignin to valuable products – strategies, challenges, and prospects. *Bioresource Technology*, 271 (2019), s. 449–461.

Appendix

Appendix A Tillverkning av handark med ASA

Det är viktigt att kunna framställa handark som ger tillförlitliga och jämförelsebara resultat. För att bättre kunna approximera vad som sker eller kommer att ske i produktionsenheten måste handarken i laboratoriet tillverkas under så likartade förhållanden som möjligt. Innan handarkstillverkningen bör man ta reda på följande saker från produktionen:

- vilken ASA, vilket retentionsmedel och vilka övriga tillsatssämnen som används,
- doseringen av de olika kemikalierna,
- när och i vilken ordning respektive kemikalie tillsätts i fibermassan.

Fibermassan kan variera kraftigt i produktionslinjen beroende på massatypen. Detta bör beaktas vid analys av resultaten. Massan, kemikalierna och även vattnet som används i produktionen bör om möjligt användas vid handarkstillverkningen. Detta för att få så jämförbara resultat som möjligt. Processvattnet i olika pappersbruk har olika egenskaper och påverkar slutresultatet märkbart. Processvattnet bör därför analyseras för att få kunskap om dess egenskaper som konduktivitet, pH och hårdhet.

I. Massaförberedelser

Innan handarkstillverkningen bör man tillverka en massa med samma konsistens som i produktionen. Vanligtvis ligger torrhalten omkring 1 %. Ett tillvägagångssätt är att ta tjockmassa ur produktionen och späda ut den med bakvatten. Även färskt vatten kan användas, vilket dock bör beaktas vid analys av resultaten.

Vid användning av tjockmassa och bakvatten bör man först mäta konsistenserna för dem båda. En del laboratorier har mätutrustning för att mäta torrhalten i prov, men finns det inte sådan utrustning till förfogande kan torrhalten mätas exempelvis genom att använda en sugkolv med filterpapper. Vid användning av sugkolv och filterpapper är 100 g uppvägd tjockmassa en lämplig mängd, medan det lönar sig att använda en större mängd bakvatten. En större mängd massa minskar felmarginalen eftersom bakvattnet vanligtvis har en väldigt låg torrhalt.

II. Retentionsmedels- och tillsatsmedelsförberedelser

Först bör utredas vilka retentionsmedel och andra tillsatsmedel som används i produktionen och om möjligt använda prov från produktionslinjen. Koncentrationerna av retentionsmedlen och tillsatsmedlen ska spädas ut till samma koncentrationer som används i produktionen. Genom att använda samma vatten för utspädning som används i produktionslinjen fås resultat som bättre motsvarar produktionen. Doseringsmängderna som behövs i handarkstillverkningen för att motsvara mängden på produktionslinjen bör beräknas och pipetterna förberedas. Till sist bör tillsättningsordningen av de olika ämnena fastställas och pipetterna läggas i ordning på bordet var handarkstillverkningen kommer att äga rum.

III. Tillverkning av emulsion

För att kunna tillverka en emulsion som motsvarar den som används i produktionslinjen bör man ta reda på hur mycket ASA som används i emulsionen och förhållandet mellan ASA och stabiliseringsmedel. Vid emulsionstillverkningen kan det vara av intresse att använda samma vatten som produktionsenheten använder. Alternativt kan destillerat vatten användas. Vill man prova nya emulsioner bör man börja med rekommenderade eller typiska förhållanden mellan ASA och stabiliseringsmedel varefter olika variationer kan testas.

a) Emulsion med polyvinylamin eller modifierad stärkelse

Detta tillverkningssätt har visat sig vara effektivt för att få en bra emulsion i laboratorieförhållanden vid användning av polyvinylamin eller modifierad stärkelse i vätskeform. En typisk doseringsmängd ASA i emulsionen ligger mellan 1 % och 4 %. Med denna metod tillverkas antingen en 2 % eller 4 % emulsion, varefter emulsionen kan spädas ut till önskad koncentration. Metoden är testad med 600 ml och 800 ml färdig emulsion, men beroende på mixern kan även annan mängd fungera. För tillverkningen behövs förutom vanlig laboratorieutrustning en kommersiell mixer med högfrekvens omrörning och lågfrekvens omrörning samt ett stoppur. Eftersom arktillverkningen bör påbörjas genast efter emulsionstillverkningen bör man ha beräknat alla doseringar, d.v.s.

även ASA-emulsionens doseringspunkter, och förberett pipetterna innan emulsionstillverkningen.

Exemplen som finns i tillverkningsmetoden nedan är för att producera 800 ml 4 % ASA-emulsion, var förhållandet mellan ASA och polymer är 1:0,5. Kom ihåg att beakta mixerns volym vid planerandet av emulsionen.

1. Väg upp i ett dekanterglas den mängd polymer ($m_{polymer}$) som önskas i förhållande till ASA (exempelvis för 4 % ASA-emulsion 1:0,5 är $m_{polymer} = 16$ g).
2. Väg upp i samma dekanterglas 250g vatten och rör om ordentligt.
3. Väg upp i en annan bägare mängden vatten som fås efter följande beräkning:

$$m_{vatten} = 800 \text{ g} - m_{ASA} - m_{polymer} - 250 \text{ g}$$

(exempelvis då $m_{ASA} = 32$ g och $m_{polymer} = 16$ g är $m_{vatten} = 502$ g).

4. Väg upp i en spruta mängden ASA som behövs för den eftersträvade emulsionen (exempelvis för 4 % ASA-emulsion 1:0,5 är $m_{ASA} = 32$ g). Töm sprutan i mixern. Eftersom ASA kan hydrolysera, d.v.s. reagera med vatten bör detta steg göras strax innan emulsionstillverkningen för att inte exponera ASA för fukt.
5. Häll polymerlösningen i mixern och starta samtidigt mixern på hög frekvens. Starta stoppuret utan dröjsmål.
6. Vid 1 min och 30 s ställ om mixern till låg frekvens och häll i bägaren med vattnet.
7. Vid 2 min stäng av mixern och ta bort emulsionen omedelbart. Häll emulsionen i ett kärl och diska genast mixern.
8. Späd ut emulsionen till den önskade koncentrationen och använd den omedelbart.

b) Emulsion med torr stärkelse

För att kunna tillverka en emulsion med torr stärkelse måste den först kokas. För en bra emulsion bör förhållandet mellan ASA och stärkelse beaktas redan i stärkelsekoket. Emulsioner med en ASA-halt på 2 % har visat sig vara fungerande. I exemplet nedan tillverkas 600 ml 2 % ASA-emulsion där förhållandet mellan ASA och stärkelse är 1:1. Kom ihåg att beakta både mixerns och kokkärllets volym vid planerandet av emulsionen.

1. Väg upp stärkelse på ett fat så att det motsvarar det önskvärda förhållande till ASA (exempelvis för 600 ml 2 % ASA-emulsion $m_{stärkelse} = 12$ g).

2. Väg upp i kokkärlet den mängd vatten som behövs för att nå en total vikt på 600 g enligt:

$$m_{\text{vatten}} = 600 \text{ g} - m_{\text{ASA}} - m_{\text{stärkelse}}$$

(exempelvis då $m_{\text{ASA}} = 12 \text{ g}$ och $m_{\text{stärkelse}} = 12 \text{ g}$ är $m_{\text{vatten}} = 576 \text{ g}$).

3. Förbered koket. Behövlig utrustning är en kokplatta, en omrörare, en temperaturmätare för lösningen och ett stoppur.
4. Sätt igång koket och håll i stärkelsen utan klumpar. Då stärkelseslösningen når en temperatur på 95–96 °C starta stoppuret och håll temperaturen stabil i 2 min.
5. Efter 2 min ta bort kärlet och fyll i den mängd vatten som har avdunstat ur lösningen och rör om ordentligt.
6. Låt lösningen svalna något för att trygga arbetssäkerheten vid emulsionsframställningen. Lägg på ett lock för att minimera avdunstning.
7. Väg upp ASA och sätt i mixern (exempelvis 12 g för en 2 % ASA-emulsion).
8. Håll i stärkelseslösningen och sätt samtidigt igång mixern på hög frekvens. Starta stoppuret utan fördröjning.
9. Vid 1 min 30 s ställ om mixern till låg frekvens.
10. Vid 2 min stäng av mixern och håll emulsionen i en bägare. Tvätta mixern.
11. Späd ut emulsionen till den önskade koncentrationen och använd den omedelbart.

IV. Arktillverkning med arktorn och vakuumtork

Innan handarkstillverkningen kan påbörjas bör man bestämma den eftersträvade ytvikten för handarken och utreda arktornets area. Beräkna mängden massa som behövs för ett handark. Tillverka alltid först ett testhandark med endast massa och retentionsmedel för att kontrollera att ytvikten blir rätt. Samtidigt förses arktornet med de nya fibrerna och tillsatsämnena och eventuella gamla fibrer sköljs bort.

Handarkstillverkning:

1. Väg upp i ett dekanterglas den mängd massa som ger den eftersträvade arkvikten för ett handark.
2. Tillsätt de olika tillsatsämnena i den ordning som de tillsätts i produktionsenheten. Blanda tillsatsämnena med hjälp av ett annat dekanterglas genom att hälla massan av och an mellan dekanterglasen. Beroende på fabrik och kemikalier varierar

tillsatsordningen och antalet blandningar. 5–10 blandningar brukar vara lämpligt, ju fler blandningar desto bättre blandat men större risk för hydrolys av ASA.

Tillverka handarken utan fördröjning!

3. **Tillsättning av massa i arktornet.** Fyll arktornet med vatten och häll i massan då vattennivån är halvvägs till linjen på arktornet (använd mindre vatten än standarden anger). Stäng av vattenflödet då vattennivån är tillräcklig.
4. **Omrörning av massa.** Blanda vattenmassan i 5 s med luftvirveln som finns på arktornet.
5. **Stagnation av fibrer.** Låt vattenmassan stagnera i 5 sekunder.
6. **Tömning av vatten.** Töm arktornet snabbt. Då vattennivån nått viran fortsätt tömma ännu i 17 sekunder för att bli av med så mycket vatten som möjligt.
7. **Avlägsnande av handark från viran.** Lägg på ett stödpapper med den glansiga sidan mot handarket och kavla med kavel två gånger av och an från två håll så att det blir totalt fyra kavlingar. Ta upp viran och slå den uppochnervänd mot bordet så att handarket och stödpappret lossnar från viran.
8. **Vakuomtorkning.** Lägg ett tunnare skyddspapper ovanpå handarket och placera alla tre pappersarken i en vakuomtork i 10 minuter. Ta ut handarken och separera det tillverkade handarket från de två omringande pappren. Vakuomtorken torkar handarken till en väldigt hög torrhalt och arkvikten kan vägas efter vakuomtorken om noggrannheten räcker för ändamålet.
9. **Ugnstorkning.** Placera handarket i ugnen utan dröjsmål. Håll ugnen på en temperatur på 105 °C. Ta ut handarket efter 10 minuter. Ugnstorkningen är viktig för att få jämförbara och rimliga resultat vid hydrofobering med ASA.
10. **Förvaring och analyser.** Har man för avsikt att utföra Cobb-test så bör det göras genast efter att handarket klimatiserat (ca 5 min). Om handarket skall analyseras i ett senare skede bör det packas tätt och skyddat från ljus enligt Tappi T 402.

V. Arktillverkning med arktorn, hydraulpress och torkcylinder

Följande tillverkningsmetod utvecklades för att kunna tillverka hydrofoba handark med ASA med en utrustning som bestod av ett arktorn med manuell omröring, en hydraulpress och en torkcylinder samt ugn. Den väsentliga skillnaden mellan

handarkstillverkningsmetoderna är torkningen av handarken. Den utvecklade metoden baserar sig på TAPPI T 205-standarden men innehåller några modifieringar. Även om det går att framställa hydrofoba handark med metoden bör den vidareutvecklas för jämnare Cobb-resultat.

Innan handarkstillverkningen bör man bestämma vilken den eftersträvade ytvikten är för handarken och utreda arktornets area. Den behövliga mängden massa för arktillverkningen bör beräknas. Ett testhandark med endast massa och retentionsmedel bör tillverkas för att kontrollera att ytvikten blir rätt. Samtidigt förses arktornet med de nya fibrerna och tillsatsämnena och eventuella gamla fibrer sköljs bort.

1. Väg upp i ett dekanterglas den mängd massa som ger den eftersträvade arkvikten för ett handark. Till skillnad från Tappi-standarden där torrhalten ligger på 0,3 % används här massa med en torrhalt på 1 %.
2. Tillsätt de olika tillsatsämnena i den ordning som de tillsätts i produktionsenheten. Blanda tillsatsämnena med hjälp av ett annat dekanterglas genom att hälla massan av och an mellan dekanterglasen. Beroende på fabrik och kemikalier varierar tillsatsordningen och antalet blandningar. 5–10 blandningar brukar vara lämpligt, ju fler blandningar desto bättre blandat men större risk för hydrolys av ASA.
3. **Tillsättning av massa i arktornet.** Börja fylla arktornet med vatten och håll i massan något innan vattnet når linjen på arktornet. Stäng av vattnet då vattennivån nått linjen.
4. **Omrörning av massa.** Blanda vattenmassan med omröraren genom att dra den upp och ned fem gånger i arktornet. Dra till sist ännu en gång långsamt av och an och undvik roterande rörelse.
5. **Stagnation av fibrer.** Låt vattenmassan stagnera i 5 sekunder.
6. **Tömning av vatten.** Töm arktornet snabbt genom att öppna bottenproppen. Då vattennivån nått viran fortsätt tömma ännu i 10–15 s för att bli av med så mycket vatten som möjligt. Upp till 15 s används för att bättre motsvara den tidigare förklarade handarkstillverkningsprocessen. Enligt Tappi-standarden bör tömningen pågå under 5–10 s.

7. **Avlägsnande av handark från viran.** Lägg två guskark på handarket och placera en vikt ovanpå guskarken i 20 s. Avlägsna vikten och det översta guskarket. Ta tag i hörnet av guskarket med handarket och dra försiktigt loss arken diagonalt från viran. Tanken är att åstadkomma en liknande rörelse som att öppna en bok. Om handarket inte lossnar från viran, lägg på ett torrt guskark och lägg på vikten igen. Prova avlägsna arket från viran enligt tidigare instruktioner.
8. **Pressning.** Lägg fibersidan mot en tryckplåt av plast (eller metall) och ett torrt guskark på det våta guskarket. Placera arkhögen i pressen så att tryckplåten är underst varefter kommer handark, vått guskark och överst torrt guskark. Om flera ark pressas samtidigt läggs arkhögarna på varandra i pressen. Pressa 1–2 handark åt gången under 2 min genast efter arktillverkningen. Enligt Tappi-standarden kan man pressa upp till 15 handark åt gången och presstiden som används är betydligt längre, ca 7 min. Eftersom ASA reagerar med vatten bör handarken inte lagras, utan torkas så snabbt som möjligt.
9. **Torkeylinder.** Värm torkeylindern till 110 °C. Lägg handarket tillsammans med det närmaste guskarket i torken i 45 min. Enligt Tappi-standarden sker torkningen i rumstemperatur och under flera timmar.
10. **Ugnstorkning.** Ta bort arken ur torkeylindern och separera handarket från guskarket. Lägg genast handarket i ugn med en temperatur på 105 °C. Ta ut handarket efter 20 min. Ugnstorkningen är viktig för att få jämförbara och korrekta resultat i Cobb-test vid användning av ASA.
11. **Förvaring och analyser.** Har man för avsikt att utföra Cobb-test så bör det göras genast efter klimatiseringen på 5 min. Om handarket skall analyseras i ett senare skede bör det packas tätt och skyddat från ljus enligt Tappi T 402.

Som tidigare nämnt ger denna metod hydrofoba handark med ASA. Tillverkningsmetoden bör ännu optimeras för att få en kortare tillverkningstid. Optimeringsförslag:

- ökning av temperaturen i torkeylindern,
- borttagning av guskarket från handarket efter en tid i trumtorken,
- justering av presstiden för att se om det går att tillverka jämnare handark (bättre ytråhet) utan att förlora hydrofobicitet.

Eftersom arktillverkningen sker kontinuerligt och både våt massa och torra handark vägs turvis är det bra att ha flera vågar till förfogande. Om det inte finns tillgång till flera vågar kan en torr burk läggas på vågen som underlag för de torra handarken. På så sätt minimeras risken att väta handarken.

Appendix B Sammanfattning över Cobb och EWI resultaten

I tabellen finns presenterat ASA-doseringen, arkvikten, Cobb-resultaten vid handarkstillverkningen, Cobb-resultaten efter sju veckor och EWI-indexen efter sju veckor. De använda massorna är returfiber massa, kemisk sulfit massa med GCC och kemisk sulfit massa med PCC.

Returfiber massa						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvik [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Stärkelse	1:1	5,0	2,26	25	22	0,28
		4,5	2,35	28	26	0,32
		4,0	2,30	31	30	0,36
		3,5	2,34	37	40	0,61
Returfiber massa						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvik [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Stärkelse	1:1,5	5,0	2,30	21	19	0,12
		4,5	2,33	23	24	0,26
		4,0	2,30	28	28	0,39
		3,5	2,29	30	30	0,42
Returfiber massa						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvik [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Mod.st.	1:0,5	5,0	2,23	27	26	0,35
		4,5	2,24	32	32	0,40
		4,0	2,29	44	40	0,56

Returfibermassa						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvik [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Mod.st.	1:1	5,0	2,31	31	32	0,46
		4,5	2,28	34	35	0,48
		4,0	2,28	47	40	0,42
Returfibermassa						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvik [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Mod.st.	1:1,5	5,0	2,35	35	35	0,44
		4,5	2,33	37	37	0,47
		4,0	2,34	42	44	0,63
Returfibermassa						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvik [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
PVAm	1:0,5	4,5	2,30	23	22	0,28
		4,0	2,26	28	28	0,41
		3,5	2,30	36	36	0,53
Returfibermassa						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvik [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
PVAm	1:1	4,5	2,32	21	21	0,18
		4,0	2,29	25	25	0,24
		3,5	2,37	29	27	0,34
Returfibermassa						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvik [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
PVAm	1:1,5	4,5	2,31	21	22	0,31
		4,0	2,31	24	22	0,36
		3,5	2,30	28	32	0,35
Kemisk massa (GCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvik [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Stärkelse	1:0,5	2,5	2,28	17	21	-
		2,0	2,30	20	20	0,30
		1,5	2,33	32	28	0,29
		1,0	2,32	78	83	1,69

Kemisk massa (GCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Stärkelse	1:1	2,5	2,28	19	18	-
		2,0	2,23	20	20	0,13
		1,5	2,29	22	23	0,18
		1,0	2,36	47	50	0,47
Kemisk massa (GCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Stärkelse	1:1,25	2,5	2,31	17	19	-
		2,0	2,31	19	20	0,11
		1,5	2,29	23	24	0,12
		1,25	2,38	29	28	0,23
		1,0	2,35	70	57	0,64
Kemisk massa (GCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Mod.st.	1:0,5	2,5	2,31	19	19	-
		2,0	2,27	19	19	0,06
		1,5	2,31	28	27	0,17
		1,0	2,31	84	102	2,16
Kemisk massa (GCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Mod.st.	1:1	2,5	2,28	18	18	-
		2,0	2,32	19	20	0,12
		1,5	2,30	34	31	0,19
		1,0	2,31	64	73	0,98
Kemisk massa (GCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Mod.st.	1:1,5	2,0	2,34	21	19	0,23
		1,5	2,27	30	27	0,29
		1,25	2,28	30	29	0,45
		1,0	2,32	76	94	1,21

Kemisk massa (GCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
PVAm	1:0,5	2,5	2,29	17	20	-
		2,0	2,38	18	19	0,06
		1,5	2,34	25	22	0,06
		1,0	2,26	76	68	0,72
Kemisk massa (GCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
PVAm	1:1	2,5	2,3	19	18	-
		2,0	2,30	18	19	0,18
		1,5	2,33	20	22	0,24
		1,0	2,17	40	44	0,33
Kemisk massa (GCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
PVAm	1:1,5	2,0	2,30	16	19	0,12
		1,5	2,32	21	23	0,19
		1,25	2,27	55	45	0,58
		1,0	2,27	81	93	1,78
Kemisk massa (PCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Stärkelse	1:0,5	2,5	2,35	27	29	0,11
		2,25	2,34	45	43	0,12
		2,0	2,33	56	52	0,43
		1,75	2,33	67	77	0,76
Kemisk massa (PCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Stärkelse	1:1	2,5	2,35	18	19	0,11
		2,0	2,35	28	27	0,16
		1,75	2,29	48	40	0,30
		1,5	2,36	71	76	1,22

Kemisk massa (PCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Stärkelse	1:1,25	2,5	2,29	19	19	-
		2,25	2,31	21	21	0,06
		2,0	2,33	28	25	0,11
		1,75	2,35	53	47	0,38
Kemisk massa (PCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Mod.st.	1:0,5	2,5	2,37	21	23	0,11
		2,25	2,38	36	33	0,21
		2,0	2,36	43	40	0,31
		1,75	2,38	64	65	0,59
Kemisk massa (PCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Mod.st.	1:1	2,5	2,36	21	19	-
Emulsion 1		2,25	2,36	59	64	-
		2,25	2,32	62	65	-
		2,0	2,34	53	53	-
		2,0	2,26	35	29	-
		1,75	2,25	35	28	-
		1,5	2,32	66	70	-
Mod.st.	1:1	2,5	2,29	20	20	0,11
Emulsion 2		2,25	2,35	49	49	0,35
		2,0	2,30	43	43	0,33
		1,75	2,37	76	81	1,35
Kemisk massa (PCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
Mod.st.	1:1,5	2,5	2,24	16	19	-
		2,25	2,32	23	25	0,17
		2,25	-	29	28	-
		2,0	2,26	24	22	0,29
		1,75	2,28	71	73	1,48

Kemisk massa (PCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
PVAm	1:0,5	2,5	2,30	22	20	0,12
		2,25	2,31	37	28	0,17
		2,0	2,38	46	39	0,23
		1,75	2,34	70	73	1,03
Kemisk massa (PCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
PVAm	1:1	2,5	2,33	26	21	0,03
		2,25	2,26	31	30	0,06
		2,0	2,34	58	58	0,35
		1,75	2,27	61	56	0,99
Kemisk massa (PCC)						
		ASA-dos [kg/t]	Arkvikt [g]	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Cobb ₆₀ 7v [g/m ²]	EWI 7v [kg/m ²]
PVAm	1:1,5	2,5	2,36	18	18	0,11
		2,25	2,36	25	22	0,16
		2,0	2,35	31	25	0,26
		1,75	2,36	63	50	0,34